AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

DESENVOLVIMENTO DE NOVOS SISTEMAS DE ELETROCATALISADORES
NANO-DISPERSOS 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0.9}W_{0.1}O₂)/C TOLERANTES AO
MONÓXIDO DE CARBONO (CO) PARA ÂNODOS DE PEMFC

JÚLIO NANDENHA

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais.

Orientador:
Prof. Dr. Marcelo Linardi

São Paulo
2011

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**DESENVOLVIMENTO DE NOVOS SISTEMAS DE
ELETROCATALISADORES NANO-DISPERSOS
20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C TOLERANTES AO MONÓXIDO DE
CARBONO (CO) PARA ÂNODOS DE PEMFC**

JÚLIO NANDENHA

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientador:

Prof. Dr. Marcelo Linardi

SÃO PAULO

2011

Dedico este trabalho

Aos meus pais Samna Nandenha (in memorian) e Bidissa Na Bioia, o meu tio e pai Senhor Augusto Nandenha e a sua esposa mãe Tchunnha Na N'Tchama pelo amor, carinho, apoio, confiança e incentivo

À Irmã Maura Moreira pela ajuda indispensável, amizade, atenção, carinho, confiança, conselhos e incentivo

Ao Dom José Camnate Na Bisign, Pe. José Henrique, Pe. Ermanno Battisti, Mons. Agnelo Dantas Barreto, Djalma A. Marinho Pereira, Arnaldo do Rosário Lima e Vital Bezerra de Oliveira, pela ajuda, amizade, atenção e incentivo

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, responsável por toda a minha dedicação, compreensão e sabedoria, pela saúde, por ter me proporcionado a oportunidade de estudar na UFRN e de realizar e concluir este trabalho no IPEN/CNEN-USP.

Agradeço ao Prof. Dr. Marcelo Linardi pela orientação, atenção, apoio, empenho em manter a infra-estrutura do CCCH/IPEN e pela garantia dos meios necessários para a realização deste trabalho.

Agradeço à Dr^a. Eliana Maria Aricó pela co-orientação, atenção, confiança, paciência, incentivo e discussões.

Agradeço aos professores Dr. Carlos Mesquita e Dr. Wagner dos Santos Oliveira, pela indicação, amizade, atenção e incentivo.

Agradeço ao Governo brasileiro e ao Governo da Guiné-Bissau pela cooperação.

Agradeço à CAPES, pela bolsa de mestrado concedida.

Agradeço ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, pela infra-estrutura e a oportunidade dada para a realização deste trabalho.

Agradeço à Dr^a. Elisabete I. Santiago, pelas dicas apresentadas, sugestões, pelo auxílio na realização dos experimentos eletroquímicos e valiosas discussões ao longo deste trabalho.

Agradeço ao Dr. Almir Oliveira Neto, Dr. Estevam V. Spinacé e Dr^a. Christina A. L. G. de O. Forbicini, pelas sugestões feitas e dicas apresentadas.

Agradeço ao Dr. Fábio C. Fonseca, pela paciência, atenção, ajuda.

Agradeço a Roberta A. Isidoro, Mauro A. Dresch, Valéria C. Fernandes e Natália K. Monteiro, os quais me auxiliaram nas realizações de alguns experimentos em laboratório, pela ajuda indispensável, amizade, paciência e confiança.

Agradeço ao Celso, Nildemar, Glausson do CCTM/IPEN e Vinicius Freire Elias do Departamento de Engenharia de Materiais e Metalurgia - EPUSP, pelas análises de EDX e MET realizadas.

Agradeço ao Marcelo M. Tusi, Michele Brandalise, Rudy Crisafulli e Bruno R. de Matos, pelas sugestões, ajuda, atenção, paciência, confiança, incentivo e discussões valiosas de resultados.

Agradeço à Lígia C. D'Aloia Lulio, pela amizade, paciência, atenção e discussões valiosas.

Agradeço aos meus colegas e amigos do CCCH: Gustavo Doubek, Rafael N. Bonifácio, Ricardo M. Piasentin, Ricardo R. Dias, Rita M. de Sousa Rodrigues, Elisângela S. Z. Cardoso, Vilmaria A. Ribeiro, Sayenne D. da Nobrega, Edgar F. da Cunha, Eric Robalinho, Jamil M. S. Ayoub, José C. Penteado, Vanderlei S. Bergamaschi, Fátima M. de Carvalho, Adonis M. S. Silva, Rosely dos R. Orsini, Ivan Santos, Marco A. O. da Silva, Dionísio F. da Silva, pela amizade, convivência e paciência.

Agradeço às Secretárias Eliana Godoi e Thais, pela amizade, atenção, paciência, presteza e competência.

Agradeço à Irmã Maura Moreira, Irmã Rosalba, Irmã Maria, Irmã Bárbara, Irmã Mônica, Irmã Jaira Campos, Irmã Lucila, Irmã Rute, Irmã Joyce, Irmã Miriam (*In Memoriam*) e todas as outras Irmãs da Divina Providência de Santo André – São Paulo, as quais me ajudaram a ter acesso a Universidade e realizar os meus sonhos de obtenção de Diploma de Curso Superior no Brasil, pela ajuda, amizade, caridade, benevolência, carinho, compreensão, conselhos, apoio e incentivo.

Agradeço ao Prof. Dr. Darci Odloak, Dr. Reinaldo Giudici, Dr. Roberto Guardani e Secretária Maria Elisete de Departamento de Engenharia Química da EPUSP, pela oportunidade dada para que eu possa iniciar as minhas pesquisas na USP, amizade, ajuda e paciência.

Agradeço à Coordenadoria de Assistência Social – COSEAS/USP, a todos os Assistentes Sociais, em especial a Assistente Social Professora Neusa Maria Franzoi, pela ajuda, apoio, paciência, atenção e compreensão.

Agradeço ao meu amigo Assessor Técnico da Assessoria Internacional da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Senhor Djalma A. Marinho Pereira, pela ajuda constante, amizade, apoio, conselhos, atenção, paciência, confiança e incentivo.

Agradeço à Senhora Almerinda Augusta de Freitas Carvalho, Beatriz Meyer Sant'Anna e Márcia Jabor - Ministério de Relações Exteriores do Brasil em Brasília, pela atenção, confiança, ajuda, amizade e incentivo.

Agradeço à Dr^a. Gorete R. de Macedo, Dr. Pagandai V. Pannir Selvam, Márcia L. Duarte, Dr. Eduardo Lins de B. Neto, Dr. Afonso A. Dantas Neto e Prof. José Romualdo D. Vidal, Edy Benévolo Xavier- UFRN, pela amizade, atenção, ajuda, e incentivo.

Agradeço à Msc. Elenildes Dantas, pelo companheirismo, amor, amizade, atenção, paciência, ajuda, confiança e incentivo.

Agradeço aos meus pais Samna Nandenha (*In Memoriam*) e Bidissa Na Bioia, o meu tio e pai Senhor Augusto Nandenha e a sua esposa mãe Tchunnha Na N'Tchama, pelo amor, carinho, apoio, incentivo, dedicação constante em todos os momentos da minha vida, por compreender o valor de educação, por terem feitos de suas vidas as realizações de seus filhos, por terem me ensinado a ser honesto, viver com dignidade e respeitar o próximo.

Agradeço ao Bispo de Bissau Dom José Câmnete Na Bissign, Padre José Henrique ex-pároco da paróquia de Santa Luzia em Bissau e toda a comunidade da paróquia, Professor Arnaldo do R. Lima ex-diretor de Centro de Estudos Brasileiros – Embaixada do Brasil em Bissau, Padre Ermanno Battisti em Milão/Itália – Bissau. À Arquidiocese de Natal/RN – Brasil: Dom Heitor de Araújo Sales, Arcebispo Dom Matias de Macedo, Mons. Agnelo Dantas Barreto, Ecônomo de Arquidiocese Dr. Vital B. de Oliveira, Padre José N. V. da Nóbrega, secretária Inês S. de Melo, pela ajuda, amizade, atenção, conselhos constantes e incentivo.

Agradeço à Dr^a. Rosenite e o seu Marido Fade, pela amizade, ajuda indispensável, apoio, atenção, paciência e incentivo.

Agradeço à minha madrinha Msc. Cristina Mandau Ocuni. Cá e o seu Marido Dr. Lourenço Ocuni Cá, pela amizade, carinho, atenção, ajuda indispensável, conselhos e incentivo.

Agradeço ao Msc. João Lona Tchedna, Francisco Sambé e a sua esposa Beatriz O. Na M'Malé, Senhor Fernando Biaia Nandenha e a sua esposa Filomena dos Santos Costa, Gaspar Pana, Prof. Carlos Mendes, Prof. Bernardo Vaz, Tubana, Arnaldo Sitna (Jackson), Diogo Nandenha e a sua esposa Edilene dos Santos N'Denha e Francisco Gomes (Tchico), pela ajuda, amizade, amor fraterno, atenção, compreensão e incentivo.

Agradeço aos meus primos e irmãos, Bulla Na Tchoguê, Cândido Nandenha, Felipe Nandenha, Kumba Nandenha, Gabriel Nancon, Adulai Na Faiõe, Manuel Na Quidama, Nuno Nancon, Domingos Nancon, Mário Na Lama, João M'Bali Na Bliba, Dinaté Na Lama, Buota M'Bunh, Santos Nanfad, Bsan Nandenha, Francisco Nancon, Agostinho Moura, João M'Bali Na Bliba, Midana R. N'Canha, Mancama Na Boma, Júlio Na Boma e M'Mon Na Boma, pelo amor fraterno amizade, atenção, apoio e incentivo.

Agradeço aos meus tios M'Bude Na Bioia, Lissa Na Faiõe, Binaté Na Faiõe, Fuanã Na Faiõe, N'Dufa Na Isna, Buetnam Nandenha, Windjabá Nandenha, Lloba Nandenha, Dam Nandenha, Quimara Nanfad, Nhasse Na Boma, Tchedna Na N'Nhamma, Buota Na Lama, Quiduat Na Bioia, Bidamté Na Bioia e Tona Na Bioia, pelo amor e conselhos.

Agradeço ao Mário Fernandes Biaguê, Domingos Quiante e Giselle Ribeiro, pela ajuda, amizade, confiança, incentivo e pela palavra amiga nas horas difíceis.

Agradeço aos meus amigos e irmãos Jadério Adriano Correia Fonseca e Malam Cassama, Mutar Cassamá, pela amizade, ajuda indispensável, atenção, paciência, confiança e incentivo.

Agradeço aos meus colegas e amigos Suleimane Camará, Adroaldo L. Borges, Elizângela M. Delgado, Albertina S. Mané, Gil da Silva Ié, Jussara V. Fernandes, Anizio L. Indami, Justino Có, Augusta H. Lopes, Marcelino Monteiro, Ivan Sandrino, Caetano Imbo, Enola J. Mango, Fidel Mango, Marília C. Fernandes, João A. Teixeira, Aristides Gomes, Helmer D. Sequeira, Rodrigo Cão Pires, Neander de Paula, Renato J. Gava, Debora Lorentz, Luis R. Baumann, Mavial J. da Silva, Eleni N. dos Santos, Hirdan K. de M. Costa, Everton Perugini, Frank Funny, José B. Chidassicua, Helder G. de Lima, Julião O. de Carvalho, Patrício M. Sanha, Quintino J. Nhaga, Juscelino Borges, Mirela Gouveia, Nicásio Gouveia, Silvino S. Cabi, Inaida A. Pires, Beniamino P. Alves, Joaquim Furtado, Djamila V. Djaló, Amindo Gomes, Edivaldo Cabral, Filomeno Barbosa, Emanuel Dias, Eudésio E. da Silva, Saliu S. Cassamá, Jesuino Albino, Indira I. Sambú, Ansumane Sambú (Sambú), Matos da Silva, Eriksson A. Sambé, Lenine Djú, João B. Indi, Viriato Nhanca, Watson A. Gomes, pela amizade, convivência fraternal, confiança, compreensão e paciência.

*"Uma boa cabeça e um bom coração
formam uma formidável
combinação".*

Nelson Mandela

DESENVOLVIMENTO DE NOVOS SISTEMAS DE ELETROCATALISADORES NANO-DISPERSOS 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C TOLERANTES AO MONÓXIDO DE CARBONO (CO) PARA ÂNODOS DE PEMFC

JÚLIO NANDENHA

RESUMO

O material (pó) de nanofase de Ce_{0,9}W_{0,1}O₂ foi sintetizado por coprecipitação de oxalatos de cério (IV) e cátions de tungstênio (IV). A redução da platina (2%) foi feita pelo método da redução por álcool, utilizando uma solução de ácido hexacloroplatínico (H₂PtCl₆.6H₂O) como fonte do metal, óxido de cério dopado com tungstênio (Ce_{0,9}W_{0,1}O₂) utilizado como suporte e, uma solução de etilenoglicol/água (75/25, v/v) como solvente e agente redutor. Os materiais 2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂ foram misturados em Pt/C E-TEK 20%, utilizando-se processo de mistura física para produzir os eletrocatalisadores de 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C. Os eletrocatalisadores obtidos foram caracterizados por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) acoplado à microscopia eletrônica de varredura (MEV), análises de difração de raios X (DRX), e microscopia eletrônica de transmissão (MET). O conjunto eletrodos-membrana (MEA's) foram preparados para o ânodo com cargas iguais a 0,401, 0,364, 0,328 mg Pt cm⁻² de eletrocatalisadores 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C produzidos. No cátodo foi usada uma carga de 0,4 mg Pt cm⁻² de eletrocatalisador Pt/C ETEK. A polarização anódica foi realizada para oxidação de H₂/CO (100 ppm de CO). A tolerância ao CO foi estudada utilizando o processo eletroquímico (*stripping* de CO e medidas de curvas de polarização). Os resultados obtidos mostraram que a oxidação de CO adsorvido a CO₂ na superfície de platina ocorre em potenciais menos positivos mostrando tolerância ao CO adsorvido nestes eletrocatalisadores (20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C (50:50, 60:40 e 70:30)) a uma temperatura de 85 °C e com pressão absoluta de 2 bar para ânodo e cátodo, comparado com Pt/C E-TEK 20%.

