Mestrado Integrado em Engenharia Química

## Desempenho de Células de Combustível com alimentação passiva de álcoois: estudos experimentais

## Tese de Mestrado

de

Bárbara Marcela Gomes da Silva

Desenvolvida, em ambiente académico, no âmbito da unidade curricular de Dissertação

Orientadora: Prof. Alexandra Maria Pinheiro da Silva Ferreira Rodrigues Pinto

Co- Orientadora: Doutora Vânia Sofia Brochado de Oliveira

U. PORTO FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA UNIVERSIDADE DO PORTO

Departamento de Engenharia Química

Julho de 2015

## Agradecimentos

A todos que me apoiaram e me ajudaram ao longo de toda a minha vida académica, tornando possível a realização desta dissertação.

À orientadora Professora Doutora Alexandra Pinto e à co-orientadora Doutora Vânia Oliveira pela disponibilidade, orientação e ensinamentos que me passaram e pelo esclarecimento de todas as dúvidas que foram surgindo.

À minha colega de trabalho diário e amiga Inês Carviçais pela companhia, disponibilidade e interajuda.

Aos meus pais pelo carinho e apoio incondicional ao longo deste trabalho e pelo esforço realizado para me permitir alcançar o objetivo. Sem eles nada disto era possível.

À minha irmã pela paciência e amabilidade de ler todo o trabalho, dar-me a sua opinião e contribuir com ideias e correções que só o enriqueceram e também por cada palavra de incentivo.

Por último, agradeço a todos os meus amigos, em especial à Cátia Costa pela paciência, apoio e amizade.

## Resumo

Devido ao consumo excessivo de energia por parte do ser humano torna-se essencial o desenvolvimento de novas tecnologias por forma a combater a crise energética que se tem verificado na atualidade. Assim, as células de combustível surgem como uma tecnologia bastante promissora para a produção de energia elétrica com elevada eficiência e baixo impacto ambiental.

Dos diversos tipos de células de combustível existentes, esta dissertação irá recair nas células de combustível com alimentação direta e passiva de álcoois (DAFC), que são candidatas promissoras para a produção de energia para aplicações portáteis. Sendo assim, o principal objetivo desta tese é o estudo do efeito das condições operatórias (concentração de metanol e alimentação com mistura de metanol e etanol) e dos parâmetros configuracionais (espessura e material das camadas difusivas, carga e material utilizado como catalisador, material das placas coletores e adição de redes metálicas do lado do ânodo) no desempenho de uma DAFC passiva com vista a otimização da mesma.

Para isto, foram efetuados diversos ensaios experimentais numa célula com uma área ativa de 10,2 cm<sup>2</sup>, que se encontrava ligada a uma estação de teste e a um sistema de aquisição de dados, que permitiu a determinação das curvas de polarização e de potência.

Os resultados obtidos nesta tese permitiram concluir que o desempenho da DAFC passiva melhora com o aumento da concentração de metanol, com camadas de difusão mais espessas em ambos os lados e com a utilização de papel de carbono como camada de difusão no ânodo. O uso de placas coletoras de cobre com banho de ouro conduz à obtenção de maiores potências comparativamente às de aço inoxidável. No que se refere à adição de uma rede metálica entre a placa coletora e a camada de difusão do ânodo, o seu uso é vantajoso se as redes não forem demasiado fechadas. Aquando da adição de etanol à alimentação da DAFC, verifica-se que o desempenho desta diminui com o aumento da proporção de etanol quando se utiliza um catalisador bimetálico de Pt/Ru e aumenta quando o catalisador é Pt/Sn.

O melhor desempenho foi atingido para uma concentração de metanol de 3M, utilizando o catalisador bimetálico de Pt/Ru, sendo o valor máximo de potência específica de 5,106 mW/cm<sup>2</sup>.

Os resultados obtidos nesta tese são de relevância e utilidade significativas para a configuração de novas DAFC, com vista ao aumento da sua eficiência e redução do custo.

## Palavras-Chave: Célula de Combustível de Álcool Direto, Atravessamento do Álcool, Configuração da Célula, Potência Específica da Célula, Concentração de Álcool, Misturas de Álcoois.

## Abstract

Due to the excessive energy consumption by the human civilization, the development of new technologies to fight the current energy crisis becomes imperative. Thus, fuel cells appeared as a promising technology for production electric energy for portable with high efficiency and low environmental impact.

Among the different fuel cell types this dissertation will be focused on the direct alcohol fuel cells (DAFC), which are a promise power solution for portable applications. Therefore, the main goal of this thesis is to study the effect of the operating conditions (methanol concentration and different combinations of methanol and ethanol as fuel) as well as of the design parameters (diffusion layer thickness and material, catalyst load and material, collector plates material and metallic mesh on the anode side) on the passive DAFC towards its optimization.

To achieve that, several experimental studies were performed in a cell with a 10,2 cm<sup>2</sup> of active area that was connected to a test station and a data acquisition system, which allowed the determination of polarization and power curves.

From the results reported in this work, can be concluded that the passive DAFC performance improves not only with the methanol concentration, but also with the thickness of the diffusion layer in both sides of the cell. Moreover, the utilization of carbon paper as diffusion layer on the anode side also enhances the DAFC performance. A higher power is obtained when collector plates made of gold plated copper are used instead of the stainless steel ones. The addiction of a metallic mesh between the collector plate and the diffusion layer on the anode is only advantageous if the meshes are not too closed. Regarding the addiction of ethanol to the fuel, it is possible to verify a decrease in performance when a Pt/Ru bimetallic catalyst is used. On the other hand, the performance increases with ethanol content when a Pt/Sn catalyst is used.

The best performance was achieved with a methanol concentration of 3M, using a Pt/Ru bimetallic catalyst. At these conditions, it was achieved a maximum power density of  $5,106 \text{ mW/cm}^2$ .

The results reported in this thesis are relevant and have significant utility for the design of more efficient DAFC and with lower costs.

**Keywords:** Direct Alcohol Fuel Cell, Alcohol Crossover, Cell Configuration, Power Density, Alcohol Concentration, Mixtures of Alcohols.

# Declaração

Declaro, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Porto, 30 de julho de 2015

(Bárbara Marcela Gomes da Silva)

# Índice

1	Intr	odução	1
	1.1	Enquadramento do tema e Objetivos do projeto	1
	1.2	Organização da Tese	2
2	Célu	ulas de Combustível	3
	2.1	As células de combustível	3
	2.2	Breve história das células de combustível	3
	2.3	Tipos de células de combustível	4
	2.3.	1 Células de combustível de ácido fosfórico	5
	2.3.2	2 Células de combustível de membrana de permuta protónica	6
	2.3.3	3 Células de combustível alcalinas	6
	2.3.4	4 Células de combustível de carbonato fundido	6
	2.3.	5 Células de combustível de óxido sólido	7
	2.3.0	6 Células de combustível microbianas	7
	2.3.7	7 Células de combustível reversíveis	7
	2.4	Vantagens e desvantagens	8
3 Células de combustível com alimentação direta de álcoois (DAFC)			9
3.1 DAFC com alimentação passiva		DAFC com alimentação passiva	9
	3.2	Princípio de funcionamento1	0
	3.3	Constituintes de uma DAFC 1	2
	3.4	Termodinâmica das DAFC1	3
	3.5	Tipos de combustíveis1	4
	3.5. <sup>-</sup>	1 Células de Combustível de Metanol Direto (DMFC)1	4
	3.	.5.1.1 Eletroquímica das DMFCs1	4
	3.	.5.1.2 Estado de Arte 1	6
	3.5.2	2 Células de Combustível de Etanol Direto (DEFC) - Eletroquímica e Estado de Arte 1	8
	3.5.3	3 Metanol vs Etanol 2	0
	3.6	Vantagens das DAFC 2	1

	3.7	Aplicações	21	
	3.8	Sumário	22	
4	Dese	crição Técnica	23	
	4.1	Design da célula	23	
	4.1.1	1 Membrana de Nafion	24	
	4.1.2	2 Camada de difusão e catalítica	24	
	4.1.3	Placas coletoras	25	
	4.1.4	4 Placas isolantes de borracha	26	
	4.1.5	5 Placas terminais	26	
	4.2	Estação de teste e software	26	
	4.3	Procedimento experimental	27	
5	Resu	ultados e Discussão	29	
	5.1	Efeito do material das placas coletoras	29	
	5.2	Efeito da concentração do metanol	31	
	5.3	Efeito da carga de catalisador no cátodo	32	
	5.4	Efeito da espessura da camada de difusão do cátodo	35	
	5.5	Efeito do metal utilizado como catalisador no ânodo	36	
	5.6	Efeito do material da camada de difusão do ânodo	37	
	5.7	Efeito da espessura da camada de difusão do ânodo	39	
	5.8	Efeito da adição de redes metálicas à estrutura de célula (ânodo)	40	
	5.9	Efeito da adição de etanol como combustível da DAFC	42	
6	Con	clusões e Sugestões para trabalhos futuros	46	
7	Refe	erências	48	
Aj	pêndice	e A: Efeito do material das placas coletoras	51	
Aj	pêndice	<b>e B:</b> Efeito da concentração do metanol	53	
Aj	pêndice	e C: Efeito da carga de catalisador no cátodo	56	
A	pêndice	<b>e D:</b> Efeito da espessura da camada de difusão do cátodo	63	
A	Apêndice E: Efeito do metal utilizado como catalisador no ânodo			
Aj	pêndice	e F: Efeito do material da camada de difusão no ânodo	70	

Apêndice G: Efeito da espessura da camada de difusão no ânodo	73
Apêndice H: Efeito da adição de redes metálicas à estrutura da célula (lado ânodo)	78
Apêndice I: Efeito da adição de etanol como combustível da DAFC	84

# Índice de Figuras

Figura 1. Diagrama de uma célula de combustível (adaptado de Pereira, 2013)
Figura 2. Princípios básicos e reações ocorridas em cada tipo de célula (Barros, 2014)5
Figura 3. Design de uma DAFC passiva à esquerda e de uma DAFC ativa à direita
Figura 4. Esquema do princípio de funcionamento de uma DMFC (Pereira, 2013)
Figura 5. Curva de polarização ideal e o efeito das diversas perdas (adaptada de Pereira, 2013) 11
Figura 6. Representação da MEA de uma DAFC12
Figura 7. Exemplos de aplicações de DAFC 22
Figura 8. Esquema de uma DAFC passiva (Pereira et al., 2014)23
Figura 9. DAFC passiva23
Figura 10. Membrana de Nafion 11724
Figura 11. Camada de difusão: Papel de carbono à esquerda; Tecido de carbono à direita24
Figura 12. Placas coletoras (Cobre com banho de ouro)25
Figura 13. Placas isolantes (borracha)
Figura 14. Placas terminais (acrílico): lado do cátodo à esquerda e do ânodo à direita
Figura 15. Estação de teste (à esquerda) e software (à direita) usados nos diferentes ensaios experimentais realizados
Figura 16. Influência do material das placas coletoras na a) tensão e na b) potência específica da célula alimentada a metanol
Figura 17. Membrana de Nafion à esquerda e elétrodo do lado do ânodo à direita após a realização de ensaios com a placa de cobre/ouro
Figura 18. Influência da concentração de metanol na a) tensão e na b) potência específica da célula alimentada a metanol
Figura 19. Membrana com os elétrodos incorporados (Cátodo: C4; Ânodo: A1)
Figura 20. Influência da carga de catalisador numa camada com 400 µm de espessura na a) tensão e na b) potência específica da célula alimentada a metanol
Figura 21. Influência da carga de catalisador numa camada com 270 μm de espessura na a) tensão e na b) potência específica da célula alimentada a metanol
Figura 22. Influência da espessura da camada de difusão do cátodo na a) tensão e na b) potência específica da célula alimentada a metanol
Figura 23. Influência do metal utilizado como catalisador no ânodo na a) tensão e na b) potência específica da célula alimentada a metanol

Figura 24. Influência do material da camada de difusão no ânodo na a) tensão e na b) potência específica da célula. Alimentada a metanol
Figura 25. Influência da espessura do tecido de carbono como camada de difusão no ânodo na a) tensão e na b) potência específica da célula alimentada a metanol
Figura 26. Influência da espessura do papel de carbono como camada de difusão no ânodo na a) tensão e na b) potência específica da célula alimentada a metanol
Figura 27. Redes metálicas adicionadas à DAFC: rede tipo 1 à esquerda e rede tipo 2 à direita 41
Figura 28. Influência da adição de redes metálicas ao ânodo na a) tensão e na b) potência específica da célula alimentada a metanol
Figura 29. Influência da adição de etanol como combustível da DAFC para o catalisador de Pt/Ru na a) tensão e na b) potência específica da célula alimentada a metanol e a etanol
Figura 30. Influência da adição de etanol como combustível da DAFC para o catalisador de Pt/Sn na a) tensão e na b) potência específica da célula alimentada a metanol e etanol
Figura 31. Comparação da potência específica máxima entre o catalisador de Pt/Ru e de Pt/Sn para uma DAFC operando com soluções de diferentes proporções de metanol 2 M / etanol 2 M e de metanol 3 M / etanol 3 M

# Índice de Tabelas

Tabela 1. Características dos diferentes tipos de células de combustível.       5
Tabela 2.Dados termodinâmicos das reações das células de combustível tipo PEM
Tabela 3. Especificações dos diferentes elétrodos testados.       25
Tabela 4. Volumes a pipetar de metanol para preparar as soluções de diferentes concentrações 28
Tabela 5. Volumes a pipetar de etanol para preparar as soluções de diferentes concentrações 28
Tabela A. 1. Resultados obtidos para os ensaios realizados com as placas coletores de cobre e ouro para a DAFC com uma concentração de metanol de 1 M a 23,0 °C51
Tabela A. 2. Resultados obtidos para os ensaios realizados com as placas coletores de cobre e ouro para a DAFC com uma concentração de metanol de 3 M a 23,0 °C51
Tabela A. 3. Resultados obtidos para os ensaios realizados com as placas coletores de aço inoxidável para a DAFC com uma concentração de metanol de 1 M a 22,0 °C
Tabela A. 4. Resultados obtidos para os ensaios realizados com as placas coletores de aço inoxidável para a DAFC com uma concentração de metanol de 3 M a 22,0 °C
Tabela B. 1. Resultados obtidos para os ensaios realizados para a DAFC com uma concentração de metanol de 1 M a 22,0 °C
Tabela B. 2. Resultados obtidos para os ensaios realizados para a DAFC com uma concentração de metanol de 2 M a 22,0 °C
Tabela B. 3. Resultados obtidos para os ensaios realizados para a DAFC com uma concentração de metanol de 3 M a 20,0 °C
Tabela B. 4. Resultados obtidos para os ensaios realizados para a DAFC com uma concentração de metanol de 5 M a 22,0 °C
Tabela C. 1. Resultados obtidos para os ensaios realizados com o catalisador 1,0 mg/cm² Pt para a DAFC com uma concentração de metanol de 1 M a 22,0 °C
Tabela C. 2. Resultados obtidos para os ensaios realizados com o catalisador 1,0 mg/cm² Pt para a DAFC com uma concentração de metanol de 2 M a 21,5 °C56
Tabela C. 3. Resultados obtidos para os ensaios realizados com o catalisador 1,0 mg/cm² Pt para a DAFC com uma concentração de metanol de 3 M a 22,0 °C57
Tabela C. 4. Resultados obtidos para os ensaios realizados com o catalisador 0,5 mg/cm² Pt para a DAFC com uma concentração de metanol de 1 M a 22,0 °C57
Tabela C. 5. Resultados obtidos para os ensaios realizados com o catalisador 0,5 mg/cm <sup>2</sup> Pt para a DAFC com uma concentração de metanol de 2 M a 25,0 °C58

