

RAPHER DONIZETE MOREIRA SANTOS

**Otimização do desempenho de células a combustível de membranas protônicas baseadas em Aquivion® e supridas com hidrogênio na presença e ausência de CO**

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de doutor em ciências.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Edson A. Ticianelli

SÃO CARLOS

2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Assinatura: *Rapher Donizete*  
Data: 04/12/2021

### Exemplar revisado

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

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

Santos, Rapher Donizete Moreira

Otimização do desempenho de células a combustível de membranas protônicas baseadas em Aquivion® e supridas com hidrogênio na presença e ausência de CO / Rapher Donizete Moreira Santos. — São Carlos, 2021.  
95 f.

Tese (Doutorado em Físico-Química) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2021.

Orientador: Prof. Dr. Edson Antonio Ticianelli

1. Célula a combustível. 2. PEMFC. 3. Aquivion. 4. CO. I. Título.

*Sonia Alves - CRB: 4280/8*



Dedico esta tese de doutorado a minha família por me incentivar a buscar os meus sonhos e a percorrer os trajetos escolhidos, pela educação, carinho, amor e oportunidades em todos os momentos.

## AGRADECIMENTOS

- I. Ao Instituto de Química de São Carlos, pelo apoio e infraestrutura;
- II. À CAPES pelas bolsas concedidas e a extensão por conta da pandemia do COVID-19, além dos outros órgãos de fomento, FAPESP e CNPq, pela ajuda indireta na aquisição de reagentes e equipamentos;
- III. Ao Prof. Dr. Edson A. Ticianelli, pela oportunidade de conhecer e trabalhar com esse tema, por sua incrível orientação acadêmica, paciência e atenção que me fez compreender e aprender esse ramo do extenso universo da eletroquímica;
- IV. Ao Dr. Valdecir A. Paganin, por suas ajudas (que não foram poucas), opiniões, explicações, contos e risadas. Ele é a alma do laboratório, sem ele nada teria funcionado corretamente;
- V. As incríveis pessoas que entraram na minha vida no Q10 como a Jessica, Paula, Vitória (Pequena), Aline, Seiti, Martin, Thiago M., por me proporcionarem diversas risadas e ajuda tornando esse local leve e alegre;
- VI. À longa amizade de Anelise desde Cuiabá/MT, que acabamos nos reencontrando no mesmo grupo de pesquisa, que sempre acabo rindo dos seus dramas e comentários. E aos outros “cuiabanos” que estão vivendo em São Carlos;
- VII. Ao Camilo Ferri, por ter feito São Carlos tão inesquecível e estar ao meu lado por praticamente todo esse meu período na pós. Agradeço muito, muito mesmo, a ele por aguentar todas as minhas versões e espero que ainda tenhamos ainda mais momentos juntos um ajudando ao outro;
- VIII. À minha família, principalmente aos meus pais, Magna e Adalton, e a minha avó que faleceu a um tempinho, Dona Consuelo, que sempre me chamava de “Oh meu dotô Rafarafael!” que foi um grande incentivo por seguir essa trajetória;
- IX. A todos que, de alguma forma contribuíram para a minha formação pessoal e profissional.

## RESUMO

Este trabalho envolveu a investigação de células a combustível de membrana de troca de prótons (PEMFC) montadas com empacotamentos membrana&eletrodos (MEA) formados por membranas Aquivion® (Solvey - E87, E98) e eletrodos suportados em tecido de carbono e papel de carbono contendo Pt/C e PtMo/C (0,4 mg metal cm<sup>-2</sup>), com diferentes teores de ionômero de Aquivion® a camada de catalisador. As investigações foram realizadas em células unitárias operando a 85 °, 105 ° e 125 °C com MEAs (área geométrica de 5 cm<sup>2</sup>) preparados sob diferentes condições de prensagem a quente (na faixa de 160 a 220 °C). As medidas de polarização em estado estacionário e usando H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>/CO 100 ppm no ânodo e O<sub>2</sub> no cátodo, com estes gases pré-saturados por borbulhamento em água quente, mantida 5 °C para oxigênio e 10 °C para hidrogênio acima da temperatura da célula. Em todas as experiências, os gases reagentes foram mantidos sob pressão parcial de 1 bar. Medidas de voltametria cíclica foram realizadas a temperatura ambiente para todos os eletrodos. Esses experimentos foram conduzidos diretamente no *hardware* da célula a combustível, com o eletrodo de trabalho alimentado com argônio e o contra eletrodo alimentado com hidrogênio, que também foi utilizado como eletrodo de referência reversível ao hidrogênio (RHE). As observações mais relevantes do trabalho podem ser resumidas da seguinte forma: (1) melhor condição de prensagem a quente do MEA de Aquivion® em relação à sua integridade e desempenho na PEMFC foi alcançada a 200 °C; (2) há um aumento significativo do desempenho com o aumento da temperatura de trabalho da célula, tanto na ausência quanto na presença de CO; (3) desempenhos mais elevados das PEMFCs foram alcançados para os MEAs contendo cargas de ionômero na faixa de 28 a 35% em peso, considerando a massa total da camada de catalisador; (4) desempenhos semelhantes foram observados para MEAs com ionômeros de diferentes pesos moleculares nos eletrodos (720, 790, 820 e 980 g mol<sup>-1</sup>), exceto para os sistemas na maior temperatura de operação, em que o ionômero de menor peso molecular levou a uma redução na atividade; (5) devido à menor resistência eletrolítica geral, o desempenho da célula unitária resultou superior no caso do MEA com a membrana mais fina, tanto na ausência quanto na presença de CO; (6) nas diversas condições de trabalho, a tolerância do ânodo com PtMo/C à presença de CO foi superior à do Pt/C, porém inferior à do PtRu/C.

## ABSTRACT

This work involved investigations of proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) with membrane&electrodes assemblies (MEA) formed by Aquivion® membranes (Solvey - E87, E98) and electrodes supported on carbon cloth and carbon paper containing Pt/C and PtMo/C (0.4 mg metal cm<sup>-2</sup>), with different Aquivion® ionomer contents in the catalyst layer. Investigations have been carried out in single cells with MEAs (5 cm<sup>2</sup> geometric area) prepared under different hot-pressing conditions (in the range of 160 to 220 °C), by steady state polarization measurements at 85°, 105° and 125 °C and using H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>/CO 100 ppm and O<sub>2</sub> gases saturated with hot-water, maintained 5 °C for oxygen and 10 °C for hydrogen (with or without 100 ppm CO) above the cell temperature. At all experiments, either the anode and cathode reactant streams were kept at 1 bar partial pressure. Cyclic voltammetric measurements were conducted at room temperature for all electrodes. These experiments were performed directly in the fuel cell hardware, with the working electrode fed with argon and the counter electrode fed with hydrogen which was also used as a reversible reference electrode (RHE). Significant findings of the work can be summarized as follows: (1) better MEA hot-pressing condition regarding its integrity and PEMFC performance was achieved at 200 °C; (2) there is a significant increase of the performance with the increase of cell working temperature, either in the absence and in the presence of CO; (3) higher fuel cell performances were achieved for the MEAs containing ionomer loadings in the range of 28 to 35 wt.%, considering the total mass of the catalyst layers (4) similar performances were observed for MEAs with different molecular weight ionomers in the electrodes (720, 790, 820 and 980 g mol<sup>-1</sup>), except for the systems at the higher operating temperature at which the lower molecular weight ionomer led to a reduction in the MEA activity; (5) due to the smaller overall electrolytic resistance of the MEA, the single cell performance resulted superior in the case of the MEA with the thinner membrane, either in the absence and in the presence of CO; (6) under the several working conditions, the CO tolerance of the PtMo/C anode was superior to that of Pt/C, but inferior to that of PtRu/C.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Crescimento da demanda energética mundial de 2020 para 2040 em três diferentes cenários de governo na transição energética: Modern Jazz (moderado), Unfinished Symphony (consciente) e Hard Rock (omisso).....	14
Figura 2 - Representação esquemática de uma membrana de Nafion® hidratada.....	17
Figura 3 - Representação de esquemática dos componentes de uma PEMFC e processos que ocorrem através do sistema. ....	18
Figura 4 - Proporção da adsorção do CO por interação linear e <i>bridge</i> nos sítios ativos da platina em diferentes traços do contaminante: (○) 10 ppm; (□) 20 ppm; (Δ) 40 ppm; e (●) 100 ppm. ....	21
Figura 5 – Estruturas do Nafion® e Aquivion®.....	24
Figura 6 – Representação da classe de eletrocatalisadores com base em Pt para célula a combustível.....	27
Figura 7 - Curvas de polarização para células a combustível unitárias utilizando EDG de tecido preparado, Pt/C E-tek® (20% de massa de Pt, 0,4 mg <sub>Pt</sub> cm <sup>-2</sup> ), 35,5% ionômero de Aquivion® D98-25BS, membrana de Aquivion® E87-12S, operando em 85, 105 e 125 °C em H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> +CO (100 ppm)/O <sub>2</sub> para diferentes temperaturas de prensagem durante a montagem dos MEAs (125 a 220 °C).....	44
Figura 8 – Curvas de corrente-sobrepotencial ( $\eta_{CO}$ ) para células a combustível unitárias utilizando EDG de tecido preparado, Pt/C E-tek® (20% de massa de Pt, 0,4 mg <sub>Pt</sub> cm <sup>-2</sup> ), 35,5% ionômero de Aquivion® D98-25BS, membrana de Aquivion® E87-12S, operando em 85, 105 e 125 °C em H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> +CO (100 ppm)/O <sub>2</sub> de alimentação para diferentes temperaturas de prensagem durante a montagem dos MEAs (125 a 220 °C). ....	46
Figura 9 - Micrografias dos MEAs prensados a 160 (A e B) e 200 °C (C e D). Componentes do MEA: 1 - Camada difusora de tecido de carbono com 15% PTFE; 2 - Camada catalítica de Pt/C 20% de massa de Pt (E-tek®) com 35,5% ionômero de Aquivion E98-25BS; e 3 - Membrana trocadora de protons de Aquivion® (E87-12S).....	47
Figura 10 - Curvas de polarização para células a combustível unitárias utilizando EDG de tecido preparado, Pt/C E-tek® (20% de massa de Pt, 0,4 mg <sub>Pt</sub> cm <sup>-2</sup> ), 35,5% ionômero de Aquivion®, membrana de Aquivion® E87-12S, operando em 85, 105 e 125 °C em H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> +CO/O <sub>2</sub> para diferentes pesos do ionômero de Aquivion na camada catalítica (720, 790, 830 e 980 g mol <sup>-1</sup> ). ....	50
Figura 11 - Curvas de corrente-sobrepotencial ( $\eta_{CO}$ ) para células a combustível unitárias utilizando EDG de tecido preparado, Pt/C E-tek® (20% de massa de Pt, 0,4 mg <sub>Pt</sub> cm <sup>-2</sup> ), 35,5% ionômero de Aquivion®, membrana de Aquivion® E87-12S, operando em 85, 105 e 125 °C em H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> +CO/O <sub>2</sub> de alimentação para diferentes pesos do ionômero de Aquivion na camada catalítica (720, 790, 830 e 980 g mol <sup>-1</sup> ). ....	52
Figura 12 – Voltametrias cíclicas dos eletrodos dos MEAs utilizando EDG de tecido preparado, Pt/C E-tek® (20% de massa de Pt, 0,4 mg <sub>Pt</sub> cm <sup>-2</sup> ), 35,5% ionômero de Aquivion®, membrana de Aquivion® E87-12S, alimentação de H <sub>2</sub> puro e Argônio, operando em temperatura ambiente em 20 mV s <sup>-1</sup> para diferentes pesos do ionômero de Aquivion na camada catalítica (720, 790, 830 e 980 g mol <sup>-1</sup> ). ....	53
Figura 13 - Curvas de polarização para células a combustível unitárias utilizando EDG de tecido preparado, Pt/C E-tek® (20% de massa de Pt, 0,4 mg <sub>Pt</sub> cm <sup>-2</sup> ), membrana de Aquivion® E87-12S, operando em 85, 105 e 125 °C em H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> +CO/O <sub>2</sub> para diferentes cargas de massa do ionômero de Aquivion® D98-25BS na camada catalítica (20; 28; 30; 35,5; 40 %). As cargas foram iguais para ambos os eletrodos dos MEAs.....	55
Figura 14 - Curvas de polarização para células a combustível unitárias utilizando EDG de tecido preparado, Pt/C E-tek® (20% de massa de Pt, 0,4 mg <sub>Pt</sub> cm <sup>-2</sup> ), membrana de Aquivion® E87-12S, operando em 85, 105 e 125 °C em H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> +CO/O <sub>2</sub> para diferentes cargas de massa do ionômero de Aquivion® D98-25BS na camada catalítica (28% cátodo/40% ânodo e 28% ânodo/40% cátodo).....	57
Figura 15 - Curvas de corrente-sobrepotencial ( $\eta_{CO}$ ) para células a combustível unitárias utilizando EDG de tecido preparado, Pt/C E-tek® (20% de massa de Pt, 0,4 mg <sub>Pt</sub> cm <sup>-2</sup> ), membrana de Aquivion® E87-12S, operando em 85, 105 e 125 °C em H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> +CO/O <sub>2</sub> de alimentação para diferentes cargas de massa do ionômero de Aquivion® D98-25BS na camada catalítica (20; 28; 30; 35,5; 40 %). ....	59
Figura 16 - Voltametrias cíclicas dos eletrodos dos MEAs utilizando EDG de tecido preparado, Pt/C E-tek® (20% de massa de Pt, 0,4 mg <sub>Pt</sub> cm <sup>-2</sup> ), membrana de Aquivion® E87-12S, alimentação de H <sub>2</sub> puro e Argônio, operando	

em temperatura ambiente em $20 \text{ mV s}^{-1}$ para diferentes cargas de massa do ionômero de Aquivion® D98-25BS na camada catalítica (28% cátodo/40% ânodo e 28% ânodo/40% cátodo). .....	60
Figura 17 – Curvas de polarização para células a combustível unitárias utilizando EDG de tecido preparado, Pt/C E-tek® (20% de massa de Pt, $0,4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ), 28% cátodo e 40% ânodo de ionômero de Aquivion® D98-25BS, operando em 85, 105 e 125 °C em $\text{H}_2/\text{O}_2$ e $\text{H}_2+\text{CO}/\text{O}_2$ para diferentes membranas de Aquivion® (E87-12S, E87-05S, E98-05S).....	61
Figura 18 – Diagrama de Nyquist das impedâncias eletroquímicas para células a combustível unitárias utilizando EDG de tecido preparado, Pt/C E-tek® (20% de massa de Pt, $0,4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ), 28% cátodo e 40% ânodo de ionômero de Aquivion® D98-25BS, operando em temperatura ambiente em $\text{H}_2/\text{O}_2$ no ânodo e cátodo, respectivamente, para diferentes membranas de Aquivion® (E87-12S e E87-05S) em potencial de circuito aberto e em 800 mV. 62	62
Figura 19 - Curvas de polarização em função logarítmica da densidade de corrente para a célula a combustível unitária utilizando EDG de tecido preparado, Pt/C E-tek® (20% de massa de Pt, $0,4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ), 28% cátodo e 40% ânodo de ionômero de Aquivion® D98-25BS, operando em 85 °C em $\text{H}_2/\text{O}_2$ para diferentes membranas de Aquivion® (E87-12S e E87-05S). .....	64
Figura 20 – Curvas de corrente-sobrepotencial ( $\eta_{\text{CO}}$ ) para células a combustível unitárias utilizando EDG de tecido preparado, Pt/C E-tek® (20% de massa de Pt, $0,4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ), 28% cátodo e 40% ânodo de ionômero de Aquivion® D98-25BS, operando em 85, 105 e 125 °C em $\text{H}_2/\text{O}_2$ e $\text{H}_2+\text{CO}/\text{O}_2$ para diferentes membranas de Aquivion® (E87-12S, E87-05S, E98-05S). .....	65
Figura 21 - Curvas de polarização para células a combustível unitárias utilizando Pt/C E-tek® (20% de massa de Pt, $0,4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ), 28% cátodo e 40% ânodo de ionômero de Aquivion® D98-25BS, membrana de Aquivion® E87-05S, operando em 85, 105 e 125 °C em $\text{H}_2/\text{O}_2$ e $\text{H}_2+\text{CO}/\text{O}_2$ para diferentes GDLs e combinações (tecido Panex 30 e papel Toray TGP-60). .....	66
Figura 22 – Voltametrias cíclicas dos eletrodos dos MEAs utilizando Pt/C E-tek® (20% de massa de Pt, $0,4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ), 28% cátodo e 40% ânodo de ionômero de Aquivion® D98-25BS, membrana de Aquivion® E87-05S, , alimentação de $\text{H}_2$ puro e Argônio, operando em temperatura ambiente em $20 \text{ mV s}^{-1}$ para diferentes GDLs e combinações (tecido Panex 30 e papel Toray TGP-60). .....	67
Figura 23 - Curvas de corrente-sobrepotencial ( $\eta_{\text{CO}}$ ) para células a combustível unitárias utilizando Pt/C E-tek® (20% de massa de Pt, $0,4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ), 28% cátodo e 40% ânodo de ionômero de Aquivion® D98-25BS, membrana de Aquivion® E87-05S, operando em 85, 105 e 125 °C em $\text{H}_2/\text{O}_2$ e $\text{H}_2+\text{CO}/\text{O}_2$ para diferentes GDLs e combinações (tecido Panex 30 e papel Toray TGP-60). .....	69
Figura 24 – Curvas termogravimétricas dos eletrocatalisadores anódicos sintetizados pelo método do ácido fórmico (Pt/C; PtMo/C; PtRu/C; PtW/C).....	70
Figura 25 – Difratogramas de raio-X dos eletrocatalisadores anódicos sintetizados pelo método de ácido fórmico (Pt/C; PtMo/C; PtRu/C; PtW/C). .....	72
Figura 26 - a) Micrografias do TEM e b) histograma da distribuição do tamanho das partículas do eletrocatalisador anódico Pt/C sintetizado. ....	73
Figura 27 - a) Micrografias do TEM e b) histograma da distribuição do tamanho das partículas do eletrocatalisador anódico PtMo/C sintetizado. ....	73
Figura 28 - a) Micrografias do TEM e b) histograma da distribuição do tamanho das partículas do eletrocatalisador anódico PtRu/C sintetizado. ....	74
Figura 29 - a) Micrografia do TEM e b) histograma da distribuição do tamanho das partículas do eletrocatalisador anódico PtW/C sintetizado. ....	74
Figura 30 – Curvas de polarização para células a combustível unitárias utilizando EDG de tecido preparado, Pt/C E-tek® (20% de massa de Pt, $0,4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ) no cátodo, 28% cátodo e 40% ânodo de ionômero de Aquivion® D98-25BS, membrana de Aquivion® E87-05S, operando em 85, 105 e 125 °C em $\text{H}_2/\text{O}_2$ e $\text{H}_2+\text{CO}/\text{O}_2$ para diferentes eletrocatalisadores anódicos sintetizados (Pt/C, PtMo/C, PtRu/C e PtW/C). .....	76
Figura 31 - Curvas de corrente-sobrepotencial ( $\eta_{\text{CO}}$ ) para células a combustível unitárias utilizando EDG de tecido preparado, Pt/C E-tek® (20% de massa de Pt, $0,4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ) no cátodo, 28% cátodo e 40% ânodo de ionômero de	

Aquivion® D98-25BS, membrana de Aquivion® E87-05S, operando em 85, 105 e 125 °C em H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> +CO/O <sub>2</sub> para diferentes eletrocatalisadores anódicos sintetizados (Pt/C, PtMo/C, PtRu/C e PtW/C).....	78
Figura 32 - Voltametrias cíclicas dos eletrodos dos MEAs utilizando EDG de tecido preparado, Pt/C E-tek® (20% de massa de Pt, 0,4 mg <sub>Pt</sub> cm <sup>-2</sup> ) no cátodo, 28% cátodo e 40% ânodo de ionômero de Aquivion® D98-25S, , alimentação de H <sub>2</sub> puro e Argônio, operando em temperatura ambiente em 20 mV s <sup>-1</sup> para diferentes eletrocatalisadores anódicos sintetizados (Pt/C, PtMo/C, PtRu/C e PtW/C). .....	79
Figura 33 - Diagramas de Nyquist das impedâncias eletroquímicas para células a combustível unitárias utilizando EDG de tecido preparado, Pt/C E-tek® (20% de massa de Pt, 0,4 mg <sub>Pt</sub> cm <sup>-2</sup> ) no cátodo, 28% cátodo e 40% ânodo de ionômero de Aquivion® D98-25S, membrana de Aquivion® E87-05S, operando em temperatura ambiente em H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> no ânodo e cátodo, respectivamente, para diferentes eletrocatalisadores anódicos sintetizados (Pt/C, PtMo/C, PtRu/C e PtW/C) em potencial de circuito aberto e em 800 mV. ....	80
Figura 34 - Curvas de polarização para células a combustível unitárias utilizando EDG de tecido preparado, Pt/C E-tek® (20% de massa de Pt, 0,4 mg <sub>Pt</sub> cm <sup>-2</sup> ) no cátodo, 28% cátodo e 40% ânodo de ionômero operando em 85, 105 e 125 °C em H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> +CO/O <sub>2</sub> para diferentes eletrocatalisadores anódicos (Pt/C E-tek® e PtRu/C) no Aquivion® (ionômero D98-25BS e membrana E87-05S) e Nafion® (ionômero D520 e membrana 212). .....	82
Figura 35 - Curvas de corrente-sobrepotencial ( $\eta_{CO}$ ) para células a combustível unitárias utilizando EDG de tecido preparado, Pt/C E-tek® (20% de massa de Pt, 0,4 mg <sub>Pt</sub> cm <sup>-2</sup> ) no cátodo, 28% cátodo e 40% ânodo de ionômero operando em 85, 105 e 125 °C em H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> +CO/O <sub>2</sub> para diferentes eletrocatalisadores anódicos (Pt/C E-tek® e PtRu/C) no Aquivion® (ionômero D98-25BS e membrana E87-05S) e Nafion® (ionômero D520 e membrana 212). .....	84

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores das temperaturas de operação e dos umidificadores dos gases correlacionado com as pressões parciais dos mesmos. ....	40
Tabela 2 - Componentes utilizados neste trabalho para a confecção do MEA de Aquivion® em cada etapa. ....	43
Tabela 3 – Área eletroquimicamente ativa do catalisador de Pt no ânodo determinada pelas voltametrias cíclicas utilizando EDG de tecido preparado, Pt/C E-tek® (20% de massa de Pt, $0,4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ), 35,5% ionômero de Aquivion®, membrana de Aquivion® E87-12S, operando em 85, 105 e 125 °C em $\text{H}_2/\text{O}_2$ e $\text{H}_2+\text{CO}/\text{O}_2$ de alimentação para diferentes pesos do ionômero de Aquivion na camada catalítica (720, 790, 830 e $980 \text{ g mol}^{-1}$ ). ....	53
Tabela 4 – Composição, parâmetro de rede, tamanho de cristalito e partícula média dos eletrocatalisadores anódicos sintetizados pelo método do ácido fórmico (Pt/C; PtMo/C; PtRu/C; PtW/C) e Pt/C E-Tek comercial...	71

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	13
1.1.	Célula a combustível .....	15
1.2.	Célula a combustível do membrana trocadora de prótons (PEMFC) .....	16
1.2.1.	Altas temperaturas em células a combustível .....	23
1.2.2.	Eletrocatalisadores tolerantes ao CO .....	27
2	OBJETIVOS.....	33
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	34
3.1.	Ionômeros trocadores de prótons (Aquivion® e Nafion®).....	34
3.2.	Síntese de nanoeletrocatalisadores pelo método do ácido fórmico.....	35
3.2.1.	Caracterização dos nanoeletrocatalisadores .....	36
3.2.1.1.	Análise termogravimétrica (TGA).....	36
3.2.1.2.	Difratometria de raio X (DRX).....	36
3.2.1.3.	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	37
3.2.1.4.	Energia dispersiva de raio X (EDX).....	37
3.3.	Eletrodos de difusão gasosa e preparação da camada catalítica .....	37
3.4.	Montagem do MEA e da célula a combustível .....	38
3.4.1.	Estudos eletroquímicos em células unitárias.....	39
3.4.2.	Caracterização física do MEA .....	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
4.1.	Temperatura de montagem do MEA .....	43
4.2.	Natureza do ionômero (Peso molecular).....	48
4.3.	Quantidade de carga do ionômero na camada catalítica.....	54
4.4.	Membranas de Aquivion® .....	60
4.5.	Camada difusora de gás do MEA de Aquivion® .....	65

4.6. Eletrocatalisadores anódicos sintetizados pelo método do ácido fórmico.....	69
4.7. Aquivion® vs. Nafion® .....	81
5 CONCLUSÃO.....	85
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	87

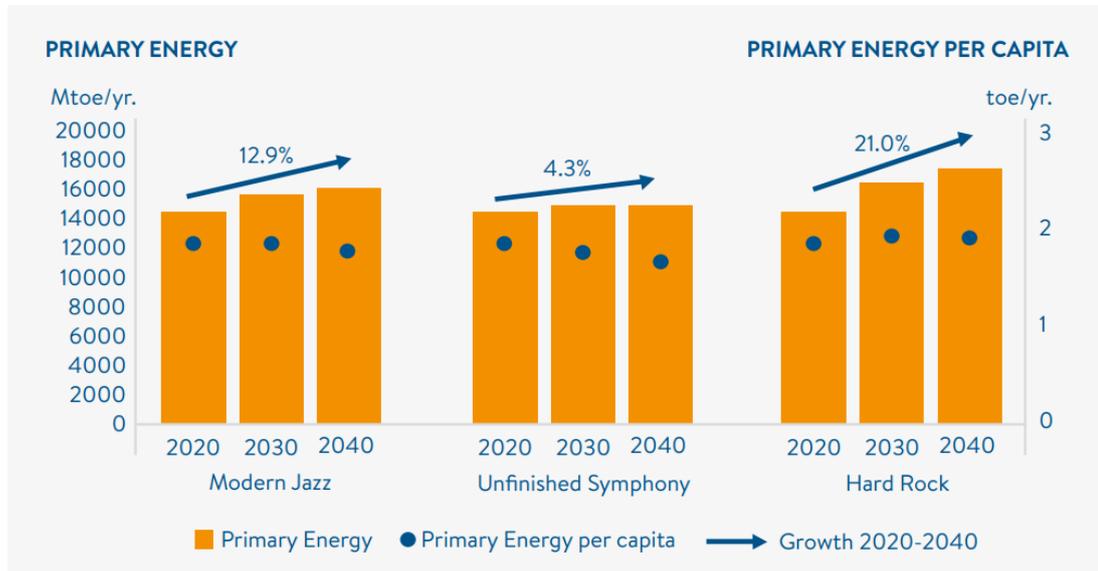
## 1 INTRODUÇÃO

Desde o período da Revolução Industrial, o mundo tem-se desenvolvido rapidamente, exigindo de uma grande demanda energética, que é fortemente sustentada pelo uso de combustíveis fósseis. De acordo com o relatório da *International Energy Agency* (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA), 2020), nos últimos 47 anos o total mundial de consumo de energia passou de 5.519 Mtoe para 14.282 Mtoe (Mtoe, do inglês, millions of tonnels of oil equivalent), sendo este crescimento equivalente 2,6 vezes, mantendo-se o petróleo como principal fonte primária de energia.

Segundo *World Energy Council* (WORLD ENERGY COUNCIL (WEC), 2019), o crescimento na demanda energética de 2020 para 2040, de acordo com os seus especialistas, será na faixa de 4 a 21% dependendo de qual cenário da transição energética que os governos mundiais tomarão, conforme demonstrado na Figura 1. Três cenários foram traçados para os próximos anos, o primeiro chamado *Modern Jazz* (moderado), está associado com o mundo digital liderado pelo mercado tendo assim um crescimento econômico mais rápido, porém desigual. O segundo, *Unfinished Symphony* (consciente), com o mundo mantendo políticas e planejamentos a longo prazo enfrentando desafios conectados, e por último cenário, *Hard Rock* (omisso), um mundo segmentado mantendo políticas próprias com menor crescimento e pouca cooperação global.

A demanda no consumo de energia ao longo dos anos foi incentivada pelo crescimento de três setores principais sendo eles: a atividade industrial, de transporte e da energia elétrica. Entre estes três pontos elencados, o setor de transporte teve maior custo energético global (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA), 2020; WORLD ENERGY COUNCIL (WEC), 2019) e terá maior crescimento nos próximos 20 anos, podendo chegar a 28,1% (WORLD ENERGY COUNCIL (WEC), 2019) em razão da locomoção global de mercadorias e de pessoas, e é ainda o que apresenta maior desafio de mudança.

Figura 1 – Crescimento da demanda energética mundial de 2020 para 2040 em três diferentes cenários de governo na transição energética: Modern Jazz (moderado), Unfinished Symphony (consciente) e Hard Rock (omisso).



Fonte - World Energy Council (WEC). World Energy Scenarios 2019. WEC Publ. (2019)

Sabe-se que a utilização de combustíveis fósseis como principal fonte primária de energia é danosa ao planeta devido ao impacto ambiental e principalmente relacionado à emissão de gases do efeito estufa (BARNWAL; SHARMA, 2005). A taxa de crescimento da emissão global dos gases de efeito estufa nos últimos anos foi em torno de 1,5% por ano, deste total cerca de 72% são de origem fóssil. Em 2018, este crescimento alcançou a taxa de 2%, equivalendo a 51,8 giga toneladas de CO<sub>2</sub>; realizando um comparativo com os anos de 1990 e 2000 houve um aumento de cerca de 57% e 43%, respectivamente, de emissão na atmosfera (OLIVIER; PETERS, 2020).

Após a crise do petróleo em meados de 1970, vem sendo muito discutido e investigado na academia, governos, ONGs e indústrias, alternativas de fontes energia para redução do uso de combustíveis fósseis, já que este é um recurso limitado, poluidor e impacta fortemente na economia mundial. Com esta preocupação foi possível encontrar uma grande variedade de fontes de energia renovável disponíveis, como a solar, eólica, geotérmica, hidroelétrica, biomassa e oceânicas para a geração de energia (PADILHA et al., 2009). Porém para alcançar a eficiência máxima destas fontes necessita-se de uma mistura de muitas tecnologias diferentes para se cobrir todos os setores (REN21, 2017). Neste cenário, a célula a combustível

é uma tecnologia em ascensão e vem ganhando importância no setor energético por ser sustentável e inovadora.

### 1.1. Célula a combustível

As células a combustível são, em princípio, pilhas conversoras diretas de energia química em energia elétrica e térmica, a principal diferença está na alimentação dos reagentes que é realizada de forma externa (LINARDI, 2010). Estes dispositivos mostram-se como uma das alternativas mais promissoras para atender a demanda energética, principalmente por gerar produto não poluente ao final do processo, a água, e por operar com boa eficiência na conversão de energia perto de 45% sem ciclo combinado de aproveitamento térmico; em sistemas com cogeração térmica pode alcançar 55 a 65% (BASU, 2007). Já os motores a combustão interna apresentam eficiências na ordem de 25% (BASU, 2007) e liberam produtos tóxicos como CO<sub>2</sub>, CO, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> (PEIGHAMBARDUST; ROWSHANZAMIR; AMJADI, 2010; VILLULLAS; TICIANELLI; GONZÁLEZ, 2002) e dentre outros, provenientes da reação de combustão de completa ou incompleta dos combustíveis mais comumente empregados (gasolina, óleo diesel, biodiesel e outros). Esta alta eficiência das células a combustível em relação aos motores a combustão é dependente da natureza do combustível e do comburente - convencionalmente hidrogênio e oxigênio, respectivamente - e dos componentes utilizados em sua tecnologia (BASU, 2007; VALDÉS-LÓPEZ et al., 2020; VINODH; SANGEETHA, 2012).

Neste contexto, a célula a combustível tem-se tornado uma realidade como fonte de energia elétrica em muitas áreas de utilização, como: (i) na geração estacionária de indústrias, comércio e até mesmo residenciais; (ii) na área automotiva, servindo de fonte geradora ou cogeneradora nos meios de transporte como em caminhões, ônibus e automóveis; e (iii) na alimentação de acumuladores de energias presentes em equipamentos eletrônicos. Nestas aplicações, as células necessitam ser associadas em módulos, com intuito de fornecer a potência demandada, podendo alcançar a ordem de megawatts, como no caso de geração estacionária, similarmente ao que ocorre com as usinas termoelétricas, por exemplo.

Atualmente há vários tipos de células a combustível desenvolvidas que atende cada setor de utilização, estas são classificadas por diversos critérios, sendo o mais comum dada em função do eletrólito utilizado. Desta forma há cinco principais tipos de células: a célula a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC, do inglês *Proton Exchange*

*Membrane Fuel Cell*); a de carbonato fundido (MCFC, do inglês *Molten Carbonate Fuel Cell*); a alcalina (AFC, do inglês *Alkaline Fuel Cell*); a de ácido fosfórico (PAFC, do inglês *Phosphoric Acid Fuel Cell*); e a de óxido sólido (SOFC, de inglês *Solid Oxide Fuel Cell*) (LINARDI, 2010).

Entre as mencionadas, a célula a combustível de membrana trocadora de prótons - PEMFC, em particular, recebe muita atenção por conta alta densidade de energia, rápida inicialização em temperaturas baixas (inferiores a 90°C) e ótimo tempo de resposta. Devido a estes pontos, elas são aplicadas frequentemente no setor automotivo, também podendo ser utilizadas em dispositivos portáteis e aplicações estacionárias (VALDÉS-LÓPEZ et al., 2020; VINODH; SANGEETHA, 2012). Contudo, há muitos desafios a serem superados como o desempenho, durabilidade e custo para o maior uso desta tecnologia atualmente.

