

INFLUÊNCIA DE M/C (M = Mo, Cu, Fe E W) INCORPORADO À CAMADA DIFUSORA DO ELETRODO DE DIFUSÃO DE GÁS FRENTE À REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE HIDROGÊNIO NA PRESENÇA DE CO

Luis Gustavo da Silva Pereira, Maristela Elisabete Pereira e Edson Antonio Ticianelli*

Departamento de Físico-Química, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 780, 13560-970 São Carlos - SP, Brasil

Recebido em 25/9/06; aceito em 14/2/07; publicado na web 30/7/07

THE EFFECT OF M/C (M = Mo, Cu, Fe AND W) IN THE DIFFUSION LAYER OF GAS DIFFUSION ELECTRODES ON THE HYDROGEN OXIDATION REACTION IN THE PRESENCE OF CARBON MONOXIDE. The performance of proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) with Pt-based anodes is drastically lowered when CO-containing hydrogen is used to feed the system, because of the strong adsorption of CO on platinum. In the present work the effects of the presence of a conversion layer of CO to CO₂ composed by several M/C materials (where M = Mo, Cu, Fe and W) in gas diffusion anodes formed by Pt catalysts were investigated. The diffusion layers formed by Mo/C e W/C show good CO-tolerance, and this was attributed to the CO removal by parallel occurrence of the water-gas shift reaction and the so-called bifunctional mechanism.

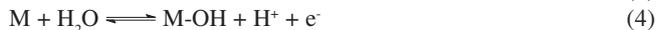
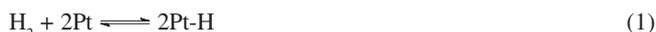
Keywords: PEMFC; carbon monoxide; water-gas shift.

INTRODUÇÃO

A busca por fontes alternativas de energia é uma tendência mundial e, neste contexto, as células a combustível constituem a mais promissora alternativa para a geração de energia elétrica em substituição aos geradores acionados por motores a combustão. O combustível ideal para as células a combustível com membrana trocadora de prótons (PEMFC – “proton exchange membrane fuel cell”) é o hidrogênio puro, mas seu uso é pouco favorecido por causa das dificuldades de armazenamento e manuseio. Mesmo na forma líquida ou ainda na forma de um hidreto metálico, há uma enorme preocupação e severas exigências de medidas de segurança. Uma alternativa a este problema seria que o hidrogênio utilizado na célula fosse produzido “a bordo” ou *in loco* através da reforma do gás natural, metanol ou etanol. No entanto, o processo de reforma, além de hidrogênio, produz também CO, que se adsorve fortemente sobre a superfície do catalisador convencional de Pt/C (nanopartículas de platina ancorada em carbono), afetando drasticamente o desempenho da célula, mesmo quando traços deste contaminante estão presentes¹⁻³. Desta forma, a tolerância ao monóxido de carbono é um fator importante na escolha de um catalisador para a oxidação anódica de hidrogênio em células PEMFC alimentadas com o gás reformado.

Algumas abordagens significativas têm sido propostas para solucionar o problema de contaminação do eletrodo por CO. Uma destas abordagens está relacionada à presença de um segundo elemento além da Pt, como Ru^{4,5}, Sn^{6,7}, Mo^{8,9} e Os^{10,11}, formando ligas ou co-depósitos dispersos em carbono, resultando em um incremento significativo na tolerância ao CO quando comparado ao catalisador que é formado por partículas de platina pura. Vários tipos de mecanismos têm sido adotados para explicar a maior eficiência da eletrooxidação de H₂ contaminado por CO sobre Pt-Ru, dentre os quais destacam-se o mecanismo bifuncional (mecanismo promovido)¹² e o efeito eletrônico (mecanismo intrínseco)¹³. De acordo com o mecanismo bifuncional, a espécie reagente (H₂) e o contaminante (CO) adsorvem-se preferencialmente nos átomos de

Pt (Equações 1-3), enquanto que o outro metal, menos nobre e conseqüentemente mais oxidável (M = Sn, Ru etc), produz espécies oxigenadas ou óxidos hidratados que atuam diretamente na oxidação do contaminante (Equações 4-5)



O mecanismo intrínseco postula que a presença do segundo metal modifica a energia de quimissorção de H₂ e CO por um mecanismo de doação/retrodoação de elétrons que enfraquecem a ligação Pt-CO.