Tabela C. 6. Resultados obtidos para os ensaios realizados com o catalisador 0,5 mg/cm <sup>2</sup> Pt para a DAFC com uma concentração de metanol de 3 M a 20,0 °C
Tabela C. 7. Resultados obtidos para os ensaios realizados com o catalisador 1,3 mg/cm <sup>2</sup> Pt para a DAFC com uma concentração de metanol de 1 M a 23,0 °C
Tabela C. 8. Resultados obtidos para os ensaios realizados com o catalisador 1,3 mg/cm <sup>2</sup> Pt para a DAFC com uma concentração de metanol de 2 M a 24,0 °C
Tabela C. 9. Resultados obtidos para os ensaios realizados com o catalisador 1,3 mg/cm <sup>2</sup> Pt para a DAFC com uma concentração de metanol de 3 M a 24,5 °C60
Tabela C. 10. Resultados obtidos para os ensaios realizados com o catalisador 0,5 mg/cm <sup>2</sup> Pt para a DAFC com uma concentração de metanol de 1 M a 22,5 °C61
Tabela C. 11. Resultados obtidos para os ensaios realizados com o catalisador 0,5 mg/cm <sup>2</sup> Pt para a DAFC com uma concentração de metanol de 2 M a 22,0 °C61
Tabela C. 12. Resultados obtidos para os ensaios realizados com o catalisador 0,5 mg/cm <sup>2</sup> Pt para a DAFC com uma concentração de metanol de 3 M a 22,0 °C62
Tabela D. 1. Resultados obtidos para os ensaios realizados com uma camada de difusão de 400 µm para a DAFC com uma concentração de metanol de 1 M a 22,0 °C63
Tabela D. 2. Resultados obtidos para os ensaios realizados com uma camada de difusão de 400 μm para a DAFC com uma concentração de metanol de 2 M a 25,0 °C63
Tabela D. 3. Resultados obtidos para os ensaios realizados com uma camada de difusão de 400 μm para a DAFC com uma concentração de metanol de 3 M a 20,0 °C64
Tabela D. 4. Resultados obtidos para os ensaios realizados com uma camada de difusão de 270 μm para a DAFC com uma concentração de metanol de 1 M a 22,5 °C64
Tabela D. 5. Resultados obtidos para os ensaios realizados com uma camada de difusão de 270 μm para a DAFC com uma concentração de metanol de 2 M a 22,0 °C65
Tabela D. 6. Resultados obtidos para os ensaios realizados com uma camada de difusão de 270 μm para a DAFC com uma concentração de metanol de 3 M a 22,0 °C65
Tabela E. 1. Resultados obtidos para os ensaios realizados com uma camada de catalisador de 3,0mg/cm² Pt/Ru no ânodo para a DAFC com uma concentração de metanol de 1 M a 22,0 °C 67
Tabela E. 2. Resultados obtidos para os ensaios realizados com uma camada de catalisador de 3,0mg/cm² Pt/Ru no ânodo para a DAFC com uma concentração de metanol de 2 M a 25,0 °C 67
Tabela E. 3. Resultados obtidos para os ensaios realizados com uma camada de catalisador de 3,0mg/cm² Pt/Ru no ânodo para a DAFC com uma concentração de metanol de 3 M a 20,0 °C 68
Tabela E. 4. Resultados obtidos para os ensaios realizados com uma camada de catalisador de 3,0mg/cm <sup>2</sup> Pt/Sn no ânodo para a DAFC com uma concentração de metanol de 1 M a 23,0 °C 68

Tabela E. 5. Resultados obtidos para os ensaios realizados com uma camada de catalisador de 3,0mg/cm² Pt/Sn no ânodo para a DAFC com uma concentração de metanol de 2 M a 23,0 °C 69
Tabela E. 6. Resultados obtidos para os ensaios realizados com uma camada de catalisador de 3,0mg/cm² Pt/Sn no ânodo para a DAFC com uma concentração de metanol de 3 M a 24,0 °C 69
Tabela F. 1. Resultados obtidos para os ensaios realizados com tecido de carbono na camada de difusão do ânodo para a DAFC com uma concentração de metanol de 1 M a 24,0 °C70
Tabela F. 2. Resultados obtidos para os ensaios realizados com tecido de carbono na camada de difusão do ânodo para a DAFC com uma concentração de metanol de 2 M a 24,0 °C
Tabela F. 3. Resultados obtidos para os ensaios realizados com tecido de carbono na camada de difusão do ânodo para a DAFC com uma concentração de metanol de 3 M a 24,0 °C70
Tabela F. 4. Resultados obtidos para os ensaios realizados com papel de carbono na camada de difusão do ânodo para a DAFC com uma concentração de metanol de 1 M a 23,0 °C71
Tabela F. 5. Resultados obtidos para os ensaios realizados com papel de carbono na camada de difusão do ânodo para a DAFC com uma concentração de metanol de 2 M a 23,0 °C71
Tabela F. 6. Resultados obtidos para os ensaios realizados com papel de carbono na camada de difusão do ânodo para a DAFC com uma concentração de metanol de 3 M a 24,0 °C72
Tabela G. 1. Resultados obtidos para os ensaios realizados com tecido de carbono com 400 μm de espessura como camada de difusão do ânodo para a DAFC com uma concentração de metanol de 1 M a 24,0 °C
Tabela G. 2. Resultados obtidos para os ensaios realizados com tecido de carbono com 400 μm de espessura como camada de difusão do ânodo para a DAFC com uma concentração de metanol de 2 M a 24,0 °C
Tabela G. 3. Resultados obtidos para os ensaios realizados com tecido de carbono com 400 μm de espessura como camada de difusão do ânodo para a DAFC com uma concentração de metanol de 3 M a 24,0 °C
Tabela G. 4. Resultados obtidos para os ensaios realizados com tecido de carbono com 425 μm de espessura como camada de difusão do ânodo para a DAFC com uma concentração de metanol de 1 M a 22,0 °C74
Tabela G. 5. Resultados obtidos para os ensaios realizados com tecido de carbono com 425 μm de espessura como camada de difusão do ânodo para a DAFC com uma concentração de metanol de 2 M a 22,0 °C74
Tabela G. 6. Resultados obtidos para os ensaios realizados com tecido de carbono com 425 μm de espessura como camada de difusão do ânodo para a DAFC com uma concentração de metanol de 3 M a 21,0 °C

Tabela G. 7. Resultados obtidos para os ensaios realizados com papel de carbono com 190 µm de
espessura como camada de difusão do anodo para a DAFC com uma concentração de metanol de 1 M a
23,0 C
Tabela G. 8. Resultados obtidos para os ensaios realizados com papel de carbono com 190 $\mu$ m de
espessura como camada de difusão do ânodo para a DAFC com uma concentração de metanol de 2 M a
23,0 °C
Tabela G. 9. Resultados obtidos para os ensaios realizados com papel de carbono com 190 $\mu$ m de
espessura como camada de difusão do ânodo para a DAFC com uma concentração de metanol de 3 M a
24,0 °C
Tabela G. 10. Resultados obtidos para os ensaios realizados com papel de carbono com 110 $\mu$ m de
espessura como camada de difusão do ânodo para a DAFC com uma concentração de metanol de 1 M a
26,0 °C
Tabela G. 11. Resultados obtidos para os ensaios realizados com papel de carbono com 110 $\mu$ m de
espessura como camada de difusão do ânodo para a DAFC com uma concentração de metanol de 2 M a
26,0 °C
Tabela G. 12. Resultados obtidos para os ensaios realizados com papel de carbono com 110 µm de
espessura como camada de difusão do ânodo para a DAFC com uma concentração de metanol de 3 M a
26,0 °C
Tabela H_1_Resultados obtidos para os ensaios realizados sem a adição de redes metálicas à célula
para a DAFC com uma concentração de metanol de 1 M a 22.0 °C.
Tabela H. Z. Resultados obtidos para os ensaios realizados sem a adição de redes metalicas a celula
para a DAFC com uma concentração de metanol de 2 M a 22,0 °C
Tabela H. 3. Resultados obtidos para os ensaios realizados sem a adição de redes metálicas à célula
para a DAFC com uma concentração de metanol de 3 M a 20,0 °C
Tabela H. 4. Resultados obtidos para os ensaios realizados com a adição de redes metálicas tipo 1 à
célula para a DAFC com uma concentração de metanol de 1 M a 22,5 °C80
Tabela H. 5. Resultados obtidos para os ensaios realizados com a adição de redes metálicas tipo 1 à
célula para a DAFC com uma concentração de metanol de 2 M a 25,0 °C 80
Tabela H. 6. Resultados obtidos para os ensaios realizados com a adição de redes metálicas tipo 1 à
célula para a DAFC com uma concentração de metanol de 3 M a 20,0 °C
Tabela H. 7. Resultados obtidos para os ensaios realizados com a adição de redes metálicas tipo 2 à
célula para a DAFC com uma concentração de metanol de 1 M a 24,0 °C
Tabela H. 8. Resultados obtidos para os ensaios realizados com a adição de redes metálicas tipo 2 à
célula para a DAFC com uma concentração de metanol de 2 M a 24,0 °C
Tabela H. 9. Resultados obtidos para os ensaios realizados com a adição de redes metálicas tipo 2 à
célula para a DAFC com uma concentração de metanol de 3 M a 24.5 °C

Tabela I. 1. Resultados obtidos para os ensaios realizados para a DAFC com uma razão de 2 M de metanol e 2 M de etanol de 100:0 a 24,0 °C
Tabela I. 2. Resultados obtidos para os ensaios realizados para a DAFC com uma razão de 2 M de metanol e 2 M de etanol de 90:10 a 26,0 °C
Tabela I. 3. Resultados obtidos para os ensaios realizados para a DAFC com uma razão de 2 M de metanol e 2 M de etanol de 75:25 a 26,0 °C
Tabela I. 4. Resultados obtidos para os ensaios realizados para a DAFC com uma razão de 2 M de metanol e 2 M de etanol de 50:50 a 27,0 °C
Tabela I. 5. Resultados obtidos para os ensaios realizados para a DAFC com uma razão de 2 M de metanol e 2 M de etanol de 25:75 a 27,0 °C
Tabela I. 6. Resultados obtidos para os ensaios realizados para a DAFC com uma razão de 3 M de metanol e 3 M de etanol de 100:0 a 24,5 °C
Tabela I. 7. Resultados obtidos para os ensaios realizados para a DAFC com uma razão de 3 M de metanol e 3 M de etanol de 90:10 a 28,0 °C
Tabela I. 8. Resultados obtidos para os ensaios realizados para a DAFC com uma razão de 3 M de metanol e 3 M de etanol de 75:25 a 27,0 °C
Tabela I. 9. Resultados obtidos para os ensaios realizados para a DAFC com uma razão de 3 M de metanol e 3 M de etanol de 50:50 a 27,0 °C
Tabela I. 10. Resultados obtidos para os ensaios realizados para a DAFC com uma razão de 3 M de metanol e 3 M de etanol de 25:75 a 28,0 °C
Tabela I. 11. Resultados obtidos para os ensaios realizados para a DAFC com uma razão de 2 M de metanol e 2 M de etanol de 100:0 a 27,0 °C
Tabela I. 12. Resultados obtidos para os ensaios realizados para a DAFC com uma razão de 2 M de metanol e 2 M de etanol de 90:10 a 27,0 °C90
Tabela I. 13. Resultados obtidos para os ensaios realizados para a DAFC com uma razão de 2 M de metanol e 2 M de etanol de 75:25 a 28,0 °C90
Tabela I. 14. Resultados obtidos para os ensaios realizados para a DAFC com uma razão de 2 M de metanol e 2 M de etanol de 50:50 a 27,0 °C91
Tabela I. 15. Resultados obtidos para os ensaios realizados para a DAFC com uma razão de 2 M de metanol e 2 M de etanol de 25:75 a 27,0 °C91
Tabela I. 16. Resultados obtidos para os ensaios realizados para a DAFC com uma razão de 3 M de metanol e 3 M de etanol de 100:0 a 26,0 °C92
Tabela I. 17. Resultados obtidos para os ensaios realizados para a DAFC com uma razão de 3 M de metanol e 3 M de etanol de 90:10 a 26,0 °C

Tabela I. 18. Resultados obtidos para os ensaios realizados para a DAFC com uma razão de 3 M de	
metanol e 3 M de etanol de 75:25 a 26,0 °C	. 93
Tabela I. 19. Resultados obtidos para os ensaios realizados para a DAFC com uma razão de 3 M de metanol e 3 M de etanol de 50:50 a 26,0 °C	. 93
Tabela I. 20. Resultados obtidos para os ensaios realizados para a DAFC com uma razão de 3 M de metanol e 3 M de etanol de 25:75 a 26,5 °C.	94
·	

## Notação e Glossário

#### Letras gregas

n - Número de carbonos do álcool  $n_e$  - Número de moles de eletrões  $\eta$  - Eficiência elétrica total  $\eta_{rev}$  - Eficiência termodinâmica  $\eta_{voltagem}$  - Eficiência da tensão  $\eta_{combustível}$  - Eficiência de combustível

#### Lista de Siglas

- AFC Células de Combustível Alcalinas
- CC Tecido de Carbono (Carbon Cloth)
- CCA Camada de Catalisador do Ânodo
- CCC Camada de Catalisador do Cátodo
- CDA Camada Difusiva do Ânodo
- CDC Camada Difusiva do Cátodo
- CP Papel de Carbono (Carbon Paper)
- DAFC Células de Combustível com Alimentação Direta de Álcool
- DEFC Células de Combustível de Etanol Direto
- DMFC Células de Combustível de Metanol Direto
- GE General Electric Company
- MCFC Células de Combustível de Carbonato Fundido
- MEA Membrana Electrode Assembly
- MFC Células de Combustível Microbianas
- MPL Camada Microporosa (Microporous Layer)
- PAFC Células de Combustível de Ácido Fosfórico
- PDA Personal Digital Assistant
- PEM Membrana Permutadora de Protões
- PEMFC Células de Combustível de Membrana de Permuta protónica
- PTFE Politetrafluoretileno
- SOFC Células de Combustível de Óxido Sólido

Variável	Definição	Unidades	
ΔE	Potencial de equilíbrio termodinâmico	V	
∆G	Variação da energia livre de Gibbs	J.mol <sup>-1</sup>	
ΔH	Variação da entalpia da reação	J.mol <sup>-1</sup>	
۵S	Variação da entropia	J.mol <sup>-</sup> 1.K <sup>-1</sup>	
F	Constante de Faraday	C. mol <sup>-1</sup>	
I <sub>álcool</sub>	Corrente devida ao atravessamento do álcool	А	
I <sub>célula</sub>	Corrente da célula	А	
Т	Temperatura	К	
Vcélula	Tensão da célula	V	
Wreal	Trabalho elétrico real	W	
<b>W</b> máximo	Trabalho máximo	W	

### Lista de Símbolos

# 1 Introdução

## 1.1 Enquadramento do tema e Objetivos do projeto

Como se sabe da experiência diária, a energia é vital para a sociedade atual. De um modo simplista pode dizer-se que todas as atividades humanas estão assentes na energia.

Atualmente, a maioria dos combustíveis usados para a geração de eletricidade são produzidos a partir de carvão, petróleo ou gás natural. No entanto, as reservas de combustíveis fósseis são limitadas e os custos de prospeção e exploração crescerão rapidamente à medida que as reservas destes se forem esgotando. Um outro problema dos combustíveis fósseis são as consequências a nível ambiental que o uso destes implica, como a poluição da água e do ar, a destruição da camada de ozono, as alterações climáticas, o derretimento do gelo, os danos na vida animal e vegetal e estes ainda contribuem para o aquecimento global. Assim, o fornecimento de energia limpa e sustentável é urgente, tornando-se um importante desafio tecnológico e científico no século 21.

Com isto a obtenção de energia a partir de fontes não poluentes e inesgotáveis (como a água, vento, sol) torna-se indispensável para satisfazer as necessidades energéticas. No entanto, um grande problema associado às energias renováveis é a intermitência de algumas das fontes de energia pelo que as células de combustível aparecem como um complemento para estas. Elas permitem armazenar a energia elétrica obtida a partir de fontes renováveis intermitentes (energia solar ou energia eólica). Assim, as células de combustível surgem como uma tecnologia bastante promissora para a produção de energia elétrica, sendo uma solução eficiente e amiga do ambiente. Deste modo elas têm sido bastante estudadas e desenvolvidas com aplicação nas mais diversas áreas.

Existem vários tipos de células de combustível que têm sido desenvolvidos em laboratórios de todo o mundo. O hidrogénio é o combustível primordial das células de combustível, sendo também o mais usado uma vez que permite gerar energia elétrica, produzindo apenas água na processo envolvente. No entanto, o facto de este ser um combustível difícil de armazenar e manusear, levou ao desenvolvimento de células de combustível que operem com um combustível líquido. Desta forma as células de combustível do tipo PEM (Membrana Permutadora de Protões) que utilizam um álcool como combustível têm sido alvo de fortes estudos. Estas para além de poderem operar à temperatura ambiente, o que reduz significativamente os desafios de gestão térmica para sistemas pequenos, e possuírem elevadas densidades energéticas, não têm os problemas relacionados com o transporte e o armazenamento que se verificam quando se usa hidrogénio. No entanto, as DAFC (células de combustível com alimentação direta de álcool) têm cinéticas lentas na reação do ânodo e têm

a passagem de combustível através da membrana do ânodo para o cátodo, o qual não só reduz a utilização do mesmo, como também degrada o desempenho do cátodo e gera calor extra.

Assim, o principal objetivo desta tese é a otimização de uma DAFC passiva estudando para tal a influência das condições operatórias (concentração de metanol e de diferentes misturas de etanol e metanol) e dos parâmetros configuracionais (espessura e material das camadas difusivas, carga e material utilizado como catalisador, material das placas coletoras e adição de redes metálicas do lado do ânodo) no desempenho desta.

A realização deste trabalho foi motivada pelo interesse em desenvolver a tecnologia das células de combustível com alimentação direta e passiva de álcoois para futura utilização em aplicações portáteis.

## 1.2 Organização da Tese

Esta tese encontra-se organizada em seis capítulos. O capítulo 1 apresenta uma breve introdução, o enquadramento do tema e também os objetivos da tese.

O capítulo 2 é referente às células de combustível, abrangendo a sua importância para a sociedade, aspetos gerais do seu princípio de funcionamento e ainda uma pequena apresentação dos diferentes tipos de células de combustível existentes.

O capítulo 3 considera as células de combustível com alimentação direta e passiva de álcoois, referindo para além do seu princípio de funcionamento e fundamentos termodinâmicos e eletroquímicos, as vantagens e desvantagens inerentes a estas e a sua aplicabilidade. Este capítulo foca as células de combustível a metanol direto e a etanol direto.

O capítulo 4 é alusivo à parte experimental. Nele são descritos os componentes da célula de combustível usada, a estação de testes e o procedimento experimental.