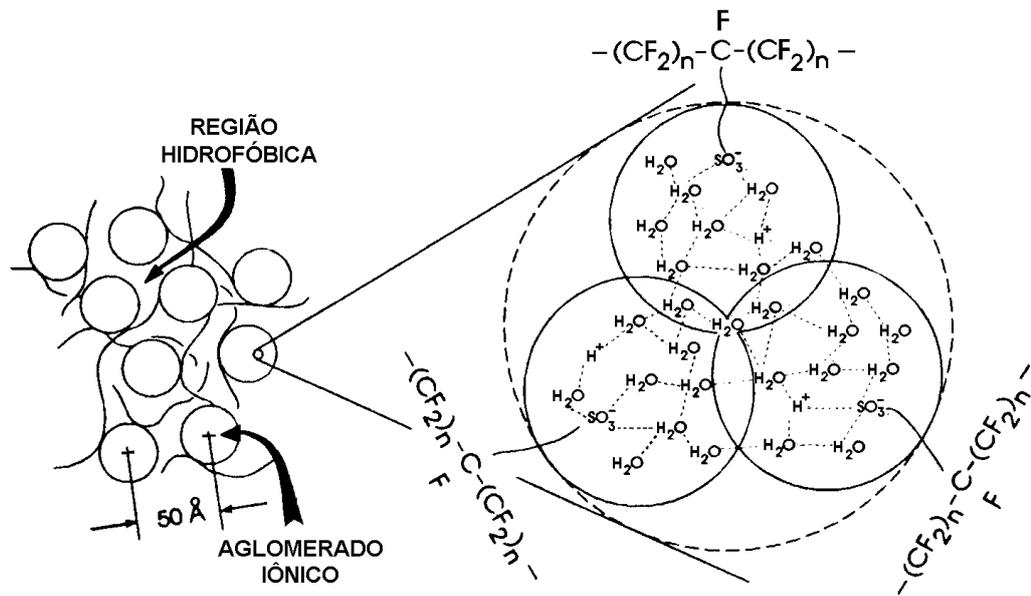
Em síntese, as células a combustível situam-se na fronteira entre o campo dos protótipos e da inovação, logo fica clara a necessidade de pesquisas nesta área, particularmente em trabalhos na academia e no desenvolvimento com foco em reduzir, ou mesmo remover os obstáculos que entavam a ampla comercialização deste produto.

## 1.2. Célula a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC)

Como comentado, a célula a combustível de membrana trocadora de prótons, é uma tecnologia promissora devido à produção de alta densidade de energia em baixas temperaturas e pela ótima resposta operacional. Outra vantagem é inexistência de reagentes livres e corrosivos, favorecendo a durabilidade de seus componentes em relação aos outros tipos de células a combustível.

A principal característica estrutural das PEMFCs é a utilização da membrana trocadora de prótons sendo o cerne desta tecnologia. Convencionalmente usa-se polímeros de ácido sulfônicos perfluorados (PFSA, do inglês *Perfluorinated Sulfonic-Acid*) devido a alta capacidade de condutividade iônica do seu grupo-terminal (-SO<sub>3</sub>F) e boa estabilidade química-mecânica do seu esqueleto flúor-carbono (KUSOGLU; WEBER, 2017). Os grupos sulfônicos estão ligados covalentemente na cadeia polimérica próximos da cadeia hidrofóbica, e isto causa a agregação de pares iônicos formando domínios denominados de aglomerados iônicos. Cadeias de politetrafluoretileno próximas aos aglomerados aumentam a complexidade dessa morfologia.

Figura 2 - Representação esquemática de uma membrana de Nafion® hidratada.



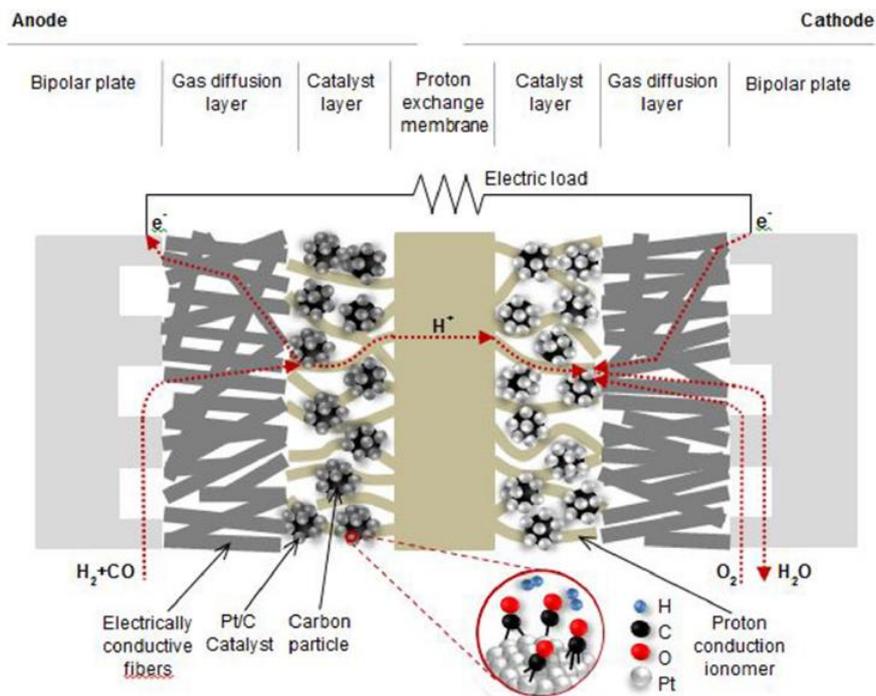
Fonte – Sena, D. R. Desenvolvimento de Modelos Teóricos para Células a Combustível de Eletrólito Polimérico. 2002. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. (2002).(SENA, 2002)

Verifica-se que os aglomerados iônicos são interconectados por canais estreitos que determinam as propriedades de transporte de íons e água, conforme mostrado na Figura 2. O diâmetro dos aglomerados é cerca de 4 nm e a largura de 1 nm. Parte da água contida dentro da membrana está associada com os grupos sulfônicos, outra interage com a matriz polimérica, e outra forma os aglomerados aquosos.

Conforme mostrado na Figura 3, durante o funcionamento da célula PEM, os prótons que são produzidos pela reação anódica, migram através do eletrólito em direção ao cátodo, promovendo assim o transporte da corrente elétrica. Esta migração provoca o arraste de moléculas de água para o cátodo, sendo esse processo denominado de efeito eletro-osmótico (SANTAMARIA et al., 2015; SENA et al., 1999). O transporte de água provoca o estabelecimento de um gradiente de concentração de água ao longo da espessura da membrana, havendo então uma resposta contrária onde a água é arrastada de volta ao ânodo através de um mecanismo de convecção e/ou difusão. O gradiente é ainda mais significativo quando a umidificação dos gases reagentes é deficitária, ou para as membranas mais espessas porque o fluxo líquido da retro-difusão depende da magnitude do caminho a ser percorrido.

A quantificação da extensão destes fenômenos de transporte é bastante complexa devido aos inúmeros parâmetros envolvidos como coeficiente de arraste eletro-osmótico, coeficientes de difusão da água na fase gasosa e na membrana, conteúdo de água na membrana, a solubilidade dos gases envolvidos, a pressão de vapor, a porosidade dos eletrodos, e da pressão e temperatura de trabalho, etc.

Figura 3 - Representação de esquemática dos componentes de uma PEMFC e processos que ocorrem através do sistema.



Fonte - Valdés-López, V. F., Mason, T., Shearing, P. R. & Brett, D. J. L. Carbon monoxide poisoning and mitigation strategies for polymer electrolyte membrane fuel cells – A review. *Prog. Energy Combust. Sci.* 79, (2020).

Pesquisas já realizadas evidenciam que para uma vasta extensão de densidade de corrente até um limite próximo a  $1,0 \text{ A cm}^{-2}$ , a água produzida no cátodo em combinação com o efeito de retro-difusão são suficientes para satisfazer as exigências de umidificação da membrana, assim mantendo constante a sua resistência ao transporte eletrolítico (SENA et al., 1999). No entanto, este estudo tem também mostrado que em maiores densidades de corrente, pode haver uma progressiva diminuição da concentração de água na região anódica, e assim o fenômeno eletro-osmótico pode levar a um aumento da resistência da membrana com o aumento da densidade de corrente, pois torna-se cada vez mais intenso.

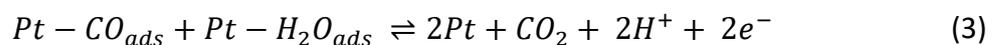
O principal representante deste grupo de polímeros é o Nafion<sup>®</sup>, que foi desenvolvido pela Dupont Co. desde anos 1970 (KUSOGLU; WEBER, 2017; PEIGHAMBARDUST; ROWSHANZAMIR; AMJADI, 2010; WANG et al., 2011). Mesmo depois de décadas de sua criação ainda é o principal polímero utilizado nas membranas trocadoras de prótons em células deste tipo. Outro aspecto importante da membrana é a sua atuação como uma barreira física no cruzamento dos gases H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, evitando a sua combustão direta não desejada e a perda de eficiência do sistema.

Além da membrana, há outros componentes presentes vitais na célula a combustível, os eletrodos. Os eletrodos, também conhecidos como eletrodos de difusão de gás (GDE, do inglês *Gas Diffusion Electrode*), apresentam alta porosidade e significativa área catalítica superficial, sendo formados pela junção sobreposta do catalisador em substrato de carbono poroso (camada difusora). As camadas difusoras mais comuns utilizadas são de tecido ou papel de carbono, sendo esta responsável por quatro funções básicas no sistema: (i) suporte mecânico do eletrodo; (ii) distribuição dos reagentes; (iii) remoção do produto gerado, em outras palavras remoção do excesso de água produzida; e (iv) conexão elétrica da camada catalítica ao circuito elétrico externo. O catalisador presente na camada catalítica, promove a reação eletroquímica, sendo as nanopartículas de Platina ancorada em carbono (Pt/C) as mais utilizadas. Unindo estes três componentes citados temos o conjunto membrana-eletrodo (MEA, do inglês *Membrane Electrode Assembly*) que é o centro eletroquímico da célula a combustível do tipo PEMFC, conforme mostrado na Figura 3Figura 2.

Nas células do tipo PEMFC, conforme foi mencionado anteriormente, existem algumas barreiras a serem superadas para o uso em larga escala. Por mais que essa tecnologia seja eficiente ainda é sensível a alguns efeitos, resultando na redução em seu desempenho. Para condições ideais o potencial da célula a combustível é de 1,23 V, porém em sistemas nas condições operacionais típicas, utilizando os gases puros H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (combustível e comburente, respectivamente) e a platina como eletrocatalisador, há perda no potencial de até 300 a 400 mV (SRINIVASAN, 2006) acarretando a redução de cerca de 40% na sua eficiência. A natureza desta queda é causada pela lenta cinética de reação de redução do oxigênio (RRO) (TICIANELLI; GONZALEZ, 1989; VILLULLAS; TICIANELLI; GONZÁLEZ, 2002; WENDT; GÖTZ; LINARDI, 2000), porém, pode-se tornar muito mais acentuado quando há impurezas no hidrogênio suprido ao sistema.

Atualmente cerca de 48% da produção mundial de hidrogênio provém da reforma a vapor do metano de gás natural ou de outros hidrocarbonetos, este processo possui alta conversão e baixo custo. Porém esse gás produzido não pode ser utilizado diretamente para as PEMFCs sendo necessário de realizar múltiplos processos de purificação. O produto da reforma após o primeiro processo de purificação tem a seguinte composição: 40 a 70% H<sub>2</sub>, 15 a 25% CO<sub>2</sub>, 1 a 2% CO e pouquíssimas quantidades de compostos nitrogenados e de enxofre (VALDÉS-LÓPEZ et al., 2020). As células a combustível com Pt/C como catalisador apresentam baixa tolerância ao CO (níveis de ppm) em condições padrões que afeta de maneira notável o seu desempenho (LINARDI, 2010; RALPH; HOGARTH, 2002; ZAMEL; LI, 2011).

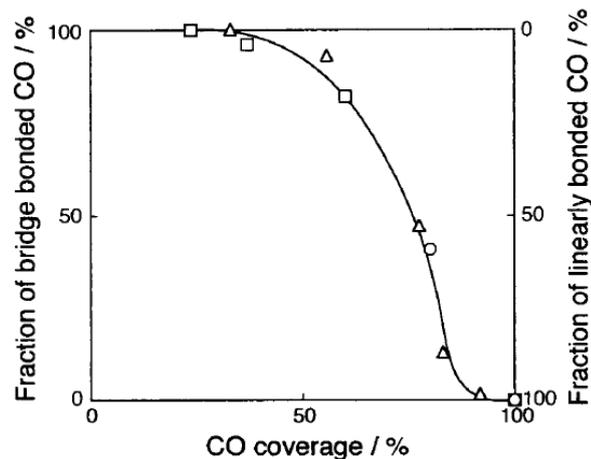
As moléculas de CO prejudicam drasticamente o desempenho do sistema, por adsorver com mais facilidade que o hidrogênio nos sítios ativos da Pt sob condições normais de operação no ânodo (ADAMS et al., 2005; FRANCO, 2017). Então, a superfície para a reação de oxidação de hidrogênio (ROH, do inglês, hydrogen oxidation reaction) é reduzida e dependente do grau de recobrimento da superfície por CO adsorvido e/ou re-adsorvido (Equações 1 e 2) e da remoção deste por oxidação (Equação 3) na face do catalisador; estes processos competem entre si dependendo da condição de trabalho (BELLOWS; MARUCCHI-SOOS; BUCKLEY, 1996; GILMAN, 1964; STONEHART; ROSS, 1975; ZAMEL; LI, 2011).



Existem diferentes maneiras da adsorção do contaminante CO na superfície da platina: linear ou *on-top bonding*, é a interação de uma ligação  $\sigma$  e uma ligação  $\pi$  *brigde*, em que o contato se faz pela ligação em dois sítios do catalisador; e *hollow*, neste último ocorre a interação em três átomos do metal (IGARASHI; FUJINO; WATANABE, 1995; RUSH; REIMER; CAIRNS, 2001; YE et al., 2009). A preferência de adsorção do CO nos sítios ativos está relacionada a estrutura da superfície do eletrocatalisador (YE et al., 2009) e da cobertura total do contaminante, conforme ilustra a Figura 4. Igarashi, Fujino e Watanabe, identificaram em seus estudos que menos de 50% da superfície coberta pelo CO as interações dominantes são

do tipo *bridge*; as do tipo linear predominam com alto grau de superfície coberta por esta molécula, sendo este comportamento similar para todas as concentrações de CO trabalhadas (IGARASHI; FUJINO; WATANABE, 1995).

Figura 4 - Proporção da adsorção do CO por interação linear e *bridge* nos sítios ativos da platina em diferentes traços do contaminante: (○) 10 ppm; (□) 20 ppm; (Δ) 40 ppm; e (●) 100 ppm.



Fonte - Igarashi, H., Fujino, T. & Watanabe, M. Hydrogen electro-oxidation on platinum catalysts in the presence of trace carbon monoxide. *J. Electroanal. Chem.* 391, 119–123 (1995).

Inúmeros estudos foram publicados investigando os efeitos do contaminante CO em relação à concentração (GOTTESFELD; PAFFORD, 1988; OETJEN et al., 1996; SCHMIDT et al., 1994), tempo de exposição (ANGELO et al., 2008; GOTTESFELD; PAFFORD, 1988; OETJEN et al., 1996; PARRY et al., 2011; PROFATILOVA; JACQUES; ESCRIBANO, 2018; SCHMIDT et al., 1994), temperatura (DHAR et al., 1986; DIVISEK et al., 1998; ZAMEL; LI, 2008), pressão/taxa de fluxo dos gases (DÍAZ et al., 2015; IORO; YASUDA; MIYAZAKI, 2002; JIANG; KUNZ; FENTON, 2005; MURTHY et al., 2003; QI; HE; KAUFMAN, 2001, 2002; ZAMEL; LI, 2008), entre outros parâmetros de operação da célula a combustível. Nos estudos relacionados a concentração do CO acima mencionados, Igarashi et al verificaram que altos teores de CO (100 ppm ou acima) fazem com que a eficiência da célula caia em torno de 60% operando a 80 °C comparado com H<sub>2</sub> puro; outro ponto identificado neste estudo foi a presença de duas inclinações nas curvas de polarização (IGARASHI; FUJINO; WATANABE, 1995). A primeira delas é observada em baixas densidade de corrente e decorre do efeito da adsorção do CO que bloqueia a oxidação do H<sub>2</sub> no ânodo; a segunda inclinação situa-se em altas densidades de

corrente onde o CO adsorvido é oxidado para CO<sub>2</sub> e a taxa de reação de adsorção e oxidação hidrogênio aumenta (OETJEN et al., 1996; SANTIAGO; CAMARA; TICIANELLI, 2003). Além disso, observou-se também uma grande deterioração do desempenho do sistema exatamente no eletrocatalisador de platina, sob o efeito de altas concentrações do CO, em conjunto com o alto tempo de exposição (GOTTESFELD; PAFFORD, 1988; OETJEN et al., 1996; SCHMIDT et al., 1994). Em baixas concentrações do contaminante, o sistema é menos prejudicado, porém leva mais tempo para atingir o estado estacionário (ZAMEL; LI, 2008).

O período de exposição e o contato recorrente da célula a combustível com CO acomete gravemente somente o seu desempenho como também a durabilidade. O contaminante ocasiona perdas significativas nas áreas ativas do ânodo em suas primeiras exposições e logo em seguida afeta também o cátodo (ANGELO et al., 2008; PROFATILOVA; JACQUES; ESCRIBANO, 2018). Além disso, há um aumento relevante no cruzamento de H<sub>2</sub> no sistema, intensificando a degradação do MEA (ANGELO et al., 2008).

A temperatura de operação afeta fortemente o efeito de envenenamento do CO. Em baixas temperaturas há o favorecimento da adsorção do contaminante que leva ao impedimento da reação de oxidação do hidrogênio no eletrocatalisador (DHAR et al., 1986). Já para altas temperaturas esse fenômeno é minimizado, resultando em menor queda do potencial em direção ao valor estacionário (ZAMEL; LI, 2008), porém na proporção de 1 : 1 do CO para H<sub>2</sub> (DHAR et al., 1986) o efeito do contaminante é ainda muito expressivo.

Outro importante parâmetro de operação é o efeito da pressão/taxa de fluxo do gás alimentado no sistema. O aumento da pressão no ânodo amplifica o desempenho da célula a combustível consequentemente eleva um pouco a densidade de corrente no estado estacionário pela maior disponibilidade de H<sub>2</sub> no meio, porém não resulta em muito melhor desempenho geral. A adsorção do CO na Pt não é favorecida com o aumento da pressão devido a maior disponibilidade do contaminante, há o efeito reverso como já foi citado anteriormente. (ZAMEL; LI, 2008). A mudança na pressão do cátodo também altera a resposta no desempenho da PEMFC dependendo da espessura do eletrólito sólido (membrana). A pressão de O<sub>2</sub> influencia diretamente no sobrepotencial do ânodo em sistemas com Nafion 115 (espessura ≈ 120 μm), quando aumenta a sua pressão o sobrepotencial de CO decresce. Essa resposta é justificada pela difusão do O<sub>2</sub> através da membrana trocadora de prótons para o ânodo, contribuindo para oxidação do CO para CO<sub>2</sub>. Em MEA com Nafion 117 (espessura ≈

180  $\mu\text{m}$ ), esta influência se dá em baixas taxas de fluxo, mas em sobrepotenciais acima de 0,5 V não há uma significativa diferença nas diferentes pressões aplicadas no cátodo (ZHANG; THAMPAN; DATTA, 2002).

Como visto, o CO é danoso para células a combustível comprometendo o seu desempenho e durabilidade. Há uma crescente busca no desenvolvimento e otimizações para melhorar a tolerância deste contaminante nas PEMFCs, estes podem ser divididos em três grupos: (i) pré-tratamento do gás de reforma; (ii) tecnologias de remoção de CO “a bordo” (on-board removal of CO); e (iii) técnicas de operação *in situ* (VALDÉS-LÓPEZ et al., 2020). Dependendo do caminho para atenuar o envenenamento necessitará na criação de novos materiais, modificação dos parâmetros de operação ou até mesmo a modificação do MEA.

Há diversas estratégias de operação para minimizar a interferência do CO nas células a combustível. As estratégias que entram neste grupo são: o aumento nas condições de temperatura de operação; o uso de eletrocatalisadores tolerantes ao contaminante; reconfiguração do ânodo; técnica pulsante; potencial oscilatório; entre outras. Entre as citadas, duas terão destaque neste trabalho: aumento da temperatura de operação e o uso de eletrocatalisadores tolerantes ao CO.

### 1.2.1. Altas temperaturas em células a combustível

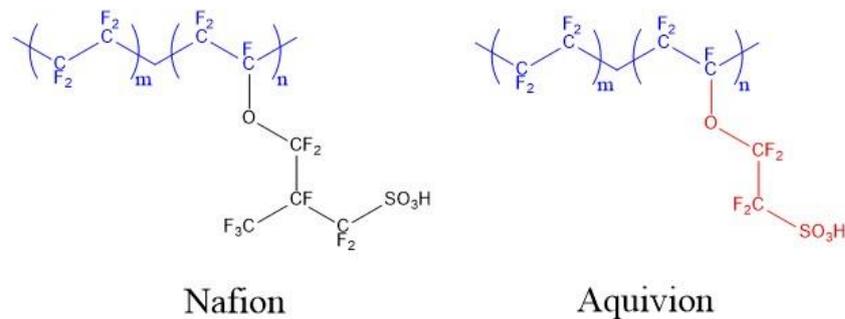
Como já mencionado, a extensão da adsorção do CO é dependente da temperatura. Em altas temperatura a adsorção de  $\text{H}_2$  é favorecida, pois há uma diminuição do recobrimento do CO na superfície do catalisador o que favorece a ocorrência da reação de oxidação do  $\text{H}_2$ . Porém, em condições muito elevadas de temperatura aparece um problema de gestão da água no MEA que pode levar ao ressecamento da membrana. Esta desidratação no MEA prejudica o desempenho da célula a combustível (AUTHAYANUN; IM-ORB; ARPORNWICHANOP, 2015; DAS; REIS; BERRY, 2009).

Uma alternativa para se trabalhar em altas temperaturas para minimizar o envenenamento de CO é a utilização e desenvolvimento de novas membranas poliméricas ou similares que suportam operar em altas temperaturas. Na literatura, existem alguns exemplos de membranas utilizadas nestas condições tais como as membranas polimérica ácido-base,

compósitos inorgânicos-orgânicos (AUTHAYANUN; IM-ORB; ARPORNWICHANOP, 2015) e PFSA com cadeias carbônicas menores como o Aquivion®.

O Aquivion® é um polímero perfluorado de cadeia lateral curta (SSC – Short-side-chain), com ausências do grupo éter fluorado e dois grupos  $-CF_2$  na cadeia lateral em relação a estrutura do Nafion®, Figura 5. O surgimento deste polímero foi em meados dos anos de 1980 pela Dow Chemical, porém a produção em larga escala e a venda é realizada pela Solvay Specialty Polymers. Antigamente era conhecido como íon Hyflon® e a partir de 2009 passou a ser chamado como Aquivion® (JONES, 2015).

Figura 5 – Estruturas do Nafion® e Aquivion®.



Fonte – Jones, D. Perfluorosulfonic Acid Membranes For Fuel Cell and Electrolyser Applications. *Mater. Matters* 10, 88-93 (2015).

Por conta da diferença na composição e estrutura, o Aquivion® se sobressai em algumas propriedades específicas em relação ao Nafion®. Uma delas é a alta temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) por conta da curta cadeia lateral do polímero ( $T_g = 110\text{ }^\circ\text{C}$  para o Nafion enquanto para o Aquivion é  $T_g = 165\text{ }^\circ\text{C}$ ) podendo operar em altas temperaturas ( $T > 100\text{ }^\circ\text{C}$ ) em células a combustível (TANT et al., 1989). Esta propriedade reflete macroscopicamente no aumento e melhora da capacidade calorífica, coeficiente de expansão térmica e na característica viscoelástica do material. Um aspecto importante relacionando ao  $T_g$  é que o Aquivion® apresenta maior cristalinidade em relação ao Nafion® que na realidade é amorfo a temperatura ambiente.

A condutividade protônica é outra propriedade específica diferenciada entre esses polímeros; ela torna-se mais alta quando a umidade relativa do sistema abaixa, um exemplo disso é o Aquivion® de peso  $700\text{ g mol}^{-1}$ , na temperatura de  $80$  a  $110\text{ }^\circ\text{C}$  com umidade acima

de 60%, que apresenta condutividade entre  $100 \text{ mS cm}^{-1}$ ; na mesma condição de temperatura com umidade em torno de 25% a condutividade é superior a  $200 \text{ mS cm}^{-1}$ . O aumento da condutividade protônica também está relacionada ao encurtamento da cadeia lateral; pelo fato deste polímero apresentar menor peso molecular que o Nafion<sup>®</sup> existe maiores quantidades de grupos sulfônicos em sua composição, aumentando assim a mobilidade protônica, o fenômeno de permeação e o grau de hidratação do ionômero no meio (JONES, 2015).

Nos últimos 20 anos, vem crescendo a quantidade de trabalhos publicados estudando as propriedades do Aquivion<sup>®</sup> e desempenho deste em células a combustível em diferentes situações de operação (GARSANY et al., 2018; GHIELMI et al., 2005; GIANCOLA et al., 2019; MORAWIETZ et al., 2018; MUGTASIMOVA et al., 2018; PARK et al., 2015; PETROV; MURIN, 2019; SAFRONOVA; OSIPOV; YAROSLAVTSEV, 2018; SHAHGALDI; ALAEFOUR; LI, 2018). Alguns trabalhos serão relatados a seguir.

Morawietz e colaboradores, realizaram estudo da influência da água e temperatura no comportamento do inchaço do ionômero na camada catalítica e das membranas em células a combustível para Aquivion<sup>®</sup> e Nafion<sup>®</sup> pela técnica de microscopia de força atômica. Em sua investigação identificaram que há um distanciamento aproximado de  $3 \mu\text{m}$  entre a membrana e o eletrodo, que pode afetar dois fatores: o transporte de água e a condutividade do MEA. Na membrana de Aquivion<sup>®</sup> derivada de dispersão alcoólica obteve uma camada de água de 30 a 50 nm e para a derivada a base de água foi 11 nm. Para membranas de fase lamelar, independente do PFSA, a espessura da camada da água foi 0,8 nm e com o aumento da umidade e ciclos de temperatura a espessura aumentava linearmente em múltiplos de 0,8 nm (MORAWIETZ et al., 2018).

Estudo teórico realizado por DFT por Petrov e Murin, relata que para o meio solvatado a diferença da carga do grupo sulfônico é insignificante entre o Nafion<sup>®</sup> e Aquivion<sup>®</sup> e a carga do grupo  $-\text{SO}_3\text{H}$  não está ligada ao comprimento da cadeia do polímero, mas sim ao ambiente químico em que se encontra. Eles também calcularam a mobilidade protônica em baixa umidade e identificaram por meio dos cálculos que no Aquivion<sup>®</sup>, ela é maior que no Nafion<sup>®</sup> (PETROV; MURIN, 2019).

Giancola et al. prepararam membranas de nanocompósitos de Aquivion® com diferentes pesos moleculares reforçadas com polisulfonas obtidas por "electrospinning" para aplicação na eletrólise da água. Comparando as membranas com e sem PSU, verificaram que houve efeitos significativos na incorporação do compósito como a redução do *cross-over* do H<sub>2</sub> e do inchaço por absorção de água pelas membranas, a adição do PSU melhorou a resistência mecânica especialmente para baixos pesos moleculares do Aquivion® (GIANCOLA et al., 2019).

O efeito da incorporação do Aquivion® na camada catalítica das PEMFCs foi estudado por Garsany et al usando diversas técnicas como curvas de polarização, voltametria cíclica, ganho de voltagem por O<sub>2</sub> para demonstrar a resistência do transporte de massa de O<sub>2</sub>, medidas de corrente limite e de espectroscopia de impedância eletroquímica. Por meio das análises conduzidas com estas técnicas, os autores constataram que o Aquivion® melhora a resposta na curva de polarização, a capacidade de troca iônica e aumenta a microporosidade da camada catalítica. Ocorre também uma diminuição da voltagem de O<sub>2</sub>, ou seja, a diminuição da resistência no transporte de massa do O<sub>2</sub> no cátodo, além da queda de outras resistências de polarização relacionadas ao transporte de H<sup>+</sup> (em 61%) nos MEAs produzidos. Os autores concluíram que o uso de Aquivion® contribui significativamente para melhora do desempenho da célula a combustível em comparação ao Nafion® devido ao ionômero ser estável e bem balanceado em altas densidades de corrente no transporte dos reagentes durante a operação (GARSANY et al., 2018).

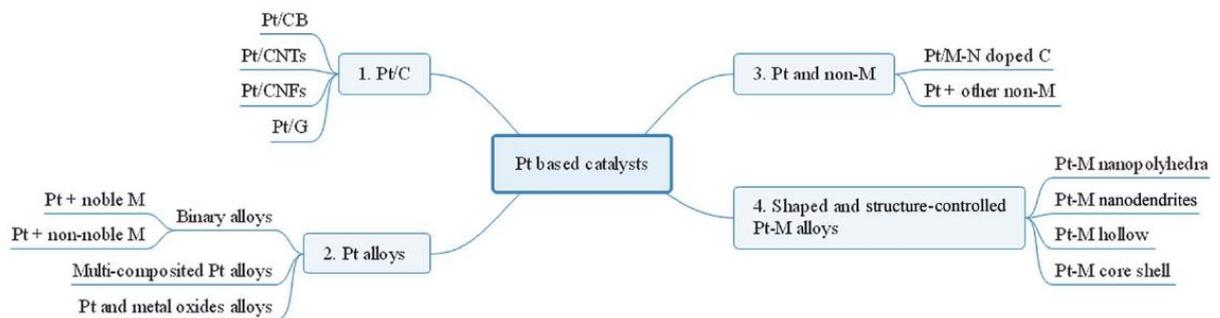
Mugtasimova et al. fabricou membranas de Aquivion® por *casting* e investigou a influência da temperatura de recozimento nas propriedades mecânicas, condutividade protônica e na capacidade calorífica do polímero. Em seu estudo determinaram que o limite elástico está na intersecção da deformação elástica e plástica do material sendo 20 MPa para temperatura de recozimento a 150 °C. A resistência mecânica e a condutividade protônica alcançaram os valores máximos na temperatura de 170 °C sendo de aproximadamente 20 MPa e 160 mS cm<sup>-1</sup>, respectivamente. A condutividade foi 1,5 vezes superior que o Nafion®, porém o desempenho do MEA de Aquivion foi menor. E por fim, conseguiram determinar que a transição vítrea do material preparado por *casting* ficou na faixa de 165 a 175 °C (MUGTASIMOVA et al., 2018).

### 1.2.2. Eletrocatalisadores tolerantes ao CO

Outra forma de promover maior tolerância ao CO é o desenvolvimento de eletrocatalisadores tolerantes aos contaminantes. Estes devem apresentar alta atividade para a ROH e baixo sobrepotencial na presença do contaminante. Para se alcançar essas duas características é necessário aumentar a oxidação do CO e reduzir a capacidade de adsorção deste (LOPES; FREITAS; TICIANELLI, 2010). Uma variedade de eletrocatalisadores baseados em Pt vem sendo estudadas nos últimos anos com intuito de melhorar a atividade catalítica e a estabilidade. Ren et al. dividiu em 4 grandes grupos de catalisadores: i) Pt monometálica; ii) Ligas de Pt; iii) Pt e não-metal; e iv) Controle de forma e estrutura da liga Pt-Metal (REN et al., 2020), Figura 6.

Neste trabalho iremos abordar os eletrocatalisadores de ligas de Pt, especificamente dos bimetálicos (PtM/C). Com a presença de um segundo metal, nobre ou não-nobre, pode-se aumentar consideravelmente a dessorção do contaminante ou auxiliar na oxidação deste adsorbato, assim liberando os sítios ativos e conseqüentemente favorecendo a cinética da ROH. Outra vantagem do uso de ligas de platina é a redução da carga de platina nesta tecnologia.

Figura 6 – Representação da classe de eletrocatalisadores com base em Pt para célula a combustível.



Fonte - Ren, X. et al. Current progress of Pt and Pt-based electrocatalysts used for fuel cells. *Sustain. Energy Fuels* 4, 15–30 (2020).

Diversos metais como Mo, Nb, Ta, Sn, Co, Ni, Fe, Cr, Ti, Mn, V, Zr, Os, Rh, Ru, Pd, W, Se, Au, entre outros (CHENG et al., 2007; LIMA et al., 2010; LOPES; FREITAS; TICIANELLI, 2010; NEPEL et al., 2013; PEREIRA; PAGANIN; TICIANELLI, 2009; REN et al., 2020), têm sido

incorporados à Pt e estudados quanto a capacidade de aumentar a tolerância ao CO do ânodo das células a combustível. Entre os citados, os eletrocatalisadores bimetálicos que apresentaram melhor resposta ao contaminante CO são aqueles que contêm Ru, W, Sn e Mo (LIMA et al., 2010; LOPES; FREITAS; TICIANELLI, 2010; NEPEL et al., 2013; PEREIRA; PAGANIN; TICIANELLI, 2009), os quais causam diferentes efeitos ou mecanismos dependendo do metal, já bem estabelecidos na literatura e que serão brevemente descritos a seguir.

#### I. Efeito eletrônico

Ao adicionar um metal em liga com a Pt ocorre a modificação da interação do CO em sua superfície em razão da mudança da estrutura da banda 5d que diminui a disponibilidade dos elétrons nos níveis mais energéticos; assim a retrodoação de elétrons da Pt para o CO torna-se mais fraca, reduzindo a força de interação de adsorção da Pt com o contaminante. Isto resulta em maior taxa de reação de oxidação de H<sub>2</sub> nos sítios ativos da platina por haver menor recobrimento do CO em sua superfície (RALPH; HOGARTH, 2002).