Além da formação de liga, outra abordagem empregada para reduzir os efeitos do envenenamento por CO consiste na aplicação de pulsos de corrente na célula durante sua operação com CO. De maneira simplificada, aumentando a densidade de corrente da célula durante a aplicação do pulso há uma redução da voltagem da célula. Como conseqüência do pulso, o material anódico é forçado a operar transientemente em valores mais positivos de potencial, suficientes para proceder à oxidação eletroquímica de CO a CO₂¹⁴. Outra abordagem envolve a inserção de uma pequena quantidade de ar (1 a 6% em volume) juntamente com o fluxo de combustível, sendo dessa maneira o CO adsorvido sobre a Pt cataliticamente oxidado a CO₂¹⁵. Trabalhos recentes relatam que o uso de óxidos de metais de transição suportado em carbono proporciona uma oxidação mais efetiva do CO a CO₂ quando na presença de ar^{16,17}.

Recentemente, Ticianelli e colaboradores propuseram a aplicação de eletrodos de difusão de gás contendo uma pré-camada de conversão química de CO em CO₂ baseada em Mo/C^{18,19} como forma de aumentar a tolerância ao envenenador da reação. Para este sistema os autores observaram um aumento significativo na tolerância ao CO em eletrocatalisadores de Pt/C (perda de potencial de 140 mV a 1 A cm⁻²) e atribuíram este efeito à diminuição da concentração de CO nos canais gasosos do eletrodo de difusão de gás, causada pela reação de deslocamento do equilíbrio gás-água (WGS – “water gas shift”) representada por

*e-mail: edsont@iqsc.usp.br



Apesar dos avanços na área de células a combustível de membrana de troca protônica, o desenvolvimento de novos materiais eletrocatalisadores e sistemas eletródicos mais tolerantes ao CO ainda é imperioso. Assim, neste trabalho foi feito um estudo sistemático do desempenho de eletrodos de difusão de gás com Pt/C na camada catalisadora e contendo potenciais agentes conversores de CO em CO₂ formados por catalisadores dispersos em carbono baseados em Mo e W, que apresentam uma elevada atividade eletrocatalítica para a reação de oxidação de hidrogênio na presença de CO e, também, em Fe e Cu, que em catálise heterogênea são conhecidos catalisadores da reação de WGS²⁰.

PARTE EXPERIMENTAL

Os agentes conversores de CO compostos por M/C (onde M = Mo, Cu, Fe e W) foram preparados utilizando-se método de impregnação/decomposição²¹. Este consiste na dissolução do sal do metal em estudo em álcool etílico, com adição posterior de pó de carbono (Vulcan – XC 72, Cabot); em seguida, todo o sistema é mantido em ultra-som por 3 h, com evaporação posterior do solvente, sendo o material resultante tratado a 100 °C em atmosfera de argônio por 1 h e a 550 °C em atmosfera de hidrogênio por 3 h. Na Tabela 1 estão listados os reagentes utilizados no preparo dos agentes conversores, bem como seu respectivo fabricante e especificação.

Tabela 1. Relação dos reagentes utilizados na preparação dos agentes conversores

Agente conversor	Reagente	Fabricante	Especificação
Mo/C	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	Mallinckrodt	P.A
Cu/C	CuSO ₄ ·5H ₂ O	Merck	99%
Fe/C	FeSO ₄	Carlo Erba	89%
W/C	Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	Riedel – deHaën	99,8%

Os materiais produzidos foram caracterizados fisicamente através de análises de difração de raios X (DRX) e energia dispersiva de raios X (EDX). Os difratogramas de DRX foram obtidos com um difratômetro URD-6 Carl Zeiss-Jena a uma velocidade de varredura de 2° min⁻¹ e com intervalo de 2θ entre 20° e 60°. O comprimento de onda da radiação incidente foi de 1,5406 Å, que corresponde à banda CuKα. Para as análises de EDX fez-se uso de um espectrômetro Zeiss-Leica/440 com detector de SiLi.