No capítulo 5 são apresentados e discutidos os resultados experimentais para as diferentes condições operatórias e parâmetros configuracionais testados. Tal é feito com base nas curvas de polarização e de potência obtidas para cada caso.

Finalmente, no capítulo 6 são mencionadas as principais conclusões que advêm dos estudos feitos nesta tese e as sugestões para trabalhos futuros.

## 2 Células de Combustível

## 2.1 As células de combustível

As células de combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem diretamente, sem combustão, a energia química contida num combustível em energia elétrica.

Existem vários tipos de células de combustível, mas todos eles apresentam o mesmo modo de funcionamento. Os componentes básicos de uma célula de combustível, como mostrado na Figura 1, são um elétrodo positivo (ânodo), um elétrodo negativo (cátodo) e um eletrólito entre os dois elétrodos. Nestas, o combustível é fornecido ao ânodo, enquanto o oxidante é fornecido ao cátodo. O eletrólito permite a passagem do ião transportador de carga, mas bloqueia a passagem dos eletrões, os quais são forçados a seguirem pelo circuito elétrico exterior à célula (Almeida et al., 2005).



Figura 1. Diagrama de uma célula de combustível (adaptado de Pereira, 2013).

O desempenho de uma célula de combustível pode ser avaliado através da curva de polarização (potencial, V, em função da corrente específica, mA.cm<sup>-2</sup>). Estas curvas são normalizadas pela área da célula por forma a poder comparar células com diferentes tamanhos, uma vez que as células maiores podem fornecer mais eletricidade do que as células menores.

Uma célula de combustível ideal seria uma célula capaz de manter uma tensão constante para qualquer quantidade de corrente, tensão essa determinada pelos princípios da termodinâmica. No entanto, nas células de combustível reais a tensão de saída é menor do que a tensão ideal devido a três perdas irreversíveis: perdas de ativação, óhmicas e de transporte de massa, estando cada uma delas relacionada com a tensão e com a corrente específica da célula. A curva de polarização típica de uma célula e as diferentes perdas associadas a esta serão apresentadas mais à frente, na secção 3.2 (Cunha, 2009).

## 2.2 Breve história das células de combustível

A invenção de células de combustível como um sistema de conversão de energia elétrica ocorreu por volta do meio do século XIX e foi atribuída a Sir William Grove. No entanto, o princípio de funcionamento destas foi descoberto por Christian Friedrich Schönbein, professor da Universidade de Basileia, que trabalhava em parceria com Sir Grove (Carrete et al., 2001). Sir Grove usou dois elétrodos de platina parcialmente mergulhados numa solução aquosa ácida que funcionava como eletrólito, estando o resto de cada elétrodo posicionado dentro de um de dois tubos, um deles contendo oxigénio e o outro hidrogénio. Verificou que se formava uma corrente entre os dois elétrodos e era produzida água dentro dos tubos.

Em 1889, Luwing Mond e o seu assistente Car Langer realizaram várias experiências com células de combustível usando ar e gás de carvão industrial como combustível.

Em 1893, Friedrich Wilhelm Ostwald descobre a interconexão entre os diferentes componentes de uma célula de combustível: elétrodos, eletrólitos, ânodo e cátodo e em 1896, William W. Jacques desenvolve a primeira célula de combustível com aplicações práticas.

Em 1921, E. Baur constrói a primeira célula de carbonato fundido e usando como eletrólito óxido sólido a elevadas temperaturas.

No início de 1933, Thomas Francis Bacon desenvolve a primeira célula de combustível com hidrogénio e oxigénio com uso prático e em 1939 ele inicia a investigação de células de combustível alcalinas.

Em 1955, Thomas Grubb, um químico que trabalhava para a *General Electric Company* (GE), modificou o projeto original da célula de combustível usando, como eletrólito, uma membrana de permuta iónica de poliestireno sulfatado e em 1959, ele desenvolveu uma célula de combustível com elevada potência (5 kW) e 60 % de eficiência. Nesse mesmo ano, a GE e o *Central Technical Institute* realizaram pesquisas sobre células de combustível de óxido sólido.

Em 1961, G. Elmore e H. Tanner deram a conhecer a célula de combustível de ácido fosfórico e em 1990, o laboratório da NASA em conjunto com a Universidade do Sul da Califórnia desenvolveram uma bateria alimentada a metanol (Andújar et al., 2009).

Desde então, têm sido feitos esforços no sentido de uma maior comercialização das células de combustível para diversas aplicações (transportes, aplicações portáteis e estacionárias). Assim, a investigação tem sido feita a fim de reduzir o custo do produto, encontrar combustíveis mais eficazes e desenvolver novos materiais que possam melhorar o sistema na sua globalidade.

## 2.3 Tipos de células de combustível

As células de combustível são classificados em diferentes tipos: células de combustível de ácido fosfórico (PAFC), de membrana de permuta protónica (PEMFC), alcalinas (AFC), de carbonato fundido (MCFC), de óxido sólido (SOFC), microbianas (MFC) e reversíveis.

Apesar de existirem diversos tipos de células, todas trabalham sob os mesmos princípios eletroquímicos. No entanto, elas funcionam em diferentes gamas de temperatura, incorporam diferentes materiais e muitas vezes diferem nas suas características de tolerância e desempenho do combustível, como mostrado na Tabela 1 e Figura 2. Estas diferenças permitem a adaptação de cada célula a um determinado tipo de aplicação (Barros, 2014).

Tipos de Células	PAFC	PEM	AFC	MCFC	SOFC
Temperatura de operação (°C)	150-220	20-80	60-250	650	600-1000
Transportador de carga	H⁺	H⁺	OH <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	<b>O</b> <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Eletrólito	Ácido Fosfórico	Membrana Polimérica	Hidróxido de Potássio	Carbonato Fundido	Cerâmico
Combustíveis compatíveis	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO	$H_2$ , $CH_4$ , $CO$
Potência (kW)	100-5000	1-100	1-100	>100 (podem chegar a MW)	>100 (podem chegar a MW)
Rendimento (%)	35-40	35-45	50	45-55	50-60
Principais aplicações	Sistemas estacionários e co-geração	Veículos; Aplicações portáteis	Veículos espaciais	Sistemas estacionários e co-geração	Sistemas estacionários e co-geração

Tabela 1. Características dos diferentes tipos de células de combustível.





#### 2.3.1 Células de combustível de ácido fosfórico

Estas células utilizam como eletrólito o ácido fosfórico líquido, concentrado, contido numa matriz de carboneto de silício (SiC). O ácido fosfórico puro solidifica a 42°C e sofre uma transição de fase desfavorável a 220°C, apresentando um desempenho ótimo para temperaturas entre os 150 e os 220°C.

Estas células de combustível apresentam rendimentos elétricos de aproximadamente 40%, enquanto que as aplicações destas células em processos de cogeração de calor e eletricidade podem atingir rendimentos globais na ordem dos 70%.

Estas células têm como vantagens a maturidade da tecnologia utilizada, a sua fiabilidade, o seu desempenho a longo termo e o facto de possuírem um eletrólito de baixo custo. Como desvantagens estas células possuem um catalisador de platina dispendioso, são suscetíveis ao envenenamento por monóxido de carbono (CO) e enxofre e possuem um eletrólito que necessita de um fornecimento constante, uma vez que este se evapora para o ambiente, e que é corrosivo tendo de ser substituído durante o funcionamento da célula (Pereira, 2013).

#### 2.3.2 Células de combustível de membrana de permuta protónica

O eletrólito usado nestas células de combustível é uma membrana polimérica condutora de protões. A membrana é fina, flexível e transparente, sendo constituída por um polímero de ácido sulfónico perfluorado.

As células de combustível de permuta protónica necessitam de estar hidratadas com água para que possuam uma boa condutividade, pelo que a temperatura de funcionamento está limitada a 90°C. Isto permite um início rápido (menos tempo de aquecimento) e menos uso de componentes extra ao sistema, resultando numa maior durabilidade. No entanto, as baixas temperaturas limitam a utilização de diferentes catalisadores sendo os mais usados dispendiosos, como a platina. Além disso, apresentam baixa tolerância ao CO e ao enxofre e necessitam de uma gestão da água produzida na membrana.

Estas células de combustível possuem elevada densidade energética, o que as torna particularmente adequadas para aplicações portáteis e também nos transportes.

Tendo por base a tecnologia PEM, foram desenvolvidas as células com alimentação de álcoois (DAFC), que são capazes de utilizar diretamente combustíveis na forma líquida ou de vapor, como o metanol (DMFC) e o etanol (DEFC) (Carrete et al., 2001; Larminie et al., 2003).

#### 2.3.3 Células de combustível alcalinas

Estas células usam um eletrólito aquoso de hidróxido de potássio. Nestas células a condução de iões ocorre do cátodo para o ânodo e o transportador de carga são os iões OH<sup>-</sup>, em vez dos iões H<sup>+</sup>, que são os transportadores de carga nas células de combustível que usam eletrólitos ácidos.

As AFC exigem o fornecimento de hidrogénio e oxigénio puros devido à intolerância destas células ao carbono, nem mesmo a percentagem verificada na atmosfera terrestre é permitida. Isto porque o carbono reduz a eficiência da reação e degrada o eletrólito, afetando a vida útil da célula. O que torna estas células vantajosas é o elevado desempenho do cátodo, o baixo custo do eletrólito e o potencial demonstrado relativamente ao uso de catalisadores de metais não nobres (Larminie, 2003).

#### 2.3.4 Células de combustível de carbonato fundido

As células de combustível de carbonato fundido são células de combustível de alta temperatura que utilizam um eletrólito constituído por uma mistura de sais de carbonato fundido, geralmente carbonato de lítio e carbonato de potássio. Os elétrodos destas células são baseados em níquel. O ânodo é, normalmente, constituído por uma liga de níquel e crómio e no cátodo é usado um óxido de níquel dopado com lítio.

A elevada temperatura de funcionamento (650°C), permite que as células de combustível de carbonato fundido apresentem uma elevada flexibilidade em relação ao combustível. Estas células não apresentam problemas em relação ao CO, conseguem mesmo usá-lo como

combustível. As suas desvantagens são o facto de o eletrólito fundido ser corrosivo, a degradação e problemas referentes à longevidade destas células e ainda o facto de usarem materiais dispendiosos (Pereira, 2013).

O rendimento elétrico destas células chega perto dos 50%, mas a sua aplicação em sistemas de cogeração permite obter rendimentos globais na ordem dos 90%.

#### 2.3.5 Células de combustível de óxido sólido

O eletrólito utilizado nestas células é um óxido sólido suportado em óxido de zircónio  $(ZrO_2)$ . Este material é um bom condutor de iões de oxigénio, que é o transportador de carga neste caso. Devido às diferenças de funcionamento entre o cátodo e o ânodo, estes são constituídos por materiais diferentes. No cátodo usa-se uma mistura de óxidos condutores porosos e no ânodo é usada uma liga de  $ZrO_2$  e níquel.

As SOFC funcionam a temperaturas entre os 650 e os 1000 °C, o que implica um conjunto de vantagens e desvantagens. As vantagens das células de óxido sólido são a flexibilidade no combustível usado, não são envenenadas por CO, é o tipo de célula de combustível mais resistente ao enxofre e ainda a elevada qualidade do calor libertado, que poderá ser usado em processos de cogeração, podendo-se obter rendimentos na ordem dos 90%. As suas desvantagens estão relacionadas com as dificuldades levantadas pela utilização de materiais a elevadas temperaturas, levando a uma limitação na sua durabilidade e fiabilidade (Carrete et al., 2001).

#### 2.3.6 Células de combustível microbianas

As células de combustível microbianas são dispositivos que usam bactérias para transformar a energia de ligações químicas em corrente elétrica, por oxidação da matéria orgânica e inorgânica. De um modo geral, estas aproveitam a energia proveniente do metabolismo das bactérias como energia elétrica.

As MFC tem sido desenvolvidas para gerar eletricidade diretamente a partir de águas residuais orgânicas complexas, como efluentes das indústrias alimentares, marinha e químicas e efluentes domésticos. Embora o conceito desta tecnologia tenha sido criado há décadas atrás, a baixa potência obtida com uma MFC continua a ser problemática (Pinto, 2014).

#### 2.3.7 Células de combustível reversíveis

As células de combustível reversíveis produzem eletricidade a partir de hidrogénio e oxigénio, gerando calor e água como subprodutos, tal como outras células de combustível. No entanto, os sistemas de células de combustível reversíveis também podem produzir eletricidade a partir da energia solar, da energia eólica, ou de outras fontes que permitam separar a água em oxigénio e hidrogénio através do processo de eletrólise. Este tipo de células podem, em épocas de elevada produção de energia de outras tecnologias, armazenar o excesso de energia sob a forma de hidrogénio. Esta capacidade de armazenamento de energia pode ser um fator crucial para complementar as energias renováveis intermitentes (ENERGY.GOV, 2015).

### 2.4 Vantagens e desvantagens

As células de combustível têm-se afirmado como uma das tecnologias de produção de energia elétrica mais promissoras, apresentando como vantagens:

✓ Eficiência - As células de combustível são geralmente mais eficientes do que os motores de combustão interna pois produzem eletricidade diretamente da energia química;

✓ Simplicidade - Os fundamentos de uma célula de combustível são muito simples, com poucas ou nenhumas partes móveis. A simplicidade destas permite que sejam fabricadas em unidades modulares de pequena dimensão e em grande quantidade, tornando-as facilmente transportáveis, podendo assim ser instaladas e desinstaladas de modo rápido e fácil;

✓ Baixo nível de emissões - O subproduto da reação principal que ocorre na célula de combustível, quando o hidrogénio é o combustível, é água pura, pelo que se considera que esta tem «zero emissões». Se se utilizar um álcool em vez de hidrogénio, existe algumas emissões de dióxido de carbono. No entanto, essas emissões são muito mais baixas quando comparadas com as tecnologias de conversão de energia convencionais (a partir de combustíveis fósseis);

 ✓ Silêncio - As células de combustível são muito silenciosas. Isto é muito importante, tanto em aplicações portáteis como para sistemas de cogeração;

✓ Tempo de reabastecimento - Sistemas de células de combustível não necessitam de recarga, eles são reabastecidos com combustível. Este processo é mais rápido do que o carregamento de uma bateria e pode proporcionar uma maior gama de operação, dependendo do tamanho do tanque de armazenamento;

 $\checkmark$  Tamanho e peso - As células de combustível podem ser feitas numa variedade de tamanhos, o que as torna úteis para diversas aplicações (Carrete et al., 2001).

Apesar das inúmeras vantagens associadas às células de combustível, estas apresentam algumas restrições que limitam a sua utilização e comercialização, nomeadamente:

✓ Hidrogénio - O hidrogénio, quando utilizado numa célula de combustível, constitui a sua maior desvantagem, devido às dificuldades associadas à sua produção, armazenamento e transporte. Os processos de fabrico atuais são caros e consomem muita energia, sendo que muitas vezes resultam a partir de combustíveis fósseis. Para ser possível a utilização de combustíveis alternativos, será necessário reestruturar as células de combustível e o seu uso implicará uma redução do rendimento e problemas relacionados com a produção de poluentes;

✓ Contaminantes - As células de combustível requerem um combustível relativamente puro, livre de contaminantes pois estes podem desativar o catalisador da célula de combustível, destruindo a sua capacidade reacional;

✓ Alto custo do catalisador - As células de combustível requerem tipicamente a utilização de catalisadores com custos elevados para promover as reações eletroquímicas uma vez que dependem de metais raros e nobres (Oliveira, 2009).

# 3 Células de combustível com alimentação direta de álcoois (DAFC)

Os problemas associados à dependência de combustíveis fósseis como fonte de energia tem levado à procura de formas de geração de energia mais eficientes e com menor impacto ambiental. Uma das opções mais promissoras são as células de combustível, pois têm a capacidade de produzir energia elétrica com baixas emissões.

A grande maioria das células de combustível utilizam o hidrogénio como combustível. O problema deste depara-se com as dificuldades associadas ao seu transporte e armazenamento, levando ao desenvolvimento de células que operem com combustíveis líquidos como os álcoois.

As DAFC são dispositivos eletroquímicos que convertem diretamente a energia química armazenada num álcool em eletricidade. Elas têm inúmeras vantagens em comparação com as células de combustível alimentadas a hidrogénio, como maiores densidades energéticas, facilidade de armazenamento e simples estrutura. Estes benefícios sugerem que este tipo de célula seja uma tecnologia promissora para as aplicações portáteis (Suresh et al., 2011).

## 3.1 DAFC com alimentação passiva

As DAFC podem ser classificadas com base no fornecimento de combustível ao sistema em ativas e passivas (Figura 3). Os sistemas ativos utilizam componentes adicionais, tais como bombas, ventiladores ou controladores de reagentes, o que permite operar em condições favoráveis. No entanto, este sistema é mais complexo, apresenta custos mais elevados e menor densidade energética sendo por isso mais adequado para células de combustível de grandes dimensões. Os sistemas passivos operam através de mecanismos naturais, tais como difusão e convecção sem qualquer consumo de energia adicional (bomba de combustível e ventilador de ar são eliminados), o que torna este sistema muito mais simples, mais leve e mais compacto. Desta forma as DAFC passivas têm sido consideradas como promissoras para aplicações portáteis (Yousefi et al., 2013).

