



## Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente

# *CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL COM ALIMENTAÇÃO PASSIVA DE METANOL DIRETO PARA APLICAÇÕES PORTÁTEIS: ESTUDOS EXPERIMENTAIS*

**Diogo Miguel Sousa Marques**

Dissertação submetida para a obtenção do grau de  
**MESTRE EM ENGENHARIA DO AMBIENTE**

**Presidente do Júri: Doutora Cidália Botelho**

Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da  
Universidade do Porto

---

**Orientador Académico: Doutora Alexandra Rodrigues Pinto**

Professor Associado do Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da  
Universidade do Porto

---

**Coorientador: Doutora Vânia Oliveira**

Investigador Pós-Doutoramento do Departamento de Engenharia Química, Faculdade de  
Engenharia da Universidade do Porto

**Porto, Julho de 2014**

---

*“Sempre nos definimos pela habilidade de superar o impossível.  
E consideramos esses momentos,  
Esses momentos onde ousamos sonhar mais alto.  
A quebrar barreiras, a alcançar as estrelas, a tornar conhecido o desconhecido.  
Consideramos esses momentos as nossas maiores conquistas.  
Nós perdemos isso.  
Talvez só tenhamos esquecido que ainda somos pioneiros,  
Que nós ainda mal começamos,  
Que as nossas maiores conquistas não podem ficar no passado,  
Que o nosso destino está acima de nós.”*

Christopher Nolan's "Interstellar" Teaser

## Agradecimentos

Foram várias as pessoas que colaboraram quer direta quer indiretamente na execução deste trabalho, a estas devo os meus sinceros agradecimentos.

À professora doutora e orientadora Alexandra Pinto pela sua orientação ao longo deste semestre e revisão da tese.

À investigadora doutora e coorientadora Vânia Oliveira pela valiosa paciência, incentivo, disponibilidade, sugestões, discussão e colaboração no decorrer deste trabalho.

Aos colegas e amigos que passaram os dias comigo no CEFT pela convivência diária, conversas, sugestões e ajuda na montagem do equipamento.

Se quiser destacar ninguém, quero agradecer também aos meus amigos, tanto os de cá da cidade do Porto como da minha terra natal, ilha da Madeira, pelo apoio, incentivo e companhia, não só durante este semestre, mas também durante todo o meu percurso académico.

Finalmente, um especial agradecimento à minha família, em especial aos meus pais e à minha irmã pela paciência e apoio sempre constante e incondicional ao longo da minha formação. São a eles que dedico este trabalho pois sem eles nada disto seria possível.

Para além das pessoas que carinhosamente contribuíram para que isto fosse possível, quero deixar ainda uma palavra a uma instituição que deve ser reconhecida e agradecida por tudo o que me possibilitou. Ao DEQ (Departamento de Engenharia Química), e em especial ao CEFT (Centro de Estudos de Fenómenos de Transporte), pela oportunidade de realização do presente estudo e pelo espaço e materiais cedidos durante a sua realização.

## Resumo

As células de combustível alimentadas com metanol direto (DMFC) são consideradas uma tecnologia alternativa para a obtenção de energia, sobretudo para equipamentos portáteis, devido à sua eficiência e baixo impacto ambiental. Hoje em dia, estes equipamentos portáteis têm a tendência a diminuir o seu tamanho e a executar mais funções, como tal, torna-se necessário fornecer mais energia num menor espaço. A necessidade de sistemas de alimentação de energia com elevada densidade, eficiência e baixo peso são fundamentais, sendo aqui que as células de combustíveis passivas alimentadas por metanol direto podem ter um papel importante. Porém, para se poder aplicar esta tecnologia nos aparelhos eletrónicos, é necessário resolver ainda alguns problemas, principalmente a nível dos custos, redução da taxa de atravessamento do metanol do lado do ânodo para o cátodo e aumento da cinética das reações eletroquímicas. De forma a combater os problemas das DMFC, vários estudos continuam a ser desenvolvidos de forma a encontrar uma célula capaz de alcançar o melhor desempenho possível associado ao menor custo possível.

Esta dissertação procurou, a partir de materiais já existentes no mercado, otimizar uma DMFC passiva variando as condições de operação e de configuração da célula, de forma a obter o melhor desempenho da mesma, mas tendo sempre em consideração a viabilidade económica dos materiais utilizados.

Sendo assim, os objetivos principais deste trabalho são estudar a influência das condições operatórias (concentração de metanol) bem como dos parâmetros configuracionais (membrana, camadas difusivas, carga catalisador) no desempenho da célula de combustível, com vista à sua otimização.

Em relação às principais conclusões obtidas, verificou-se que os materiais mais espessos são aqueles que permitem um melhor desempenho da DMFC uma vez que, no lado do ânodo, o aumento da sua espessura permite uma redução na taxa de atravessamento de metanol, enquanto que no lado do cátodo, o aumento da espessura da camada catalítica permite um aumento da taxa de redução do oxigénio.

Assim, a potência específica e o desempenho máximos alcançados foram para uma concentração de metanol de 1 M e uma carga de catalisador de 4 mg/cm<sup>2</sup>, tanto no lado do ânodo como no cátodo. Sobre a camada de difusão, o melhor foi o tecido de carbono de base e a membrana mais eficaz foi a de Nafion® 115.

Palavras Chave: Célula de Combustível de Metanol Direto, Atravessamento do Metanol, Aparelhos Portáteis, Potência Específica Máxima, Desempenho de Uma Célula de Combustível

## Abstract

Direct Methanol Fuel cells (DMFC) are considered as an alternative technology to produce energy mainly for portable applications due to its efficiency and low environmental impact. Nowadays, the electronic devices tend to decrease its size, perform more functions, and so more power is needed in a smaller space. Therefore systems with high power density, efficiency and low weight are essential, and it is in this context that the passive direct methanol fuel cell have an important role. However, in order to apply this technology in portable applications, it is still necessary to solve some problems, especially in terms of costs of this technology, reduction of the methanol crossover from the anode to the cathode side, and increase of the kinetics of the electrochemical reactions. In order to solve these problems, several studies are being performed in order to find a cell that can reach a better performance with a lower cost.

The main objective of this work is to study the effect of operational conditions and design parameters with materials already available in the market, in order to obtain the best performance, but always taking into account the economic viability of materials used.

Therefore, in this study, the effect of methanol concentration, effect of catalyst loading on the anode and cathode side, effect of the thickness and material of the anode diffusion layer and the effect of the membrane thickness on the performance of a passive DMFC were studied.

Regarding the main conclusions, it was possible to conclude that thicker materials, on the anode side, allowed a higher performance due to a reduction of the methanol crossover rate through the membrane, while on the cathode side, an increase of the catalyst layer thickness allows a higher oxygen reduction rate.

Thus, the best power density and performance were achieved for a methanol concentration of 1 M and a catalyst loading of 4 mg/cm<sup>2</sup>, both on the anode and cathode side. Regarding the diffusion layer, the best performance was achieved with a thinner carbon cloth and the more effective membrane was Nafion® 115.

Keywords: Direct Methanol Fuel Cell, Methanol Crossover, Portable Applications, Maximum Power Density, Performance of a Fuel Cell

# Índice

Agradecimentos .....	ii
Resumo .....	iii
Abstract.....	iv
Índice .....	v
Índice de Figuras.....	viii
Índice de Tabelas .....	x
Notação e Glossário .....	xii
<b>1</b> <b>Introdução.....</b>	<b>1</b>
1.1    Enquadramento e Apresentação do Projeto .....	1
1.2    Objetivos da Tese .....	1
1.3    Organização da Tese .....	2
<b>2</b> <b>Células de Combustível .....</b>	<b>3</b>
2.1    Resumo.....	3
2.2    Definição de Células de Combustível.....	3
2.3    Enquadramento das Células de Combustível na Sociedade Atual e o seu Futuro..	4
2.4    Perspetiva Histórica .....	5
2.5    Funcionamento das Células de Combustível .....	9
2.6    Classificação das Células de Combustível .....	14
2.6.1    Célula de Combustível de Membrana de Permuta Protónica (PEMFC) .....	14
2.6.2    Célula de Combustível Alcalina (AFC) .....	15
2.6.3    Célula de Combustível de Ácido Fosfórico (PAFC) .....	16
2.6.4    Célula de Combustível de Carbonato Fundido (MCFC).....	16
2.6.5    Célula de Combustível de Óxido Sólido (SOFC) .....	17
2.7    Vantagens e Desvantagens .....	19
<b>3</b> <b>Células de Combustível de Metanol Direto (DMFC) .....</b>	<b>21</b>
3.1    Resumo.....	21
3.2    Introdução .....	21

<b>3.3</b>	<b>Princípio de Funcionamento .....</b>	<b>23</b>
<b>3.4</b>	<b>Fundamentos das DMFC.....</b>	<b>24</b>
3.4.1	Estrutura.....	25
3.4.2	Termodinâmica .....	27
3.4.3	Curva de Polarização .....	30
3.4.4	Oxidação do Metanol .....	31
3.4.5	Redução do Oxigênio .....	33
3.4.6	Atravessamento do Metanol.....	34
<b>3.5</b>	<b>Estado da Arte .....</b>	<b>35</b>
<b>3.6</b>	<b>Aplicações .....</b>	<b>40</b>
3.6.1	Aplicações Estacionárias das DMFC .....	40
3.6.2	Aplicações Residenciais .....	40
3.6.3	Aplicações nos Transportes.....	41
3.6.4	Aplicações Portáteis .....	41
3.6.5	Aplicação em Aterros e Tratamento de Águas Residuais.....	41
3.6.6	Aplicações marítimas.....	41
<b>3.7</b>	<b>Sumário e Objetivos do Presente Trabalho .....</b>	<b>41</b>
<b>4</b>	<b>Procedimento Experimental .....</b>	<b>43</b>
4.1	Descrição da Estação Experimental .....	43
4.2	Montagem da Célula de Metanol Passiva.....	43
4.3	Procedimento Experimental .....	47
<b>5</b>	<b>Resultados e Discussão.....</b>	<b>49</b>
5.1	Efeito da Concentração do Metanol .....	49
5.2	Efeito da Carga de Catalisador do Cátodo .....	52
5.3	Efeito da Carga de Catalisador do Ânodo .....	54
5.4	Efeito da Espessura da Camada de Difusão do Ânodo.....	56
5.5	Efeito do Material da Camada de Difusão do Ânodo .....	58
5.6	Efeito da Espessura da Membrana .....	60
5.7	Considerações Finais .....	63

<b>6</b>	<b>Conclusões e Sugestões Para Trabalhos Futuros.....</b>	<b>65</b>
6.1	Conclusão.....	65
6.2	Sugestões Para Trabalhos Futuros .....	66
<b>7</b>	<b>Bibliografia .....</b>	<b>68</b>
Apêndice A	Resultados Para o Efeito da Concentração de Metanol .....	73
Apêndice B	Resultados Para o Efeito da Carga de Catalisador do Cátodo .....	74
Apêndice C	Resultados Para o Efeito da Carga de Catalisador do Ânodo .....	75
Apêndice D	Resultados Para o Efeito da Espessura da Camada de Difusão do Ânodo ....	76
Apêndice E	Resultados Para o Efeito da Camada de Difusão do Ânodo .....	77
Apêndice F	Resultados Para o Efeito da Espessura da Membrana .....	78

# Índice de Figuras

<i>Figura 2.1 - Desenho da bateria de gás inventada por William Grove.....</i>	<i>5</i>
<i>Figura 2.2 - Desenho da bateria de gás dos cientistas Mond e Languer. A: Faixa de condutores, E: Placas ebonite, G: Câmaras herméticas, H: Hidrogénio, K: Chassis de borracha, O: Oxigénio, M: Placa de cerâmica, R: Chassis de ebonite, S: eléctrodo. ....</i>	<i>6</i>
<i>Figura 2.3 - Desenho da bateria de gás de Mond e Languer. ....</i>	<i>6</i>
<i>Figura 2.4 - Desenho da célula de combustível de Baur e Preis. ....</i>	<i>7</i>
<i>Figura 2.5 - Representação esquemática de uma célula de combustível individual (adaptado de Science Applications International Corporation (SAIC) 2000). ....</i>	<i>10</i>
<i>Figura 2.6 - Representação esquemática das variações de voltagem com a corrente de uma célula de combustível (adaptado de Falcão 2010). ....</i>	<i>12</i>
<i>Figura 2.7 - Exemplo de curvas corrente específica-tensão e de potência específica de uma célula de combustível (adaptado O’Hayre, et al. 2006). ....</i>	<i>13</i>
<i>Figura 3.1 - Esquema de uma DMFC ilustrando o transporte de massa das diferentes espécies (H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) (adaptado de Kordesch e Simader 1996). ....</i>	<i>24</i>
<i>Figura 3.2 - Representação esquemática de uma DMFC (adaptado de Kordesch e Simader 1996). ....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 3.3 - Esquema da estrutura química do Nafion® (Oliveira 2009). ....</i>	<i>26</i>
<i>Figura 3.4 - Estrutura das camadas difusoras de uma DMFC: a) papel de carbono, b) tecido de carbono (adaptado de Lu e Wang 2004). ....</i>	<i>27</i>
<i>Figura 3.5 - Comportamento típico de uma curva de polarização de uma DMFC (Falcão 2010). ....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 3.6 - Modelos de adsorção do oxigénio na superfície do eléctrodo: i) Modelo de Graffith; Modelo de Pauling e Modelo de Ponte (Ticianelli 1992). ....</i>	<i>34</i>
<i>Figura 4.1 - Fotografias da estação experimental utilizada nos testes experimentais: a) estação de trabalho eletroquímica, b) sistema de aquisição de dados. ....</i>	<i>43</i>
<i>Figura 4.2 - Fotografia das placas de fecho utilizadas: a) no lado do cátodo, b) no lado do ânodo. ....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 4.3 - Fotografia de uma placa de isolamento. ....</i>	<i>45</i>
<i>Figura 4.4 - Fotografia de uma placa coletora de corrente. ....</i>	<i>45</i>
<i>Figura 4.5 - Fotografia das camadas de difusão utilizadas no estudo: a) tecido de carbono, b) papel de carbono, c) e d) superfícies do tecido de carbono com MPL. ....</i>	<i>46</i>
<i>Figura 4.6 - Fotografia de uma membrana Nafion® 212 com cargas de 4 mg/cm<sup>2</sup> em ambos os lados: a) ânodo, b) cátodo. ....</i>	<i>47</i>
<i>Figura 4.7 - Fotografia de uma DMFC usada nos testes experimentais. ....</i>	<i>47</i>

*Figura 5.1 - Curva de polarização obtida para o efeito da concentração do metanol. .... 50*

*Figura 5.2 - Curva de potência obtida para o efeito da concentração do metanol. .... 51*

*Figura 5.3 - Curva de polarização obtida para o efeito da carga de catalisador do cátodo. .... 53*

*Figura 5.4 - Curva de potência obtida para o efeito da carga de catalisador do cátodo. .... 53*

*Figura 5.5 - Curva de polarização obtida para o efeito da carga de catalisador do ânodo. .... 55*

*Figura 5.6 - Curva de potência obtida para o efeito da carga de catalisador do ânodo. .... 55*

*Figura 5.7 - Curva de polarização obtida para o efeito da espessura da camada de difusão do ânodo. 57*

*Figura 5.8 - Curva de potência obtida para o efeito da espessura da camada de difusão do ânodo. .... 57*

*Figura 5.9 - Curva de polarização obtida para o efeito do material da camada de difusão do ânodo. . 59*

*Figura 5.10 - Curva de potência obtida para o efeito do material da camada de difusão do ânodo. ... 59*

*Figura 5.11 - Curva de polarização obtida para o efeito da espessura da membrana. .... 61*

*Figura 5.12 - Curva de potência obtida para o efeito da espessura da membrana. .... 62*

# Índice de Tabelas

<i>Tabela 2.1 - Principais marcos na história das células de combustível (adaptado de Sharaf e Orhan 2014).</i>	9
<i>Tabela 2.2 - Principais características de cada tipo de célula de combustível (Hoogers 2003; Larminie e Dicks 2003 e Oliveira 2009)</i>	18
<i>Tabela 2.3 - Reações químicas que ocorrem nos eletrólitos de cada tipo de células de combustível (Hoogers 2003).</i>	18
<i>Tabela 2.4 - Faixa de aplicação de cada tecnologia de célula de combustível (Steidel 2005).</i>	19
<i>Tabela 3.1 - Dados termodinâmicos, tensão reversível e entalpia global para as DMFC (condições standard: <math>P = 1 \text{ atm}</math> e <math>T = 298,15 \text{ K}</math>) (Adaptado de Atkins, Physical Chemistry 1990).</i>	28
<i>Tabela 4.1 - Volume de metanol usado na preparação das soluções de metanol.</i>	48
<i>Tabela 5.1 - Características da célula selecionadas para o estudo do efeito da concentração de metanol.</i>	50
<i>Tabela 5.2 - Características da célula selecionadas para o estudo do efeito da carga de catalisador do cátodo.</i>	52
<i>Tabela 5.3 - Condições de operação selecionadas para o estudo do efeito da carga de catalisador do ânodo.</i>	54
<i>Tabela 5.4 - Características da célula selecionadas para o estudo do efeito da espessura da camada de difusão do ânodo.</i>	56
<i>Tabela 5.5 - Características da célula selecionadas para estudo do efeito do material da camada de difusão do ânodo.</i>	58
<i>Tabela 5.6 - Características da célula usada para estudar o efeito da espessura da membrana.</i>	61
<i>Tabela A.1 - Resultados do potencial da célula obtidos no estudo do efeito da concentração de metanol.</i>	73
<i>Tabela A.2 - Resultados da potência específica obtidos no estudo do efeito da concentração de metanol.</i>	73
<i>Tabela B.1 - Resultados do potencial da célula obtidos no estudo do efeito da carga de catalisador do cátodo.</i>	74
<i>Tabela B.2 - Resultados da potência específica obtidos no estudo do efeito da carga de catalisador do cátodo.</i>	74
<i>Tabela C.1 - Resultados do potencial da célula obtidos no estudo do efeito da carga de catalisador do ânodo.</i>	75

*Tabela C.2 - Resultados da potência específica obtidos no estudo do efeito da carga de catalisador do ânodo. .... 75*

*Tabela D.1 - Resultados do potencial da célula obtidos no estudo do efeito da espessura da camada de difusão do ânodo. .... 76*

*Tabela D.2 - Resultados da potência específica obtidos no estudo do efeito da espessura da camada de difusão do ânodo. .... 76*

*Tabela E.1 - Resultados do potencial da célula obtidos no estudo do efeito da camada de difusão do ânodo. .... 77*

*Tabela E.2 - Resultados da potência específica obtidos no estudo do efeito da camada de difusão do ânodo. .... 77*

*Tabela F.1 - Resultados do potencial da célula obtidos no estudo do efeito da espessura da membrana. .... 78*

*Tabela F.2 - Resultados da potência específica obtidos no estudo do efeito da espessura da membrana. .... 78*

## Notação e Glossário

n	Número de eletrões	
F	Constante de <i>Faraday</i> (96484,6)	C/mol
$U_H$	Tensão da célula em condições isotérmicas	V
T	Temperatura absoluta do sistema	K
P	Pressão	atm
$W_{\text{atual}}$	Trabalho elétrico atual	W
$W_{\text{máx}}$	Trabalho máximo possível	W
E	Potencial da célula	V
$I_{\text{cet}}$	Intensidade da célula	A
$I_{\text{CH}_3\text{OH}}$	Intensidade causada pelo atravessamento do metanol	A
Q	Calor residual produzido numa DMFC	W/cm <sup>2</sup>
Pd	Potência específica	mW/cm <sup>2</sup>
J	Corrente específica	mA/cm <sup>2</sup>
A	Área ativa	cm <sup>2</sup>

### Letras gregas

$\Delta G$	Varição da energia livre de Gibbs	kJ/mol
$\Delta U_0$	Tensão da célula no equilíbrio termodinâmico	V
$\Delta U_{0,C}$	Diferença do potencial do cátodo em equilíbrio	V
$\Delta U_{0,A}$	Diferença do potencial do ânodo em equilíbrio	V
$\Delta H_R$	Varição global de entalpia para condições padronizadas	kJ/mol
$\Delta S_r$	Varição global de entropia para condições padronizadas	J/(mol.K)
$\eta_{\text{th}}$	Eficiência termodinâmica máxima	
$\eta_{2^{\text{a}}\text{Lei}}$	Rendimento de 2ª Lei	
$\eta_{\text{comb}}$	Eficiência do combustível	
$\eta_{\text{DMFC}}$	Eficiência total da célula	

### Lista de Siglas

AFC	Células de Combustível Alcalina
APU	Unidade Auxiliar de Energia
C	Combustível
CC	Tecido de Carbono
CI	Carga Inferior
CN	Carga Normal
CP	Papel de Carbono
DMFC	Células de Combustível com Alimentação de Metanol Direto
FC	Células de Combustível
ITSOFC	Célula de Combustível de Óxido Sólido de Temperatura Intermédia
MCFC	Célula de Combustível de Carbonato Fundido
MEA	Conjunto Membrana-Eléctrodo
MPL	Camada Microporosa
O	Oxidante
P	Produtos formados nas reações químicas
PAFC	Células de Combustível de Ácido Fosfórico
PBI	Membranas de Polibenzimidazole
PEM	Membrana de Permuta Protónica
PEMFC	Células de Combustível de Membrana de Permuta Protónica
Pt	Platina
PTFE	Politetrafluoretelino
Ru	Ruténio

SOFC	Célula de Combustível de Óxido Sólido
TSOFC	Célula de Combustível de Óxido Sólido Tubular
UPS	Fonte de Alimentação Ininterrupta

### ***Fórmulas Químicas***

CH <sub>3</sub> OH	Metanol
CO	Monóxido de Carbono
CO <sub>2</sub>	Dióxido de Carbono
H <sub>2</sub> O	Água
K	Potássio
KOH	Hidróxido de Potássio
LaMnO <sub>3</sub>	Manganite de Lantânio
Li	Lítio
LiAlO <sub>2</sub>	Aluminato de Lítio
Mo	Molibdênio
N <sub>2</sub>	Azoto
Na	Sódio
O <sub>2</sub>	Oxigênio
OH	Hidróxido
Sn	Estanho
SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Sulfito
Sr	Estrôncio
WO <sub>3</sub>	Trióxido de Tungstênio
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ítrio Estabilizado
ZrO <sub>2</sub>	Dióxido de Zircônio

# 1 Introdução

## 1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

Os combustíveis fósseis são um recurso que se encontra cada vez menos disponível no nosso planeta, fazendo com que cada vez se tornem mais caros. Para além disso, a sua utilização implica grandes níveis de emissões de poluentes para a atmosfera.

Neste contexto, ter-se-á de encontrar formas alternativas e competitivas com o objetivo de produzir energia (elétrica) que possam substituir ou reduzir o uso dos combustíveis fósseis de forma gradual. Atualmente, o consumo global de energia elétrica é de 14 triliões de kWh, mas as previsões é que no ano de 2020 seja de 22 triliões de kWh.

A solução pode estar nas células de combustível (FC). A importância destas células está na sua elevada eficiência de conversão de energia química em elétrica e no menor impacto ambiental, além de ser também uma energia silenciosa e facilmente transportável. Existem vários tipos de FC, sendo que cada uma utiliza diferentes eletrólitos e catalisadores, e operam a diferentes temperaturas. Outras variações são a nível da eficiência energética e da durabilidade do material. Uma delas trata-se da tecnologia de células de combustível de membrana de permuta protónica (PEMFC). Dentro desta categoria, existem as células de combustível com alimentação de metanol direto (DMFC), que são candidatas promissoras como fonte de energia sobretudo em aplicações portáteis (p.e. telemóveis, computadores portáteis, equipamentos multimédia), devido à sua maior potência específica, recarga instantânea e ao menor tamanho quando comparado com as baterias.

É de salientar que existem já inúmeros protótipos e vários projetos implementados a nível das FC, porém, ainda não é viável a sua plena utilização. Desta forma, torna-se fundamental a sua investigação de forma a encontrar células mais rentáveis e eficientes, tanto do ponto de vista económico como ambiental.

## 1.2 Objetivos da Tese

Este trabalho tem como objetivos principais estudar a influência das condições operatórias (concentração de metanol) bem como dos parâmetros configuracionais (membrana, camadas difusivas, carga catalisador) no desempenho de uma célula combustível de metanol direto com alimentação passiva, com vista à sua otimização. Após a análise dos resultados experimentais, serão propostas novas soluções de desenho/configuração para células de

combustível, contribuindo assim este trabalho para o desenvolvimento de células de combustível mais eficientes.

### 1.3 Organização da Tese

A presente dissertação encontra-se estruturada em 6 capítulos principais. O primeiro capítulo consiste na introdução geral do presente trabalho, fazendo um enquadramento do mesmo. É incluído ainda o objetivo da tese.

O segundo capítulo apresenta as células de combustível, onde se inclui a sua definição, as suas perspetivas futuras, o seu modo de funcionamento e a sua importância na sociedade atual. É abordado ainda uma perspetiva histórica destacando-se as principais evoluções das células de combustível ao longo do tempo, os vários tipos de células que existem, e ainda as vantagens e desvantagens das mesmas.

O terceiro capítulo foca-se sobre o tipo de célula de combustível estudada no presente trabalho: células de combustível alimentadas a metanol direto. Para além das noções gerais para a compreensão do funcionamento de uma célula de combustível deste tipo, são incluídos os principais problemas que impossibilitam ainda a sua comercialização, como a oxidação do metanol, redução do oxigénio, atravessamento do metanol, escoamento dos produtos de reação e a gestão do calor produzido. É realizada também uma revisão bibliográfica dos principais trabalhos e estudos feitos até ao momento, e é descrito ainda as principais aplicações deste tipo de células de combustível.

O quarto capítulo é dedicado à parte experimental, sendo descrita a estação de trabalho eletroquímica, os materiais utilizados na célula de combustível, e o procedimento experimental seguido na realização dos ensaios.

O quinto capítulo diz respeito aos resultados experimentais obtidos, bem como à discussão dos mesmos com base nas curvas de polarização e de potência. Os efeitos estudados foram a concentração do metanol, carga de catalisador tanto no lado do ânodo como do cátodo e a espessura da camada de difusão no lado do ânodo. Foi ainda estudado o efeito do material da camada de difusão no lado do ânodo e, por fim, o efeito da espessura da membrana.

Finalmente, são apresentadas no sexto capítulo as principais conclusões retiradas do presente trabalho, e ainda algumas sugestões para trabalhos futuros.