No presente trabalho, além da configuração tradicional dos eletrodos de difusão de gás (EDG), usou-se uma configuração alternativa para este eletrodo. Na Figura 1 tem-se uma representação esquemática dos dois sistemas, sendo que em ambos a camada catalítica do ânodo é constituída por Pt/C (E-Tek) e Nafion®. A diferença fundamental destas configurações reside no fato de que no sistema tradicional a camada difusora é formada somente por pó de carbono (Vulcan – XC 72, Cabot), tecido de carbono (PWB-3, Stackpole), suspensão de politetrafluoretileno (PTFE - Teflon T-30, DuPont) e solução de Nafion (Aldrich, 5 wt.%)²². Na configuração alternativa, além destes materiais, tem-se a camada difusora formada por metais não nobres dispersos em carbono (agentes conversores de CO em CO₂).

O conjunto membrana-eletrodos (MEA – “membrane electrode assembly”) foi preparado por prensagem a quente na temperatura de 125 °C e 1000 kgf cm⁻² durante 2 min. Em todos os casos foram utilizadas membranas de Nafion 115 (forma H⁺, DuPont) como eletrólito. O sistema membrana-eletrodos foi acondicionado entre

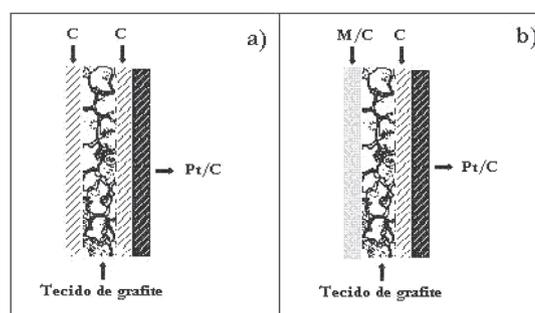


Figura 1. Representação do EDG: a) em sua configuração convencional e b) em sua configuração alternativa. M = Mo, Cu, Fe e W; C = pó de carbono Vulcan XC – 72 com PTFE

placas de grafite que permitem o contato elétrico e a distribuição uniforme do fluxo dos gases que alimentam a célula. O conjunto todo foi acondicionado entre placas terminais de alumínio, sendo que através destas ocorrem a coleta da eletricidade e o controle de aquecimento da célula unitária.

Curvas de polarização em estado estacionário em células a combustível unitárias foram obtidas galvanostaticamente, mantendo-se a célula a 85 °C e utilizando-se oxigênio saturado com água ultrapura (>18 M, Milli-Q) a 90 °C e pressão de 1,7 atm. O desempenho eletrocatalítico dos ânodos foi avaliado utilizando-se hidrogênio puro ou H₂/CO (100 ppm) saturados com água ultrapura a 100 °C e 2 atm. Anteriormente às medidas, o sistema foi acondicionado em 0,7 V/2 h para as medidas com hidrogênio puro e em 0,8 V/2 h para a mistura H₂/CO (100 ppm) com o objetivo de se alcançar a condição de estado estacionário.

As análises por voltametria cíclica foram realizadas apenas nos ânodos sendo que ao cátodo baseado em Pt/C, que atuou como eletrodo de referência (Pt, H₂/H⁺ ERH) e como contra-eletrodo, foi injetado o gás H₂. Ao ânodo (eletrodo de trabalho) foi injetado nitrogênio constantemente para desoxigenação do sistema. Os voltamogramas cíclicos foram realizados em um potenciostato-galvanostato (Solartron 1285) com intervalo de potencial entre 0,1 e 1,0 V versus ERH (eletrodo reversível de hidrogênio) a uma velocidade de varredura de 10 mVs⁻¹.