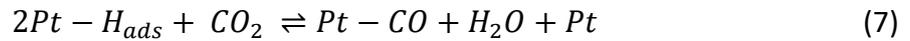
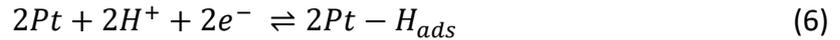
#### II. Reação de Water Gas Shift (WGS)

A Reação de Water Gas Shift promove a reação de oxidação do CO a CO<sub>2</sub> quando atende dois requisitos essenciais: quando há a presença de água no meio e um catalisador apropriado. Essa reação é exotérmica e assim favorecida em baixas temperaturas, fazendo com que o CO reaja com a H<sub>2</sub>O para formar CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>:



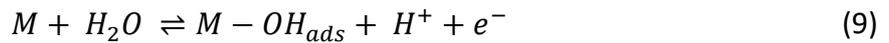
Dependendo da condição pode ocorrer a reação reversa, que pode promover aumento da contaminação do sistema por meio do CO<sub>2</sub> reduzido a CO; essa reação é chamada de Reversal Water Gas Shift (RWGS). Ela já foi identificada em condições com temperaturas elevadas de operação contendo CO<sub>2</sub> com eletrocatalisadores contendo Mo e Ru, como também em Pt (RUSSELL et al., 2007).





### III. Mecanismo bifuncional

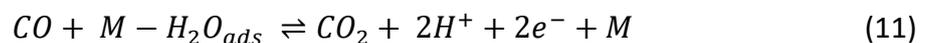
O mecanismo bifuncional relaciona-se à reação de oxidação do CO por meio de um mecanismo do tipo Langmuir-Hinshelwood no qual participam os dois elementos da liga metálica. Para ocorrer este necessita da presença do CO adsorvido na Pt e de espécies oxí-hidróxi adsorvidas na superfície do segundo metal (RALPH; HOGARTH, 2002), conforme representado nas Equações 8, 9 e 10.



Paganin verificou que o potencial de formação das espécies oxigenadas para oxidar o CO a CO<sub>2</sub> em platina pura era muito superior em relação ao eletrocatalisador de PtMo/C, sendo estes aproximadamente em 0,8 e 0,2 V, respectivamente, em temperatura ambiente (PAGANIN, 1997).

### IV. Mecanismo Eley-Rideal

Este mecanismo é similar ao mecanismo bifuncional, porém envolve apenas a adsorção de uma espécie reagente na superfície do eletrocatalisador (KUIPERS et al., 1991), ou seja, a molécula de água para a promoção da oxidação do CO a CO<sub>2</sub>, Equação 11 (PEREIRA; PAGANIN; TICIANELLI, 2009).



Como já relatado, o uso do segundo metal em conjunto da platina aumenta a atividade catalítica global, favorecendo assim a tolerância ao contaminante no ânodo da célula a combustível. Santiago et al. estudou a atividade de PtMo/C preparado pelo método de ácido fórmico na presença de CO. Através desse método de síntese, os autores conseguiram partículas do eletrocatalisador menores que a média, em torno de 30 Å, sendo este altamente reproduzível. Identificaram que este eletrocatalisador apresenta alta tolerância ao CO, tendo apenas 100 mV de sobrepotencial em  $1,0 \text{ A cm}^{-2}$ . Além disso foi realizada uma comparação da resposta da curva de polarização de Pt/C, PtMo/C e PtRu/C em termos do sobrepotencial do eletrodo de hidrogênio com a presença de CO. Para a Pt/C, foram observadas as três regiões nas curvas de Tafel: a primeira é a região de reação cinética rápida de oxidação do hidrogênio por conta dos sítios ativos livres, que embora em pouca quantidade, são suficientes para providenciar eficientemente a corrente de oxidação de  $\text{H}_2$ ; a segunda região se manifesta em sobrepotencial intermediário, em que a reação de adsorção do  $\text{H}_2$  torna-se determinante da velocidade e a corrente medida é originária das vacâncias da camada de CO adsorvido na Pt; e por fim, a terceira região, há um significativo aumento da corrente em função do início do processo de oxidação do CO adsorvido da superfície da Pt e em conjunto com a reação de oxidação do hidrogênio devido a alta densidade de corrente. No caso do PtRu/C, o gráfico de Tafel é similar ao da platina pura, porém as correntes tornam-se mais altas na região intermediária de potencial devido a criação de sítios livres da Pt por dessorção do CO causado por efeito eletrônico do Ru sobre a Pt. O perfil de Tafel para a célula com do PtMo/C, não exibe essas características devido ao efeito da WGS (SANTIAGO; CAMARA; TICIANELLI, 2003).

Em outro trabalho de Santiago et al., estudou-se a tolerância ao CO com eletrocatalisadores contendo Ru em sua composição. Inicialmente os autores trabalharam com dois eletrodos contendo Ru (Ru/C e PtRu/C) submetidos a dois tipos de tratamentos térmicos: i) em atmosfera de  $\text{H}_2$  em temperatura de  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  por 3 h e em atmosfera contendo vapor de  $\text{H}_2\text{O}$  a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h. Assim, a variável acrescentada no estudo foi o acréscimo da presença de  $\text{RuO}_x\text{H}_y/\text{C}$  nos catalisadores anódicos. Verificou-se que o sobrepotencial de CO para PtRu/C após o tratamento em ambiente contendo  $\text{H}_2$  foi de 100 mV a  $1 \text{ A cm}^{-2}$  na temperatura de  $85 \text{ }^\circ\text{C}$ , em comparação ao eletrocatalisador comercial que resultou em 270 mV nas mesmas condições. Esse baixo valor do sobrepotencial foi atribuído à homogeneidade de distribuição das partículas ou ao efeito eletrônico na Pt devido a interação

Pt-Ru. A combinação PtRu/C-RuO<sub>x</sub>H<sub>y</sub>/C, levou a uma acentuação da oxidação do CO em comparação aos componentes individuais, obtendo-se um sobrepotencial de CO de 65 mV a 1 A cm<sup>-2</sup> a 85 °C (SANTIAGO et al., 2005).

Santos et al. estudaram a modificação da síntese de catalisadores PtRu/C pelo método de ácido fórmico aumentando do pH da solução de síntese pela formação do formiato, além de submeterem o produto da síntese a tratamento térmico. Estes materiais foram caracterizados física e eletroquimicamente para as reações de oxidação de hidrogênio e de monóxido de carbono separadamente. Esse método de síntese permitiu a obtenção de maiores quantidades de Ru no catalisador de PtRu/C, em comparação ao método tradicional em que conseguia obter somente 25% de Ru. Quando realizado o tratamento térmico, verificou-se que o tamanho da partícula aumentou em relação ao não tratado, sendo esse aumento induzido pela sinterização e coalescência das partículas. Por DRX identificou-se a presença de Ru hexagonal, porém não se descartou a presença de óxidos por eles serem amorfos. Através da voltametria cíclica foi possível observar que catalisadores com alto grau de Ru suprime a região de hidrogênio sobre Pt, devido a alta densidade de corrente gerada pelo Ru nesta região de potenciais, que é muito maior que a da Pt. Pela voltametria de varredura linear verificaram o perfil da oxidação do CO a CO<sub>2</sub> ocorre em menores potenciais em relação a Pt pura, pois espécies oxigenadas são geradas no Ru em menores potenciais, seguindo assim o mecanismo bifuncional. Para os ensaios com eletrodo rotatório chegaram as seguintes conclusões: i) em baixos potenciais, a corrente é controlada pelo sobrepotencial de ativação; ii) a corrente limite aumenta com a velocidade de rotação; iii) o filme de Nafion<sup>®</sup> no catalisador não interfere com o processo de difusão; iv) o mecanismo de reação de oxidação do H<sub>2</sub> é reversível e direto, enquanto para CO é irreversível devido aos altos valores de Tafel (DOS SANTOS; COLMATI; GONZALEZ, 2006).

Pereira et al. avaliaram a tolerância de CO por eletrocatalisadores de Pt/C, PtRu/C, PtFe/C, PtMo/C e PtW/C em células unitárias de tipo PEMFC acoplada ao espectrômetro de massa online (EMS, do inglês electrochemical mass spectrometry). Os resultados obtidos mostraram que o desempenho das células utilizando os eletrocatalisadores bimetálicos foram melhores que Pt/C. Entre estes, PtRu/C apresentou maior tolerância ao CO com queda de sobrepotencial de 110 mV a 1 A cm<sup>-2</sup>. Por meio das espectrometrias de massa e de absorção de raio-X foi possível determinar que os principais mecanismos para a oxidação do CO são os

mecanismos de water gas shift (WGS) e o bifuncional. Entretanto para PtFe/C, houve uma melhora na tolerância devido somente ao efeito eletrônico (PEREIRA; PAGANIN; TICIANELLI, 2009).

Nepel et al. realizaram estudo da tolerância ao CO de células a combustível com Pt/C e PtMo/C no ânodo operando em altas temperaturas (70 a 105 °C). Identificaram no geral que as curvas de polarização com H<sub>2</sub> puro são melhores para a Pt pura em relação ao eletrocatalisador bimetálico contendo Mo, porém fica claro que o envenenamento por CO é menor para PtMo/C. O mecanismo de tolerância proposto foi o de WGS, que permitiu atingir sobrepotencial de CO em torno de 200 mV na densidade de corrente de 1,0 A cm<sup>-2</sup> e na temperatura de 105 °C. Após alguns dias de operação da célula a combustível verificou-se a queda de potencial para o MEA com Mo, no entanto, o perfil mantinha-se o mesmo. Por meio das medidas de voltametria cíclica, foi possível determinar que o fator responsável por esta queda no desempenho, é o cruzamento de espécies de Mo contido no ânodo em direção ao cátodo. Com isso, concluíram que o cátodo estava sendo envenenado e a resistência da membrana tinha aumentado, ambos por consequência da presença do metal adicional (NEPEL et al., 2013).

Hassan et al. investigaram a tolerância ao CO do eletrocatalisador anódico de Pt-W/C na PEMFC em duas temperaturas de operação, 85 e 105 °C. Uma melhora na atividade da oxidação de H<sub>2</sub> foi verificada para PtW/C em comparação ao Pt/C. O catalisador investigado apresentou ótima tolerância ao CO sendo identificado nas curvas de polarização e nos experimentos de *stripping* de CO. A melhora na tolerância foi atribuída ao efeito eletrônico do W sobre a Pt, alterando e diminuindo a disponibilidade dos elétrons na banda 5d e assim reduzindo a interação do contaminante na superfície da platina. Outro ponto identificado pelos autores foi em relação ao desempenho da célula a combustível contendo o eletrocatalisador anódico de W após diversos ciclos de potencial aplicado que decresceu ao longo dos ensaios de estabilidade do material, essa queda foi atribuída a dissolução do metal que foi confirmado com voltametria cíclica do cátodo (HASSAN; PAGANIN; TICIANELLI, 2016).

## 2 OBJETIVOS

Conforme apontado anteriormente, as células a combustível do tipo PEMFC apresentam alguns obstáculos a serem superados que tange aos fenômenos físico-químicos que afetam o seu desempenho, incluindo gerenciamento de água, adsorção de contaminantes e envenenamento dos catalisadores. Em razão disso, há uma necessidade de maiores estudos para contornar estas problemáticas.

Neste sentido, o objetivo principal deste trabalho foi investigar os efeitos e propriedades do Aquivion como ionômero principal sobre ao desempenho dos MEAs em células PEMFC, quando operadas com e sem a presença do contaminante CO. As variáveis consideradas foram relacionadas com a condição de preparação e a natureza dos componentes dos MEAs, a saber: temperatura de prensagem a quente, peso molecular e carga de ionômero (Aquivion® e Nafion®) na camada catalítica dos eletrodos, peso molecular e espessura da membrana trocadora de prótons, composição da camada difusora de gás dos eletrodos e uso de eletrocatalisadores anódicos formados por PtMo/C, PtW/C e PtRu/C.

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental utilizado para a investigação e otimização das células a combustível de membrana trocadora de prótons está descrito a seguir, detalhando o pré-tratamento das membranas de Aquivion<sup>®</sup>, preparação dos eletrodos de difusão de gás (EDG), as sínteses dos eletrocatalisadores, o sistema de célula unitária com a estação de testes e os ensaios eletroquímicos realizados em nosso laboratório. Vale ressaltar que o grupo de eletroquímica do IQSC-USP possui uma vasta experiência em pesquisa de eletrocatalisadores na presença de CO em células a combustível do tipo PEMFC (com membrana de Nafion) o qual auxiliou no estudo de cada etapa do desenvolvimento deste trabalho (CAMARA et al., 2002; FREITAS; LOPES; TICIANELLI, 2010; GARCIA; PAGANIN; TICIANELLI, 2008; HASSAN; PAGANIN; TICIANELLI, 2016; IEZZI et al., 2018; LOPES et al., 2013; LOPES; TICIANELLI, 2010; LOPES; TICIANELLI; VARELA, 2011; LOPES, 2013; MOTA et al., 2010; NEPEL et al., 2013; OLIVEIRA NETO et al., 2002; PAGANIN et al., 1997; PAGANIN; TICIANELLI; GONZALEZ, 1996; PEREIRA, 2009; PEREIRA; PAGANIN; TICIANELLI, 2009; SANTIAGO; GIZ; TICIANELLI, 2003; SANTIAGO et al., 2004; SANTIAGO; CAMARA; TICIANELLI, 2003; SANTIAGO; TICIANELLI, 2005) .

#### 3.1. Ionômeros trocadores de prótons (Aquivion<sup>®</sup> e Nafion<sup>®</sup>)

Para o transporte de prótons entre o ânodo e cátodo foram utilizados ionômeros de Aquivion<sup>®</sup> e Nafion<sup>®</sup> (para fins de comparação) nas membranas e nas camadas catalíticas. Três membranas comerciais de Aquivion<sup>®</sup> (Solvay) com diferentes pesos moleculares (870 e 980 g mol<sup>-1</sup>) e espessuras (50 e 120 µm) foram usadas durante os experimentos, sendo elas: E87-05S, E87-12S e E98-05S. As membranas foram previamente tratadas em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> a 80 °C durante 1 h, logo em seguida foram lavadas três vezes e acondicionadas em recipientes com água purificada Milli-Q até o momento de seu uso. Membrana comercial de Nafion<sup>®</sup> 212 (Dupont) de peso molecular de 1100 g mol<sup>-1</sup> também foi utilizado nos experimentos e seguindo o mesmo procedimento de tratamento do Aquivion<sup>®</sup>

Foram utilizadas quatro dispersões comerciais de ionômeros de Aquivion<sup>®</sup> (Solvay): D72-25BS, D79-25BS, D83-24BS e D98-25BS, que possuem diferentes pesos moleculares de 720, 790, 830 e 980 g mol<sup>-1</sup>, respectivamente. Dispersão comercial de Nafion<sup>®</sup> D520 com peso molecular 1000 g mol<sup>-1</sup>, também foi utilizada. Soluções aquosas contendo 5% em massa do

ionômero foram preparadas das dispersões mães e armazenadas para futuras utilizações nas camadas catalíticas.

### 3.2. Síntese de nanoelectrocatalisadores pelo método do ácido fórmico

Os electrocatalisadores contendo como base principal nanopartículas de Pt, isoladas ou com adição de um segundo metal, em carbono de elevada área superficial foram sintetizados pelo método de redução por ácido fórmico (PEREZ et al., 1997; PINHEIRO et al., 2003a). Neste trabalho foram preparados electrocatalisadores de Pt/C, PtMo/C, PtRu/C e PtW/C com 20% em massa de carga de metal com proporção molar de 1 : 1, quando há o segundo metal. A escolha do segundo metal foi a contribuição para uma maior tolerância ao CO durante a oxidação de H<sub>2</sub> em relação ao catalisador Pt/C e mecanismos particulares entre si. O método de síntese pelo ácido fórmico foi escolhido devido ao preparo de materiais nanoparticulados com tamanhos abaixo de 5 nm, boa dispersão e baixa geração de resíduo de síntese (CALDERÓN et al., 2015). Além dos sintetizados, foi utilizado um electrocatalisador comercial de Pt/C (20% Pt em massa, E-tek<sup>®</sup>) como comparativo e para todos os eletrodos catódicos.

A síntese consiste de maneira geral na adição de substrato de carbono em pó de carbono (Vulcan<sup>®</sup> XC-72C, Cabot<sup>®</sup>), previamente tratado a 850°C por 5 h em argônio, em solução de ácido fórmico 2 mol L<sup>-1</sup> na proporção de 160 mg : 25 mL, respectivamente. A suspensão foi ultrassonicada por 15 minutos e logo em seguida, foi mantida em um banho de água termostaticada a 80 °C; foram então adicionados lentamente os precursores metálicos: o ácido hexacloroplatínico (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.4H<sub>2</sub>O), molibdato de amônio ((NH<sub>4</sub>)Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O), cloreto de rutênio III (RuCl<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O) e cloreto de tungstênio VI (WCl<sub>6</sub>), nas suas proporções apropriadas para cada electrocatalisador de interesse, mantendo-se em agitação magnética na temperatura mencionada por 1 hora. Após o tempo do processo de redução, realizou-se o teste com iodeto de potássio para verificar se a reação tinha ocorrido, este detecta a presença de íons Pt em solução. Com a suspensão resfriada, filtrou-se e lavou-se o sólido com bastante água purificada Milli-Q. O sólido resultante foi seco em forno a 100 °C por 2 horas e armazenado.

Para as sínteses do PtMo/C, PtRu/C e PtW/C, observou-se leves alterações durante o desenvolvimento do processo. Sabe-se que precursor de molibdênio não reduz totalmente para sua forma metálica durante a redução e lixivia quando está sendo lavado após a filtração

(HASSAN; PAGANIN; TICIANELLI, 2016). Isto leva a adicionar um excesso de precursor durante a síntese, sendo este de aproximadamente 50% a mais. O mesmo ocorre com o tungstênio, porém de forma branda, foi colocado um adicional do precursor em torno de 25% em relação ao calculado. Para o eletrocatalisador contendo rutênio, houve alteração do pH de síntese para pH = 12 (CALDERÓN et al., 2015) usando-se solução NaOH para favorecer a redução deste metal no meio de formiato de sódio.

### 3.2.1. Caracterização dos nanoeletrocatalisadores

A caracterização físico-química é tão importante quanto a análise das propriedades catalíticas. A correlação da composição química e estrutura cristalina com a atividade catalítica auxilia na compreensão dos efeitos e direciona para a melhor aplicação do eletrocatalisador. Por isso, algumas técnicas são necessárias como análise térmica e energia de dispersão de raio X para a determinação da composição química; difração de raio X e microscopia eletrônica de transmissão para determinação de tamanho médio dos cristalitos e partículas, respectivamente. A seguir serão descritos os parâmetros utilizados e método de obtenção de dados para cada técnica usada neste trabalho.

#### 3.2.1.1. Análise termogravimétrica (TGA)

Os ensaios de perda de massa em função da temperatura dos electrocatalisadores foram realizados em um Analisador Termogravimétrico Q500 da Universal Instruments. As medidas ocorreram na temperatura ambiente até 1.000 °C com a taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> sob o fluxo de ar atmosférico, para determinação do peso total dos metais dos eletrocatalisadores sintetizados e comercial.

#### 3.2.1.2. Difratometria de raio X (DRX)

As difratometrias de raios X foram efetuados pelo método de pó em um equipamento da marca Rigaku Rotaflex®, modelo Ru200B. As medidas foram realizadas em um intervalo de 2θ entre 10 ° a 100 ° com velocidade de varredura de 2 ° min<sup>-1</sup>, o comprimento de onda de radiação incidente foi de 1,5416 Å, correspondente à banda KαCu de um feixe monocromático. O objetivo do experimento foi a determinação do parâmetro de rede  $a$  da

estrutura cristalográfica CFC atribuída da Pt e para a estimativa do tamanho médio dos cristalitos.

#### 3.2.1.3. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

As micrografias do TEM (do inglês *Transmission Electron Microscopy*) foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do IQSC-USP, pelo equipamento da marca JEOL, modelo JEM-2100-JEOL Lab<sub>6</sub> operando com uma tensão de 200 KV. As amostras foram dispersas em álcool isopropílico, ultrassonicadas por 10 minutos e depositadas em grades de cobre (EMS, 400 mesh). Os dados de tamanho de partículas foram dispostos em histograma de distribuição utilizando o método de imagem por contraste atômico em diferentes ampliações e áreas para minimizar erros relacionados à baixa amostragem, o software utilizado para esse método foi *ImageJ*.

#### 3.2.1.4. Energia dispersiva de raio X (EDX)

A técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raio X (EDX) foi empregada para a obtenção da proporção metal/metal quanto a fração atômica nos eletrocatalisadores bimetálicos sintetizados. O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura da marca Leo, modelo 440 com microanalisador de raio x do modelo *Link Analytical QX200* tendo SiLi como detector e usando um feixe de elétrons com 20 kV de energia para identificação de elementos químicos presentes nas amostras. A análise foi efetuada em diferentes regiões para verificar a homogeneidade da amostra e os resultados serão expressos como uma média dos valores obtidos.

### 3.3. Eletrodos de difusão gasosa e preparação da camada catalítica

Os eletrodos de difusão gasosa são formados por duas camadas justapostas, uma camada catalítica e uma camada difusora. A camada difusora é produzida em nosso laboratório e consiste em um tecido de carbono (Panex 30, Zoltek<sup>®</sup>) contendo 85% de pó de carbono (Vulcan<sup>®</sup> XC-72C, Cabot<sup>®</sup>) e suspensão de 15% de politetrafluoretileno (PTFE – Teflon T-30, Dupont<sup>®</sup>) (PAGANIN et al., 1997; PAGANIN; TICIANELLI; GONZALEZ, 1996). A camada difusora utiliza quantidades suficientes para conter 3mg cm<sup>-2</sup> da mistura do carbono e PTFE que é depositada sobre o tecido de carbono. Inicialmente foi preparada uma pasta do pó de

carbono com 1 mL água e isopropílico; após esse procedimento adiciona 20 mL de água e leva-se para ultrassonar por 10 minutos. A preparação da pasta é para evitar a floculação do material na água. Logo em seguida adiciona-se com agitação a suspensão de PTFE na solução de carbono que foi ultrassonicada por mais 10 minutos. Ao final do processo foi ajustado o pH = 4 com solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , sendo a mistura C/PTFE armazenada para o dia seguinte.

O tecido de carbono foi tratado no forno na temperatura de  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1 hora, em seguida foi submersa em solução de  $\text{HNO}_3$  20% (v/v) por 1 hora em temperatura de  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Logo em seguida, foi feita a lavagem do tecido de carbono com  $\text{H}_2\text{O}$  Milli-Q três vezes e armazenado em  $\text{H}_2\text{O}$  até o momento de deposição da solução de C/PTFE. Para a deposição da solução de C/PTFE sobre o tecido de carbono, estendeu o tecido de carbono sobre um filtro a vácuo e espalhou-se metade da solução sobre o tecido até secar; virou o tecido e repetiu-se o procedimento. Para concluir a secagem da camada difusora levou-se a mesma à estufa a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1 hora. Esta preparação da camada difusora colabora com uma boa umidificação do sistema e o transporte dos gases até a camada catalítica por conta das regiões hidrofílicas e hidrofóbicas formadas.

Para a preparação da camada catalítica utilizou-se suspensão com quantidades suficientes de eletrocatalisador para conter  $0,4 \text{ mg cm}^{-2}$  do metal ou metais (PtM/C) desejados e do ionômero de Aquivion® de interesse em um pouco de álcool isopropílico. A suspensão resultante foi dispersa em ultrassom por 10 minutos; em seguida, foi seca por meio de arraste de ar em aspiração na capela até a formação de pó. O pó resultante foi novamente disperso por álcool isopropílico, em quantidade o suficiente, para ser depositado sobre uma das faces da camada difusora de área  $4,62 \text{ cm}^2$  com auxílio de um pincel. Concluída a deposição, o eletrodo de difusão gasosa foi seco em estufa a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1 hora. MEAs também foram preparados utilizando eletrodos com camada difusora comercial do tipo papel Toray TGP-60 impregnado com 5% PTFE.

#### 3.4. Montagem do MEA e da célula a combustível

O conjunto membrana-eletrodos, MEA, é obtido pela junção de um par de eletrodos com a membrana trocadora de prótons, um de cada lado desta última. Após essa montagem, o conjunto foi prensado a quente na temperatura de interesse, 160 a  $220 \text{ }^\circ\text{C}$ , a uma pressão

de 1 tonelada durante 2 minutos com espaçadores de fibra de vidro recoberto com Teflon. Os espaçadores durante a prensagem servem para compensar o excesso e força no centro do MEA. Depois da etapa de preparação do MEA, retirou-se os espaçadores de fibra de vidro e colocou em seu lugar espaçadores de Teflon de espessura 25  $\mu\text{m}$  para uma melhor vedação do sistema. O MEA foi colocado entre duas placas de grafite com canais de distribuição de gás do tipo serpentina, e em seguida o conjunto foi prensado entre placas de alumínio aplicando um torque de 5 N m. As placas contêm termopar para o controle de temperatura e os canais de entrada e saída dos gases. A célula montada é monitorada por uma estação de trabalho que permite o controle das variáveis de temperatura do sistema; fluxo; temperatura e pressão dos gases reagentes; corrente e potencial em estudo.

#### 3.4.1. Estudos eletroquímicos em células unitárias

As investigações foram conduzidas em célula a combustível unitária contendo ionômero de Aquivion® com área geométrica exposta de 4,62  $\text{cm}^2$ . A célula foi alimentada com  $\text{H}_2$  puro e  $\text{H}_2/100$  ppm de CO no ânodo e  $\text{O}_2$  puro no cátodo; estes são umedecidos em uma câmara contendo água purificada Milli-Q aquecida. As temperaturas de operação foram mantidas constantes em três valores distintos: 85, 105 e 125  $^\circ\text{C}$ ; e as temperaturas dos umidificadores dos gases de  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$  variaram de forma a manter a temperatura, 10  $^\circ\text{C}$  e 5  $^\circ\text{C}$  acima da temperatura da célula, respectivamente. As pressões dos gases e do vapor de água foram mantidas de acordo com a temperatura de aquecimento da célula nos valores mostrados na Tabela 1, para que as pressões parciais dos gases reagentes permanecessem em 1 atm. Os fluxos dos gases foram fixados em 300  $\text{mL min}^{-1}$  por controladores mássicos e uma central de controle MKS 249.

As curvas de polarização foram obtidas galvanostaticamente com auxílio de uma fonte Electronic Load HP-6050A para o controle do valor desejado de corrente; cada ponto foi anotado após o potencial atingir o valor estacionário. Antes de se obter os dados das curvas, o sistema é condicionado no potencial de 0,7 V por 2 horas na temperatura de operação desejada. As medidas foram feitas em duplicata para verificar reprodutibilidade. Para as medidas na presença do CO foi necessário trocar a alimentação do ânodo de  $\text{H}_2$  puro para  $\text{H}_2/100$  ppm de CO e manter o condicionamento de 2 horas no potencial de 0,8 V até alcançar novamente o estado estacionário, para que ocorra a adsorção do CO no eletrocatalisador

anódico. Em seguida foi obtida a curva de polarização na presença do contaminante. O tempo utilizado para adsorção é fundamental para obter o perfil de polarização estacionária em seu pior cenário.

Tabela 1 – Valores das temperaturas de operação e dos umidificadores dos gases correlacionado com as pressões parciais dos mesmos.

Temperatura da célula (°C)	Temperatura do umidificador anódico (°C)	Pressão parcial do H <sub>2</sub> (bar)	Temperatura do umidificador catódico (°C)	Pressão parcial do O <sub>2</sub> (bar)
85	95	0,85	90	0,71
105	115	1,71	110	1,45
125	135	3,17	130	2,74

Fonte - Autoria própria.

Os dados adquiridos serão demonstrados em dois termos de curvas:  $E_{cel}$  vs  $j$  ( $E_{cel}$  = potencial da célula e  $j$  = densidade de corrente) e  $\eta_{CO} \times j$  ( $\eta_{CO}$  = sobrepotencial introduzido pelo CO). O sobrepotencial diz respeito ao contaminante CO, quando os demais fatores interferentes são mantidos fixos. Este é calculado pela subtração dos potenciais, ponto a ponto, da curva de H<sub>2</sub> puro ( $E_{H_2}$ ) e H<sub>2</sub>/100 ppm de CO ( $E_{H_2/CO}$ ), Equação 12.

$$\eta_{H_2/CO} = E_{H_2} - E_{H_2/CO} \quad (12)$$

As análises de voltametria cíclica e de impedância eletroquímica foram realizadas em um potenciostato-galvanostato Autolab PGSTAT30 (Ecochemie) acoplado com Autolab 10 A Current Buster BSTR10A (Ecochemie), conectados a um computador com os softwares GPES e FRA, respectivamente.

As curvas de voltametria cíclica foram efetuadas em ambos os eletrodos em temperatura ambiente após a obtenção das curvas de polarização. O eletrodo a ser investigado foi alimentado por gás argônio umidificado para atuar como eletrodo de trabalho, enquanto o outro foi constantemente alimentado por gás hidrogênio puro tornando-se o

contra eletrodo e o pseudo eletrodo de referência reversível de hidrogênio (Pt,  $H_2/H^+$ ). Os intervalos de potencial de trabalho variaram de acordo com a composição do eletrocatalisador a fim de obter o melhor perfil e não os degradar. Para a Pt/C foi entre 0,075 a 1,2 V; PtMo/C de 0,075 a 0,8 V; PtRu/C de 0,075 a 0,85 V; e PtW/C de 0,075 a 0,7 V, todos estes foram versus ERH (eletrodo de referência de hidrogênio) com velocidades de varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

As curvas de impedância eletroquímica foram obtidas para as células unitárias depois das curvas de polarização em temperatura ambiente com alimentação de  $H_2$  puro e  $O_2$  puro no ânodo e cátodo, respectivamente. As medidas foram realizadas em duas situações de análises: potencial de circuito aberto e com a aplicação de 0,8 V na célula operacional. O intervalo de frequência utilizado foi de 100 mHz a 10 kHz. O arranjo teve como eletrodo de trabalho o cátodo e o ânodo como contra eletrodo e pseudo referência de hidrogênio reversível. O resultado será representado neste trabalho no formato de Nyquist.

#### 3.4.2. Caracterização física do MEA

Os MEAs foram analisados morfológicamente após as medidas eletroquímicas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a verificação da integridade de cada componente ao final do processo. As micrografias foram obtidas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do IQSC-USP, o equipamento utilizado foi da marca Leo modelo 440. As amostras foram preparadas por método de corte após congelamento por imersão em  $N_2$  líquido e em seguida submetidas a um processo de recobrimento de carbono para melhorar a condutividade elétrica do material. As análises foram realizadas em diferentes magnificações e por dois tipos de feixes detectores: elétrons secundários e elétrons retro espalhados.

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção está dividida em tópicos para a melhor discussão dos resultados obtidos durante o desenvolvimento do trabalho. Estes tópicos serão agrupados em função das variáveis relativas à preparação e aos componentes do MEA, de forma a se obter conjuntos de distintas propriedades, sendo então discutidos seus efeitos sobre o desempenho das células unitárias alimentadas com H<sub>2</sub> puro e com H<sub>2</sub>/100 ppm de CO. Em ambos os casos foram realizadas medidas em três temperaturas de operação da célula eletroquímica (85°, 105 e 125 °C). Na Tabela 2 estão descritos os componentes utilizados para iniciar a investigação, deve ser notado que para cada variável de preparação do MEA todas as demais foram mantidas constantes. Assim sendo, as seguintes variáveis foram consideradas na investigação de seus efeitos sobre o desempenho das células:

- Temperatura de prensagem a quente usada na preparação do MEA;
- Peso molecular da cadeia lateral do ionômero colocado no eletrodo;
- Quantidade de ionômero incorporada na camada catalítica;
- Peso molecular e da espessura das Membranas de Aquivion®;
- Natureza da camada difusora dos eletrodos em MEAs de Aquivion®;
- Natureza dos eletrocatalisadores anódicos;

O trabalho foi concluído, apresentando-se uma comparação dos desempenhos dos MEAs com Aquivion® e Nafion®.

Tabela 2 - Componentes utilizados neste trabalho para a confecção do MEA de Aquivion® em cada etapa.