## 2 Células de Combustível

### 2.1 Resumo

Este capítulo foca-se sobre as células de combustível, que têm vindo a ser largamente estudadas devido ao seu potencial como uma tecnologia alternativa para a produção de energia para uma vasta gama de aplicações. Destaca-se a sua definição, as suas perspetivas futuras, o seu modo de funcionamento e a sua importância na sociedade atual. Apresenta-se ainda uma perspetiva histórica, salientam-se os vários tipos de células de combustível existentes, bem como as suas vantagens e desvantagens.

### 2.2 Definição de Células de Combustível

Uma célula de combustível pode ser definida como um dispositivo eletroquímico que converte continuamente e diretamente, sem combustão, a energia química em energia elétrica (e algum calor) desde que lhe seja fornecido o combustível e o oxidante. Uma célula de combustível pode converter mais de 90% da energia química de um combustível em energia elétrica (Sharaf e Orham 2014).

O combustível usado nas FC varia, sendo o hidrogénio o mais comum. Para além deste, podem ser usados ainda hidrocarbonetos, como por exemplo gás natural e álcoois (etanol e metanol). Relativamente ao oxidante, é usado o oxigénio, que pode ser obtido a partir do ar ambiente ou então através da eletrólise da água (Amado, et al. 2007).

Apesar das células de combustível apresentarem componentes e características semelhantes a uma bateria típica, estas diferem em muitos aspetos. Uma das principais diferenças baseia-se na conversão de energia. A bateria consiste num dispositivo de armazenamento de energia, onde a energia elétrica é convertida em energia química, sendo esta convertida novamente em energia elétrica quando existe demanda de energia. Em relação às células de combustível, trata-se de um dispositivo de conversão de energia, convertendo, e como já anteriormente referido, a energia química em energia elétrica. Outra diferença está no facto dos reagentes não estarem contidos no interior das células de combustível, mas sim armazenados externamente. A célula de combustível produz energia elétrica à medida que os reagentes são introduzidos no sistema.

## 2.3 Enquadramento das Células de Combustível na Sociedade Atual e o seu Futuro

O aumento da poluição, o que obriga a uma legislação mais exigente, as limitações nas reservas de combustíveis fósseis e a ausência de regulação no sector de distribuição de energia (perdas elétricas, acidentes com radiações eletromagnéticas, localização e custos de centrais elétricas) são preocupações que têm vindo a crescer cada vez mais na nossa sociedade. Os combustíveis fósseis, responsáveis pelo desenvolvimento global da tecnologia e a sua crescente mobilidade de produção são considerados ameaçadores para a sobrevivência do ambiente natural como conhecemos hoje. Grande parte das emissões antropogénicas resultam do uso deste tipo de combustíveis para produzir energia, representando cerca de 80% da demanda de energia mundial atual. Estes combustíveis causam sérios problemas ambientais, como por exemplo aquecimento global, chuvas ácidas, poluição, destruição da camada de ozono entre outros. Porém, apesar do seu uso provocar sérios problemas ambientais, este não é o problema principal relacionado com a utilização dos mesmos. O principal problema é que a sua quantidade é limitada e mais tarde ou mais cedo esgotar-se-á (Barbir 2005).

Desta forma, torna-se urgente encontrar alternativas válidas para produzir energia. O desenvolvimento de novas tecnologias de forma a gerar também energia com grande capacidade de aplicação, disponibilidade e portabilidade e que não prejudiquem o ambiente, não é mais do que a chave para o progresso industrial e o acompanhamento de evolução dos padrões de vida atuais, bem como das normas e diretivas cada vez mais restritas. Para além da investigação das energias renováveis ganharem força neste contexto, surgem também o estudo de combustíveis alternativos, não poluentes, ou menos poluentes do que os combustíveis fósseis.

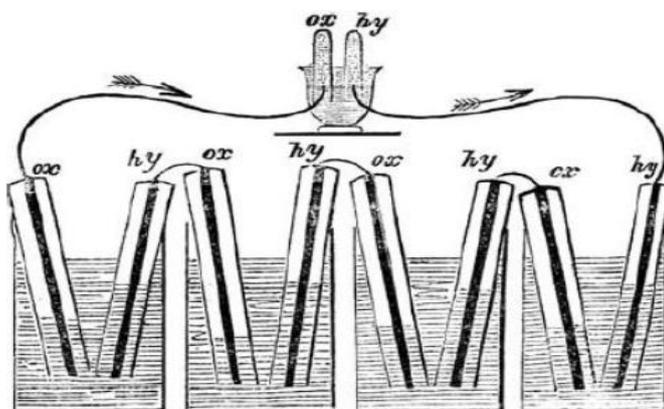
A aplicação da tecnologia de células de combustível, independentemente da escolha de combustível (hidrogénio, metanol, metano, etanol, etano), representa uma alternativa eficiente para a conversão de energia no futuro. O seu uso implicaria não só uma redução do custo de energia como também evitaria conflitos internacionais causados pela escassez de recursos energéticos.

Contrastando com as tecnologias competidoras das células de combustível, como turbinas de gás e motores de combustão interna, as FC apresentam um elevado potencial de desenvolvimento. Para este tipo de tecnologias, são esperados no futuro apenas pequenas melhorias envolvendo, obrigatoriamente, um aumento de custos e de temperaturas de funcionamento, e, por consequência um aumento das emissões de poluentes.

A nível ambiental, as células de combustível são tecnologias muito promissoras, gerando energia de forma limpa, silenciosa e apresentando baixos níveis de emissão de poluentes. Porém, existem ainda diversos problemas importantes por resolver de maneira a lançar a tecnologia no mercado em larga escala. Com o passar do tempo surgem novos desenvolvimentos sobre esta tecnologia, como por exemplo, novas membranas de permuta protónica, melhores catalisadores, melhores desenhos das células e novos modos de funcionamento dinâmicos. Atualmente estão a ser investigadas e desenvolvidas diversas soluções possíveis para os problemas das células de combustível.

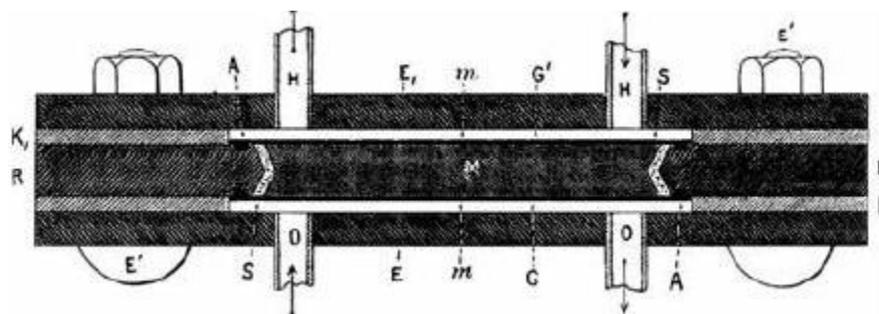
## 2.4 Perspetiva Histórica

A invenção das células de combustível como sistema de conversão de energia remonta a meados do século XIX. Esta invenção é atribuída ao físico inglês Robert William Grove, que produziu eletricidade pela reação combinada do hidrogénio com o oxigénio, processo esse designado de eletrólise inversa. Grove utilizou dois elétrodos de platina em garrafas separadas e fechadas, onde numa continha hidrogénio e noutra oxigénio. Essas garrafas ao serem imersas em ácido sulfúrico, geram corrente entre os dois elétrodos e ao mesmo tempo era formado água nas garrafas de gás. De forma a aumentar a tensão, Grove ligou estes dispositivos em série e produziu o que ele se referia como uma bateria de gás. Só posteriormente é que veio a ser conhecido por célula de combustível. Grove utilizou 50 células e chegou à conclusão que 26 células seria o mínimo para fazer a hidrólise da água. Na *Figura 2.1* é possível ver 4 dessas células representadas. Porém, o princípio das FC foi descoberto por Christian Friedrich Schönbein (Bossel 2000), um professor da Universidade de Basle de 1829 a 1868, que tinha contacto próximo com Grove.



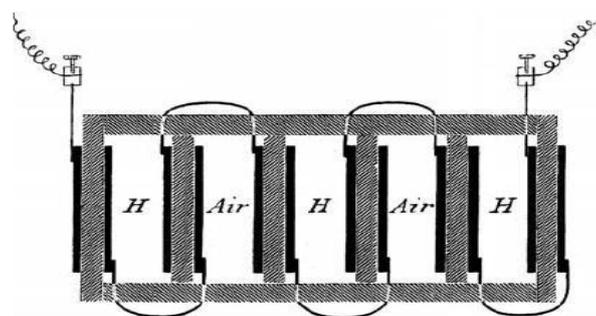
*Figura 2.1 - Desenho da bateria de gás inventada por William Grove.*

Alguns anos depois, em 1882, Lord Rayleigh tentou aumentar a área de contato entre o eletrodo, gás e líquido. Posteriormente, mais concentradamente em 1889, os cientistas Mond e Langer fizeram mais do que um melhoramento, praticamente conseguiram um protótipo da atual célula de combustível. Estes cientistas usaram na sua experiência um difragma que continha ácido sulfúrico, que neste caso era o eletrólito (*Figura 2.2*) (Hoogers 2003).



*Figura 2.2 - Desenho da bateria de gás dos cientistas Mond e Langer. A: Faixa de condutores, E: Placas ebonite, G: Câmaras herméticas, H: Hidrogênio, K: Chassis de borracha, O: Oxigênio, M: Placa de cerâmica, R: Chassis de ebonite, S: eletrodo.*

Após a demonstração de Mond e Langer, os cientistas Alder Wright e Thompson apresentaram uma bateria voltaica gasosa que teoricamente seria melhor que a de Mond e Langer, estando esta representada na *Figura 2.3*. O diafragma usado contém ácido sulfúrico, que neste caso é o eletrólito.



*Figura 2.3 - Desenho da bateria de gás de Mond e Langer.*

Ostwald (1984) e Jacques (1896) fabricaram células de combustível que funcionavam com carvão. Haber e Bruner em 1904 e Baur e Ehrenberg em 1912 continuaram a desenvolver células que utilizavam o carvão como combustível. Os primeiras grandes avanços nas células de combustível ocorreram em 1932, resultantes do trabalho de Francis Bacon, que aperfeiçoou os caríssimos catalisadores de platina, ao utilizar um eletrólito alcalino menos corrosivo e eletrodos de níquel mais baratos. Porém, os desafios técnicos eram muitos e só em

1959 é que este engenheiro conseguiu demonstrar um sistema de células de combustível a 5 kW capaz de alimentar uma máquina de soldar. Em 1935, Brunner e Baur continuaram a desenvolver a célula de combustível, tentando resolver algumas deficiências a nível dos eléctrodos. Em 1937, Baur e Preis desenvolveram o que se pode chamar uma célula de combustível de óxido sólido, com uma densidade potência/volume de  $10 \text{ kW/m}^3$ , em termos de comparação a central de vapor tinha uma densidade potência/volume de  $1 \text{ kW/m}^2$  (Figura 2.4) (Hoogers 2003).

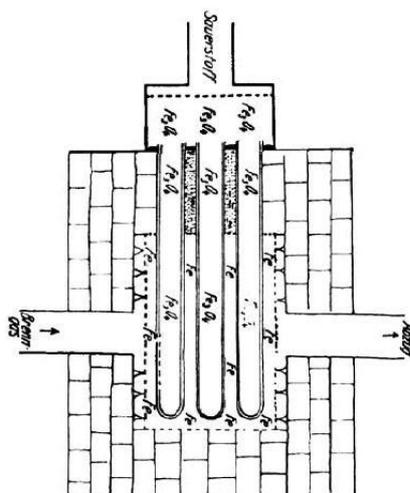


Figura 2.4 - Desenho da célula de combustível de Baur e Preis.

Na década de 60, a NASA (*National Aeronautics and Space Administration*) realizou igualmente experiências bem sucedidas. Um dispositivo de conversão de energia elétrica, que podia fornecer eletricidade, calor, e água potável a bordo das naves, foi significativamente mais conveniente quando comparado com fontes de alimentação já existentes, como as baterias. O uso de células de combustível alcalinas (AFC) no Projeto Apollo de 1960 a 1965 resultou no começo de uma nova era no que toca às FC. As pesquisas ressurgiram de uma forma mais intensa, quando os substratos de carbono poroso com baixas cargas de catalisador providenciaram uma solução de baixo custo para os sistemas FC hidrogénio-oxigénio. Nos anos 70 foram construídos vários protótipos, sendo de destacar o automóvel elétrico (Kordesch e Simader 1996).

As AFC, que tinham alcançado o nível máximo de aperfeiçoamento nos programas espaciais, foram substituídas em meados de 1970 pelo sistema de ácido fosfórico (PAFC), o qual constituía-se mais apropriado para aplicações estacionárias de geração de energia.

Nos anos 90 ocorre outra reviravolta no que toca às FC, quando a célula de combustível de membrana de permuta protónica (PEMFC) surge como o mais atrativo objeto de desenvolvimento. Embora este tipo de células exista desde os anos 60, o seu desempenho não

foi garantido nos projetos espaciais, de forma que a atenção se focou nos sistemas AFC. Porém, as altas correntes específicas do sistema PEMFC obtidas a partir do uso de novos tipos de membrana e catalisadores, associadas a um aperfeiçoamento no tempo de vida de operação, que aumentou consideravelmente, realimentaram o interesse por esta tecnologia (Kordesch e Simader 1996).

Nos dias que correm, as células de combustível são bastante discutidas e difundidas internacionalmente, devido às características inerentes da tecnologia, como por exemplo, à geração de energia distribuída e à possível utilização de fontes renováveis para a obtenção do hidrogénio. Este elemento químico pode ser produzido de diversas formas, tais como através do metano ou pode ser produzido também a partir da eletrólise, porém este processo é dispendioso e necessita de algumas melhorias de eficiência.

Em todo o caso, as células de combustível são uma das mais antigas tecnologias de conversão de energia elétrica. As razões para a sua evolução tardia deveram-se principalmente a razões económicas, problemas com materiais e devido a algumas insuficiências na operação dos dispositivos eletroquímicos (Carrette, Friedrich e Stimming 2000). O seu desenvolvimento entrou inclusive em hiato no início do século XX devido ao facto das energias primárias serem abundantes, desprovida de limitações no que toca à sua extração e baratas, portanto, não havia forças motivadoras para um desenvolvimento expressivo das células de combustível (Carrette, Friedrich e Stimming 2001). Um dos principais fatores que contribuiu para a retoma do desenvolvimento das células de combustível deveu-se à crescente preocupação sobre as consequências ambientais da utilização das energias não renováveis na produção de eletricidade. A combustão de combustíveis fósseis liberta emissões nocivas para o ar, influenciando não só o efeito de estufa, bem como a saúde humana, especialmente nas áreas urbanas (Carrette, Friedrich e Stimming 2000).

Na *Tabela 2.1* encontra-se um breve resumo dos principais marcos na história das células de combustível.

Tabela 2.1 - Principais marcos na história das células de combustível (adaptado de Sharaf e Orhan 2014).

Ano(s)	Marcos
1839	W.R. Grove e C.F. Schönbein demonstram separadamente os princípios de células de combustível a hidrogénio
1889	L. Mond e C. Langer desenvolvem os elétrodos porosos, identificam o monóxido de carbono como uma barreira à oxidação do metanol e geram hidrogénio a partir do carvão
1893	F.W. Ostwald descreve as funções dos diferentes componentes e explica o fundamento eletroquímico das células de combustível
1896	W.W. Jacques constrói a primeira célula de combustível com aplicação prática
1933 - 1959	F.T. Bacon desenvolve a tecnologia AFC
1937 - 1939	E. Baur e H. Preis desenvolvem a tecnologia SOFC
1950	Teflon é usado nas células de combustível com plutónio/ácido e carbono/alcalino
1955 - 1958	T. Grubb e L. Niedrach desenvolvem a tecnologia PEMFC para geração elétrica
1958 - 1961	G.H.J. Broers e J.A.A. Ketelaar desenvolvem a tecnologia MCFC
1960	NASA usa a tecnologia AFC baseado no trabalho de Bacon no programa espacial Apolo
1961	G.V. Elmore e H.A. Tanner desenvolvem a tecnologia PAFC
1962 - 1966	Uma célula PEMFC é usada no programa espacial de Gemini na NASA
1968	Dupont apresenta o Nafion®
1992	Laboratório de propulsão a jato desenvolve a tecnologia DMFC
1990's	Pesquisa intensa mundial sobre todos os tipos de células de combustível com particular ênfase sobre as PEMFC
2000's	Comercialização antecipada das células de combustível

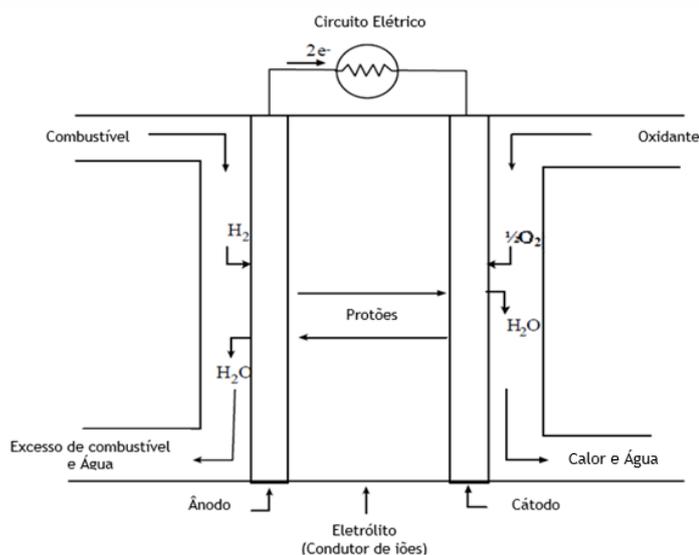
## 2.5 Funcionamento das Células de Combustível

As células de combustível são constituídas por dois elétrodos porosos, um positivo (cátodo) e outro negativo (ânodo); um eletrólito entre os dois elétrodos cuja função é transportar os iões produzidos no ânodo ou no cátodo, para o elétrodo oposto, bloquear a corrente elétrica e separar os reagentes; e, por fim, um catalisador, que tem como objetivo acelerar as reações eletroquímicas nos elétrodos (Sharaf e Orham 2014).

Como já anteriormente referido, as células de combustível transformam a energia química diretamente em energia elétrica, não envolvendo assim a conversão de calor em energia

mecânica, tal como acontece com as máquinas térmicas. Nestas, e mesmo sob condições ideais, parte do calor é perdido, não convertendo assim toda a energia do calor em energia mecânica, o que faz com que a eficiência das células de combustível possa superar o limite de Carnot, até mesmo a baixas temperaturas (Neto 2005).

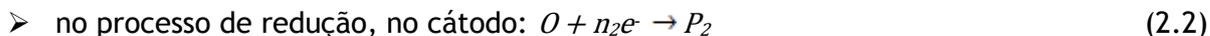
Numa célula de combustível, o combustível é alimentado continuamente ao compartimento do ânodo, enquanto que o oxidante (por exemplo, oxigénio do ar) é alimentado continuamente ao compartimento do cátodo. A conversão da energia ocorre por meio de duas reações eletroquímicas parciais de transferências de carga em cada um dos elétrodos, ou seja, a oxidação do combustível no ânodo e a redução do oxidante no cátodo, produzindo-se assim corrente elétrica. A representação esquemática de uma célula de combustível, com os reagentes/produtos e as direções do fluxo da condução de iões através da célula é apresentada na *Figura 2.5* (Science Applications International Corporation (SAIC) 2000).



*Figura 2.5 - Representação esquemática de uma célula de combustível individual (adaptado de Science Applications International Corporation (SAIC) 2000).*

O combustível é fornecido ao ânodo, onde é dissociado com o apoio do catalisador. Desta forma, os elétrons são separados dos seus átomos, criando assim iões positivos (prótons). O eletrólito permite a passagem apenas dos prótons e bloqueia a passagem dos elétrons, fazendo com que estes sejam forçados a seguir pelo circuito elétrico exterior à célula, gerando assim, carga elétrica (corrente contínua) entre os dois elétrodos. Em relação ao oxidante, é fornecido ao cátodo onde reage quimicamente com os prótons e elétrons, produzindo calor e água.

As reações que ocorrem no sistema eletroquímico de uma célula de combustível individual podem ser escritas da seguinte forma:



onde C corresponde ao Combustível, O ao Oxidante, n ao número de elétrons envolvidos e P aos produtos formados.

Conjugando as *Equações 2.1 e 2.2*, resulta a seguinte equação:



As reações químicas podem ou não ser espontâneas, dependendo da variação da energia de *Gibbs* ( $\Delta G$ ) associada à reação total de transformação de reagentes em produtos. As células de combustível são células galvânicas, ou seja são células que produzem eletricidade, o que faz com que a sua reação total seja espontânea ( $\Delta G < 0$ ). Desta forma, o sistema proporciona trabalho elétrico útil transformando a energia de *Gibbs* de uma reação química em energia elétrica. A variação da energia de *Gibbs* é obtida de acordo com a seguinte equação (Atkins 1994):

$$\Delta G = -nF\Delta U_0 \quad (2.4)$$

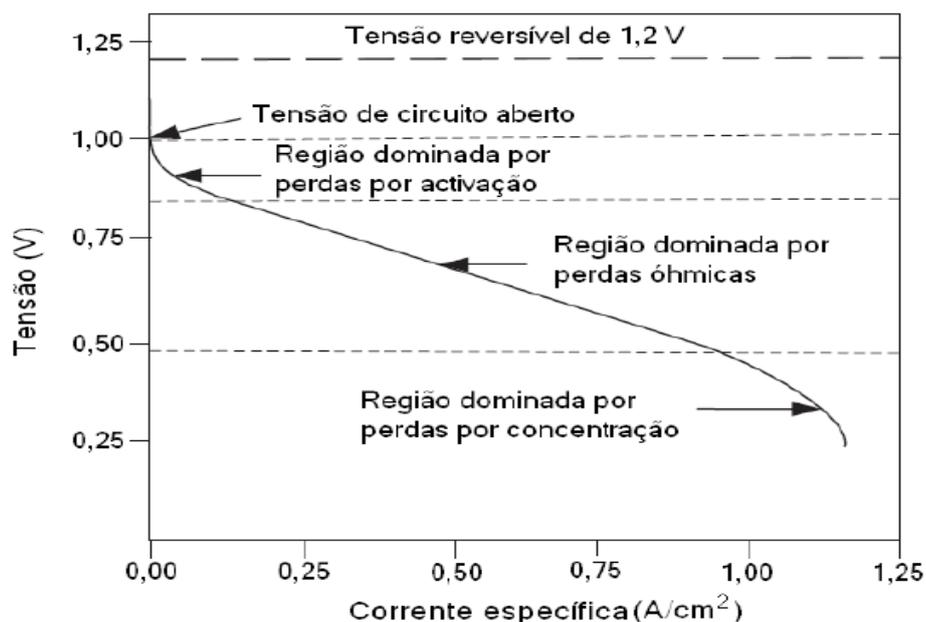
onde F corresponde à constante de *Faraday* e  $\Delta U_0$  à tensão da célula no equilíbrio termodinâmico e na ausência de um fluxo de corrente.

A seleção do eletrólito é de extrema importância uma vez que este deve permitir apenas a transferência de prótons do ânodo para o cátodo, ou vice-versa, de forma a não afetar seriamente a eficiência da célula (Cappadonia, et al. 2000). Para além disso, e de forma a obter uma eficiência o mais alta possível, os eléctrodos devem ter elevadas áreas de contato e o eletrólito uma espessura reduzida (Larminie 2002).

A forma mais usual de caracterizar o desempenho de uma célula de combustível é através de uma curva de polarização, onde se encontra representado a voltagem da célula de combustível para uma dada intensidade de corrente (*Figura 2.6*).

Para que uma célula de combustível fosse ideal, a tensão deveria manter-se inalterada aquando do fornecimento da corrente. Porém, nas células de combustível reais, a tensão de saída é menor do que a tensão ideal termodinamicamente prevista devido à presença das seguintes perdas: de ativação, óhmica e perdas por concentração ou por transferência de massa. Um exemplo de uma curva de polarização com as três perdas encontra-se representada na *Figura 2.6*.

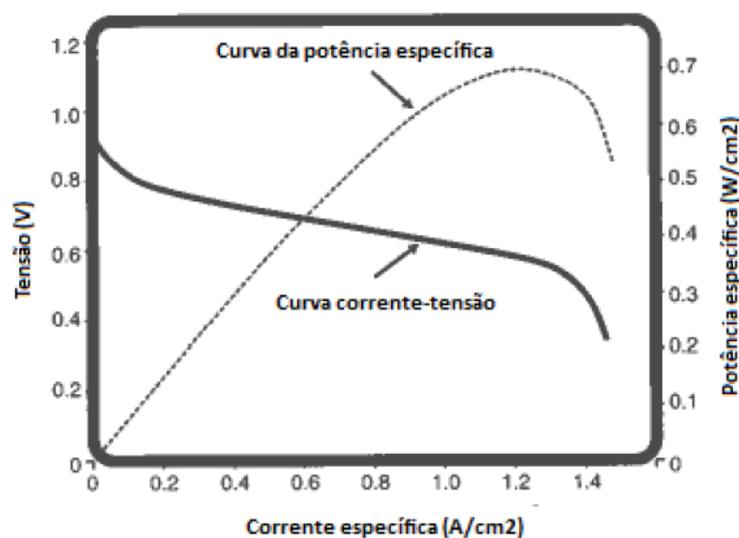
A primeira perda representa a quantidade mínima de energia que as moléculas devem possuir no início da reação. Desta forma, a perda de ativação ocorre devido à ativação das reações eletroquímicas. Esta contribui para a ineficiência ao operar com uma célula de alta tensão e baixa intensidade de corrente. Estas perdas podem ser reduzidas aumentando a temperatura de reação, a área ativa de superfície dos elétrodos, a atividade dos elétrodos utilizando catalisadores mais eficientes, e a pressão e/ou concentração dos reagentes. No que toca às perdas óhmicas, ocorrem quando a intensidade da corrente aumenta e a forma da curva passa a ser aproximadamente linear, encontrando-se no meio da faixa de operação. Estas perdas resultam da resistência à condução iónica e eletrónica, sendo a condução iónica a resistência dominante uma vez que o transporte dos iões é mais complicado. De referir que estas resistências aumentam com o aumento da área e espessura dos materiais. Por fim, e para altas intensidades de corrente, as maiores perdas correspondem às perdas de concentração e ocorrem devido às limitações da transferência de massa. Estas perdas são particularmente importantes quando o combustível fornecido à célula provém de um reformador, pois pode ser difícil fornecer o mesmo ao ritmo necessário (Falcão 2010).