Medidas de espectrometria diferencial de massas (DEMS – “differential electrochemical mass spectrometry”) foram realizadas visando um melhor entendimento do processo de oxidação de CO que ocorre nos ânodos e, para isso, um espectrômetro de massa (Omnistar) foi acoplado à saída do ânodo da célula unitária para medidas “on line” da quantidade de CO₂ formado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

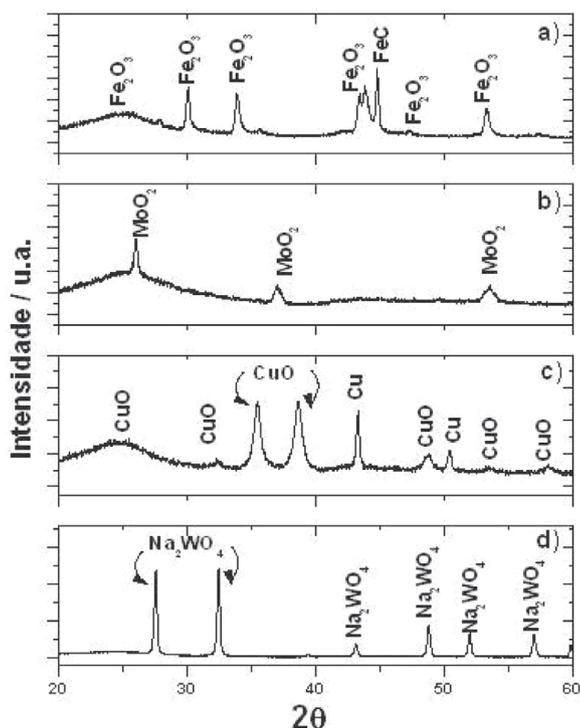
Na Tabela 2 estão reunidos os resultados das análises de EDX dos agentes conversores em estudo. Pode-se verificar que o método empregado (impregnação/decomposição) foi altamente eficiente, uma vez que a composição obtida para os materiais se encontra próxima à composição nominal, exceção feita ao material que contém ferro. Uma possível explicação para o desvio da composição obtida em relação à nominal para o material baseado em Fe/C pode estar relacionada à presença de impurezas no precursor utilizado (FeSO₄), tendo em vista que o mesmo apresenta um grau de pureza da ordem de 90%.

Os padrões de difração de raios X dos agentes conversores M/C estão apresentados na Figura 2. Através de pesquisa junto às fichas cristalográficas do JCPDS (“The Joint Committee for Powder Diffraction Studies”), identificou-se que o material baseado em Fe/C apresenta reflexões características de Fe₂O₃ (óxido de ferro)