Palavras-chave: PEMFC, eletrocatalisadores 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C, tolerância de CO

**DEVELOPMENT OF NEW SYSTEMS OF NANO-DISPERSE
20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C ELECTROCATALYSTS TOLERANT TO CARBON
MONOXIDE (CO) FOR PEMFC'S ANODES**

JÚLIO NANDENHA

ABSTRACT

The nanophase material (powder) of Ce_{0,9}W_{0,1}O₂ was synthesized via coprecipitation of oxalates of cerium (IV) and tungsten cations. The reduction of platinum (2%) was made by the method of alcohol reduction, using an acid solution hexachloroplatinic (H₂PtCl₆.6H₂O) as metal source, cerium oxide doped with tungsten (Ce_{0,9}W_{0,1}O₂) used as support and the solution of ethylene glycol/water (75/75, v/v) as solvent and reducing agent. The 2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂ materials were mixed in Pt/C E-TEK 20% using physical mixing process to produce the 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C electrocatalyst. The materials were characterized by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) coupled to scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometry analysis (XRD) and transmission electronic microscopy (TEM). The membrane electrodes assembly (MEA's) were prepared with loads equal to 0.401, 0.364, 0.328 mg Pt cm⁻² for 20%Pt(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C electrocatalysts produced. In the cathode a load of 0.4 mg Pt cm⁻² of commercial Pt/C ETEK electrocatalyst was used. The anodic polarization was carried out for oxidation of the mixture H₂/CO(100 ppm CO). The CO tolerance was studied using electrochemical process (CO *stripping* and measurements of polarization curves). The results showed that the oxidation of CO adsorbed to CO₂ on the surface of platinum occur at less positive potentials showing tolerance to CO adsorbed on these 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C (50:50, 60:40 and 70:30) electrocatalysts at a temperature of 85 °C and absolute pressure of 2 bar for anode and cathode, compared with Pt/C E-TEK 20%.

Key words: PEMFC, 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C electrocatalysts, CO tolerance

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1. Células a Combustível	19
2.2. Células a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC)	21
2.3. Membrana de Nafion	25
2.4. Catalisadores	26
2.4.1. Cério.....	27
2.4.2. Configuração eletrônica do cério.....	28
2.4.3. Óxido de cério (IV)	29
2.4.4. Tolerância de monóxido de carbono (CO)	31
2.4.5. Dopagem com tungstênio (W).....	34
2.4.6. Vacâncias de oxigênio na superfície de céria	35
3. OBJETIVOS	37
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	38
4.1. PREPARAÇÃO DOS ELETROCATALISADORES 20%Pt-(2%Pt-Ce _{0,9} W _{0,1} O ₂)/C	38
4.2. CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS DOS MATERIAIS	40
4.2.1. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX).....	41
4.2.2. Difratomia de Raios X (DRX)	41
4.2.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	42
4.3. FABRICAÇÃO DE MEA's.....	43
4.3.1. Tratamento das membranas Nafion	43
4.3.2. Conjuntos Eletrodos-Membrana (MEA's)	44
4.4. VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS E <i>STRIPPING</i> DE CO	45
4.5. DETERMINAÇÃO DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	47
4.5.1. Operação com hidrogênio (H ₂).....	48
4.5.2. Operação com monóxido de carbono (CO).....	49

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
5.1. ANÁLISE POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDX) DE 2%Pt-Ce _{0,9} W _{0,1} O ₂ /C E 20%Pt-(2%Pt-Ce _{0,9} W _{0,1} O ₂)/C.....	50
5.2. DIFRATOGRAMAS DOS ELETROCATALISADORES Pt/C E-TEK 20%, 2%Pt-Ce _{0,9} W _{0,1} O ₂ /C E 20%Pt-(2%Pt-Ce _{0,9} W _{0,1} O ₂)/C OBTIDAS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	53
5.3. RESULTADOS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET) DE ELETROCATALISADORES 2%Pt-Ce _{0,9} W _{0,1} O ₂ /C E 20%Pt-(2%Pt-Ce _{0,9} W _{0,1} O ₂)/C	55
5.4. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	61
5.4.1. Voltamogramas cíclicos	61
5.4.2. <i>Stripping</i> de CO.....	62
5.4.3. <i>Stripping</i> de CO: resultados comparativos	65
5.4.4. Curvas de polarização de medidas em células a combustível	66
6. CONCLUSÕES	72
7. TRABALHOS FUTUROS	73
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Esquema de funcionamento das células a combustível ácida.....	20
FIGURA 2: Esquema de um MEA de uma célula a combustível unitária do tipo PEMFC.....	22
FIGURA 3: Esquema de curva característica (E versus i) de polarização de uma célula a combustível	23
FIGURA 4: Estrutura química da membrana do <i>Nafion</i> . $m = 1, 2, 3$, e n normalmente possui um valor na faixa de 6 - 7	26
FIGURA 5: Estrutura cristalina da rede fluorita cúbica (Fm3m) de CeO_2 . As esferas pretas são átomos de cério e as esferas cinza são átomos de oxigênio.....	30
FIGURA 6: Cobertura da superfície da platina por H_2 e CO em função da temperatura.....	32
FIGURA 7: Efeito reativo em uma superfície de céria.....	36
FIGURA 8: Esquema simplificado do processo de síntese e processo de mistura física dos eletrocatalisadores	39
FIGURA 9: Processo de mistura física dos eletrocatalisadores 20%Pt-(2%Pt-Ce _{0,9} W _{0,1} O ₂)/C com quantidades de massa (mg) utilizadas.....	40
FIGURA 10: Diagrama esquemático de tratamento das membranas Nafion®	44
FIGURA 11: MEA's: (a) MEA entre as molduras de <i>teflon</i> , (b) Conjunto eletrodos-membrana (MEA)	45
FIGURA 12: Sistema de operação de <i>stripping</i> de CO em PEMFC utilizada.....	46
FIGURA 13: Sistema de operação de célula a combustível de baixa temperatura (PEMFC)	47
FIGURA 14: Espectro do sistema de eletrocatalisador 2%Pt-Ce _{0,9} W _{0,1} O ₂ /C	50
FIGURA 15: Espectros dos sistemas de eletrocatalisadores 20%Pt-(2%Pt-Ce _{0,9} W _{0,1} O ₂)/C com diferentes razões mássicas (Pt:CeWO ₂ 50:50, 60:40 e 70:30).....	51

FIGURA 16: Difrátogramas de raios-X dos sistemas de eletrocatalisadores Pt/C E-TEK 20% e 2%Pt-Ce _{0,9} W _{0,1} O ₂ /C preparado pelo processo de mistura física e 20%Pt-(2%Pt-Ce _{0,9} W _{0,1} O ₂)/C com diferentes razões mássicas.....	54
FIGURA 17: Imagem de MET e histograma de distribuição dos tamanhos de particulado sistema de eletrocatalisador 2%Pt-Ce _{0,9} W _{0,1} O ₂ /C	56
FIGURA 18: Micrografia obtida por MET e histograma de distribuição dos tamanhos de partícula do sistema de eletrocatalisador 20%Pt-(2%Pt-Ce _{0,9} W _{0,1} O ₂)/C (Pt:CeWO ₂ (50:50)).....	58
FIGURA 19: Micrografia obtida por MET e o correspondente histograma de distribuição dos tamanhos de partícula do sistema de eletrocatalisador 20%Pt-(2%Pt-Ce _{0,9} W _{0,1} O ₂)/C (Pt:CeWO ₂ (60:40)).....	59
FIGURA 20: Micrografia obtida por MET e o correspondente histograma de distribuição dos tamanhos de partícula do sistema de eletrocatalisador 20%Pt-(2%Pt-Ce _{0,9} W _{0,1} O ₂)/C (Pt:CeWO ₂ (70:30))	60
FIGURA 21: Voltamogramas cíclicos dos sistemas de eletrocatalisadores Pt/C E-TEK 20% e 20%Pt-(2%Pt-Ce _{0,9} W _{0,1} O ₂)/C em uma célula a combustível. $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, a 25 °C	61
FIGURA 22: <i>Stripping</i> de CO sobre o sistema de eletrocatalisador Pt/C E-TEK 20% em uma célula a combustível. $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, a 25 °C.....	63
FIGURA 23: <i>Stripping</i> de CO sobre o sistema de eletrocatalisador 20%Pt-(2%Pt-Ce _{0,9} W _{0,1} O ₂)/C 70:30 em uma célula a combustível. $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, a 25 °C	64
FIGURA 24: <i>Stripping</i> de CO sobre os sistemas de eletrocatalisadores Pt/C E-TEK 20% e 20%Pt-(2%Pt-Ce _{0,9} W _{0,1} O ₂)/C 70:30. $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, T = 25 °C.....	65
FIGURA 25: As curvas de polarização das células do tipo PEMFC, utilizando os sistemas de eletrocatalisadores Pt/C E-TEK 20% e 20%Pt-(2%Pt-Ce _{0,9} W _{0,1} O ₂)/C, alimentadas com H ₂ no ânodo e O ₂ no cátodo. Pressão absoluta de 2 bar a 85 °C	66
FIGURA 26: Curvas de polarização das células unitárias PEMFC com alimentação de uma mistura de gás H ₂ /CO (100 ppm de CO). Pressão absoluta de 2 bar a 85 °C. (a) curvas totais, (b) ampliação de potencial entre 0,65 e 1,05 V	68

FIGURA 27: Comparação das curvas de polarização obtidas em células a combustível do tipo PEMFC, utilizando os eletrocatalisadores Pt/C E-TEK e 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C no ânodo e Pt/C E-TEK no cátodo, alimentadas com H₂ (símbolo fechado) e H₂/CO com 100 ppm de CO (símbolo aberto) no ânodo e O₂ no cátodo. Cargas de 0,328, 0,364 e 0,401 mg Pt cm⁻², pressão absoluta de 2 bar, a 85 °C 70

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Valores dos raios iônicos e volumes atômicos para átomos de cério, tungstênio e oxigênio	35
TABELA 2: Resultados obtidos por EDX do sistema de eletrocatalisador 2%Pt-Ce _{0,9} W _{0,1} O ₂ /C	52
TABELA 3: Resultados obtidos por EDX dos sistemas de eletrocatalisadores 20%Pt-(2%Pt-Ce _{0,9} W _{0,1} O ₂)/C com diferentes razões mássicas	53
TABELA 4: Resultados de DRX para os sistemas de eletrocatalisadores Pt/C E-TEK 20%, 2%Pt-Ce _{0,9} W _{0,1} O ₂ /C e 20%Pt-(2%Pt-Ce _{0,9} W _{0,1} O ₂)/C	55
TABELA 5: Comparação dos resultados obtidos em células a combustível, alimentadas por mistura de H ₂ levando em consideração a resistência ôhmica para todos os eletrocatalisadores preparados	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e nucleares – (IPEN/CNEN-SP)
CCCH – Centro de Células a Combustível e Hidrogênio
AFC – “*Alkaline Fuel Cell*” – (Células a Combustível Alcalina)
DAFC – “*Direct Alcohol Fuel Cell*” – (Células a Combustível a Álcool Direto)
DEFC – “*Direct Ethanol Fuel Cell*” – (Células a Combustível a Etanol Direto)
DMFC – “*Direct Methanol Fuel Cell*” – (Células a Combustível a Metanol Direto)
MCFC – “*Molten Carbonate Fuel Cell*” – (Células a Combustível de Carbonato Fundido)
PAFC – “*Phosphoric Acid Fuel Cell*” – (Células a Combustível de Ácido Fosfórico)
PEMFC – “*Próton Exchange Membrane Fuel Cell*” – (Células a Combustível de Membrana Trocadora de Prótons)
SOFC – “*Solid Oxide Fuel Cell*” - (Células a Combustível de Óxido Sólido)
EDG – Eletrodo de Difusão Gasosa
NHE – Eletrodo Normal de Hidrogênio
EPH – Eletrodo Padrão de Hidrogênio
ERH – Eletrodo de Reversível de Hidrogênio
GDL – “*Gas Diffusin Layer*” - (Camada Difusora de Gás)
CL – “*Catalyst Layer*” - (Camada Catalítica)
P. A. – Pureza Analítica
MEA – “*Membrane Electrode Assembly*” - (Conjunto Eletrodos-Membrana)
PTFE – Politetrafluoretileno
PE – Peso Equivalente
EDX – Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X
DRX – Difração de Raios X
MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

1. INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis são as fontes de energia utilizadas em máquinas térmicas, em motores de combustão interna (veículos), em caldeiras industriais e outros dispositivos geradores de potência. Os combustíveis fósseis não são renováveis e produzem quantidades consideráveis de poluentes tais como o CO, CO₂, NO_x, SO_x, hidrocarbonetos e particulados, extremamente nocivos para a saúde e responsáveis por fenômenos atmosféricos indesejáveis como, por exemplo, o efeito estufa e a chuva ácida [1, 2]. Nos grandes centros urbanos, onde circulam diariamente um grande número de veículos movidos a combustíveis fósseis, o problema de poluição atmosférica está atingindo níveis alarmantes. A substituição do modelo energético atual para um mais eficiente, partindo de fontes renováveis, aparece como uma necessidade cada vez mais evidente no mundo moderno [3].

Dentre essas fontes, as células a combustível têm surgido como uma alternativa promissora na solução dos problemas da geração de energia elétrica limpa com alta eficiência e apresentam grandes possibilidades para a conversão de energia no futuro. A célula a combustível está associada à crescente preocupação de preservação ambiental, a automóveis elétricos não poluidores e à geração distribuída de energia com maior eficiência [3, 4].

O hidrogênio é o elemento mais abundante do universo e foi identificado pela primeira vez pelo cientista britânico Henry Cavendish em 1776, sendo denominado de “ar inflamável”. O gás hidrogênio (H₂) não está presente na natureza em quantidades significativas sendo, portanto, um vetor energético, ou seja, um armazenador de energia. Para sua utilização, energética, ele deve ser extraído de uma fonte primária que o contenha [4]. A sua obtenção é bastante flexível, pode ser obtido a partir da energia elétrica (via eletrólise da água), pelas fontes: hidroelétricas, geotérmicas, eólica e solar fotovoltaica, todas geológicas e também da eletricidade de usinas nucleares. Entretanto, as fontes de hidrogênio mais viáveis economicamente são os combustíveis fósseis (via reforma catalítica ou gaseificação, seguido de purificação) tais como: petróleo, carvão e gás natural [5].

O hidrogênio pode ser obtido do etanol. O etanol é um combustível líquido, de fácil armazenamento e transporte. Além disso, o etanol possui outras características muito importantes, como ser pouco tóxico e ser um biocombustível, entretanto, renovável. É um insumo rico em hidrogênio. Atualmente, o etanol brasileiro, produzido a partir da cana-de-açúcar, é o biocombutível mais barato do mundo [6].