Componentes para a confecção do MEA de Aquivion®	
Variáveis	Materiais mantidos fixos nos estudos
Temperatura de prensagem a quente	EDG de tecido; eletrodos com 35,5% de ionômero D98-25BS; Pt/C E-Tek; membrana E87-12S
Tipo de Ionômero na camada catalítica	EDG de tecido; eletrodos com 35,5% de ionômero; Pt/C E-Tek; membrana E87-12S; Temperatura de prensagem = 200 °C
Carga do ionômero	EDG de tecido; eletrodos com ionômero D98-25BS; Pt/C E-Tek; membrana E87-12S; Temperatura de prensagem = 200 °C
Membrana trocadora protônica	EDG de tecido; eletrodos com 28% de ionômero no cátodo e 40% no anodo de D98-25BS; Pt/C E-Tek; Temperatura de prensagem = 200 °C
Camada difusora	Eletrodos com 28% de ionômero no cátodo e 40% no anodo de D98-25BS; Pt/C E-Tek; membrana E87-05S; Temperatura de prensagem = 200 °C
Natureza dos eletrocatalisadores	EDG de tecido; eletrodos com 28% de ionômero no cátodo e 40% no anodo de D98-25BS; membrana E87-05S; Temperatura de prensagem = 200 °C

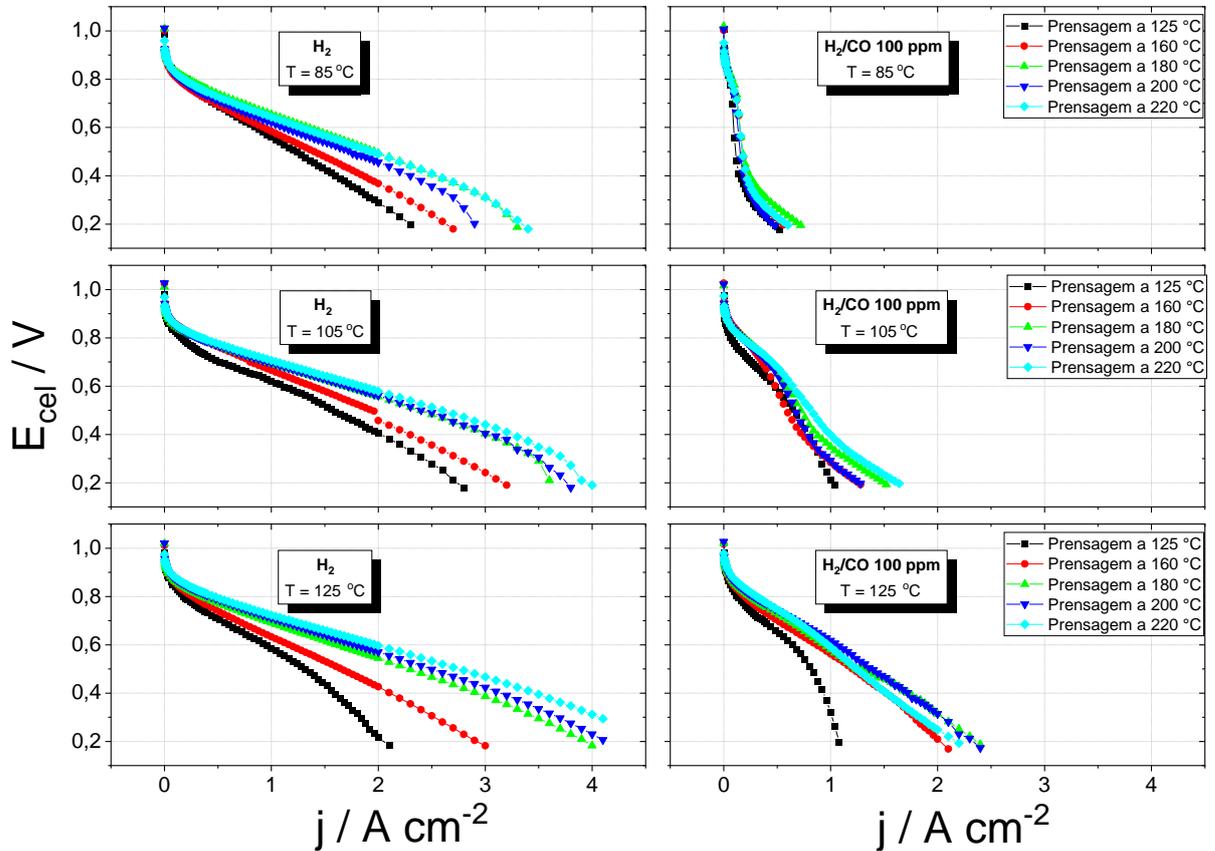
Fonte - Autoria própria.

#### 4.1. Temperatura de montagem do MEA

Nos ensaios iniciais envolvendo MEAs preparados com membranas de Aquivion® foi observado que após alguns experimentos havia o desprendimento dos eletrodos da membrana, caracterizando a existência de um problema de junção dos eletrodos de difusão gasosa à membrana quando as montagens eram realizadas na temperatura de prensagem a 125 °C (temperatura usada tradicionalmente para a montagem de MEAs com Nafion®). Devido a este fato surgiu a necessidade da realização de investigação da condição de prensagem a quente, ou seja, experimentar temperaturas variadas neste processo.

As temperaturas escolhidas variaram de 160 a 220 °C em razão das propriedades específicas dos ionômeros de Aquivion®, que possui maior característica semicristalina em relação ao Nafion®. Isto deve-se à ausência de grupos -CF<sub>2</sub> em sua cadeia lateral resultando na alta temperatura de transição vítrea (JONES, 2015), que por fim reflete na melhora da sua capacidade calorífica, da expansão térmica e das propriedades viscoelásticas e, certamente, da adesão de camada dos polímeros. Na Figura 7, são mostrados os dados das curvas de polarização obtidas em três temperaturas de operação (85, 105 e 125 °C), para células alimentadas com H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>+CO (100 ppm)/O<sub>2</sub> e com MEAs montados usando diferentes temperaturas de prensagem a quente. O ionômero utilizado nos eletrodos foi 35,5% Aquivion® D98-25BS e a membrana empregada foi a Aquivion® E87-12S.

Figura 7 - Curvas de polarização para células a combustível unitárias utilizando EDG de tecido preparado, Pt/C E-tek® (20% de massa de Pt, 0,4 mg<sub>Pt</sub> cm<sup>-2</sup>), 35,5% ionômero de Aquivion® D98-25BS, membrana de Aquivion® E87-12S, operando em 85, 105 e 125 °C em H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>+CO (100 ppm)/O<sub>2</sub> para diferentes temperaturas de prensagem durante a montagem dos MEAs (125 a 220 °C).



Fonte: Autoria própria.

Em uma visão geral, aplicável a todos os demais casos a serem apresentados neste trabalho, os perfis das curvas de potencial-densidade de corrente evidenciam baixo sobrepotencial relacionado ao *crossover* de gás, conforme indicado pelos valores de potencial de circuito aberto medidos experimentalmente que se situaram na faixa de 0,96 a 1,026 V. Outro ponto que se nota por estes resultados é a melhora da resposta da célula com o aumento da temperatura, que permitiu, na maioria dos casos, alcançar densidades de corrente em torno de 4 A cm<sup>-2</sup>, ou superiores, em temperaturas de trabalho a 105 e 125 °C, para células alimentadas com H<sub>2</sub> puro.

Como pode ser visto, o MEA obtido com a temperatura de prensagem a 125 °C resultou a pior resposta nas curvas de potencial em todas as situações trabalhadas, isso mostra

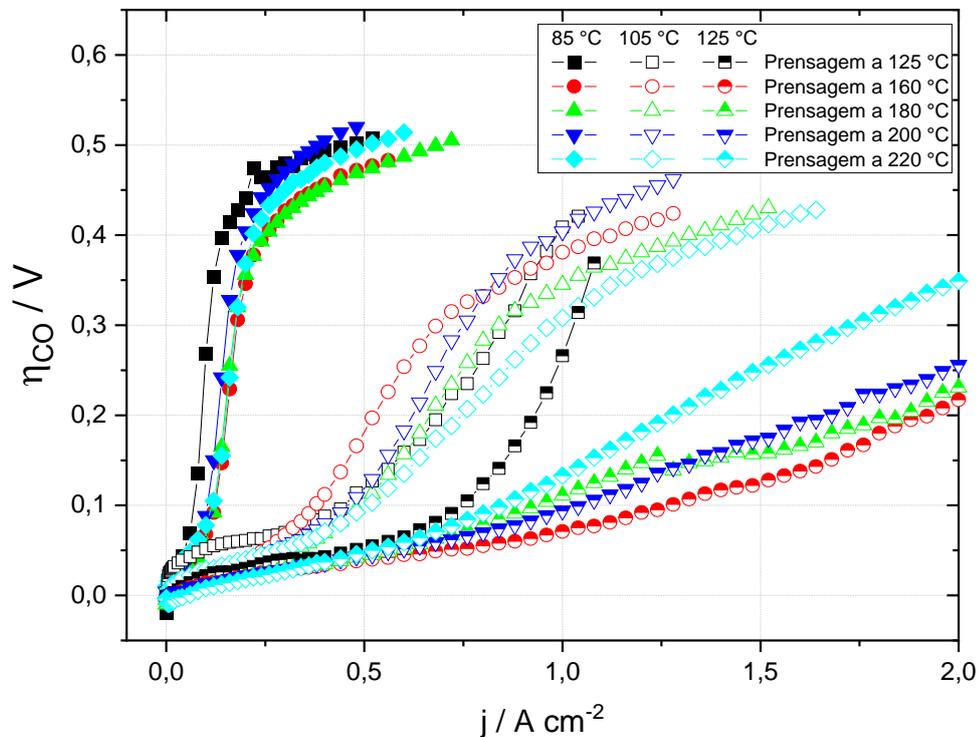
claramente que esta não é a condição ideal para extrair-se o melhor desempenho desse sistema. Por outro lado, obteve-se ótimas respostas, bastante similares entre si, em três temperaturas de montagem 180, 200 e 220 °C, observando-se variação máxima nos potenciais de 50 mV até a densidade de corrente de 2 A cm<sup>-2</sup>. Acima desse valor, na região de transporte de massa (em altas densidade de corrente), a maior temperatura de prensagem leva ao melhor desempenho da célula eletroquímica.

Para o sistema alimentado com H<sub>2</sub>-100 ppm de CO, Figura 7 do lado direito, observa-se significativa perda do desempenho da célula, sendo que isto é esperado por conta do bloqueio dos sítios catalíticos da platina no ânodo pelas moléculas de CO. Nota-se também que com o aumento da temperatura de operação da célula a combustível há a melhora em seu desempenho, havendo um aumento da densidade de corrente máxima obtida de cerca 2 vezes de 85 a 105 °C e 1,5 vezes de 105 a 125 °C. Esse comportamento crescente na densidade de corrente é atribuído ao fato de que o aumento da temperatura favorece a dessorção do CO adsorvido nos sítios catalíticos de Pt, diminuindo o recobrimento por estas moléculas, levando ao aumento da taxa de oxidação de H<sub>2</sub> e eventualmente também facilitando a oxidação do CO a CO<sub>2</sub> através do mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (ver p. 29) (SANTIAGO; CAMARA; TICIANELLI, 2003; VALDÉS-LÓPEZ et al., 2020). Por mais que o desempenho tenha sido melhorado com o aumento da temperatura de trabalho, ainda fica claro o efeito prejudicial do contaminante CO, mesmo na temperatura de operação de 125 °C.

Uma forma de identificar com maior clareza a tolerância ao CO dos sistemas, é expressar os resultados em termos do sobrepotencial da célula introduzido pelo CO no ânodo ( $\eta_{CO}$ ) vs. densidade de corrente, com  $\eta_{CO}$  obtido como descrito no procedimento experimental. Na Figura 8, estão representadas as curvas de sobrepotencial do CO para os MEAs preparados em diferentes temperaturas de prensagem, nas três condições de operação. Neste gráfico não foram incluídos os valores de  $\eta_{CO}$  obtidos em densidades de corrente acima de 2,0 A cm<sup>-2</sup>, pelo fato de poderem ser muito afetados por efeitos randômicos de transporte de massa, oriundos em particular de presença de água líquida no cátodo (onde é gerada pela reação eletroquímica). Torna-se claro que a tolerância ao monóxido de carbono se eleva com a temperatura de trabalho, como foi relatado acima. Na temperatura de operação de 85 °C observa-se aproximadamente o mesmo perfil de sobrepotencial para as cinco temperaturas de prensagem. Estes resultados, em conjunto com aqueles apresentados na Figura 7,

evidenciaram a dramática queda de desempenho da célula causada pela presença de CO (100 ppm), não só a 85 °C como também a 105 °C. A dessorção do CO é favorecida nas maiores temperaturas, fazendo com que o desempenho das células aumente expressivamente, em particular na temperatura de 125 °C, tal que na densidade de 1 A cm<sup>-2</sup> os valores de  $\eta_{CO}$  são inferiores a 100 mV, conforme pode ser observado para células contendo MEAs prensados entre 160 a 200 °C.

Figura 8 – Curvas de corrente-sobrepotencial ( $\eta_{CO}$ ) para células a combustível unitárias utilizando EDG de tecido preparado, Pt/C E-tek® (20% de massa de Pt, 0,4 mg<sub>Pt</sub> cm<sup>-2</sup>), 35,5% ionômero de Aquivion® D98-25BS, membrana de Aquivion® E87-12S, operando em 85, 105 e 125 °C em H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>+CO (100 ppm)/O<sub>2</sub> de alimentação para diferentes temperaturas de prensagem durante a montagem dos MEAs (125 a 220 °C).

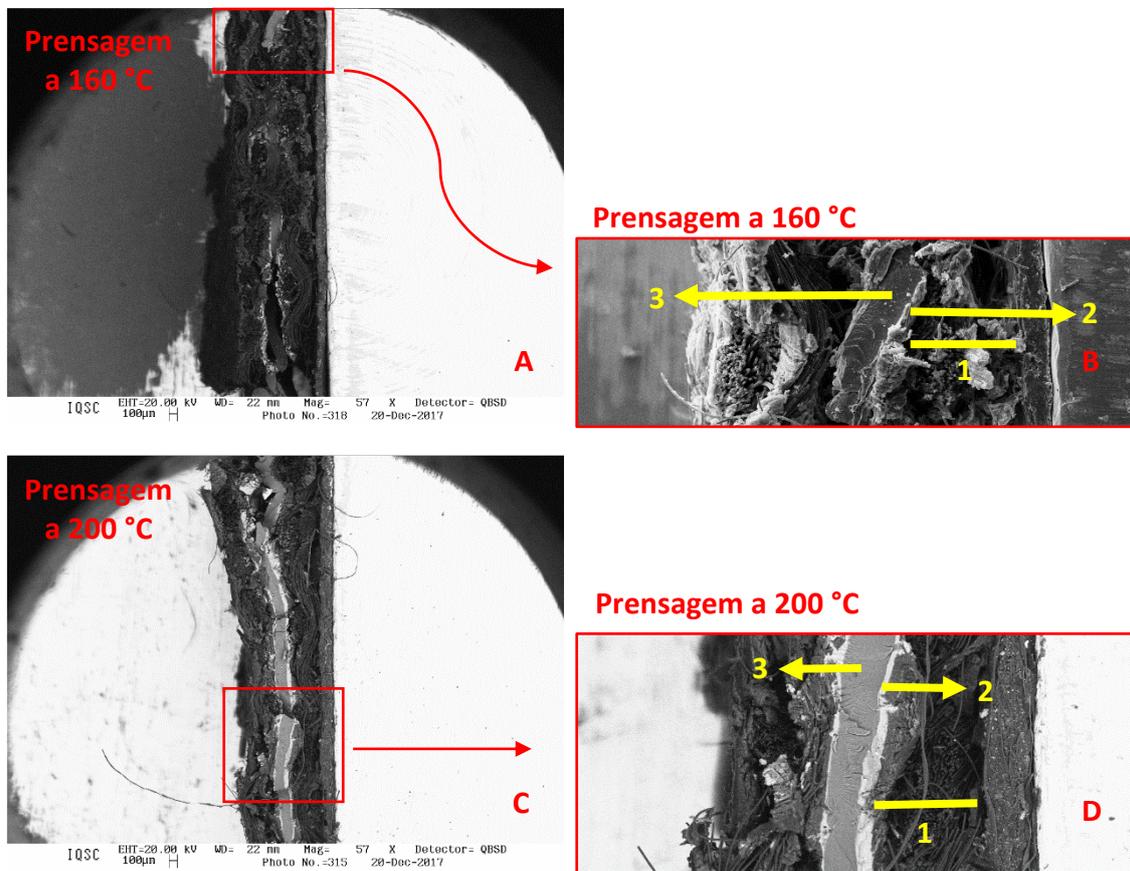


Fonte - Autoria própria.

A Figura 9 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da seção transversal dos MEAs preparados à 160 e 200 °C, obtidos após os ensaios eletroquímicos citados anteriormente, com intenção de verificar a junção dos seus componentes. As principais observações que podem ser feitas a partir destas imagens são: i) as espessuras aproximadas dos MEAs são de 988 e 840  $\mu$ m para 160 e 200 °C, respectivamente. As

membranas ficaram com aproximadamente 118  $\mu\text{m}$  para ambos. A camada difusora foi mais espessa para 160  $^{\circ}\text{C}$  com 988  $\mu\text{m}$  e a camada catalítica para os dois MEAs ficou com espessura entre 8 a 57  $\mu\text{m}$ ; ii) a camada difusora apresenta melhor organização e compactação das fibras de carbono para a temperatura de prensagem de 200  $^{\circ}\text{C}$ ; e iii) a membrana apresenta melhor adesão ao EDG também na temperatura de prensagem a 200  $^{\circ}\text{C}$ .

Figura 9 - Micrografias dos MEAs prensados a 160 (A e B) e 200  $^{\circ}\text{C}$  (C e D). Componentes do MEA: 1 - Camada difusora de tecido de carbono com 15% PTFE; 2 - Camada catalítica de Pt/C 20% de massa de Pt (E-tek<sup>®</sup>) com 35,5% ionômero de Aquivion E98-25BS; e 3 - Membrana trocadora de protons de Aquivion<sup>®</sup> (E87-12S).



Fonte - Autoria própria.

Acredita-se que os dois últimos fatores são as possíveis causas do melhor desempenho da célula a combustível com o MEA preparado em maior temperatura de compactação. Assim, a melhora na organização e compressão da camada difusora faz com que haja menor espaço para a retenção de água na fronteira eletrodo/eletrólito, assim melhorando o gerenciamento hídrico que causa diminuição da resistência eletrolítica neste sistema. E a menor resistência

de contato eletrodo/eletrólito deve resultar no maior número de “caminhos” para o transporte de  $H^+$  do ânodo para o cátodo, devido a alteração da propriedade viscoelástica (temperatura acima da transição vítrea) do polímero/ionômero que altera o aspecto sólido/rígido para flexível e dúctil permitindo a melhor junção entre as fases.

Em resumo, os resultados das Figuras 5 e 6 permitiram verificar que a temperatura ideal de prensagem a quente para prensagem do MEA foi de 200 °C, pelas seguintes razões: i) para as curvas de polarização, o MEA nesta temperatura apresenta ótimas respostas para todos os casos trabalhados, permitindo aplicar altas densidades de corrente, que alcançam valores próximos ou superiores a  $4,0 A cm^{-2}$  nas temperaturas a 105 e 125 °C para curva de  $H_2$  puro e  $2,5 A cm^{-2}$  com  $H_2+CO$  (100 ppm) para 125 °C ; ii) O sobrepotencial introduzido pelo contaminante a 100 ppm resulta em diferença menor que 100 mV na densidade de corrente a  $1,0 A cm^{-2}$  com a célula operando a 125 °C, o qual revela ser a temperatura em que se atinge a maior tolerância ao CO, além disso, também há aumento da condutividade protônica do Aquivion®, como pode ser visto pela diminuição da inclinação das curvas de descarga na região de queda ôhmica; e iii) as micrografias mostraram que para a temperatura de prensagem superior, o MEA torna-se mais compacto e organizado dificultando o acúmulo de água e melhorando a adesão da membrana aos eletrodos. Esta melhora promove maior mobilidade dos prótons na fronteira eletrodo/eletrólito, o que facilita o transporte do  $H^+$  originado na reação de oxidação do hidrogênio em direção ao cátodo. O uso de temperatura acima de 200 °C na prensagem a quente levou à fragilização mecânica do polímero iônico que resultou em danos irreversíveis à integridade do MEA.

#### 4.2. Efeito do peso molecular da cadeia lateral do ionômero colocado nos eletrodos.

O segundo estudo foi relacionado à natureza do ionômero de Aquivion® colocado na camada catalítica dos eletrodos. Assim, investigou-se quatro dispersões de Aquivion® com pesos moleculares distintos (720, 790, 830 e 980  $g mol^{-1}$ ) colocados nos eletrodos das células a combustível para determinar qual deve resultar na melhor desempenho, com e sem o contaminante de CO. A carga destes ionômeros foi mantida constante em 35,5% em todos os casos e a membrana utilizada na preparação dos MEAs foi a mesma em todos os casos, Aquivion® E87-12S. A prensagem a quente foi realizada na temperatura de 200 °C.

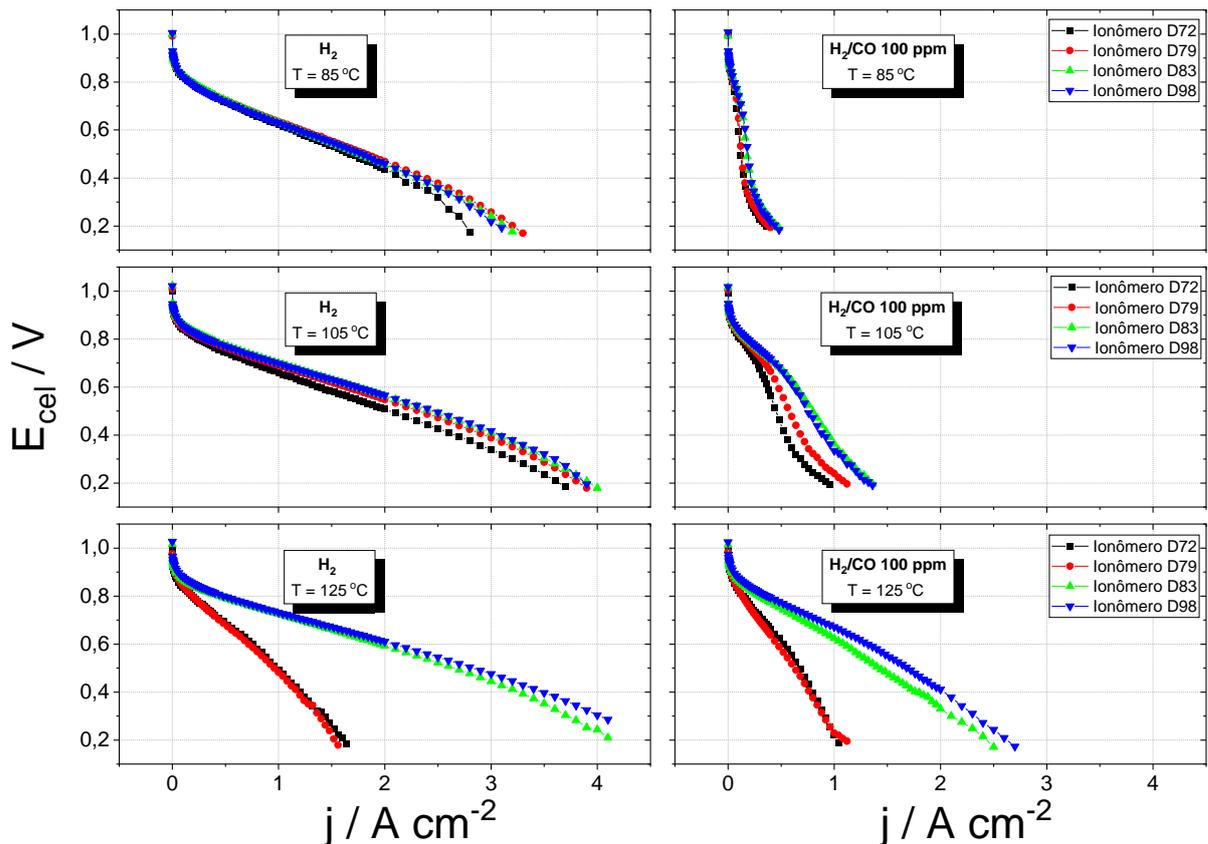
Na Figura 10, são mostradas as curvas de polarização para as células com os MEAs formados com eletrodos contendo diferentes pesos moleculares de Aquivion® na camada catalítica, alimentadas de H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>+CO (100 ppm)/O<sub>2</sub>, para as três temperaturas de operação (85, 105 e 125 °C). No geral, como no caso anterior, os desempenhos das células a combustível aumentaram com o incremento da temperatura de operação, principalmente para os ionômeros D83 e D98; nos casos dos ionômeros D72 e D79 houve uma perda significativa de desempenho em relação às outras duas, na temperatura de operação a 125 °C, sendo isto verificado para as duas condições de alimentação de gás (H<sub>2</sub> puro e H<sub>2</sub>+CO 100 ppm).

As curvas de polarização para as células alimentadas com H<sub>2</sub> puro a 85 °C apresentaram essencialmente o mesmo perfil para os quatro ionômeros de Aquivion®. Estes resultados mostram que não há influência significativa da natureza do ionômero sobre a atividade eletrocatalítica do catalisador de Pt/C, tanto com relação à ROH quanto à RRO. Na temperatura de operação a 105 °C há ainda uma razoável semelhança no comportamento, porém na densidade de corrente a 2,0 A cm<sup>-2</sup> aparece uma pequena diferença de 50 mV observada para o MEA com o ionômero D72, em relação aos outros. Por fim, conforme já mencionado acima, pode-se notar dois conjuntos de resultados na temperatura de 125 °C, com as células com os ionômeros mais densos mostrando melhores desempenhos e que resultam em densidades de corrente máxima de 4,0 A cm<sup>-2</sup>. Já aquelas com os ionômeros mais leves resultam em densidades de corrente máxima ao redor de 1,5 A cm<sup>-2</sup>. Uma possível causa para a perda de desempenho para os MEAs com ionômeros D72 e D79, é o descolamento dos componentes que leva a um grande acúmulo de água na camada catalítica e levando ao aumento da resistividade eletrolítica do sistema.

Safronova et al. relatam a relação do peso molecular dos ionômeros perfluorados sulfônicos com a capacidade de troca iônica com metal, absorção de água, permeabilidade de difusão, condutividade protônica e propriedades mecânicas. Verificaram que quanto maior é o peso molecular do ionômero, menor é a capacidade de troca iônica, de absorção de água no seu meio tanto quanto nos grupos -SO<sub>3</sub> e da condutividade protônica (SAFRONOVA; OSIPOV; YAROSLAVTSEV, 2018). Durante este estudo apresentou características opostas relatadas por Safronova et al., assim, por mais que os ionômeros D72 e D79 apresentem maiores disponibilidades dos grupos sulfônicos para o transporte de H<sup>+</sup>, há maior retenção de

H<sub>2</sub>O que leva a um maior encharcamento da camada catalítica que dificulta a difusão gasosa para os sítios ativos do eletrocatalisador o que leva a problemas de suprimento de gases, em particular no eletrodo de oxigênio onde água é produzida pela reação eletroquímica. Este efeito deveria levar a polarização por difusão também a 105 °C, o que não ocorre. Já os ionômeros de peso molecular de 830 e 980 g mol<sup>-1</sup>, possuem propriedades de gerenciamento de água mais apropriadas em todas as três temperaturas de operação. O problema com os ionômeros mais leves deveria aparecer em todas as temperaturas, o que parece não ser o caso, possivelmente porque o descolamento dos componentes deve ter ocorrido ao longo das medidas a 105 °C.

Figura 10 - Curvas de polarização para células a combustível unitárias utilizando EDG de tecido preparado, Pt/C E-tek® (20% de massa de Pt, 0,4 mg<sub>Pt</sub> cm<sup>-2</sup>), 35,5% ionômero de Aquivion®, membrana de Aquivion® E87-12S, operando em 85, 105 e 125 °C em H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>+CO/O<sub>2</sub> para diferentes pesos do ionômero de Aquivion na camada catalítica (720, 790, 830 e 980 g mol<sup>-1</sup>).



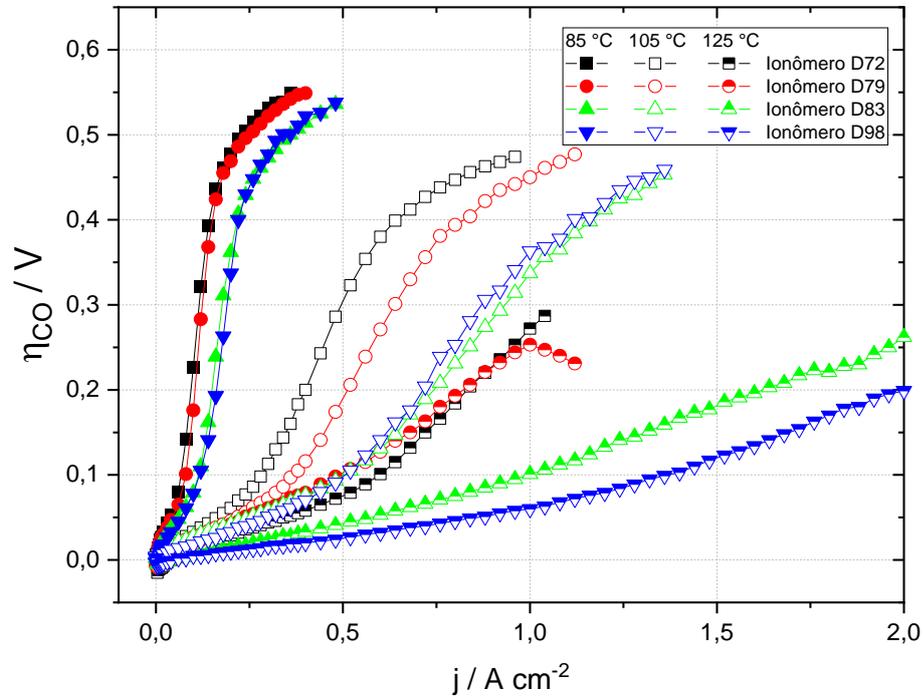
Fonte - Autoria própria.

Como no caso anterior, as curvas de polarização obtidas com o ânodo alimentado com H<sub>2</sub>+CO (100 ppm), Figura 10 a direita, indicam para todos os casos uma diminuição no desempenho das células a combustível em relação ao sistema alimentado com H<sub>2</sub> puro. Com o aumento da temperatura de operação é possível aplicar maiores densidades de correntes que resulta na dessorção do CO e conseqüente liberação de sítios para a ROH. A similaridade dos resultados observada a 85 °C indica a ocorrência de um efeito muito pouco expressivo da natureza do ionômero sobre a tolerância ao CO do catalisador de Pt/C. Para as temperaturas de trabalho maiores houve a diferenciação dos perfis entre os ionômeros de forma análoga ao que se observa na presença de H<sub>2</sub> puro, indicando que os fenômenos que determinam o comportamento dos sistemas são os mesmos, conforme descritos acima.

Na Figura 11 estão os resultados do sobrepotencial introduzido pelo CO ( $\eta_{CO}$ ), para os quatros ionômeros de Aquivion® utilizados na camada catalítica dos ânodos e para as três temperaturas de operação. Pode-se identificar que os valores de  $\eta_{CO}$  na temperatura de 85 °C são praticamente os mesmos para todos os ionômeros de Aquivion® o que é consistente com a similaridade da tolerância ao CO, conforme observado na Figura 10. A 105 °C, os sobrepotenciais são similares para os ionômeros D83 e D98 sendo aproximadamente 350 mV a 1,0 A cm<sup>-2</sup>, enquanto para os ionômeros de pesos inferiores os valores estão acima de 450 mV nesta mesma densidade de corrente. Na temperatura de trabalho mais alta, os ionômeros de 720 e 790 g mol<sup>-1</sup> apresentaram sobrepotenciais em torno de 250 mV a 1,0 A cm<sup>-2</sup>, em comparação aos mais pesados que foram abaixo de 100 mV. Entre D83 e D98, o último apresentou menores sobrepotenciais do CO revelando ser o MEA mais favorável a induzir a dessorção contaminante nesta configuração e nas condições experimentais empregadas.

As distintas tolerâncias ao CO indicadas pelos resultados das Figura 10 e 11, em particular nas maiores temperaturas, podem ser certamente decorrentes das distintas propriedades físico-químicas dos ionômeros que podem controlar a adsorção do contaminante de forma distinta. No entanto, é também provável que tais propriedades também exerçam a influência na definição das áreas ativas dos eletrodos, neste caso nos ânodos de Pt. Para esclarecer esta última hipótese foram realizadas medidas de voltametria cíclica dos ânodos e dos cátodos da célula a combustível após os ensaios de obtenção das curvas de polarização afim de estimar as suas áreas eletroquimicamente ativas.

Figura 11 - Curvas de corrente-sobrepotencial ( $\eta_{CO}$ ) para células a combustível unitárias utilizando EDG de tecido preparado, Pt/C E-tek® (20% de massa de Pt,  $0,4 \text{ mg}_{Pt} \text{ cm}^{-2}$ ), 35,5% ionômero de Aquivion®, membrana de Aquivion® E87-12S, operando em 85, 105 e 125 °C em  $\text{H}_2/\text{O}_2$  e  $\text{H}_2+\text{CO}/\text{O}_2$  de alimentação para diferentes pesos do ionômero de Aquivion na camada catalítica (720, 790, 830 e 980  $\text{g mol}^{-1}$ ).

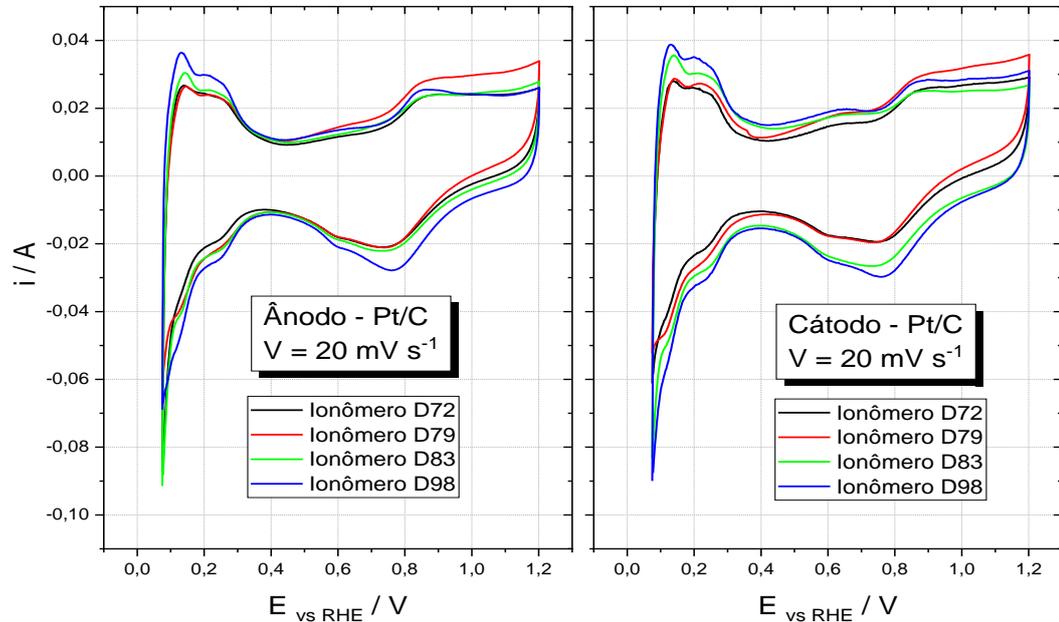


Fonte - Autoria própria.