Tabela 2. Porcentagem em massa dos agentes conversores obtida por EDX

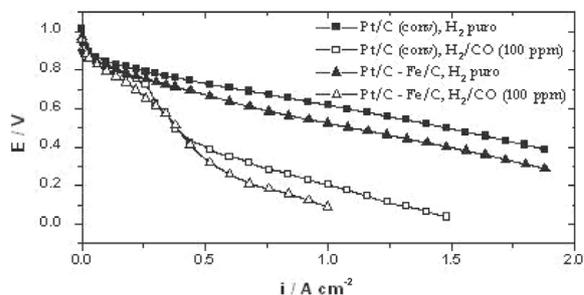
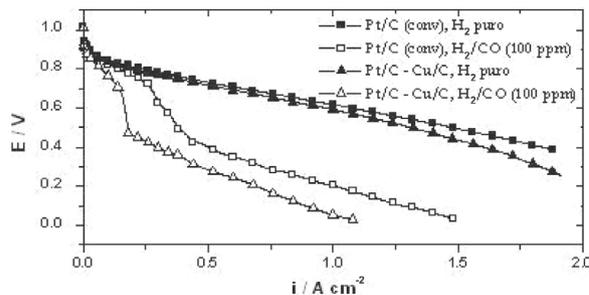
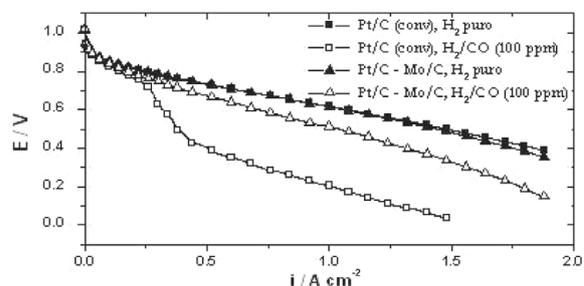
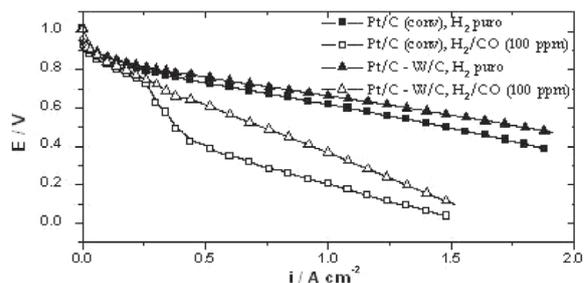
Agente conversor	Composição nominal (% massa)		Composição obtida (% massa)	
	M	C	M	C
Mo/C	20	80	19	81
Cu/C	20	80	16	84
Fe/C	20	80	9	91
W/C	20	80	30	70

e FeC (carbeto de ferro). Para o agente conversor que contém Mo em sua composição (Mo/C) apenas reflexões características de MoO_2 foram verificadas. Analisando o material baseado em Cu/C observa-se a presença de picos de difração de CuO e Cu. Tais resultados indicam que as condições experimentais (atmosfera de H_2 e temperatura de 550°C) do método proposto geram materiais com estrutura baseada em MO_x . Entretanto, para o agente conversor baseado em W/C o tratamento térmico em atmosfera de H_2 não se mostrou eficaz para a redução do tungstênio, uma vez que as reflexões observadas para este material estão relacionadas às do agente precursor utilizado (Na_2WO_4).

**Figura 2.** Padrões de difração de raios X dos agentes conversores sintetizados por impregnação/decomposição, onde (a) Fe/C, (b) Mo/C, (c) Cu/C e (d) W/C

As curvas de polarização para sistemas eletroquímicos contendo camada conversora de CO à base de Fe/C, Cu/C, Mo/C e W/C incorporados na camada difusora (Figura 1) estão apresentadas nas Figuras 3 a 6. Para efeito de comparação, em todas as figuras foi apresentada a resposta típica do eletrodo com a camada difusora convencional formada somente com carbono.

Analisando-se os resultados das Figuras 3 e 4 nota-se claramente que para os ânodos com os materiais à base de Fe e Cu há uma perda da atividade catalítica em relação ao eletrodo convencional de Pt/C (E-Tek) mesmo na presença de H_2 puro. Isto indica que a presença dos agentes conversores em questão (Fe/C e Cu/C) afe-

**Figura 3.** Curvas de polarização em estado estacionário de células a combustível unitárias utilizando catalisadores anódicos de Pt/C (camada difusora convencional) e Pt/C – Fe/C (camada difusora contendo agente conversor de Fe/C) alimentados com O_2 no cátodo e H_2 e H_2/CO (100 ppm) no ânodo. $T_{\text{célula}} = 85^\circ\text{C}$ **Figura 4.** Curvas de polarização em estado estacionário de células a combustível unitárias utilizando catalisadores anódicos de Pt/C (camada difusora convencional) e Pt/C – Cu/C (camada difusora contendo agente conversor de Cu/C) alimentados com O_2 no cátodo e H_2 e H_2/CO (100 ppm) no ânodo. $T_{\text{célula}} = 85^\circ\text{C}$ **Figura 5.** Curvas de polarização em estado estacionário de células a combustível unitárias utilizando catalisadores anódicos de Pt/C (camada difusora convencional) e Pt/C – Mo/C (camada difusora contendo agente conversor de Mo/C) alimentados com O_2 no cátodo e H_2 e H_2/CO (100 ppm) no ânodo. $T_{\text{célula}} = 85^\circ\text{C}$ **Figura 6.** Curvas de polarização em estado estacionário de células a combustível unitárias utilizando catalisadores anódicos de Pt/C (camada difusora convencional) e Pt/C – W/C (camada difusora contendo agente conversor de W/C) alimentados com O_2 no cátodo e H_2 e H_2/CO (100 ppm) no ânodo. $T_{\text{célula}} = 85^\circ\text{C}$