*Figura 2.6 - Representação esquemática das variações de voltagem com a corrente de uma célula de combustível (adaptado de Falcão 2010).*

De referir que a corrente específica é normalmente representado em  $A/cm^2$  (intensidade da corrente por área da célula) porque a área da célula influencia a quantidade total de eletricidade produzida. Quanto maior é a corrente, menor é a tensão extraída da célula, limitando assim a energia total produzida.

Para além da curva de polarização, o desempenho de uma célula de combustível pode ser caracterizado por uma curva de potência específica (produto da tensão e da corrente específica) em função da corrente específica, estando representada uma curva desse género na *Figura 2.7*. De forma a observar e comparar a sua evolução em relação à curva de polarização, foi adicionada uma curva de tensão-corrente específica.



*Figura 2.7 - Exemplo de curvas corrente específica-tensão e de potência específica de uma célula de combustível (adaptado O'Hayre, et al. 2006).*

É possível observar que existe uma limitação à potência máxima extraída de uma célula de combustível. Como a corrente disponibilizada é diretamente proporcional à quantidade de combustível consumido, a curva de polarização pode então ser vista como uma curva de rendimento, uma vez que à medida que a tensão decresce, também a potência elétrica por unidade de combustível diminui. Manter a curva de polarização o mais horizontal possível revela-se assim como o principal objetivo a atingir no desenvolvimento das células de combustível (Larminie e Dicks 2003).

## 2.6 Classificação das Células de Combustível

Existem vários tipos de células de combustível, sendo estas classificadas de acordo com o material do eletrólito utilizado, uma vez que este determina a temperatura de operação e o tipo de configuração da célula. Cada tipo de FC possui características distintas dependendo do material utilizado, temperatura de funcionamento, eficiência, durabilidade e custo. Essa diferenciação de características define as aplicações e a potência das FC. Por exemplo, para as aplicações portáteis, o ideal é que a FC funcione à temperatura ambiente de forma a evitar a necessidade de aquecimento, enquanto que as aplicações estacionárias privilegiam o rendimento permitindo utilizar uma maior diversidade de combustíveis.

Os principais tipos de FC existentes são os seguintes:

- Célula de Combustível de Membrana de Permuta Protónica (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell* - PEMFC);
- Célula de Combustível Alcalina (*Alkaline Fuel Cell* - AFC);
- Célula de Combustível de Ácido Fosfórico (*Phosphoric Acid Fuel Cell* - PAFC);
- Célula de Combustível de Carbonato Fundido (*Molten Carbonate Fuel Cell* - MCFC);
- Célula de Combustível de Óxido Sólido (*Solid Oxide Fuel Cell* - SOFC).

### 2.6.1 Célula de Combustível de Membrana de Permuta Protónica (PEMFC)

Este tipo de células são caracterizadas pela simplicidade, e possuem este nome devido à sua membrana polimérica usada como eletrólito. Trata-se de uma membrana imóvel de permuta protónica (polímero ácido sulfónico fluorizado ou outro polímero similar) sendo benéfica à condução de prótons do ânodo para o cátodo. Os problemas associados à corrosão são mínimos uma vez que o único produto resultante é a água. Esta necessita de controlo sobre a humedificação da membrana e sobre a temperatura de operação de forma a manter o seu desempenho. Para além disso, são sensíveis à presença de CO nos gases de alimentação. Devido às limitações apresentadas em relação à temperatura impostas pelo polímero da membrana e pela necessária hidratação da mesma, este tipo de células funciona com temperaturas baixas, ou seja, inferiores a 100°C (Cappadonia, et al. 2000). Desta forma, as velocidades de reação são compensadas pelo uso de catalisadores e eletrodos sofisticados. O catalisador usado é a platina e o ruténio é também utilizado com este material, pois descobriu-se um efeito sinérgico desta mistura.

O combustível mais usado é o hidrogénio puro, porém, podem funcionar com outros combustíveis, como o metanol, etanol, metano ou propano, dependendo das suas características de operação (Kordesch e Simader 1996).

Uma variante importante das PEMFC trata-se da célula de combustível com alimentação direta de metanol (DMFC), a qual é semelhante à PEMFC por apresentar um eletrólito polimérico sólido. A sua principal diferença reside no fato da DMFC utilizar metanol puro como combustível ao invés de hidrogénio. Este combustível apresenta diversas vantagens quando comparado com o hidrogénio: para além de ser um líquido à temperatura ambiente, este pode ser facilmente transportado e armazenado (Hirschenhofer, et al. 1998). Esta tecnologia apresenta ainda alguns problemas operacionais como por exemplo o atravessamento de metanol do ânodo para o cátodo e a cinética desfavorável da oxidação do metanol no ânodo, porém, apresenta-se como uma alternativa promissora para um futuro próximo. As suas características detalhadas serão abordados no capítulo seguinte uma vez que são o objeto de estudo do presente trabalho.

### **2.6.2 Célula de Combustível Alcalina (AFC)**

A temperatura de operação deste tipo de célula é geralmente mais alta quando comparado com a PEMFC, mas mesmo assim, esta é considerada igualmente uma célula de baixa temperatura, não sendo possível fazer reforma dos combustíveis no seu interior. O eletrólito utilizado é constituído por uma solução aquosa de hidróxido de potássio (KOH) com concentrações que variam de acordo com a temperatura de operação. Para temperaturas elevadas, cerca de 250°C, a concentração de KOH é de 85% em massa, e, para temperaturas baixas (<120°C), a concentração é de 35-50% em massa (Larminie 2002). As pilhas AFC utilizadas no programa Apollo da Nasa utilizavam uma solução com 85% de KOH (Kordesch e Simader 1996).

O seu principal problema operacional consiste na sensibilidade à presença de CO<sub>2</sub> nos gases de alimentação, o que reduz a condutividade do eletrólito. Desta forma, o hidrogénio puro, contendo CO<sub>2</sub>, não pode ser usado como combustível e o ar tem de ser limpo de modo a não conter igualmente CO<sub>2</sub>, sendo necessária a utilização prévia de um oxidante. Devido a estes inconvenientes, este tipo de células conseguiram apenas conquistar alguns mercados especiais, tal como as aplicações espaciais. Estas apresentam rendimentos elevados e uma energia produzida por unidade de volume elevada, tornando-se vantajosas neste tipo de aplicações.

É de referir ainda que o problema das velocidades de reação baixas (baixas temperaturas) é vencido com a utilização de elétrodos porosos, contendo platina, e com a utilização de

pressões elevadas. Convém ainda referir que o eletrólito apresenta custos reduzidos (Larminie 2002).

### 2.6.3 Célula de Combustível de Ácido Fosfórico (PAFC)

A PAFC foi o primeiro tipo de célula de combustível a ser produzido em escala comercial, e apresentam uma ampla aplicação a nível mundial, existindo diversos sistemas da ordem dos 200 kW instaladas na Europa e nos Estados Unidos. O seu eletrólito é constituído por ácido fosfórico com concentração de 100%, o que minimiza a pressão de vapor da água, facilitando assim a gestão de água na célula. Funciona a temperaturas entre 160°C e 220°C, o que impede a reforma interna de combustíveis para a obtenção de hidrogénio. Para temperaturas baixas, o ácido fosfórico é um mau condutor iónico e o envenenamento da platina pelo CO no ânodo torna-se mais severo.

A estabilidade do ácido fosfórico é elevada quando comparada com outros ácidos, e, conseqüentemente, a PAFC pode produzir energia elétrica a temperaturas elevadas (220°C). O suporte utilizado universalmente para o ácido é o carboneto de silicone e o eletrocatalisador utilizado é a platina (Kordesch e Simader 1996).

No entanto, as PAFC apenas atingem correntes específicas moderadas quando comparadas com as outras duas células de combustível a baixa temperatura (PEMFC e AFC).

### 2.6.4 Célula de Combustível de Carbonato Fundido (MCFC)

Este tipo de células utiliza como eletrólito uma combinação de carbonatos alcalinos (p.e. Na, K, Li), os quais ficam retidos e estabilizados numa matriz cerâmica de  $\text{LiAlO}_2$ .

A temperatura de operação está entre os 600-700°C, o que permite que a reforma do combustível seja realizada no interior da célula. Porém, esta simplicidade é contraposta pela natureza do eletrólito, uma mistura quente e corrosiva de lítio, potássio e sódio. Nesta gama de temperatura, os carbonatos alcalinos formam um sal fundido altamente condutor de iões (ião carbonato). Os elétrodos não necessitam de metais nobres como catalisadores, uma vez que para temperaturas elevadas pode-se utilizar o níquel como catalisador no ânodo e óxido de níquel no cátodo (Hirschenhofer, et al. 1998).

A principal desvantagem da MCFC reside na natureza do eletrólito, que é extremamente corrosivo.

### 2.6.5 Célula de Combustível de Óxido Sólido (SOFC)

O eletrólito desta célula de combustível é um óxido sólido metálico não poroso, usualmente ítrio estabilizado ( $Y_2O_3$ ) em dióxido de zircônio ( $ZrO_2$ ), onde ocorre a condução dos iões de oxigénio do ânodo para o cátodo. A SOFC funciona na gama de temperatura entre os 600-1000°C, possibilitando assim velocidades de reação elevadas sem recorrer a catalisadores nobres, podendo a reforma do combustível ser interna (Hirschenhofer, et al. 1998; Larminie 2002).

Existem dois tipos de células SOFC: ITSOFC - Célula de Combustível de Óxido Sólido de Temperatura Intermédia; e TSOFC - Célula de Combustível de Óxido Sólido Tubular.

A sua principal desvantagem está nos materiais cerâmicos que constituem a célula, uma vez que estes acarretam dificuldades adicionais na sua utilização, envolvendo custos de fabrico elevados, e sendo necessários muitos equipamentos extras para que a célula produza energia elétrica. Este sistema extra engloba o pré-aquecimento do combustível e do ar, e o sistema de arrefecimento. Apesar de funcionar a temperaturas superiores a 1000°C, o eletrólito mantém-se permanentemente no estado sólido. Tipicamente, o ânodo é  $Co-ZrO_2$  ou  $Ni-ZrO_2$  e o cátodo é  $Sr-LaMnO_3$  (Kordesch e Simader 1996).

De seguida são apresentadas 3 tabelas que resumem de uma forma global cada tipo de célula de combustível. A *Tabela 2.2* mostra as principais características de cada tipo de célula de combustível, a *Tabela 2.3* apresenta as reações químicas e, por fim, a *Tabela 2.4* mostra a faixa de aplicação de cada tipo de células de combustível.

Tabela 2.2 - Principais características de cada tipo de célula de combustível (Hoogers 2003; Larminie e Dicks 2003 e Oliveira 2009)

	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
<b>Eletrólito</b>	Polímero de ácido sulfônico fluorizado	Hidróxido de potássio (35-85%)	Ácido fosfórico concentrado	Carbonato fundido	Óxido sólido cerâmico
<b>Temperatura de Operação (°C)</b>	< 100	60 - 250	10 - 220	600 - 700	600 - 1000
<b>Transportador de Carga</b>	H <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
<b>Reformador</b>	Externo	Externo	Externo	Interno ou Externo	Interno ou Externo
<b>Componentes primários</b>	Baseados em carbono	Baseados em carbono	Baseados em grafite	Baseados em aço inox	Cerâmicos
<b>Catalisador</b>	Platina	Platina	Platina	Níquel	Titanato de cálcio
<b>Eficiência (%)</b>	35 - 45	35 - 55	40	>50	>50

Tabela 2.3 - Reações químicas que ocorrem nos eletrólitos de cada tipo de células de combustível (Hoogers 2003).

Tipo	Reação no ânodo	Reação no cátodo
PEMFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
AFC	$H_2 + 2(OH)^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH)^-$
PAFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
MCFC	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$
SOFC	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$

Tabela 2.4 - Faixa de aplicação de cada tecnologia de célula de combustível (Steidel 2005).

Potência	Equipamentos eletrônicos portáteis			Carros, barcos, sistemas de cogeração domésticos			Sistemas de geração distribuída/cogeração	
	1 W	10 W	100 W	1 kW	10 kW	100 kW	1 MW	10 MW
Faixa de aplicação das diferentes tecnologias	PEMFC							
				AFC				
					PAFC			
							MCFC	
						SOFC		

## 2.7 Vantagens e Desvantagens

Tal como todas as tecnologias, as células de combustível também apresentam um conjunto de aspetos positivos e negativos, aspetos esses que são apresentados de seguida.

Começando pelas vantagens, uma célula combustível tem capacidade para converter mais de 90% da energia contida num combustível em energia elétrica e calor o que faz com que seja muito mais eficiente que as tecnologias convencionais. Tal deve-se ao facto de não existir limitação imposta pelo ciclo de Carnot, pois as células de combustível são uma tecnologia eletroquímica e não termoquímica (Kordesch e Simader 1996). As células de combustível podem ser utilizadas na substituição dos sistemas elétricos quando em manutenção, ou em contrário, reduzindo a frequência de utilização de equipamentos de emergência na substituição dos sistemas elétricos quando solicitados. Possibilitam ainda o atendimento com confiabilidade a consumidores ligados à rede elétrica quando esta, por alguma razão, sofre *black-out*, queda de linha, ou necessita de um fornecimento extra de energia, principalmente em horário de ponta, permitindo ainda a redução dos custos de transporte e as perdas energéticas nas redes de distribuição (Hirschenhofer, et al. 1998).

O facto das células de combustíveis não possuírem partes móveis, faz com que apresentem maiores níveis de confiança comparativamente aos motores de combustão interna e turbinas de combustão. Estas não sofrem paragens bruscas devido ao atrito ou falhas das partes móveis durante a operação. Outra vantagem está na habilidade para co-gerar calor, ou seja, para além de produzir eletricidade, produz igualmente vapor de água quente que pode ser aproveitado para outras aplicações (Kordesch e Simader 1996). Outra vantagem está na sua flexibilidade, já que a sua eficiência é independente do seu tamanho. Assim, podem ser adicionados novos módulos a um sistema de geração conforme as necessidades energéticas vão aumentando ao longo do tempo. Nos sistemas de geração convencionais, a eficiência tem de ser a maior em equipamentos de maior porte.

A utilização das células de combustível nas centrais termoelétricas convencionais melhorará a qualidade do ar e reduzirá o consumo de água e a descarga de água residual (Kordesch e Simader 1996). As emissões de uma central elétrica com células de combustível serão também dez vezes menores do que as normativas ambientais mais restritas. É de salientar ainda que esta tecnologia produz um nível muito inferior de dióxido de carbono. As células de combustível são também uma tecnologia silenciosa comparativamente às tecnologias convencionais.

Esta tecnologia pode ser desenvolvida para funcionar a partir do gás natural, gasolina, ou outros combustíveis fáceis de obter, transportar e disponíveis a baixo custo. É de referir que podem surgir emissões adicionais a partir da produção do hidrogénio se a fonte primária for um combustível fóssil, no entanto, mesmo com estas considerações, as células de combustível típicas apresentam emissões mais baixas que os sistemas de energia.

As células de combustível apresentam um elevado potencial de desenvolvimento. Em oposição, as tecnologias competidoras, como as turbinas de gás e motores de combustão interna, já atingiram um estado de avançado desenvolvimento. Desta forma, o esforço necessário no estudo e desenvolvimento de células de combustível deverá ser bem mais intenso do que é atualmente.

No que toca às desvantagens, o elevado custo atual em comparação com as tecnologias convencionais faz com que a sua comercialização seja prejudicada. Estes custos elevados estão associados principalmente à investigação da tecnologia, processos de fabrico e materiais utilizados. No que toca aos materiais, a necessidade de utilização de metais nobres como a platina faz com que o custo seja elevado uma vez que este é um dos metais mais caros e raros do nosso planeta. Porém, com o aparecimento da micro e nanotecnologia e os enormes avanços na ciência dos materiais, foi possível aumentar a eficiência das FC utilizando novas ligas e uma diminuição drástica da quantidade de platina na catálise a baixas temperaturas. Com a utilização de nanopartículas de platina ou outras ligas, foi possível aumentar área de superfície de contato de catálise com menos material e consequente redução de custos.

A elevada pureza do combustível (como por exemplo do hidrogénio), dependendo do tipo de aplicação, deve ser tido em conta uma vez que torna as células menos eficientes ou deixam mesmo de funcionar. Existem ainda problemas relacionados com os custos associados à falta de infraestruturas, ao transporte e armazenamento, como por exemplo, do hidrogénio.

## 3 Células de Combustível de Metanol Direto (DMFC)

### 3.1 Resumo

Este capítulo refere-se ao objeto de estudo do presente trabalho, que tal como já anteriormente referido, trata-se de uma tecnologia de produção energética alternativa e bastante promissora para um futuro próximo: as células de combustível com alimentação passiva de metanol direto. Este capítulo inicia-se com uma pequena introdução onde se destacam as diferenças entre as células de combustível com alimentação passiva e ativa de metanol direto, dando particular ênfase ao primeiro. Posteriormente, aborda-se o seu princípio de funcionamento, os seus fundamentos, estando inserido neste capítulo a estrutura de uma DMFC, a termodinâmica, curva de polarização, oxidação do metanol e redução do oxigénio. Por fim, são abordados nesta secção o estado da arte e as aplicações desta tecnologia.

### 3.2 Introdução

A tecnologia das FC é sinónimo de inovação por apresentar potencialmente uma maior eficiência na conversão de energia química em elétrica e menor impacto ambiental. Porém, o custo e o tempo de vida útil são ainda fatores determinantes para a sua comercialização.

Nos últimos tempos, muitos estudos têm mostrado como inovação as células de combustível alimentadas diretamente por diversos combustíveis alternativos ao convencional hidrogénio (Colmati, Paganin e Gonzalez 2006). Este interesse deve-se essencialmente a problemas de segurança e custos associados à produção, armazenamento e transporte do hidrogénio. Uma alternativa seria o uso de um combustível líquido que fosse reformado para produzir hidrogénio *in situ*. Porém, isto levaria a uma maior complexidade do sistema gerador e, conseqüentemente, a um aumento de custos. Assim, o uso direto de um combustível líquido sem reforma seria mais interessante (Koper e Herrero 2009 e Gyenge 2008). Nesse sentido, um dos combustíveis mais comuns utilizados é o metanol, que apesar de apresentar uma atividade eletroquímica menor que o hidrogénio, destaca-se essencialmente devido às suas características favoráveis: é um líquido à temperatura ambiente, possui uma toxicidade relativamente baixa, um elevado conteúdo energético e é fácil e seguro de transportar e distribuir. Adicionalmente, o metanol pode ser facilmente produzido a partir de recursos

naturais (madeira, gás natural, carvão), é biodegradável, incolor, congela a  $-97,6^{\circ}\text{C}$  e evapora-se a  $65,6^{\circ}\text{C}$ , apresenta uma densidade de cerca de 0,791 a  $20^{\circ}\text{C}$ , e o facto de apresentar apenas um átomo de carbono, faz dele o mais simples dos álcoois Olah, Goeppert e Prakash 2006. Em comparação com outros carbonosos ou combustíveis, o metanol é conhecido por ter o melhor rácio entre a potência específica e a taxa de eletroxidação (Aricò, Srinivasan e Antonucci 2001). Porém, este também apresenta algumas desvantagens, sendo de destacar a baixa cinética de reação a nível do ânodo devida à complexidade inerente à oxidação destes combustíveis, e ao fenómeno do atravessamento (*crossover*) do reagente do ânodo para o cátodo (Oliveira 2009).

Uma DMFC utiliza o metanol como combustível, na forma líquida ou vapor, conforme as condições de pressão e temperatura, e opera com temperaturas relativamente baixas ( $<100^{\circ}\text{C}$ ). Esta pode ainda ser classificada consoante o seu modo de operação, de célula ativa ou passiva. As células ativas são células mais complexas, operam com temperaturas na gama dos  $60\text{-}100^{\circ}\text{C}$  e utilizam dispositivos auxiliares como uma bomba para o bombeamento do metanol e/ou oxigénio nos seus respetivos elétrodos, em quantidades controlados estequiometricamente, um ventilador para o arrefecimento, com controlo de reagentes e produtos, que permitem a operação da DMFC em condições favoráveis (temperatura, pressão, concentração e caudal) (Koper e Herrero 2009). Estas condições melhoram o transporte de massa e a atividade eletroquímica, provocando uma maior intensidade da corrente e permitindo alcançar a potência desejada. Por outro lado, as células passivas não necessitam de nenhuma energia extra para o fornecimento do combustível e oxigénio, isto é, operam em condições de temperatura e pressão ambiente. O transporte do metanol e do oxigénio é realizado por difusão e convecção natural e operam normalmente com baixas intensidades de corrente, resultando numa redução do sistema auxiliar, menor perda de combustível, redução de cargas de refrigeração, menores problemas associados à gestão da água e menor produção de calor. A DMFC passiva apresenta um desempenho menor que a ativa, portanto, pode ser aplicada a dispositivos que requeiram menor potência como é o caso de alguns equipamentos eletrónicos portáteis (telemóveis, MP3's), enquanto que os equipamentos de maior potência como as câmaras digitais utilizam DMFC ativas (Chang, et al. 2008 e Rashidi, et al. 2009).

O desenvolvimento de dispositivos portáteis nos últimos anos fez com que houvesse um esforço na produção de baterias que aumentassem a autonomia dos dispositivos eletrónicos. Empresas como a Sony, Toshiba, Nokia, Siemens, Motorola, Samsung, entre outras estão a investir grandes quantidades de dinheiro no desenvolvimento e comercialização das DMFC para aplicações portáteis, porque acreditam que estas poderão revolucionar o desempenho e a facilidade de uso de todos os tipos de equipamentos eletrónicos portáteis, incluindo, notebook's, computadores, telemóveis, câmaras de vídeos e muitos mais (Piela e Zelenay

2004). Esta tecnologia vem sendo cada vez mais explorada para substituir as atuais baterias de íões de lítio, pois apresentam maiores valores de densidade energética (o metanol apresenta uma energia específica por volta de 3000 Wh/kg, enquanto que o valor da energia específica das baterias de lítio é aproximadamente de 200 Wh/kg), o tempo de vida útil é mais longo, não necessitam de recarga na rede, como as baterias convencionais, simplesmente bastaria a troca de um cartucho contendo metanol, comprovando assim o potencial desta tecnologia (Chen e Yang 2003, Pan 2006 e Rashidi, et al. 2009).

### 3.3 Princípio de Funcionamento

Uma DMFC não é mais que uma célula de combustível de permuta protónica (PEMFC), na qual as semi-reações passam pela oxidação do metanol e redução do oxigénio. Tal como nas comuns PEMFC, a DMFC possui um ânodo separado do cátodo por uma membrana polimérica (Aricò, Srinivasan e Antonucci 2001).

Desta forma, o lado do ânodo é alimentado por metanol, sob a forma de uma solução, difundindo-se através da membrana difusora em direção à camada catalítica, onde ocorre a reação de oxidação de acordo com a seguinte equação química:



O CO<sub>2</sub> formado nesta semi-reação difunde-se na direção da saída do metanol no lado do ânodo, e, através deste, é removido da célula de combustível. Tal facto acontece porque a membrana eletrolítica é praticamente impermeável à passagem de gases. Os íões H<sup>+</sup> (protões) e os eletrões formados, e tal como em qualquer outra PEMFC, são conduzidos respetivamente pelo eletrólito e pelo circuito externo, fornecendo energia para os dispositivos conectados.

Simultaneamente, no lado oposto, o cátodo é alimentado pelo ar atmosférico, sendo desta feita o oxigénio a difundir-se através da camada difusora, no sentido da camada catalítica, ocorrendo, nesta, a redução do oxigénio, de acordo com a seguinte semi-reação:

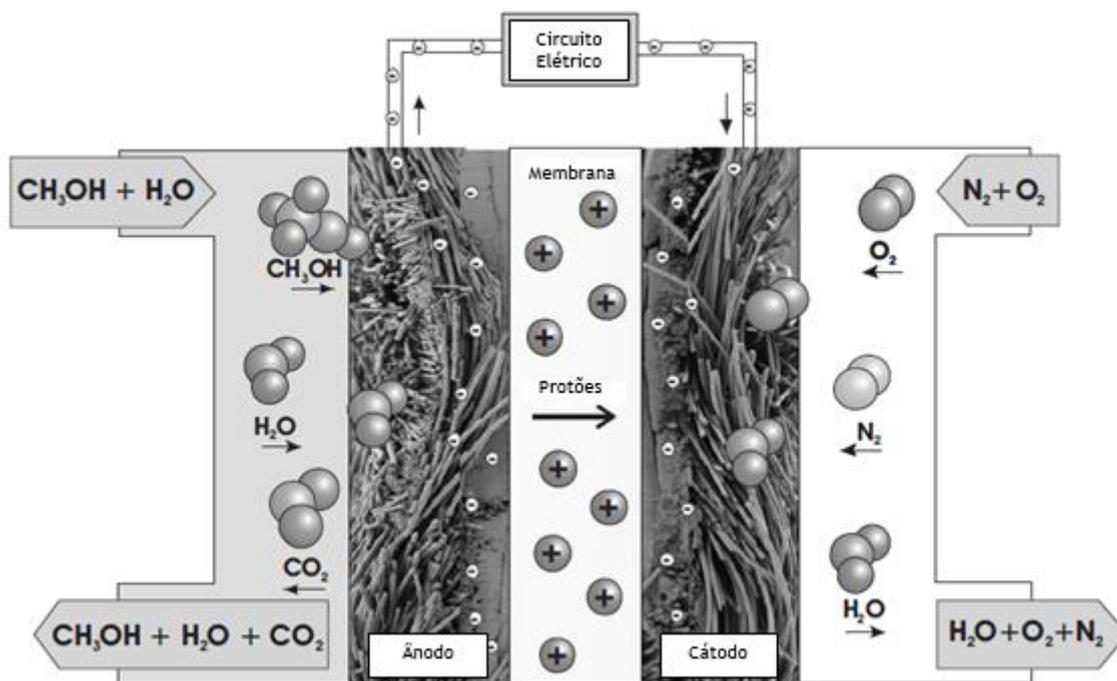


Neste lado, os protões combinam-se com o ar atmosférico que é reduzido, formando água. Esta, por sua vez, difunde-se na direção do canal de saída do lado do cátodo, sendo desta forma removida da célula.

A combinação das duas semirreações supracitadas dá origem à seguinte equação geral:



O esquema de funcionamento básico da DMFC é mostrado na *Figura 3.1*.



*Figura 3.1 - Esquema de uma DMFC ilustrando o transporte de massa das diferentes espécies (H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) (adaptado de Kordesch e Simader 1996).*

O potencial termodinâmico para a reação global é de 1,21 V, o que é comparável ao da célula alimentada por hidrogénio (1,23 V). Porém, a reação de eletrooxidação do metanol é um processo que envolve seis eletrões para a completa oxidação a dióxido de carbono, sendo inerentemente mais complexa e mais lenta. Tal facto ocorre devido à adsorção química dissociativa na superfície do eléctrodo, formando espécies adsorvidas, como o CO<sub>ads</sub>, que têm forte interação com a superfície, precisando de sobrepotenciais mais elevados para a sua oxidação (Koper e Herrero 2009).