Na Figura 12, estão representados estes resultados para os eletrodos de platina dos MEAs com os quatro ionômeros investigados, na velocidade de varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . Verifica-se que os perfis obtidos para os dois eletrodos são aqueles tipicamente observados para eletrodos do Pt/C (IEZZI et al., 2018; NEPEL et al., 2013; SANTIAGO; TICIANELLI, 2005) em todo o domínio de potenciais, compreendendo a região de adsorção/dessorção de hidrogênio em baixos potenciais, a dupla camada em potenciais intermediários e a região de óxidos superficiais em altos potenciais.

Por meio dos voltamogramas cíclicos foram calculadas as áreas eletroquimicamente ativas da Pt presente no ânodo através da carga associada ao processo de dessorção de hidrogênio, o resultado está representado na Tabela 3. Deve ser notado que a falta de paralelismo da resposta anódica do voltamograma para os eletrodos (anódico e catódico) com o polímero D79 indica a ocorrência de um processo adicional (não identificado), o que coloca maior incerteza no valor calculado da área ativa.

Figura 12 – Voltametrias cíclicas dos eletrodos dos MEAs utilizando EDG de tecido preparado, Pt/C E-tek® (20% de massa de Pt,  $0,4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ), 35,5% ionômero de Aquivion®, membrana de Aquivion® E87-12S, alimentação de  $\text{H}_2$  puro e Argônio, operando em temperatura ambiente em  $20 \text{ mV s}^{-1}$  para diferentes pesos do ionômero de Aquivion na camada catalítica (720, 790, 830 e  $980 \text{ g mol}^{-1}$ ).



Fonte - Autoria própria.

Tabela 3 – Área eletroquimicamente ativa do catalisador de Pt no ânodo determinada pelas voltametrias cíclicas utilizando EDG de tecido preparado, Pt/C E-tek® (20% de massa de Pt,  $0,4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ), 35,5% ionômero de Aquivion®, membrana de Aquivion® E87-12S, operando em 85, 105 e  $125 \text{ }^\circ\text{C}$  em  $\text{H}_2/\text{O}_2$  e  $\text{H}_2+\text{CO}/\text{O}_2$  de alimentação para diferentes pesos do ionômero de Aquivion na camada catalítica (720, 790, 830 e  $980 \text{ g mol}^{-1}$ ).

Peso molecular dos ionômeros de Aquivion® ( $\text{g mol}^{-1}$ )	Área eletroquimicamente ativa da Pt no ânodo ( $\text{cm}^{-2}$ )
<b>720</b>	725,64
<b>790</b>	660,43
<b>830</b>	780,71
<b>980</b>	982,10

Fonte - Autoria própria.

Pode-se verificar que a área ativa do eletrodo aumenta com aumento do peso molecular do ionômero, porém não há uma correlação quantitativa da carga vs. peso molecular, havendo uma descontinuidade no caso do ionômero D79, conforme acima

mencionado. A diferença de área não é significativa entre os ionômeros D72 e D83, sendo este em torno de 7%, enquanto para os mais densos as áreas eletroquimicamente ativas diferem em 26%. Podemos atribuir as diferenças das áreas eletroquimicamente ativas dos ionômeros como devidas a degradação do polímero ou do metal presente na camada catalítica com o envenenamento pelo contaminante CO, pela temperatura de prensagem otimizada na etapa anterior e até mesmo durante o modo de preparo da camada catalítica. Apesar de não qualitativas, a tendência de aumento da tolerância ao CO correlaciona-se satisfatoriamente com os valores das áreas ativas, conforme indicado pelos resultados da Figura 10 - 11 e Tabela 3.

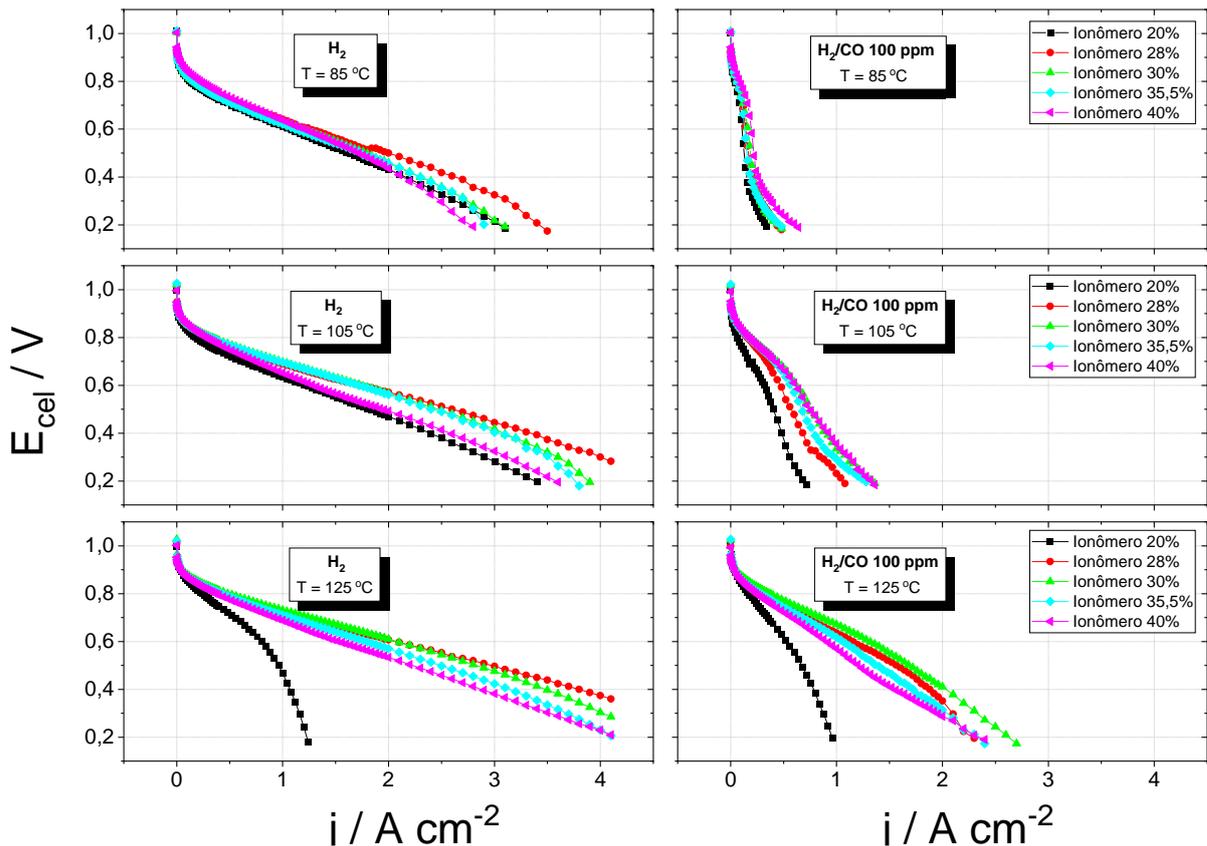
#### 4.3. Quantidade (carga) do ionômero na camada catalítica.

Outro parâmetro que pode definir a área eletroquimicamente ativa dos catalisadores de Pt/C é a carga de ionômero colocada na camada catalítica do EDG. Neste estudo foi utilizado o ionômero Aquivion® D98-25S, sendo usada a carga de referência de 35,5% para definir o intervalo de valores a serem empregados. Esta porcentagem de referência foi escolhida por tratar-se do valor ótimo encontrado para o ionômero Nafion® D520 utilizada em trabalhos do grupo de Eletroquímica do IQSC-USP (FREITAS; LOPES; TICIANELLI, 2010; GARCIA; PAGANIN; TICIANELLI, 2008; HASSAN; PAGANIN; TICIANELLI, 2016; LOPES; TICIANELLI, 2010; LOPES; TICIANELLI; VARELA, 2011; LOPES; FREITAS; TICIANELLI, 2010b; PEREIRA; PAGANIN; TICIANELLI, 2009; SANTIAGO; GIZ; TICIANELLI, 2003; SANTIAGO; TICIANELLI, 2005). A porcentagem se refere à massa do ionômero em relação à massa do catalisador de Pt/C. Na Figura 13, estão apresentados os resultados das curvas polarização obtidas para as PEMs com membrana de Aquivion® E87-12S e com eletrodos contendo o ionômero de Aquivion® D98-25S em diferentes cargas na camada catalítica, para as três temperaturas de operação e com os ânodos alimentados por H<sub>2</sub> puro e H<sub>2</sub> contendo 100 ppm de CO.

De forma geral, observa-se que há um aumento do desempenho das células alimentadas com H<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> 100 ppm CO em função do aumento da temperatura, seguindo as mesmas tendências descritas nas duas seções anteriores. No caso das células supridas com H<sub>2</sub> puro, pode-se observar pelas curvas de polarização que nas temperaturas de 105 e 125 °C existem pequenas diferenças nas inclinações das curvas nas regiões de densidades de corrente medias, dependendo da carga de polímero, que certamente é resultante de diferenças nas

resistências eletrolítica dos distintos MEAs. Outro ponto observado, é o comportamento atípico do perfil da curva para eletrodos com 20% de Aquivion® na temperatura de 125 °C, que sofre queda abrupta de potencial, resultando no estabelecimento de corrente limite ao redor de 1,2 A cm<sup>-2</sup>. Nos demais casos e na região de altas densidades de corrente verifica-se que aparecem sobrepotenciais de transporte de massa para cargas de ionômeros superiores a 28%, ainda que não sejam muito elevados. Isto pode estar indicando que nesses casos há formação de filmes de polímero que recobrem o catalisador que dificultam o acesso dos gases reagentes em sua superfície onde ocorre a reação eletroquímica.

Figura 13 - Curvas de polarização para células a combustível unitárias utilizando EDG de tecido preparado, Pt/C E-tek® (20% de massa de Pt, 0,4 mg<sub>Pt</sub> cm<sup>-2</sup>), membrana de Aquivion® E87-12S, operando em 85, 105 e 125 °C em H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>+CO/O<sub>2</sub> para diferentes cargas de massa do ionômero de Aquivion® D98-25BS na camada catalítica (20; 28; 30; 35,5; 40 %). As cargas foram iguais para ambos os eletrodos dos MEAs.



Fonte - Autoria própria.

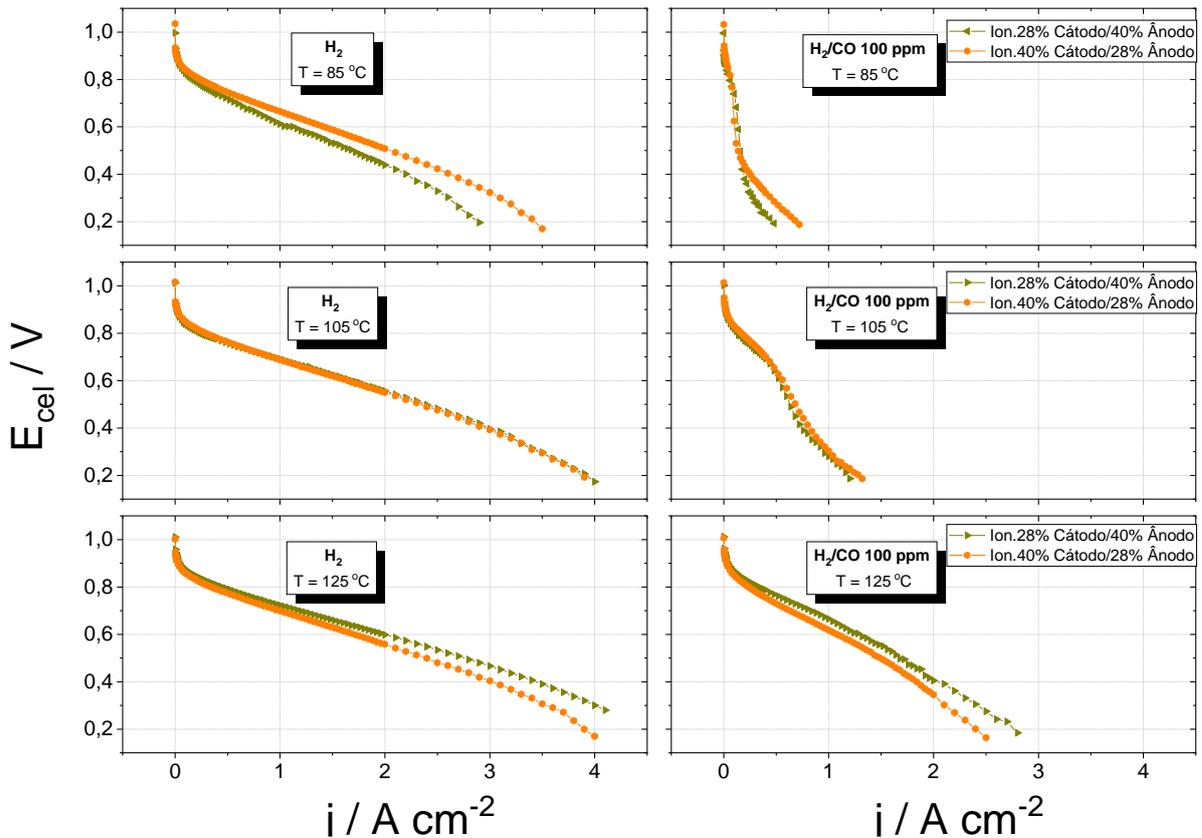
Para as curvas obtidas na presença do contaminante CO obteve-se perfis mais diferenciados em 105 e 125 °C, enquanto a 85 °C as respostas resultaram similares para todas as cargas do ionômero de Aquivion®. Na temperatura de 105 °C, verifica-se que o desempenho das células com eletrodos contendo as maiores cargas do ionômero são semelhantes, havendo uma diferença menor que 200 mV entre si, em um amplo domínio de densidade de corrente. Para a temperatura de 125 °C, a diferença entre os perfis na região de densidade de corrente próxima a 1 A cm<sup>-2</sup> é no máximo de 100 mV, porém em densidade de corrente perto de 2,5 A cm<sup>-2</sup> a diferença diminui para aproximadamente 70 mV. Verifica-se também que ocorre uma queda no desempenho da célula a 125 °C para as maiores cargas de Aquivion®.

Conforme mencionado na introdução deste trabalho, a resposta potencial-densidade de corrente da célula a combustível alimentada com hidrogênio puro é determinada pela cinética de reação de redução do oxigênio no cátodo, queda ôhmica na membrana e por problemas difusionais relacionados ao suprimento dos gases reagentes, que podem ocorrer nas mais altas densidades de corrente. Já, quando a célula é alimentada com hidrogênio contendo monóxido de carbono, a polarização torna-se determinada pelos efeitos envenenadores do CO exclusivamente no ânodo, que se sobressai em relação aos demais componentes de polarização mencionados para hidrogênio puro. Um exame dos resultados da Figura 13 indica que na ausência de CO, o MEA contendo 28% de ionômero nos dois eletrodos levou às menores influências das polarizações cinética, ôhmica e difusional em relação aos demais conteúdos de ionômero. Isto leva ao melhor desempenho da célula eletroquímica nas três temperaturas investigadas. Por outro lado, na presença de CO, as respostas variaram com a temperatura de operação: em 85 e 105 °C, as menores polarizações decorrentes da presença de CO são observadas para o ânodo contendo 40% de ionômero; já na temperatura de 125 °C ocorre um inesperado decaimento de desempenho da célula com contendo 40% para CO, fato que pode não estar relacionado com o desempenho deste eletrodo, mas sim a outros fenômenos relacionados à queda ôhmica (como o descolamento parcial de um dos eletrodo da membrana, desequilíbrio no balanço de água) ou à performance do eletrodo de oxigênio que se altera entre as duas medidas (105 e 125 °C).

Uma análise destes fatos foi possível de ser feita utilizando dois outros MEAs formados com cargas distintas de ionômeros no ânodo e no cátodo. Assim, na Figura 14 são apresentadas as curvas de polarização das células a combustível contendo cátodo com 28%

junto do ânodo com 40% de ionômero de Aquivion® e vice-versa, sendo estas porcentagens escolhidas por potencialmente proporcionarem melhores desempenhos, respectivamente, do cátodo e do ânodo, este último na presença de CO conforme acima descrito. Na temperatura de 85 °C, os perfis para H<sub>2</sub> são próximos em baixa densidade de corrente, porém quando atingem valores mais elevados, aparecem diferenças de linearidade nas curvas denotando efeito ôhmico diferenciado entre os dois MEAs. Neste caso nota-se que o MEA formado por cátodo 40%/ânodo 28% apresentou melhores resultados. Na temperatura de 105 °C, os desempenhos dos dois MEAs são praticamente os mesmos em todo o domínio de densidade de corrente. Por fim, em 125 °C, os MEAs apresentam respostas similares, porém com o sistema composto por cátodo 28%/ânodo 40% apresentando melhores resultados.

Figura 14 - Curvas de polarização para células a combustível unitárias utilizando EDG de tecido preparado, Pt/C E-tek® (20% de massa de Pt, 0,4 mg<sub>Pt</sub> cm<sup>-2</sup>), membrana de Aquivion® E87-12S, operando em 85, 105 e 125 °C em H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>+CO/O<sub>2</sub> para diferentes cargas de massa do ionômero de Aquivion® D98-25BS na camada catalítica (28% cátodo/40% ânodo e 28% ânodo/40% cátodo).



Fonte - Autoria própria.

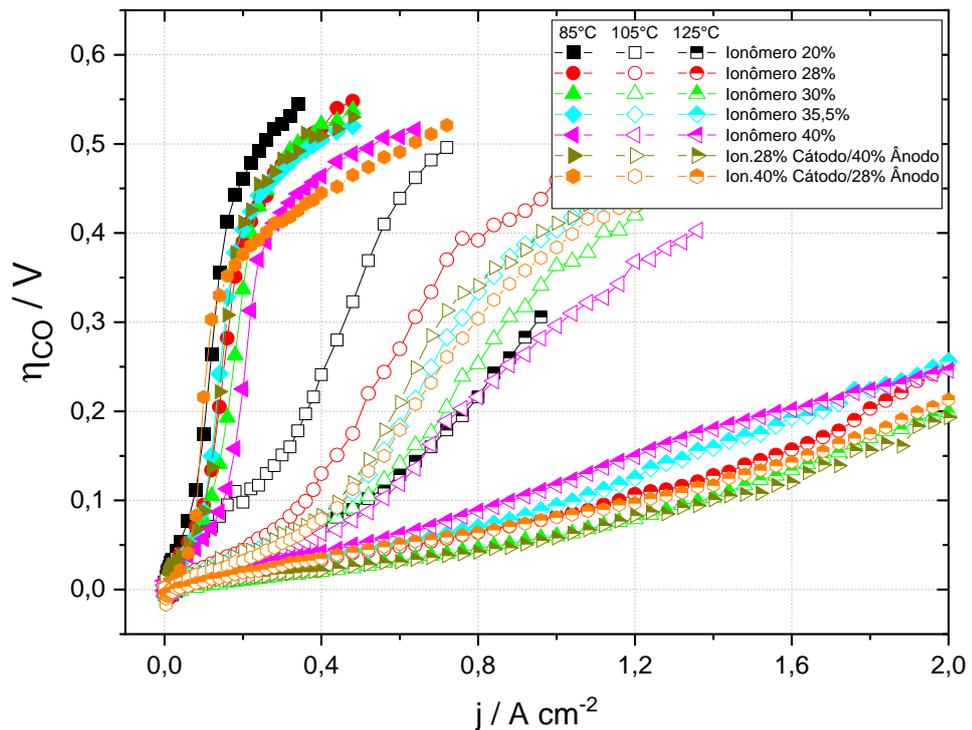
As curvas obtidas para as células alimentadas com H<sub>2</sub> 100 ppm CO mostram as mesmas tendências de comportamento no que se refere à performance dos dois MEAs, conforme descritas para o caso do H<sub>2</sub> puro. Obviamente o efeito negativo da presença de CO é de mesma magnitude dos demais casos apresentados, nas três temperaturas operacionais. Por outro lado, destaca-se que não houve descontinuidades pronunciadas dos resultados contendo ânodo ou cátodo com 40% de ionômero, quando se comparam os resultados obtidos a 105 e 125 °C, contrariamente ao observado na Figura 13.

Na Figura 15, estão os gráficos do sobrepotencial  $\eta_{CO}$  em função da densidade de corrente, obtidos para as várias células com quantidades variáveis de ionômeros nos eletrodos, nas diversas condições experimentais. Estes resultados mostram que na temperatura de 85 °C, as diferenças entre as curvas são muito pouco expressivas. Na temperatura de 105 °C, as diferenças de desempenho dos ânodos são aleatórias, não sendo possível estabelecer correlações entre a carga de ionômero e a tolerância ao CO. Finalmente em 125 °C, as densidades de corrente são maiores para os MEAs com os eletrodos de 30% de massa de ionômero, que aproximadamente se igualam à dos MEA com ânodo 40%/cátodo 28%. Também nesta temperatura, não há correlação clara da tolerância ao CO com o teor de ionômero do eletrodo. O único caso em que é observado refere-se ao ânodo/cátodo com 20% do material, que resulta no menor desempenho em todas as temperaturas investigadas.

Tomando-se como base as células com membrana de Nafion<sup>®</sup>, a expectativa seria a de que haveria um aumento da atividade catalítica com o aumento do teor de ionômero, propiciado por um aumento da área ativa eletroquímica. Assim, medidas de voltametria cíclica dos eletrodos com diferentes teores de ionômero foram realizadas para a obtenção da área eletroquimicamente ativa da Pt e desta forma verificar se há correlação detectável deste parâmetro com tolerância ao CO dos ânodos. Estes resultados foram obtidos na velocidade de 20 mV s<sup>-1</sup> e estão apresentados na Figura 16 para os diferentes ânodos sob investigação. Em concordância com os resultados da Figura 12, os perfis voltamogramas evidenciam as três regiões características da Pt, ou seja, a região de adsorção/dessorção de hidrogênio na região de baixos potenciais, seguida pela região da dupla camada elétrica e finalmente pela região de óxidos superficiais. Exceto para o caso do ânodo com 20% de ionômero, todos dos demais voltamogramas apresentam correntes similares na região de dessorção de hidrogênio atômico, indicando que as áreas ativas essencialmente não variam com o teor de ionômero.

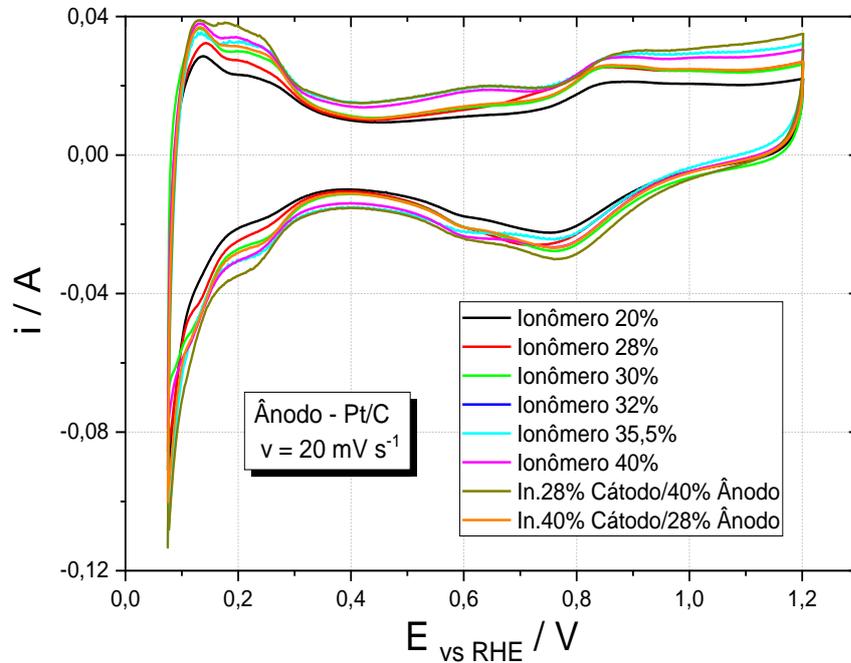
Estes resultados explicam claramente as semelhanças da tolerância ao CO encontradas para todos os ânodos com os teores de ionômero variando entre 28 a 40% em massa, apesar da maior dispersão encontrada na temperatura de 105 °C.

Figura 15 - Curvas de corrente-sobrepotencial ( $\eta_{CO}$ ) para células a combustível unitárias utilizando EDG de tecido preparado, Pt/C E-tek® (20% de massa de Pt,  $0,4 \text{ mg}_{Pt} \text{ cm}^{-2}$ ), membrana de Aquivion® E87-12S, operando em 85, 105 e 125 °C em  $\text{H}_2/\text{O}_2$  e  $\text{H}_2+\text{CO}/\text{O}_2$  de alimentação para diferentes cargas de massa do ionômero de Aquivion® D98-25BS na camada catalítica (20; 28; 30; 35,5; 40 %).



Fonte - Autoria própria.

Figura 16 - Voltametrias cíclicas dos eletrodos dos MEAs utilizando EDG de tecido preparado, Pt/C E-tek® (20% de massa de Pt,  $0,4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ), membrana de Aquivion® E87-12S, alimentação de  $\text{H}_2$  puro e Argônio, operando em temperatura ambiente em  $20 \text{ mV s}^{-1}$  para diferentes cargas de massa do ionômero de Aquivion® D98-25BS na camada catalítica (28% cátodo/40% ânodo e 28% ânodo/40% cátodo).



Fonte - Autoria própria.

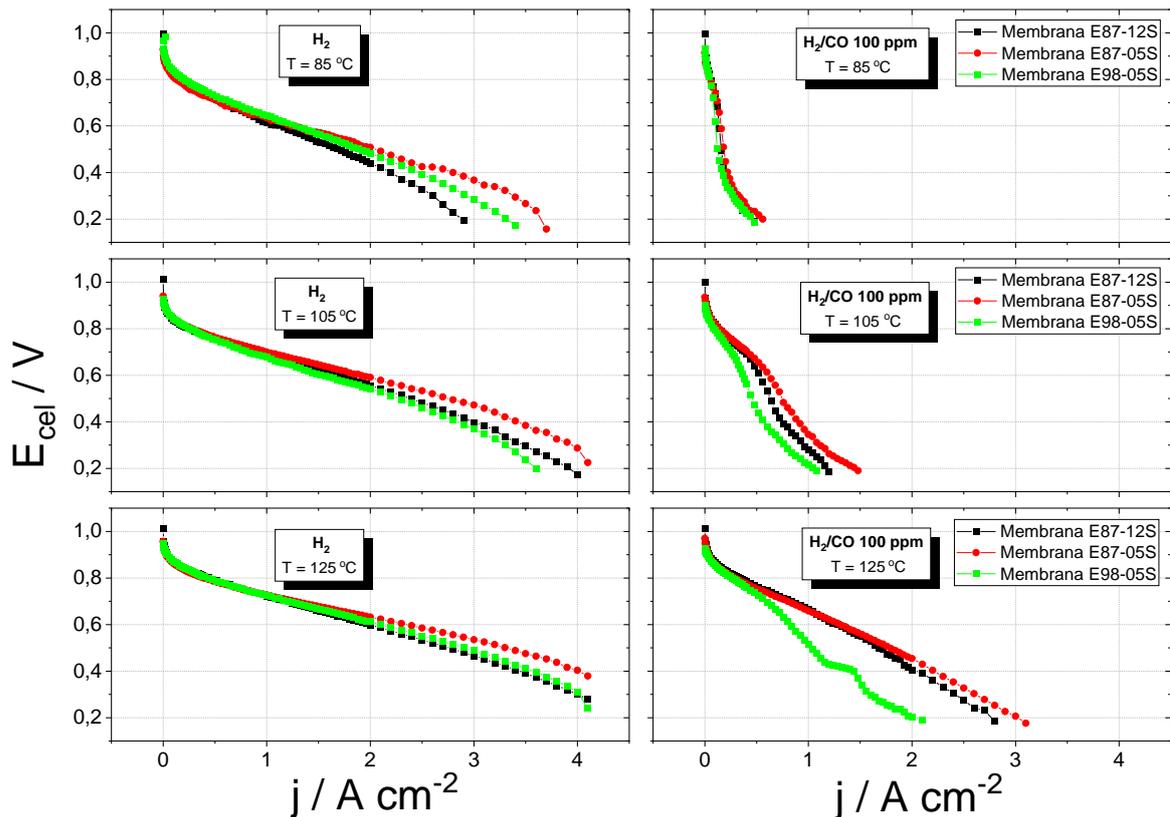
#### 4.4. Efeito do peso molecular e da espessura das Membranas de Aquivion®

Nesta seção serão apresentados os resultados dos estudos dos efeitos do peso molecular e da espessura da membrana de Aquivion® sobre o desempenho das células a combustível alimentadas com  $\text{H}_2$  puro e com  $\text{H}_2$  100 ppm CO. Foram usadas as membranas de Aquivion® E87-12S, E87-05S e E98-05S, sendo que os números na primeira parte de suas identificações referem-se aos pesos moleculares ( $870$  e  $980 \text{ g mol}^{-1}$ ) e na segunda as suas espessuras ( $120$  e  $50 \mu\text{m}$ ).

A Figura 17 contém as curvas de polarização para as células com os MEAs formados com as três membranas de Aquivion® alimentadas com  $\text{H}_2$  puro e  $\text{H}_2$  100 ppm CO em  $85$ ,  $105$  e  $125 \text{ }^\circ\text{C}$ . Pode-se verificar até as densidades de corrente de ordem de  $2,0 \text{ A cm}^{-2}$ , que os perfis das curvas são semelhantes para as três temperaturas de operação em  $\text{H}_2$  puro. Para as regiões de maiores densidades de corrente apareceram alterações nas respostas, associadas

tanto à inclinação como à curvatura, que são indicativos de diferenças na resistência eletrolítica, e de limitações difusionais associadas ao suprimento dos gases nos sítios catalíticos dos eletrodos. Comparando os resultados para as membranas E87 com 120 e 50  $\mu\text{m}$ , fica claro que a diferença de desempenho está relacionada com a queda ôhmica diferenciada introduzida pelas membranas com diferentes espessuras. Já para as membranas com a mesma espessura (50  $\mu\text{m}$ ), porém com pesos moleculares diferentes, observa-se maior efeito de resistividade e de controle difusional para a célula contendo a membrana com o material com maior peso molecular.

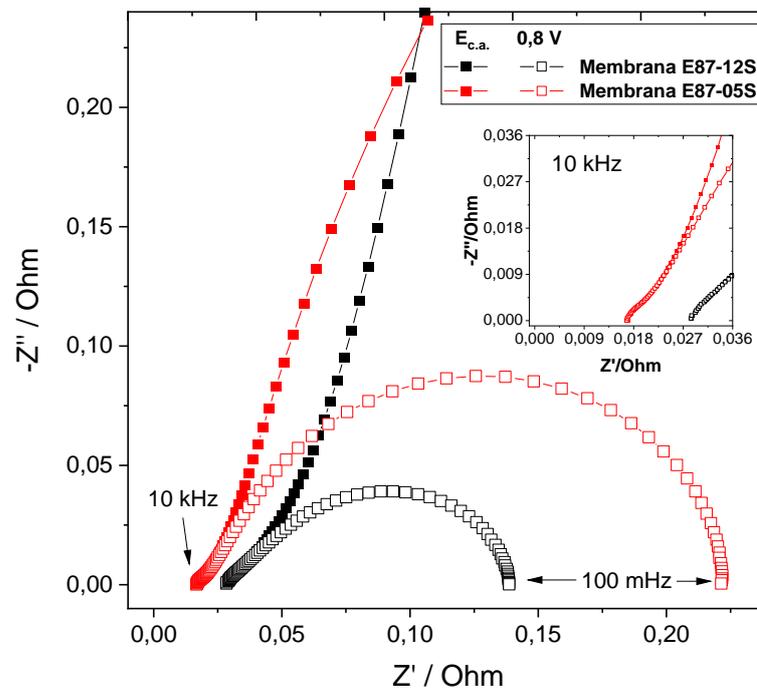
Figura 17 – Curvas de polarização para células a combustível unitárias utilizando EDG de tecido preparado, Pt/C E-tek® (20% de massa de Pt, 0,4  $\text{mg}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$ ), 28% cátodo e 40% ânodo de ionômero de Aquivion® D98-25BS, operando em 85, 105 e 125 °C em  $\text{H}_2/\text{O}_2$  e  $\text{H}_2+\text{CO}/\text{O}_2$  para diferentes membranas de Aquivion® (E87-12S, E87-05S, E98-05S).



Fonte - Autoria própria.

Para o caso das células contendo membranas de diferentes espessuras e com o mesmo peso molecular, foram realizadas análises de espectroscopia de impedância eletroquímica afim de verificar suas consequências nas propriedades dos MEAs. Na Figura 18, estão apresentadas as respostas de impedância no formato de Nyquist, medidas no potencial de circuito aberto e em 0,8 V, que se localiza na região de baixa densidade de corrente, e em cujo caso a cinética da reação de redução do oxigênio determina a resposta do sistema eletroquímico.

Figura 18 – Diagrama de Nyquist das impedâncias eletroquímicas para células a combustível unitárias utilizando EDG de tecido preparado, Pt/C E-tek® (20% de massa de Pt, 0,4 mg<sub>Pt</sub> cm<sup>-2</sup>), 28% cátodo e 40% ânodo de ionômero de Aquivion® D98-25BS, operando em temperatura ambiente em H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> no ânodo e cátodo, respectivamente, para diferentes membranas de Aquivion® (E87-12S e E87-05S) em potencial de circuito aberto e em 800 mV.



Fonte - Autoria própria.

Nota-se que os diagramas de Nyquist apresentam os perfis tipicamente encontrados em outros estudos de células a combustível alimentada com H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, para potencial de circuito aberto e sob polarização (potencial da célula de 0,8 V) (HASSAN; PAGANIN; TICIANELLI, 2016; IEZZI et al., 2018). Nestes diagramas, o intercepto da curva com o eixo Z' (impedância real) em altas frequências representa a somatória das resistências de contato entre os eletrodos e da

própria membrana com contribuições menores vindas dos eletrodos, das placas de grafite e das placas coletoras de corrente. Fica claro pelos resultados da Figura 18 que o sistema que possui a membrana mais delgada, E87-05S, resulta na menor resistência eletrolítica no MEA.