ta de maneira negativa a reação de oxidação de hidrogênio em relação ao eletrodo convencional de Pt com carbono na camada difusora. Os resultados também mostram que na presença de H_2/CO (100 ppm) não há incremento da tolerância ao CO, ou seja, não se observa a ocorrência do mecanismo representado na reação WGS (Equação 6)^{18,19} para os eletrodos com a camada conversora baseada em Fe e Cu. Estes materiais são mencionados como bons promotores desta reação²⁰, mas isto se verifica em temperaturas consideravelmente maiores que aquelas utilizadas nas condições normais de operação da célula PEMFC (85 °C, no presente caso).

Por outro lado, os resultados para o eletrodo contendo Mo/C (Figura 5) indicam um desempenho frente a ROH na ausência de CO similar ao do eletrodo convencional. Também, um aumento da tolerância ao CO é observado para o eletrodo em sua configuração alternativa. Finalmente, observa-se que o material contendo camada conversora à base de W/C (Figura 6) resultou em comportamento muito semelhante ao do Mo/C. Comparado à Pt pura, nota-se um aumento da tolerância ao CO para o catalisador quando na presença da camada de W/C, apesar de o efeito ser inferior ao do Mo/C.

Para os materiais que apresentaram boa tolerância em relação ao CO foram realizadas medidas de voltametria cíclica e de espectrometria diferencial de massas (DEMS) no intuito de verificar o mecanismo operacional do processo. Estes resultados são apresentados, respectivamente, nas Figuras 7 e 8.

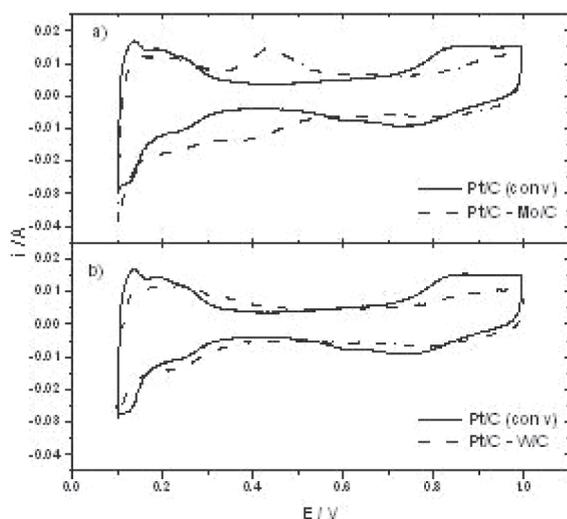


Figura 7. a) Voltamogramas cíclicos à temperatura ambiente para células unitárias operando com eletrodos de difusão de gás obtidos a partir de catalisador comercial (Pt/C, E-Tek) e com a camada difusora contendo agente conversor de Mo/C; b) voltamogramas cíclicos à temperatura ambiente para células unitárias operando com eletrodos de difusão de gás obtidos a partir de catalisador comercial (Pt/C, E-Tek) e com a camada difusora contendo agente conversor de W/C. $T_{célula} = 85\text{ °C}$