Em sistemas passivos, o álcool encontra-se "armazenado" num reservatório existente no lado do ânodo e o seu transporte é efetuado por difusão devido ao gradiente de concentração existente entre o reservatório e as restantes camadas do ânodo. Sob esta condição, se o álcool não é fornecido de forma adequada e atempada, pode ocorrer a perda de tensão da célula devido à falta de combustível, levando a um pior desempenho do sistema. O baixo desempenho dos sistemas passivos também se deve à falta de força para remover as bolhas que se geram devido à formação de dióxido de carbono na reação do ânodo, o que impede a continuação da oxidação do combustível na superfície do elétrodo e ainda ao facto de a água se acumular no cátodo e bloquear a superfície ativa deste, reduzindo o fornecimento de oxigénio (Oliveira, 2009).



Figura 3. Design de uma DAFC passiva à esquerda e de uma DAFC ativa à direita.

## 3.2 Princípio de funcionamento

Uma DAFC é um dispositivo que converte diretamente a energia química contida no álcool em energia elétrica, com base na oxidação do álcool e na redução do oxigénio.

Uma DAFC é constituída por um componente designado por MEA (membrane electrode assembly), que é o conjunto da membrana permutadora de protões (PEM) com dois elétrodos, ânodo e cátodo, que compreendem uma camada difusiva e uma camada catalítica (Andreadis et al., 2006).

O álcool (combustível) é alimentado ao ânodo e difunde-se através da camada difusiva para a camada catalítica, onde é oxidado, libertando dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), protões e eletrões. Os protões são conduzidos para o cátodo pela PEM e os eletrões fluem através de um circuito externo, gerando corrente elétrica no seu percurso. Ao cátodo, é fornecido oxigénio/ar (oxidante), que é transferido da camada difusiva para a catalítica, onde irá reagir com os protões e os eletrões, formando água. O CO<sub>2</sub> formado no ânodo e a água formada no cátodo são posteriormente expelidos para fora da célula.

A reação eletroquímica que ocorre no ânodo é:

$$C_n H_{2n+1} OH + (2n-1) H_2 O \rightarrow n CO_2 + 6n H^+ + 6n e^-$$
 (3.1)

Enquanto a reação eletroquímica no cátodo é

$$O_2 + 4 H^+ + 4 e^- \rightarrow 2 H_2 O$$
 (3.2)

Na Figura 4 é apresentado um esquema que mostra o princípio de funcionamento de uma célula de combustível alimentada a álcool, mais concretamente a metanol (Zhao et al., 2009).

O desempenho de uma DAFC é refletido através da sua curva de polarização, resultado da soma das diferentes perdas que acontecem nesta: perdas por ativação, perdas óhmicas, perdas devido à limitação do transporte de massa e ainda perdas devidas ao atravessamento do álcool através da PEM (Figura 5).

As perdas por ativação ocorrem na superfície do elétrodo quando a célula opera a elevada tensão e baixas correntes específicas. Estas são devidas ao consumo energético das

reações eletroquímicas, que é maior que o previsto para os casos ideais, formando-se então uma barreira energética que dificulta a transferência de eletrões levando a uma diminuição no desempenho da célula. As perdas óhmicas ocorrem essencialmente devido à resistência ao fluxo de iões no eletrólito mas também devido à condução eletrónica. As perdas por transferência de massa ocorrem, principalmente para altas correntes específicas, devido à formação de um gradiente de concentração na interface elétrodo/eletrólito (Pereira, 2013).

O atravessamento do álcool através da membrana ocorre quer por difusão (devido ao gradiente de concentração entre o cátodo e o ânodo) quer por arrasto com os protões, levando a uma redução da eficiência da célula. Isto porque o metanol ao entrar em contacto com o cátodo é oxidado consumindo  $O_2$  necessário para a reação de redução do oxigénio. Desta forma, fica uma mera quantidade de combustível no ânodo para reagir.



Figura 4. Esquema do princípio de funcionamento de uma DMFC (Pereira, 2013).



Figura 5. Curva de polarização ideal e o efeito das diversas perdas (adaptada de Pereira, 2013).

## 3.3 Constituintes de uma DAFC

Como referido anteriormente, o principal componente de uma DAFC é a MEA, formada por uma membrana situada entre um ânodo e um cátodo. Existe uma camada difusiva (CDA) e uma camada catalítica (CCA) no lado do ânodo e uma camada difusiva (CDC) e uma camada catalítica (CCC) do lado do cátodo (Figura 6).

ÂNODO		PEM Álcool		CÁTODO
CDA	ССА	H₂O H⁺	ссс	CDC

Figura 6. Representação da MEA de uma DAFC.

A PEM é o elemento mais importante deste tipo de células de combustível, sendo o seu tempo de vida que determina o tempo de vida da célula. Esta membrana deve ter uma excelente condutividade protónica, resistência, flexibilidade, baixa permeabilidade à água e ao combustível, ser química e termicamente estável, ter baixo custo e boa disponibilidade. Esta é normalmente feita de *Nafion*, um fluoropolímero-copolímero baseado em tetrafluoroetileno sulfonado, no qual se verifica a ligação entre os grupos de ácido sulfónico.

O grande problema associado a este tipo de membranas é o atravessamento do álcool e água através dela, que leva a uma diminuição do desempenho da célula.

A estratégia para atenuar este facto passa pela utilização de uma membrana de *Nafion* mais espessa. No entanto, isto leva a um aumento na resistência da célula ao transporte dos iões, degradando o desempenho desta. O compromisso entre estes dois efeitos é uma membrana de *Nafion* com uma espessura intermédia (*Nafion* 115 ou 117).

Em ambos os lados da membrana existem as camadas de catalisador do ânodo e do cátodo, onde ocorrem as respetivas reações eletroquímicas. Estas camadas devem permitir a transferência de protões e eletrões, a passagem dos reagentes para os locais de reação, a remoção dos produtos formados nas reações eletroquímicas e um tratamento adequado para a água e para o calor. Assim, a microestrutura da camada catalítica é muito importante para a cinética da reação e para a difusão das espécies.

Nas DAFC, o material catalítico mais utilizado, no lado do ânodo, é o Pt/Ru, devido à elevada atividade eletrocatalítica deste em relação à reação de oxidação do álcool e Pt suportada em carbono no lado do cátodo (Basri et al., 2011).

As DAFC geralmente necessitam de maior carga de catalisador do que as outras células de combustível devido à cinética lenta da reação de oxidação de metanol e da permeabilidade do metanol para o lado do cátodo. O facto de a platina ter elevado custo tende a desencorajar o progresso na comercialização das DAFC com vista à sua utilização nas aplicações portáteis.

Exteriormente às camadas catalíticas em cada um dos elétrodos encontram-se as camadas de difusão. Estas, apesar de não participarem diretamente nas reações eletroquímicas, são de extrema importância, desempenhando as seguintes funções: fornecimento e distribuição dos reagentes (combustível e oxidante) para a zona ativa do catalisador; remoção dos produtos da reação da camada catalítica; condução dos eletrões; remoção do calor produzido e suporte mecânico para a MEA. Assim, tendo em conta as suas funções, as camadas de difusão devem ser suficientemente porosas para permitir o fluxo dos reagentes e produtos e ser elétrica e termicamente condutoras.

Normalmente, materiais à base de fibras de carbono, como os papéis de carbono e os tecidos de carbono, são os mais utilizados nas camadas de difusão. Papéis de carbono são estruturas mais ou menos rígidas e oferecem uma excelente condutividade eletrónica. O tecido de carbono é um material flexível, mais poroso, apresentando eventuais vantagens no desempenho com elevadas potências devido a uma melhor gestão da água. Nas camadas de difusão do cátodo são incorporados materiais hidrofóbicos, tais como o politetrafluoroetileno (PTFE), de modo a remover eficazmente o excesso de água na camada catalítica (Zainoodin et al., 2010).

### 3.4 Termodinâmica das DAFC

A Termodinâmica é o estudo das transformações energéticas a partir de um estado para o outro. As previsões que são feitas usando equações termodinâmicas são fundamentais para compreender e simular o desempenho de uma célula de combustível.

O potencial de equilíbrio termodinâmico de uma DAFC pode ser calculado do seguinte modo (Lu et al., 2005):

$$\Delta E = -\frac{\Delta G}{n_e F} = -\frac{\Delta H - T\Delta S}{n_e F} \tag{3.3}$$

Onde  $\Delta G$  representa a variação da energia livre de Gibbs,  $\Delta H$  a variação da entalpia da reação,  $\Delta S$  a mudança de entropia do sistema a uma dada temperatura, T,  $n_e$  o número de moles de eletrões transferidos e F a constante de Faraday (96 500 C/mol).

A eficiência termodinâmica de uma célula de combustível é definida como a razão entre o trabalho elétrico máximo e a energia química total:

$$\eta_{rev} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{nF\Delta E}{\Delta H} \tag{3.4}$$

O termo "reversível" é frequentemente usado quando se fala de células de combustível, e isso implica que a tensão da célula de combustível é produzida em equilíbrio termodinâmico.

A Tabela 2 apresenta os dados termodinâmicos da reação das células de combustível tipo PEM (PEMFC, DMFC e DEFC) a 25 °C e 1 atm (Lu et al., 2005; Pereira, 2013).

Reação	<i>T</i> (K)	⊿G (kJ/kg)	∆H (kJ/kg)	n	<i>ΔΕ</i> (V)	$\eta_{rev}$
PEMFC	298	-237	-285	2	1,23	0,83
DMFC	298	-704	-727	6	1,21	0,97
DEFC	298	-1327	-1368	12	1,15	0,97

Tabela 2. Dados termodinâmicos das reações das células de combustível tipo PEM.

As eficiências reais são menores que as eficiências reversíveis devido às perdas inerentes a uma célula de combustível (de tensão e de combustível). A eficiência relativa às perdas da tensão da célula inclui perdas devido a efeitos cinéticos irreversíveis e é definida como a razão entre o trabalho elétrico real e o máximo possível, podendo então ser escrita como:

$$\eta_{voltagem} = \frac{W_{real}}{W_{max}} = \frac{-nFV_{c\acute{e}lula}}{\Delta G} = \frac{-nFV_{c\acute{e}lula}}{-nF\Delta E} = \frac{V_{c\acute{e}lula}}{\Delta E}$$
(3.5)

Onde  $V_{c\acute{e}lula}$  é a tensão de operação da célula. Numa DAFC, há também a eficiência relativa ao combustível que é devido à ocorrência do atravessamento do álcool do ânodo para o cátodo e é definida como:

$$\eta_{combustivel} = \frac{I_{c\acute{e}lula}}{I_{c\acute{e}lula} + I_{\acute{a}lcool}}$$
(3.6)

Onde  $I_{c\acute{e}lula}$  é a corrente da célula e  $I_{\acute{a}lcool}$  é a corrente parasita devido ao atravessamento do álcool.

Assim, a eficiência elétrica total de uma DAFC é dada por:

$$\eta = \eta_{rev} \eta_{voltagem} \eta_{combustivel} \tag{3.7}$$

### 3.5 Tipos de combustíveis

Diversos álcoois, como o metanol, o etanol, o etilenoglicol e o propanol têm sido considerados para uso numa DAFC, mas até agora muito poucas células de combustível com alimentação direta de álcool foram demonstradas. Especial atenção tem sido dada às pilhas de combustível que utilizam metanol como combustível, ou seja, células de combustível de metanol direto (DMFC). No entanto, a questão da toxicidade do metanol permanece crucial, limitando a ampla aplicação das DMFC. Assim, o etanol, que é ambientalmente mais amigável, surge como uma alternativa atraente para este tipo de células de combustível, surgindo as células de combustível a etanol direto (DEFC) (Lamy et al., 2002).

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

#### 3.5.1.1 Eletroquímica das DMFCs

A reação de eletro-oxidação do metanol no ânodo envolve a transferência de seis eletrões para o elétrodo, sendo um processo mais lento e mais complexo comparativamente a uma célula de combustível alimentada com hidrogénio.

É muito improvável que estes eletrões se transfiram simultaneamente pelo que esta reação requer a presença de materiais que apresentem uma elevada estabilidade e atividade para serem atrativos como catalisadores, sendo os mais utilizados nas DMFC os catalisadores à base de platina. A transferência parcial de eletrões irá levar à formação de intermediários, que podem ser adsorvidos na superfície da platina, justificando a baixa atividade catalítica da platina na eletro-oxidação do metanol.

O mecanismo para as reações em simultâneo de oxidação de metanol e redução de oxigénio é descrito pelas seguintes equações:

$$Pt + CH_3OH \to Pt - CO_{ads} + 4H^+ + 4e^-$$
 (3.8)

$$Pt - CO_{ads} + H_2 O \to Pt + CO_2 + 2H^+ + 2e^-$$
 (3.9)

$$Pt + O_2 + H^+ + e^- \to Pt - O_2 H_{ads}$$
 (3.10)

$$Pt - O_2 H_{ads} + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Pt + 2H_2 0 \tag{3.11}$$

A oxidação catalítica do metanol envolve duas etapas. A primeira é a adsorção e a desidratação de metanol para formar as espécies adsorvidas CO. A segunda representa a oxidação irreversível (oxigénio é fornecido a partir de água) das espécies de CO gerando CO<sub>2</sub>.

A redução do oxigénio na Pt sob meio ácido é geralmente caracterizada por duas fases. O primeiro passo é um passo eletroquímico que corresponde à protonação do  $O_2$ , que é o passo determinante da velocidade da reação e em seguida, as espécies resultantes da adsorção são reduzidas a água (Du et al., 2007).

O facto de a platina ser envenenada por compostos intermediários levou a uma intensa busca por materiais secundários adicionais que possam ser combinados com a platina de forma a melhorar o comportamento eletrocatalítico dos elétrodos, quer por minimização da reação de envenenamento quer pelo aumento da reação de oxidação de metanol. O metal secundário modifica as propriedades eletrónicas do catalisador, enfraquecendo a ligação química entre a platina e a superfície intermédia, proporcionando um aumento na adsorção de OH na superfície do catalisador e diminuindo a força de adsorção das espécies que provocam o envenenamento (Hogarth et al.,1996).

Várias ligas binárias à base de Pt foram investigadas para serem empregues no ânodo, como Pt-Ru, Pt-Ni, Pt-Sn e Pt-Rh, sendo os catalisadores mais ativos baseados em ligas de platina e ruténio.

Para potenciais baixos, a descarga de água ocorre nos sítios do Ru com a formação de grupos Ru-OH na superfície do catalisador:

$$Ru + H_2 O \to RuOH + H^+ + e^-$$
 (3.12)

De seguida, ocorre a reação de formação de dióxido de carbono:

$$RuOH + PtCO \rightarrow Ru + Pt + CO_2 + H^+ + e^-$$
(3.13)

A natureza do suporte do catalisador, o tamanho da partícula de catalisador e a relação atómica entre a platina (Pt) e ruténio (Ru) são fatores importantes que afetam o desempenho do catalisador (Oliveira, 2009).

No cátodo, o facto de a Pt ser cataliticamente ativa para a oxidação do metanol resulta numa perda de desempenho da célula associada ao atravessamento de metanol, conduzindo a um potencial misto neste elétrodo.

As partículas de carbono são frequentemente utilizados como suportes de catalisadores no cátodo, devido à sua estabilidade quer em meios ácidos quer básicos, boa condutividade elétrica e elevada área superficial específica. Foi relatado que os materiais de carbono podem não apenas proporcionar uma elevada capacidade de dispersão de partículas de Pt, mas também facilitar a transferência de eletrões, resultando num melhor desempenho da célula. Por outro lado, em cargas de catalisador elevadas, a utilização de catalisador suportado torna um elétrodo mais espesso, podendo exercer uma resistência adicional ao transporte de metanol (Zainoodin et al., 2010).

#### 3.5.1.2 Estado de Arte

Como já foi referido, um dos problemas mais desafiantes nas DMFC que usam membranas de *Nafion* é o atravessamento de metanol do ânodo para o cátodo, que acarreta consequências negativas: oxidação do metanol no cátodo, formação de calor em vez de eletricidade e drástica redução da tensão no cátodo.

A gestão da água nas DMFC passivas é outro fator crítico uma vez que esta desempenha duas funções de elevada importância na célula: a membrana de *Nafion* necessita de água para aumentar a sua condutividade protónica e a recção de oxidação do metanol no ânodo consume água para formar dióxido de carbono. Por outro lado, a presença de uma grande quantidade de água no cátodo devido à sua formação na reações de redução do oxigénio e de oxidação do metanol no cátodo e também à água que atravessa a membrana do ânodo para o cátodo, inunda este elétrodo, reduzindo o seu desempenho. Assim, um aspeto muito importante é a remoção de água do cátodo e o fornecimento de água para o ânodo de modo a compensar a perda de água devido à sua passagem através da membrana.

Vários trabalhos foram então realizados por forma a avaliar o efeito da concentração de metanol, do atravessamento deste através da membrana e também da gestão de calor e de água no desempenho da célula.