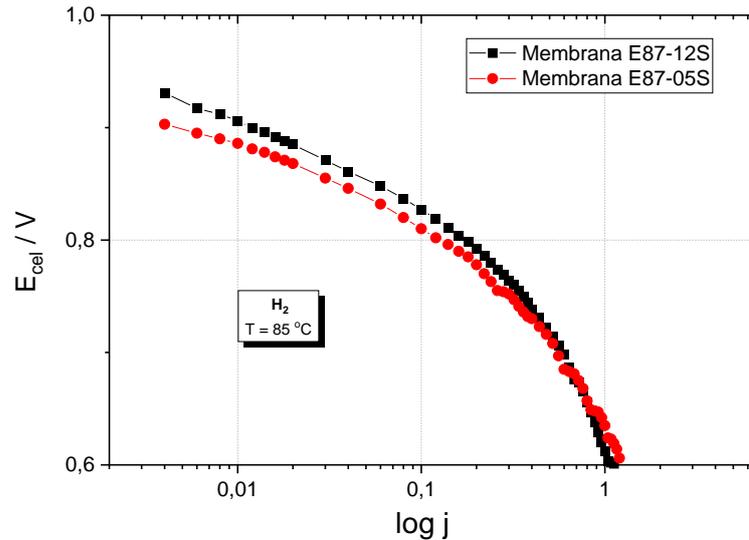
No potencial de circuito aberto, em ambos os casos, as curvas são essencialmente verticais e são referentes às respostas capacitivas dos eletrodos, já que não há corrente faradaica líquida circulando pelo sistema. Por outro lado, no potencial de 0,8 V, há o surgimento do arco centrado em médias frequências cujo raio representa majoritariamente a resistência da transferência de carga do eletrodo de oxigênio, já que a polarização do eletrodo de hidrogênio é bastante pequena. Nos resultados obtidos, o raio do arco no diagrama relativo ao MEA com a membrana E87-05S (50  $\mu\text{m}$ ) resultou maior em relação àquele para o MEA com a membrana E87-12S (120  $\mu\text{m}$ ). Estes resultados denotam menor resistência de polarização do eletrodo de oxigênio para a membrana mais espessa, o que implica que neste caso deve haver maior geração de corrente no potencial de 0,8 V.

Para verificar a consistência desta observação em relação às curvas de polarização obtidas a 85 °C, na Figura 19 apresenta-se, para os dois MEAs em questão, gráficos do potencial da célula em função da densidade de corrente para potenciais próximos de 0,8 V. A escala logarítmica foi usada para facilitar a visualização das curvas em maior domínio de densidade de corrente. Estes resultados mostram que no potencial de 0,8 V a corrente gerada pelo MEA com a membrana E87-12S é maior que com a membrana E87-05S, o que confirma o melhor desempenho do sistema no primeiro caso. A causa exata deste efeito é no momento desconhecida, mas uma hipótese plausível é a ocorrência de pequeno cruzamento de  $\text{H}_2$  em direção ao cátodo na membrana mais fina o que diminui o desempenho deste eletrodo em baixas densidades de corrente.

Para as células alimentadas com  $\text{H}_2$  100 ppm CO, Figura 17 a direita, os resultados mostram desempenhos similares na temperatura de 85 °C, porém há uma diferenciação em 105 e 125 °C. Nestes casos, para os MEAs com as membranas de mesmo peso molecular a resposta é semelhante até 0,5  $\text{A cm}^{-2}$ , contudo, para a célula com a membrana E87-05S obtém-se maior densidade de corrente no mesmo potencial, o que é certamente causada pela ocorrência de menor queda ôhmica devido a menor espessura da membrana. Especificamente a 125 °C, estes MEAs permitiram a obtenção de densidades de corrente de até 3  $\text{A cm}^{-2}$ . O menor desempenho da célula com a membrana E98-05S pode estar correlacionado com a

degradação do polímero pela alta exposição ao contaminante que deve reduzir a aderência da membrana aos eletrodos, aumentando a queda ôhmica.

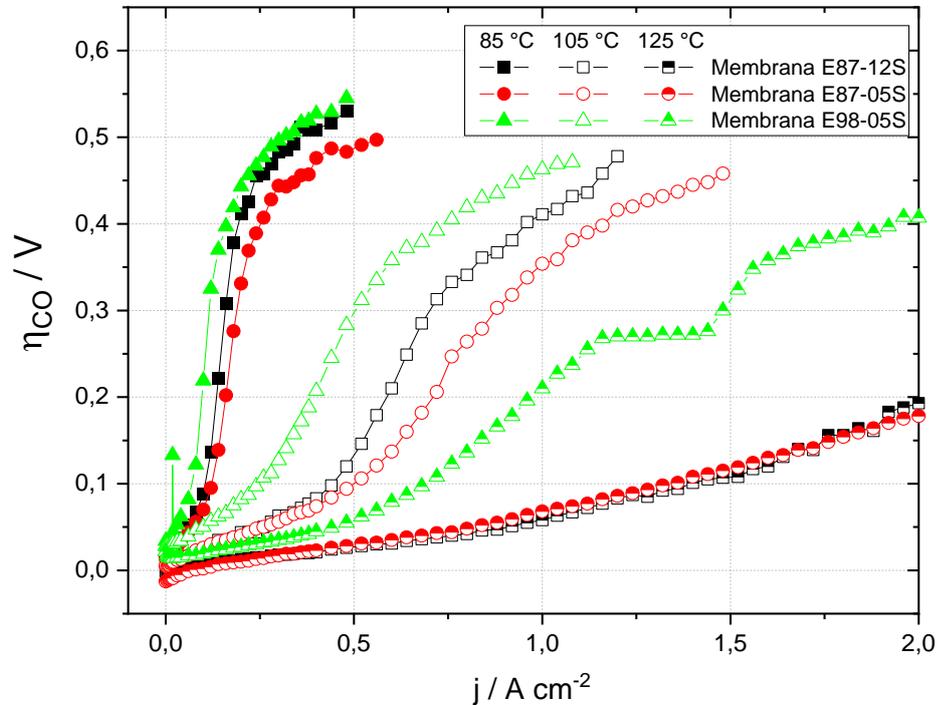
Figura 19 - Curvas de polarização em função logarítmica da densidade de corrente para a célula a combustível unitária utilizando EDG de tecido preparado, Pt/C E-tek® (20% de massa de Pt,  $0,4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ), 28% cátodo e 40% ânodo de ionômero de Aquivion® D98-25BS, operando em  $85 \text{ }^\circ\text{C}$  em  $\text{H}_2/\text{O}_2$  para diferentes membranas de Aquivion® (E87-12S e E87-05S).



Fonte - Autoria própria.

Os dados de  $\eta_{\text{CO}}$  vs. densidade de corrente, Figura 20, mostram que a  $85 \text{ }^\circ\text{C}$  a tolerância ao CO não se altera significativamente para os MEAs com as diferentes membranas de Aquivion®. Em  $105 \text{ }^\circ\text{C}$ , as membranas com peso molecular de  $870 \text{ g mol}^{-1}$  levam a uma maior tolerância ao CO em relação àquela com o polímero mais pesado e entre as primeiras, aquela com a membrana de menor espessura é a mais tolerante ao veneno catalítico. Para a temperatura de operação mais alta, os MEAs com as membranas E87 mostraram-se mais tolerantes ao CO não havendo diferença nestas características em função da espessura. Deve ser notado que este resultado é esperado, levando-se em consideração que os ânodos catalíticos são os mesmos nos dois casos. Os maiores valores de  $\eta_{\text{CO}}$  observados para o MEA com membrana E98-05S podem também ser resultantes do mesmo fenômeno acima mencionado, relativos à diminuição da aderência da membrana aos eletrodos.

Figura 20 – Curvas de corrente-sobrepotencial ( $\eta_{CO}$ ) para células a combustível unitárias utilizando EDG de tecido preparado, Pt/C E-tek® (20% de massa de Pt,  $0,4 \text{ mg}_{Pt} \text{ cm}^{-2}$ ), 28% cátodo e 40% ânodo de ionômero de Aquivion® D98-25BS, operando em 85, 105 e 125 °C em  $\text{H}_2/\text{O}_2$  e  $\text{H}_2+\text{CO}/\text{O}_2$  para diferentes membranas de Aquivion® (E87-12S, E87-05S, E98-05S).



Fonte - Autoria própria.

#### 4.5. Influência da Camada difusora dos eletrodos em MEAs de Aquivion®

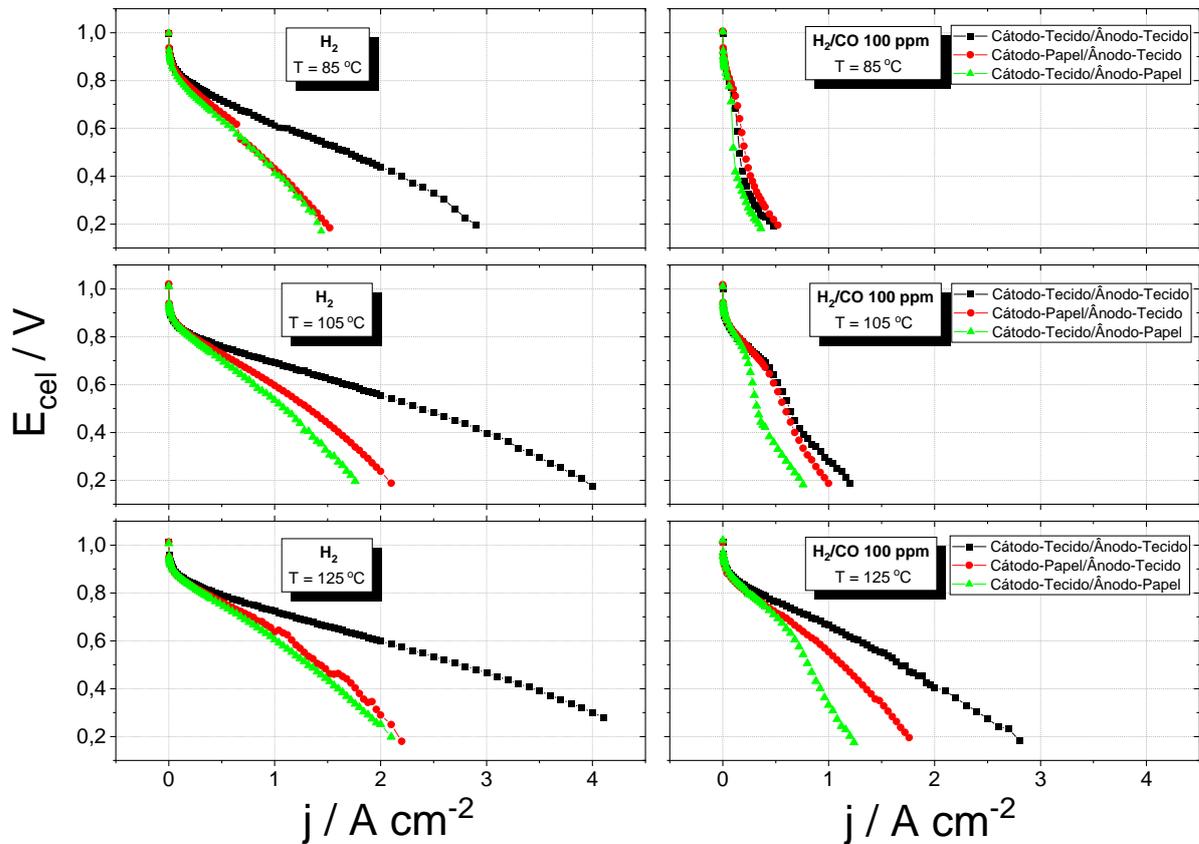
Nestes estudos foram utilizados dois tipos de materiais de carbono para a formação da camada difusora de gás dos eletrodos: tecido Panex 30 da Zoltek® e papel Toray TGP-60. Os procedimentos para a preparação destes eletrodos estão apresentados na parte experimental. As camadas catalisadoras destes eletrodos foram as mesmas já descritas anteriormente, tendo sido preparadas com Pt/C ( $0,4 \text{ mg Pt cm}^{-2}$ ) com 40% (em massa) de ionômero D98-25BS no ânodo e 28% no cátodo. A membrana utilizada na preparação do MEA foi a Aquivion® E87-05S.

Na Figura 21, são apresentadas as curvas de polarização das células a combustível em questão supridas com  $\text{H}_2/\text{O}_2$  e  $\text{H}_2$  100 ppm CO/ $\text{O}_2$ , nas três temperaturas de operação (85, 105 e 125 °C). Os MEAs investigados foram formados com: (i) os dois eletrodos contendo camada difusora de tecido de grafite; (ii) eletrodo anódico com tecido e catódico com papel de grafite

e; (iii) o inverso do anterior. Os resultados para o MEA contendo camada difusora de papel Toray nos dois eletrodos mostraram-se bastante irreprodutíveis e não serão consideradas neste estudo.

De forma geral, verifica-se que os perfis das curvas apresentam as mesmas características das observadas nos estudos anteriores em função do aumento na temperatura de operação, ou seja, maior geração de densidade de corrente é observada para maiores temperaturas nas duas condições de alimentação de reagentes. Pode-se observar também que os MEAs contendo um dos eletrodos com a camada difusora de papel apresentam desempenhos inferiores ao do MEA contendo tecido na camada difusora de ambos os seus eletrodos.

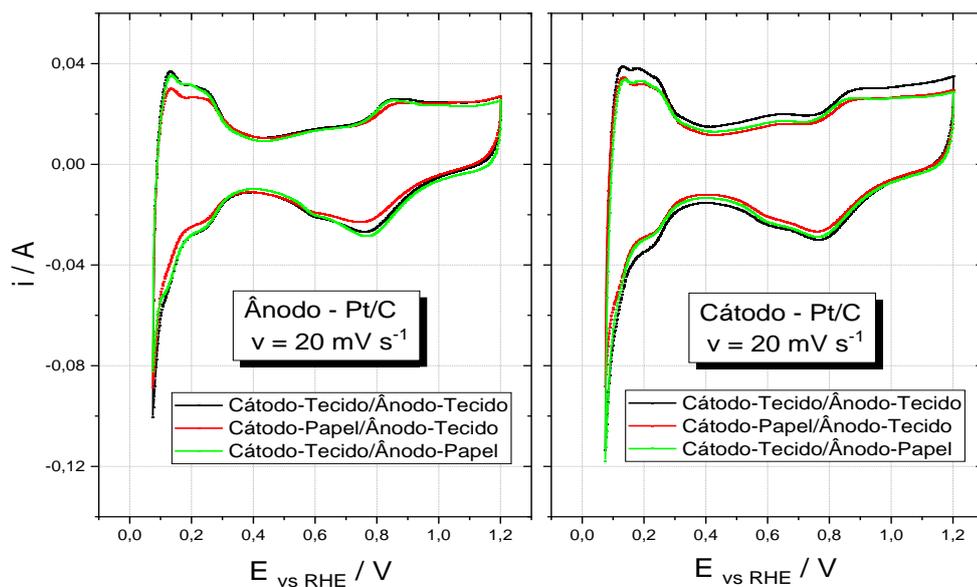
Figura 21 - Curvas de polarização para células a combustível unitárias utilizando Pt/C E-tek® (20% de massa de Pt, 0,4 mg<sub>Pt</sub> cm<sup>-2</sup>), 28% cátodo e 40% ânodo de ionômero de Aquivion® D98-25BS, membrana de Aquivion® E87-05S, operando em 85, 105 e 125 °C em H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>+CO/O<sub>2</sub> para diferentes GDLs e combinações (tecido Panex 30 e papel Toray TGP-60).



Fonte - Autoria própria.

As diferenças de desempenho denotadas pelos resultados da Figura 21 podem eventualmente estar relacionadas à área ativa de Pt no ânodo ou no cátodo, que poderia ser afetada pela natureza da camada difusora. Assim, os eletrodos dos diferentes MEAs foram investigados por voltametria cíclica para verificar se há diferenças expressivas na área eletroquimicamente ativa dos MEAs com os diferentes tipos de camada difusora gasosa, sendo estes resultados apresentados na Figura 22. Nota-se que os perfis voltamétricos são bastante semelhantes e refletem inequivocamente o que é esperado para eletrocatalisadores de Pt/C nas três regiões características (adsorção/dessorção de hidrogênio, dupla camada e a região de óxidos superficiais). A informação mais relevante à presente análise é que as magnitudes das correntes são semelhantes em todos os eletrodos (ânodos e cátodos), em particular na região de adsorção/dessorção de hidrogênio atômico, indicando que as áreas eletroquimicamente ativas são essencialmente independentes da natureza da camada difusora contida nos eletrodos. Na base destes resultados, torna-se claro que as diferenças de desempenho observados pelos resultados da Figura 21 não estão relacionados com as áreas ativas disponíveis dos eletrodos, seja ele catódico ou anódico.

Figura 22 – Voltametrias cíclicas dos eletrodos dos MEAs utilizando Pt/C E-tek® (20% de massa de Pt,  $0,4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ), 28% cátodo e 40% ânodo de ionômero de Aquivion® D98-25BS, membrana de Aquivion® E87-05S, alimentação de  $\text{H}_2$  puro e Argônio, operando em temperatura ambiente em  $20 \text{ mV s}^{-1}$  para diferentes GDLs e combinações (tecido Panex 30 e papel Toray TGP-60).

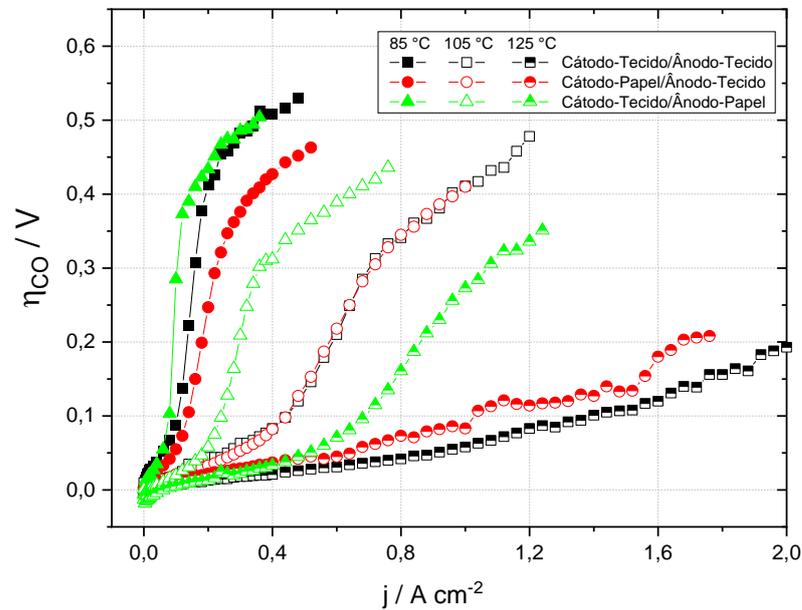


Fonte - Autoria própria.

Uma possível explicação para os menores desempenho dos MEAs contendo o papel de grafite na camada difusora de gás pode estar relacionada ao gerenciamento de água propiciado por este componente. É possível que a camada difusora com o papel de grafite com a composição convencional aqui utilizada apresenta-se excessivamente hidrofóbica, o que dificulta o acesso do vapor de água contido nos gases de alimentação através do ânodo ou cátodo, para a umidificação da membrana. Consistentemente a este efeito, observa-se um melhor desempenho do MEA contendo o papel no cátodo, ainda que não muito expressivo, pois neste eletrodo a ocorrência da RRO leva a produção local de água. Em ambos os eletrodos, a dificuldade de umidificação se soma ao efeito eletro-osmótico de transporte de água do ânodo para o cátodo e ao efeito de retrodifusão do cátodo para o ânodo, conforme detalhado na introdução deste trabalho. Nestes casos, as respostas experimentais indicam que a retrodifusão de água não é suficiente para manter a hidratação da membrana constante, o que leva ao aparecimento de efeitos ôhmicos não lineares, como observado experimentalmente.

Estes efeitos dificultam bastante as análises dos resultados das curvas de polarização da célula quando alimentada com  $H_2$  100 ppm CO, mas torna-se claro que o esperado aumento do desempenho com o aumento da temperatura se mantém como nos casos das seções anteriores. Uma melhor análise pode ser feita pelos resultados das curvas de corrente-sobrepotencial de CO, os quais estão apresentados na Figura 23 para os três MEAs aqui considerados. Estes resultados evidenciam que o MEA contendo o ânodo com camada difusora de papel de grafite apresenta pior resposta na presença de CO, nas três temperaturas de operação. Para os outros dois MEAs com ânodo de tecido de grafite, os perfis das curvas resultaram semelhantes, particularmente nas temperaturas de 105 e 125 °C, independentemente dos desempenhos dos cátodos. O pior desempenho do ânodo de papel de grafite pode ser consequência do efeito eletro-osmótico e de retro-difusão de água, que deve levar à desidratação expressiva do ionômero contido na camada catalítica deste eletrodo o que diminuiu a área ativa reacional. Este fenômeno afeta pouco o desempenho da ROH na ausência de CO, porém pode ser crucial no caso da presença do contaminante em cujo caso a área ativa é ainda mais reduzida devido a presença da camada de CO adsorvido.

Figura 23 - Curvas de corrente-sobrepotencial ( $\eta_{CO}$ ) para células a combustível unitárias utilizando Pt/C E-tek® (20% de massa de Pt,  $0,4 \text{ mg}_{Pt} \text{ cm}^{-2}$ ), 28% cátodo e 40% ânodo de ionômero de Aquivion® D98-25BS, membrana de Aquivion® E87-05S, operando em 85, 105 e 125 °C em  $\text{H}_2/\text{O}_2$  e  $\text{H}_2+\text{CO}/\text{O}_2$  para diferentes GDLs e combinações (tecido Panex 30 e papel Toray TGP-60).



Fonte - Autoria própria.

#### 4.6. Influência da natureza dos eletrocatalisadores anódicos

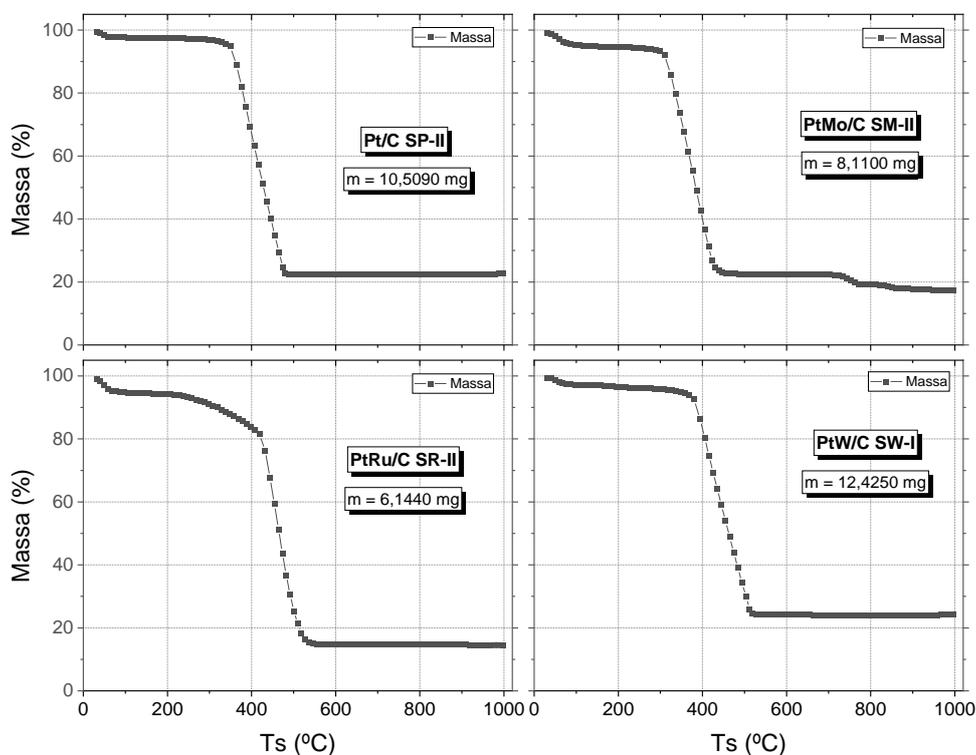
##### 4.6.1. Propriedades físico-químicas dos eletrocatalisadores anódicos desenvolvidos

Conforme descrito na parte experimental, os eletrocatalisadores anódicos foram sintetizados pelo método de ácido fórmico e em seguida caracterizados por análise termogravimétrica, Figura 24, energia dispersiva de raio X (EDX), Tabela 4, difração de raio X (DRX), Figura 25, e microscopia eletrônica de transmissão (TEM), Figuras 26 a 29, afim de determinar suas estruturas, composições e morfologias. Deve ser notado que estes eletrocatalisadores anódicos foram sintetizados com proporção metálica nominal de 20% em massa em relação à massa do suporte de carbono.

Na Figura 24, pode-se observar de forma geral duas regiões comuns de perda de massa para os quatro catalisadores: a primeira é branda e ocorre em aproximadamente 100 °C, sendo associada à remoção de água no meio e; a segunda é mais abrupta e ocorre entre 400 a 500 °C e está relacionada à queima do carbono presente. Após essas duas regiões, na maioria dos casos, a massa tornou-se constante até o término da análise, e estaciona-se na

porcentagem relativa à proporção metálica total dos eletrocatalisadores anódicos sintetizados. A curva termogravimétrica do PtMo/C após 700 °C apresentou uma leve queda e isso se deve à volatilização de parte do molibdênio presente na forma de óxidos em altas temperaturas (VIEIRA, 2008). Assim, foi possível determinar que a quantidade de massa metálica destes eletrocatalisadores resultou por volta dos 20%, que é muito próxima ao valor nominal.

Figura 24 – Curvas termogravimétricas dos eletrocatalisadores anódicos sintetizados pelo método do ácido fórmico (Pt/C; PtMo/C; PtRu/C; PtW/C)



Fonte - Autoria própria.

Afim de estimar a proporção atômica dos metais nos eletrocatalisadores anódicos bimetálicos sintetizados foram realizadas medidas de EDX, cujos resultados estão reunidos na Tabela 4. Verifica-se que a amostra PtMo/C contém aproximadamente as seguintes proporções atômicas (at%) Pt 41,7 at% : Mo 58,3 at%; para PtRu/C, a proporção é Pt 50,6 at% : Ru 49,4 at%; e por fim, PtW/C contém Pt 51,5 at% : W 48,5 at%. Nos casos de PtRu/C e de PtW/C verifica-se que as composições se situam ao redor dos 50 at%, sendo portanto, dentro dos erros experimentais inerentes às técnicas de EDX, praticamente idênticas às definidas

nominalmente. Para PtMo/, devido ao problema incontornáveis de lixiviação, a síntese foi conduzida utilizando um excesso de 50 at% de Mo no precursor adicionado em relação a composição nominal de 50 at%, o que acabou por resultar em um teor do segundo metal um pouco maior do que nos dois outros casos. Apesar destas diferenças, todas as proporções atômicas foram consideradas apropriadas para a presente investigação.

Tabela 4 – Composição, parâmetro de rede, tamanho de cristalito e partícula média dos eletrocatalisadores anódicos sintetizados pelo método do ácido fórmico (Pt/C; PtMo/C; PtRu/C; PtW/C) e Pt/C E-Tek comercial.

Eletrocatalisador anódico	TG % em massa do metal no eletrocatalisador	EDX – proporção atômica do metal (%)		DRX		TEM
		Pt	Segundo metal	$a$ (Å)	$d_c$ (nm)	$d_p$ (nm)
<b>Pt/C E-tek 20%</b>	20,5	100	-	3,93	2,2	2,2
<b>Pt/C</b>	22,4	100	-	3,92	2,9	3,2
<b>PtMo/C</b>	22,7	41,7	58,3	3,93	2,4	2,6
<b>PtRu/C</b>	15,8	50,6	49,4	3,92	2,9	3,4
<b>PtW/C</b>	24,1	51,5	48,5	3,94	4,0	3,2

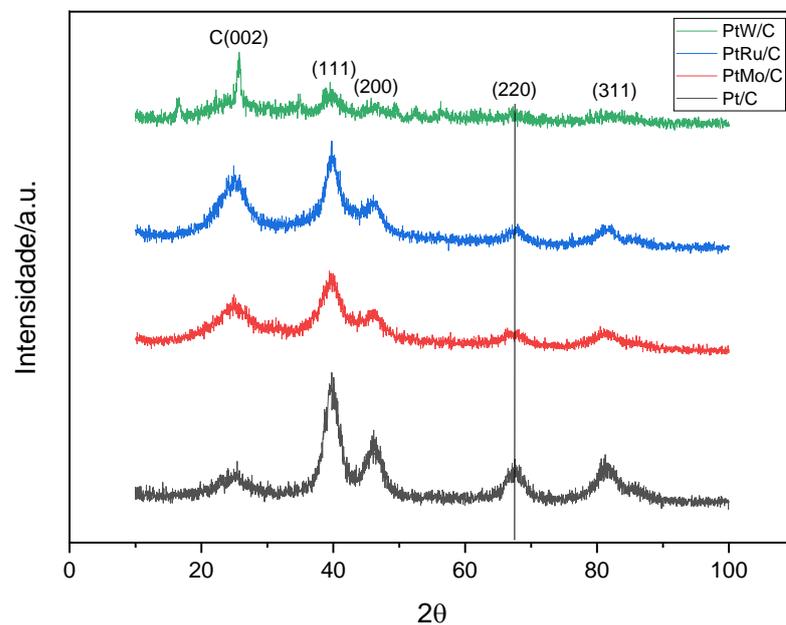
Fonte - Autoria própria.

A Figura 25 apresenta os difratogramas de raios X obtidos para os quatro eletrocatalisadores anódicos sintetizados. De acordo com resultados prévios (IEZZI, 2016; NEPEL, 2012) sabe-se que o primeiro pico,  $2\theta \approx 26^\circ$  é referente à face 002 do carbono do suporte, sendo os demais picos subsequentes,  $2\theta \approx 40^\circ$ ,  $46^\circ$ ,  $67^\circ$  e  $81^\circ$ , relativos às faces cristalográficas da platina policristalina de face centrada (111), (200), (220) e (311), respectivamente (IEZZI et al., 2018; NEPEL et al., 2013; PINHEIRO et al., 2003; SANTIAGO et al., 2004). Os parâmetros de rede ( $a$ ) calculados em todos os casos (Tabela 4) são muito próximos ao valor obtido para a Pt no catalisador de Pt/C comercial, indicando nenhuma ou baixa formação de liga dos catalisadores bimetálicos sintetizados, já que nos casos de formação de liga há diminuição do valor do parâmetro de rede (PEREIRA, 2009).

Outro parâmetro calculado a partir dos difratogramas foi o tamanho do cristalito ( $d_c$ ) da platina, sendo estes valores também apresentados na Tabela 4. Os resultados mostram que os valores de  $d_c$  são ligeiramente maiores que os da Pt em Pt/C E-tek, conforme será discutido mais adiante. No caso dos eletrocatalisadores de tungstênio, verifica-se no

difratograma que há a presença de sinais extras ao da Pt distribuídos ao longo de  $2\theta$ ; estes indicam a presença de produtos indesejados como, por exemplo, o trióxido de tungstênio,  $WO_3$ , por conta do precursor já estar oxidado ou até mesmo por causa da formação deste óxido durante a síntese do catalisador em meio muito ácido (BOLSONI, 2011). A formação de fases Pt-W secundárias ou a ocorrência de segregação de fase são possibilidades que não podem em princípio ser descartadas.

Figura 25 – Difratogramas de raio-X dos eletrocatalisadores anódicos sintetizados pelo método de ácido fórmico (Pt/C; PtMo/C; PtRu/C; PtW/C).

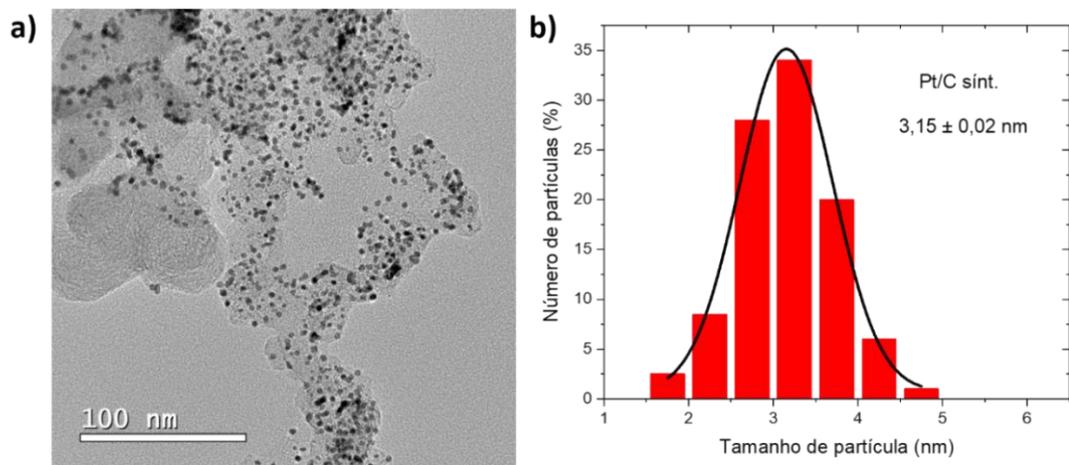


Fonte - Autoria própria.