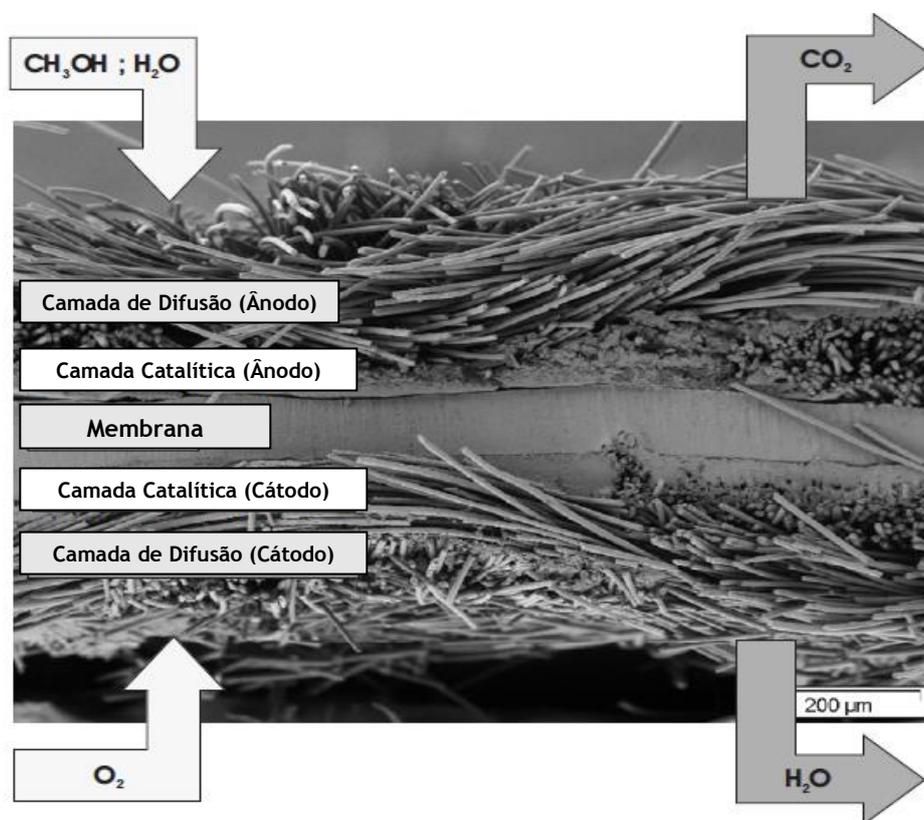
### 3.4 Fundamentos das DMFC

Nesta secção são abordados os principais pontos teóricos sobre a estrutura principal de uma DMFC, assim como uma revisão termodinâmica necessária para o funcionamento deste tipo de

FC. Os fenômenos de transporte, juntamente com as cinéticas eletroquímicas são fundamentais para ultrapassar alguns dos desafios técnicos de uma DMFC: baixa taxa de oxidação do metanol no ânodo; atravessamento do metanol através da membrana; redução do oxigênio, sendo estes abordados igualmente nesta secção.

### 3.4.1 Estrutura

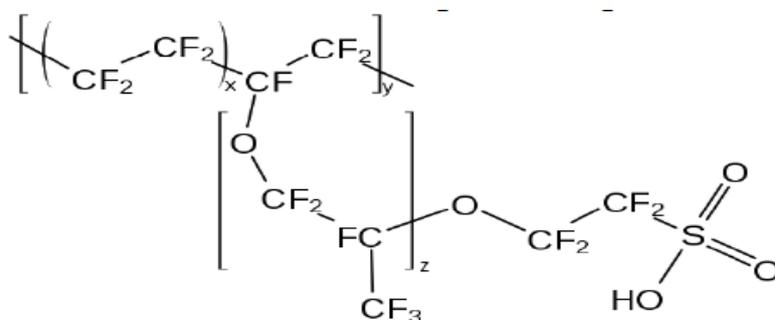
A estrutura principal de uma DMFC é constituída essencialmente por camadas de difusão e catalíticas tanto no lado do ânodo como no cátodo, assim como por uma membrana eletrolítica polimérica entre os dois elétrodos (*Figura 3.2*) (Kordesch e Simader 1996).



*Figura 3.2 - Representação esquemática de uma DMFC (adaptado de Kordesch e Simader 1996).*

Para o correto funcionamento da célula de combustível, torna-se fundamental a utilização de um eletrólito adequado. Assim, as características como a alta condutividade iônica, a boa capacidade de separação entre o combustível e o oxidante, capacidade de operar a temperaturas moderadas e uma alta estabilidade nas condições de trabalho da DMFC tornam-se essenciais. Propriedades como a difusão da água de forma a evitar a acumulação da mesma nos poros e que provoque um aumento de polarização por transporte de massa e a absorção de água e/ou metanol também são avaliadas para a operação do sistema. Os eletrólitos

tendem a ser bastante rígidos, e, para serem bons condutores de prótons, devem estar hidratados através da absorção de humidade (Rikukawa e Sanui 2000). Até ao momento, o material que melhor satisfaz estas condições, enquanto mantém os custos em valores relativamente baixos, é o tetrafluoroetileno sulfonado, o qual dá pelo nome comercial de Nafion®, tendo sido desenvolvido pela *DuPont*. Esta pode apresentar várias espessuras, e as suas principais desvantagens estão relacionadas com o facto de ser muito seletivo em relação à passagem de metanol e apresentar baixa condutividade a elevadas temperaturas e ainda baixa humidade. A condutividade deste material, no seu estado hidratado, alcança  $10^{-2}$  a  $10^{-1}$  S/cm, mas esses valores decrescem drasticamente para temperaturas superiores a  $100^{\circ}\text{C}$ , devido à perda de água absorvida pela membrana (Alberti 2001). A estrutura química deste material é apresentada na *Figura 3.3*.



*Figura 3.3 - Esquema da estrutura química do Nafion® (Oliveira 2009).*

Tal como é possível observar na *Figura 3.3*, a parte final da cadeia do polímero é constituída por um ião  $\text{SO}_3^-$ , eletricamente ligado a um ião  $\text{H}^+$ . Estes grupos são responsáveis pela criação de regiões hidrofílicas, absorvendo desta forma grandes quantidades de água. O movimento dos prótons ao longo destas zonas hidratadas faz deste material um bom condutor dos mesmos.

Em relação às camadas difusoras, apesar de não participarem diretamente nas reações eletroquímicas, é requerido que, para além de serem bons condutores elétricos, que permitam um fácil transporte dos reagentes em direção aos locais da reação, como também uma fácil remoção dos produtos resultantes das reações (p.e. água e gases). Desta forma, estas devem possuir uma estrutura altamente porosa a qual deverá, ainda assim, manter uma rigidez suficiente de forma a suportar a estrutura constituída pelos elétrodos e a membrana eletrolítica (Barbir 2005). Os materiais mais comuns usados são constituídos por carbono, podendo estes serem feitos de tecido (CC) ou papel (CP). A sua espessura encontra-se geralmente na gama de 200-400  $\mu\text{m}$  e a porosidade ronda os 0,7. A *Figura 3.4* mostra imagens ampliadas dos dois tipos de camadas de difusão mais comuns.

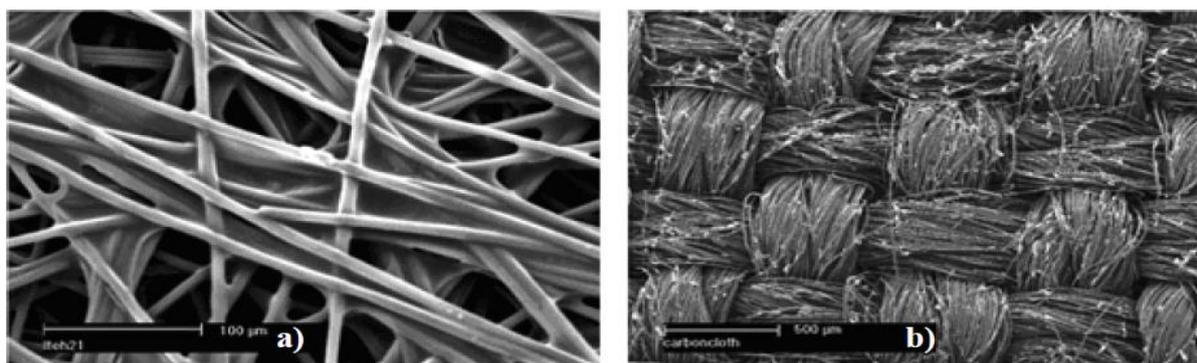


Figura 3.4 - Estrutura das camadas difusoras de uma DMFC: a) papel de carbono, b) tecido de carbono (adaptado de Lu e Wang 2004).

Para condições de humidificação elevada, o tecido de carbono proporciona um melhor desempenho da célula de combustível do que o papel de carbono devido à remoção mais eficiente da água (Ralph, et al. 1997). Por outro lado, o desempenho da célula para condições de humidificação baixa torna-se mais eficiente com papel de carbono, provavelmente devido a uma melhor retenção da água (Quick, et al. 2009).

Em relação à camada catalítica, a sua microestrutura é fundamental para as cinéticas da reação eletroquímica e para a difusão das espécies. Esta promove as reações químicas e é geralmente composta por uma mistura de platina e rutênio (Pt/Ru) do lado do ânodo e apenas de platina no lado do cátodo. Estes materiais revelam-se como a melhor combinação entre atividade e estabilidade num ambiente de oxidação e redução deste tipo (Oliveira 2009).

### 3.4.2 Termodinâmica

Numa célula eletroquímica, operando em condições isotérmicas, se a entalpia de ambos os elétrodos pudesse ser totalmente convertida em trabalho elétrico, a tensão da célula obtida,  $U_H$ , seria:

$$U_H = -(\Delta H_R/nF) \quad (3.4)$$

onde  $n$  representa o número de eletrões envolvidos na reação eletroquímica (seis eletrões para a DMFC),  $F$  a constante de Faraday (96484,6 C/mol) e  $\Delta H_R$  a variação global de entalpia para condições padronizadas (Tabela 3.1).

Porém, de acordo com a segunda lei da termodinâmica, se uma célula eletroquímica opera reversivelmente (Kordesch e Simader 1996), haverá uma variação de entropia no sistema (calor libertado). Assim, o máximo trabalho elétrico de uma célula eletroquímica é obtido a partir da variação da energia livre de Gibbs,  $\Delta G$ , e a tensão máxima da célula de combustível,  $U_0$ , que é obtida a partir da seguinte equação:

$$U_0 = -(\Delta G/nF) = -(\Delta H_R - T\Delta S_R)/nF \quad (3.5)$$

onde T representa a temperatura absoluta do sistema e  $\Delta S_R$  a variação de entropia do sistema para condições padronizadas (Tabela 3.1).

Tabela 3.1 - Dados termodinâmicos, tensão reversível e entalpia global para as DMFC (condições standard: P = 1 atm e T = 298,15 K) (Adaptado de Atkins, Physical Chemistry 1990).

Reação	$\Delta H_R$ kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta S_R$ J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$\Delta G$ kJ mol <sup>-1</sup>	$U_H$ V	$U_0$ V
Oxidação do metanol	110.69	-79.11	134.28	-0.19	-0.23
Redução do oxigénio	-857.49	-97.98	-828.28	1.48	1.43
Célula geral	-746.80	-177.09	-694.00	1.29	1.21

Uma vez que nem toda a energia química de uma DMFC é convertida em trabalho elétrico, a eficiência da FC é limitada por propriedades intrínsecas do combustível. Por conseguinte, a eficiência termodinâmica máxima que pode ser atingida por uma DMFC pode ser obtida pela seguinte equação:

$$\eta_{th} = (U_0/U_H) \times 100 = (\Delta G/\Delta H_R) \times 100 \quad (3.6)$$

A partir dos dados apresentados na Tabela 3.4.2.1, a eficiência termodinâmica máxima para condições *standard* é de aproximadamente 97%. Porém, devido à tensão e às perdas de combustível, a eficiência real é muito mais baixa.

O rendimento de uma célula pode ser também calculado tendo em conta a utilização do combustível (rendimento de 2ª Lei). Este rendimento é definido como a razão do trabalho elétrico atual pelo máximo trabalho possível (Equação 3.7).

$$\eta_{2^{\text{a}}\text{Lei}} = W_{\text{atual}}/W_{\text{max}} = -nFE/\Delta G = -nFE/nF\Delta E = E/\Delta E \quad (3.7)$$

onde o  $W_{\text{atual}}$  representa o trabalho elétrico atual, o  $W_{\text{max}}$  é o trabalho máximo possível e o  $E$  o potencial da célula. Se a tensão for por exemplo de 0.5 V, o rendimento de 2ª Lei será de aproximadamente 40%. A baixa eficiência é causada fundamentalmente pelos sobrepotenciais substanciais que existem tanto no lado do ânodo como no cátodo da célula.

A eficiência do combustível pode ser utilizado igualmente para calcular o rendimento de uma DMFC. Esta é determinada tendo em consideração o atravessamento do metanol. A Equação 3.8 mostra como é calculado este rendimento.

$$\eta_{\text{comb}} = I_{\text{cel}}/I_{\text{cel}} + I_{\text{CH}_3\text{OH}} \quad (3.8)$$

onde  $I_{\text{cel}}$  corresponde à intensidade da célula e  $I_{\text{CH}_3\text{OH}}$  à intensidade causada pelo atravessamento do metanol.

A eficiência total da célula é traduzida pela Equação 3.9.

$$\eta_{\text{DMFC}} = \eta_{\text{com}} \times \eta_{2^{\text{a}}\text{Lei}} \times \eta_{\text{th}} \quad (3.9)$$

A eficiência energética de uma PEMFC é relativamente mais alta devido ao seu desprezível atravessamento do combustível e sobrepotencial na oxidação do hidrogénio no ânodo. Para alcançar uma energia de eficiência energética maior numa DMFC, torna-se fundamental controlar o atravessamento do metanol.

O calor residual produzido numa DMFC é traduzido na seguinte expressão:

$$Q = \frac{I_{\text{cel}} \times E_{\text{cel}}}{\eta} - I_{\text{cel}} \times E_{\text{cel}} = \frac{-\Delta H(I_{\text{cel}} + I_{\text{CH}_3\text{PH}})}{nF} - I_{\text{cel}} \times E_{\text{cel}} \quad (3.10)$$

onde o primeiro termo, no lado direito, representa a energia química do metanol consumido por geração de energia e por atravessamento, e o segundo termo representa a energia elétrica gerada.

### 3.4.3 Curva de Polarização

O procedimento experimental clássico para avaliar o desempenho de uma célula de combustível é através da medição do comportamento da corrente-tensão, designada de curva de polarização. A curva com forma de S, que é típica para um sistema de célula de combustível, reflete os diferentes mecanismos limitantes que ocorrem durante o funcionamento da célula (Schultz, Zhou e Sundmacher 2001).

A partir da *Figura 3.5*, é possível observar que se o circuito elétrico não estiver fechado não será gerada corrente, fazendo com que a tensão obtida seja igual ou próxima do valor teórico esperada para as condições de pressão, temperatura e concentração utilizadas. O valor prático da tensão de circuito aberto é menor que o valor teórico, o que indica que existem algumas perdas mesmo quando não é gerada nenhuma corrente, como por exemplo, perdas a nível do combustível (atravessamento do metanol do ânodo para o cátodo) (Barbir 2005 e Hoogers 2002). O problema do transporte do metanol está associado à elevada permeabilidade da membrana de permuta protónica (*Proton Exchange Membrane - PEM*), fazendo com que este reaja com o oxigénio no lado do cátodo formando um potencial misto, o que reduz a tensão do circuito aberto. Esta limitação será melhor desenvolvida na secção seguinte.

Quando o circuito é fechado, ou seja, quando ocorre uma extração da corrente da célula, aparecem várias perdas de rendimento. As perdas nas células de combustível são normalmente classificadas em três tipos, estando este tipo de perdas relacionado com uma zona específica da curva de polarização. Estas três principais perdas estão explicadas no capítulo anterior, no subcapítulo 2.5.

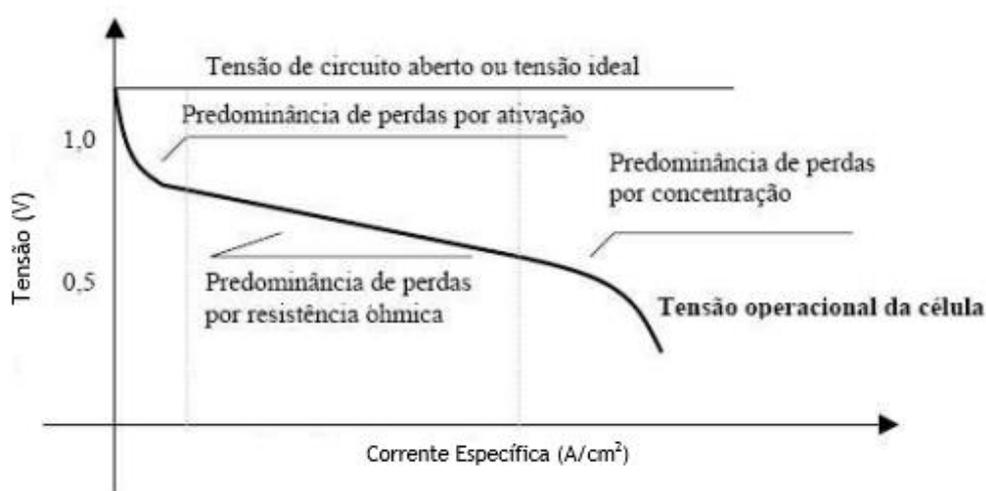


Figura 3.5 - Comportamento típico de uma curva de polarização de uma DMFC (Falcão 2010).

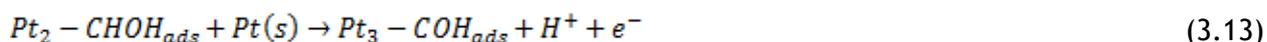
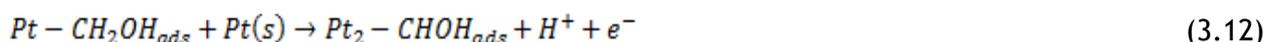
A gama de corrente específica alcançada depende das condições de operação, dos materiais utilizados e do projeto da célula. Para além da curva de polarização, é também normal apresentar-se uma curva de potência (produto da tensão e da corrente específica) em função da intensidade da corrente (Falcão 2010).

#### 3.4.4 Oxidação do Metanol

O metanol é utilizado fundamentalmente como matéria-prima para a indústria química. Através dele é produzido vários compostos, como o formaldeído, éter metil-ter-butílico, ácido acético, entre outros, que são então processados de forma a fabricar inúmeros produtos utilizados no dia-a-dia da sociedade. O que é proposto agora é que esta substância passe a constituir-se como um transportador de energia, que poderá vir a ser utilizado tanto na madura tecnologia dos motores de combustão interna, como futuramente em células de combustível Olah, Goeppert e Prakash 2006.

A quantidade de materiais capazes de oxidar o metanol é ainda escassa. Em soluções ácidas, só a platina (Pt) e ligas de platina é que apresentam atividade sensível à oxidação deste combustível e estabilidade em condições operacionais (Gasteiger, Markovic e Ross 1994 e Iwasita, et al. 2000), razão pela qual a maioria dos estudos estejam concentrados nestes materiais. A oxidação do metanol é formada por diversas etapas, onde ocorre a formação de produtos intermediários. Alguns destes compostos são estáveis, como por exemplo: formaldeído (HCHO), ácido metanóico (também designado de ácido fórmico) (HCOOH), e, principalmente o monóxido de carbono (CO), os quais dificultam a reação completa a CO<sub>2</sub> e a H<sub>2</sub>O.

O mecanismo pelo qual a oxidação ocorre ainda não está completamente esclarecido. Porém, existem possíveis etapas aceites para a oxidação do metanol sobre a platina, etapas essas que são apresentadas de seguida:





A eletroxidação completa do metanol envolve basicamente dois processos que ocorrem em regiões de potenciais diferentes. O primeiro processo (*Equações 3.11-3.14*) consiste na adsorção das moléculas de metanol sobre os locais com platina, e requer vários locais de adsorção vizinhos vazios. Desta forma, a primeira etapa representa as várias etapas envolvidas na adsorção dissociativa do metanol.

Além disso, a existência de água e metanol no meio favorece a ocorrência de reações paralelas do metanol com sub-produtos, da água com sub-produtos e dos sub-produtos entre si, como por exemplo nas *Equações 3.15-3.17*.

O rendimento destes produtos depende da concentração do metanol, da temperatura, da rugosidade do eletrodo e do tempo de reação. (Iwasita, 2003; Hoogers, 2003 e Iwasita, 2002)

De forma a evitar o seu envenenamento e, conseqüentemente, permitir o melhoramento dos resultados, a platina necessita de um outro material acoplado, isto porque sozinha não é suficientemente ativa para ser usada comercialmente na oxidação do metanol. A platina pode ser combinada com óxidos metálicos como o  $WO_3$  (Shukla, et al. 1995) ou catalisadores bifuncionais onde o segundo metal, como por exemplo o Sn (Morimoto e Yeager 1998), Mo (Neto, Linardi e Gonzalez 2003) e o Ru, promove a ativação da  $H_2O$  (com a formação de  $OH_{ads}$ ) com baixos potenciais para a oxidação de CO a  $CO_2$ . O melhor catalisador encontrado para oxidar o CO estudado até ao momento consiste num material bimetálico de Pt/Ru (Iwasita, Hoster, et al. 1998; Neto, Linardi e Gonzalez 2003 e Morimoto e Yeager 1998).

Um aumento da temperatura de operação da célula de  $80^\circ C$  para aproximadamente  $200^\circ C$  diminuiria consideravelmente os problemas cinéticos nos eletrodos presentes na oxidação direta do metanol. Essa razão deve-se ao enfraquecimento da ligação de adsorção do CO na platina a alta temperatura e a aceleração considerável de todas as etapas químicas da oxidação do metanol (Wendt, Gotz e Linardi 2000). A  $200^\circ C$ , não é possível utilizar a membrana Nafion® como eletrólito, pois ela secaria e perderia a condutividade iônica. Desta forma, a chave para a conversão direta do metanol está, não apenas no desenvolvimento de novos catalisadores, mas também na introdução de novas membranas de permuta iônica ou a modificação das membranas já estudadas.

### 3.4.5 Redução do Oxigénio

As reações eletroquímicas que envolvem oxigénio, em particular a reação de redução do oxigénio, continuam a despertar o interesse dos eletroquímicos por envolver complexidades cinéticas, pela necessidade de encontrar melhores eletrocatalisadores e pela importância destas reações nos sistemas de conversão de energia eletroquímica, como as FC e eletrocatalisadores, além de sínteses químicas e processos biológicos (Chaves, et al. 2003, Lima, et al. 2005 e Lima, et al. 2004).

A redução do oxigénio é uma reação que envolve troca de eletrões (multieletrónica), que inclui várias etapas elementares. Tanto nos eletrólitos como nos alcalinos, a reação ocorre segundo dois mecanismos globais (Yeager 1986):

- i) Mecanismo de redução direta ou mecanismo de 4 eletrões:



- ii) Mecanismo com formação de peróxido ou mecanismo de 2 eletrões:



sendo que o peróxido de hidrogénio pode sofrer decomposição química:



ou o peróxido de hidrogénio pode ser reduzido numa etapa posterior:



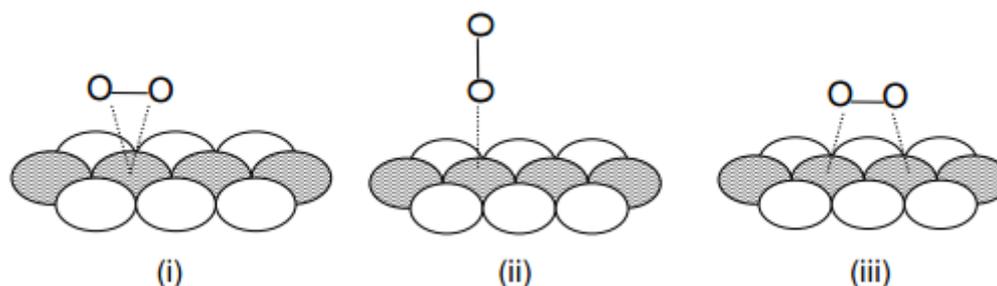
A distinção entre os dois mecanismos acima referidos é dificultada uma vez que a redução direta também pode envolver a formação de peróxido de hidrogénio, sendo que este não sofre dessorção ou decomposição, ocorrendo posteriormente a sua redução.

Nos eletrólitos ácidos, a platina e as ligas de platina são considerados os melhores catalisadores para a redução do oxigénio, tanto em termos de menores sobrepotenciais

desejados como também em relação à estabilidade requerida nas condições operacionais de uma FC.

Existem três formas pelas quais as moléculas de oxigênio se podem adsorver na superfície do eletrodo, sendo elas o modelo de Griffith, Pauling e de Ponte (Ticianelli 1992). Se a adsorção seguir os modelos de Griffith e de Ponte, o mecanismo de redução envolverá 4 elétrons, enquanto que se o mesmo seguir o modelo de Pauling, eventualmente a redução dar-se-á segundo um mecanismo que envolve dois elétrons, resultando o  $H_2O_2$  como produto. Estas formas de adsorção podem ocorrer simultaneamente e a preponderância de um ou outro mecanismo dependerá do material do eletrodo e/ou das condições experimentais empregadas.

A *Figura 3.6* apresenta as três diferentes formas de adsorção das moléculas de oxigênio sobre o eletrodo.



*Figura 3.6 - Modelos de adsorção do oxigênio na superfície do eletrodo: i) Modelo de Graffith; Modelo de Pauling e Modelo de Ponte (Ticianelli 1992).*

### 3.4.6 Atravessamento do Metanol

A difusão do metanol do ânodo em direção ao cátodo através da membrana de Nafion® é ainda um dos problemas mais importantes a serem resolvidos de forma a estimular o desenvolvimento comercial da DMFC. Este problema acontece porque a redução do oxigênio e a oxidação do metanol ocorrem simultaneamente, resultando num potencial misto e causando perdas por polarização no cátodo da DMFC, reduzindo, assim, o desempenho da célula. Por outras palavras, esta transferência levará a que algum reagente se oxide na camada catalítica do cátodo, provocando um aumento de calor em vez de eletricidade, o que induzirá potencial elétrico de sinal contrário ao pretendido, provocando a diminuição da tensão total da célula.