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Células a Combustível

Células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem a energia química de um combustível diretamente em energia elétrica e calor, possuindo uma operação contínua, graças à alimentação externa constante do combustível. Esta conversão ocorre por meio de duas semi-reações eletroquímicas em dois eletrodos, separados por um eletrólito, ou seja, a oxidação de um combustível no ânodo e a redução de um oxidante no cátodo. O hidrogênio como combustível e oxigênio como oxidante, constituem a denominada célula ácida, a formação de água e produção de calor, além da liberação de elétrons livres, que geram trabalho elétrico. Os prótons produzidos na reação anódica são conduzidos pelo eletrólito até o cátodo, onde se ligam ao oxigênio e aos elétrons, formando água [5, 7].

Na FIG. 1 observa-se um esquema simplificado de uma célula a combustível. Várias considerações sobre células a combustível dependem do tipo de aplicação, tipo de células a combustível (alta ou baixa temperatura de operação), combustível (hidrogênio puro, hidrogênio proveniente de processo de reforma, possíveis contaminantes, etc.), oxidante (oxigênio ou ar atmosférico), sistema de conversão elétrica (corrente contínua ou alternada) e sistema de cogeração (aproveitamento térmico), se aplicável, etc. [6].

FIGURA 1: Esquema de funcionamento das células a combustível ácida [6].

Existem vários tipos de células a combustível, classificadas segundo o tipo de eletrólito que utilizam e, conseqüentemente, a sua temperatura de operação. Destacam-se dois grupos principais de células: as de baixa temperatura de operação ($60 - 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) – AFC (*Alkaline Fuel Cell*), PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), DEFC (*Direct Ethanol Fuel Cell*), DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*) e PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cell*) e as de alta temperatura de operação ($650 - 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) – MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*) e SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*) [6].

Dentre os vários tipos de células a combustível existentes destaca-se a PEMFC, por operar a baixa temperatura ($< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) gerando uma alta densidade de potência ($0,6$ a $0,7\text{ W cm}^{-2}$) e elevada eficiência, menor relação massa-volume, eletrólito sólido hidratado (pseudo-sólido), flexibilidade de operação (fácil “liga e desliga”) e

alta estabilidade química, quando se utiliza o hidrogênio como combustível a uma temperatura de aproximadamente 85 °C [8, 9].

2.2. Células a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC)

A primeira aplicação de uma PEMFC em uma célula a combustível foi em 1960 como uma fonte de potência auxiliar em aeronaves espaciais Gemini. Os avanços nesta tecnologia mantiveram-se estagnados até o fim dos anos 1980 quando o modelo fundamental sofreu reconfiguração significativa. Os novos métodos de fabricação, que agora se tornaram convencionais, foram adotados e otimizados a um alto grau [8].

A célula a combustível PEMFC é alimentada com hidrogênio (combustível) que é oxidado no ânodo e oxigênio (oxidante) que é reduzido no cátodo. Os prótons liberados durante a oxidação de hidrogênio são conduzidos através de membrana trocadora de prótons. A célula do tipo PEMFC é baseada no uso de conjunto eletrodos/membrana (MEA – *Membrane Electrode Assembly*) que é composto por dois eletrodos e uma membrana trocadora de prótons (geralmente *Nafion*[®], produzida pela Du Pont) que separa os eletrodos, o qual é um polímero perfluorado com agrupamentos sulfônicos.

A principal função da membrana *Nafion* é permitir a condução dos íons H⁺ do ânodo para cátodo. Para que a condução protônica ocorra, a membrana deve estar hidratada, portanto as células do tipo PEMFC apresentam temperatura de operação de até 100 °C a pressão atmosférica. Como ânodo e cátodo, são utilizados os eletrodos de difusão gasosa (EDG) constituídos por uma camada catalítica (CL – *Catalyst Layer*) formada por nanopartículas de platina e suas ligas suportadas em carbono de elevada área superficial e uma camada difusora de gás (GDL – *Gas Diffusion Layer*) constituída por uma mistura hidrofóbica, *Teflon* (politetrafluoretileno – PTFE) e carbono finamente dividido depositado em uma estrutura de carbono (tecido ou papel). Geralmente, estes componentes são fabricados individualmente e em seguida prensados em conjunto a altas temperaturas e pressões. Na FIG. 2, pode-se observar o esquema de um MEA, contendo os EDGs de uma célula unitária do tipo PEMFC [10].

FIGURA 2: Esquema de um MEA de uma célula a combustível unitária do tipo PEMFC [10].

As reações químicas responsáveis pela operação de uma célula a combustível são muito simples. Utilizando-se hidrogênio como combustível em uma PEMFC, o hidrogênio adsorvido no ânodo libera elétrons e prótons [11].

A reação global envolvida nesse dispositivo é:

O eletrodo da PEMFC é constituído por partículas de carvão ativo (*Vulcan XC-72* ou *XC-72R*) com platina ancorada em sua superfície. Essas partículas de carvão são recobertas pelo próprio material da membrana, maximizando a interface

trifásica: condutor eletrônico, iônico e gás. Esses eletrodos são chamados de EDG (Eletrodos de Difusão Gasosa).

As fontes de potência eletroquímica perdem potencial elétrico (voltagem) com o aumento da densidade de corrente. O potencial de equilíbrio é de 1,23 V (vs. *EPH*), a 25 °C, potencial ideal de uma célula à temperatura ambiente, equação 3. Sob solicitação de corrente, uma célula unitária pode fornecer 0,6 a 0,7 V, para densidades de corrente que variam segundo tipo de célula a combustível (de 0,15 a 1,0 A cm⁻²) [11].

Geralmente, o desempenho de uma célula a combustível é dado por sua curva de polarização. A curva apresenta uma queda de potencial da célula, a partir do potencial de circuito aberto (E_0), com o potencial (E) em função da densidade de corrente (i). Geralmente, as células a combustível apresentam três sobrepotenciais importantes: ativação, queda ôhmica e transferência de massa (concentração), (FIG. 3) [6].

FIGURA 3: Esquema de curva característica (E versus i) de polarização de uma célula a combustível.

A barreira de energia de ativação surge como resultado da ruptura de ligações e começa a ocorrer quando a espécie eletroativa inicia sua trajetória em direção ao

eletrodo (cátodo). A polarização por ativação reflete uma limitação imposta, pois as velocidades de reações eletródicas são finitas. Um eletrocatalisador incorporado à estrutura do eletrodo desempenha um papel fundamental no aumento das velocidades das reações e conseqüentemente, na minimização dos sobrepotenciais de ativação. O η_A associa-se à resistência de transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito (Dupla Camada Elétrica - DCE). Segue a equação de Butler-Volmer [6]:

$$i = i_0 \left\{ e^{-(F \cdot \beta \cdot \eta_A / R \cdot T)} \right\} \quad (4)$$

A polarização por queda ôhmica resulta da presença de resistências elétricas dos componentes das células. As contribuições principais são devidas aos eletrólitos, eletrodo e contatos elétricos. Na prática, para manter a polarização por queda ôhmica pequena, os eletrodos são construídos para possuírem alta condutividade eletrônica (em geral, emprega-se grafite impregnado com um catalisador). Por outro lado, o compartimento do eletrólito que separa os eletrodos é desenhado de forma a manter uma distância mínima entre eles [6,11]. No Sobrepotencial por queda Ôhmica ocorre uma queda de sobrepotencial constante, pois este fato revela uma condutividade do eletrólito baixa cujo efeito é chamado queda ôhmica que segue a lei de ohm.

$$\eta_R = R \cdot I \quad (5)$$

R – resistividade do eletrólito.

A polarização por transferência de massa resulta do esgotamento do gás reagente na interface eletrodo/eletrólito. Isto acontece por causa do consumo rápido do gás reagente através da reação eletródica responsável pelo fornecimento dos elétrons durante a operação do sistema, problema agravado por baixa solubilidade dos gases. Na prática, os eletrodos devem possuir elevada área interfacial e serem porosos para garantir o acesso fácil e contínuo dos reagentes gasosos [11]. No sobrepotencial de transferência de massa a velocidade de reação é determinada pela chegada da espécie reagente à superfície ativa do eletrodo (DCE).

$$i = i_{\text{lim}} \cdot \left[1 - e^{\left(\frac{z.F}{R.T} \eta_c \right)} \right] \quad (6)$$

Os materiais mais utilizados em células a combustível de membrana trocadora de prótons são: membranas de *Nafion* (eletrólito), catalisadores platina e catalisadores a base de platina (ligas de platina).

Os mecanismos envolvidos no transporte de massa em direção ao eletrodo, ocorre por:

Difusão: é o transporte de espécies devido a ação de gradientes de concentração ou gradientes de potencial químico.

Migração: é o transporte de espécies decorrente da variação de potencial elétrico.

Convecção: é o transporte de matéria causado pela agitação da solução provocada por um agitador magnético ou mecânico, por gradientes térmicos, por gradientes de densidade [11].

2.3. Membrana de *Nafion*

Nafion é um polímero orgânico condutor de prótons com incorporação de íons, descoberto nos finais dos anos 1960 por Walther Grot, da Du Pont [12]. É o primeiro de uma classe de polímeros sintéticos com propriedades iônicas chamadas de ionômeros. Essas propriedades são fortemente influenciadas pelo peso equivalente (PE), teor de água, natureza do solvente, troca de cátions e temperatura. O *Nafion* é uma membrana disponível comercialmente e sua estrutura molecular é bem conhecida. Ele é constituído por duas fases distintas. A fase hidrofóbica (apolar) corresponde à cadeia principal de politetrafluoretileno (PTFE) e a fase hidrofílica (polar) é composta por um perfluorado de éter de cadeia lateral terminando com grupo sulfônico ($-SO_3H$).

O *Nafion* é usado como eletrólito em células a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC) devido à sua excelente estabilidade química, térmica e

mecânica. Este polímero possui baixa cristalinidade devido ao grande número de ramificações, sendo que o politetrafluoretileno contribui com a parte cristalina e as cadeias sulfonadas com a parte amorfa. O *Nafion* apresenta uma alta condutividade iônica a uma temperatura baixa, havendo limitações acima de 100 °C devido à sua baixa estabilidade em altas temperaturas (FIG. 4), [6, 13].

FIGURA 4: Estrutura química da membrana do *Nafion*. $m = 1, 2, 3$ e n normalmente possui um valor na faixa de 6 – 7 [6].

Através do peso equivalente (PE) do *Nafion* pode-se determinar a distribuição sequencial na cadeia polimérica. A expressão de PE é dada por: $PE = 100 m + 446$, onde m representa a fração da unidade monomérica de tetrafluoretileno (PTFE) encontrada na cadeia. O PE é o número em gramas do polímero (*Nafion*) seco em *mol* de grupos sulfônicos, na forma ácida, que neutraliza um equivalente de base [14]. Em membranas comerciais, geralmente, o valor de m está em torno de 6, portanto o valor do PE do *Nafion* é igual a 1.100 g mol^{-1} [15].

2.4. Catalisadores

A platina (Pt) é extensamente utilizada como eletrodo em processos eletrocatalíticos por ser um metal nobre que além de apresentar estabilidade em diversos meios eletrolíticos, possui alta capacidade de adsorção de espécies orgânicas

e inorgânicas, sua principal vantagem em relação aos outros metais nobres. Um dos grandes interesses de se estudar a platina em processos eletródicos é viabilizar sua aplicação como ânodo em sistemas denominados células a combustível. A platina é o principal metal usado nos eletrocatalisadores das células a combustível de baixa temperatura de operação, podendo ser usado tanto para a oxidação anódica, quanto para a redução catódica, elevando consideravelmente a cinética das reações eletródicas e possibilitando o uso tecnológico das células a combustível [12, 16].

Os problemas associados ao envenenamento por contaminantes, quando se utiliza o hidrogênio produzido pela reforma dos hidrocarbonetos, e devido à lenta cinética da reação de redução de O_2 fazem com que seja necessário o desenvolvimento de catalisadores binários, ternários ou quaternários. O desenvolvimento de catalisadores baseia-se em resultados de curvas de polarização obtidas comparado com eletrocatalisadores convencionais [17].

A curva de vulcano é uma correlação entre a atividade de eletrocatalisador e um parâmetro específico do eletrocatalisador, utilizada para avaliar o desempenho catalítico de eletrocatalisador. Quanto maior a corrente de intercâmbio i_0 , equação 4, maior atividade catalítica, torna-se mais fácil a seleção do melhor catalisador. A curva de vulcano relaciona o logaritmo da corrente de intercâmbio com a entalpia de adsorção do hidrogênio em diferentes superfícies metálicas [6].

Dentre os catalisadores que contêm suportes que podem ativar o oxigênio, otimizando os benefícios catalíticos a partir das interações entre oxigênio e o suporte, podem-se mencionar as misturas de óxidos baseados em cério, o qual é sólido versátil trocador de oxigênio e ideal para aplicação eletrocatalítica e/ou catalítica em células a combustível na construção dos eletrodos de difusão gasosa.

2.4.1. Cério

O Cério é o elemento de número atômico 58 e um dos 15 elementos classificados como lantanídeos (La a Lu), que juntamente com Sc e Y formam o grupo das terras raras. Cério é o mais abundante das terras raras. Sua abundância na crosta terrestre é da ordem de 60 ppm, o que o torna o 26º elemento em frequência de

ocorrência, sendo quase tão abundante quanto o cobre e o níquel [18, 19, 20]. Apesar de o cério ser o lantanídeo de maior ocorrência, é encontrado em muitos minerais somente em níveis de traços, sendo a bastinasita e monazita os minerais mais importantes como fonte de cério e suprem a maior parte da demanda mundial deste elemento [19, 20, 21].

Os compostos de cério têm um enorme potencial para aplicação em diversas vertentes tecnológicas, devido algumas de suas propriedades, tais como: faixa de potencial redox, alta mobilidade de oxigênio na rede cristalina, alta afinidade por compostos contendo oxigênio [18-21].

O íon cérico é um agente oxidante poderoso, mas quando associado com o oxigênio, um ligante forte, ele é completamente estabilizado transformando-se em óxido de cério (IV) [22]. Uma aplicação possível do cério é em células a combustível. Estas células têm grande importância na atualidade, principalmente na busca de alternativas para a geração de energia elétrica limpa de forma eficiente.