Liu et al. (2005) testaram uma DMFC passiva com diferentes concentrações de metanol e concluíram que o aumento da concentração de metanol melhora o desempenho da célula devido ao aumento da temperatura de funcionamento desta. No entanto, também verificaram que com o aumento da concentração de metanol a eficiência do combustível diminui pois há mais atravessamento do álcool através da membrana.
Calabriso et al. (2015) investigaram o desempenho de uma DMFC passiva para diferentes configurações estruturais, verificando que uma maior área de furo da placa coletora facilita o crescimento das bolhas de CO<sub>2</sub>, que impossibilitam o acesso do reagente para a área ativa da MEA e aumentam o atravessamento de metanol, diminuindo a eficiência da célula. Por outro lado, Chen et al. (2008) mostraram que o desempenho da célula melhora com o aumento da área aberta da placa coletora, pois ocorre uma melhoria do transporte de massa do metanol e do oxigénio, embora a temperatura de funcionamento da célula diminua ligeiramente para elevados valores de corrente específica. Para baixos valores de corrente, uma maior área aberta produz uma temperatura de operação superior, pois há uma maior taxa de atravessamento de metanol.

Liu et al. (2006) estudaram o efeito da espessura da membrana no desempenho e eficiência de uma DMFC, demonstrando que, utilizando uma baixa concentração de metanol, a célula apresenta melhor desempenho com uma membrana mais espessa para baixos valores de corrente específica e com uma membrana mais fina para correntes mais elevadas. Por outro lado, para concentrações elevadas de metanol, as diferentes membranas apresentaram resultados semelhantes. Além disto, estes autores mostraram que a membrana mais espessa exibe uma maior eficiência na utilização do combustível.

Bae et al. (2006) apresentaram resultados experimentais que mostram o comportamento característico de DMFC passivas sob várias condições de operação (concentração de metanol, carga de catalisador e espessura da membrana). Concluíram que para aumentar o desempenho de uma DMFC deve-se usar uma maior concentração de metanol e uma membrana mais espessa (para diminuir o atravessamento de metanol) e que este não é proporcional à carga de catalisador no cátodo mas também não diminui com esta.

Kho et al. (2005) realizaram um estudo de modo a entender a mudança da temperatura e da tensão de circuito aberto numa DMFC, como consequência do fenómeno de atravessamento do metanol. Eles confirmaram que este fenómeno leva a uma diminuição da tensão de circuito aberto e que o metanol que chega ao cátodo é oxidado e produz calor, ocorrendo um aumento da temperatura da célula. Estes efeitos acentuam-se com o aumento da concentração de metanol.

Xu et al. (2010) analisaram o atravessamento de metanol e de água através da membrana para diferentes concentrações de metanol. Concluíram que a permeabilidade do metanol aumenta com a concentração, já a passagem da água era praticamente a mesma para diferentes concentrações e que com o aumento da corrente específica, tanto o atravessamento do metanol como o da água aumentam. Estes autores ainda mostram que a adição de uma nova camada que permite efetuar a gestão de água no cátodo resulta numa redução evidente na passagem da água e do metanol através da membrana, levando a um aumento da potência específica e da eficiência da célula. O mesmo é exposto por Jewett et al. (2009). Wu et al. (2014) estudaram uma DMFC alimentada com metanol puro, que tem uma densidade energética mais alta comparativamente a uma DMFC de combustível diluído e verificaram que com metanol puro há uma maior taxa de atravessamento deste e menor volume de água na membrana, apresentando um pior desempenho. Além disso, revelaram que, utilizando metanol puro, o aumento da temperatura de funcionamento resulta numa diminuição no desempenho da célula devido ao esgotamento de água e possível desidratação da membrana.

Abdelkareem et al. (2006) investigaram o efeito da utilização de uma placa porosa numa DMFC, apurando que esta leva a uma redução da passagem de metanol através da membrana e que, para elevadas concentrações, a eficiência da utilização do combustível mantém-se elevada e ocorre a difusão da água do cátodo para ânodo, evitando a sua inundação. Assim, os autores mostraram que, com a placa porosa, altas concentrações de metanol podem ser utilizadas de forma eficiente, resultando numa elevada potência específica.

Song et al. (2007) estudaram o *design* da MEA de modo a obter uma redução da passagem de água do ânodo para o cátodo numa DMFC, sendo que tal é conseguido com a introdução de uma camada microporosa no cátodo e com a utilização de uma membrana mais fina. Isto também resulta no aumento da utilização de metanol e diminuição do atravessamento deste através da membrana.

Apesar dos estudos já realizados, ainda existem muitos desafios nas DMFC passivas, um baixo atravessamento de metanol e de água através da membrana com elevadas potências específicas é requerido. De tal modo, é necessário continuar os estudos e a investigação nesta área para melhorar significativamente a potência específica, a eficiência, o custo e a aplicabilidade das DMFC passivas.

### 3.5.2 Células de Combustível de Etanol Direto (DEFC) - Eletroquímica e Estado de Arte

Diversos estudos sobre a eletro-oxidação do etanol têm sido feitos de modo a elucidar o mecanismo da reação e identificar os intermediários adsorvidos sobre o elétrodo.

O mecanismo de oxidação global de etanol em solução ácida pode ser descrito pelas seguintes reações:

 $CH_3CH_2OH \rightarrow [CH_3CH_2OH]_{ad} \rightarrow C1_{ad}, C2_{ad} \rightarrow CO_2 \text{ (Oxidação total)}$ (3.14)

$$CH_3CH_2OH \rightarrow [CH_3CH_2OH]_{ad} \rightarrow CH_3CHO \rightarrow CH_3COOH$$
(Oxidação parcial) (3.15)

A formação de  $CO_2$  passa por dois intermediários adsorvidos  $C1_{ad}$  e  $C2_{ad}$ , que representam fragmentos com um e dois átomos de carbono, respetivamente.

O grande problema na oxidação do etanol é quebrar a ligação C-C para uma oxidação total a CO<sub>2</sub>. Assim, ocorre a formação de subprodutos resultantes da oxidação parcial, CH<sub>3</sub>CHO e CH<sub>3</sub>COOH, que causam uma considerável diminuição da capacidade do combustível para gerar energia elétrica e diminuem o desempenho da célula.

No ânodo, o catalisador utilizado é geralmente platina suportada em carbono, que permite aumentar a área de contacto. No entanto, a platina pura não é o catalisador anódico mais eficiente para uma DEFC pois é facilmente envenenado pelas espécies provenientes da oxidação do etanol. Deste modo, para mitigar o envenenamento da Pt são adicionados a esta co-catalisadores. Os materiais mais utilizados são os catalisadores bimetálicos Pt-Ru e Pt-Sn e os trimetálicos à base de Pt-Ru e à base de Pt-Sn. A adição um terceiro elemento nos catalisadores de Pt-Sn/C e Pt-Ru/C permite aumentar a atividade de desidrogenação e a quebra das ligações C-C e C- O durante o processo de oxidação do etanol (Antolini, 2007).

Outros catalisadores bimetálicos, Pt-M (M = W, Pd, Rh, Re, Mo, Ti, Ce), têm sido investigados, no entanto apresentam piores resultados comparativamente aos catalisadores de Ru e Sn. O desempenho superior resultante do uso deste tipo de catalisadores foi atribuído ao facto de a presença de Ru ou Sn favorecer a oxidação de espécies intermediárias fortemente adsorvidas através do fornecimento de átomos de oxigénio em locais adjacentes com valores de potenciais inferiores aos conseguidos com Pt pura. Zhou et al. (2003) testaram diversos catalisadores e o melhor desempenho foi obtido para Pt-Sn isto porque o estanho é capaz de providenciar espécies oxigenadas para a oxidação dos compostos intermediários. Verificou-se, também, que a atividade do catalisador para a oxidação do etanol aumenta com o aumento do teor de Ru ou Sn neste.

Relativamente ao cátodo, este deve usar materiais com elevada atividade para a reação de redução do oxigénio e elevada tolerância ao etanol, sendo normalmente utilizado um catalisador à base de platina com suporte de carbono.

No cátodo ocorre a competição entre a adsorção do etanol (proveniente do atravessamento através da membrana) e a adsorção do oxigénio nos locais ativos do catalisador. Assim, este elétrodo requer a presença de um segundo metal de modo a bloquear a adsorção de etanol na Pt e consequentemente promover a cinética da reação de redução do oxigénio. Alguns autores apresentam resultados promissores com o uso de Pt-Pd como catalisador, pois apesar de possuir a mesmo atividade para a reação de redução do oxigénio que a Pt, tem uma maior tolerância ao etanol (Antolini, 2007).

Deste modo, novos catalisadores deverão ser desenvolvidos e testados, a fim de obter melhores desempenhos e potências mais elevadas nas DEFC.

Para além da lenta cinética da reação de oxidação do etanol, um grande desafio em sistemas de DEFC passivas, tal como nas DMFC passivas, é a redução do atravessamento de etanol e de água através da membrana por forma a otimizar o desempenho destes sistemas.

Pereira et al. (2014) estudaram o efeito de diversos parâmetros numa DEFC: concentração de etanol, espessura da membrana, diferentes tipos de material na camada de difusão do ânodo e carga de catalisador do ânodo. Neste estudo verificou-se que para baixos valores de corrente, concentrações mais elevadas levam a uma diminuição do desempenho da

célula devido a um maior atravessamento do etanol. No entanto, para elevados valores de corrente, soluções mais concentradas de etanol revelaram um melhor desempenho. Estes autores ainda apuraram que o desempenho de uma DEFC aumenta com o aumento da espessura da membrana e da camada de difusão do ânodo e também com a carga de catalisador do ânodo.

Este estudo permitiu verificar que mudanças na estrutura dos diferentes componentes das células de combustível devem ser investigadas pois são uma maneira eficaz de controlar a passagem de etanol e de água e consequentemente aumentar o desempenho da DEFC.

### 3.5.3 Metanol vs Etanol

Sendo o metanol e o etanol os dois combustíveis mais sujeitos a investigação para o uso nas DAFC torna-se fundamental uma comparação entre eles já que ambos acarretam vantagens e desvantagens.

O metanol é relativamente tóxico, facilmente volátil e inflamável com baixo ponto de ebulição (65°C) e não é um combustível primário, nem renovável. Por outro lado, o etanol é muito menos tóxico que o metanol, mais fácil de manusear, apresenta maior densidade energética, está prontamente disponível e tem baixo custo de produção, uma vez que é facilmente produzido em grandes quantidades a partir de matérias-primas agrícolas, o que ajuda a diminuir as concentrações globais de gases de efeito de estufa.

Apesar de ambos os combustíveis apresentarem problemas relacionados com o atravessamento através da membrana de *Nafion*, a taxa de atravessamento do etanol é mais baixa, uma vez que a sua molécula tem maiores dimensões, afetando menos severamente o desempenho do cátodo do que o metanol (Wongyao et al, 2011).

A desvantagem de se utilizar etanol como combustível é a lenta cinética da reação eletroquímica no ânodo e a incompleta oxidação do etanol a CO<sub>2</sub>. Como o metanol é o álcool mais simples, apresenta melhores cinéticas tornando as DMFC células mais eficientes que as DEFC. Assim, a baixa eficiência das DEFC é o grande obstáculo para a sua comercialização (Suresh et al., 2011).

Deste modo, surge o conceito de uma célula de combustível alimentada com uma mistura de metanol e etanol, que visa combinar as vantagens de ambos os álcoois.

Wongyao et al. (2011) realizaram estudos referentes ao desempenho de uma DMFC com diferentes misturas de metanol/etanol como combustível e utilizando dois tipos de catalisadores no ânodo, PtSn/C e PtRu/C. Estes autores verificaram que o desempenho da célula diminuiu drasticamente à medida que a percentagem de etanol no combustível aumenta e que o catalisador PtRu/C é o mais adequado quando se usa um combustível misto de álcool. Tal pode ser explicado pelo facto de o etanol competir com o metanol na adsorção no catalisador de PtRu/C.

Diferentes misturas dos dois álcoois com diferentes parâmetros de funcionamento serão testados neste trabalho, a fim de otimizar o desempenho da célula de combustível.

# 3.6 Vantagens das DAFC

As DAFC pertencem ao grupo das PEMFC, apresentando por isso, em comparação com os restantes tipos de células de combustível, a vantagem da sua simplicidade de funcionamento.

Dentro do grupo das PEMFC, o uso de álcool como combustível apresenta inúmeras vantagens em relação ao hidrogénio: elevada solubilidade em eletrólitos aquosos, combustível líquido em condições ambientais, disponível a baixo custo, fácil de manusear, transportar e armazenar e elevada densidade energética. No entanto, o hidrogénio tem um alto teor de energia por peso, não traz qualquer impacto ambiental e sua taxa de oxidação eletroquímica é alta.

Por causa da sua simplicidade, alta densidade energética, recarga instantânea, e presumivelmente longa vida, uma outra mais-valia das DAFC é a sua aplicação em dispositivos portáteis, cuja procura energética tem aumentando rapidamente (Lamy et al.,2002).

Os problemas das DAFC deparam-se com os obstáculos apresentadas na secção anterior para o metanol e o etanol. A grande desvantagem é o atravessamento do álcool, que pode ser limitado se a célula funcionar com baixa concentração de álcool no ânodo. No entanto, tais condições levam a uma diminuição do desempenho da célula. Para contornar este problema têm sido estudados os diferentes componentes da célula de modo a conseguir uma diminuição do atravessamento sem comprometer o desempenho da célula de combustível.

# 3.7 Aplicações

Nos últimos anos, tem-se verificado um acentuado desenvolvimento do mercado de produção de energia portátil derivado à crescente demanda por maior qualidade. As telecomunicações, os computadores e a internet já se tornaram praticamente essenciais para a vida humana moderna. Desta forma, prevê-se que a tecnologia atual (baterias) não seja capaz de acompanhar a procura por fontes de energia para sistemas portáteis, verificando-se então um aumento de mercado para as células de combustível.

Uma DAFC pode ser utilizada em tudo o que usa uma bateria (computadores portáteis, telemóveis, câmaras de vídeo, PDAs, entre outros), tendo a vantagem de usar um combustível líquido, o que elimina a necessidade de recarga de bateria e de operar a baixas pressões e temperaturas. Assim, apesar de a tecnologia de DAFC ser recente no mercado, as suas características apontam para que esta desempenhe um papel crucial na nova era, surgindo como uma tecnologia de produção de energia alternativa limpa (Zainoodin et al., 2010).

Estes tipos de células de combustível são usados em aplicações estacionárias para geração de energia, seja conectadas à rede elétrica para áreas críticas onde esta é insuficiente ou instaladas como geradores independentes da rede para o serviço no local. Servem, também, para fornecer água quente e aquecimento para uso doméstico. Esta utilização permite reduzir os custos energéticos em 20% a 40% em comparação as tecnologias convencionais (Oliveira, 2009).

A aplicação mais ampla e mais promissora para uma DAFC passiva recai nos sistemas portáteis e nos dispositivos remotos de baixa potência, como aparelhos auditivos, detetores de fumo e alarmes. Isto deve-se à simplicidade do *design* desta, ao baixo custo e ao facto de terem maior durabilidade (fornecerem energia durante mais tempo) e menor peso comparativamente às baterias normais.

Grandes empresas como a Panasonic, a Samsung, a Toshiba, a Hitachi, a NEC e a Sanyo já desenvolveram DMFC (Zainoodin et al., 2010).

Na Figura 7 são apresentados alguns exemplos das aplicações das DAFC.



Figura 7. Exemplos de aplicações de DAFC.

# 3.8 Sumário

Como se verificou existem ainda vários desafios a ultrapassar para que uma DAFC esteja pronta para ser comercializada e então competir com as tecnologias atuais (baterias). Uma melhoria no que diz respeito ao atravessamento de metanol e de água através da membrana e no que toca à cinética das reações eletroquímicas é necessária para a obtenção de potências mais elevadas.

De tal modo, mais pesquisa e desenvolvimento nesta área é requerido para superar estes desafios e incentivar novos conceitos de *design* da célula que permitam um melhor desempenho desta e assim um aumento da aplicabilidade das DAFC passivas nas aplicações portáteis.

Com isto, o principal objetivo do presente trabalho é estudar o efeito das condições de operação, tais como a concentração de metanol e a alimentação ao ânodo com misturas de etanol e metanol e o efeito dos parâmetros de configuração, tais como a carga de catalisador, a espessura e o material da camada de difusão e o material das placas coletores no desempenho de uma DAFC passiva em condições ambientais (pressão atmosféricas e temperatura ambiente). Isto será feito por forma a otimizar o desempenho da célula, contornando os problemas associados a estas e contribuindo assim para o desenvolvimento de células de combustível mais eficientes.

# 4 Descrição Técnica

Na presente tese foram efetuados diversos ensaios experimentais realizados numa célula de combustível com alimentação passiva de álcool ligada a uma estação de teste e a um sistema de aquisição de dados. As diferentes geometrias testadas e a estação de teste usada serão apresentadas neste capítulo, assim como o procedimento experimental seguido.

# 4.1 Design da célula

Uma DAFC passiva é constituída por uma membrana de *Nafion* e pelos seguintes componentes, quer do lado do ânodo quer do cátodo: camada catalítica e de difusão, placas coletores, placas terminais e placas isoladoras (Figura 8).



Figura 8. Esquema de uma DAFC passiva (Pereira et al., 2014).

Na Figura 9 encontra-se representada a DAFC utilizada na realização dos diferentes ensaios, sendo que a célula tem uma área total de 100 cm<sup>2</sup>.



Figura 9. DAFC passiva.

#### 4.1.1 Membrana de Nafion

A membrana é feita de *Nafion*, material que permite uma boa condutividade protónica e isolamento eletrónico. A sua dimensão é de 10x10 cm e a membrana testada foi *Nafion* 117 (Figura 10).



Figura 10. Membrana de Nafion 117.