Desta forma, o desenvolvimento de membranas eletrolíticas tem sido uma das áreas merecedoras de uma maior investigação na temática das DMFC. De forma a evitar este problema, uma das estratégias passa por desenvolver membranas com baixa permeabilidade ao metanol ou modificação das membranas já existentes (Kordesch e Simader 1996).

Uma das melhores soluções que relaciona a estabilidade, permeabilidade e custo mantém-se centrada na já referida membrana de Nafion® (Casalegno, Grassini e Marchesi 2007).

### 3.5 Estado da Arte

De forma a melhorar o desempenho das FC, vários investigadores estudaram as mesmas ao longo de vários anos. Atualmente, pesquisas e estudos continuam a ser desenvolvidos de forma a encontrar uma célula capaz de alcançar o melhor desempenho possível associado ao menor custo possível. Problemas relacionados com a falha de fornecimento contínuo de combustível, formação de bolhas de dióxido de carbono no ânodo que dificultam a oxidação do metanol, atravessamento do metanol e a gestão da água são também razões para que estes estudos continuam a ser realizados.

Um fator que influencia o desempenho e, conseqüentemente, a eficiência de uma DMFC trata-se da espessura da membrana. Liu, et al. 2006 estudaram 3 tipos de membranas: a membrana Nafion® 117 (175  $\mu\text{m}$ ), a Nafion® 115 (125  $\mu\text{m}$ ) e a Nafion® 212 (50  $\mu\text{m}$ ), e observaram que reduzindo a espessura, as três membranas apresentavam valores similares para altas correntes específicas, para maiores concentrações de metanol. Este estudo mostrou que quanto mais espessa é a membrana, mais pequena é a taxa de atravessamento de metanol e maior é a eficiência. No entanto, o desempenho da célula é pior devido às resistências, que são mais elevadas. Os autores encontraram uma relação entre a temperatura de operação das células e o potencial misto no cátodo causado pela taxa de atravessamento do metanol através de diferentes membranas.

Um das maiores limitações das DMFC, como já referido anteriormente, é o atravessamento do metanol. Heinzl e Barragán, 1999 estudaram este problema a partir de medições da tensão em circuito aberto. Os autores observaram que o atravessamento deste reagente aumenta com o decréscimo da espessura da membrana e, como consequência, o desempenho da célula diminui e a corrente específica decresce. O estudo teve em consideração vários fatores, como por exemplo a espessura, o peso equivalente da membrana, temperatura, pressão e a concentração de metanol. Desta forma, os autores concluíram que a membrana de Nafion® 117 é aquela que mais reduz o efeito do atravessamento do metanol. Estes estudos confirmaram o que alguns estudos anteriormente realizados já tinham demonstrado, evidenciando que aumentando a espessura 0,127 - 0,355 mm, esta causaria uma redução no atravessamento do metanol em 40-50 %, porém, aumentaria a resistência à transferência de massa na membrana.

Com o objetivo de reduzir o atravessamento do metanol, este estudo sugere a possibilidade de mudar o tipo de membrana, uma vez que esta apresenta um atravessamento do metanol relativamente alto, custo elevado, baixas temperaturas de operação (<80 °C) e uma elevada humidificação. Como alternativa às membranas de Nafion®, podem ser usadas membranas de ácido perfluorosulfônico e membranas de polibenzimidazole (PBI) dopadas com ácido fosfórico, que apesar de apresentarem uma permeabilidade baixa ao transporte dos prótons, permitem que o atravessamento do metanol também o seja.

Jung, et al. 2007 estudaram a permeabilidade do metanol através de uma membrana compósita de Pt/Ru/Nafion®, variando a carga do catalisador. Os autores concluíram que a condutividade dos prótons diminuiu com o aumento da carga de Pt/Ru na membrana Nafion®, enquanto que o nível de permeabilidade do metanol foi retardado. A partir dos resultados do teste de uma célula única, o desempenho máximo da membrana foi de cerca de 21% e 31% mais elevada que a da membrana de Nafion® pura, com uma temperatura de funcionamento de 30 e 45°C, respetivamente. A carga ótima de Pt/Ru foi determinada para ser 0,05% em massa da membrana compósita de Pt/Ru e Nafion®. As partículas Pt/Ru incorporadas na membrana funcionam como uma barreira contra o atravessamento do metanol através da oxidação química do metanol, reduzindo igualmente a via de condução dos prótons. Hashim, Karamudin e Daud 2009 realizaram um estudo semelhante, testando uma membrana de Nafion® 117 com diferentes tipos de carga (2, 3 e 4 mg/cm<sup>2</sup>) no lado do ânodo e no lado do cátodo uma carga de catalisador constante de 2 mg/cm<sup>2</sup>. Os autores concluíram que o melhor desempenho da célula de combustível foi obtida para uma carga de 3,0 mg/cm<sup>2</sup>, tendo obtido uma potência máxima de 12 mW.

Narayanan, et al. 1996 estudaram a dependência da taxa de atravessamento do metanol na corrente específica, descobrindo que esta diminuía com o aumento da corrente específica devido ao aumento da utilização do metanol para altas correntes específicas. Os autores observaram que as tensões em circuito aberto diminuía com o aumento da concentração do metanol devido ao fenómeno do atravessamento do combustível. Foi observado que o desempenho do eléctrodo do cátodo é significativamente reduzido para concentrações mais elevadas. No entanto, para altas correntes específicas, foi observado igualmente um desempenho inferior da célula com concentrações mais baixas de metanol, provavelmente, devido a efeitos de concentração de polarização. Desta forma, torna-se fundamental encontrar uma concentração ótima de acordo com as condições de funcionamento da célula de combustível.

No que toca aos estudos sobre a concentração ótima, foi possível observar que os sistemas passivos necessitam de maiores concentrações de metanol quando comparados com os sistemas ativos. Liu, et al. 2006 verificaram que num sistema passivo, a concentração de 5 M

resultou numa maior potência específica em comparação com as concentrações mais baixas, tendo alcançado valores de  $20 \text{ mW/cm}^2$ . Esta potência específica máxima deveu-se principalmente ao aumento na temperatura de funcionamento da célula causada pela reação exotérmica entre o metanol permeado e oxigénio no lado do cátodo. O desempenho aumentou com o aumento da concentração de 1 M para 5 M, porém, a eficiência diminuiu à medida que o metanol contido no reservatório era desperdiçado pelo atravessamento do metanol. A eficiência pode ser aumentada na DMFC passiva reduzindo a perda de calor para o ar circundante, podendo ser conseguido pela seleção de materiais com baixa condutividade térmica e de um design inovador das pilhas. Outros autores estudaram igualmente a concentração ótima de metanol. De acordo com Zhang, et al. 2009, o desempenho de uma célula com uma área ativa de  $0,47 \text{ cm}^2$  aumentou com o aumento da concentração de metanol de 0,1 para 2 M. Para concentração mais elevada testada (4 M), o desempenho diminuiu rapidamente, devido, naturalmente, ao fenómeno do atravessamento do metanol. Noutro estudo, Zhang, et al. 2010, estudaram igualmente a concentração de metanol, mas desta vez para concentrações de 0,5 a 2,5 M e uma área ativa de  $0,64 \text{ cm}^2$ . O melhor desempenho foi encontrado para uma concentração de metanol de 1,5 M. Quando as concentrações mais altas de metanol eram usadas, permanecia excesso de metanol após a reação eletroquímica, provocando o atravessamento do metanol e gerando sobrepotencial no cátodo, contribuindo para a degradação do desempenho da célula. Por outro lado, as concentrações mais baixas de metanol não forneceriam reagentes suficientes para que ocorresse a reação, sobretudo para correntes específicas mais elevadas. Foi ainda observado pelos autores que a concentração ótima de metanol de 1,5 M validada neste trabalho é maior que a concentração de cerca de 1 M, mais adequada para DMFC de tamanhos superiores. Isto acontece, fundamentalmente, devido à dificuldade de transporte do metanol nas DMFC de menores dimensões, sendo necessário uma maior concentração de metanol. Lu e Reddy 2011 estudaram o efeito das concentrações de metanol numa área ativa de  $2,25 \text{ cm}^2$ , variando a concentração entre 1 e 5 M. Os autores concluíram que as concentrações mais altas de metanol melhoram o desempenho da célula. Quando a concentração de metanol era 1 M, era possível observar nas curvas de polarização as seguintes perdas: perdas por ativação, óhmicas e a limitações ao transporte de massa. Para as concentrações mais elevadas, a limitação do transporte de massa desapareceu nas curvas de polarização. Sun, et al. 2011 estudaram uma célula de combustível com uma área ativa de  $5 \text{ cm}^2$  para 1 M, 2 M, 3 M e 4 M e verificaram que o desempenho aumentou até aos 3 M porque pode ser oxidado um maior número de moléculas de metanol na superfície do catalisador quando se utiliza concentrações mais altas de metanol. Porém, o pico da potência específica diminui com a concentração de 4 M. A razão para tal deve-se ao efeito do potencial gerado a partir do atravessamento do metanol, que excede o da concentração das moléculas de metanol próximas do catalisador do ânodo.

Como é possível observar a partir dos variadíssimos estudos, não existe consenso sobre uma concentração ótima de metanol. O efeito da concentração do metanol parece sobrepor-se ao efeito das condições operacionais, sistema de fornecimentos dos reagentes e até mesmo à área da célula de combustível.

Liu, et al. 2006 realizaram ainda um estudo sobre a eficiência energética e o uso de metanol, e descobriram que o uso de metanol e a eficiência energética da célula diminuem com o aumento das concentrações de metanol. Os resultados mostraram que mais de metade do metanol no reservatório foi desperdiçado pelo atravessamento do metanol e a eficiência energética era inferior a 15% para as concentrações superiores a 1M. Desta forma, as DMFC podem funcionar por um tempo limitado, com um carregamento de combustível.

Outro dos grandes problemas que afeta ainda a comercialização das DMFC está na estabilidade da célula durante a operação de longo prazo. Tal acontece devido aos intermediários produzidos a partir da oxidação do metanol no conjunto membrana-eléctrodos (MEA). Cheng, et al. 2006 descobriram uma degradação significativa no desempenho da célula após 200 h de operação e esta tornou-se pior após 1002 h de operação. Wang, et al. 2008 descobriram que os desempenhos das DMFC eram diminuídas em extensões diferentes e que o desempenho inicial não podia ser recuperado. A dissolução do metal Ru na superfície do catalisador no lado do ânodo pode ser um dos principais fatores na degradação do desempenho do catalisador de Pt/Ru. Sarma, et al. 2007 concluíram este mesmo resultado, e descobriram que após as 600 h de operação a degradação do lado da membrana que está virada para o cátodo é mais severa que o lado contrário devido à dissolução do Ru. Este metal inibe a cinética da redução do oxigénio e a capacidade de lidar com o atravessamento do metanol, afetando o desempenho do metanol. Para ultrapassar este problema, torna-se fundamental a pesquisa por melhores catalisadores.

Chen e Zhao 2007 apresentaram um estudo sobre a caracterização de uma DMFC passiva. Este trabalho mostrou que a tensão para uma dada corrente específica varia com o tempo devido ao facto da concentração de metanol no reservatório tender a diminuir com o tempo, levando a uma variação na taxa de atravessamento do metanol que, por sua vez, causa uma alteração na temperatura de operação da célula.

O controlo da temperatura de operação e a gestão do calor são parâmetros a ter em conta de forma a obter um desempenho otimizado de DMFC. O aumento da temperatura de operação contribui para um aumento da atividade dos catalisadores, redução da resistência da membrana e aumenta o transporte de massa da célula. Porém, para aplicações portáteis, é desejável operar à temperatura ambiente de forma a impedir o uso de dispositivos auxiliares. Por esta razão, a maioria dos estudos à temperatura ambiente passa por obter uma gestão de calor otimizada (Nguyen e Chan 2000). No lado do cátodo, o metanol que atravessa a

membrana reage, produzindo calor. De acordo com Karamudin, et al. 2007, o atravessamento do metanol aumenta com o aumento da concentração de metanol, o que faz aumentar a temperatura da célula melhorando a cinética de reação, tanto no lado do ânodo como do cátodo. O calor produzido tem de ser dissipado uma vez que o mesmo acumulado no sistema pode ser uma grande desvantagem para sistemas portáteis compactos. Ghayor, et al. 2010 estudaram a influência da temperatura numa célula de combustível ativa e passiva para 30°C, 40°C, 50°C e 60°C e concluíram que para ambos os tipos de célula, o desempenho aumenta com o aumento da temperatura de operação.

O transporte do oxigénio no cátodo de uma DMFC passiva constitui um problema uma vez que o fornecimento deste gás depende da quantidade do mesmo no ar ambiente, o que faz com que estas células possam operar em condições de carência de oxigénio e com excesso de água. Desta forma, existe uma ideia emergente de uma nova arquitetura para as DMFC passivas: um cátodo com uma maior taxa de transferência de oxigénio e baixa produção de água. Chen e Zhao 2007 mostraram um estudo sobre a arquitetura do elétrodo, mais concretamente, uma nova MEA. Para alcançar um bom desempenho, deve haver uma resistência global para a transferência de massa do oxigénio através da estrutura da camada da célula, permitindo a diminuição das perdas. Os autores propuseram a introdução de uma nova membrana com a remoção da camada de difusão do lado do cátodo e, em vez disso, utilizar uma estrutura porosa em metal para o transporte de oxigénio e um coletor de corrente. Estas modificações permitiram uma transferência de oxigénio mais elevada e uma máxima redução de água produzida, permitindo um melhor desempenho da célula, especialmente para altas concentrações de metanol. Para além disso, este estudo mostra que a medição da polarização e o comportamento constante de descarga de corrente da DMFC com uma nova MEA, contribui para um desempenho muito mais estável e melhor que uma MEA convencional.

Como foi possível observar, a água resultante das reações constitui um problema para as DMFC. Wu, Zhao e Yang 2011 estudaram o comportamento do seu transporte na camada de difusão no lado do cátodo utilizando metanol puro. Nesta operação, é necessário que a água produzida no cátodo se difunda através da membrana para o ânodo uma vez que a mesma é necessária para a oxidação do metanol. Isto significa que a taxa de transporte de água do cátodo para o ânodo pode diminuir o desempenho do ânodo. Os parâmetros do projeto da camada de difusão do cátodo tiveram em consideração o seguinte: conteúdo de PTFE sobre a camada posterior e a sua carga de carbono, o efeito da camada microporosa de PTFE no transporte da água e o desempenho da célula. Os autores verificaram que este projeto pode ajudar a diminuir as perdas de concentração de água no desempenho do ânodo, mas por outro lado, podem aumentar as perdas de concentração de oxigénio no desempenho do cátodo.

Assim, um equilíbrio ótimo minimizando as perdas em ambas as concentrações é a chave para maximizar a célula.

## 3.6 Aplicações

As DMFC podem ser aplicadas numa grande variedade de produtos, e o nosso ambiente só beneficiaria se muitas aplicações começassem a utilizar esta tecnologia. Atualmente já subsiste uma igual ou maior procura por uma energia eficiente e ao mesmo tempo limpa em outras aplicações, podendo as DMFC serem a solução. Cortadores de relva, motosserras, jet skis, e muitas outras podem ser igualmente convertidos em DMFC. As possibilidades de uso desta tecnologia são infinitas.

### 3.6.1 Aplicações Estacionárias das DMFC

As oportunidades e a procura pela tecnologia DMFC nas aplicações estacionárias são muitas. Mais de 2500 sistemas de FC têm sido instalados no mundo inteiro: em hospitais, hotéis, edifícios de escritório, escolas, terminais de aeroporto, fornecendo energia primária ou de reserva. Produzir energia descentralizada e estacionária imediata usando a DMFC faz sentido não apenas logisticamente, mas também monetariamente. Nos sistemas de construção em grande escala, as FC podem reduzir os custos de energia em 20% a 40%, quando comparadas com o serviço de energia convencional. Para além disso, as DMFC são uma excelente escolha para as necessidades de energia de reserva, como por exemplo para os dispositivos com fonte de alimentação ininterrupta (*Uninterruptible Power Supply* - UPS) e unidades auxiliares de energia (Auxiliary Power Unit - APU).

### 3.6.2 Aplicações Residenciais

Os países em desenvolvimento necessitam de energia confiável nas suas cidades, vilas e casas. As DMFC são ideais para a geração de energia, seja conectada à rede elétrica para fornecer energia suplementar e garantir energia armazenada para as áreas críticas, ou instalada como um gerador independente de rede para o serviço no local, em áreas que são inacessíveis por linhas de energia. Os geradores de DMFC podem ser usados também para fornecer água quente ou aquecimento numa zona residencial.

### **3.6.3 Aplicações nos Transportes**

Atualmente, os principais fabricantes de automóveis já possuem em desenvolvimento ou em testes veículos que funcionam com células de combustível. Especialistas na área especulam que os veículos movidos a DMFC serão comercializados num futuro a curto prazo. Esta tecnologia vem sendo incorporada em autocarros, comboios, scooters e carrinhos de golfe.

### **3.6.4 Aplicações Portáteis**

Possivelmente, a propagação mais ampla das DMFC passivas estão focadas na área da energia portátil uma vez que esta tecnologia mudará o mundo do teletrabalho, alimentando portáteis, computadores de mão com maior durabilidade que as baterias, permitindo até um mês de tempo de conversação num telemóvel. Outras aplicações para as micro DMFC incluem gravadores de vídeo, ferramentas elétricas portáteis e dispositivos remotos de baixa potência, como aparelhos auditivos, detetores de fumo, alarmes, fechaduras de hotel e leituras métricas. Como já foi mencionado anteriormente, as DMFC passivas apresentam um desempenho menor que as DMFC ativas, o que faz com que as suas aplicações sejam a nível de equipamentos que requeiram menores potências.

### **3.6.5 Aplicação em Aterros e Tratamento de Águas Residuais**

As DMFC operam atualmente em aterros e estações de tratamento de águas residuais de alguns países desenvolvidos, provando-se como uma tecnologia válida para a redução das emissões e geração de energia a partir do gás metano.

### **3.6.6 Aplicações marítimas**

Cruzeiros e navios, iates e barcos de pesca podem usar a tecnologia DMFC a bordo para uso pessoal, contribuindo para a ausência dos ruídos e fumos provocados pela combustão. Podem ser usadas na cozinha, banho, camarotes, áreas de serviço e assim por diante. Para além disso, o metanol é um combustível biodegradável, salvando os nossos oceanos da poluição causada pelo despejo de outros combustíveis (DTI Energy Inc. 2003).

## **3.7 Sumário e Objetivos do Presente Trabalho**

O presente capítulo permitiu constatar que as investigações e os estudos com as DMFC devem continuar a existir uma vez que ainda existem muitos problemas a superar para melhorar o

funcionamento de uma DMFC passiva, incluindo problemas associados ao atravessamento do metanol, gestão da água e baixas cinéticas das reações eletroquímicas.

De forma a poder alcançar o melhor desempenho possível de uma DMFC, devem ser realizados estudos sobre a aplicação de novos componentes e/ou novas combinações de componentes, de forma a que as DMFC possam oferecer garantias quando aplicadas nos aparelhos portáteis.

Neste trabalho estudou-se a influência das condições operatórias bem como dos parâmetros configuracionais no desempenho da célula de combustível, com vista à otimização da mesma. Desta forma, o tipo de investigação realizada consistiu em utilizar materiais já disponíveis no mercado e realizar combinações entre eles com o objetivo de otimizar a célula e determinar a melhor configuração possível de forma a permitir obter potências específicas mais elevadas, necessárias para as aplicações desta tecnologia, através da minimização do atravessamento do metanol.

## 4 Procedimento Experimental

No presente capítulo é descrito a instalação laboratorial utilizada para a realização das experiências. É apresentado ainda a descrição da célula de metanol passiva, materiais utilizados, e, por fim, descrito o procedimento experimental adotado.

### 4.1 Descrição da Estação Experimental

Para medir as tensões obtidas na DMFC, recorreu-se a uma estação de trabalho eletroquímica “*electrochemical workstation*” moderna para altas correntes e altas tensões de marca Zahner® e modelo Zenium, desenvolvida na Alemanha (Figura 4.1 a)). O sistema de aquisição de dados, que mede a corrente e a tensão designa-se de Thales Z (Figura 4.1 b)). Este *software* fornece uma grande variedade de métodos de medição e análise, sendo que o método adotado foi o galvanostático. Posteriormente foi possível avaliar o desempenho da célula de combustível através das curvas de polarização e de potência.

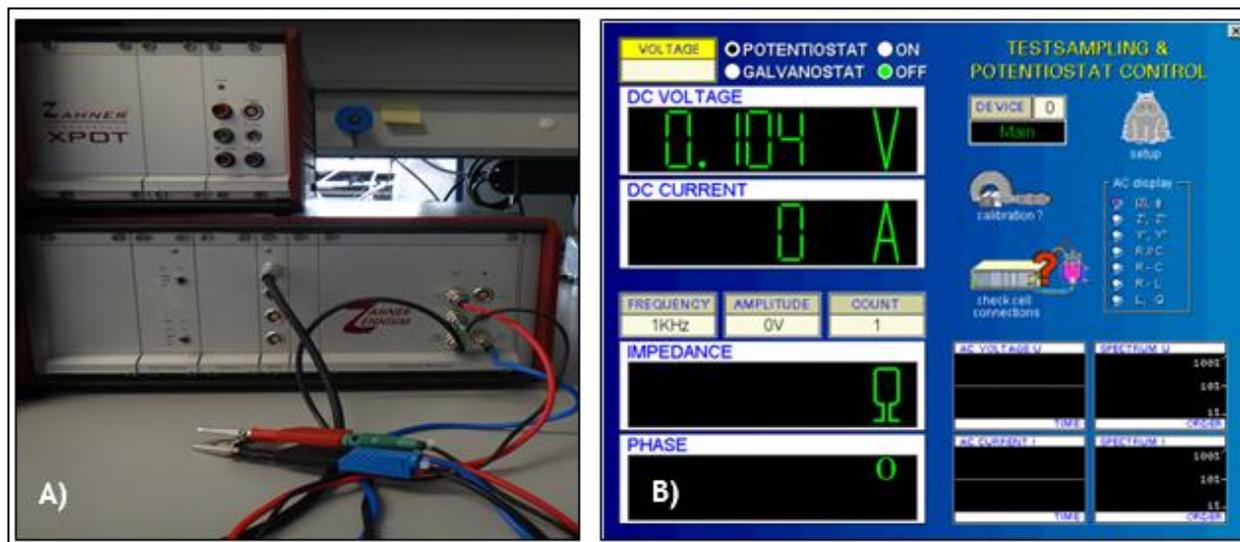


Figura 4.1 - Fotografias da estação experimental utilizada nos testes experimentais: a) estação de trabalho eletroquímica, b) sistema de aquisição de dados.

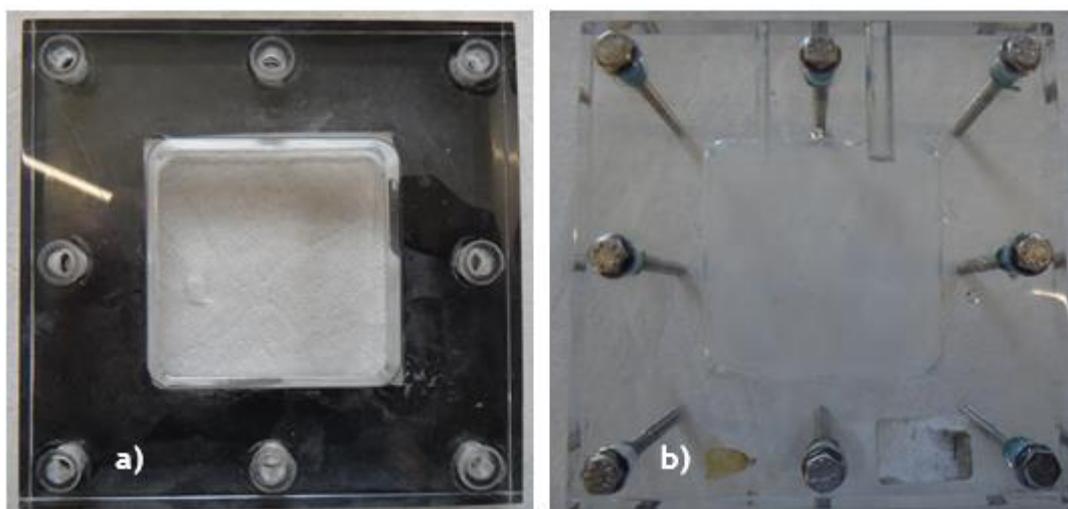
### 4.2 Montagem da Célula de Metanol Passiva

A DMFC apresenta uma área de membrana de 5 x 5 cm (25 cm<sup>2</sup>) e uma área total de 100 cm<sup>2</sup>. A mesma é constituída por:

- Duas placas de fecho;

- Duas placas de isolamento;
- Duas placas coletoras de eletrões;
- Duas camadas de difusão;
- Uma membrana eletrolítica polimérica (PEM) com as camadas catalíticas.

As placas de fecho, apresentadas na *Figura 4.2*, são construídas em acrílico e apresentam uma espessura de 10 mm. A placa de acrílico acoplado ao lado anódico apresenta um reservatório para a colocação de metanol, enquanto que a placa acoplada ao lado catódico, apresenta uma abertura quadrada com área de 25 cm<sup>2</sup>, de forma a permitir a difusão de oxigénio do ar atmosférico da vizinhança da célula para a camada catalítica do cátodo. Cada placa apresenta ainda oito furos nas bordas para a instalação de parafusos que, após serem devidamente apertados com as suas porcas, mantinham o conjunto unido.



*Figura 4.2 - Fotografia das placas de fecho utilizadas: a) no lado do cátodo, b) no lado do ânodo.*

Em relação às placas de isolamento (*Figura 4.3*), estas têm como objetivo garantir o isolamento elétrico, fundamental para o funcionamento da célula. São feitas de borracha e encontram-se entre as placas de fecho e as placas coletoras de eletrões.

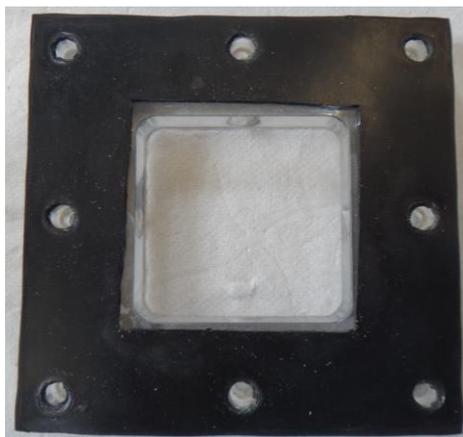


Figura 4.3 - Fotografia de uma placa de isolamento.