2.4.2. Configuração eletrônica do cério

O cério tem configuração eletrônica $[Xe]4f^1 5d^1 6s^2$, três elétrons da banda de condução $[(5d6s)^3]$ e um elétron localizado $[4f]$. Esta configuração eletrônica é válida para qualquer terra rara desde Ce até Lu, com variação apenas no número de elétrons $4f^n$ ($1 \geq n \geq 14$) [23, 24]. O cério é o elemento mais reativo dos lantanídeos, é muito eletropositivo e suas interações são predominantemente iônicas devido ao baixo potencial de ionização para a remoção dos três elétrons mais fracamente ligados [19-22]. As energias são tais que para todos os lantanídeos, o estado de oxidação mais estável é o trivalente (+III) onde a configuração eletrônica é $[Xe]4f^n$ e, especificamente no caso de cério, tem-se o Ce^{3+} com a configuração eletrônica $[Xe]4f^1$ [19].

O cério trivalente tem propriedades semelhantes a outros íons lantanídeos com mesmo estado de oxidação, com exceção da sua fácil oxidação para Ce^{4+} e instabilidade em ar e água. Seus sais, geralmente, mais estáveis que os de Ce^{4+} , são pouco hidrolisáveis e muito utilizados como precursores para vários compostos de cério [18, 23]. Diferentemente dos demais elementos dessa classe, o estado de oxidação

(+IV) também é estável, principalmente em virtude da configuração eletrônica semelhante à de um gás nobre ($[Xe]4f^0$). Este elemento é o único lantanídeo, no estado tetravalente, estável em solução aquosa, porém a influência da carga maior e tamanho iônico menor faz com que os sais do íon Ce^{4+} sejam hidrolisados em soluções aquosas com mais facilidade que o íon Ce^{3+} e, em consequência disso, estas soluções são fortemente ácidas [18].

No estado tetravalente, o cério é um agente oxidante forte e pode ser reduzido por ácidos orgânicos, sais ferrosos, peróxido de hidrogênio e outros compostos inorgânicos e orgânicos, uma vez que o potencial padrão de redução (E^0) para o par $Ce(IV)/Ce(III)$ é de aproximadamente 1,6 V (vs *NHE*), com algumas variações dependendo do íon e do meio [18]. Apesar deste potencial, soluções contendo $Ce(IV)$ são estáveis, provavelmente por efeitos cinéticos. Em virtude dessas propriedades de oxi-redução, o cério é bastante conhecido e utilizado em uma série de reações de síntese orgânica e de métodos analíticos [18, 25].

2.4.3. Óxido de cério (IV)

Dentre os óxidos metálicos, o óxido de cério (IV), CeO_2 , também chamado de céria, se destaca ao possuir diversas propriedades devido a sua configuração eletrônica. Atualmente, ele é largamente aplicado em catalisadores de exaustão automotiva. O óxido tem a propriedade de absorver e liberar oxigênio sob condições reversíveis de oxidação e redução. A característica primordial do comportamento da céria está relacionada à ocupação dos orbitais $4f$. Este assunto é muito discutido na literatura, pois há controvérsias com relação à ocupação ou não do orbital $4f$ para a formação do CeO_2 no que se refere à formação de vacâncias de oxigênio [26].

CeO_2 é um cristal iônico com estrutura da fluorita. Em um cristal perfeito de CeO_2 , cada átomo de oxigênio está situado no centro de um tetraedro circundado por quatro átomos de cério. A banda p do oxigênio possui dois elétrons extras fornecidos pelo cério. Estes elétrons são deixados para trás quando o átomo de oxigênio deixa a sua posição na rede cristalina criando uma vacância. Estes elétrons, porém, podem ocupar o estado de energia vazio mais baixo possível que estão na banda f de cério ou,

ocasionalmente, numa banda de impureza, quando houver dopantes incorporados no cristal. A presença de íons Ce^{3+} torna mais fácil a formação de vacâncias de oxigênio no cristal de CeO_2 [26].

O óxido de cério mais estável é o óxido de cério (IV). O CeO_2 é estável em virtude de sua estrutura cúbica tipo fluorita, CaF_2 , grupo espacial $Fm3m$, com quatro átomos de cério e oito de oxigênio por célula unitária (FIG. 5), até mesmo em forma sub-estequiométrica, isto é, deficiente em oxigênio (CeO_{2-x} , $0 \leq x \leq 0,4$) [18, 27, 28].

FIGURA 5: Estrutura cristalina da rede fluorita cúbica ($Fm3m$) de CeO_2 . As esferas pretas são átomos de cério e as esferas cinza são átomos de oxigênio [29].

Geralmente, a cérta (óxido de cério) é uma estrutura fluorita cujo os cátions podem variar entre estados de oxidação +3 e +4 e tem a maior capacidade de armazenamento de oxigênio, funcionando como reserva de oxigênio [30]. Além disso, a cérta e nanomateriais à base de cérta podem melhorar o desempenho catalítico, aumentando a dispersão de metais ativos na superfície suporte. Alguns relatos mostram que, os catalisadores à base de cérta têm um bom desempenho na oxidação de CO, fornecendo espécies oxigenadas (OH_{ads}) a baixo potencial, removendo o

envenenamento nos sítios ativos de metais como a platina. Com a otimização da estrutura de catalisadores à base de céria, o CeO_2 pode, então, ser usado como cocatalisador, fato que motivou este estudo [30, 31, 32].

Para um bom eletrocatalisador para a eletro-oxidação de CO, a condutividade eletrônica e tolerância ao CO são dois aspectos importantes. Apesar da céria (CeO_2) não ter boa condutividade eletrônica, ela pode promover oxidação de CO a CO_2 , significativamente [32].

2.4.4. Tolerância de monóxido de carbono (CO)

O combustível ideal para as Células PEMFC é o hidrogênio puro, mas o seu uso é pouco favorecido por causa do seu alto custo e das dificuldades de armazenamento e manuseio. Mesmo na forma líquida ou ainda na forma de hidreto metálico, há uma enorme preocupação e severas exigências de medidas de segurança devem ser consideradas.

Traços de monóxido de carbono no gás combustível (hidrogênio), provenientes da reforma catalítica dos hidrocarbonetos, mesmo quando encontrados em pequenas quantidades (< 10 ppm), são suficientes para reduzir drasticamente o desempenho da célula PEMFC devido à forte adsorção de CO na superfície de platina dos eletrocatalisadores utilizados no ânodo. O monóxido de carbono bloqueia os sítios catalíticos da platina, por quimissorção, impedindo a oxidação do hidrogênio [33]. Desta forma, a tolerância ao monóxido de carbono é um fator importante na escolha de um catalisador para a oxidação anódica de hidrogênio em células PEMFC alimentadas com o gás reformado.

A adsorção de CO na Pt é enfraquecida em temperaturas elevadas, portanto a tolerância ao CO aumenta com a temperatura. Por exemplo, a tolerância ao CO é de 10 - 20 ppm em aproximadamente 85 °C, 1.000 ppm em 130 °C, e aproximadamente 30.000 ppm em 200 °C [34]. A FIG. 6 mostra a relação entre a cobertura da superfície de platina por monóxido de carbono e por hidrogênio em função da temperatura.

FIGURA 6: Cobertura da superfície da platina por H₂ e CO em função da temperatura [35].

Com o aumento da temperatura a cobertura da superfície da platina por monóxido de carbono diminui. Além disso, um comportamento recíproco é observado para o hidrogênio, podendo-se notar que acima de 140 °C (413 K) a adsorção de hidrogênio na superfície da platina é favorecida. O grau de cobertura de H₂ aumenta de uma forma significativa com o aumento da temperatura, porque os sítios ativos de Pt estão livres para o processo de adsorção de H₂ [35, 36].

Geralmente, a adsorção de CO pode ocorrer de duas maneiras: adsorção linear e adsorção por ponte. A adsorção linear envolve um sítio de platina (Pt) e uma molécula de CO. A adsorção por ponte corresponde a adsorção de uma molécula de CO e dois sítios de platina. Muitos estudos estão sendo feitos sobre os problemas de envenenamento por monóxido de carbono com a finalidade de desenvolver os catalisadores binários à base de Pt e elementos oxofílicos, tais como: Zr, Zn, Fe, W e outros catalisadores alternativos, como: Ce, Pd, CeO₂, e CeO₂-M_x (M = W, Au, Co, Gd) [37, 38].

Para explicar o aumento de tolerância de CO nos eletrocatalisadores binários à base de Pt e como segundo elemento metálico o Ce, W, Ru, Rh e Sn, entre outros,

destacam-se dois mecanismos principais: o mecanismo bifuncional e o efeito eletrônico [39]. De acordo com o mecanismo bifuncional, as espécies reagentes (H_2) e (CO) adsorvem-se preferencialmente nos átomos de Pt (Equações 7 – 9), enquanto que o outro metal ($M = Au, Mo, Cu, Fe, W$), menos nobre e conseqüentemente mais oxidável ou óxido metálico (CeO_2, CeO_2-M_x), produz espécies oxigenadas ou óxidos hidratados que atuam diretamente na oxidação do CO a CO_2 , liberando os sítios de Pt para novas adsorções (Equações 10 e 11) [40].

A Céria (CeO_2) é um bom cocatalisador para as condições de uma célula a combustível do tipo PEMFC, e é um dos catalisadores de óxidos de terras raras mais utilizados além de ser eficiente para eletro-oxidação de CO a CO_2 [32]. Sendo que a ativação da água ocorre a altos potenciais (0,7 – 0,9 V).

No efeito eletrônico, a presença do segundo metal modifica a energia de quimissorção de H_2 e CO por um mecanismo de doação/retrodoação de elétrons que enfraquecem a ligação entre Pt e CO, reduzindo a cobertura de CO e deixando livre os sítios de Pt para a oxidação de H_2 (Equação 14) [40].

E – energia de ligação

Há várias metodologias de preparação de eletrocatalisadores, variando de acordo com os metais ou óxidos metálicos usados, a estrutura esperada do eletrocatalisador (liga), o tamanho de partícula desejado, etc. Entre esses métodos, tem-se o método de redução por álcool que foi utilizado neste trabalho. O método foi desenvolvido no IPEN e mostrou-se confiável e de boa reprodução [41].

2.4.5. Dopagem com tungstênio (W)

O CeO_2 pode ser obtido a partir de sais precursores por calcinação em ar ou meio que contém oxigênio, pode ser dopado com outros elementos e terras raras e de transição como o tungstênio. A introdução destes elementos na rede cristalina do CeO_2 faz com que ocorra uma compensação de cargas, gerando vacâncias de oxigênio, sendo que a mobilidade do oxigênio depende do tipo de dopante empregado [19, 21]. A dopagem mais comumente empregada é aquela em que os íons trivalentes de terras raras são introduzidos substitucionalmente na estrutura cristalina do óxido de cério, gerando vacâncias de oxigênio para preservar a neutralidade elétrica.

Desconsiderando os efeitos de segregação de fase ou aprisionamento de átomos em poros no interior ou ao longo de fronteiras de grão, a dopagem por tungstênio dos depósitos de CeO_2 pode ser descrita como uma diluição de íons W^{4+} e/ou W^{6+} na matriz CeO_2 , seja em sítios substitucionais, seja em sítios intersticiais, dependendo do nível de dopagem [42, 43]. Deve-se levar em consideração as hipóteses de que íons W^{4+} podem ser incorporados aos sítios Ce^{4+} da rede cristalina simultaneamente com a formação de vacâncias de oxigênio. Como os íons W^{4+} e/ou W^{6+} possuem tamanho menor que os íons de Ce^{4+} (TAB. 1), pode-se

esperar uma distorção da rede vizinha, o que facilita a migração de defeitos na matriz CeO_2 , além da incorporação dos átomos de tungstênio nos sítios vacantes de oxigênio.

TABELA 1: Valores dos raios iônicos e volumes atômicos para átomos de cério, tungstênio e oxigênio [24].

Elementos	Ce^{3+}	Ce^{4+}	W^{4+}	W^{6+}	O^{2-}
Raio iônico (Å)	1,14	0,97	0,64	0,60	1,4
Volume atômico (Å ³)	21	21	9,6	9,6	14

A céria não é um condutor iônico, entretanto a sua condutividade iônica aumenta significativamente com a dopagem com cátions aliovalentes na rede da céria. A dopagem é responsável pela geração de vacâncias de oxigênio, que por sua vez são responsáveis pelo aumento da condutividade, porque estão envolvidas no mecanismo de condução [44, 45].

2.4.6. Vacâncias de oxigênio na superfície de céria

O óxido de cério (IV), CeO_2 , e materiais à base de óxido de cério são materiais promissores para várias aplicações, de maneira que eles têm sido amplamente pesquisados nos últimos anos [46]. A céria está se tornando um material importante em vários campos da tecnologia moderna, tais como catálise, microeletrônica, optoeletrônica, dispositivos eletroquímicos, bloqueadores de raios ultravioletas, etc. [46-48]. Suas diferentes funções são principalmente relacionadas com a existência da céria em dois estados de oxidação, trivalente e tetravalente, e a transferência de carga de $\text{Ce}^{4+} - \text{O}^{2-}$. Os pontos de defeitos da estrutura de CeO_2 surgem devido à perda de oxigênio e formação de vacâncias de oxigênio, bem como devido à redução de íons Ce^{4+} para Ce^{+3} , a fim de saturar a preservação da neutralidade.

Atualmente, grande atenção é dada à produção de pó nanocristalino de CeO_2 , esperando melhor atividade catalítica, propriedades redox e alta condutividade iônica. A diminuição do tamanho dos cristalitos em escala nanométrica aumenta a capacidade redox e a condutividade iônica de CeO_2 devido a maior mobilidade, principalmente dos íons de oxigênio. No caso do cério, a condução iônica dá-se em virtude dos efeitos das vacâncias de oxigênio existentes na estrutura cristalina do CeO_2 [49].

Os defeitos tais como vacâncias de oxigênio e discordância de aresta são os sítios mais reativos nas superfícies de óxidos metálicos (FIG. 7). Industrialmente, o CeO_2 é um dos óxidos mais interessantes porque o defeito de vacância de oxigênio pode ser formado rapidamente e eliminado, dando-lhe uma alta capacidade de armazenamento de oxigênio. Relativo aos outros suportes de óxidos, a cérria também aumenta o desempenho dos catalisadores de metais de transição em uma variedade de outras reações incluindo reação de deslocamento de água-gás (water gas shift reaction) e PROX (oxidação preferencial de CO) [50]. As vacâncias de oxigênio são cruciais para a ligação da espécie cataliticamente ativa da cérria.

Charles T. Campbell and Charles H. F Peden 309 (2005) 713

FIGURA 7: Efeito reativo em uma superfície de cérria.

3. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal, o estudo e desenvolvimento de novos sistemas de eletrocatalisadores nano-dispersos 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C para ânodos com maior tolerância ao monóxido de carbono (CO), para aplicação em células a combustível de membrana polimérica trocadora de prótons (PEMFC). Fazer as caracterizações físico-química dos eletrocatalisadores 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C e as avaliações dos seus desempenhos mediante a realização de curvas de polarização em estado estacionário, utilizando como combustível uma mistura de H₂/CO (100 ppm de CO), operando em baixas temperaturas a aproximadamente 85 °C.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1. PREPARAÇÃO DOS ELETROCATALISADORES 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C

Os reagentes químicos de grau P. A. e água deionizada de condutividade específica menor que 0,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ foram utilizados durante a síntese dos materiais. O material (pó) de nanofase de Ce_{0,9}W_{0,1}O₂ foi sintetizado por coprecipitação de oxalatos de cério (IV) e cátions de tungstênio (IV) [51].

A redução da platina foi feita pelo método de redução por álcool, usando-se uma solução aquosa de ácido hexacloroplatínico (H₂PtCl₆.6H₂O, Aldrich) como fonte do metal, céria dopada com tungstênio (Ce_{0,9}W_{0,1}O₂) foi utilizada como suporte e, uma solução aquosa de etilenoglicol (Merk) como solvente e agente redutor.

Uma quantidade de óxido de cério (IV) dopado com tungstênio e ácido hexacloroplatínico foram misturados em uma solução etilenoglicol/água (75/25, v/v) e, uma solução aquosa de KOH 1,0 mol. L⁻¹ foi adicionada gota a gota. A mistura resultante foi tratada em banho de ultrassom, por 20 minutos e submetida ao refluxo (oxidação de álcool e redução dos metais) a 140 °C, por 3 horas. A suspensão sólida resultante foi filtrada, lavada com água e seca a 70 °C, por 3 horas. O material Ce_{0,9}W_{0,1}O₂ foi preparado com 2% em massa de platina para produzir o composto 2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂ [41].

Os materiais 2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂ preparados pelo método de redução por álcool foram misturados em Pt/C E-TEK 20%, utilizando processo de mistura física para produzir os eletrocatalisadores 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C. Uma mistura para a preparação do eletrodo de difusão gasosa, contendo Pt/C E-TEK e 2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂ foi dispersa em água e gotas de álcool isopropílico foram adicionadas a esta suspensão. A mistura foi condicionada em um banho ultrassônico durante 15 minutos e submetida à agitação mecânica por 2 horas. Posteriormente, o material resultante foi seco em capela a temperatura ambiente sob agitação manual a cada 10 minutos.

A FIG. 8 ilustra o processo de síntese e processo de mistura física dos eletrocatalisadores.

FIGURA 8: Esquema simplificado do processo de síntese e processo de mistura física dos eletrocatalisadores.

O eletrocatalisador 2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂ (2mg de Pt + 98mg de Ce_{0,9}W_{0,1}O₂) foi suportado com carbono utilizando processo de mistura física. Nessa mistura de catalisador com o substrato (Carbon Black XC-72R, Cabot) utilizado como suporte, em cada 2 mg de 2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂ adiciona-se 8 mg de carbono para a obtenção de 2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂/C .

As misturas físicas dos eletrocatalisadores 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C foram feitas de seguinte maneira (FIG. 9):

FIGURA 9: Processo de mistura física dos eletrocatalisadores 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C com quantidades de massa (mg) utilizadas.

As misturas foram dispersas em água e gotas de álcool isopropílico foram adicionadas na solução. As misturas foram condicionadas em um banho ultrassônico durante 15 minutos e submetidas à agitação mecânica por 2 horas e a misturas resultantes foram secas em capela a temperatura ambiente sob agitação manual a cada 10 minutos com o bastão de vidro.

4.2. CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS DOS MATERIAIS

Os eletrocatalisadores 2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂/C (e 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C com diferentes razões mássicas (Pt:Ce_{0,9}W_{0,1}O₂ (50:50, 60:40 e 70:30)) preparados pelo processo de mistura física foram caracterizados por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Utilizou-se EDX a fim de se verificar as composições dos diferentes materiais preparados. Pela técnica de DRX também foi possível obter informação

referente a estrutura cristalina do eletrocatalisador e, através da equação de Scherrer, foi possível determinar o tamanho médio do cristalito, por MET foi possível através das micrografias determinar a distribuição e o tamanho médio de partícula no eletrocatalisador.

4.2.1. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

As análises de EDX foram realizadas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura, modelo Philips XL30 com um feixe eletrônico de 20 kV e equipado com microanalisador EDAX modelo DX-4.

A Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX) é uma técnica analítica semiquantitativa, usada para análise elementar ou caracterização química de uma amostra.

Para cada experimento uma fina camada de pó do eletrocatalisador foi compactada numa fita de dupla-face colada sobre um porta-amostra de alumínio e introduzido no microscópio eletrônico de varredura [52, 53, 54].

4.2.2. Difratometria de Raios X (DRX)

A difração de raios X (DRX) foi usada para dar informações sobre o tamanho médio de cristalito e identificação das fases formadas. Também fornece informação sobre a presença de ligas em partículas nanométricas a partir da análise da posição dos picos no difratograma de raios X.

Os experimentos de difração de raios X foram realizados em um difratômetro convencional Rigaku (modelo MiniFlex II), usando-se uma fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). Os experimentos foram realizados no intervalo de varredura em 2θ de 20° à 90° com velocidade de varredura de $2^\circ (2\theta)/\text{min}$. Para realizar estes experimentos uma pequena quantidade de pó do eletrocatalisador foi compactada em um suporte de vidro que foi introduzido no difratômetro. O tamanho médio de cristalito foi estimado utilizando a equação de Scherrer (Equação 15) [55]:

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_{(2\theta)} \cdot \cos \theta_{m\acute{a}x}} \quad (15)$$

onde d é o diâmetro médio dos cristalitos em nanômetro; K é uma constante que depende de forma dos cristalitos, foi utilizado o valor de $K = 0,9$ admitindo-se cristalitos esféricos; λ é o comprimento de onda da radiação usada; β é a largura a meia altura do pico em radianos e θ é o ângulo de Bragg em graus para o ponto máximo do pico analisado.

Na determinação do tamanho médio dos cristalitos da Pt e do CeO₂ escolheu-se o plano (220) da estrutura cúbica da face centrada (cfc) da platina e da estrutura cristalina de CeO₂, pois no intervalo de 2θ entre 20° a 45°, pode haver interferências de fases de carbono bem como de outros elementos químicos presentes na composição do eletrocatalisador [55, 56].

4.2.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises de micrografia eletrônica de transmissão são úteis para verificar a distribuição das partículas no suporte de carbono e também verificar o tamanho das partículas formadas.

As imagens de MET foram obtidas com um microscópio eletrônico de transmissão JEOL (modelo JEM-2100) operado em 200 kV [30].

Os histogramas com as distribuições de tamanho de partículas incluem análises de várias regiões da micrografia para cada eletrocatalisador e dos tamanhos médios de partícula destes eletrocatalisadores. As elaborações dos histogramas foram baseados na contagem de 150 partículas em cada micrografia, utilizando o programa Image Tool.

4.3. FABRICAÇÃO DE MEA'S

4.3.1. Tratamento das membranas Nafion®

A membrana *Nafion*® 115 (Du Pont) com uma espessura de 127 µm foi cortada na dimensão desejada, aproximadamente, 5 cm².

Inicialmente, as membranas foram lavadas com água ultra-pura a 80 °C por 1 hora. Posteriormente, as membranas foram tratadas com o peróxido de hidrogênio (H₂O₂ 3%) e ácido sulfúrico (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹), respectivamente, a 80 °C por 1 hora. No intervalo de cada tratamento, as membranas foram submetidas a 3 lavagens com água ultra-pura a 80 °C por 1 hora cada lavagem [58].

Após o tratamento, as membranas foram acondicionadas imersas em água deionizada em um frasco de vidro com tampa e adequadamente limpo. Esse tratamento tem como finalidade a remoção de possíveis contaminantes orgânicos e inorgânicos das membranas *Nafion*®. A FIG. 9 ilustra diagrama esquemático da sequência experimental de tratamento das membranas Nafion®.

FIGURA 10: Diagrama esquemático de tratamento das membranas Nafion®.

4.3.2. Conjuntos Eletrodos - Membrana (MEA's)

Para confecção dos MEA's, foi escolhido o tecido de carbono (EC-CC1-060T), tratado com politetrafluoretileno (PTFE – 35%) como camada difusora de gás (*GDL – Gas Diffusion Layer*). A camada catalítica do ânodo foi preparada utilizando-se cargas de eletrocatalisador 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C iguais a 0,328, 0,364 e 0,401 mg Pt cm⁻². Na camada catalítica do cátodo foi utilizado uma carga de 0,4 mg Pt cm⁻² do eletrocatalisador comercial Pt/C E-TEK 20%. Foram utilizados 1,1 mg cm⁻² de solução de *Nafion* 5% para a confecção do cátodo e do ânodo [58].

As camadas catalíticas foram preparadas manualmente sobre o tecido de carbono pela técnica de pintura por pincel até a transferência total da carga catalítica. Após a pintura, os eletrodos foram colocados na estufa a 75 °C por duas horas para secagem.

Os MEA's (área geométrica de 5 cm²) foram preparados por prensagem a quente, a 125 °C (Prensa hidráulica - Marconi – MA 098), e pressão de cinco toneladas (ou 1.000 Kgf cm⁻²) por 2 minutos. O processo de prensagem tem por finalidade melhorar o contato elétrico entre a membrana e a camada catalítica. O MEA foi prensado entre duas molduras de fibra de vidro vazadas (espaçadores), uma de cada lado do MEA, deixando exposta a camada catalítica (FIG. 10a). Esta moldura tem a função de evitar vazamento dos gases e amenizar a pressão na camada catalítica, (FIG. 11) [56, 59].

FIGURA 11: MEA's: **(a)** MEA entre as molduras de teflon, **(b)** Conjunto eletrodos-membrana (MEA).

4.4. VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS E *STRIPPING* DE CO

Os experimentos de *stripping* de CO foram realizados para a verificação dos potenciais de atividade catalítica de oxidação do CO para cada eletrocatalisador

estudado. Os experimentos de *stripping* de CO foram realizados em células a combustível, utilizando-se um potenciostato-galvanostato (*Autolab*), ligado ao *booster active* (BSTR10A–Autolab) e acoplados a um computador. No *stripping* de CO, o ânodo foi utilizado como eletrodo de trabalho e o cátodo como o eletrodo de referência de hidrogênio e contra eletrodo (FIG. 12) [60].

FIGURA 12: Sistema de operação de *stripping* de CO na célula PEMFC utilizada.

Os voltamogramas cíclicos sem CO foram realizados com a injeção de fluxo de N_2 no eletrodo de trabalho e a injeção contínua de H_2 no cátodo (contra eletrodo e eletrodo de referência de hidrogênio) por 15 minutos considerando o intervalo de potencial de 0,1 – 0,9 V para o eletrocatalisador 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C e o intervalo de potencial de 0,05 – 1,0 V para o eletrocatalisador Pt/C E-TEK 20%, com a velocidade de varredura de 0,02 V s⁻¹ [60, 61].

Os experimentos de *stripping* de CO foram realizados com a injeção de uma mistura de H₂/CO (1.000 ppm de CO) no ânodo em um potencial de 0,2 V, por 10 minutos. Posteriormente, N₂ foi injetado durante 20 minutos para remover o excesso de CO. Finalmente, foi realizada uma voltametria cíclica (2 ciclos) a uma velocidade de varredura igual a 20 mV s⁻¹ no intervalo de 0,1 a 0,9 V, a temperatura ambiente [60].

4.5. DETERMINAÇÃO DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Curvas de polarização galvanostática foram obtidas de forma a avaliar o desempenho catalítico dos eletrocatalisadores estudados conforme a montagem experimental apresentada na FIG. 13.

FIGURA 13: Sistema de operação de célula a combustível de baixa temperatura (PEMFC).

Para testes em células a combustível unitária são necessários eletrólitos comerciais (membranas de Nafion[®]), eletrocatalisadores preparados em laboratório, eletrocatalisadores comerciais, utilizados na confecção dos eletrodos de difusão gasosa (EDG) e a montagem dos conjuntos eletrodos-membrana (MEA – *Membrane Electrode Assemblies*).

A avaliação de desempenho de uma célula a combustível se faz, geralmente, pelo estudo de sua curva de polarização que relaciona o potencial da célula com a densidade de corrente.

As medidas de polarização foram realizadas em uma célula a combustível unitária da Electrocell com placas de grafite do tipo serpentina para distribuição de combustível (5 cm² de área geométrica ativa). Foram utilizados eletrocatalisadores Pt/C E-TEK 20% e 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C na oxidação de H₂ (ânodo) e eletrocatalisador comercial (Pt/C E-TEK 20%) na redução de O₂ (cátodo).

Na operação de célula do tipo PEMFC, inicialmente, foi realizada uma purga do sistema com o N₂ no ânodo e cátodo por 20 min. Foram abertas as linhas de vazões de gases H₂ e O₂, foi feita ativação de sítio de eletrocatalisadores alternando-se o aumento e diminuição da corrente por várias vezes. A célula a combustível, alimentada com H₂ foi polarizada mantendo-a sob potencial de 0,6 V por 2 horas. Após a aquisição de dados de experimento com H₂, fechou-se a linha de gás (H₂) e foi aberta a linha de mistura de gás (H₂/CO (100 ppm de CO)) que foi polarizada e mantida em um potencial de 0,8 V por 2 horas, após essa estabilização de 2 horas foi realizada a aquisição de dados.

A aquisição de dados foi realizada com uma varredura da faixa de corrente na ordem crescente começando-se de 0,0 A. A célula a combustível foi mantida em operação em uma temperatura constante de 85 °C com uma pressão de 2 bar.

4.5.1. Operação com hidrogênio (H₂)

O H₂ foi injetado no ânodo com uma vazão de 300 mL/min, enquanto o O₂ foi injetado no cátodo com uma vazão de 200 mL/min. (durante o aquecimento da célula), passando para 516 mL/min no final do processo (nas etapas de estabilização e

obtenção de dados). A temperatura do umidificador do ânodo foi mantida em 100 °C e do umidificador do cátodo em 90 °C com uma pressão de 2 bar em ambos os lados.

A célula foi estabilizada sob um potencial de 0,6 V, por 2 horas [27, 58]. Após essa estabilização, partiu-se para a aquisição de dados.