Na Figura 7a são mostrados os voltamogramas cíclicos para os eletrodos que contêm a camada conversora baseada em Mo/C. A resposta para o eletrodo convencional com Pt/C é aquela tipicamente encontrada para este material. Para o eletrodo com Mo/C na camada difusora verifica-se que há um pico bem definido em torno de 0,5 V que tem sido atribuído por alguns autores ao processo redox $Mo(IV) \rightarrow Mo(VI)$ ou $Mo(V) \rightarrow Mo(VI)$ ^{19,24}, evidenciando uma pequena interpenetração das camadas difusora e catalisadora. Na Figura 7b têm-se os voltamogramas cíclicos para os eletrodos com filtros de W/C. Observa-se que estes eletrodos apresentam um perfil voltamétrico semelhante ao que contém filtros de Mo/C, destacando-se, em particular, a região de adsorção/dessorção de

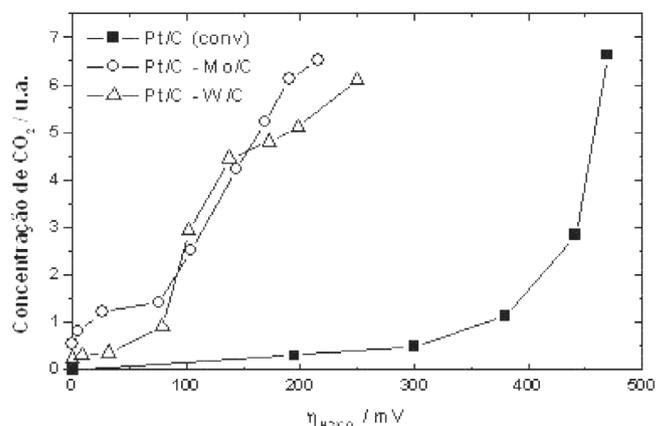


Figure 8. Produção de CO_2 versus sobrepotencial do eletrodo de hidrogênio obtida por DEMS para Pt/C (camada difusora convencional), Pt/C - Mo/C (camada difusora contendo agente conversor de Mo/C) e Pt/C - W/C (camada difusora contendo agente conversor de W/C). $T_{célula} = 85\text{ °C}$

hidrogênio está relativamente bem definida e o surgimento de um pico em torno de 0,35 V relacionado a algum processo do WO_4^{2-} ²⁵. Assim, verifica-se que em ambos os casos há um claro processo de interpenetração entre a camada conversora de CO (Mo/C e W/C) e a camada catalítica (Pt/C) ocorrida, provavelmente, durante a etapa de prensagem. Neste caso, algumas partículas de Mo e W podem ter entrado em contato com o eletrólito impregnado na camada catalisadora, sofrendo assim os processos de oxi-redução verificados na Figura 7.

A produção de CO_2 foi monitorada em função do sobrepotencial do eletrodo de hidrogênio (η_{H_2CO}), definido como sendo a diferença entre o potencial da célula na ausência e na presença de CO, por medidas on line de DEMS para a célula unitária a 85 °C, como mostra a Figura 8. Para ambos os sistemas (Pt/C - Mo/C e Pt/C - W/C) verifica-se que a produção de CO_2 é maior em uma ampla faixa de potenciais, além de que se inicia em potenciais inferiores quando comparado ao sistema tradicional sem a camada conversora de CO.

Tais resultados vêm corroborar a idéia da ocorrência de uma etapa química (WGS, Equação 6) na remoção do contaminante da reação, uma vez que mesmo em circuito aberto ($\eta_{H_2CO} = 0$) pôde-se verificar a formação de CO_2 . No entanto, a ocorrência do mecanismo bifuncional (Equações 1-5) é comprovada pela acentuada variação da taxa da produção de CO_2 com o potencial da célula, conforme previsto pelas reações 4 e 5. Este último processo constitui o principal mecanismo de remoção do CO, sendo favorecido pela presença de espécies de Mo e W que entram em contato íntimo com a Pt da camada catalisadora do eletrodo, conforme evidenciado pelos voltamogramas cíclicos apresentados na Figura 7.