No que toca às placas coletoras de corrente (Figura 4.4), são de cobre e banhadas em ouro. A sua configuração apresenta 36 furos, sendo que cada furo apresenta um diâmetro de 6 mm, perfazendo uma área total de  $10,2 \text{ cm}^2$  ( $0,28 \text{ cm}^2 \times 36$  furos).

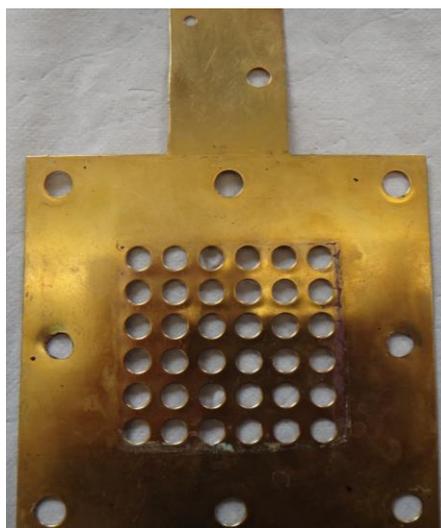


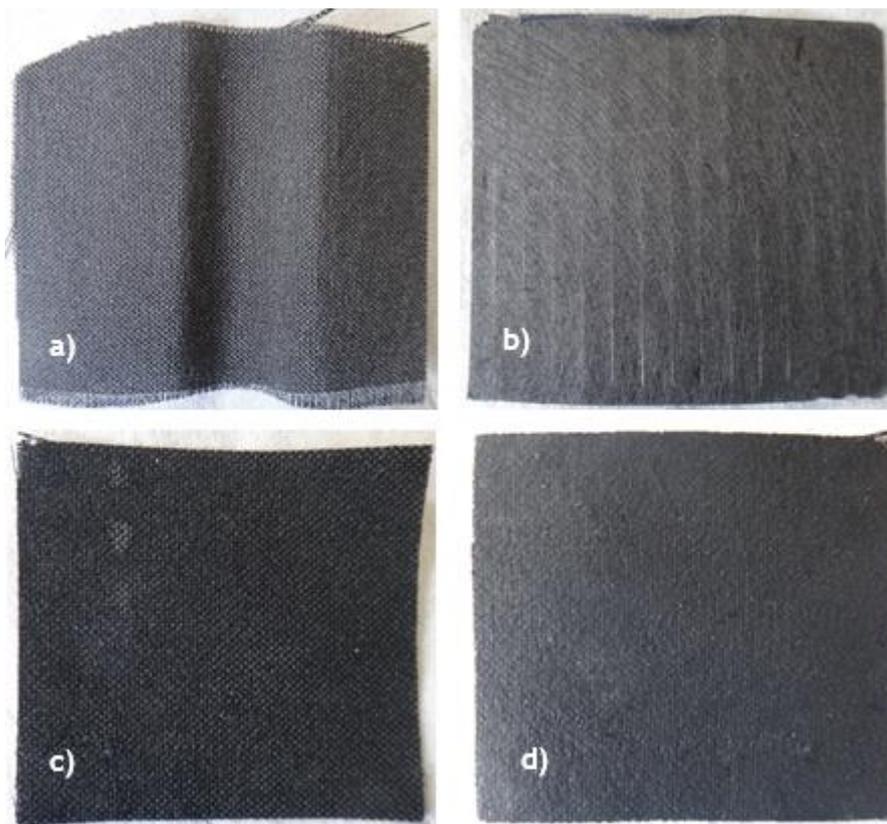
Figura 4.4 - Fotografia de uma placa coletora de corrente.

Sobre as camadas de difusão, estas podem ser feitas de vários materiais, tendo sido testados as seguintes:

- Tecido de carbono com espessura de 0,400 mm (referência CC-G-5N Quintech);
- Tecido de carbono mais espesso com espessura de 0,425 mm (referência CC-G-8N Quintech);
- Tecido de carbono com camada microporosa (*Micro-Porous Layer* - MPL) de espessura 0,410 mm (referência W1S1005 Quintech);

- Papel de carbono com espessura de 0,190 mm (referência EC-TP1-060T Quintech);
- Papel de carbono mais fino de espessura 0,110 mm (referência EC-TP1-030T Quintech).

A *Figura 4.5* apresenta as camadas de difusão utilizadas no decorrer das experiências laboratoriais.



*Figura 4.5 - Fotografia das camadas de difusão utilizadas no estudo: a) tecido de carbono, b) papel de carbono, c) e d) superfícies do tecido de carbono com MPL.*

Em relação às PEM testadas, estas incorporavam já uma camada catalítica em ambos os lados. Esta camada constitui a parte mais importante da célula uma vez que acelera a reação. Possuem uma área de 25 cm<sup>2</sup>, e tratavam-se de membranas comerciais Nafion® 212 e Nafion® 115 adquiridas à Quintech, e disponíveis facilmente no mercado, e apresentavam espessuras de 0,0508 mm e 0,183 mm, respetivamente. O catalisador utilizado continha Pt/Ru no lado do ânodo e variou-se a carga de catalisador: 2 mg/cm<sup>2</sup> e 4 mg/cm<sup>2</sup>, enquanto que no lado do cátodo o catalisador era constituído por platina e variou-se igualmente a carga: 2 mg/cm<sup>2</sup> e 4 mg/cm<sup>2</sup>. A *Figura 4.6* apresenta uma membrana de Nafion® 212 com cargas de 4 mg/cm<sup>2</sup> tanto no lado do ânodo como no cátodo.

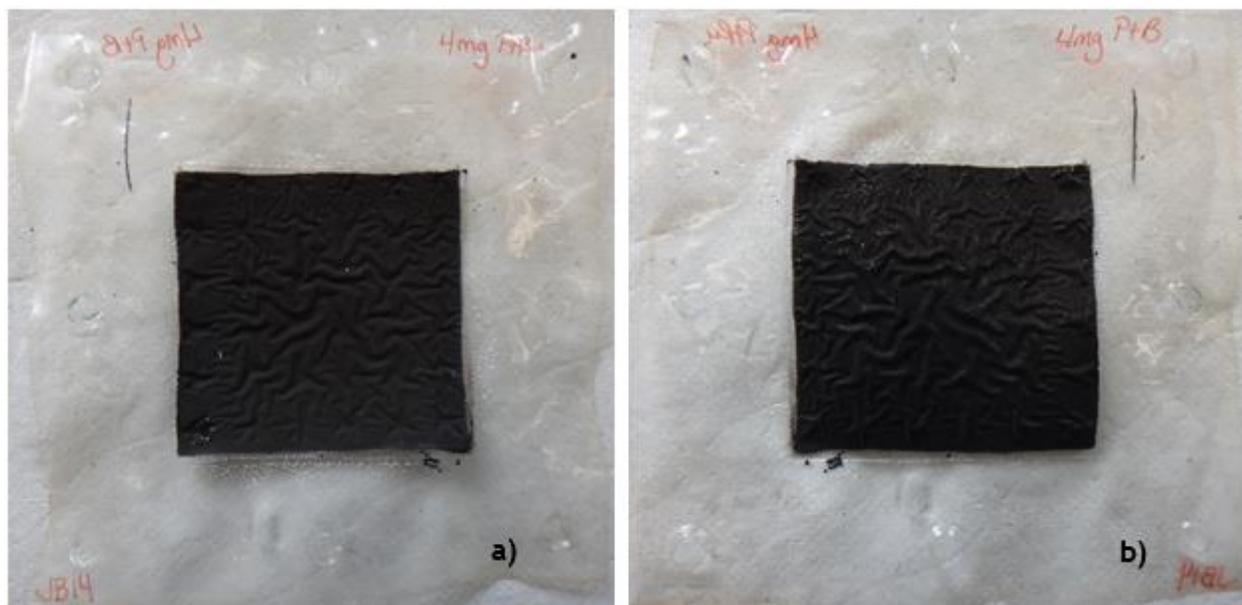


Figura 4.6 - Fotografia de uma membrana Nafion® 212 com cargas de  $4 \text{ mg/cm}^2$  em ambos os lados: a) ânodo, b) cátodo.

Por fim, a célula era apertada com uma chave de torque exercendo em em cada parafuso uma força de  $4 \text{ N/m}^2$ , e o resultado final encontra-se representado na Figura 4.7.

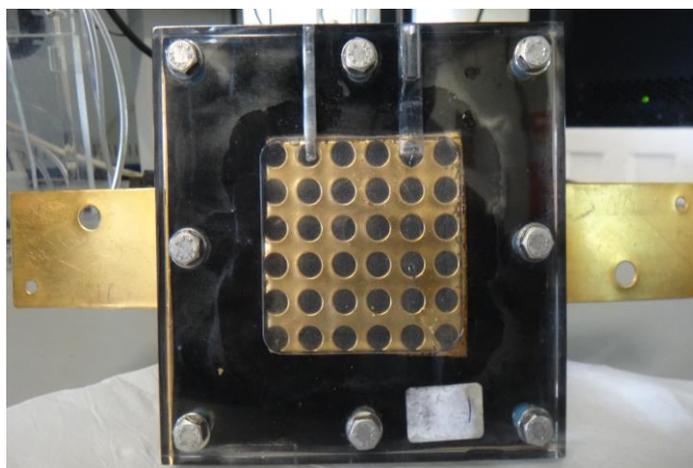


Figura 4.7 - Fotografia de uma DMFC usada nos testes experimentais.

### 4.3 Procedimento Experimental

Todas as experiências com a DMFC passiva foram realizadas à temperatura ambiente, aproximadamente  $25^\circ\text{C}$ . A solução de metanol apresentou uma concentração que variava

entre 1 e 4 mol/L e a sua preparação foi realizada de acordo com a *Tabela 4.1*, num balão volumétrico de 50 mL. A restante fração do balão era preenchida com água destilada.

*Tabela 4.1 - Volume de metanol usado na preparação das soluções de metanol.*

Concentração Molar (M)	1	2	3	4	5
Volume de Metanol (mL) Introduzido no Balão de 50 mL	2	4	6	8	10

Após a conclusão do processo de montagem da célula, efetuou-se a medição da temperatura ambiente, e posteriormente era introduzido água destilada durante cerca de 15 minutos no reservatório do metanol, localizado na placa de acrílico do ânodo, de forma a garantir a ausência de fugas. Com o objetivo de limpar a membrana, este processo foi realizado também quando se pretendeu testar a célula com concentrações diferentes. A remoção/introdução da água destilada e da solução de metanol foi efetuada com uma pipeta de *Pasteur*.

Posteriormente, conectou-se a célula à estação eletroquímica, ligou-se o *software* Thales Z, e, antes de dar início aos testes propriamente ditos, a célula era deixada em condições de circuito aberto, ou seja, sem solicitação de corrente à célula, cerca de 20 minutos com o intuito de estabilizar a célula. Posteriormente, procedeu-se à realização dos testes, sendo que para cada concentração era necessário efetuar no mínimo dois testes de forma a verificar se os resultados eram concordantes. Entre cada valor medido, o desvio não podia transcender os 10%. A célula era operada no modo galvânico e o aumento da intensidade de corrente era efetuado com incrementos de 0,02 até 0,1 A e de 0,1 até 1 A até à máxima corrente permitida pela célula. De referir ainda, que, para cada ponto (cada intensidade da corrente), aguardou-se 3 minutos para fazer a leitura da tensão.

## 5 Resultados e Discussão

O desempenho da DMFC com alimentação passiva foi avaliado para várias condições experimentais onde se inclui as condições operatórias (concentração do metanol), bem como os parâmetros configuracionais (espessura da membrana, camadas difusivas e carga catalisador), com vista à otimização da mesma. Os resultados foram obtidos impondo uma dada corrente à célula e medindo a tensão correspondente. Através dos pares tensão/corrente foi possível calcular a potência específica gerada, através da Equação 5.1.

$$Pd = J \times E \quad (5.1)$$

onde Pd corresponde à potência específica (mW/cm<sup>2</sup>), J à corrente específica (mA/cm<sup>2</sup>), e E à tensão da célula (V). A corrente específica J, foi obtida de acordo com a Equação 5.2.

$$J = I/A \quad (5.2)$$

Onde I corresponde à intensidade da corrente (mA), e A diz respeito à área ativa da célula. Neste caso, a área é de 10,2 cm<sup>2</sup> (0,28 cm<sup>2</sup> x 36 furos).

A tensão e a potência específica conseguidas em função da corrente específica foram representadas graficamente, obtendo-se assim curvas de polarização e de potência, respetivamente.

De salientar ainda que foram efetuadas no mínimo 2 ensaios para cada experiência de forma a se poder obter valores concordantes (diferenças entre leituras inferiores a 10%), garantindo assim a fiabilidade dos resultados obtidos.

De seguida são apresentados os resultados e será efetuada uma discussão dos resultados obtidos com base no estudo efetuado sobre o efeito das condições operatórias e parâmetros configuracionais no desempenho da célula.

### 5.1 Efeito da Concentração do Metanol

Como mencionado anteriormente, a concentração do metanol usada numa célula de combustível passiva tem uma grande relevância no desempenho da célula. Desta forma, o

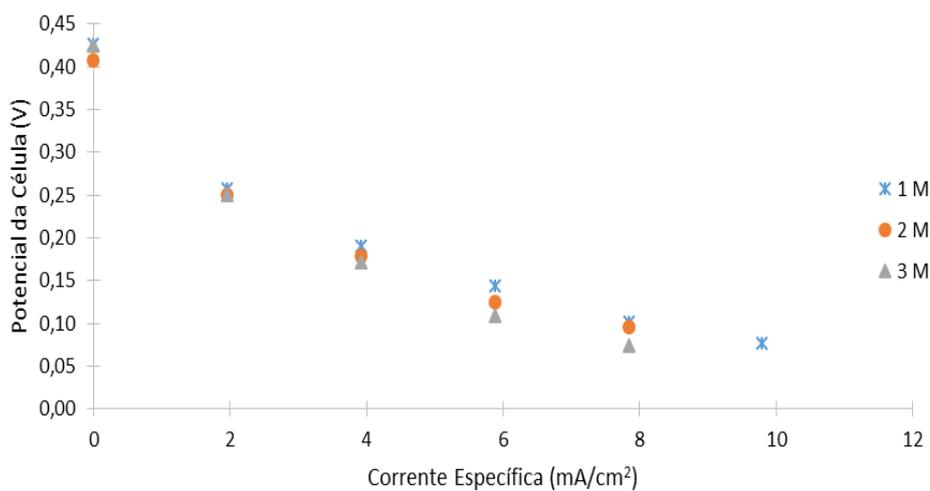
efeito da concentração do metanol foi o primeiro parâmetro avaliado e a concentração ótima encontrada serviu de base para os restantes ensaios experimentais.

As características da célula selecionadas para o estudo do efeito da concentração de metanol sobre o desempenho da célula encontram-se na *Tabela 5.1*.

*Tabela 5.1 - Características da célula selecionadas para o estudo do efeito da concentração de metanol.*

Concentração(s) Testada(s) (M)	Membrana	Ânodo		Cátodo		Temperatura (°C)
		Difusão	Catalítica	Difusão	Catalítica	
1, 2 e 3	Nafion® 212	CC	4 mg/cm <sup>2</sup> Pt/Ru	CC	2 mg/cm <sup>2</sup> Pt/B	22,5

As curvas de polarização e de potência específica obtidas encontram-se representadas nas *Figuras 5.1* e *5.2*, respetivamente.



*Figura 5.1 - Curva de polarização obtida para o efeito da concentração do metanol.*

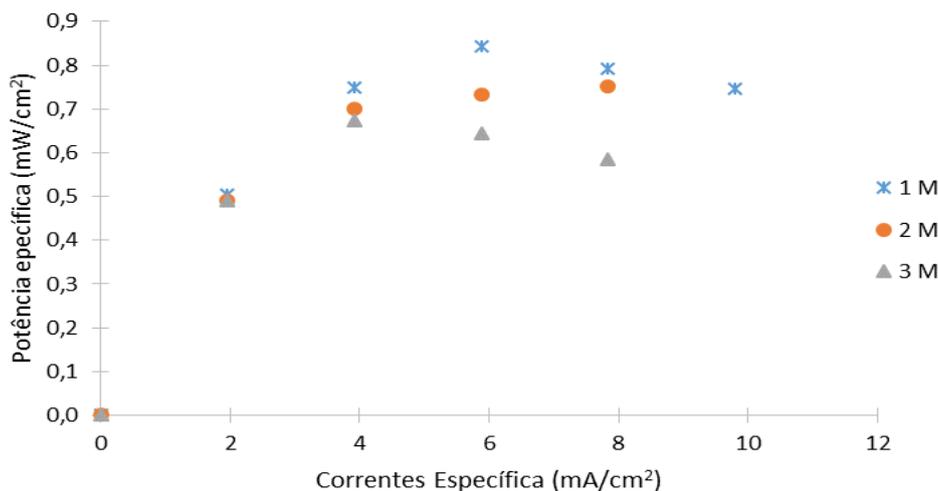


Figura 5.2 - Curva de potência obtida para o efeito da concentração do metanol.

Como se pode constatar a partir das figuras acima representadas, existem algumas perdas quando não é gerada nenhuma corrente. As perdas a nível do combustível, devido ao fenómeno do atravessamento do metanol, através da membrana do ânodo para o cátodo, criam, assim, um potencial misto e contribuem para o decréscimo do desempenho da célula. Isto ocorre, devido ao gradiente de concentração de metanol que existe entre o ânodo e o cátodo e ao facto da molécula de metanol ser pequena e por isso conseguir atravessar pelos poros da membrana. Sendo assim, verifica-se um aumento da taxa de atravessamento de metanol com a concentração de metanol. O aumento da taxa de atravessamento do metanol devido ao aumento da concentração do metanol leva a uma maior taxa de oxidação do metanol no lado do cátodo, resultando numa maior geração de calor e na formação de uma corrente parasita no lado do cátodo. Apesar do atravessamento aumentar com o aumento da concentração, este diminui com a corrente específica devido à redução da concentração de metanol na interface da membrana no lado do ânodo.

Como foi possível constatar no subcapítulo do Esta da Arte, não existe consenso sobre uma concentração ótima de metanol para este tipo de células de combustível, daí a importância do seu estudo.

De acordo com a observação das Figuras 5.1 e 5.2, verifica-se que a concentração de metanol de 1 M é a aquela que origina os melhores resultados e a concentração de 3 M os piores. Estes resultados estão de acordo com o espectável porque tal como já foi mencionado, concentrações mais altas de metanol geram um sobrepotencial extra no lado cátodo decrescendo o desempenho da célula.

As concentrações ótimas de metanol para sistemas ativos e passivos DMFC são diferentes. As células passivas utilizam por norma uma concentração superior de metanol comparado com os

sistemas ativos. Tal deve-se ao facto de nestes sistemas não existirem dispositivos auxiliares que melhoram o transporte de massa e a atividade eletroquímica, logo o transporte de massa depende apenas de fenómenos de transporte naturais como a difusão. Sendo assim, quanto maior a concentração de metanol usada, maior será a força diretriz no transporte de massa, logo mais metanol chega à camada catalítica, favorecendo a sua taxa de oxidação.

## 5.2 Efeito da Carga de Catalisador do Cátodo

O transporte do oxigénio no cátodo de uma DMFC passiva trata-se de um problema uma vez que o fornecimento de oxigénio neste tipo de células depende do ar ambiente, o que faz com que estas células operem sob condições de falta de oxigénio. Para além do mais, as reações eletroquímicas são das mais importantes por envolver complexidades cinéticas.

As características da célula selecionadas para o estudo do efeito da carga de catalisador do cátodo encontram-se na *Tabela 5.2*. A concentração testada foi de 1 M uma vez que foi aquela que permitiu um melhor desempenho da célula.

*Tabela 5.2 - Características da célula selecionadas para o estudo do efeito da carga de catalisador do cátodo.*

Concentração(s) Testada(s) (M)	Membrana	Ânodo		Cátodo		Temperatura (°C)
		Difusão	Catalítica	Difusão	Catalítica	
1	Nafion® 212	CC	4 mg/cm <sup>2</sup> Pt/Ru	CC	2 mg/cm <sup>2</sup> Pt/B e 4 mg/cm <sup>2</sup> Pt/B	24

As curvas de polarização e de potência específica obtidas encontram-se representadas nas *Figuras 5.3 e 5.4*, respetivamente. De forma a simplificar a leitura do gráfico, a carga normal, carga de 4 mg/cm<sup>2</sup> foi representada no gráfico com “CN”, ao passo que a carga de 2 mg/cm<sup>2</sup> foi representado por “CI” (carga inferior).

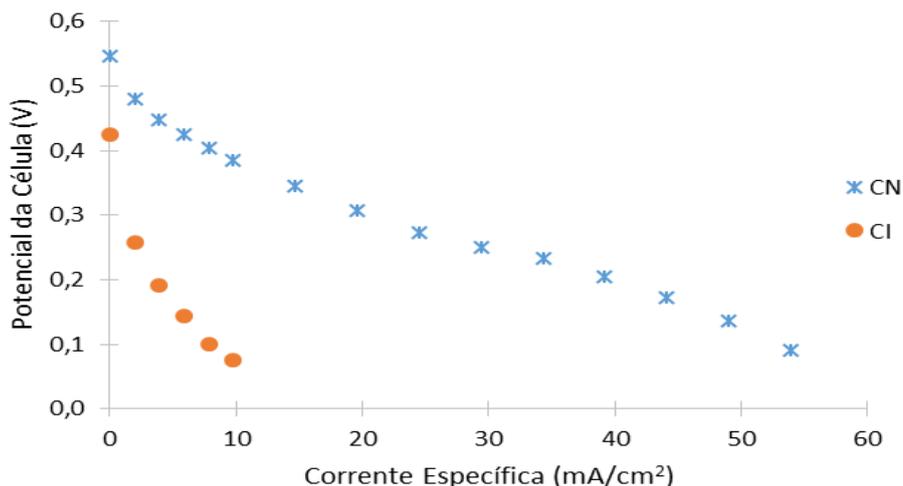


Figura 5.3 - Curva de polarização obtida para o efeito da carga de catalisador do cátodo.

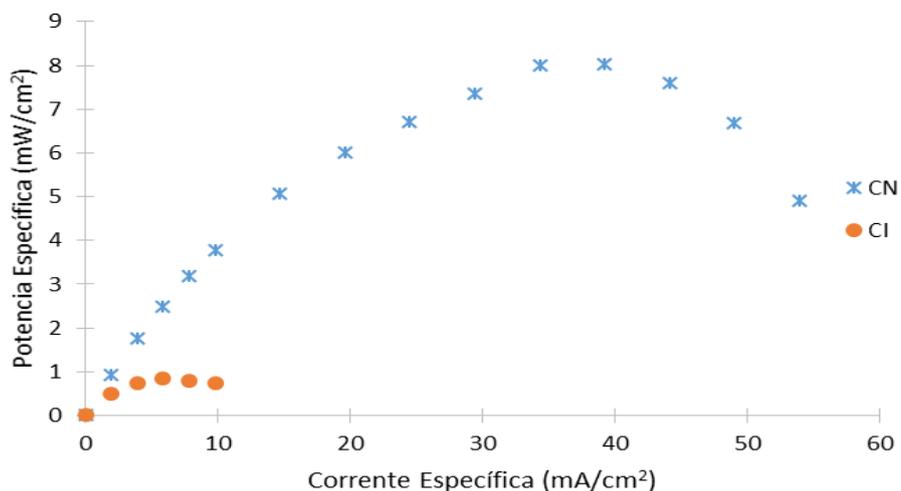


Figura 5.4 - Curva de potência obtida para o efeito da carga de catalisador do cátodo.

O cátodo constitui uma grande perda na tensão da célula uma vez que transporte do oxigênio envolve complexidades cinéticas, tornando-se fundamental encontrar os melhores catalisadores de forma a poder acelerar as reações nos sistemas de conversão de energia eletroquímica, diminuindo assim as perdas por ativação, sendo estas a perdas dominantes no que se refere ao efeito da carga de catalisador no cátodo.

Como é possível constatar, a carga utilizada no catalisador constitui uma grande influência no desempenho da célula, sendo a carga normal aquela que contribui para um melhor desempenho da célula, uma vez que aumenta o número de sítios ativos do catalisador, aumentando assim a taxa de redução do oxigênio no cátodo.

O estudo do efeito da carga de catalisador no cátodo revela-se importante na medida em que a platina é o melhor catalisador até agora encontrado para a redução do oxigénio, e como é sabido, este é um material raro na natureza, o que faz com que o seu custo seja elevado. Desta forma, tentou-se estudar a redução de carga de Pt no catalisador de forma a permitir estudar também a sua viabilidade económica, mas como foi constatado, o desempenho da célula diminui drasticamente com a redução da carga.

### 5.3 Efeito da Carga de Catalisador do Ânodo

A platina e ligas de platina são os materiais que apresentam atividade sensível à oxidação do metanol e estabilidade em condições operacionais. Como a reação de oxidação do metanol é complexa envolvendo várias etapas, esta merece uma especial atenção uma vez que afeta também o desempenho da célula. De forma a permitir o melhoramento do desempenho, a platina necessita de outro material acoplado, sendo o ruténio o melhor material para promover a reação eletroquímica

As características da célula usadas no estudo do efeito da carga de catalisador do ânodo encontram-se na *Tabela 5.3*.

*Tabela 5.3 - Condições de operação selecionadas para o estudo do efeito da carga de catalisador do ânodo.*

Concentração(s) Testada(s) (M)	Membrana	Ânodo		Cátodo		Temperatura (°C)
		Difusão	Catalítica	Difusão	Catalítica	
1	Nafion® 212	CC	2 mg/cm <sup>2</sup> Pt/Ru e 4 mg/cm <sup>2</sup> Pt/Ru	CC	4 mg/cm <sup>2</sup> Pt/B	22,5

As curvas de polarização e de potência específica obtidas encontram-se representadas nas *Figuras 5.5* e *5.6*, respetivamente. Mais uma vez, a carga normal, de 4 mg/cm<sup>2</sup> é representada no gráfico com “CN”, e a carga de 2 mg/cm<sup>2</sup> é representado por “CI” (carga inferior).