4.5.2. Operação com monóxido de carbono (CO)

Após os experimentos com H₂ puro, foram realizados os experimentos com uma mistura de H₂/CO com concentração de 100 ppm de CO proveniente de cilindros calibrados fornecidos pela empresa White Martins. Nas medidas de CO foram mantidas as pressões, temperaturas de umidificadores, vazões mássicas dos gases e temperatura de célula, utilizadas nas medidas anteriores (com H₂). O combustível H₂/CO (100 ppm de CO) foi injetado no ânodo, enquanto no cátodo, foi injetado o oxigênio.

A célula foi estabilizada sob um potencial de 0,8 V, por 2 horas e, posteriormente partiu-se para a aquisição de dados [56, 62]. A leitura do potencial (E) em função da densidade de corrente (i) descreve a curva de polarização, como no item 3.5.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. ANÁLISE POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDX) DE 2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂/C E 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C

Os eletrocatalisadores 2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂/C e 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C foram preparados pelo processo de mistura física.

Nas FIG. 14 e 15 são apresentados os espectros obtidos por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) dos eletrocatalisadores 2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂/C e 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C com diferentes razões mássicas.

No espectro de energia dispersiva de raios X, o eletrocatalisador 2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂/C preparado (FIG. 14) apresentou os picos relativos a tungstênio, platina e cério.

FIGURA 14: Espectro do sistema de eletrocatalisador 2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂/C.

Nos espectros de energia dispersiva de raios X obtidos, todos os eletrocatalisadores 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C (Pt:CeWO₂ 50:50, 60:40 e 70:30) preparados (FIG. 15), apresentaram os picos relativos a tungstênio, platina e cério.

FIGURA 15: Espectros dos sistemas de eletrocatalisadores 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0.9}W_{0.1}O₂)/C com diferentes razões mássicas (Pt:CeWO₂ 50:50, 60:40 e 70:30).

Na TAB. 2 são apresentados as razões mássica e atômica dos elementos da composição do material 2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂/C, preparados pelo método de redução por álcool e pelo processo de mistura física.

TABELA 2: Resultados obtidos por EDX do sistema de eletrocatalisador 2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂/C.

Eletrocatalisador	Razão atômica nominal	Razão atômica (EDX)
	Pt:Ce:W	Pt:Ce:W
2%Pt-Ce _{0,9} W _{0,1} O ₂ /C	2:88:10	2:90:8

A razão atômica (EDX) de platina foi de, aproximadamente, 2%, ou seja, a razão atômica nominal de platina igual a razão atômica experimental, isto mostra que existe uma boa relação entre a razão atômica nominal e razão atômica (EDX), confirmando que o método foi eficaz [59, 63].

Na TAB. 3 são mostradas as razões mássicas dos elementos dos eletrocatalisadores 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C preparados pelo processo de mistura física.

TABELA 3: Resultados obtidos por EDX dos sistemas de eletrocatalisadores 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C com diferentes razões mássicas.

Razão mássica de 20%Pt-(2%Pt-Ce _{0,9} W _{0,1} O ₂)/C		Razão Mássica nominal	Razão mássica (EDX)
Pt	Ce _{0,9} W _{0,1} O ₂	Pt:Ce:W	Pt:Ce:W
50	50	51:43:06	48:47:05
60	40	69:27:04	64:30:06
70	30	72:25:03	67:23:10

Para os eletrocatalisadores 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C preparados pelo processo de mistura física, as análises por EDX mostraram que as razões mássicas Pt:Ce:W obtidas são similares às razões mássicas nominais [62].

5.2. DIFRATOGRAMAS DOS ELETROCATALISADORES Pt/C E-TEK 20%, 2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂/C E 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C OBTIDOS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Na FIG. 16 são apresentados os difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores Pt/C E-TEK 20%, 2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂/C e 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C com diferentes razões mássicas.

FIGURA 16: Difratomogramas de raios X dos sistemas de eletrocatalisadores Pt/C E-TEK 20%, 2%Pt-Ce_{0.9}W_{0.1}O₂/C preparado pelo processo de mistura física e 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0.9}W_{0.1}O₂)/C com diferentes razões mássicas.

Todas as amostras apresentaram um pico largo centrado em $2\theta = 24^\circ$ associado ao plano (002) do suporte de carbono [54], e quatro picos (em $2\theta = 40^\circ, 45^\circ, 68^\circ$ e 82°), os quais são associados aos planos (111), (200), (220) e (311), respectivamente, característica da estrutura cúbica de face centrada (cfc) da platina (FIG. 16) [61].

Para todas as amostras que contêm céria em sua composição, observaram-se nove picos centrados em $2\theta = 28^\circ, 33^\circ, 47^\circ, 56^\circ, 59^\circ, 69^\circ, 77^\circ, 79^\circ$ e 88° atribuídos, respectivamente, aos planos (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420) e (422) da fase de óxido de cério (IV), ou CeO₂. O alargamento dos picos no difratograma de raios-X está associado ao tamanho de partícula dos eletrocatalisadores, ou seja, quanto menor o tamanho das partículas mais largo é o pico [31, 60, 61]. O difratograma de CeO₂ evidenciou a estrutura cúbica de face centrada (cfc) de fluorita e não apresentou o pico de tungstênio (W), pois os átomos de tungstênio substituí os de cério na estrutura cristalina.

O tamanho de cristalito dos materiais Pt/C E-TEK 20%, 2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂/C e 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C foram calculados pela equação de Scherrer (Equação 15) usando-se o pico (220) do plano de reflexão de Bragg de estrutura cristalina cúbica de face centrada (cfc) de platina e de CeO₂.

O tamanho médio dos cristalitos de platina foi menor que 2 nm, enquanto o tamanho médio de cristalitos do CeO₂ foi na faixa de 16 a 19 nm (TAB. 4) [55].

TABELA 4: Resultados de DRX para os sistemas de eletrocatalisadores Pt/C E-TEK 20%, 2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂/C e 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C.

Eletrocatalisadores	Razão mássica Pt:C _{0,9} W _{0,1} O ₂	Tamanho médio de cristalito (nm)	
		Pt	CeO ₂
Pt/C E-TEK	-----	< 2	-----
2%Pt-Ce _{0,9} W _{0,1} O ₂ /C	-----	-----	18
20%Pt-(2%Pt-Ce _{0,9} W _{0,1} O ₂)/C	50:50	-----	19
20%Pt-(2%Pt-Ce _{0,9} W _{0,1} O ₂)/C	60:40	-----	19
20%Pt-(2%Pt-Ce _{0,9} W _{0,1} O ₂)/C	70:30	-----	16

5.3. RESULTADOS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET) DE ELETROCATALISADORES 2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂/C E 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C

No eletrocatalisador 2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂/C, a distribuição das nanopartículas no suporte de carbono foi observada por meio da técnica de microscopia eletrônica de transmissão, que permite a obtenção de imagens de diferentes regiões do eletrocatalisador preparado e, a partir das micrografias obtidas foram construídos os histogramas de distribuição de tamanhos médios de partículas.

A micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão e o histograma de distribuição de tamanho de partícula do eletrocatalisador 2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂/C

preparado e suportado com carbono *Vulcan (XC-72R)*, utilizando-se o processo de mistura física são apresentados na FIG. 17.

FIGURA 17: Imagem de MET e histograma de distribuição dos tamanhos de partícula do eletrocatalisador 2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂/C.

As nanopartículas metálicas apresentaram-se uniformemente dispersas no suporte de carbono e uma distribuição de tamanho de partículas estreita e monomodal foi verificada, com um tamanho médio de partículas por volta de 2,7 nm [30, 55]. Entretanto, verificou-se a existência de algumas regiões com aglomerações (FIG. 17).

Nas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e os respectivos histogramas de distribuição dos tamanhos de partícula dos eletrocatalisadores 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C preparados pelo processo de mistura física são mostrados nas FIG. 18 a 20.

Todas as amostras apresentaram tamanhos de partícula e morfologias similares, sendo que as nanopartículas metálicas estão bem dispersas no suporte de carbono com distribuições dos tamanhos de partícula estreitas e monomodais. O tamanho médio de partícula dos eletrocatalisadores 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C, foi de aproximadamente, 2,5 nm [30]. Verificou-se também a existência de algumas regiões com aglomerações.

FIGURA 18: Micrografia obtida por MET e histograma de distribuição dos tamanhos de partícula do sistema de eletrocatalisador 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C (Pt:CeWO₂ (50:50)).

FIGURA 19: Micrografia obtida por MET e o correspondente histograma de distribuição dos tamanhos de partícula do sistema de eletrocatalisador 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C (Pt:CeWO₂ (60:40)).

FIGURA 20: Micrografia obtida por MET e o correspondente histograma de distribuição dos tamanhos de partícula do sistema de eletrocatalisador 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C (Pt:CeWO₂ (70:30)).

5.4. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

5.4.1. Voltamogramas cíclicos

Os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores Pt/C E-TEK 20% e 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C são apresentados na FIG. 21.

FIGURA 21: Voltamogramas cíclicos dos sistemas de eletrocatalisadores Pt/C E-TEK 20% e 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C em uma célula a combustível. $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, a 25 °C.

O voltamograma do sistema de eletrocatalisador Pt/C E-TEK 20% mostrou uma região de adsorção/dessorção de hidrogênio (0,05 – 0,3 V) bem definida, o que é característico de platina. O voltamograma cíclico do sistema de eletrocatalisador 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C apresenta região de adsorção/dessorção de hidrogênio

(0,1 - 0,3 V) com o perfil similar ao eletrocatalisador Pt/C E-TEK. Esse perfil de 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C apresentada na região de adsorção/dessorção de hidrogênio é característica de eletrocatalisadores Pt-CeO₂/C [39, 61, 63, 66].

O sistema de eletrocatalisador 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C mostrou um aumento da corrente na região da dupla-camada elétrica (0,3 – 0,8 V) em relação ao eletrocatalisador Pt/C E-TEK. Este efeito pode ser atribuído à formação de espécies oxigenadas provenientes dos elementos presentes na composição do eletrocatalisador [61]. O voltamograma cíclico do eletrocatalisador 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C apresentou um ombro em aproximadamente 0,62 V, atribuído ao CeO₂ ou CeWO₂ (processo de oxidação de Ce (III) para Ce (IV)) [68].

Para os sistemas de eletrocatalisadores Pt/C E-TEK foram observados picos referentes à formação de óxidos de platina (na varredura anódica) e redução desses óxidos (na varredura catódica) na região de potenciais entre 0,7 V, enquanto esse comportamento no eletrocatalisador 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C foi observado na região de potenciais de 0,6 V [61].

5.4.2. *Stripping* de CO

Nas FIG. 22 e 23 são mostrados, respectivamente, os resultados para o *stripping* de CO sobre os sistemas de eletrocatalisadores Pt/C E-TEK 20% e 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C.

FIGURA 22: *Stripping* de CO sobre o sistema de eletrocatalisador Pt/C E-TEK 20% em uma célula a combustível. $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, a 25°C .

No *stripping* de CO sobre o eletrocatalisador Pt/C E-TEK 20% (FIG. 22), observou-se um pico em, aproximadamente 0,78 V, associado à oxidação do CO a CO_2 . O pico de oxidação do CO desaparece no segundo ciclo da voltametria cíclica, indicando que todo o CO adsorvido foi totalmente removido, tornando o perfil voltamétrico similar ao apresentado na FIG. 21 [62, 69].

No segundo ciclo foram observados dois picos na região de adsorção/dessorção de hidrogênio, indicando a remoção total do CO previamente adsorvido e os tais picos não foram observados no primeiro ciclo devido a desativação do eletrocatalisador por CO fortemente adsorvido no sítio ativo de platina, o qual impede a adsorção/dessorção de hidrogênio (FIG. 22) [62].

No *stripping* de CO sobre o eletrocatalisador 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂/C (FIG. 23), apresentou um ombro em aproximadamente 0,62 V e, observou-se a

formação de um pico em 0,78 V associado à oxidação de CO a CO₂ [61, 62]. O segundo ciclo do voltamograma revelou que provavelmente todo o CO foi oxidado e o comportamento voltamétrico foi praticamente idêntico ao voltamograma cíclico do eletrocatalisador 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C mostrado na FIG. 21.

Em uma análise do perfil de corrente em função do potencial do *stripping* de CO em uma região de potencial em que não há reação de oxidação de CO (0,05 - 0,3 V), observou-se uma inclinação na linha de base (região de adsorção/dessorção (varredura catódica), provavelmente ocasionada pelo efeito do suporte (Carbono *Vulcan*), (FIG. 23). Esse efeito de suporte foi discutido também por Markovic et al. [70], para determinar a área eletroativa dos eletrocatalisadores, os autores realizaram uma correção da inclinação da linha de base por meio de experimento de *stripping* de CO [68].

FIGURA 23: *Stripping* de CO sobre o sistema de eletrocatalisador 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂/C 70:30 em uma célula a combustível. $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, a 25 °C.

5.4.3. Stripping de CO: resultados comparativos

A comparação dos resultados obtidos nos experimentos de stripping de CO sobre os diferentes sistemas de eletrocatalisadores Pt/C E-TEK 20% e 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C preparados pelo processo de mistura física são mostrados na FIG. 24.

FIGURA 24: *Stripping* de CO sobre os sistemas de eletrocatalisadores Pt/C E-TEK 20% e 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C 70:30. $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Observou-se que o início da oxidação do CO sobre o sistema de eletrocatalisador 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C ocorreu em potenciais menos positivos ($\sim 0,45 \text{ V}$) que no sistema de eletrocatalisador Pt/C E-TEK ($0,70 \text{ V}$). Esse resultado pode ser justificado pela formação de espécies oxigenadas a (CeO₂-OH_{ads}) a baixos potenciais que ajudam a oxidar as moléculas de CO adsorvidas na superfície de

platina, muito provavelmente atuando pelo mecanismo bifuncional (fonte de espécies OH) levando a reação ocorrer em menores potenciais [61, 63]. O eletrocatalisador 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C também apresentou maior corrente para oxidação de CO em potenciais mais baixos entre 0,4 e 0,68 V, em relação ao eletrocatalisador Pt/C E-TEK.

5.4.4. Curvas de polarização de medidas em células a combustível

Na FIG. 25 são apresentados os desempenhos dos eletrocatalisadores Pt/C E-TEK 20% e 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C como ânodos em uma célula unitária do tipo PEMFC operando com H₂/O₂ puros, na forma de curvas de polarização.