#### 4.1.2 Camada de difusão e catalítica

As camadas de difusão são compostas por materiais à base de fibras de carbono, como papel de carbono (CP - *carbon* paper) e tecido de carbono (CC - carbon *cloth*), que diferem na porosidade e na espessura. O tecido de carbono é mais poroso, menos tortuoso e mais espesso comparativamente ao papel de carbono (Figura 11). No cátodo apenas foi utilizado papel de carbono, enquanto no ânodo foram testados o papel e o tecido de carbono.

As camadas catalíticas foram impregnadas nas camadas de difusão, que têm uma dimensão de 5x5 cm, quer no ânodo quer no cátodo.

Neste trabalho foram testados diferentes elétrodos com diferentes espessuras e com diferentes camadas catalíticas e de difusão. As diferentes combinações usadas para os elétrodos do ânodo e do cátodo encontram-se especificadas na Tabela 3.

A deposição do catalisador Pt/Sn na camada de difusão do ânodo foi realizada adicionando 1 mL de etanol e 100  $\mu$ L de *Nafion* ao metal suportado em *carbon black* (40 % Pt/40 % Sn /20 % *Carbon Black*). Seguidamente, para se obter uma dispersão, esta mistura foi levada ao ultrassom por 1h.



Figura 11. Camada de difusão: Papel de carbono à esquerda; Tecido de carbono à direita.

	Cama	ida de d	ifusão	Camada	Espossura		
Elétrodo	Material	MPL	Tratamento com PTFE	catalítica	(µm)	Referência	
Ânodo	Papel de carbono	Não	Sim	3,0 mg/cm <sup>2</sup> Pt/Ru	230	A1	
	Papel de carbono	Não	Sim	3,0 mg/cm <sup>2</sup> Pt/Sn	190	A2	
	Papel de carbono	Não	Sim	3,0 mg/cm <sup>2</sup> Pt/Sn	110	A3	
	Tecido de carbono	Não	Não	3,0 mg/cm <sup>2</sup> Pt/Sn	400	A4	
	Tecido de carbono	Não	Não	3,0 mg/cm <sup>2</sup> Pt/Sn	425	A5	
Cátodo	Papel de carbono	Sim	Sim	0,5 mg/cm <sup>2</sup> Pt	270	C1	
	Papel de carbono	Sim	Sim	0,5 mg/cm <sup>2</sup> Pt	400	C2	
	Papel de carbono	Sim	Sim	1,0 mg/cm <sup>2</sup> Pt	400	С3	
	Papel de carbono	Sim	Sim	1,3 mg/cm <sup>2</sup> Pt	270	C4	

Tabela 3. Especificações dos diferentes elétrodos testados.

#### 4.1.3 Placas coletoras

As placas coletores devem ter elevada condutividade e uma geometria que permita o controlo do fluxo dos reagentes e dos produtos da reação. Neste estudo, as placas possuem 36 furos de 6 mm de diâmetro cada, perfazendo uma área total de 10,2 cm<sup>2</sup>. Cada placa tem uma dimensão de 10x10 cm e uma espessura de 0,5 mm (Figura 12).

Na presente tese foram testadas placas coletoras feitas em aço inoxidável e também em cobre com banho de ouro.



Figura 12. Placas coletoras (Cobre com banho de ouro).

#### 4.1.4 Placas isolantes de borracha

As placas isolantes são feitas de borracha e tem como função evitar o contacto elétrico entre as placas coletores e as placas terminais, sendo então colocadas entre estas. Cada placa tem 1 mm de espessura e possui uma abertura no centro de 5x5 cm de modo a permitir o fluxo dos reagentes e dos produtos da reação (Figura 13).



Figura 13. Placas isolantes (borracha).

#### 4.1.5 Placas terminais

As placas terminais são constituídas por acrílico, Figura 14, e funcionam como suporte para toda a célula. Cada placa tem uma espessura de 10 mm e ambas estão ligadas à célula através de 8 parafusos, com 6,2 mm de diâmetro cada.

A célula é montada aplicando uma força de 4 N.m nos parafusos.

Do lado do ânodo encontra-se embutido um reservatório de 5 mm de espessura, através do qual é introduzido o álcool.



Figura 14. Placas terminais (acrílico): lado do cátodo à esquerda e do ânodo à direita.

# 4.2 Estação de teste e software

Os diferentes ensaios foram realizados recorrendo a uma estação de testes eletroquímica (Zahner - elektrik GmbH & Co. KG). Esta estação encontra-se ligada à célula através de 2 fios de ligação que se conectam diretamente às placas coletoras da DAFC, um para o cátodo e outro para o ânodo. O equipamento está também ligado ao software *Thales USB*, que opera galvanostaticamente uma vez que é imposto um valor para a corrente da célula e é medido o valor da tensão correspondente. Assim, é então possível gerar a curva de polarização da célula e calcular a potência desta.

Na Figura 15 apresenta-se o equipamento Zahner e o software Thales USB utilizados nas diferentes experiências realizadas com a DAFC.



Figura 15. Estação de teste (à esquerda) e software (à direita) usados nos diferentes ensaios experimentais realizados.

# 4.3 Procedimento experimental

Para cada ensaio realizado, seguiu-se o seguinte procedimento experimental:

- 1. Colocar a solução de álcool, previamente preparada, no reservatório do ânodo;
- 2. Ligar os fios que estão conectados à estação de teste às respetivas placas coletoras;
- 3. Registar a temperatura de operação;
- 4. Ligar o computador, o equipamento Zahner e o software Thales USB;
- 5. Ajustar o software com as configurações pretendidas;
- Variar a intensidade da corrente em incrementos iguais a 0,05 A até ao máximo permitido pela célula. Deixar estabilizar 15 minutos na intensidade de corrente zero (operação em circuito aberto) e 3 minutos nas restantes;
- Medir para cada valor de intensidade de corrente a tensão correspondente e calcular a potência da DAFC;
- 8. Desligar o software, o Zahner e o computador;
- 9. Retirar a solução do reservatório e colocar água;
- 10. Realizar um outro ensaio para as mesmas condições. O critério de concordância é um erro relativo entre duas leituras igual ou inferior a 10 %.

Para a realização dos diferentes ensaios foram preparadas soluções de metanol e etanol num balão volumétrico de 50 mL de acordo com as proporções apresentadas na Tabela 4 e 5. O metanol foi fornecido pela empresa Fisher Chemical e tinha uma concentração de 99,99%.

O etanol foi adquirido à AGA e tinha uma concentração de 99,5 % em volume.

Tabela 4. Volumes a pipetar de metanol para preparar as soluções de diferentes concentrações.

Concentração (mol/dm3)	Volume de metanol a pipetar (mL)
1	2
2	4
3	6
4	8
5	10

Tabela 5. Volumes a pipetar de etanol para preparar as soluções de diferentes concentrações.

Concentração (mol/dm3)	Volume de metanol a pipetar (mL)
1	3
2	6
3	9
4	12
5	15
6	18

# 5 Resultados e Discussão

Como referido anteriormente, o principal objetivo desta tese é o estudo de uma célula de combustível alimentada a álcool com vista à otimização da mesma. Existem vários parâmetros que afetam o desempenho de uma DAFC, sendo na presente tese estudados a influência das condições operatórias (concentração de metanol e de diferentes misturas de etanol e metanol) e dos parâmetros configuracionais (material e espessura da camada de difusão, material da camada de catalisador, carga de catalisador e material das placas coletoras).

Todos os resultados experimentais apresentados relativos ao estudo dos parâmetros configuracionais foram efetuados usando como combustível o metanol.

Os resultados foram obtidos através do software *Thales USB*, que media a tensão da célula para cada intensidade de corrente imposta, permitindo assim obter as curvas de polarização e as curvas de potência específica da DAFC. Estas serão apresentadas neste capítulo para cada conjunto de condições de operação testadas.

A potência específica é a potência gerada por unidade de área da célula, sendo calculada através da equação 5.1.

Potência Específica 
$$\left(\frac{mW}{cm^2}\right) = Corrente Específica \left(\frac{mA}{cm^2}\right) \times Tensão (V)$$
 5.1

A corrente específica é obtida pela divisão dos valores de intensidade de corrente fornecidos pelo programa Thales USB pela área útil da célula que é de 10,2 cm<sup>2</sup>. Isto acontece porque as placas coletoras usadas na DAFC possuem 36 furos com um diâmetro de 6 mm cada.

As tabelas com todos os resultados obtidos (intensidade de corrente, tensão, potência e erro) encontram-se apresentadas em Apêndice.

## 5.1 Efeito do material das placas coletoras

Neste estudo foram testadas dois tipos de placas coletoras, umas constituídas por cobre com banho de ouro e outras compostas por aço inoxidável. Para ambas as placas, a restante configuração da célula manteve-se. A membrana utilizada foi *Nafion* 117, no cátodo a camada de difusão era de tecido de carbono e tinha uma espessura de 400 µm e a camada catalítica era Pt com uma carga de 1,0 mg/cm<sup>2</sup>. No ânodo, a camada de difusão era igualmente de papel carbono com 230 µm de espessura e a camada catalítica Pt/Ru com uma carga de 3,0 mg/cm<sup>2</sup>.

Os resultados são apresentados na Figura 16. Pela análise da mesma, facilmente se verifica que o desempenho da célula é bastante superior para a placa coletora de cobre com banho de ouro quer para a concentração de 1 M quer para 3 M. Isto acontece pois o cobre é melhor condutor eletrónico que o aço, favorecendo o escoamento da corrente. Por esta mesma razão, também se observa que para a placa de cobre e ouro obtém-se melhores resultados com o aumento da concentração, ao contrário do que acontece para a placa de aço.

No entanto, à placa de cobre/ouro está associado o problema de oxidação dos materiais, o que leva a uma diminuição da eficiência da célula, sendo então impossível a obtenção de resultados ao fim de alguns ensaios experimentais. Por este motivo, todos os restantes testes foram realizados com a placa de aço inoxidável.

Na Figura 17 é apresentada a membrana e o elétrodo do lado do ânodo após a realização de alguns ensaios com a placa de cobre com banho a ouro, onde é possível observar a oxidação provocada por esta.



Figura 16. Influência do material das placas coletoras na a) tensão e na b) potência específica da célula alimentada a metanol.



Figura 17. Membrana de Nafion à esquerda e elétrodo do lado do ânodo à direita após a realização de ensaios com a placa de cobre/ouro.

### 5.2 Efeito da concentração do metanol

A influência da concentração do metanol foi avaliada testando concentrações de 1M a 5M, utilizando para tal uma membrana de *Nafion* 117, placas coletores de aço inoxidável, papel de carbono como camada de difusão quer no ânodo (230  $\mu$ m) quer no cátodo (400  $\mu$ m) e catalisador de 3,0 mg/cm<sup>2</sup> Pt/Ru no ânodo e 0,5 mg/cm<sup>2</sup> Pt no cátodo.

Através da observação da Figura 18 é possível averiguar que a tensão de circuito aberto diminui com o aumento da concentração, sendo de 0,562 para 1 M e de 0,479 para 5 M, valores bastante inferiores aos previstos pela termodinâmica. Tal facto é justificado pelo atravessamento de metanol através da membrana. Este atravessamento de metanol ocorre quer por difusão molecular devido à diferença de concentração existente entre o ânodo e o cátodo, quer por arrasto eletro-osmótico devido ao movimento dos protões. Deste modo, o aumento da concentração leva a um aumento do gradiente de concentração de metanol entre o ânodo e o cátodo com um consequente aumento do atravessamento do metanol através da membrana principalmente para baixos valores de corrente específica. Este facto acarreta duas consequências: diminuição da eficiência do combustível uma vez que existe menos metanol no ânodo para reagir e o metanol que atravessa a membrana reage no lado do cátodo diminuindo os sítios ativos disponíveis para a reação de redução do oxigénio. Esta última razão leva à formação de um potencial misto no cátodo, diminuindo o potencial da célula.

Por outro lado o desempenho da célula aumenta com o aumento da concentração de metanol especialmente para elevados valores de corrente. Isto acontece devido a uma melhoria na transferência de massa do metanol do reservatório para a camada de catalisador. Outra razão depreende-se com o facto de uma concentração mais elevada de metanol levar a uma maior taxa de atravessamento deste do ânodo para o cátodo, onde o metanol reagirá com o oxigénio por via de uma reação exotérmica. Desta forma, a temperatura de funcionamento da célula será maior, o que leva a cinéticas mais rápidas nas reações de oxidação de metanol e redução do oxigénio e consequentemente melhor desempenho da célula.

No entanto para 5 M os resultados obtidos são piores devido à elevada perda de metanol para o cátodo.

Assim, o desempenho da célula tem dois efeitos diferentes, um positivo e um negativo. Este aumenta com o aumento da concentração para elevados valores de corrente e diminui para baixos valores, sendo por isso otimizado por uma concentração intermédia.

Outro aspeto a realçar é que o aumento da concentração leva a uma maior produção de água no cátodo, causada pelo reação do metanol que atravessa a membrana com o oxigénio. A água no cátodo bloqueia o fornecimento de  $O_2$  para os sítios ativos deste elétrodo, diminuindo o desempenho da célula.

Desta forma, todos os restantes resultados serão apresentados para a concentração de 2 M e 3 M pois obtém-se melhor desempenho da célula. No entanto, também se testou sempre a concentração de 1 M e os resultados conseguidos para esta encontram-se em apêndice.



Figura 18. Influência da concentração de metanol na a) tensão e na b) potência específica da célula alimentada a metanol.

# 5.3 Efeito da carga de catalisador no cátodo

A influência da carga de catalisador no cátodo na tensão e na potência da célula foi analisada para elétrodos com diferentes espessuras. Assim, para uma espessura de 400 µm foram testados catalisadores de Platina com carga de 1,0 mg/cm<sup>2</sup> e com carga de 0,5 mg/cm<sup>2</sup> e para uma espessura de 270  $\mu$ m testou-se catalisadores de Platina com carga de 1,3 mg/cm<sup>2</sup> e com carga de 0,5 mg/cm<sup>2</sup>. Os resultados são apresentados nas Figuras 20 e 21.

Para o conjunto de experiências realizadas foi utilizada uma membrana de *Nafion* 117, placas coletores de aço inoxidável, papel de carbono como camada de difusão quer no ânodo (230  $\mu$ m) quer no cátodo e catalisador de 3,0 mg/cm<sup>2</sup> Pt/Ru no ânodo.

Relativamente ao cátodo com 1,3 mg/cm<sup>2</sup> Pt e 270  $\mu$ m de espessura este encontrava-se impregnado na membrana ao contrário do que acontecia com os restantes. Assim como o ânodo, que apresentava as características referidas acima (Figura 19).



Figura 19. Membrana com os elétrodos incorporados (Cátodo: C4; Ânodo: A1).

Pela análise das Figuras 20 e 21 constata-se que a célula apresenta melhor desempenho, atingindo-se maiores valores de potência e de corrente limite, e maiores valores de tensão de circuito aberto para uma menor carga de catalisador quando se testa a espessura de 400 µm e para uma maior carga quando se utiliza a camada com 270 µm de espessura.

Uma carga de catalisador mais elevada leva a uma camada de catalisador mais espessa. Camadas mais espessas de catalisador têm resistências internas mais elevadas, o que provoca um aumento das perdas por transferência de massa e consequentemente um pior desempenho da célula.

Por outro lado, a uma maior carga corresponde uma maior condutividade eletrónica e uma maior área de superfície ativa (mais sítios ativos para a redução do oxigénio). Como a reação eletroquímica de redução do  $O_2$  é promovida, o desempenho da célula é melhorado.

Desta forma, um aumento da carga de catalisador do lado do cátodo pode refletir-se num melhor ou num pior desempenho da DAFC, dependendo da restante configuração desta.

Relativamente aos resultados obtidos para a espessura de 270 µm também podem estar influenciados pelo facto de o cátodo com 1,3 mg/cm<sup>2</sup> Pt e o respetivo ânodo já se encontrarem incorporados na membrana, havendo por isso uma maior compressão entre os elétrodos e a membrana e por isso uma menor resistência de contacto.



Figura 20. Influência da carga de catalisador numa camada com 400 µm de espessura na a) tensão e na b) potência específica da célula alimentada a metanol.





Figura 21. Influência da carga de catalisador numa camada com 270 µm de espessura na a) tensão e na b) potência específica da célula alimentada a metanol.

### 5.4 Efeito da espessura da camada de difusão do cátodo

Um outro parâmetro estudado foi a espessura da camada de difusão do cátodo. As camadas de difusão são extremamente importantes numa célula de combustível uma vez que têm um papel crucial no transporte e distribuição de reagentes, na remoção de produtos e como suporte mecânica para a MEA.

Nesta tese foram realizados ensaios para uma camada de difusão com 400 µm de espessura e outra com 270 µm. A restante configuração da célula manteve-se como referida nos estudos anteriores (membrana de *Nafion* 117, placas coletoras de aço, papel de carbono de 230 µm e catalisador 3,0 mg/cm<sup>2</sup> Pt/Ru no ânodo e catalisador 0,5 mg/cm<sup>2</sup> Pt no cátodo).

Os resultados obtidos são expostos na Figura 22, através da qual é possível verificar que maiores valores de potência específica e de corrente são alcançados para uma maior espessura da camada de difusão, apresentando por isso melhor desempenho. Para ambas as espessuras, a potência máxima é obtida para a concentração de 3 M.