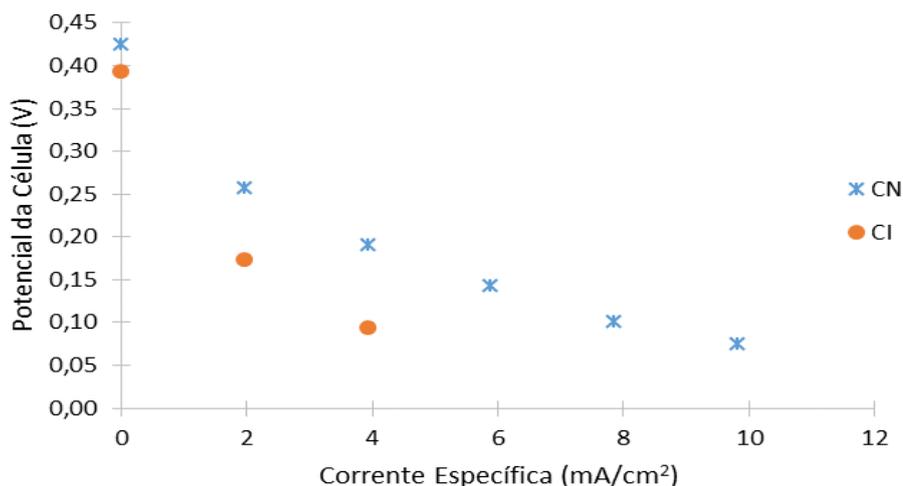


Figura 5.5 - Curva de polarização obtida para o efeito da carga de catalisador do ânodo.

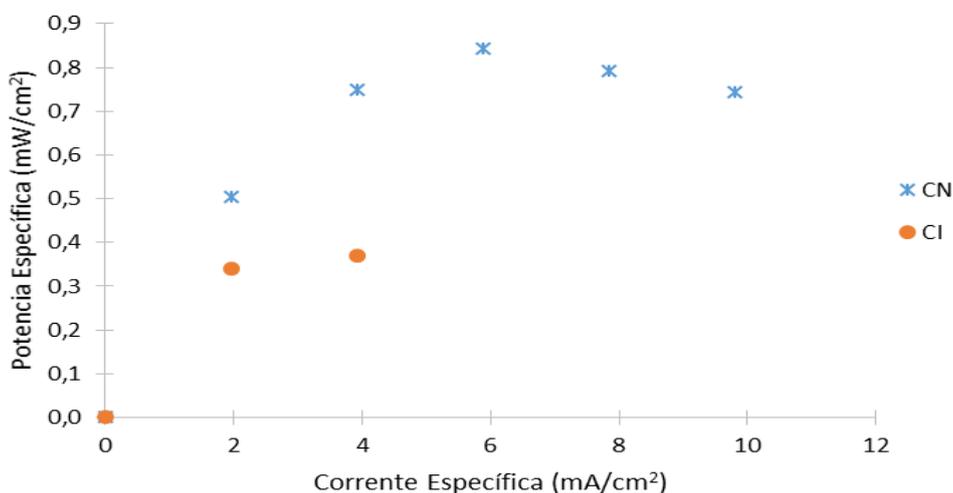


Figura 5.6 - Curva de potência obtida para o efeito da carga de catalisador do ânodo.

Como é possível constatar, e tal como aconteceu com o efeito da carga utilizada no lado do cátodo, a carga utilizada no catalisador no ânodo influencia significativamente o desempenho da célula, sendo a CN novamente aquela que contribui para o melhor desempenho da célula. A diminuição da carga no catalisador mostrou-se prejudicial no fenômeno atravessamento do metanol. Isto porque ao reduzir a carga, a espessura da camada catalítica e o número de centros ativos disponíveis para a oxidação do metanol são também reduzidos. Sendo assim diminui a taxa de oxidação do metanol e aumenta a sua concentração na membrana. Isto origina um aumento do gradiente de concentração de metanol entre o ânodo e o cátodo, logo mais metanol atravessa a membrana. Ao aumentar a carga Pt/Ru, o catalisador funciona como uma barreira contra o atravessamento do metanol através da oxidação química do mesmo, contribuindo assim para um melhor desempenho da célula.

Tal como no estudo realizado sobre efeito da carga no lado do cátodo, este estudo teve também como objetivo analisar se a diminuição da carga de Pt/Ru era viável em termos económicos, uma vez que ambos os metais utilizados neste caso são metais nobres e por isso têm elevado custo. No entanto, os resultados obtidos mostraram que a diminuição da carga diminuiu drasticamente o desempenho da célula, não sendo viável do ponto de vista de operação da célula.

## 5.4 Efeito da Espessura da Camada de Difusão do Ânodo

Como já mencionado anteriormente, as camadas difusoras não participam diretamente nas reações eletroquímicas, porém, são necessárias para a condução elétrica e o transporte dos reagentes em direção aos locais de reação. Para além disso, devem permitir uma fácil remoção dos produtos resultantes das reações.

A espessura da camada de difusão da célula é um parâmetro que afeta o desempenho da mesma. São dois os materiais que podem ser utilizados como camada de difusão: tecido de carbono e papel de carbono. Como tal, estudou-se o efeito destes dois materiais e o efeito da sua espessura no desempenho da célula. Sendo assim, testou-se tecido de carbono de base (CC) que apresenta 0,400 mm de espessura, tecido de carbono mais espesso (0,425 mm), papel de carbono de base (0,190 mm) e papel de carbono mais fino (0,110 mm).

As características da célula usada no estudo do efeito da espessura na camada de difusão do ânodo encontram-se na *Tabela 5.4*.

*Tabela 5.4 - Características da célula selecionadas para o estudo do efeito da espessura da camada de difusão do ânodo.*

Concentração(s) Testada(s) (M)	Membrana	Ânodo Difusão	Ânodo Catalítica	Cátodo Difusão	Cátodo Catalítica	Temperatura (°C)
1	Nafion® 212	CC (0,400 mm); CC + espesso (0,425 mm); CP (0,190 mm); CP + fino (0,110 mm)	4 mg/cm <sup>2</sup> PtRu	CC	4 mg/cm <sup>2</sup> PtB	24

As curvas de polarização e de potência específica obtidas encontram-se representadas nas *Figuras 5.7 e 5.8*, respetivamente.

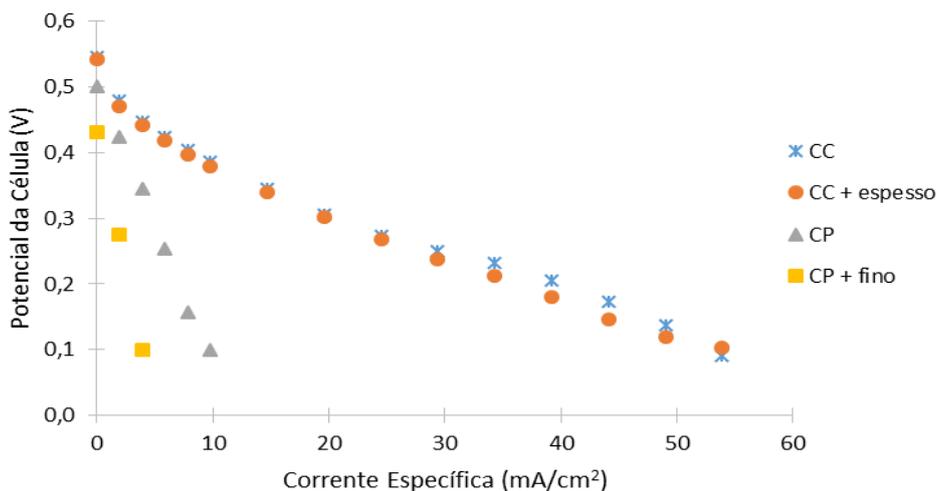


Figura 5.7 - Curva de polarização obtida para o efeito da espessura da camada de difusão do ânodo.

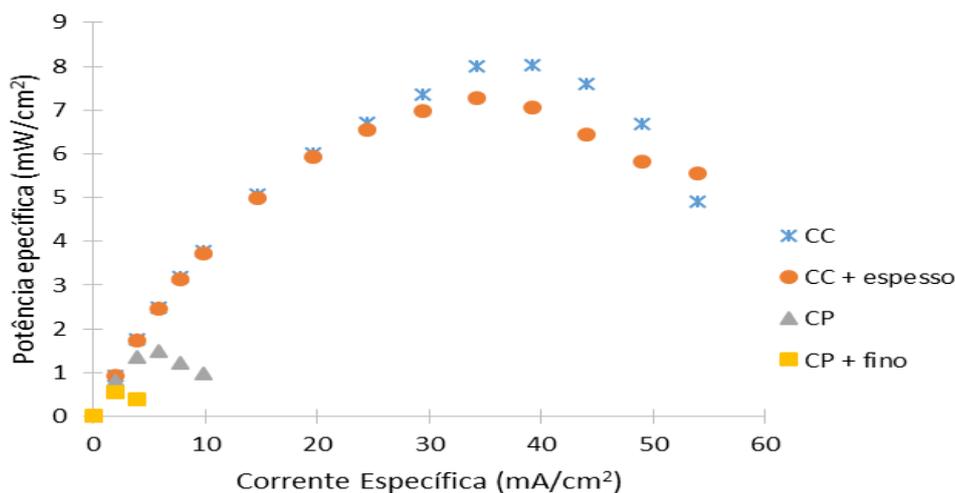


Figura 5.8 - Curva de potência obtida para o efeito da espessura da camada de difusão do ânodo.

Como se pode observar na análise das Figuras 5.7 e 5.8, relativamente ao uso do papel de carbono, o mais espesso resultou no melhor desempenho da célula, enquanto que no tecido de carbono, o que obteve um melhor desempenho foi o mais fino (CC). Estes resultados sugerem que o atravessamento do metanol foi menor com o CC e maior com CP mais fino, levando à conclusão que a espessura tem grande influência no desempenho.

As maiores perdas no efeito da espessura da camada de difusão do ânodo são a nível da ativação das reações químicas e a nível do transporte de massa dos reagentes e produtos da reação nas diferentes camadas da célula, influenciando assim a ativação das reações eletroquímicas e o atravessamento do metanol através das membranas. As resistências aumentam com o aumento da espessura, da camada de difusão controlando a quantidade de

metanol que chega à membrana e conseqüentemente a taxa de atravessamento do metanol. Sendo assim, seria de esperar melhores resultados usando uma camada de difusão mais espessa. No entanto camadas de difusão mais grossas induzem uma maior resistência ao transporte de metanol quer através da membrana quer através dos outros componentes da célula, logo menos metanol chega à camada catalítica e menos metanol é oxidado. Isto origina na taxa de reação de oxidação do metanol e no desempenho da célula. Sendo assim o efeito da espessura da camada de difusão é uma combinação entre o efeito positivo na redução do atravessamento do metanol através da membrana e do negativo na reação de oxidação do metanol. Através dos resultados apresentados é possível verificar que para o caso do tecido de carbono o aumento da espessura agrava o efeito negativo na reação de oxidação do metanol enquanto que para o papel de carbono a espessura beneficia o efeito positivo na redução do atravessamento do metanol do ânodo para o cátodo.

## 5.5 Efeito do Material da Camada de Difusão do Ânodo

Para além do efeito da espessura da camada de difusão, o seu material também influencia o desempenho da célula. Ao variar-se os tipos de materiais, estamos automaticamente a variar as características essenciais das camadas de difusão, como a sua espessura, tortuosidade e porosidade, bem como as características da superfície, de humidade e rugosidade, influenciando a condução elétrica, transporte dos reagentes e a remoção dos produtos resultantes das reações.

Os materiais estudados neste estudo foram os seguintes: CC; CP; e CC com camada microporosa (MPL). A razão de testar a célula com uma camada micro porosa (MPL) entre a camada catalítica e a camada de difusão de gases é considerada eficiente para melhorar a drenagem da água líquida e a difusão dos gases, bem como minimizar a resistência eletrónica de contato com a camada catalítica adjacente.

As características da célula utilizadas no estudo do efeito do material da camada de difusão do ânodo encontram-se na *Tabela 5.5*.

*Tabela 5.5 - Características da célula selecionadas para estudo do efeito do material da camada de difusão do ânodo.*

Concentração(s) Testada(s) (M)	Membrana	Ânodo		Cátodo		Temperatura (°C)
		Difusão	Catalítica	Difusão	Catalítica	
1	Nafion® 212	CC CP CC + MPL	4 mg/cm <sup>2</sup> Pt/Ru	CC	4 mg/cm <sup>2</sup> Pt/B	24

As curvas de polarização e de potência específica obtidas encontram-se representadas nas Figuras 5.9 e 5.10, respetivamente.

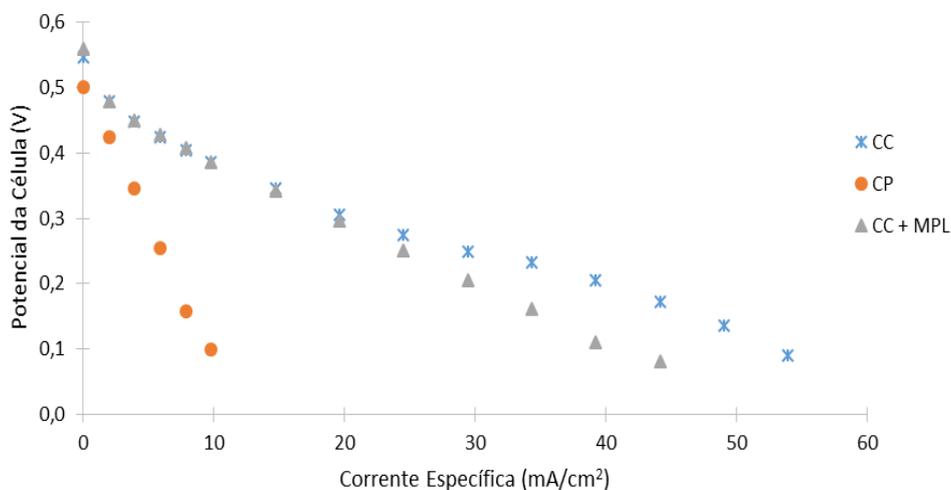


Figura 5.9 - Curva de polarização obtida para o efeito do material da camada de difusão do ânodo.

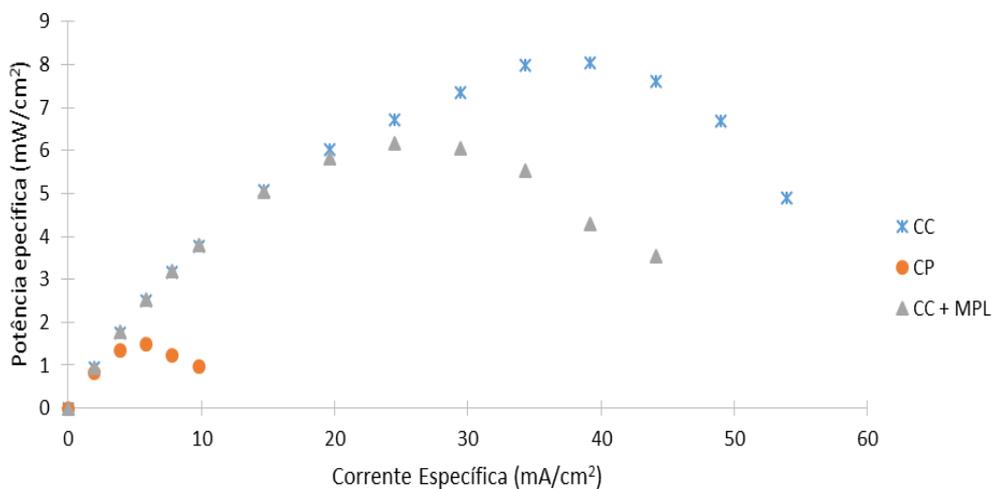


Figura 5.10 - Curva de potência obtida para o efeito do material da camada de difusão do ânodo.

A partir da análise das duas figuras acima representadas, é possível aferir que a camada de difusão de tecido de carbono é aquela que resulta num melhor desempenho da célula, seguida pela que usa tecido de carbono com MPL, tendo inclusive obtido valores similares ao tecido de carbono nas correntes específicas mais baixas. Porém, ao aumentar a corrente, a tensão do tecido de carbono com MPL distanciou-se dos valores obtidos no CC. A CC é um material que limita a quantidade de metanol que chega à membrana, não só devido ao facto, mas também devido à sua composição.

Como a célula é fortemente dependente do atravessamento do metanol, o pior desempenho foi obtido pela camada mais fina, o papel de carbono, tal como já tinha sido possível observar no efeito da espessura da camada de difusão. Porém existem outras características relacionadas com o material da camada de difusão que afetam o desempenho da célula, como a porosidade e a tortuosidade, contribuindo estas igualmente para os fenómenos do atravessamento do metanol e da água.

Isto significa que o CC permite uma melhor condução elétrica, transporta melhor os reagentes em direção aos locais da reação e o que permite a melhor remoção dos produtos resultantes da reação de oxidação do metanol, contribuindo assim para o melhor desempenho da célula. Tal acontece devido à sua porosidade mais elevada e também devido à sua tortuosidade, que é mais baixa. O facto da porosidade ser mais elevada contribui para uma boa condução elétrica, para que a cinética de oxidação do metanol seja mais elevada, e para uma melhor remoção dos produtos da reação.

De salientar que o dióxido de carbono produzido no lado ânodo devido à oxidação do metanol, deve ser eficientemente removido pela camada de difusão. A sua remoção é importante uma vez que as bolhas de dióxido de carbono podem cobrir a superfície da camada catalítica, reduzindo a área ativa efetiva para a oxidação do metanol. Sendo assim, este estudo indica que o tecido de carbono foi o mais eficiente na remoção deste gás. Por outro lado, o CP possui uma estrutura altamente tortuosa, aumentando a interação das bolhas com a camada catalítica. Assim, o gás tende a permanecer ligado à superfície da camada catalítica, bloqueando a área de reação, reduzindo a taxa oxidação do metanol e o desempenho da célula.

## 5.6 Efeito da Espessura da Membrana

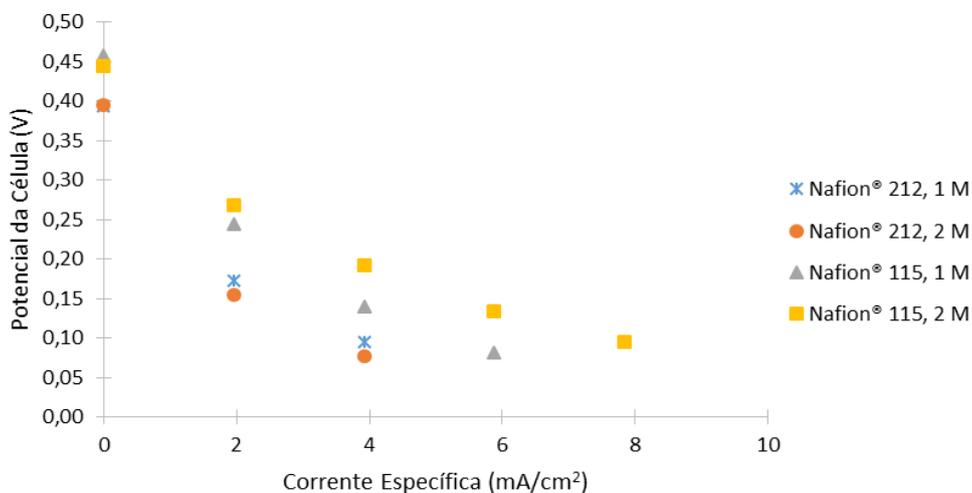
A conversão direta do metanol não está apenas focado no desenvolvimento dos catalisadores e camadas de difusão, mas também no desenvolvimento de membranas de permuta iónica. Se estas permitirem a passagem do reagente do ânodo para o cátodo, originam uma perda de combustível no ânodo e a ocorrência de uma reação paralela no cátodo. A redução do oxigénio e a oxidação do metanol no cátodo, são reações que ocorrem simultaneamente, o que causa um potencial misto, reduzindo o desempenho da célula. O potencial misto é um dos principais problemas a ser ultrapassado uma vez que diminui significativamente a potência da célula. A solução passa por desenvolver membranas com baixa permeabilidade ao metanol e ao mesmo tempo com uma boa capacidade de condução iónica ou usar membranas com espessuras superiores por forma a criar uma resistência adicional ao transporte de metanol e diminuir a sua quantidade no cátodo.

O estudo da espessura da membrana torna-se, assim, fundamental na otimização de uma DMFC passiva. Neste estudo, testou-se duas membranas com diferentes espessuras de forma a avaliar o seu efeito no desempenho da célula. Desta forma, utilizou-se uma membrana Nafion® 212 e uma Nafion® 115 com espessuras de 0,0508 mm e 0,127 mm, respetivamente. As concentrações de metanol testadas para cada membrana foi de 1 e 2 M. As características da célula utilizadas no estudo da espessura da membrana encontram-se na *Tabela 5.6*.

*Tabela 5.6 - Características da célula usada para estudar o efeito da espessura da membrana.*

Membrana	Concentração(s) Testada(s) (M)	Ânodo		Cátodo		Temperatura (°C)
		Difusão	Catalítica	Difusão	Catalítica	
Nafion® 212	1 e 2	CC	2mg/cm <sup>2</sup> Pt/Ru	CC	2mg/cm <sup>2</sup> Pt	22,5
Nafion® 115						25,5

As curvas de polarização e de potência específica obtidas encontram-se representadas nas *Figuras 5.11* e *5.12*, respetivamente.



*Figura 5.11 - Curva de polarização obtida para o efeito da espessura da membrana.*

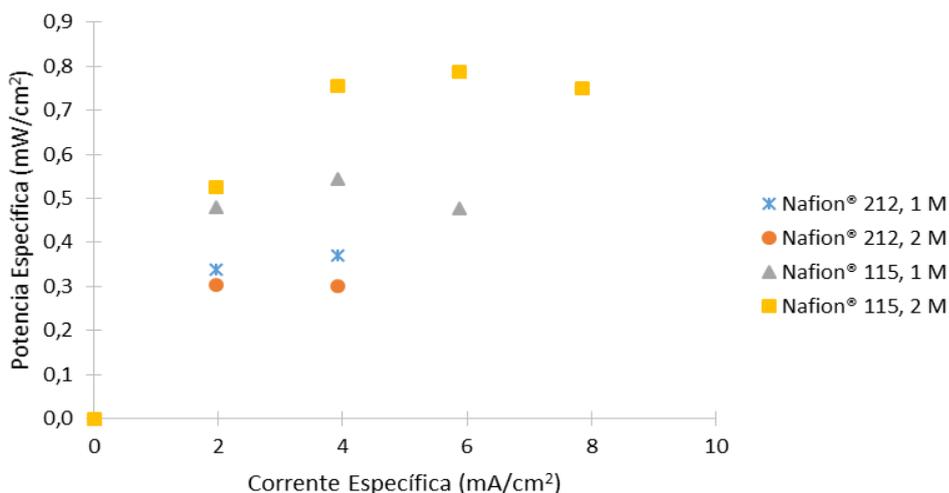


Figura 5.12 - Curva de potência obtida para o efeito da espessura da membrana.

Como se pode constatar através das Figuras 5.11 e 5.12, a redução da espessura da membrana provoca uma diminuição no desempenho célula. Tal facto acontece uma vez que a diminuição da espessura da membrana faz diminuir a resistência ao transporte do metanol, o que permite com que a taxa de atravessamento do metanol aumente, resultando num maior potencial misto no cátodo, causando maiores perdas por polarização no cátodo da célula.

Desta forma, a membrana Nafion® 115, apesar de aumentar a resistência à transferência de prótons na membrana por ser mais espessa, e assim aumentar as perdas óhmicas, é aquela que mais reduz o efeito do atravessamento do metanol. Desta forma, é possível concluir que o efeito do aumento da espessura na diminuição do atravessamento do metanol é dominante relativamente ao efeito negativo no transporte de prótons.

É possível observar ainda que a membrana de Nafion® 115 obteve melhores resultados para a concentração de metanol de 2 M do que para a concentração de 1 M. Tal deve-se ao facto de que a concentração de 1 M não fornecer reagentes suficientes para que as reações ocorram, sobretudo para elevadas correntes específicas. Pode-se constatar ainda que diminuindo a espessura da membrana e aumentando a concentração de metanol, o desempenho piora drasticamente, uma vez que as resistências às transferências do metanol e da água do ânodo para o cátodo são mais baixas devido ao facto da espessura ser menor.

As membranas mais finas permitem custos económicos mais baixos, porém, torna-se desvantajoso em termos de operação utilizar as mesmas uma vez que não reduz aquele que é o maior dos problemas das DMFC: o atravessamento do metanol.

## 5.7 Considerações Finais

De forma a obter potências específicas mais elevadas e um melhor desempenho, torna-se fundamental reduzir o atravessamento do metanol do lado do ânodo para o cátodo. Assim, torna-se fundamental estudar diferentes configurações e operações de forma a averiguar quais os parâmetros que conseguem alcançar o melhor desempenho possível. O custo económico dos materiais utilizados foi outro fator tido em consideração nos estudos.

A concentração ótima de metanol foi obtida para uma concentração de 1 M. As concentrações mais elevadas levaram a um menor desempenho da DMFC passiva devido ao aumento da taxa de atravessamento do metanol do ânodo para o cátodo.

O aumento da espessura da camada catalítica tanto no lado do ânodo como do cátodo através do aumento da carga de catalisador contribui para o aumento do desempenho da célula. Sobre o aumento de carga no lado do cátodo, esta permitiu um aumento da taxa de redução do oxigénio no cátodo, conduzindo a um melhor desempenho da célula. No lado do ânodo, o seu aumento permitiu com que o atravessamento de metanol do ânodo para o cátodo fosse menor, devido a um aumento da espessura desta camada, e permitiu também um aumento da taxa de oxidação do metanol devido a um maior número de centros ativos na superfície do catalisador.

O aumento da espessura da camada de difusão, no caso do uso do papel de carbono, também contribui para uma melhoria significativa no desempenho da DMFC passiva. Tal deve-se ao facto de ter uma grande contribuição na redução do atravessamento do metanol. No caso do tecido de carbono um melhor desempenho foi conseguido com uma menor espessura. Assim, a melhor camada de difusão foi o tecido de carbono de base.

Em relação ao efeito do material da camada de difusão, o tecido de carbono foi aquele que obteve os melhores resultados uma vez que o seu material (maior porosidade e menor tortuosidade) permite uma melhor condução elétrica, um melhor transporte dos reagentes em direção ao catalisador e uma melhor remoção dos produtos resultantes da reação de oxidação do metanol, permitindo um melhor desempenho da célula.

A variação da espessura da membrana também mostrou ter um impacto relevante no desempenho da célula. O seu aumento permitiu com que a potência específica fosse mais elevada, permitindo igualmente um desempenho mais elevado. Tal deve-se à redução do atravessamento do metanol com o aumento da espessura da membrana. Assim, a membrana Nafion® 115 resulta no melhor desempenho.