FIGURA 25: As curvas de polarização das células do tipo PEMFC, utilizando os sistemas de eletrocatalisadores Pt/C E-TEK 20% e 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C, alimentadas com H₂ no ânodo e O₂ no cátodo. Pressão absoluta de 2 bar a 85°C.

Na operação com hidrogênio puro, o eletrocatalisador Pt/C E-TEK 20% avaliado em células a combustível unitárias do tipo PEMFC apresentou um desempenho ligeiramente superior na região de ativação das curvas de polarização, aproximadamente, até $0,5 \text{ A cm}^{-2}$, em relação aos outros eletrocatalisadores preparados (20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C), pois quanto maior o conteúdo de Ce_{0,9}W_{0,1}O₂ maior é a resistência, comprovada pelo efeito de queda ôhmica (FIG. 25).

Os valores das resistências ôhmicas dos eletrocatalisadores Pt/C E-TEK e 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C com diferentes razões mássicas, preparados pelo processo de mistura física, são ilustrados na TAB. 5.

TABELA 5: Comparação dos resultados obtidos em células a combustível, alimentadas por mistura de H₂ levando em consideração a resistência ôhmica para todos os eletrocatalisadores preparados.

Eletrocatalisadores	Razão mássica Pt:Ce_{0,9}W_{0,1}O₂	Resistência ôhmica ($\Omega \text{ cm}^2$)
Pt/C E-TEK	----	0,2735
20%Pt-(2%Pt-Ce _{0,9} W _{0,1} O ₂)/C	70:30	0,3146
20%Pt-(2%Pt-Ce _{0,9} W _{0,1} O ₂)/C	60:40	0,3808
20%Pt-(2%Pt-Ce _{0,9} W _{0,1} O ₂)/C	50:50	0,3893

No potencial de 600 mV (FIG. 25) o eletrocatalisador 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C 70:30 (razão mássica (%)) apresentou melhor densidade de corrente com menor resistividade em relação aos eletrocatalisadores 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C com razões mássicas 50:50 e 60:40, sendo que esses eletrocatalisadores 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C apresentaram menores densidades de corrente, comparado com Pt/C E-TEK 20% (TAB. 5).

Na FIG. 26 são mostradas as curvas de polarização de células a combustível do tipo PEMFC com os ânodos contendo eletrocatalisadores Pt/C E-TEK 20% e 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C preparados pelo processo de mistura física, alimentadas com uma mistura H₂/CO (100 ppm de CO) no ânodo e O₂ no cátodo.

FIGURA 26: Curvas de polarização das células PEMFC com alimentação de uma mistura de gás H₂/CO (100 ppm de CO). Pressão absoluta de 2 bar a 85 °C. **(a)** curvas totais, **(b)** ampliação de potencial entre 0,65 e 1,05 V.

Comparativamente, observou-se que, o eletrocatalisador Pt/C E-TEK apresentou uma queda de densidade de corrente para um mesmo potencial em relação aos eletrocatalisadores 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C com razões mássicas de 50:50, 60:40 e 70:30 na presença de 100 ppm de CO (FIG. 26a). Assim, um aumento de tolerância ao CO foi observado para os eletrocatalisadores 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C (FIG. 26b) [39].

Portanto, os eletrocatalisadores 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C em comparação com os eletrocatalisadores Pt/C E-TEK, para oxidação de H₂ puro, não apresentaram desempenhos superiores, mas os desempenhos se invertem para oxidação de H₂/CO (100 ppm de CO). Esse fato também é observado na comparação de desempenhos entre os eletrocatalisadores Pt/C e PtRu/C ou PtMo/C [39, 60, 71].

Os resultados do sistema de eletrocatalisador 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C com razões mássicas de 50:50, 60:40 e 70:30) indicaram também que estes eletrocatalisadores poderiam ser uma alternativa aos sistemas de eletrocatalisadores Pt/C E-TEK 20% para o uso em células a combustível unitárias alimentadas com uma mistura H₂/CO (100 ppm de CO), porque apresentaram os desempenhos superiores em relação ao sistema de eletrocatalisador Pt/C E-TEK (FIG. 26b), pois os sistemas dos eletrocatalisadores 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C preparados pelo processo de mistura física oxidam o CO a CO₂ em menores potenciais com relação ao sistema Pt/C comercial.

Na FIG. 27 são apresentadas curvas de polarização obtidas em células a combustível unitária do tipo PEMFC para os sistemas de eletrocatalisadores Pt/C E-TEK 20% e 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C preparados pelo processo de mistura física, alimentados com H₂ puro e mistura H₂/CO (100 ppm de CO) no ânodo e por O₂ no cátodo.

FIGURA 27: Comparação das curvas de polarização obtidas em células a combustível do tipo PEMFC, utilizando os eletrocatalisadores Pt/C E-TEK e 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C no ânodo e Pt/C E-TEK no cátodo, alimentadas com H₂ (símbolo fechado) e H₂/CO com 100 ppm de CO (símbolo aberto) no ânodo e O₂ no cátodo. Cargas de 0,328, 0,364 e 0,401 mg Pt cm⁻², pressão absoluta de 2 bar, a 85 °C.

Os resultados com mistura H₂/CO (100 ppm de CO) para os eletrocatalisadores Pt/C E-TEK 20% apresentaram uma queda de potencial da célula com uma perda de potencial de 0,5416 V a 0,6851 A cm⁻², em relação as curvas de polarização obtidas, utilizando H₂ puro no ânodo. Uma tolerância de CO foi observada sobre os sistemas de eletrocatalisadores 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C com razões mássicas de 50:50, 60:40 e 70:30 preparados pelo método de redução por álcool e pelo processo de mistura física e apresentaram algumas perdas de potenciais de 0,3384, 0,3662 e 3662 mV, respectivamente, a 0,6851 A cm⁻², em comparação com os resultados das curvas de polarização obtidos usando o hidrogênio puro no ânodo (FIG. 27) [59]. Geralmente, a

eficiência na tolerância de CO é explicada pelo mecanismo bifuncional e efeito eletrônico [60, 62], mas neste trabalho a tolerância de CO foi explicada, preferencialmente, pelo mecanismo bifuncional.

Como mencionado anteriormente, no mecanismo bifuncional, o CO adsorve preferencialmente no sítio ativo da platina (Pt-CO), ao passo que o segundo metal ($M = \text{Sn}, \text{W}, \text{Ru}, \text{Rh}$, entre outros) ou óxido metálico ($M = \text{CeO}_2$ ou CeWO_2) que são elementos menos nobres que a platina, fornecem espécies oxigenadas ou óxidos hidratados a baixos potenciais. Tais espécies atuam como agente oxidante na oxidação de CO a CO_2 , resultando na liberação dos sítios catalíticos da platina para as novas adsorções [60, 74, 75].

6. CONCLUSÕES

A espectroscopia de energia dispersiva de raios X, caracterização por difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão e resultados eletroquímicos mostraram que o processo de mistura física é viável para a preparação dos eletrocatalisadores 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0.9}W_{0.1}O₂)/C.

No stripping de CO, os sistemas eletrocatalíticos 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0.9}W_{0.1}O₂)/C mostraram uma maior tolerância ao CO_{ads}. Pois a oxidação ocorre em potenciais menos positivos, comparado a Pt/C E-TEK 20%.

Para os eletrocatalisadores e condições estudadas, nas curvas de polarização das células a combustível do tipo PEMFC, alimentadas com hidrogênio puro, os sistemas de eletrocatalisadores 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0.9}W_{0.1}O₂)/C tiveram desempenhos ligeiramente menores com relação ao sistema de eletrocatalisador Pt/C E-TEK 20% na região de sobrepotencial por ativação.

Os sistemas de eletrocatalisadores 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0.9}W_{0.1}O₂)/C com razões mássicas: (50:50, 60:40 e 70:30) preparados pelo método de redução por álcool e processo de mistura física, alimentadas com mistura H₂/CO (100 ppm de CO) mostraram-se de desempenho superior para a oxidação de CO_{ads}, sob pressão absoluta de 2 bar a uma temperatura de 85 °C, comparados com o sistema de eletrocatalisador Pt/C E-TEK 20%, indicando ser alternativas promissoras aos sistemas de eletrocatalisadores Pt/C E-TEK 20%, para o uso em células a combustível unitárias alimentadas por mistura H₂/CO (100 ppm de CO).

A tolerância ao CO para os eletrodos confeccionados a partir das camadas difusoras baseadas em eletrocatalisador 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0.9}W_{0.1}O₂)/C, dá-se pela ocorrência de mecanismo bifuncional, que favorece a oxidação de CO a CO₂.

Pela análise dos resultados globais, mostrou-se que o sistema de eletrocatalisador 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0.9}W_{0.1}O₂)/C é promissor para o uso em células a combustível do tipo PEMFC, objetivo principal deste trabalho.

7. TRABALHOS FUTUROS

- Produzir sistemas eletrocatalíticos com $\text{Ce}_{0,9}\text{W}_{0,1}\text{O}_2$ em eletrocatalisador PtRu/C para comparar com PtRu/C E-TEK.
- Estudar a mudança na ordem de preparação de eletrocatalisador, produzindo eletrocatalisadores com maior porcentagem de platina pelo método de redução por álcool.
- Produzir e caracterizar sistemas de eletrocatalisadores contendo outros elementos de terras raras como dopantes em CeO_2 , por exemplo: La, Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er ou Lu, para aplicação em experimento com mistura H_2/CO (100 ppm de CO), utilizado como combustível no ânodo para avaliação eletroquímica em células a combustível do tipo PEMFC.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] DU MELLE, F. The global and urban environment: the need for clean power systems, *Journal of Power Sources*, Vol. 71, 7-11, 1998.
- [2] LOPES, T., GONZALEZ E, R. Efeito dos Dióxidos de Enxofre e de Nitrogênio no Desempenho de uma Célula a Combustível de Membrana de Intercâmbio de Prótons. *Quim. Nova*, Vol. 31, No. 3, 551-555, 2008.
- [3] SPINACÉ, E. V., NETO A. O., FRANCO, G. E., LINARDI, M. Métodos de Preparação de Nanopartículas Metálicas Suportadas em Carbono de alta Área Superficial, como Eletrocatalisadores em Células a Combustível de Membrana Trocadora de Prótons. *Quim. Nova*, Vol. 27, No. 4, 648-654, 2004.
- [4] Jeremy Rifkin. “A Economia do Hidrogênio”, M. Books, São Paulo. 2003.
- [5] WENDT, H., GÖTZ, M., LINARDI, M. Tecnologia de Células a Combustível, *Química Nova*, Vol. 23, No. 4, 538-546, 2000.
- [6] LINARDI, M. Introdução à Ciência e Tecnologia de Células a Combustível. São Paulo, SP: Artliber Editora, 2010.
- [7] NETO, A. O., FRANCO, G. E., SANTORO, T. A. B., BRANDÃO, S. R., SPINACÉ, E. V., ARICÓ, E. M., LINARDI, M. Métodos de Preparação Contendo Nanopartículas Dispersas em Carbono de alta Área Superficial para Aplicação em Células a Combustível do Tipo PEM. *Quim. Nova*, Vol. 2, No. 3, 470-476, 2002.
- [8] COSTAMAGNA, P., SRINIVASAN, S. Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000 Part I. Fundamental scientific aspects. *Journal of Power Sources*. Vol. 102, 242–252, 2000.
- [9] KERRES, J. A. Development of ionomer membranes for fuel cells. *Journal of Membrane Science*. Vol.185, 3–27, 2001.
- [10] LITSTERE, S., McLEAN, G. PEM fuel cell electrodes. *Journal of Power Sources*. Vol. 130, 61 – 76, 2004.
- [11] TICIANELLI, E. A., GONZALEZ, E. R. Eletroquímica: Princípios e Aplicações – 2. ed. São Paulo, SP: Editora da USP, 2005.
- [12] SANTOS V. P., TREMILIOSI, G. F. Correlação entre Estrutura atômica Superficial e o Processo de Adsorção – Dessorção Reversível de Hidrogênio em Eletrodos Monocristalinos Pt(111), Pt(100) e Pt(110). *Quim. Nova*, Vol. 24, No. 6, 856-863, 2001.

- [13] WATANABE, M., SATOH, Y., SHIMURA, C. Management of the Water Content in Polymer Electrolyte Membranes with Porous Fiber Wicks. *Journal Electrochem. Soc.*, Vol. 140, No. 11, 3190-3193, 1993.
- [14] MAURITZ, K. A., MOORE, R. B. State of understanding of Nafion. *Chem. Rev.*, Vol. 104, 4535-4585, 2004.
- [15] HSU, W. Y., GIERKE, T. D. Ion Clustering and Proton Transport in Nafion Membranes and Its Applications as Solid Polymer Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 130, No. 3, 533-538, 1983.
- [16] CLAVILIER, J., ALBALAT, R., GÓMEZ, R., ORTS, J. M., FELIU, J. M. Comparison of electrosorption at activated polycrystalline and Pt(531) kinked platinum electrodes: surface voltammetry and charge displacement on potentiostatic CO adsorption. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 404, 281 - 289, 1996.
- [17] JANIK, M. J., TAYLOR, C. D., NEUROCK, M. First Principles Analysis of the Electrocatalytic Oxidation of Methanol and Carbon Monoxide. *Top Catal.* Vol. 46, 306-319, 2007.
- [18] MARTINS, T. S., HEWER, T. L. R., FREIRE, R. S. Cério: Propriedades Catalíticas, Aplicações Tecnológicas e Ambientais. *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 8, 2001-2006, 2007.
- [19] GREENWOOD, N. M., EARNSHAW, A. *Chemistry of the Elements*. Pergamon Press: Great Britain, 1984.
- [20] SZABADVARY, F. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*; GSCHNEIDNER Jr., K. A., EYRING, L. Eds. Elsevier: Amsterdam, vol. 11, 1988,.
- [21] MARTINS, T. S., ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. *Química Nova*, São Paulo, Vol. 28, No. 1, 111-117, 2005.
- [22] Cerium: A guide to its role in chemical technology. Library of Congress, Catalog Card Number. 92-93444, 1995.
- [23] KOSKENMAKI, D. C., GSCHNEIDNER, K. A. Jr. *Handbook on the Physics and Chemistry of the Rare Earths*. Volume 1 – Metals. Ed. North-Holland Publishing Company, 1978.
- [24] GREENWOOD, N. N., EARNSHAW, A. *Chemistry of the Elements*. School of Chemistry, University of Leeds, U.K. Butterworth-Heinemann Publishing Ltd. Second Edition, 1997.