Nas Figuras 26 a 29, são apresentadas as micrografias do microscópio eletrônico de transmissão e os correspondentes histogramas mostrando a distribuição do tamanho de partícula dos eletrocatalisadores anódicos sintetizados. Os resultados dos histogramas foram obtidos após aferir o tamanho de 100 a 200 partículas para cada eletrocatalisador e aplicando uma função gaussiana para o ajuste da curva. As imagens denotam distribuição homogênea das partículas metálicas sobre o carbono para Pt/C, PtMo/C e PtW/C. No entanto para PtRu/C houve uma leve concentração dos materiais do eletrocatalisador em certas regiões o que pode ser atribuído à mudança de pH no meio reacional que pode afetar a dispersividade do carbono Vulcan na solução de síntese. Por meio dos histogramas identifica-se tamanho médio das

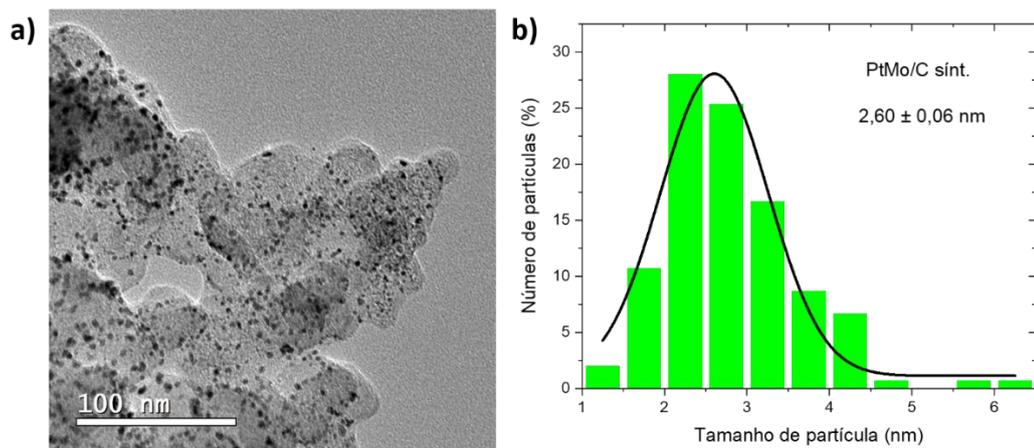
partículas geradas de Pt de: 3,2 nm para Pt/C; 2,6 nm para PtMo/C; 3,4 nm para PtRu/C; e 3,2 nm para PtW/C, como sumarizado na Tabela 4. Nota-se que os tamanhos médios das partículas são inferiores a 3,5 nm o que confirma a alta área superficial dos eletrocatalisadores preparados, que são consideradas adequadas para o presente estudo. Exceto no caso do PtW/C, há excelente concordância entre os valores do tamanho dos cristalitos e os valores das partículas, o que indica a alta cristalinidade das nanopartículas produzidas.

Figura 26 - a) Micrografias do TEM e b) histograma da distribuição do tamanho das partículas do eletrocatalisador anódico Pt/C sintetizado.



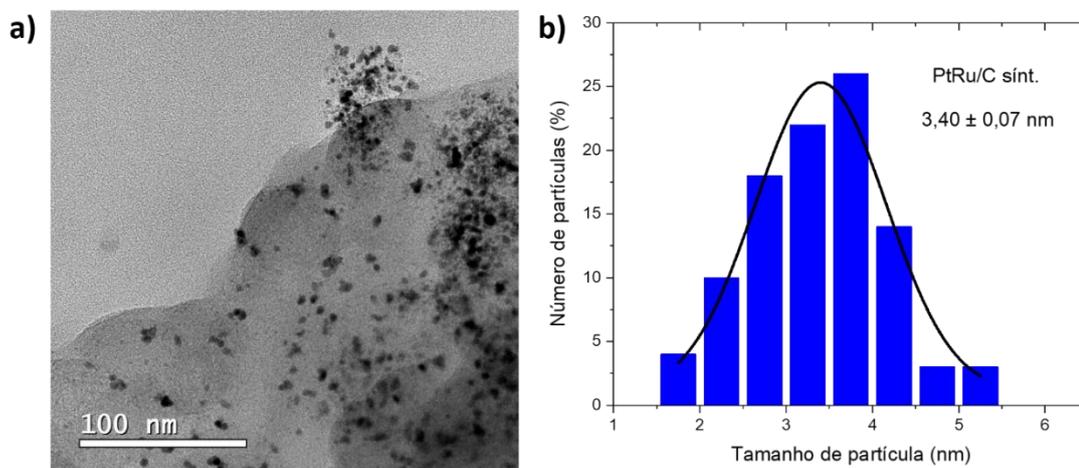
Fonte - Autoria própria.

Figura 27 - a) Micrografias do TEM e b) histograma da distribuição do tamanho das partículas do eletrocatalisador anódico PtMo/C sintetizado.



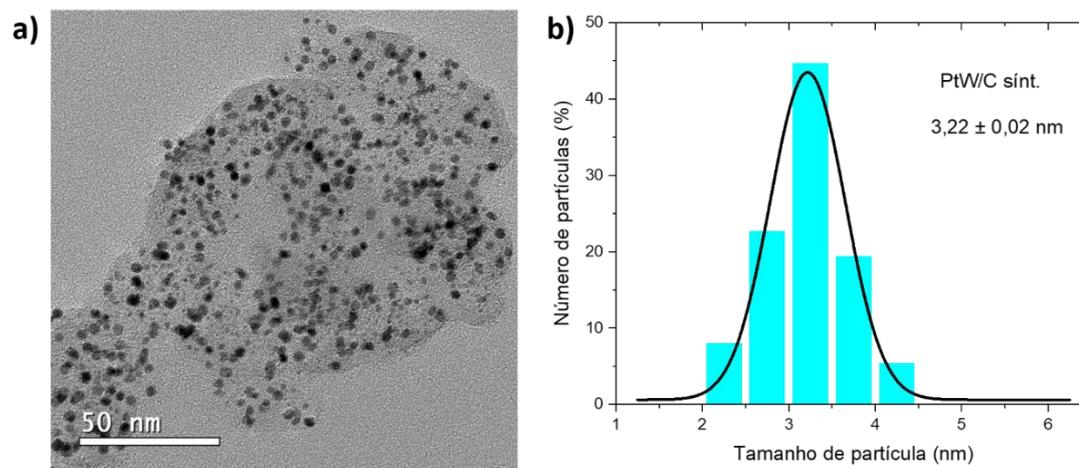
Fonte - Autoria própria.

Figura 28 - a) Micrografias do TEM e b) histograma da distribuição do tamanho das partículas do eletrocatalisador anódico PtRu/C sintetizado.



Fonte - Autoria própria.

Figura 29 - a) Micrografia do TEM e b) histograma da distribuição do tamanho das partículas do eletrocatalisador anódico PtW/C sintetizado.



Fonte - Autoria própria.

#### 4.6.2. Desempenhos nas Células Unitárias

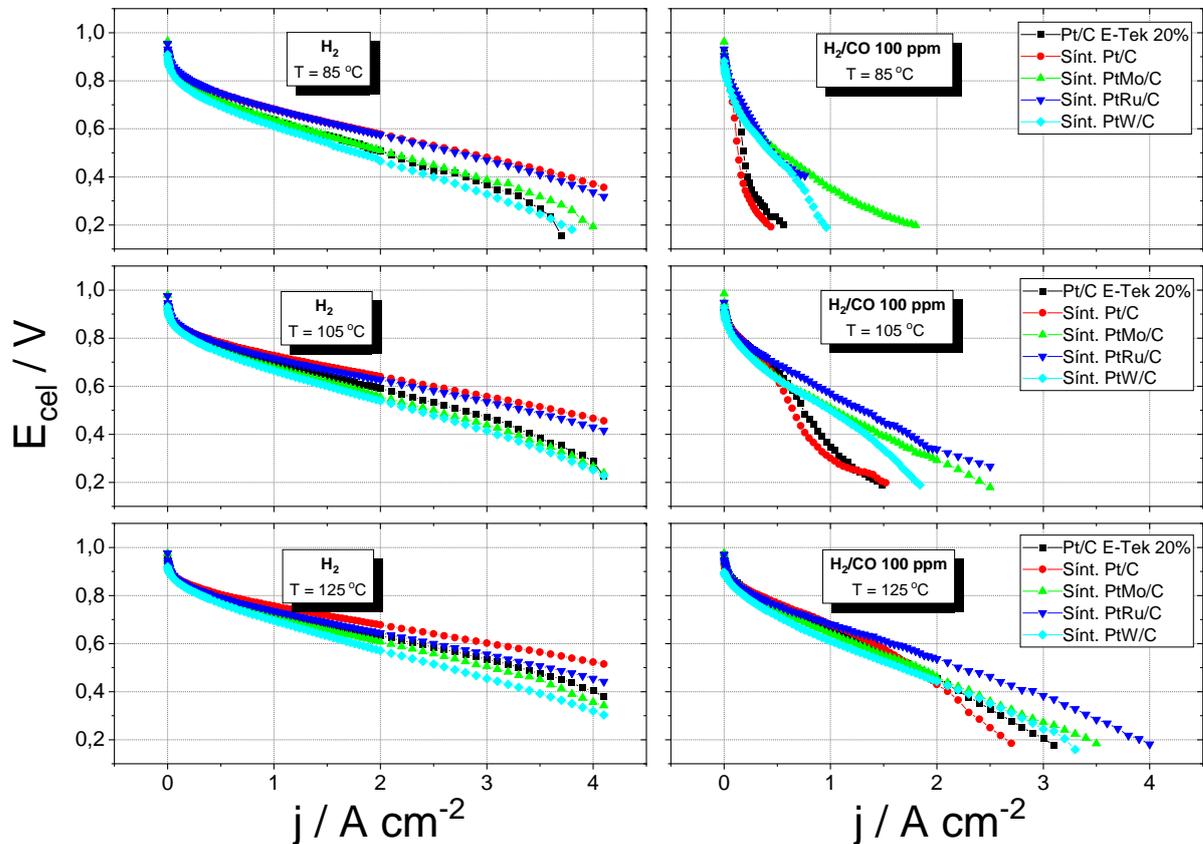
As curvas de polarização obtidas para as células contendo MEAs com os eletrocatalisadores anódicos sintetizados, com membranas e com o ionômero de Aquivion® são apresentadas na Figura 30, para o H<sub>2</sub> na ausência e presença do contaminante CO para as três temperaturas de operação. Nota-se com o aumento da temperatura de operação há melhora da resposta do potencial em função da densidade de corrente para as células

supridas tanto com H<sub>2</sub> puro como com H<sub>2</sub> 100 ppm CO, similarmente ao que tem sido verificado ao longo deste trabalho. Nestes experimentos foram usados 28% (cátodo) e 40% (ânodo) de ionômero de Aquivion® D98-25BS e membrana de Aquivion® E87-05S.

Nota-se que as curvas de polarização para todos os MEAs com os distintos eletrocatalisadores anódicos alimentados com H<sub>2</sub> puro apresentam perfis semelhantes em todos os ensaios, porém evidenciam desempenhos ligeiramente diferenciados entre si. Tomando-se como exemplo a temperatura de 125 °C, para a densidade de corrente igual a 1,0 A cm<sup>-2</sup> verifica-se que a diferença de potencial entre as células é de no máximo 70 mV. Acima desta densidade de corrente há uma diferenciação na região de queda ôhmica (região de médias densidades de corrente), sendo que para 2,0 A cm<sup>-2</sup> a diferença de potencial passa a ser em torno 100 mV. Em todos os casos, foi possível obter densidades de corrente máxima igual a 4,0 A cm<sup>-2</sup>, com uma diferença máxima do potencial de 215 mV. Os MEAs contendo os eletrocatalisadores anódicos de Pt/C e PtRu/C sintetizados neste trabalho apresentaram melhores desempenhos em médias e altas densidades de corrente, havendo diferença máxima dos potenciais inferiores a 70 mV.

As curvas de polarização obtidas para as células alimentadas com H<sub>2</sub> 100 ppm de CO, Figura 30 a direita, evidenciam melhor desempenho dos MEAs contendo eletrocatalisadores bimetalícos, em relação ao MEA com Pt/C, sendo este efeito causado preponderantemente pela ocorrência do mecanismo bifuncional, detalhado mais adiante. Os resultados para as células com os eletrocatalisadores de Pt/C no ânodo exibem desempenhos similares entre si, porém inferiores em relação aos outros eletrocatalisadores anódicos, por consequência do bloqueio dos sítios ativos da platina pelo CO, em particular nas temperaturas de 85 e 105 °C. A 85 °C, os três eletrocatalisadores bimetalícos anódicos levaram ao perfil das curvas de polarização até 0,8 A cm<sup>-2</sup>, mas após esse valor apenas o PtMo/C foi possível atingir densidades corrente superior a 1,0 A cm<sup>-2</sup>, apesar de que em muitos baixos potenciais. Na temperatura de 125 °C, os perfis das curvas de polarização são semelhantes até 1,0 A cm<sup>-2</sup>, porém a partir daí as diferenças aumentam e o desempenho do ânodo de PtRu/C se destaca entre os demais. Nestas altas densidades de corrente, a tolerância ao CO dos catalisadores anódicos de PtMo/C e PtW/C resultam similares à da Pt/C comercial.

Figura 30 – Curvas de polarização para células a combustível unitárias utilizando EDG de tecido preparado, Pt/C E-tek® (20% de massa de Pt,  $0,4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ) no cátodo, 28% cátodo e 40% ânodo de ionômero de Aquivion® D98-25BS, membrana de Aquivion® E87-05S, operando em 85, 105 e 125 °C em  $\text{H}_2/\text{O}_2$  e  $\text{H}_2+\text{CO}/\text{O}_2$  para diferentes electrocatalisadores anódicos sintetizados (Pt/C, PtMo/C, PtRu/C e PtW/C).



Fonte - Autoria própria.

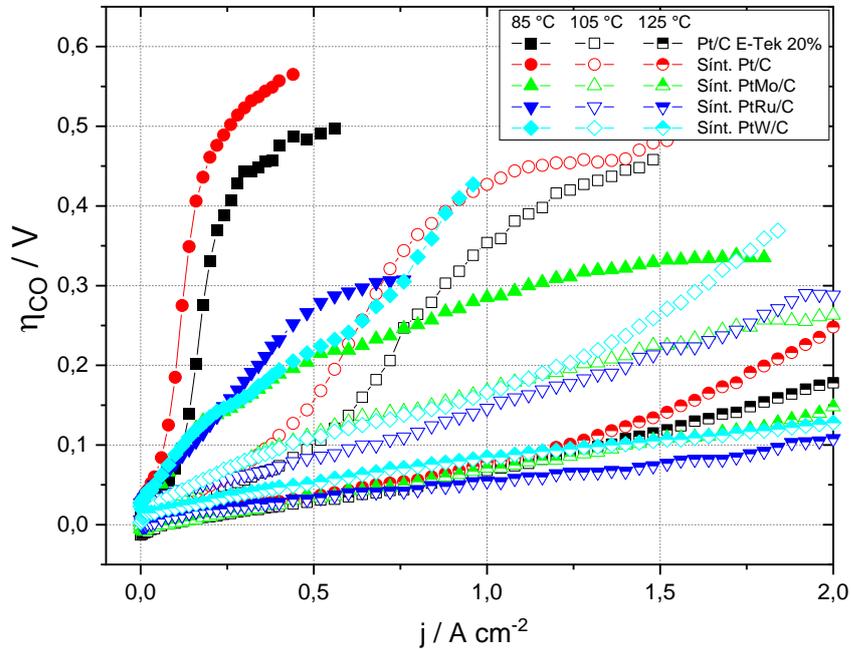
Conforme discutido na introdução, a melhora nos desempenhos das células a combustível contendo electrocatalisadores anódicos bimetálicos em relação ao da Pt/C está relacionada aos efeitos ou mecanismos que modificam a interação do CO com a Pt e/ou que antecipam a oxidação do CO ao  $\text{CO}_2$ . Para os três metais utilizados há a contribuição de três efeitos: i) eletrônico, a adição do segundo metal junto com a Pt modifica a interação com o CO pela mudança da estrutura da banda 5d assim diminuindo a força de ligação da Pt-CO, o que tem sido demonstrado para PtRu/C (GARCIA; PAGANIN; TICIANELLI, 2008; LOPES; TICIANELLI, 2010; LOPES; FREITAS; TICIANELLI, 2010; PEREIRA; PAGANIN; TICIANELLI, 2009); ii) a ocorrência da reação de water gas shift (WGS), que promove a oxidação do CO a  $\text{CO}_2$  na presença de água, o que tem sido observado para PtMo/C (LOPES; FREITAS; TICIANELLI, 2010; NEPEL et al., 2013; SANTIAGO et al., 2004; SANTIAGO; CAMARA; TICIANELLI, 2003); e iii) a

ocorrência do mecanismo bifuncional do tipo Langmuir-Hinshelwood (BRKOVIĆ et al., 2019; HASSAN; PAGANIN; TICIANELLI, 2016a; LIU; JIANG, 2018; PEREIRA; PAGANIN; TICIANELLI, 2009; SANTIAGO et al., 2005; TOLMACHEV; PETRII, 2017), em que espécies oxi-hidróxi do segundo metal para promover a oxidação do CO adsorvido na Pt, sendo observado para PtW/C e também para PtRu/C.

Na Figura 31 estão apresentadas as curvas de  $\eta_{CO}$  vs. densidade de corrente para todos os eletrocatalisadores sintetizados e para as temperaturas de operação de 85 a 125 °C. Nota-se de modo geral que os MEAs contendo Pt/C apresentam maiores sobrepotenciais de CO, sendo que o eletrocatalisador comercial apresenta tolerância superior ao sintetizado neste trabalho. Para os eletrocatalisadores bimetálicos, o sobrepotencial  $\eta_{CO} = 0,1$  V começa a ocorrer um aumento progressivo das densidades de corrente o que é indicativo da ocorrência da reação de oxidação do CO, que libera sítios ativos da Pt para a ROH. Conforme discutimos acima, isto se deve ao mecanismo bifuncional que já opera em  $\eta_{CO}$  ao redor de 0,1 V nestes catalisadores, ao contrário do catalisador de Pt/C para qual o fenômeno começa a ocorrer em  $\eta_{CO} = 0,5$  V.

A 105 °C, os fenômenos que governam a relação  $\eta_{CO}$  vs. densidade de corrente são similares aos que se evidenciaram a 85 °C. Já a 125 °C, os sobrepotenciais para os três catalisadores bimetálicos apresentam diferenças de no máximo 60 mV em 3,0 A cm<sup>-2</sup>, enquanto em 1,0 A cm<sup>-2</sup>, a variação foi 20 a 30 mV. Estes valores destacam que independentemente da natureza do segundo metal que é adicionado com à Pt (Mo, W ou Ru) haverá tolerância à molécula de CO similar entre eles, porém os efeitos de envenenamento não são desprezíveis, com os sobrepotenciais de CO situando-se ao redor de 70 a 90 mV em 1,0 A cm<sup>-2</sup> e 100 a 150 mV em 2,0 A cm<sup>-2</sup>, destaca-se, no entanto, que o desempenho quanto à tolerância ao CO resulta notadamente superior para a célula com o ânodo de PtRu/C.

Figura 31 - Curvas de corrente-sobrepotencial ( $\eta_{CO}$ ) para células a combustível unitárias utilizando EDG de tecido preparado, Pt/C E-tek® (20% de massa de Pt,  $0,4 \text{ mg}_{Pt} \text{ cm}^{-2}$ ) no cátodo, 28% cátodo e 40% ânodo de ionômero de Aquivion® D98-25BS, membrana de Aquivion® E87-05S, operando em 85, 105 e 125 °C em  $\text{H}_2/\text{O}_2$  e  $\text{H}_2+\text{CO}/\text{O}_2$  para diferentes eletrocatalisadores anódicos sintetizados (Pt/C, PtMo/C, PtRu/C e PtW/C).

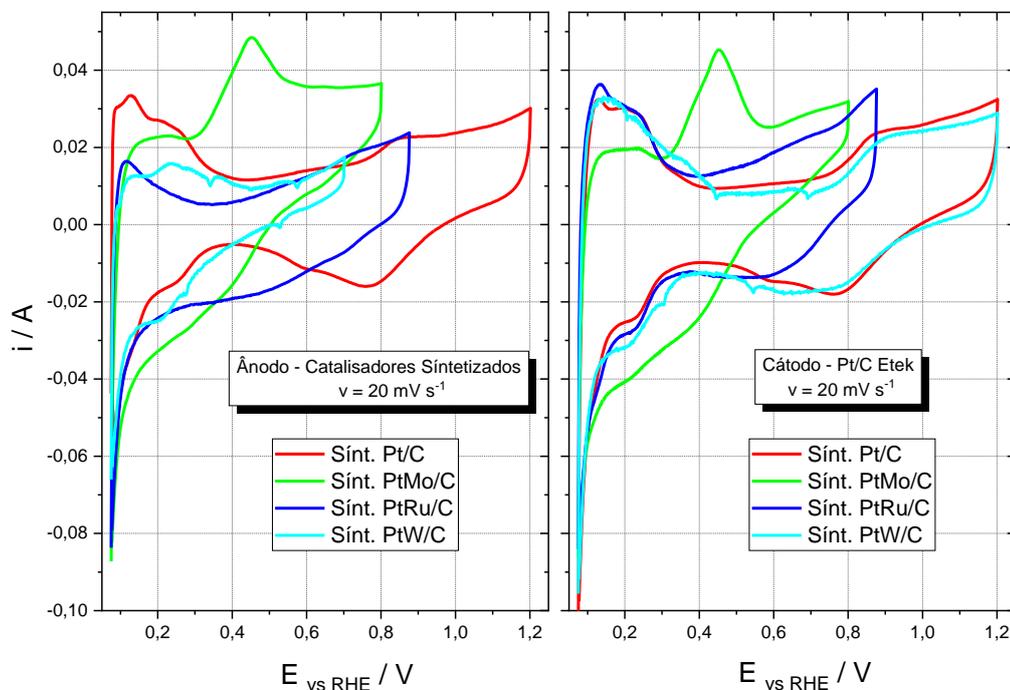


Fonte - Autoria própria.

Foram obtidos voltamogramas cíclicos para os eletrodos dos MEAs contendo os diferentes eletrocatalisadores anódicos sintetizados, Figura 32. Pode-se notar nos voltamogramas dos ânodos contendo os eletrocatalisadores bimetálicos que a região de adsorção/dessorção de hidrogênio sobre Pt não é definida. Isto é atribuído à pouca disponibilidade de sítios superficiais ativos da platina por conta da presença do segundo metal. Na curva relativa ao PtMo/C, é possível observar, na faixa de potencial de 0,3 a 0,6 V, a presença de um pico redox referente ao molibdênio é correspondente ao par redox  $\text{Mo}^{5+} \rightleftharpoons \text{Mo}^{6+}$  (IEZZI et al., 2018; NEPEL et al., 2013; PEREIRA; PAGANIN; TICIANELLI, 2009). Para PtRu/C, é constatada a resposta típica de catalisadores PtRu/C para potenciais acima de 0,3 V em que se observa o aumento da corrente capacitiva (DOS SANTOS; COLMATI; GONZALEZ, 2006; PEREIRA; PAGANIN; TICIANELLI, 2009; SANTIAGO et al., 2005). Por último, para PtW/C o perfil característico da oxidação e redução de espécies de W é aparente na faixa de potencial de 0,35 a 0,45 V (BRKOVIĆ et al., 2019; HASSAN; PAGANIN; TICIANELLI, 2016; PEREIRA; PAGANIN; TICIANELLI, 2009). Nos voltamogramas referentes aos cátodos de Pt/C destes MEAs

verifica-se a presença de picos do segundo metal dos eletrocatalisadores bimetálicos anódicos, em concordância ao que já tem sido relatado na literatura. Assim, confirma-se a dissolução destes metais no ânodo e a sua migração para o cátodo, sendo este fenômeno mais expressivo para Mo e Ru. Hassan et al. (HASSAN; PAGANIN; TICIANELLI, 2016) relatam também que há retenção de parte do metal na membrana, sendo isto prejudicial ao desempenho da célula, mesmo quando operando com  $H_2$ .

Figura 32 - Voltametrias cíclicas dos eletrodos dos MEAs utilizando EDG de tecido preparado, Pt/C E-tek® (20% de massa de Pt,  $0,4 \text{ mg}_{Pt} \text{ cm}^{-2}$ ) no cátodo, 28% cátodo e 40% ânodo de ionômero de Aquivion® D98-25S, , alimentação de  $H_2$  puro e Argônio, operando em temperatura ambiente em  $20 \text{ mV s}^{-1}$  para diferentes eletrocatalisadores anódicos sintetizados (Pt/C, PtMo/C, PtRu/C e PtW/C).

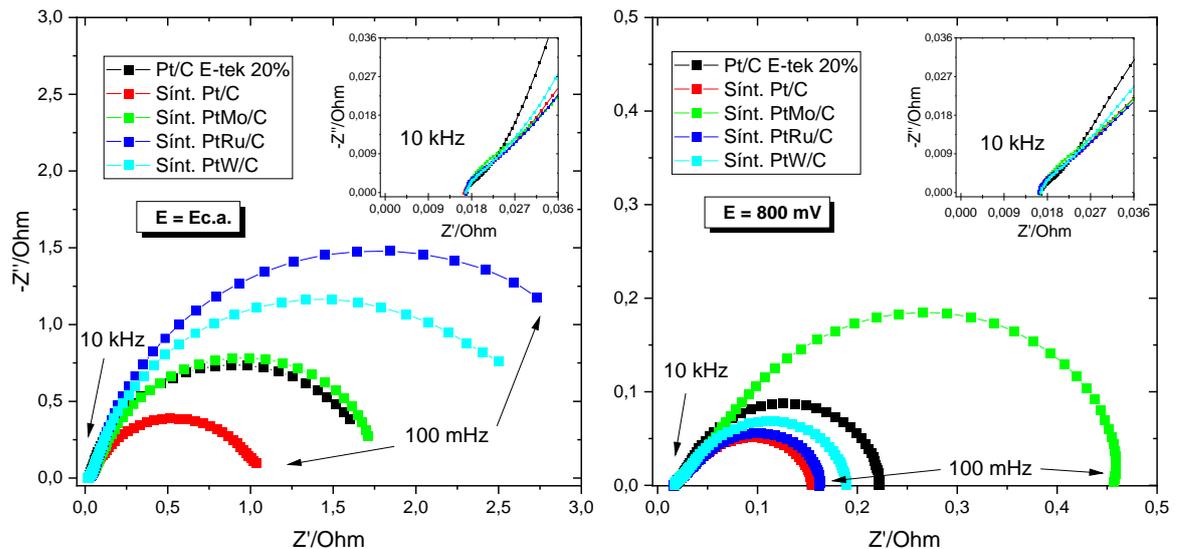


Fonte - Autoria própria.

Resultados de impedâncias eletroquímicas dos MEAs contendo os eletrocatalisadores anódicos sintetizados em potencial de circuito aberto e sob tensão (0,8 V) estão representados na Figura 33. Os resultados mostram que a resistência do sistema em alta frequência, relacionado com a condutividade iônica da membrana, com os eletrocatalisadores tanto em potencial de circuito aberto como a 0,8 V não variou, resultado em 0,016-0,017  $\Omega$  em todos os casos. Por outro lado, nota-se que os diagramas de Nyquist obtidos a circuito aberto

refletem os comportamentos tipicamente capacitivos dos MEAs, conforme observado anteriormente.

Figura 33 - Diagramas de Nyquist das impedâncias eletroquímicas para células a combustível unitárias utilizando EDG de tecido preparado, Pt/C E-tek® (20% de massa de Pt,  $0,4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ) no cátodo, 28% cátodo e 40% ânodo de ionômero de Aquivion® D98-25S, membrana de Aquivion® E87-05S, operando em temperatura ambiente em  $\text{H}_2/\text{O}_2$  no ânodo e cátodo, respectivamente, para diferentes eletrocatalisadores anódicos sintetizados (Pt/C, PtMo/C, PtRu/C e PtW/C) em potencial de circuito aberto e em 800 mV.



Fonte - Autoria própria.

Quando tensão de 0,8 V é aplicada ao sistema, aparecem os arcos relativos à resistência de polarização de eletrodo de oxigênio, que apresentam magnitudes similares entre si, exceto para o MEA com o catalisador de PtMo/C no ânodo, em cujo caso a resistência de polarização do eletrodo é maior que nos demais casos. Este resultado é compatível com o pior desempenho da célula contendo PtMo/C no ânodo em potenciais próximos a 0,8 V e na presença de  $\text{H}_2$  puro, conforme observado na Figura 30. Tal comportamento é certamente decorrente da contaminação do cátodo por espécies de Mo que prejudicam o desempenho dos sítios ativos da Pt na promoção da RRO. Deve ser notado que este fenômeno tem sido também reportado para este catalisador para MEAs com membrana e eletrodos contendo ionômeros de Nafion (HASSAN; PAGANIN; TICIANELLI, 2016; NEPEL et al., 2013). Finalmente, no caso da célula com PtRu/C, a resistência de polarização aproxima-se daquela observada

para a célula com ânodo de Pt/C (preparado em laboratório), o que também é consistente com os resultados das curvas de polarização apresentadas na Figura 30.

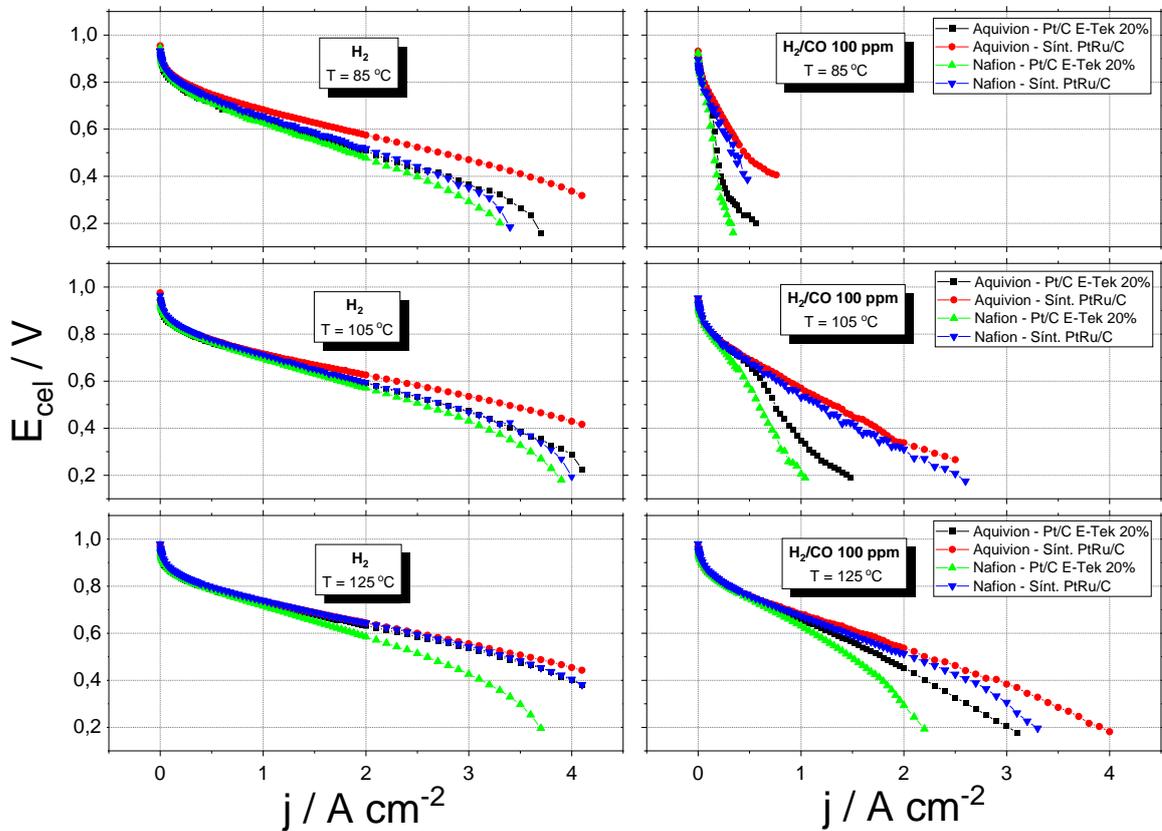
#### 4.7. Comparação dos desempenhos dos MEAs com Aquivion® e Nafion®

Após os diversos estudos envolvendo os MEAs contendo Aquivion®, foi realizado um estudo comparativo dos desempenhos destes sistemas aos daqueles contendo em sua composição a membrana de Nafion-212 e o ionômero Nafion-D520. Os seguintes parâmetros foram mantidos na confecção do MEA de Nafion®: suporte da camada difusora de gás – tecido de carbono; eletrocatalisadores - Pt/C E-tek 20% e PtRu/C sintetizado; cargas de ionômero – 28% no cátodo e 40% no ânodo; e espessura da membrana trocadora de prótons – 50 µm.

Na Figura 34 são apresentadas as curvas de polarização obtidas para os MEAs contendo Aquivion® e Nafion® supridos por H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>+CO/O<sub>2</sub> para as temperaturas de 85, 105 e 125 °C. Como nos casos com Aquivion®, os desempenhos das células contendo Nafion® como eletrólito aumentam com o aumento da temperatura de operação para as duas condições de alimentação. Nas curvas obtidas com as células alimentadas com H<sub>2</sub> puro, Figura 34 a esquerda, a região determinada pela cinética da reação de redução do oxigênio (baixas densidades de corrente, E < 0,8 V) foram semelhantes para os MEAs contendo Aquivion® e Nafion®. Outro ponto verificado é que nas temperaturas de 85 e 105 °C, na região onde as inclinações evidenciam os efeitos de queda ôhmica, observa-se inclinação da curva menos acentuada para o MEA de Aquivion® com o ânodo PtRu/C, sendo que nos demais casos as inclinações são aproximadamente iguais. A 125 °C, os problemas difusionais não foram observados, exceto para o MEA com Nafion® e com Pt/C E-Tek como catalisador.

A causa do pior desempenho deste último sistema é pouco clara, mas uma hipótese é de que esteja relacionada com uma maior resistividade da membrana por deficiência de hidratação que agrava o efeito eletro-osmótico, resultando no comportamento ôhmico não linear observado nas maiores densidades de corrente. Este problema não aparece no caso do uso de PtRu/C como catalisador anódico, possivelmente por se tratar de um compósito mais hidrofílico que favorece a absorção de água e a hidratação da membrana, minimizando eventuais efeitos negativos associados ao efeito eletro-osmótico.