CONCLUSÕES

A tolerância frente ao CO para os eletrodos confeccionados a partir das camadas difusoras baseadas em Mo/C e W/C dá-se pela ocorrência paralela de uma etapa eletroquímica (mecanismo bifuncional) e uma etapa química (WGS) de conversão de CO a CO_2 . O mesmo não é válido para os materiais à base de Fe e Cu, que na temperatura de operação da célula não favoreceram a ocorrência de qualquer reação química ou eletroquímica de oxidação de CO. Destaca-se que as medidas de DEMS feitas por acoplamento do espectrômetro na saída do ânodo da célula PEMFC é pioneira, não havendo sido ainda, no melhor do nosso conhecimento, mencionada na literatura. Estas medidas foram essenciais na identificação do mecanismo de tolerância ao CO, sendo que o fato mais

contundente foi a observação da produção de CO₂ em circuito aberto, que corrobora de forma inequívoca a idéia da ocorrência de uma etapa química de oxidação de CO.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

1. Steele, B. C. H.; Heinzl, A.; *Nature* **2001**, *414*, 345.
2. Murthy, M.; Esayian, M.; Hobson, A.; Mackenzie, S.; Lee, W.; van Zee, J. W.; *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, A1141.
3. Chalk, S. G.; Miller, J. F.; Wagner, F. W.; *J. Power Sources* **2000**, *86*, 40.
4. Gu, T.; van Zee, J. W.; Murthy, M.; *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A2100.
5. Ralph, T. R.; Hogarth, M. P.; *Platinum Metals Rev.* **2002**, *46*, 117.
6. Zhou, W. J.; Song, S. Q.; Li, W. Z.; Zhou, Z. H.; Sun, G. Q.; Xin, Q.; Douvartzides, S.; Tsiakaras, P.; *J. Power Sources* **2005**, *140*, 50.
7. Camara, G. A.; Ticianelli, E. A.; Mukerjee, S.; Lee, S. J.; McBreen, J.; *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A748.
8. Götz, M.; Wendt, H.; *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 3637.
9. Mukerjee, S.; Urian, R. C.; Lee, S. J.; Ticianelli, E. A.; McBreen, J.; *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A1094.
10. Santiago, E. I.; Ticianelli, E. A.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2005**, *30*, 159.
11. Santiago, E. I.; Giz, M. J.; Ticianelli, E. A.; *J. Solid State Electrochem.* **2003**, *7*, 607.
12. Watanabe, M.; Motoo, S.; *J. Electroanal. Chem.* **1975**, *60*, 267.
13. Christoffersen, E.; Liu, P.; Ruban, A.; Skriver, H. L.; Norskov, J. K.; *J. Catal.* **2001**, *199*, 123.
14. Carrette, L. P. L.; Friedrich, K. A.; Huber, M.; Stimming, U.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 320.
15. Gottesfeld, S.; Pafford, J.; *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *135*, 2651.
16. Adcock, P. A.; Pacheco, S. V.; Norman, K. M.; Uribe, F. A.; *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A459.
17. Uribe, F. A.; Valerio, J. A.; Garzon, F. H.; Zawodzinski, T. A.; *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, *7*, A376.
18. Santiago, E. I.; Batista, M. S.; Assaf, E. M.; Ticianelli, E. A.; *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A944.
19. Santiago, E. I.; Camara, G. A.; Ticianelli, E. A.; *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 3527.
20. Tanaka, Y.; Kikuchi, R.; Sasaki, K.; Eguchi, K.; *Appl. Catal.* **2003**, *238*, 11.
21. Santiago, E. I.; Paganin, V. A.; Carmo, M.; Gonzalez, E. R.; Ticianelli, E. A.; *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *575*, 53.
22. Paganin, V. A.; Ticianelli, E. A.; Gonzalez, E. R.; *J. Appl. Electrochem.* **1996**, *26*, 297.
23. Pereira, L. G. S.; Santos, F. R.; Pereira, M. E.; Paganin, V. A.; Ticianelli, E. A.; *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 4061.
24. Li, W. S.; Tian, L. P.; Huang, Q. M.; Li, H.; Chen, H. Y.; Lian, X. P.; *J. Power Sources* **2002**, *104*, 281.
25. Machida, K.; Enyo, M.; Adachi, G.; Shiokawa, J.; *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 1955.