- [25] ROMERO, J. R., CARRIJO, R. M. C. Oxidações catalíticas e eletrocatalíticas de substratos orgânicos. O cério como oxidante. Química Nova, São Paulo, Vol. 23, No. 3, 331-337, 2000.
- [26] SKORODUMOVA, N. V., SIMAK, S. I., LUNDQVIST, B. I., ABRIKOSOV, I. A., JOHANSSON, B. Quantum Origin of the Oxygen Storage Capability of Ceria. Phys. Rev. Lett. Vol. 89, No. 16, 166-601, 2002.
- [27] PATSALAS, P., LOGOTHETIDIS S., SYGELLOU L., and KENNOU S. Structure-dependent electronic properties of nanocrystalline cerium oxide films. Phys. Rev. B 68, 035104, 2003.
- [28] TSUNEKAWA, S., SAHARA, R., KAWAZOE, Y., ISHIKAWA, K. Lattice relaxation of monosize CeO₂ nanocrystalline particles. Applied Surface Science, Vol. 152, 53–56, 1999.
- [29] SKORODUMOVA, N. V., AHUJA, R., SIMAK, S. I., ABRIKOSOV, I. A., JOHANSSON, B., LUNDQVIST, B. I. Electronic, bonding, and optical properties of CeO₂ and Ce₂O₃ from first principles. PHYSICAL REVIEW B, VOLUME, Vol. 64, 115108, 2001.
- [30] GU, D. M., CHU, Y. Y., WANG, Z. B., JIANG, Z. Z., YIN, G. P., LIU, Y. Methanol oxidation on Pt/CeO₂-C electrocatalyst prepared by microwave-assisted ethylene glycol process. Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 102, 9-18, 2011.
- [31] BERA, P., PATIL, K. C., JAYARAM, V., SUBBANNA, G. N., HEDGE, M. S. Ionic Dispersion of Pt and Pd on CeO₂ by Combustion Method: Effect of Metal–Ceria Interaction on Catalytic Activities for NO Reduction and CO and Hydrocarbon Oxidation. Journal of Catalysis, Vol. 196, 293–301, 2000.
- [32] WANG, J., XI J., BAI Y., SHEN, Y., SUN, J., CHEN, L., ZHU, W., QIU, X. Structural designing of Pt-CeO₂/CNTs for methanol electro-oxidation. Journal of Power Sources, Vol. 164, 555-560, 2007.
- [33] SANTRA, A. K., GOODMAN, D.W. Catalytic oxidation of CO by platinum group metals: from ultrahigh vacuum to elevated pressures. Electrochimica Acta, Vol. 47 3595-3609, 2002.
- [34] SHAO, Y., YIN, G., WANG, Z., GAO, Y. Proton exchange membrane fuel cell from low temperature to high temperature: Material challenges. Journal of Power Sources, Vol. 167, 235–242, 2007.

[35] ADJEMIAN, K. T., LEE, S. J., SRINIVASAN, S., BENZIGER, J., BOCRSLY, A. B. "Silicon oxide nafion composite membranes for proton-exchange membrane fuel cell operation at 80-140 C." Journal of the Electrochemical Society, Vol. 149, No. 3, A256-A261, 2002.

[36] MATOS, B. R. Preparação e caracterização de eletrólitos compósitos Nafion – TiO₂ para aplicação em células a combustível de membrana de troca protônica. IPEN/CNEN-USP. São Paulo, SP: Dissertação, 2008.

[37] MUKERJEE, S., URIAN, R. C., LEE, S. J., TICIANELLI, E. A., McBREEN, J. Electrocatalysis of CO Tolerance by Carbon-Supported PtMo Electrocatalysts in PEMFCs. J. Electrochem. Soc., Vol. 151, No. 7, A1094-A1103, 2004.

[38] LUGANA, O. H., SARRIA, F. R., CENTENO, M. A., ODRIOZOLA, J. A. Gold supported on metal-doped ceria catalysts (M = Zr, Zn and Fe) for the preferential oxidation of CO (PROX). Journal of Catalysis, Vol. 276, 360–370, 2010.

[39] PANAGIOTOPOULOU, P., PAPAVALILIOU, J., AVGOUROPOULOS, G., LOANNIDES, T., KONDARIDES, D. I. Water–gas shift activity of doped Pt/CeO₂ catalysts. Chemical Engineering Journal, Vol. 134, 16–22, 2007.

[40] PEREIRA, L. G. S., PEREIRA, M. E. e TICIANELLI, E. A. Influência de M/C (M = Mo, Cu, Fe e W) incorporado à Camada Difusora do Eletrodo de Difusão de Gás Frente à Reação de Oxidação de Hidrogênio na Presença de CO. Quim. Nova, Vol. 30, No. 7, 1644 – 1648, 2007.

[41] SPINACÉ, E. V., NETO, A. O., VASCONCELOS, T. R. R., LINARDI, M. Electro-oxidation of ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by alcohol-reduction process. Journal of Power Sources, Vol. 137, 17 – 23, 2004.

[42] CHEN, P. L., CHEN, I. W. Grain Growth in CeO₂: Dopant Effects, Defect Mechanism, and Solute Drag. Journal of the Am. Ceram. Soc., Vol. 79, No. 7, 1793-1800, 1996.

[43] ZHANG, T., HING, P., HUANG, H., KILNER, J. Sintering and grain growth of CoO-doped CeO₂ ceramics. Journal of the Euro. Ceram. Soc., Vol. 22, No. 1, 27-34, 2002.

[44] BONONS, N. Oxide-based protonic conductors: point defects and transport properties. Solid State Ionics, Vol. 135, 265-274, 2001.

[45] INABA, H., et al. Ceria-based solid electrolytes. Solid State Ionics, Vol. 83, 1-16, 1996.

- [46] KEPINSKI, L., WOLCYRZ, M., MARCHEWAKA, M. Structure evolution of nanocrystalline CeO_2 supported on silica: effect of temperature and atmosphere, *Journal of Solid State Chem.*, Vol. 168, No. 1, 110–118, 2002.
- [47] TROVARELLI, A., BOARO, M., ROCCHINI, E., LEITENBURG, C., DOLCETTI, G. Some recent developments in the characterization of ceria-based catalysts, *Journal of Alloys and Compd.*, Vol. 323–324, 584–591, 2001.
- [48] TAGO, T., TASHIRO, S., HASHIMOTO, Y., WAKABAYASHI, K., KISHIDA, M. Synthesis and optical properties of SiO_2 -coated CeO_2 nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Res.*, Vol. 5, No. 1-2, 55–60, 2003.
- [49] ZEC, S., BOSCOVIC, S., LAUDEROVIC, B., BOGDANOV, Z., POPOVIC, N. Chemical reduction of nanocrystalline CeO_2 . *Ceramics International*, Vol. 35, 195-198, 2009.
- [50] CAMPBELL, C. T. and PEDEN, C. H. F. Oxygen Vacancies and Catalysts on Ceria Surfaces. *SCIENCE*, Vol. 309, 713, 2005.
- [51] PAMQVIST, A.E.C., WIRDE, M., GELIUS, U. and MUHAMMED, M. Surfaces of Doped Nanophase Cerium Oxide Catalysts. *NanoStructured Materials*, Vol. 11, No. 8, 995–1007, 1999.
- [52] TUSI, M. M., BRANDALISE, M., CORREA, O. V., NETO, A. O., LINARDI, M., SPINACÉ, E. V. Preparation of PtRu/Carbon by Hydrothermal Carbonization Process. *Materials Research*, Vol. 10, No. 2, 171-175, 2007.
- [53] VARGAS, R. A., CHIBA, R., ANDREOLI, M., SEO, E. S. M. Síntese e Caracterização dos Pós de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. *Revista Matéria*, Vol. 12, No. 1, 8 – 21, 2007.
- [54] NETO, A. O., FARIAS, L. A., DIAS, R. R., BRANDALISE, M., LINARDI, M., SPINACÉ, E. V. Enhanced electro-oxidation of ethanol using PtSn/ CeO_2 -C electrocatalyst prepared by the alcohol-reduction process. *Electrochemistry Communications*, Vol. 10, 1315-1317, 2008.
- [55] RADMILOVIC, V., GASTEIGER, H. A., ROSS, P. N. JR. Structure and chemical composition of a supported Pt-Ru Electrocatalyst for Methanol Oxidation. *Journal of Catalysis*, Vol. 154, 98, 1995.
- [56] LOPES, P. P. e TICIANELLI, E. A. Estudo do efeito de tratamento térmico em catalisadores de PtRu/C frente à reação de oxidação de hidrogênio na presença de CO. *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 5, 1256-1260, 2007.

- [57] SCARDI, P., LEONI, M., MULLER M., DI MAGGIO, R. In situ size – strain analysis of nanocrystalline ceria growth. *Materials Science and Engineering*, Vol. A528, 77–82, 2010.
- [58] PASSOS, R. P. and TICIANELLI, E.. Effects of the Operational Conditions on the Membrane and Electrode Proprieties of a Polymer Electrolyte Fuel Cell. *Journal of Braz. Chem.Soc.*, Vol. 13, No. 4, 483-489, 2002.
- [59] SANTIAGO, E. I., BATISTA, M. S., ASSAF, E. M., and TICIANELLI, E. A. Mechanism of CO tolerance on Molybdenum-Based Electrocatalysts for PEMFC. *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 151, No. 7, A944 – A949, 2004.
- [60] PEREIRA, L. G. S., PAGANIN, V. A., TICIANELLI, E. A.. Investigation of the CO tolerance mechanism at several Pt-based bimetallic anode electrocatalysts in PEM fuel cell. *Electrochimica Acta*, Vol. 54, 1992 – 1998, 2009.
- [61] SANTIAGO, E. I., GIZ, M. J., TICIANELLI, E. A. Studies of monoxide oxidation on carbon-supported platinum-osmium electrocatalysts. *J Solid State Electrochem*, Vol. 7, 607-613, 2003.
- [62] SOUZA, R. F. B., FLAUSINO, A. E. A., RASCIO, D. C., OLIVEIRA, R. T. S., NETO, E. T. Ethanol oxidation reaction on PtCeO₂/C electrocatalysts prepared by the polymeric precursor method. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 91, 516 – 523, 2009.
- [63] VENKATARAMAN, R., KUNZ, H. R., and FENTON, J. M. Development of New CO Tolerant Ternary Anode Catalysts for Próton Exchange Membrane Fuel Cells. *Journal of The Electorchemical Society*, Vol. 150, No. 3, A278-A284, 2003.
- [64] HOU, Z., YI, B., LIN, Z.,ZHANG, H. CO tolerance of PtRu-H_xMeO₃/C (Me = W, Mo) made by composite support method. *Journal of Power Sources*, Vol. 123, 116 – 125, 2003.
- [65] CARMO, M., PAGANIN, V. A., ROSOLEN, J. M., GONZALEZ, E. R. Alternative supports for the preparation of catalysts for low-temperature fuel cells: the use of carbon nanotubes. *Journal of Power Sources*, Vol. 142, 169–176, 2005.
- [66] SALGADO, J. R. C., GONZALEZ, E. R. Correlation between catalytic activity and particle size of Pt/C prepared by different methods. *Eclética Química*, Vol. 28, No. 2, 77-85, 2003.
- [67] MAYRHOFER, K. J. J., STRMCNIK, D., BLIZANAC, B. B., STAMENKOVIC, V., ARENZ, M., MARKOVIC, N. M. Measurement of oxygen reduction activities via the rotating disc electrode method: From Pt model surfaces to carbon-supported high surface area catalysts. *Electrochimica Acta*. Vol. 53, No. 7, 3181-3188, 2008.

- [68] SANTIAGO, E. I., CÂMARA, G. A., TICIANELLI, E. A. CO tolerance on PtMo/C electrocatalysts prepared by the formic acid method. *Electrochimica Acta*, Vol. 48, 3527-3534, 2003.
- [69] JUSIS, Z.; KAISER, J.; BEHM, R. J. Electrooxidation of H₂/CO mixtures on a carbon-supported Pt catalyst – a kinetic and mechanistic study by differential electrochemical mass spectrometry. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 3, No. 21, 4650-4660, 2001.
- [70] CIAPINA, E. G. Oxidação Eletroquímica de Monóxido de carbono sobre nanopartículas de platina não suportadas e influência do suporte na atividade eletrocatalítica de eletrocatalisadores suportados. IQ-USP/SC. São Paulo (Tese), 2010.
- [71] LEE, D., HWANG, S., LEE, I. A study on composite PtRu(1:1)-PtSn(3:1) anode catalyst for PEMFC. *Journal of Power Sources*, Vol. 145, 147–153, 2005.
- [72] YU, H. B., KIM, J. H., LEE, H. I., SCIBIOH, M. A., LEE, J., HAN, J., YOON, S. P., HA, H. Y. Development of nanophase CeO₂-Pt/C cathode catalyst for direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, Vol. 140, 59–65, 2005.
- [73] WATANABE, M. In *Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology, and Applications*, Vol. 2, VIELSTICH, W., GASTEIGER, H. A. and LAMM, A. Editors, p. 408, John Wiley & Sons, Chichester, 2003.
- [74] MUKERJEE, S., URIAN, R. C. Biofunctionality on Pt Alloy Nanocluster Electrocatalysts for Enhanced Methanol Oxidation and CO Tolerance in PEM Fuel Cells: Electrochemical and IN situ Synchrotron Spectroscopy. *Electrochim. Acta*, Vol. 47, No. 19, 3219, 2002.
- [75] YU, Q., WU, X., TANG, C., QI, L., LIU, B., GAO, F., SUN, K., DONG, L., CHEN, Y. Textural, structural, and morphological characterizations and catalytic activity of nanosized CeO₂-MO_x (M = Mg²⁺, Al³⁺, Si⁴⁺) mixed oxides for CO oxidation. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 354, 341–352, 2011.
- [76] WEN, Q. Y., ZHANG, H. W., YANG, Q. H., SONG, Y. Q., XIAO, J. Q. Effects of oxygen vacancies on the room-temperature ferromagnetism of Co-doped polycrystalline CeO₂. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 321, 3110–3113, 2009.
- [77] VIDA KOVIC, T., CHRISTOV, M., SUNDMACHER, K. The use of CO stripping for in situ fuel cell catalyst characterization. *Electrochimica Acta*, Vol. 52, 5606-5613, 2007.
- [78] WANG, B., LEWIS, R. J., CORMACK, A. N. Atomistic simulation of B-type-fluorite structural relationship and B-type large defect clusters in gadolinia-doped ceria. *Solid State Ionics*, Vol. 182, 8–12, 2011.