Figura 34 - Curvas de polarização para células a combustível unitárias utilizando EDG de tecido preparado, Pt/C E-tek® (20% de massa de Pt,  $0,4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ) no cátodo, 28% cátodo e 40% ânodo de ionômero operando em 85, 105 e 125 °C em  $\text{H}_2/\text{O}_2$  e  $\text{H}_2+\text{CO}/\text{O}_2$  para diferentes eletrocatalisadores anódicos (Pt/C E-tek® e PtRu/C) no Aquivion® (ionômero D98-25BS e membrana E87-05S) e Nafion® (ionômero D520 e membrana 212).



Fonte - Autoria própria.

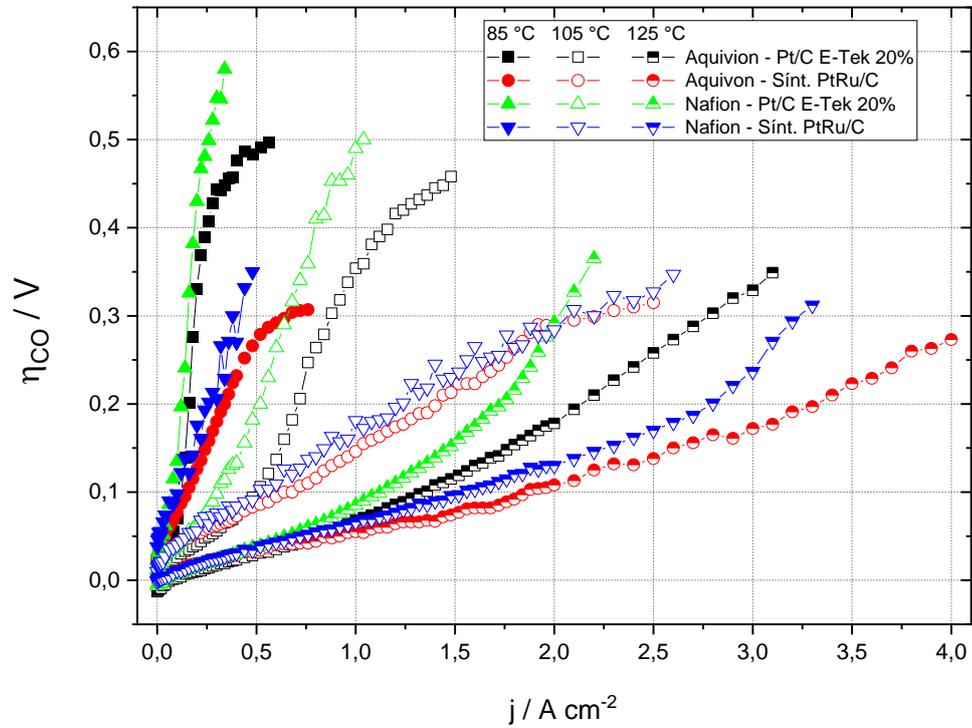
Pelas curvas obtidas para as células alimentadas com  $\text{H}_2$  100 ppm de CO, Figura 34, verifica-se que os desempenhos dos MEAs de Aquivion® e Nafion® são próximos entre si em baixas e médias densidades de corrente nas três temperaturas de operação. No entanto, a 125 °C os MEAs formados por ânodos de PtRu/C apresentam melhores desempenhos que aqueles com Pt/C independentemente do eletrólito, porém no caso do Aquivion® pode-se atingir maiores densidades de corrente. Este comportamento tem certamente a ver com a maior capacidade do Aquivion® em reter água na estrutura e assim manter a condutividade eletrolítica mais elevada da membrana e da camada catalítica no lado anódico, em maiores densidades de corrente que no sistema com Nafion®.

O decaimento do potencial da célula alimentada com  $\text{H}_2$  100 ppm CO em altas densidades de corrente é mais significativo no caso da célula com Nafion® com ânodo de

PtRu/C, o que deve ser consequência do efeito eletro-osmótico, que deve levar à desidratação expressiva do ionômero contido na camada catalítica do ânodo o que diminui a área ativa reacional. Este fenômeno afeta pouco o desempenho da ROH no catalisador PtRu/C na ausência de CO, porém é crucial no caso da presença do contaminante, em cujo caso a área ativa é ainda mais reduzida devido a presença da camada de CO adsorvido, conforme acima observado para o caso de ânodos com papel de grafite. Um outro ponto notado nos experimentos com este MEA foi a ocorrência de oscilação no potencial da célula, o que não foi presenciado com o MEA de Aquivion®. Este fenômeno pode ser associado à oscilação da formação/consumo de espécies oxigenadas de Ru promovida pela carência da água na membrana e seu suprimento intermitente no lado anódico.

Na Figura 35, estão os gráficos do sobrepotencial  $\eta_{CO}$  em função da densidade de corrente para os MEAs com Aquivion® e Nafion®. Os resultados para 85 e 125 °C, os quais são suficientes para ilustrar o comportamento da tolerância ao CO. Estes gráficos confirmam os que os sistemas com eletrocatalisadores contendo Pt apresentam intolerância ao CO. MEAs com ambas as membranas contendo ânodos de PtRu/C mostram menores efeitos de envenenamento por CO nas três temperaturas de operação. Em 125 °C até densidades de corrente de 2,7 A cm<sup>-2</sup> os efeitos são similares para ambas as membranas, o que denota que o ionômero não é determinante em definir a tolerância do contaminador. No entanto, a partir daí, há um acréscimo no sobrepotencial  $\eta_{CO}$  no caso da célula de Nafion®, sendo que este efeito deve estar relacionado à secagem da membrana causada pelo efeito eletro-osmótico em conjunto com o aumento da temperatura do sistema, levando a queda da condutividade protônica. Por outro lado, com o Aquivion® esse conjunto aumenta a sua condutividade e favorece a oxidação do CO desorvido favorecendo a eficiência da célula a combustível, como é visto nos resultados.

Figura 35 - Curvas de corrente-sobrepotencial ( $\eta_{CO}$ ) para células a combustível unitárias utilizando EDG de tecido preparado, Pt/C E-tek® (20% de massa de Pt,  $0,4 \text{ mg}_{Pt} \text{ cm}^{-2}$ ) no cátodo, 28% cátodo e 40% ânodo de ionômero operando em 85, 105 e 125 °C em  $\text{H}_2/\text{O}_2$  e  $\text{H}_2+\text{CO}/\text{O}_2$  para diferentes eletrocatalisadores anódicos (Pt/C E-tek® e PtRu/C) no Aquivion® (ionômero D98-25BS e membrana E87-05S) e Nafion® (ionômero D520 e membrana 212).



Fonte - Autoria própria.

## 5 CONCLUSÃO

Considerando as variáveis abordadas no presente trabalho, várias conclusões importantes foram obtidas com relação ao desempenho das células PEMFC contendo iômeros e membranas de Aquivon como eletrólito e operando tendo oxigênio como oxidante e hidrogênio como combustível, na ausência e na presença de CO.

Independentemente do combustível utilizado, foi observado que a compactação e a organização do MEA por meio da prensagem a quente na temperatura de 200 °C é a mais adequada e resulta em alto desempenho da célula PEMFC, por favorecer a diminuição das polarizações ôhmica e difusional. A redução dos espaços vazios no interior do MEA promove maior mobilidade dos prótons na fronteira eletrodo/eletrólito e dificulta o acúmulo de água, diminuindo a resistência eletrolítica e difusional interna do sistema. O peso molecular do ionômero de Aquivon® presente na camada catalítica dos eletrodos não introduz mudança significativa no perfil das curvas de polarização obtidas a 85 e 105 °C, porém, para temperatura de 125 °C, nota-se dois conjuntos de resultados, um para os menores e outro para maiores pesos moleculares. Assim, observa-se que a capacidade de troca iônica e de absorção de água pelos grupos -CF<sub>2</sub> estão diretamente correlacionadas com o aumento do peso molecular do ionômero. Neste contexto, dentre os ionômeros estudados, o Aquivon D87 permite melhor gerenciamento hídrico que resulta em menores polarizações ôhmica e difusional. Nenhum efeito sobre a cinética das reações eletródicas em particular da RRO foi evidenciado pelos resultados obtidos. No que se refere ao teor de ionômero na camada catalítica dos eletrodos, desempenhos mais elevados foram observados na faixa de 28 a 35% em peso, independentemente gás usado na alimentação. Em relação a camada difusora verificou-se que o uso de papel de carbono em substituição do tecido convencionalmente utilizado leva a degradação do desempenho do MEA que é decorrente do aparecimento de maior desidratação da membrana causada pelo bloqueio do acesso da água de umidificação transportada pelos gases reagentes. Finalmente, nota-se que a diminuição da espessura da membrana leva ao efeito esperado de diminuição da polarização ôhmica devido à diminuição da resistência eletrolítica.

Relativamente à tolerância ao CO, resultou claro para todas as situações, que o aumento da temperatura de operação leva a uma melhora no desempenho da célula, causado

pela redução no grau de recobrimento da superfície do catalisador de Pt pelo veneno catalítico. Mantendo-se o catalisador de Pt/C invariável no interior da célula, as demais variáveis relacionadas aos componentes estruturais e composicionais do MEA resultaram em efeitos inespecíficos (como descolamento de seus componentes, encharcamento dos eletrodos, que introduzem efeitos ôhmicos/difusionais) sobre o desempenho da célula a uma dada temperatura operacional. A diferenciação do teor de Aquivion® na camada catalítica do MEA não apresenta correlação clara da carga com a tolerância ao CO, exceto para o caso do ânodo com 20%. Como no caso do H<sub>2</sub> puro, na presença de CO também não ocorreu variação da atividade catalítica com o aumento do teor ionômero no ânodo. Por outro lado, os resultados do presente trabalho permitem concluir que o MEA de Aquivion® contendo eletrocatalisador anódico de PtRu/C apresenta-se com maior tolerância à presença do CO. Isto é verificado com clareza nos resultados das curvas de polarização obtidas na presença de CO quando operadas nas temperaturas de 105 e 125 °C, que evidenciaram melhor desempenho entre todos os catalisadores trabalhados; com este catalisador foi possível obter-se densidades de corrente de até 4,0 A cm<sup>-2</sup> em H<sub>2</sub> puro e de 3,0 A cm<sup>-2</sup> com H<sub>2</sub> 100 ppm CO.

Um fato relevante observado neste trabalho pode ser apontado considerando o potencial de célula de 0,7 V, que correspondente a uma eficiência de conversão de energia da célula de aproximadamente 50% (SRINIVASAN, 2006; TICIANELLI; GONZALEZ, 1989). Neste trabalho, verifica-se que na presença de CO e na temperatura de 125 °C, a geração de densidade de corrente neste potencial é igual a 1,0 A cm<sup>-2</sup>, para todos os MEAs com Nafion® e Aquivion® com os diferentes eletrocatalisadores. Este valor é muito interessante do ponto de vista prático pois significa a geração de densidade de potência de 0,7 W cm<sup>-2</sup>. Os resultados mostraram que os sobrepotenciais de CO nesta densidade de corrente estão na faixa de 50 a 80 mV para todos os MEAs, em particular na temperatura de 125 °C. No melhor dos casos (PtRu/C) a perda de voltagem introduzida pelo CO é de 50 mV, o que significa uma contribuição de apenas 4% na perda da eficiência da célula nestas condições operacionais, o que parece validar o uso deste sistema em aplicações práticas quando se utiliza H<sub>2</sub> contaminado com 100 ppm CO.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMS, W. A.; BLAIR, J.; BULLOCK, K. R.; GARDNER, C. L. Enhancement of the performance and reliability of CO poisoned PEM fuel cells. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 145, p. 55–61, 2005.
- ANGELO, M.; BENDER, G.; DORN, S.; BETHUNE, K.; HOSSAIN, T.; POSEY, D.; GAZDA, J.; GHATAK-ROY, A.; ROCHELEAU, R. The impacts of repetitive carbon monoxide poisoning on performance and durability of a proton exchange membrane fuel cell. **ECS Transactions 2**, Pennington, v. 16, n. 2, p. 669–676, 2008.
- AUTHAYANUN, S.; IM-ORB, K.; ARPORNWICHANOP, A. A review of the development of high temperature proton exchange membrane fuel cells. **Chinese Journal of Catalysis**, Beijing, v. 36, n. 4, p. 473–483, 2015.
- BARNWAL, B. K.; SHARMA, M. P. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 9, n. 4, p. 363–378, 2005.
- BASU, S. **Recent trends in fuel cell science and technology**. New Delhi: Springer, 2007.
- BELLOWS, R. J.; MARUCCHI-SOOS, E. P.; BUCKLEY, D. T. Analysis of reaction kinetics for carbon monoxide and carbon dioxide on polycrystalline platinum relative to fuel cell operation. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 35, n. 4, p. 1235–1242, 1996.
- BOLSONI, A. T. **Síntese, caracterização e estudos das propriedades catalíticas de compostos formados por óxidos de tungstênio e pentóxidos de vanádio**. 2011. Tese (Doutorado em Ciências) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2011.
- BRKOVIĆ, S. M.; NIKOLIĆ, V. M.; MARČETA KANINSKI, M. P.; PAŠTI, I. A. Pt/C catalyst impregnated with tungsten-oxide – Hydrogen oxidation reaction vs. CO tolerance. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 44, n. 26, p. 13364–13372, 2019.
- CALDERÓN, J. C.; GARCÍA, G.; CALVILLO, L.; RODRÍGUEZ, J. L.; LÁZARO, M. J.; PASTOR, E. Electrochemical oxidation of CO and methanol on Pt-Ru catalysts supported on carbon nanofibers: the influence of synthesis method. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 165, p. 676–686, 2015.
- CAMARA, G. A.; GIZ, M. J.; PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A. Correlation of electrochemical and physical properties of PtRu alloy electrocatalysts for PEM fuel cells. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 537, n. 1–2, p. 21–29, 2002.

CHENG, X.; SHI, Z.; GLASS, N.; ZHANG, L.; ZHANG, J.; SONG, D.; LIU, Z. S.; WANG, H.; SHEN, J. A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: impacts, mechanisms, and mitigation. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 165, n. 2, p. 739–756, 2007.

DAS, S. K.; REIS, A.; BERRY, K. J. Experimental evaluation of CO poisoning on the performance of a high temperature proton exchange membrane fuel cell. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 193, n. 2, p. 691–698, 2009.

DHAR, H. P.; CHRISTNER, L. G.; KUSH, A. K. Nature of CO adsorption during H<sub>2</sub> oxidation in relation to modeling for Co poisoning of a fuel cell anode. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 134, n. 12, p. 3021–3026, 1986.

DÍAZ, M. A.; IRANZO, A.; ROSA, F.; ISORNA, F.; LÓPEZ, E.; BOLIVAR, J. P. Effect of carbon dioxide on the contamination of low temperature and high temperature PEM (polymer electrolyte membrane) fuel cells. Influence of temperature, relative humidity and analysis of regeneration processes. **Energy**, Oxford, v. 90, p. 299–309, 2015.

DIVISEK, J.; OETJEN, H. F.; PEINECKE, V.; SCHMIDT, V. M.; STIMMING, U. Components for PEM fuel cell systems using hydrogen and CO containing fuels. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 43, n. 24, p. 3811–3815, 1998.

DOS SANTOS, L.; COLMATI, F.; GONZALEZ, E. R. Preparation and characterization of supported Pt–Ru catalysts with a high Ru content. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 159, n. 2, p. 869–877, 2006.

FRANCO, A. A. **Polymer electrolyte fuel cells**. Stanford: Pan Stanford Publishing, 2017.

FREITAS, K. S.; LOPES, P. P.; TICIANELLI, E. A. Electrocatalysis of the hydrogen oxidation in the presence of CO on RhO<sub>2</sub>/C-supported Pt nanoparticles. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 56, n. 1, p. 418–426, 2010

GARCIA, A. C.; PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A. CO tolerance of PdPt/C and PdPtRu/C anodes for PEMFC. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 53, n. 12, p. 4309–4315, 2008.

GARSANY, Y.; ATKINSON, R. W.; SASSIN, M. B.; HJELM, R. M. E.; GOULD, B. D.; SWIDER-LYONS, K. E. Improving PEMFC performance using Short-Side-Chain Low-Equivalent-Weight PFSA Ionomer in the Cathode Catalyst Layer. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 165, n. 5, p. F381–F391, 2018.

GHIELMI, A.; VACCARONO, P.; TROGLIA, C.; ARCELLA, V. Proton exchange membranes based on the short-side-chain perfluorinated ionomer. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 145, n. 2, p. 108–115, 2005.

GIANCOLA, S.; ZATOŃ, M.; REYES-CARMONA, Á.; DUPONT, M.; DONNADIO, A.; CAVALIERE, S.; ROZIÈRE, J.; JONES, D. J. Composite short side chain PFSA membranes for PEM water electrolysis. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 570–571, p. 69–76, 2019.

GILMAN, S. The mechanism of electrochemical oxidation of carbon monoxide and methanol on platinum. II. The "Reactant-Pair" mechanism for electrochemical oxidation of carbon monoxide and methanol. **Journal of Physical Chemistry**, Washington, v. 68, n. 1, p. 70–80, 1964.

GOTTESFELD, S.; PAFFORD, J. A new approach to the problem of carbon monoxide poisoning in fuel cells operating at low temperatures. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 135, n. 10, p. 2651–2652, 1988.

HASSAN, A.; PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A. Investigation of carbon supported PtW catalysts as CO tolerant anodes at high temperature in proton exchange membrane fuel cell. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 325, p. 375–382, 2016.

IEZZI, R. C.; SANTOS, R. D. M.; DA SILVA, G. C.; PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A. CO tolerance and stability of proton exchange membrane fuel cells with Nafion<sup>®</sup> and Aquivion<sup>®</sup> membranes and Mo-based anode electrocatalysts. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 29, n. 5, p. 1094–1104, 2018.

IEZZI, R. C. **Tolerância ao CO da reação de oxidação de hidrogênio por mecanismos de oxidação**: efeitos do substrato e do eletrocatalisador. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

IGARASHI, H.; FUJINO, T.; WATANABE, M. Hydrogen electro-oxidation on platinum catalysts in the presence of trace carbon monoxide. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 391, n. 1–2, p. 119–123, 1995.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **World energy balances**: overview. [S. l.]: IEA, 2020.

IROI, T.; YASUDA, K.; MIYAZAKI, Y. Humidity dependence of the oxidation of carbon monoxide adsorbed on Pt/C and PtRu/C electrocatalysts. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 4, n. 11, p. 2337–2340, 2002.

JIANG, R.; KUNZ, H. R.; FENTON, J. M. Electrochemical oxidation of H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>/CO mixtures in higher temperature (T cell > 100°C) proton exchange membrane fuel cells: electrochemical impedance spectroscopy. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 152, n. 7, p. A1329–A1340, 2005.

JONES, D. Perfluorosulfonic acid membranes for fuel cell and electrolyser applications. **Materials Matters**, [S. l.], v. 10, n. 3, p. 88–93, 2015.

KUIPERS, E. W.; VARDI, A.; DANON, A.; AMIRAV, A. Surface-molecule proton transfer: a demonstration of the Eley-Rideal mechanism. **Physical Review Letters**, College Park, v. 66, n. 1, p. 116–119, 1991.

KUSOGLU, A.; WEBER, A. Z. New insights into perfluorinated sulfonic-acid ionomers. **Chemical Reviews**, Washington, v. 117, n. 3, p. 987–1104, 2017.

LIMA, F. H. B.; PROFETI, D.; CHATENET, M.; RIELLO, D.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Electro-oxidation of Ethanol on Rh/Pt and Ru/Rh/Pt Sub-monolayers deposited on Au/C nanoparticles. **Electrocatalysis**, New York, v. 1, n. 1, p. 72–82, 2010.

LINARDI, M. **Introdução à ciência e tecnologia de células a combustível**. São Paulo: Editora Artliber, 2010.

LIU, J.; JIANG, L. Electrostatic self-assembly of Pt nanoparticles on hexagonal tungsten oxide as an active CO-tolerant hydrogen oxidation electrocatalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 43, n. 18, p. 8944–8952, 2018.

LOPES, L. F. S. **Síntese e caracterização do WO<sub>3</sub>-Ag preparado via rota hidrotérmica**. 2017. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Bauru, 2017.

LOPES, P. P. **Aproveitamento de etanol em células a combustível: eletrocatalise da reação de oxidação direta e da oxidação do hidrogênio contaminado por CO obtido por sua reforma**. 2013. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

LOPES, P. P.; BATISTA, B. C.; SAGLIETTI, G. A.; VARELA, H.; TICIANELLI, E. A. Real-time determination of CO<sub>2</sub> production and estimation of adsorbate coverage on a proton exchange membrane fuel cell under oscillatory operation. **Journal of Solid State Electrochemistry**, New York, v. 17, n. 7, p. 1851–1859, 2013.

LOPES, P. P.; FREITAS, K. S.; TICIANELLI, E. A. CO Tolerance of PEMFC anodes: mechanisms and electrode designs. **Electrocatalysis**, New York, v. 1, n. 4, p. 200–212, 2010.

LOPES, P. P.; TICIANELLI, E. A. The CO tolerance pathways on the Pt-Ru electrocatalytic system. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 644, n. 2, p. 110–116, 2010.

LOPES, P. P.; TICIANELLI, E. A.; VARELA, H. Potential oscillations in a proton exchange membrane fuel cell with a Pd-Pt/C anode. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 196, n. 1, p. 84–89, 2011.

MORAWIETZ, T.; HANDL, M.; OLDANI, C.; FRIEDRICH, K. A.; HIESGEN, R. Influence of water and temperature on ionomer in catalytic layers and membranes of fuel cells and electrolyzers evaluated by AFM. **Fuel Cells**, Weinheim, v. 18, n. 3, p. 239–250, 2018.

MOTA, A.; LOPES, P. P.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R.; VARELA, H. Complex oscillatory response of a PEM fuel cell fed with H<sub>2</sub>/CO and oxygen. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 157, n. 9, p. B1301, 2010.

MUGTASIMOVA, K. R.; MELNIKOV, A. P.; GALITSKAYA, E. A.; KASHIN, A. M.; DOBROVOLSKIY, Yu A.; DON, G. M.; LIKHOMANOV, V. S.; SIVAK, A. V.; SINITSYN, V. V. Fabrication of Aquivion-type membranes and optimization of their elastic and transport characteristics. **Ionics**, Heidelberg, v. 24, n. 12, p. 3897–3903, 2018.

MURTHY, M.; ESAYIAN, M.; LEE, W.-K.; VAN ZEE, J. W. The effect of temperature and pressure on the performance of a PEMFC exposed to transient CO concentrations. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 150, n. 1, p. A29, 2003.

NEPEL, T. C. M.; LOPES, P. P.; PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A. CO tolerance of proton exchange membrane fuel cells with Pt/C and PtMo/C anodes operating at high temperatures: a mass spectrometry investigation. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 88, p. 217–224, 2013.

NEPEL, T. C. M. **Efeitos da temperatura e da concentração de CO e CO<sub>2</sub> sobre a eletrocatalise da oxidação de hidrogênio em eletrodos à base de Pt e Mo**. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

OETJEN, H. F.; SCHMIDT, V. M.; STIMMING, U.; TRILA, F. Performance data of a proton exchange membrane fuel cell using H<sub>2</sub>/CO as fuel gas. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 143, n. 12, p. 3838–3842, 1996.

OLIVEIRA NETO, A.; GIZ, M. J.; PEREZ, J.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. The electro-oxidation of ethanol on Pt-Ru and Pt-Mo particles supported on high-surface-area carbon. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 149, n. 3, p. A272, 2002.

OLIVIER, J. G. J.; PETERS, J. A. H. W. **Trends in global CO<sub>2</sub> and total greenhouse gas emissions**: report 2019. [S. l.]: PBL Netherlands Environmental Assessment Agency, 2020.

PADILHA, J. C.; DA TRINDADE, L. G.; DE SOUZA, R. F.; MIGUEL, M. An evaluation of the potential of the use of wasted hydroelectric capacity to produce hydrogen to be used in fuel cells in order to decrease CO<sub>2</sub> emissions in Brazil. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 34, n. 19, p. 7898–7902, 2009.

PAGANIN, V. A. **Desenvolvimento e caracterização de eletrodos de difusão de gás para células a combustível contendo Nafion como eletrólito**. 1997. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.

PAGANIN, V. A.; FREIRE, T. J. P.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. A test station facility for research and development on fuel cell components and materials. **Review of Scientific Instruments**, Melville, v. 68, n. 9, p. 3540–3543, 1997.

PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Development and electrochemical studies of gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Applied Electrochemistry**, Dordrecht, v. 26, n. 3, p. 297–304, 1996.

PARK, Y.-C.; KAKINUMA, K.; UCHIDA, H.; WATANABE, M.; UCHIDA, M. Effects of short-side-chain per fluorosulfonic acid ionomers as binders on the performance of low Pt loading fuel cell cathodes. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 275, p. 384–391, 2015.

PARRY, V.; BERTHOMÉ, G.; JOUD, J. C.; LEMAIRE, O.; FRANCO, A. A. XPS investigations of the proton exchange membrane fuel cell active layers aging: characterization of the mitigating role of an anodic CO contamination on cathode degradation. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 196, p. 2530–2538, 2011.

PEIGHAMBARDOUST, S. J.; ROWSHANZAMIR, S.; AMJADI, M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 35, p. 9349–9384, 2010.

PEREIRA, L. G. S. **Avaliação do mecanismo de oxidação de hidrogênio contaminado por monóxido de carbono em células PEMFC contendo catalisadores anódicos baseados em Pt-M/C (M = Ru, Mo, Fe e W)**. 2009. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

PEREIRA, L. G. S.; PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A. Investigation of the CO tolerance mechanism at several Pt-based bimetallic anode electrocatalysts in a PEM fuel cell. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 54, n. 7, p. 1992–1998, 2009.

PEREZ, J.; PINHEIRO, A. L. N.; GONZALEZ, E. R.; TICIANELLI, E. A. **Processo de obtenção de catalisador de platina dispersa ancorada em substrato através da redução por ácido**. Depositante: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, Universidade de São Paulo. BR n PI 9.702.816-9, 1997. Depósito: 02 set. 1997. Concessão: 19 jul. 2005.

PETROV, A. V.; MURIN, I. V. Electronic structure of SO<sub>3</sub>H functional groups and proton mobility in nafion and aquivion ionomer membranes. **Russian Journal of General Chemistry**, New York, v. 89, n. 3, p. 553–555, 2019.

PINHEIRO, A. L. N.; OLIVEIRA-NETO, A.; DE SOUZA, E. C.; PEREZ, J.; PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Electrocatalysis on noble metal and noble metal alloys dispersed on high surface area carbon. **Journal of New Materials for Electrochemical Systems**, Edmonton, v. 6, n. 1, p. 1–8, 2003.

PROFATILOVA, I.; JACQUES, P.-A.; ESCRIBANO, S. Evaluation of parameters accelerating the aging of PEMFCs operating under reformat containing carbon monoxide. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 165, n. 6, p. F3251–F3260, 2018.

QI, Z.; HE, C.; KAUFMAN, A. Effect of CO in the anode fuel on the performance of PEM fuel cell cathode. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 111, n. 2, p. 239–247, 2002.

QI, Z.; HE, C.; KAUFMAN, A. Poisoning of proton exchange membrane fuel cell cathode by CO in the anode fuel. **Electrochemical and Solid-State Letters**, Pennington, v. 4, n. 12, p. A204–A205, 2001.

RALPH, T. R.; HOGARTH, M. P. Catalysis for low temperature fuel cells. **Platinum Metals Review**, Hertfordshire, v. 46, n. 3, p. 117–135, 2002.

REN, X.; LV, Q.; LIU, L.; LIU, B.; WANG, Y.; LIU, A.; WU, G. Current progress of Pt and Pt-based electrocatalysts used for fuel cells. **Sustainable Energy & Fuels**, Cambridge, v. 4, n. 1, p. 15–30, 2020.

REN21. **Renewable global futures report: great debates towards 100% renewable energy**. [S. l.], 2017.

RUSH, B. M.; REIMER, J. A.; CAIRNS, E. J. Nuclear magnetic resonance and voltammetry studies of carbon monoxide adsorption and oxidation on a carbon-supported platinum fuel cell electrocatalyst. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 148, n. 2, p. A137–A148, 2001.

RUSSELL, A. E.; BALL, S. C.; MANIGUET, S.; THOMPSETT, D. Unravelling the complexities of CO<sub>2</sub> tolerance at PtRu/C and PtMo/C. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 171, n. 1, p. 72–78, 2007.

SAFRONOVA, E. Yu; OSIPOV, A. K.; YAROSLAVTSEV, A. B. Short side chain Aquivion perfluorinated sulfonated proton-conductive membranes: transport and mechanical properties. **Petroleum Chemistry**, New York, v. 58, n. 2, p. 130–136, 2018.

SANTAMARIA, A. D.; BECTON, M. K.; COOPER, N. J.; WEBER, A. Z.; PARK, J. W. Effect of cross-flow on PEFC liquid-water distribution: an in-situ high-resolution neutron radiography study. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 293, p. 162–169, 2015.

SANTIAGO, E. I.; GIZ, M. J.; TICIANELLI, E. A. Studies of carbon monoxide oxidation on carbon-supported platinum-osmium electrocatalysts. **Journal of Solid State Electrochemistry**, New York, v. 7, n. 9, p. 607–613, 2003.

SANTIAGO, E. I.; BATISTA, M. S.; ASSAF, E. M.; TICIANELLI, E. A. Mechanism of CO tolerance on molybdenum-based electrocatalysts for PEMFC. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 151, n. 7, p. A944, 2004.

SANTIAGO, E. I.; CAMARA, G. A.; TICIANELLI, E. A. CO tolerance on PtMo/C electrocatalysts prepared by the formic acid method. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 48, n. 23, p. 3527–3534, 2003.

SANTIAGO, E. I.; PAGANIN, V. A.; DO CARMO, M.; GONZALEZ, E. R.; TICIANELLI, E. A. Studies of CO tolerance on modified gas diffusion electrodes containing ruthenium dispersed on carbon. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 575, n. 1, p. 53–60, 2005.

SANTIAGO, E. I.; TICIANELLI, E. A. The performance of carbon-supported PtOs electrocatalysts for the hydrogen oxidation in the presence of CO. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 30, n. 2, p. 159–165, 2005.

SCHMIDT, V. M.; BRÖCKERHOFF, P.; HÖHLEIN, B.; MENZER, R.; STIMMING, U. Utilization of methanol for polymer electrolyte fuel cells in mobile systems. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 49, p. 299–313, 1994.

SENA, D. R. **Desenvolvimento de modelos teóricos para células a combustível de eletrólito polimérico**. 2002. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

SENA, D. R.; TICIANELLI, E. A.; PAGANIN, V. A.; GONZALEZ, E. R. Effect of water transport in a PEFC at low temperatures operating with dry hydrogen. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 477, n. 2, p. 164–170, 1999.

SHAHGALDI, S.; ALAEFOUR, I.; LI, X. The impact of short side chain ionomer on polymer electrolyte membrane fuel cell performance and durability. **Applied Energy**, Oxford, v. 217, n. February, p. 295–302, 2018.

SRINIVASAN, S. **Fuel cells: from fundamentals to applications**. New York: Springer, 2006.

STONEHART, P.; ROSS, P. N. The commonality of surface processes in electrocatalysis and gas-phase heterogeneous catalysis. **Catalysis Reviews**, Philadelphia, v. 12, n. 1, p. 1–35, 1975.

TANT, M. R.; DARST, K. P.; LEE, K. D.; MARTIN, C. W. Structure and properties of short-side-chain perfluorosulfonate ionomers. *In*: UTRACKI, L. A.; WEISS, R. A. (org.). **Multiphase polymers: blends and ionomers**. Washington: American Chemical Society, 1989. p. 370–400. (ACS Symposium Series, 395).

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Célula a combustível: uma alternativa promissora para a geração de eletricidade. **Química Nova**, São Paulo, v. 12, n. 3, p. 268–272, 1989.

TOLMACHEV, Y. V.; PETRII, O. A. Pt–Ru electrocatalysts for fuel cells: developments in the last decade. **Journal of Solid State Electrochemistry**, New York, v. 21, n. 3, p. 613–639, 2017.

VALDÉS-LÓPEZ, V. F.; MASON, T.; SHEARING, P. R.; BRETT, D. J. L. Carbon monoxide poisoning and mitigation strategies for polymer electrolyte membrane fuel cells – a review. **Progress in Energy and Combustion Science**, Oxford, v. 79, p. 100842, 2020.

VIEIRA, L. L. **Síntese de materiais nanoestruturados de MS<sub>2</sub> (M = Mo, W) com alta pureza de fase e morfologia**. 2008. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI, E. A.; GONZÁLEZ, E. R. Células a combustível: energia limpa a partir de fontes renováveis. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v. 15, p. 28–34, 2002.

VINODH, R.; SANGEETHA, D. Carbon supported silver (Ag/C) electrocatalysts for alkaline membrane fuel cells. **Journal of Materials Science**, New York, v. 47, n. 2, p. 852–859, 2012.

WANG, Y.; CHEN, K. S.; MISHLER, J.; CHO, S. C.; ADROHER, X. C. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: technology, applications, and needs on fundamental research. **Applied Energy**, Oxford, v. 88, p. 981–1007, 2011.

WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 538–546, 2000.

WORLD ENERGY COUNCIL **World energy scenarios 2019**. [S. l.]: WEC, 2019.

YE, S.; KONDO, T.; HOSHI, N.; INUKAI, J.; YOSHIMOTO, S.; OSAWA, M.; ITAYA, K. Recent progress in electrochemical surface science with atomic and molecular levels. **Electrochemistry**, Tokyo, v. 77, p. 2–20, 2009.

ZAMEL, N.; LI, X. Transient analysis of carbon monoxide poisoning and oxygen bleeding in a PEM fuel cell anode catalyst layer. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 33, p. 1335–1344, 2008.

ZAMEL, N.; LI, X. Effect of contaminants on polymer electrolyte membrane fuel cells. **Progress in Energy and Combustion Science**, Oxford, v. 37, p. 292–329, 2011.

ZHANG, J.; THAMPAN, T.; DATTA, R. Influence of anode flow rate and cathode oxygen pressure on CO poisoning of proton exchange membrane fuel cells. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 149, n. 6, p. A765–A772, 2002.