Assim, neste estudo, a máxima potência específica foi alcançada para uma concentração de 1 M e uma carga de catalisador de 4 mg/cm<sup>2</sup> tanto no lado do ânodo como no cátodo. Sobre a

camada de difusão, o melhor foi o tecido de carbono de base e a membrana mais eficaz foi a de Nafion® 115.

## 6 Conclusões e Sugestões Para Trabalhos Futuros

Após a realização do presente trabalho, é possível tirar algumas conclusões sobre o funcionamento e desempenho de uma célula de combustível passiva alimentada a metanol direto.

O principal objetivo da presente dissertação consistiu na otimização de uma DMFC passiva variando as condições de operação e de configuração da célula, de forma a obter o melhor desempenho da mesma, mas tendo sempre em consideração a viabilidade económica dos materiais utilizados. Para que tal fosse possível, foi utilizado equipamento existente no Centro de Estudos de Fenómenos de Transporte, no Departamento de Química, Universidade do Porto.

Da pesquisa bibliográfica realizada ao longo do trabalho, é notório o grande avanço que tem ocorrido à volta das DMFC, e é fundamental que esse desenvolvimento continue uma vez que esta tecnologia apresenta grandes vantagens. O ambiente é um fator que deve ser tido em conta e preservado, desta forma as DMFC serão uma boa opção para o futuro uma vez que as suas emissões são praticamente nulas. Os seus benefícios são visíveis, porém, os desafios e as desvantagens ainda são grandes e centram-se essencialmente por reduzir os seus custos elevados e, a nível operacional, aumentar as cinéticas de reação e, fundamentalmente, reduzir o atravessamento do metanol do lado do ânodo para o cátodo.

Numa primeira abordagem, foi possível entender o funcionamento de uma DMFC e de todos os seus constituintes. Após esse conhecimento, partiu-se para o estudo principal, que passou por concretizar os objetivos inicialmente propostos.

### 6.1 Conclusão

Neste trabalho, foram estudados o efeito da concentração do metanol, o efeito da carga de catalisador tanto no lado do ânodo como no cátodo, o efeito da espessura e do material da camada de difusão no lado do ânodo e o efeito da espessura da membrana.

Em relação às principais conclusões obtidas sobre os parâmetros estudados, a concentração ótima de metanol obtida foi de 1 M. As concentrações mais elevadas de metanol resultaram num desempenho menor da DMFC devido ao aumento do atravessamento do metanol.

No que toca ao lado do ânodo, o aumento da espessura contribui para o aumento das resistências que estes materiais oferecem em relação ao atravessamento do metanol, permitindo um claro melhoramento do desempenho da célula. O aumento da espessura dos

materiais contribui para o aumento das perdas ôhmicas, porém, esse aumento apresenta um impacto maior no fenómeno do atravessamento do metanol do que no efeito negativo do transporte dos prótons. Assim, a melhor carga de catalisador foi obtida com uma carga de 4 mg/cm<sup>2</sup>. Para a camada de difusão, os melhores resultados foram obtidos para o tecido de carbono devido ao facto deste material ser mais poroso, e menos tortuoso contribuindo para uma melhor condução elétrica, um melhor transporte dos reagentes e remoção dos produtos, permitindo um melhor desempenho da célula. Entre os materiais utilizados, o tecido de carbono com menor espessura foi aquele que apresentou melhores resultados.

Em relação ao cátodo, a maior carga também contribui para um melhor desempenho das células porque permite um aumento do número de sítios ativos do catalisador, originando um aumento na taxa de redução do oxigénio e um melhor desempenho na DMFC.

Em relação à espessura da membrana, a membrana de Nafion® 115 foi aquela que apresentou um melhor desempenho e uma maior potência específica. A sua maior espessura em relação à Nafion® 212 foi determinante uma vez que é fundamental na redução da transferência de metanol do lado do ânodo para o cátodo.

Os resultados obtidos para a DMFC passiva mostraram que alterar os parâmetros configuracionais e operacionais, constitui uma maneira efetiva de controlar o atravessamento de metanol através da membrana, bem como a cinética da reação de redução do oxigénio e oxidação do metanol, tendo essas alterações um elevado impacto no desempenho e na potência específica da célula.

## 6.2 Sugestões Para Trabalhos Futuros

O estudo sobre as DMFC são recomendáveis de forma a ampliar a visão e a incentivar pesquisas nesta área, uma vez que torna-se fundamental encontrar uma célula capaz de alcançar o melhor desempenho possível associado a um baixo custo de forma a ser possível introduzi-la no mercado. Resolver os principais problemas que prejudicam o desempenho da célula, como por exemplo o atravessamento do metanol e a gestão de água, são questões que estimulam a continuação da realização de estudos nestas células.

Começando pela camada de difusão, estes devem continuar a ser estudados e desenvolvidos de forma a encontrar um que obtenha melhores desempenhos e maiores potências específicas. Uma boa camada de difusão deve apresentar uma tortuosidade mais baixa possível e uma porosidade elevada. A baixa tortuosidade prevenirá a acumulação das espécies na camada catalítica e a elevada porosidade permitirá uma melhor condução elétrica, contribuindo para um aumento da cinética de oxidação do metanol e redução do oxigénio.

Para além disso, é preciso ter em conta os custos dos seus materiais, que devem ser o mais baratos possível.

E em relação à membrana, esta é a componente da célula que merece maior atenção. A estratégia passa por desenvolver membranas ou modificar as já existentes por forma a otimizar a sua estabilidade, permeabilidade e custo. Esta deve apresentar uma permeabilidade baixa ao metanol de forma a reduzir ao máximo o seu atravessamento, associado a um menor custo possível. Em relação à estabilidade, torna-se fundamental encontrar novos materiais que permitam a redução do atravessamento sem prejudicar o transporte dos prótons. A solução passa por usar membranas de ácido perfluorosulfónico e membranas de polibenzimidazole (PBI) dopadas com ácido fosfórico, que apesar de apresentarem uma permeabilidade baixa ao transporte dos prótons, permitem que o atravessamento do metanol também o seja. Para além disso, é necessário investir na procura de novos materiais.

Em relação à camada catalítica, o melhor catalisador estudado até ao momento para a oxidação do metanol é o catalisador bimetálico de Pt/Ru, enquanto que para a redução do oxigénio, a platina e as ligas de platinas são consideradas os melhores até ao momento. No entanto, como os metais usados são metais nobres têm custos elevados. A possibilidade de utilizar outros catalisadores deve ser considerada de forma a acelerar as reações eletroquímicas e reduzir os custos.

Podem ser, também, explorados placas coletoras de corrente a partir de outros materiais condutores e com outras geometrias, por forma a otimizar a área ativa da célula e reduzir os custos dos materiais usados e da construção das mesmas.

## 7 Bibliografia

- Alberti, G. et al. "Polymeric Proton Conducting Membranes for Medium Temperature Fuel Cells." *Journal of Membrane Science*, 2001: 73-81, v.185.
- Aldabò, R. "Célula Combustível a Hidrogénio, Fonte de Energia da Nova Era." São Paulo: Artiliber Editora, 2004.
- Amado, R.S. et al. "Pilhas a Combustível de Óxido de Sódio: Materiais, Componentes e Configurações." *Química Nova*, 2007: 189-197, v.30.
- Aricò, A.S.; Srinivasan, S.; Antonucci, V. "DMFCs: From Fundamental Aspects to Technology Development." 2001: 133-161, v.1.
- Atkins, P.W. "Physical Chemistry." Oxford: Oxford University Press, 5th ed., 1994.
- Atkins, P.W. "Physical Chemistry." Oxford: Oxford University Press, 4<sup>th</sup> ed., 1990.
- Barbir, F. "PEM Fuel Cells - Theory and Practice." Oxford: Elsevier Academic Press., 2005.
- Bossel, U. "The Birth of Fuel Cell." European Fuel Cell Forum: Oberrohrdorf, 2000.
- Broussely, M.; Archdale G. "Li-ion Batteries and Portable Power Source Prospects for the Next 5-10 Years." *Journal of Power Sources*, 2004: 386-394, v.136.
- Büchi, F.N.; Scherer, G.G. "Investigation of the Transversal Water Profile in Nafion Membranes in Polymer Electrolyte Fuel Cells." *Journal of Electrochemical Society*, 2001: A183-A188, v.148.
- Cappadonia, M. et al. "Fuel Cells". Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- Carrette, L.; Friedrich, K.A.; Stimming, U. "Fuel Cells - Fundamentals and Applications." *Fuel Cells*, 2001: 5-39, v.1.
- Carrette, L.; Friedrich, K.A.; Stimming, U. "Fuel Cells: Principles, Types, Fuels, and Applications." *Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry*, 2000: 162-193, v.1.
- Casalegno, A.; Grassini, P; Marchesi, R. "Experimental Analysis of Methanol Cross-Over in a Direct Methanol Fuel Cell." *Applied Thermal Engineering*, 2007: 748-754, v.27.
- Chang, I. et al. "Performance Evaluation of Passive Direct Methanol Fuel Cell With Methanol Vapour Supplied Through a Flow Channel." *Journal of Power Sources*, 2008: 9-15, v.184.

- Chaves, J.A. et al. "Eletrocatalise da Reação de Redução de Oxigénio Sobre Eléttodos de Grafite Modificados com Ftalocianina de Ferro." *Eclética Química*, 2003: 9-20, v.28.
- Chen, C.Y.; Yang, P. "Performance of an Air-Breathing Direct Methanol Fuel Cell." *Journal of Power Sources*, 2003: 37-42, v.123.
- Chen, R.; Zhao, T.S. "A Novel Electrode Architecture for Passive Direct Methanol Fuel Cells." *Electrochemistry Communications*, 2007: 718-724, v.9.
- Cheng, X. et al. "Characterization of Catalysts and Membrane in DMFC Lifetime Testing." *Electrochimica Acta*, 2006: 4620-4624, v. 51.
- Colmati, F.; Paganin, V.A.; Gonzalez, E.R. "Effect of Operational Parameters of Mini-Direct Methanol Fuel Cells Operating at Ambient Temperature." *Journal of Applied Electrochemistry*, 2006: 17-23, v. 36.
- DTI Energy Inc. "Uses of DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) Technology." 2003. <http://www.dtienergy.com/DMFCuses.html> (acedido em 20 de Maio de 2014).
- Falcão, D. "Optimização de Células de Combustível com Membrana Permutadora de Protões." Tese (Doutorado em Engenharia Química e Biológica) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2010.
- Gasteiger, H.A.; Markovic, N.; Ross, P.N. "Electro-Oxidation of Small Organic Molecules on Well-Characterized Pt-Tu Alloys." *Electrochimica Acta*, 1994: 1825-1832, v. 39.
- Ghayor, R.; Shakeri, M.; Sedighi, K.; Farhadi, M. "Experimental and Numerical Investigation on Passive and Active  $\mu$ DMFC." *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010: 9329-9337, v.35.
- Gyenge, E. "PEM Fuel Cells Electrocatalysts and Catalyst Layers - Fundamentals and Applications." Londres: Springer-Verlag, 2008.
- Hashim, N.; Kamarudin, S.K.; Daud, W.R.W. "Design, Fabrication and Testing of a PMMA-Based Passive Single-Cell and a Multi-Cell Stack Micro-DMFC." *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009: 8263-8269, v.34.
- Heinzel, A.; Barragán, V. M. "A Review of the State-of-the-Art of the Methanol Crossover in Direct Methanol Fuel Cells." *Journal of Power Sources*, 1999: 70-74, v.84
- Hirschenhofer, J. H. et al. "Fuel Cell Handbook." 4th ed., Parsons Corporation, 1998.
- Hoogers, G. "Fuel Cell Technology Handbook." Boca Raton: CRC Press, 2003.
- Iwasita, T. "Eletrocatalysis of Methanol Oxidation." *Electrochimica Acta*, 2002: 3663-3674, v.47.

- Iwasita, T. "Methanol and CO electrooxidation" *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications*, 2003: 603-624, v.2
- Iwasita, T. et al. "Methanol Oxidation on PtRu Electrodes. Influence of Surface Structure and PtRu Atom Distribution." *Langmuir*, 2000: 522-529, v.16
- Jung, E.H. et al. "Methanol Crossover Through PtRu/Nafion Composite Membrane for a Direct Methanol Fuel Cell." *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007: 903-907, v.32.
- Karamudin, S.K. et al. "Overview on the Challenges and Developments of Micro-Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)." *Journal of Power Sources*, 2007: 743-754, v. 163.
- Koper, M.T.M.; Herrero, S.C.S. "Fuel Cells Catalysis - A Surface Science Approach." New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2009.
- Kordesch, K.; Simader, G. "Fuel Cells and their Applications." VCH Publishers, 1996.
- Larminie, J. "Fuel Cells." Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons Inc., 2002.
- Larminie, J.; Dicks, A. "Fuel Cell Systems Explained." West Sussex: John Wiley & Sons Inc., 2003.
- Lima, F.H.B.; Ticianelli, E.A. "Oxygen Electrocatalysis on Ultra-Thin Porous Coating Rotating Ring/Disk Electrode in Alkaline Media." *Electrochimica Acta*, 2004: 4091-4099, v.49.
- Lima, F.H.B.; Giz, M.J.; Ticianelli, E.A. "Electrochemical Performance of Disperse Pt-M (M = V, Cr and Co) Nanoparticles for the Oxygen Reduction Electrocatalysis." *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2005: 328-336, v.16.
- Liu, J. G. et al. "Effect of Membrane Thickness on the Performance and Efficiency of Passive Direct Methanol Fuel Cells." *Journal of Power Sources*, 2006: 61-67, v.153.
- Lu, G.Q.; Wang, C.Y. "Electrochemical and Flow Characterization of a Direct Methanol Fuel Cell." *Journal of Power Sources*, 2004: 33-40, v.134.
- Lu, Y.; Reddy, R.G. "Effect of Flow Fields on the Performance of Micro-Direct Methanol Fuel Cells." *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011: 822-829, v.36.
- Morimoto, Y.; Yeager, E.B. "Electrocatalysis of Methanol Oxidation on Pt, PtRu and PtSn electrodes." *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1998: 95-100, v.444.
- Narayanan, S.R. et al. "Proceedings of the Eleventh Annual Battery Conference on Applications and Advances." Long Beach, CA, 1996.

- Neto, A.O.; Linardi, M.; Gonzalez, E.R. "Oxidação Eletroquímica do Metanol Sobre Partículas de PtRu e PtMo Suportadas em Carbono de Alta Área Superficial." *Eclética Química*, 2003: 55-62, v.28.
- Neto, E.H.G. "Hidrogénio Evoluir Sem Poluir: A Era do Hidrogénio, das Energias Renováveis e das Células a Combustível." Curitiba: Fuel Cell Energy, 2005.
- Nguyen, N.T.; Chan, S.H. "Micromachined Polymer Electrolyte Membrane and Direct Methanol Fuel Cells - a Review." *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2000: R1-R12, v.16.
- O'Hayre, R. et al. "Fuel Cell Fundamentals." Nova Iorque: John Wiley & Sons Inc., 2006.
- Olah, G. A.; Goeppert, A.; Prakash, G.K.S. "The Methanol Economy." Weinheim: Verlag GmbH & Co, 2006.
- Oliveira, V. "Transport Phenomena in Direct Methanol Fuel Cells: Modelling and Experimental Studies." Tese (Doutorado em Engenharia Química e Biológica) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2009.
- Pan, Y.H. "Advanced Air-Breathing Direct Methanol Fuel Cells for Portable Applications." *Journal of Power Sources*, 2006: 282-289, v.161.
- Piela, P.; Zelenay, P. "Researchers Redefine the DMFC Roadmap." *The Fuel Cells Review*, 2004: 17-23, v.1.
- Quick, C. et al. "Characterization of Water Transport in Gas Diffusion Media." *Journal of Power Sources*, 2009: 110-120, v.190.
- Ralph, T. R. et al. "Low Cost Electrodes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells." *Journal of The Electrochemical Society*, 1997: 3845-3857, v.144.
- Rashidi, R. et al. "Performance Evaluation of Direct Methanol Fuel Cells for Portable Applications." *Journal of Power Sources*, 2009: 509-516, v. 187.
- Rikukawa, M.; Sanui, K. "Proton-Conducting Polymer Electrolyte Membranes Based on Hydrocarbon Polymers." *Progress in Polymer Science*, 2000: 1463-1502, v.25.
- Sarma, L.S. et al. "Investigations of Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) Fading Mechanisms." *Journal of Power Sources*, 2007: 358-365, v.167.
- Schultz, T.; Zhou, S.; Sundmacher, K. "Current status of and recent developments in direct methanol fuel cell." Weinheim, Fed. Rep. of Germany: Chemical Engineering & Technology, 2001.
- Science Applications International Corporation (SAIC). "Fuel Cell Handbook." Morgantown, West Virginia: U.S. Department of Energy, 2000.

- Sharaf, O.Z.; Orhan, M.F. "An Overview of Fuel Cell Technology: Fundamentals and Applications." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014: 810-853, v.32.
- Shukla, A.K. et al. "Methanol Electrooxidation on Carbon-Supported Pt-WO<sub>3</sub>-X Electrodes in Sulfuric-Acid Electrolyte." *Journal of Applied Electrochemistry*, 1995: 528-532, v.25.
- Steidel, P.S. "Estudo Teórico e Experimental de Célula-Combustível Tipo PEM e Perspetivas de Aplicação em Sistemas de Geração Distribuída." Tese (Pós-Graduação em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- Sun, L. et al. "A Self-Pumping and Self-Breathing Micro Direct Methanol Fuel Cell With Polymer Bipolar Plates." *Journal of Power Sources*, 2011: 7533-7540, v.196.
- Ticianelli, E.A. "Eletrodos de Difusão de Gás." Instituto de Química de São Carlos/Universidade de São Paulo: Livre-Docência, 1992.
- Wang, Z.B. et al. "Investigation of the Performance Decay of Anodic PtRu Catalyst with Working Time of Direct Methanol Fuel Cells." *Journal Power Sources*, 2008: 93-100, v.191.
- Wendt, H.; Gotz, M.; Linardi, M. "Tecnologia de Células a Combustível." *Química Nova*, 2000: 538-546, v.23.
- Wu, Q. X.; Zhao, T.S; Yang, W.W. "Effect of the Catode Gas Diffusion Layer on the Water Transport Behavior and the Performance of Passive Direct Methanol Fuel Cells Operating With Neat Methanol." *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2011: 1132-1143, v.54.
- Yeager, E.B. "Dioxygen Electrocatalysis - Mechanisms in Relation to Catalyst Structure." *Journal of Molecular Catalysis*, 1986: 5-25, v.38.
- Zhang, B. et al. "Development and Performance Analysis of a Metallic Micro-Direct Methanol Fuel Cell for High-Performance Applications." *Journal of Power Sources*, 2010: 7338-7348, v.195.
- Zhang, Q. et al. "Design, Optimization and Microfabrication of a Micro-Direct Methanol Fuel Cell with Microblocks in Anode Structure." *Sensors and Actuators A: Physical*, 2009: 247-254, v.154.

## Apêndice A Resultados Para o Efeito da Concentração de Metanol

Tabela A.1 - Resultados do potencial da célula obtidos no estudo do efeito da concentração de metanol.

Corrente Específica (mA/cm <sup>2</sup> )	Potencial da célula (V)		
	1 M	2 M	3 M
0,00	0,426	0,408	0,425
1,96	0,258	0,250	0,251
3,92	0,191	0,179	0,172
5,88	0,144	0,125	0,110
7,84	0,101	0,096	0,075
9,80	0,076	-	-

Tabela A.2 - Resultados da potência específica obtidos no estudo do efeito da concentração de metanol.

Corrente Específica (mA/cm <sup>2</sup> )	Potência Específica (mW/cm <sup>2</sup> )		
	1 M	2 M	3 M
0,00	0,000	0,000	0,000
1,96	0,505	0,490	0,491
3,92	0,749	0,702	0,673
5,88	0,844	0,732	0,644
7,84	0,792	0,753	0,584
9,80	0,745	-	-

## Apêndice B Resultados Para o Efeito da Carga de Catalisador do Cátodo

Tabela B.1 - Resultados do potencial da célula obtidos no estudo do efeito da carga de catalisador do cátodo.

Corrente Específica (mA/cm <sup>2</sup> )	Potencial da célula (V)	
	CN	CI
0,00	0,547	0,426
1,96	0,480	0,258
3,92	0,448	0,191
5,88	0,425	0,144
7,84	0,405	0,101
9,80	0,386	0,076
14,71	0,345	-
19,61	0,307	-
24,51	0,274	-
29,41	0,250	-
34,31	0,233	-
39,22	0,205	-
44,12	0,173	-
49,02	0,137	-
53,92	0,091	-

Tabela B.2 - Resultados da potência específica obtidos no estudo do efeito da carga de catalisador do cátodo.

Corrente Específica (mA/cm <sup>2</sup> )	Potência Específica (mW/cm <sup>2</sup> )	
	CN	CI
0,00	0,000	0,000
1,96	0,940	0,505
3,92	1,755	0,749
5,88	2,500	0,844
7,84	3,176	0,792
9,80	3,784	0,745
14,71	5,074	-
19,61	6,010	-
24,51	6,716	-
29,41	7,353	-
34,31	7,995	-
39,22	8,039	-
44,12	7,610	-
49,02	6,691	-
53,92	4,907	-

## Apêndice C Resultados Para o Efeito da Carga de Catalisador do Ânodo

Tabela C.1 - Resultados do potencial da célula obtidos no estudo do efeito da carga de catalisador do ânodo.

Corrente Específica (mA/cm <sup>2</sup> )	Potencial da célula (V)	
	CI	CN
0,00	0,394	0,426
1,96	0,173	0,258
3,92	0,095	0,191
5,88	-	0,144
7,84	-	0,101
9,80	-	0,076

Tabela C.2 - Resultados da potência específica obtidos no estudo do efeito da carga de catalisador do ânodo.

Corrente Específica (mA/cm <sup>2</sup> )	Potência Específica (mW/cm <sup>2</sup> )	
	CI	CN
0,00	0,000	0,000
1,96	0,339	0,505
3,92	0,371	0,749
5,88	-	0,844
7,84	-	0,792
9,80	-	0,745

## Apêndice D Resultados Para o Efeito da Espessura da Camada de Difusão do Ânodo

Tabela D.1 - Resultados do potencial da célula obtidos no estudo do efeito da espessura da camada de difusão do ânodo.

Corrente Específica (mA/cm <sup>2</sup> )	Potencial da célula (V)			
	CC	CC + espesso	CP	CP + fino
0,00	0,547	0,543	0,501	0,432
1,96	0,480	0,471	0,425	0,276
3,92	0,448	0,442	0,345	0,099
5,88	0,425	0,418	0,255	-
7,84	0,405	0,398	0,158	-
9,80	0,386	0,380	0,099	-
14,71	0,345	0,339	-	-
19,61	0,307	0,303	-	-
24,51	0,274	0,268	-	-
29,41	0,250	0,237	-	-
34,31	0,233	0,212	-	-
39,22	0,205	0,180	-	-
44,12	0,173	0,146	-	-
49,02	0,137	0,119	-	-
53,92	0,091	0,103	-	-

Tabela D.2 - Resultados da potência específica obtidos no estudo do efeito da espessura da camada de difusão do ânodo.

Corrente Específica (mA/cm <sup>2</sup> )	Potência Específica (mW/cm <sup>2</sup> )			
	CC	CC + espesso	CP	CP + fino
0,00	0,000	0,000	0,000	0,000
1,96	0,940	0,923	0,833	0,540
3,92	1,755	1,731	1,353	0,388
5,88	2,500	2,459	1,497	-
7,84	3,176	3,122	1,235	-
9,80	3,784	3,721	0,971	-
14,71	5,074	4,985	-	-
19,61	6,010	5,931	-	-
24,51	6,716	6,556	-	-
29,41	7,353	6,971	-	-
34,31	7,995	7,275	-	-
39,22	8,039	7,059	-	-
44,12	7,610	6,441	-	-
49,02	6,691	5,833	-	-
53,92	4,907	5,554	-	-

## Apêndice E Resultados Para o Efeito da Camada de Difusão do Ânodo

Tabela E.1 - Resultados do potencial da célula obtidos no estudo do efeito da camada de difusão do ânodo.

Corrente Específica (mA/cm <sup>2</sup> )	Potencial da célula (V)		
	CC	CP	CC + MPL
0,00	0,547	0,501	0,560
1,96	0,480	0,425	0,479
3,92	0,448	0,345	0,451
5,88	0,425	0,255	0,429
7,84	0,405	0,158	0,408
9,80	0,386	0,099	0,387
14,71	0,345	-	0,343
19,61	0,307	-	0,298
24,51	0,274	-	0,252
29,41	0,250	-	0,206
34,31	0,233	-	0,161
39,22	0,205	-	0,110
44,12	0,173	-	0,081
49,02	0,137	-	-
53,92	0,091	-	-

Tabela E.2 - Resultados da potência específica obtidos no estudo do efeito da camada de difusão do ânodo.

Corrente Específica (mA/cm <sup>2</sup> )	Potência Específica (mW/cm <sup>2</sup> )		
	CC	CP	CC + MPL
0,00	0,000	0,000	0,000
1,96	0,940	0,833	0,938
3,92	1,755	1,353	1,767
5,88	2,500	1,497	2,521
7,84	3,176	1,235	3,200
9,80	3,784	0,971	3,794
14,71	5,074	-	5,037
19,61	6,010	-	5,833
24,51	6,716	-	6,164
29,41	7,353	-	6,044
34,31	7,995	-	5,525
39,22	8,039	-	4,294
44,12	7,610	-	3,551
49,02	6,691	-	-
53,92	4,907	-	-

## Apêndice F Resultados Para o Efeito da Espessura da Membrana

Tabela F.1 - Resultados do potencial da célula obtidos no estudo do efeito da espessura da membrana.

Corrente Específica (mA/cm <sup>2</sup> )	Potencial da célula (V)			
	Nafion® 212 1 M	Nafion® 212 2 M	Nafion® 115 1 M	Nafion® 115 2 M
0,00	0,394	0,396	0,4575	0,444
1,96	0,173	0,155	0,2445	0,268
3,92	0,095	0,077	0,139	0,193
5,88	-	-	0,081	0,134
7,84	-	-	-	0,096

Tabela F.2 - Resultados da potência específica obtidos no estudo do efeito da espessura da membrana.

Corrente Específica (mA/cm <sup>2</sup> )	Potência Específica (mW/cm <sup>2</sup> )			
	Nafion® 212 1 M	Nafion® 212 2 M	Nafion® 115 1 M	Nafion® 115 2 M
0,00	0,000	0,000	0,000	0,000
1,96	0,339	0,303	0,479	0,525
3,92	0,371	0,302	0,545	0,755
5,88	-	-	0,476	0,788
7,84	-	-	-	0,749