Figura 22. Influência da espessura da camada de difusão do cátodo na a) tensão e na b) potência específica da célula alimentada a metanol.

Um aumento da espessura do elétrodo do cátodo leva a uma maior resistência ao transporte de massa. Desta forma, a água formada na reação do cátodo tende a ter mais dificuldade a ser removida em direção à saída do cátodo passando, por isso, mais água para o ânodo, favorecendo assim o uso de concentrações mais elevadas de metanol no ânodo.

## 5.5 Efeito do metal utilizado como catalisador no ânodo

Vários metais têm sido investigados para serem empregues juntamente com a platina como catalisadores no ânodo. No presente trabalho foram estudados catalisadores bimetálicos suportados em carbono de Pt/Ru e de Pt/Sn impregnados com uma carga de 3,0 mg/cm<sup>2</sup> na camada de difusão do ânodo constituída por papel de carbono, sendo que a camada com o catalisador Pt/Ru tinha uma espessura de 230 µm e a camada com o catalisador Pt/Sn tinha uma espessura de 190 µm. A restante estrutura da célula era composta por uma membrana de *Nafion* 117, placas coletoras de aço inoxidável e catalisador de Pt no cátodo com carga de 0,5 mg/cm<sup>2</sup> depositado em papel de carbono (400 µm).

Os resultados experimentais são apresentados na Figura 23 e mostram que o desempenho da célula com o catalisador Pt/Ru é claramente superior ao desempenho alcançado com o catalisador Pt/Sn, obtendo-se valores de potência e de corrente mais elevados com o catalisador Pt/Ru para qualquer concentração, aumentando com o aumento desta.

Assim, pode-se concluir que o ruténio ostenta mais afinidade para a reação de oxidação do metanol do que o estanho, sendo o catalisador Pt/Ru mais eficiente para uma DMFC, tal como conhecido da literatura.



Figura 23. Influência do metal utilizado como catalisador no ânodo na a) tensão e na b) potência específica da célula alimentada a metanol.

### 5.6 Efeito do material da camada de difusão do ânodo

Como mencionado anteriormente, existem dois tipos de materiais à base de fibras de carbono que são usados como camada de difusão do ânodo numa DAFC, o papel de carbono (CP) e o tecido de carbono (CC). O tecido de carbono é um tipo de material mais poroso, mais espesso e menos tortuoso comparativamente ao papel de carbono. Ambos os materiais foram testados nesta dissertação sendo que a espessura do tecido de carbono utilizado era de 400  $\mu$ m e do papel de carbono de 190  $\mu$ m. A membrana usada foi *Nafion* 117, o catalisador era Pt/Sn no ânodo com uma carga de 3,0 mg/cm<sup>2</sup> e Pt no cátodo com uma carga de 0,5 mg/cm<sup>2</sup>. A camada de difusão do lado do cátodo era papel de carbono com 400  $\mu$ m de espessura.

Os resultados dos ensaios experimentais realizados e que permitem avaliar a influência do material da camada de difusão do ânodo encontram-se na Figura 24. Analisando esta facilmente se verifica que o melhor desempenho da célula é obtido quando se emprega papel de carbono. Este apresenta maiores valores de tensão de circuito aberto e atinge maiores potências e correntes específicas. Uma maior porosidade da camada de difusão do ânodo leva a um aumento da concentração de metanol e de água na camada de catalisador, ou seja, há um maior gradiente de concentração entre o ânodo e o cátodo, o que provoca um aumento na taxa de atravessamento destes através da membrana. Assim, como o papel de carbono é menos poroso do que o tecido, há um menor atravessamento de metanol e de água, o que se traduz num melhor desempenho da célula. Um outro aspeto que poderá justificar os resultados é o facto de o papel de carbono ter sofrido tratamento com PTFE, o que não aconteceu com o tecido de carbono. O PTFE é um material hidrofóbico que impede que a água preencha os poros, permitindo que os reagentes contactem livremente com o catalisador, o que se refletirá em melhores resultados.

É de notar que o melhor desempenho obtido para o papel de carbono comparativamente ao tecido de carbono pode variar consoante a espessura da camada de difusão, como será possível observar na secção seguinte.



Figura 24. Influência do material da camada de difusão no ânodo na a) tensão e na b) potência específica da célula. Alimentada a metanol

# 5.7 Efeito da espessura da camada de difusão do ânodo

Como já referido, a espessura da camada de difusão do ânodo é um aspeto crucial no desempenho de uma DAFC. De tal forma, para avaliar a influência desta foram realizados ensaios experimentais com camadas de difusão de diferentes espessuras, utilizando papel e te cido de carbono. Assim, testou-se tecido de carbono com 400 µm de espessura e outro com 425 µm e papel de carbono com 110 µm de espessura e também com 190 µm. Em ambos os testes a restante configuração da célula foi mantida: membrana de *Nafion* 117; placas coletoras de aço inoxidável; catalisador de Pt/Sn com carga 3,0 mg/cm<sup>2</sup> no ânodo e Pt com carga de 0,5 mg/cm<sup>2</sup> no cátodo e papel de carbono na camada de difusão do cátodo (400 µm).

Os resultados obtidos em termos de tensão e potência específica da célula em função da corrente específica para o tecido e para o papel de carbono estão representados nas Figuras 25 e 26, respetivamente.



Figura 25. Intluencia da espessura do tecido de cardono como camada de difusao no anodo na a) tensão e na b) potência específica da célula alimentada a metanol.

Pela análise destas facilmente se verifica que camadas de difusão mais espessas permitem obter potências e correntes específicas mais elevadas para os dois tipos de materiais e concentrações testadas, sendo que os resultados para as concentrações de 2 M e de 3 M são bastante idênticos. Tal situação poderá dever-se ao facto de camadas de difusão mais espessas terem maiores resistências ao transporte de massa, o que leva a uma redução da quantidade de metanol e de água que atinge a membrana e, consequentemente, do atravessamento destes para o cátodo. Isto reflete-se num melhor desembenho da célula.



Figura 26. Influência da espessura do papel de carbono como camada de difusão no ânodo na a) tensão e na b) potência específica da célula alimentada a metanol.

## 5.8 Efeito da adição de redes metálicas à estrutura de célula (ânodo)

Um problema associado a uma DAFC são as bolhas de CO<sub>2</sub> que se formam na reação eletroquímica do ânodo pois estas ligam-se à superfície do catalisador, dificultando o acesso do combustível para as locais ativos, o que leva à inibição da reação de oxidação do metanol. Por forma a atenuar este facto, adicionaram-se redes metálicas à estrutura da célula, elas foram colocadas entre a camada de difusão do ânodo e a placa coletora. Foram testadas dois

tipos diferentes de redes, uma com uma abertura maior (rede tipo 1) e outra mais fechada (rede tipo 2), tal como se pode verificar na Figura 27.

Os ensaios foram realizados com uma membrana de Nafion 117, papel de carbono no ânodo (230  $\mu$ m) e no cátodo (400  $\mu$ m), catalisador de Pt/Ru com carga de 3,0 mg/cm<sup>2</sup> no ânodo e Pt com carga de 0,5 mg/cm<sup>2</sup> no cátodo.



Figura 27. Redes metálicas adicionadas à DAFC: rede tipo 1 à esquerda e rede tipo 2 à direita.

Os resultados alcançados aquando da adição das redes metálicas ao ânodo da célula estão apresentados na Figura 28. Através da análise desta, verifica-se que a adição de redes metálicas do tipo 1 leva à obtenção de potências específicas mais elevadas para as concentrações de 2 M e 3 M. O oposto ocorre com a adição de redes metálicas do tipo 2 à célula, que exibe um pior desempenho do que na ausência delas para todas as concentrações testadas. Isto é justificado pelo facto de as redes metálicas apesar de atenuarem o problema das bolhas de CO<sub>2</sub>, oferecem uma maior resistência ao fornecimento do metanol do reservatório para a camada de difusão, reduzindo a taxa da reação eletroquímica. Esta resistência ao transporte de massa é bastante superior para as redes do tipo 2, uma vez que estas são menos porosas.

Assim, é vantajoso o uso de redes metálicas na célula desde que estas não sejam muito fechadas nem se trabalhe com concentracões de álcool muito baixas.





Figura 28. Influência da adição de redes metálicas ao ânodo na a) tensão e na b) potência específica da célula alimentada a metanol.

# 5.9 Efeito da adição de etanol como combustível da DAFC

Como já referido, apesar da elevada densidade energética do metanol, um grande problema associado a este é a sua toxidade. Desta forma, o etanol é considerado um combustível alternativo, uma vez que não é tóxico e pode ser produzido a partir de matériasprimas agrícolas. No entanto, este apresenta uma taxa de oxidação muita baixa.

Assim, para combinar as vantagens de ambos os álcoois, realizaram-se estudos numa célula com uma mistura de etanol e metanol. Foram testadas diferentes soluções mistas de álcool contendo diferentes proporções em volume e para uma concentração dos dois álcoois de 2 M e 3 M: 100:0, 90:10, 75:25, 50:50 e 25:75.

Como é conhecido da literatura que o metanol tem mais afinidade para o catalisador de Pt/Ru e o etanol para o catalisador de Pt/Sn, testaram-se as diferentes combinações acima referidas para ambos os materiais. Para cada um deles escolheu-se a configuração da célula para a qual se obteve melhores resultados. Desta forma, os ensaios experimentais foram realizados para as seguintes configurações da DAFC:

- Membrana de Nafion 117; papel de carbono no ânodo (230 μm) e no cátodo (270 μm); catalisador 3,0 mg/cm<sup>2</sup> Pt/Ru no ânodo e 1,3 mg/cm<sup>2</sup> Pt no cátodo e placas coletoras de aço inoxidável (melhor combinação usando Pt/Ru, Figura 29);
- Membrana de Nafion 117; tecido de carbono no ânodo (425 μm) e papel de carbono no cátodo (400 μm); catalisador 3,0 mg/cm<sup>2</sup> Pt/Sn no ânodo e 0,5 mg/cm<sup>2</sup> Pt no cátodo e placas coletoras de aço inoxidável (melhor combinação usando Pt/Sn, Figura 30).

Os resultados obtidos em termos de tensão e potência específica para as diferentes proporções de volume e para uma concentração de 2 M para o catalisador de Pt/Ru e para o

catalisador de Pt/Sn estão representados nas Figuras 29 e 30, respetivamente. Os resultados alcançados para uma concentração de 3 M encontram-se em apêndice.

Para ambas as concentrações testadas, quando se utiliza o catalisador de Pt/Ru, verificase uma diminuição do valor da potência específica com o aumento da proporção de etanol uma vez que o etanol tem uma cinética muito mais lenta e compete com o metanol para os locais ativos do catalisador. Por outro lado, com o catalisador de Pt/Sn, o desempenho da célula aumenta com o aumento da proporção de etanol, o que mostra a maior afinidade do etanol para este catalisador (Figura 30).



Figura 29. Influência da adição de etanol como combustível da DAFC para o catalisador de Pt/Ru na a) tensão e na b) potência específica da célula alimentada a metanol e a etanol.



Figura 30. Influência da adição de etanol como combustível da DAFC para o catalisador de Pt/Sn na a) tensão e na b) potência específica da célula alimentada a metanol e etanol.

Uma comparação do desempenho da célula para os dois catalisadores testados é apresentada na Figura 31. Através desta facilmente se verifica uma maior afinidade do metanol para o catalisador Pt/Ru e do etanol para o Pt/Sn, sendo que com etanol na alimentação os valores de potência obtidos são bastante reduzidos.

O melhor desempenho da DAFC é conseguido para uma concentração de 3 M quando se utiliza o catalisador Pt/Ru apenas com metanol como combustível.

Os valores de potência inferiores para a concentração de 3 M em relação à de 2 M aquando da adição de etanol para o catalisador Pt/Ru pode dever-se ao facto de o desempenho da célula piorar com o uso. Isto pode acontecer devido a uma redução da atividade do ânodo

ou devido a um envenenamento do catalisador pelos produtos secundários formados na reação de oxidação do etanol.



Figura 31. Comparação da potência específica máxima entre o catalisador de Pt/Ru e de Pt/Sn para uma DAFC operando com soluções de diferentes proporções de metanol 2 M / etanol 2 M e de metanol 3 M / etanol 3 M.

# 6 Conclusões e Sugestões para trabalhos futuros

Dado o elevado crescimento do consumo energético que se tem verificado nos últimos anos e com isso um uso excessivo dos combustíveis fósseis, torna-se fundamental o desenvolvimento de tecnologias alternativas de produção energética, que levem a uma redução do impacte negativo que estes causam no ambiente e no ser Humano.

Assim, no campo das aplicações portáteis, uma DAFC parece ser uma candidata promissora para substituir as baterias em todos os dispositivos eletrónicos com baixo fornecimento de energia, devido à elevada eficiência de conversão energética, ao fácil reabastecimento e às baixas emissões.

Um baixo atravessamento de álcool através da membrana é essencial para melhorar o desempenho das DAFC e com isso atingir potências específicas mais elevadas. Para tal, é crucial entender o efeito de diferentes parâmetros de operação e de configuração no desempenho destas.

Nesta dissertação, estudou-se o efeito da concentração de metanol, do material constituinte das placas coletores, da espessura e do material da camada de difusão, da carga de catalisador no cátodo, do metal utilizado como catalisador no ânodo, da adição de redes metálicas à célula e ainda o efeito de uma alimentação mista de álcool (metanol e etanol) no desempenho da célula de combustível passiva.

Um aumento da concentração de metanol leva a uma melhor transferência de massa deste e por isso permite a obtenção de melhores potências. No entanto também provoca um maior atravessamento de metanol através da membrana, originando menores eficiências da utilização de combustível.

Relativamente ao material das placas coletores, obtém-se um melhor desempenho para as placas de cobre com banho de ouro.

A utilização de uma carga de catalisador no cátodo mais elevada apresenta dois efeitos: por um lado, maiores cargas levam a camadas catalíticas mais espessas e consequentemente resistências internas mais elevadas; por outro lado, a uma maior carga corresponde uma maior área de superfície ativa, sendo por isso favorecida a reação de redução de oxigénio.

No que concerne à espessura das camadas de difusão, constatou-se que camadas mais espessas produzem melhores resultados quer no ânodo quer no cátodo, sendo que no ânodo se testou papel e tecido de carbono com diferentes espessuras, chegando-se à mesma conclusão para os dois tipos de materiais.

Comparando papel e tecido de carbono como camada de difusão no ânodo, o melhor desempenho da DAFC é conseguido para o papel de carbono. Como este é menos poroso, há um menor atravessamento de metanol do ânodo para o cátodo. Para além disso o papel de carbono foi sujeito a tratamento com PTFE (material hidrofóbico).

Um outro efeito estudado foi a adição de uma rede metálica entre a placa coletora do ânodo e a camada de difusão deste. Tal facto favorece o desempenho da DAFC uma vez que a rede atenua o problema das bolhas de CO<sub>2</sub> que se formam na reação de oxidação de metanol. No entanto o seu uso é apenas vantajoso se as redes não forem muito fechadas pois nesse caso a resistência ao transporte de massa é bastante elevada.

Por fim, testou-se uma alimentação mista de álcool na célula (metanol e etanol), verificando que o desempenho da célula diminui com o aumento da proporção de etanol quando se utiliza um catalisador bimetálico de Pt/Ru e aumenta quando o catalisador é Pt/Sn. Isto permite concluir que o catalisador adequado para o metanol é o de Pt/Ru, já o etanol apresenta maior afinidade para o catalisador composto pelos metais Pt/Sn.

Desta forma, a configuração ótima da DAFC, que permitiu alcançar um maior valor de potência específica, engloba uma membrana de *Nafion* 117, camada de difusão de papel de carbono no ânodo (230  $\mu$ m) e no cátodo (270  $\mu$ m), cargas de catalisador de 3,0 mg/cm<sup>2</sup> Pt/Ru no ânodo e de 1,3 mg/cm<sup>2</sup> Pt no cátodo e utiliza como combustível apenas metanol. O valor máximo de potência atingido foi para uma concentração de metanol de 3 M e foi de 5,106 mW/cm<sup>2</sup>.

O metanol é o combustível mais utilizado e muito progresso tem sido feito no desenvolvimento e otimização de uma DAFC. No entanto o seu desempenho ainda é menor do que o ideal, deixando uma janela aberta para mais investigação. Diferentes configurações para a célula deverão ser desenvolvidas e testadas a fim de obter os valores de potência necessários para as aplicações portáteis. Tais como, o estudo de diferentes espessuras de membranas de modo a reduzir o atravessamento de álcool e de água através desta; a adição de uma camada de gestão de água, evitando a inundação do cátodo;

A investigação do material condutor de que são feitas as placas coletoras. Assim como o seu *design*, nomeadamente a área de furo destas visto que as placas coletoras são importantes para o transporte dos reagentes e dos eletrões e para a libertação das bolhas de  $CO_2$ ;

O estudo de diferentes materiais utilizados como camada de difusão, como o ELAT ou o tecido de carbono no cátodo pois nesta dissertação apenas se estudou o uso de tecido e de papel de carbono no ânodo;

Sugere-se ainda a investigação de novos metais como catalisadores e com diferentes cargas principalmente para uma alimentação mista de álcool (metanol e etanol).

# 7 Referências

- Abdelkareem, Mohammad Ali, Nakagawa, Nobuyoshi; DMFC employing a porous plate for an efficient operation at high methanol concentrations; Journal of Power Sources 162, 2006: p. 114-123;
- Almeida, Aníbal Traça de e Moura, Pedro Soares; Hidrogénio e Células de Combustível; Gazeta de Física, 2005: p. 51-55;
- Andreadis, George and Tsiakaras, Panagiotis; Ethanol crossover and direct ethanol PEM fuel cell performance modeling and experimental validation; Chemical Engineering Science 61, 2006: p.7497 - 7508;
- Andújar, J.M. e Segura; F. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries; Renewable and Sustainable Energy Reviews 13, 2009: p.2309-2322;
- Antolini, Ermete; Catalysts for direct ethanol fuel cells; Journal of Power Sources 170, 2007; p. 1-12;
- Bae, Byungchan, Kho, Beck Kyun, Lim, Tae-Hoon et al.; Performance evaluation of passive DMFC single cells; Journal of Power Sources 158, 2006: p.1256-1261;
- Barros, Ana Filipa Ferreira; Otimização de células de combustível com alimentação passiva de etanol direto para aplicações portáteis; Tese de Mestrado; Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2014;
- Basri, S. e Kamarudin, S.K.; Process system engineering in direct methanol fuel cell; International Journal of hydrogen energy 36, 2011: p. 6219-6236;
- Calabriso, Andrea, Cedola, L., Del Zotto, L., Rispoli F., Santori, S. G.; Performance investigation of Passive Direct Methanol Fuel Cell in different structural configurations; Journal of Cleaner Production 88, 2015: p. 23-28;
- Carrete, L., Friedrich, K.A. and Stiming; U. Fuel Cells: Fundamentals and Applications; 2001, 1, No. 1;
- Chen, R., Zhao, T.S., Yang, W.W., Xu, C.; Two-dimensional two-phase thermal model for passive direct methanol fuel cells; Journal of Power Sources 175, 2008: p.276-287;
- Cunha, Edgar Ferrari da; Avaliação e Aplicação de Tecnologias de Células de Combustível Tipo PEMFC Desenvolvidas no IPEN em um Módulo de 500We de Potência Nominal; Tese de Doutoramento (PhD); Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2009;
- Du, C.Y., Zhao, T.S., Xu, C.; Simultaneous oxygen-reduction and methanol-oxidation reactions at the cathode of a DMFC: A model-based electrochemical impedance spectroscopy study; Journal of Power Sources 167, 2007: p.265-271;
- ENERGY.GOV, 2015; Types of fuel cells: http://energy.gov/eere/fuelcells/types-fuelcells, acedido a 12 de março de 2015;

- Hogarth, M. P., Hards, G. A.; Direct Methanol Fuel Cells: Technological advances and further requirements; Platinum Metals Review 40,1996: p.150-159;
- Jewett, Gregory, Faghri, Amir, Xiao, Bin; Optimization of water and air management systems for a passive direct methanol fuel cell; International Journal of Heat and Mass Transfer 52, 2009: p.3564-3575;
- Kho, Beck Kyun, Bae, Byungchan, Scibioh, M. Aulice, Lee, Jaeyoung e Ha, Heung Yong; On the consequences of methanol crossover in passive air-breathing direct methanol fuel cells; Journal of Power Sources 142, 2005: p. 50-55;
- Lamy, Claude; Lima, Alexandre; LeRhun, Véronique et al.; Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFCs); Journal of Power Sources 105, 2002: p.283-296;
- Larminie J. and Dicks A.; Fuel Cell Systems Explained. 2nd ed.; West Sussex, England: John Wiley & Sons Ltd, 2003;
- Liu, J.G. Zhao, T.S., Chen, R. e Wong, C.W.; The effect of methanol concentration on the performance of a passive DMFC; Electrochemistry Communications 7, 2005: p.288-294;
- Liu, J.G. Zhao, T.S., Liang, Z.X. e Chen, R.; Effect of membrane thickness on the performance and efficiency of passive direct methanol fuel cells; Journal of Power Sources 153, 2006: p. 61-67;
- Lu, G.Q. e Wang, C.Y.; Two-phase microfluidics, mass and heat transport in direct methanol fuel cells; New Developments in Heat Transfer, 2005, Capítulo 9: p. 317-358;
- Oliveira, Vânia Sofia Brochado de; Transport Phenomena in Direct Methanol Fuel Cells: Modelling and Experimental studies; PhD Thesis; Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2009;
- Oliveira, V.B., Rangel, C.M., Pinto, A.M.; One-dimensional and non-isothermal model for a passive DMFC; Journal of Power Sources 196, 2011: p. 8973-8982;
- Pereira, Joana Patrícia Carvalho; Passive Direct Ethanol Fuel Cells: Modelins studies; Thesis; Universidade de Aveiro, Aveiro, 2013;
- Pereira, J.P., Falcão, D.S., Oliveira V.B., Pinto, A.M.F.R.; Performance of a passive direct ethanol fuel cell; Journal of Power Sources 256, 2014: p. 14-19;
- Pinto, Daniela Pereira; Otimização de uma célula de combustível microbiana; Tese Mestrado; Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2014;
- Song, Kah-Young, Lee, Han-Kyu, Kim, Hee-Tak; MEA design for low water crossover in air-breathing DMFC; Electrochimica Acta 53, 2007: p.637-643;
- Suresh, N.S. e Jayanti, S.; Cross-over and performance modeling of liquid-feed Polymer Electrolyte Membrane Direct Ethanol Fuel Cells; International Journal of hydrogen energy 36, 2011: p. 14648-14658;

- Wongyao, N.; Therdthianwong, A. e S. Therdthianwong; Performance of direct alcohol fuel cells fed with mixed methanol/ethanol solutions; Energy Conversion and Management 52, 2011: p. 2676-2681;
- Wu, Q.X., Na, L., Yan, X.H., Zhao, T.S.; Effects of design parameters on the performance of passive directmethanol fuel cells fed with concentrated fuel; Electrochimica Acta 133, 2014: p. 8-15;
- Xu, Chao, Faghri, Amir, Li, Xianglin e Ward, Travis; Methanol and water crossover in a passive liquid-feed direct methanol fuel cell; International journal of hydrogen energy 35, 2010: p.1769 1777;
- Yousefi, Sasan and Zohoorlonics, Mehdi; Investigating the effect of operating parameters on the open circuit voltage of a passive DMFC; Ionics 19, 2013: p.1195-1201;
- Zainoodin, A.M.; Kamarudin, S.K. e Daud, W.R.W.; Electrode in direct methanol fuel cells; International Journal of hydrogen energy 35, 2010: p. 4606-4621;
- Zhao, T.S., Xu, C., Chen, R. and Yang, W.W.; Mass transport phenomena in direct methanol fuel cells; Progress in Energy and Combustion Science 35, 2009: p.275-292;
- Zhou, W., Zhou, Z., Song. S., Li, W. et al.; Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells; Applied Catalysis B: Environmental 46, 2003: p.273-285.

# Apêndice A: Efeito do material das placas coletoras

<u>Configuração da célula</u> - Membrana: Nafion 117; Camada de difusão: Papel de carbono no ânodo (230  $\mu$ m) e no cátodo (400  $\mu$ m); Camada catalítica: 3,0 mg/cm<sup>2</sup> Pt/Ru no ânodo e 1,0 mg/cm<sup>2</sup> Pt no cátodo.

#### A.1. Placas coletores de cobre e ouro

Tabela A. 1. Resultados obtidos para os ensaios realizados com as placas coletores de cobre e ouro para a DAFC com uma concentração de metanol de 1 M a 23,0 °C.

		Ensaio 1		En	Ensaio 2			
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,548	0,000	0,558	0,000	1,82	0,553	0,000
5	0,490	0,445	0,218	0,452	0,222	1,57	0,449	0,220
10	0,980	0,378	0,371	0,387	0,379	2,38	0,383	0,375
15	1,471	0,333	0,490	0,342	0,503	2,70	0,338	0,496
20	1,961	0,294	0,576	0,304	0,596	3,40	0,299	0,586
25	2,451	0,259	0,635	0,269	0,659	3,86	0,264	0,647
30	2,941	0,226	0,665	0,235	0,691	3,98	0,231	0,678
35	3,431	0,194	0,666	0,203	0,697	4,64	0,199	0,681
40	3,922	0,162	0,635	0,170	0,667	4,94	0,166	0,651
45	4,412	0,130	0,574	0,137	0,604	5,38	0,134	0,589
50	4,902	0,099	0,485	0,109	0,534	10,10	0,104	0,510

Tabela A. 2. Resultados obtidos para os ensaios realizados com as placas coletores de cobre e ouro para a DAFC com uma concentração de metanol de 3 M a 23,0 °C.

		En	saio 1	Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,520	0,000	0,517	0,000	0,58	0,519	0,000
5	0,490	0,431	0,211	0,431	0,211	0,00	0,431	0,211
10	0,980	0,382	0,375	0,382	0,375	0,00	0,382	0,375
15	1,471	0,346	0,509	0,346	0,509	0,00	0,346	0,509
20	1,961	0,315	0,618	0,314	0,616	0,32	0,315	0,617
25	2,451	0,286	0,701	0,284	0,696	0,70	0,285	0,699
30	2,941	0,260	0,765	0,256	0,753	1,54	0,258	0,759
35	3,431	0,234	0,803	0,229	0,786	2,14	0,232	0,794
40	3,922	0,209	0,820	0,202	0,792	3,35	0,206	0,806
45	4,412	0,185	0,816	0,175	0,772	5,41	0,180	0,794
50	4,902	0,157	0,770	0,147	0,721	6,37	0,152	0,745
55	5,392	0,130	0,701	0,118	0,636	9,23	0,124	0,669

60	5,882	0,103	0,606	0,096	0,565	6,80	0,100	0,585
65	6,373	0,083	0,529	-	-	-	-	-

#### A.2. Placas coletores de aço inoxidável

Tabela A. 3. Resultados obtidos para os ensaios realizados com as placas coletores de aço inoxidável

		En	Insaio 1 Ensa		saio 2			
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,422	0,000	0,432	0,000	2,37	0,427	0,000
5	0,490	0,379	0,186	0,387	0,190	2,11	0,383	0,188
10	0,980	0,340	0,333	0,345	0,338	1,47	0,343	0,336
15	1,471	0,304	0,447	0,307	0,451	0,99	0,306	0,449
20	1,961	0,271	0,531	0,272	0,533	0,37	0,272	0,532
25	2,451	0,241	0,591	0,240	0,588	0,41	0,241	0,589
30	2,941	0,213	0,626	0,210	0,618	1,41	0,212	0,622
35	3,431	0,187	0,642	0,181	0,621	3,21	0,184	0,631
40	3,922	0,160	0,627	0,149	0,584	6,88	0,155	0,606
45	4,412	0,133	0,587	0,121	0,534	9,02	0,127	0,560
50	4,902	0,106	0,520	0,099	0,485	6,60	0,103	0,502

para a DAFC com uma concentração de metanol de 1 M a 22,0 °C.

Tabela A. 4. Resultados obtidos para os ensaios realizados com as placas coletores de aço inoxidável para a DAFC com uma concentração de metanol de 3 M a 22,0 °C.

		Ens	saio 1	Ens	Ensaio 2			
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,509	0,000	0,487	0,000	4,32	0,498	0,000
5	0,490	0,434	0,213	0,420	0,206	3,23	0,427	0,209
10	0,980	0,366	0,359	0,357	0,350	2,46	0,362	0,354
15	1,471	0,312	0,459	0,304	0,447	2,56	0,308	0,453
20	1,961	0,268	0,525	0,261	0,512	2,61	0,265	0,519
25	2,451	0,231	0,566	0,225	0,551	2,60	0,228	0,559
30	2,941	0,196	0,576	0,191	0,562	2,55	0,194	0,569
35	3,431	0,162	0,556	0,157	0,539	3,09	0,160	0,547
40	3,922	0,127	0,498	0,119	0,467	6,30	0,123	0,482
45	4,412	0,099	0,437	0,096	0,424	3,03	0,098	0,430
# Apêndice B: Efeito da concentração do metanol

<u>Configuração da célula</u> - Membrana: *Nafion* 117; Camada de difusão: Papel de carbono no ânodo (230  $\mu$ m) e no cátodo (400  $\mu$ m); Camada catalítica: 3,0 mg/cm<sup>2</sup> Pt/Ru no ânodo e 0,5 mg/cm<sup>2</sup> Pt no cátodo; Placas coletoras: Aço inoxidável.

Tabela B. 1. Resultados obtidos para os ensaios realizados para a DAFC com uma concentração de

		Ens	saio 1	Ens	saio 2			
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,562	0,000	0,607	0,000	8,01	0,585	0,000
5	0,490	0,445	0,218	0,487	0,239	9,44	0,466	0,228
10	0,980	0,381	0,374	0,401	0,393	5,25	0,391	0,383
15	1,471	0,348	0,512	0,359	0,528	3,16	0,354	0,520
20	1,961	0,324	0,635	0,336	0,659	3,70	0,330	0,647
25	2,451	0,302	0,740	0,316	0,775	4,64	0,309	0,757
30	2,941	0,282	0,829	0,297	0,874	5,32	0,290	0,851
35	3,431	0,264	0,906	0,274	0,940	3,79	0,269	0,923
40	3,922	0,252	0,988	0,261	1,024	3,57	0,257	1,006
45	4,412	0,237	1,046	0,246	1,085	3,80	0,242	1,065
50	4,902	0,222	1,088	0,231	1,132	4,05	0,227	1,110
60	5,882	0,194	1,141	0,202	1,188	4,12	0,198	1,165
70	6,863	0,167	1,146	0,177	1,215	5,99	0,172	1,180
80	7,843	0,145	1,137	0,152	1,192	4,83	0,149	1,165
90	8,824	0,119	1,050	0,127	1,121	6,72	0,123	1,085
100	9,804	0,097	0,951	0,102	1,000	5,15	0,100	0,975

metanol de 1 M a 22,0 °C.

Tabela B. 2. Resultados obtidos para os ensaios realizados para a DAFC com uma concentração de

metanol de 2 M a 22,0 °C.

		Ens	saio 1	Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,541	0,000	0,535	0,000	1,11	0,538	0,000
10	0,980	0,383	0,375	0,389	0,381	1,57	0,386	0,378
15	1,471	0,352	0,518	0,353	0,519	0,28	0,353	0,518
20	1,961	0,329	0,645	0,329	0,645	0,00	0,329	0,645
25	2,451	0,308	0,755	0,307	0,752	0,32	0,308	0,754
30	2,941	0,288	0,847	0,288	0,847	0,00	0,288	0,847
35	3,431	0,273	0,937	0,271	0,930	0,73	0,272	0,933
40	3,922	0,261	1,024	0,257	1,008	1,53	0,259	1,016

						_		
45	4,412	0,247	1,090	0,244	1,076	1,21	0,246	1,083
50	4,902	0,229	1,123	0,232	1,137	1,31	0,231	1,130
60	5,882	0,217	1,276	0,209	1,229	3,69	0,213	1,253
70	6,863	0,195	1,338	0,189	1,297	3,08	0,192	1,318
80	7,843	0,176	1,380	0,169	1,325	3,98	0,173	1,353
90	8,824	0,156	1,376	0,150	1,324	3,85	0,153	1,350
100	9,804	0,140	1,373	0,131	1,284	6,43	0,136	1,328
120	11,765	0,094	1,106	0,093	1,094	1,06	0,094	1,100

Tabela B. 3. Resultados obtidos para os ensaios realizados para a DAFC com uma concentração de

	metanol	de	3	Μ	a	20,0	°C.
--	---------	----	---	---	---	------	-----

		Ens	aio 1	Ens	aio 2			
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,501	0,000	0,509	0,000	1,60	0,505	0,000
5	0,490	0,420	0,206	0,410	0,201	2,38	0,415	0,203
10	0,980	0,365	0,358	0,362	0,355	0,82	0,364	0,356
15	1,471	0,341	0,501	0,342	0,503	0,29	0,342	0,502
20	1,961	0,322	0,631	0,321	0,629	0,31	0,322	0,630
25	2,451	0,302	0,740	0,301	0,738	0,33	0,302	0,739
30	2,941	0,284	0,835	0,283	0,832	0,35	0,284	0,834
35	3,431	0,269	0,923	0,268	0,920	0,37	0,269	0,921
40	3,922	0,256	1,004	0,255	1,000	0,39	0,256	1,002
45	4,412	0,244	1,076	0,244	1,076	0,00	0,244	1,076
50	4,902	0,233	1,142	0,232	1,137	0,43	0,233	1,140
60	5,882	0,211	1,241	0,212	1,247	0,47	0,212	1,244
70	6,863	0,191	1,311	0,193	1,325	1,05	0,192	1,318
80	7,843	0,173	1,357	0,177	1,388	2,31	0,175	1,373
90	8,824	0,156	1,376	0,153	1,350	1,92	0,155	1,363
100	9,804	0,139	1,363	0,138	1,353	0,72	0,139	1,358
120	11,765	0,106	1,247	0,105	1,235	0,94	0,106	1,241
140	13,725	0,071	0,975	0,071	0,975	0,00	0,071	0,975

Tabela B. 4. Resultados obtidos para os ensaios realizados para a DAFC com uma concentração de

metanol de 5 M a 22,0 °C.

		Ens	saio 1	Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,478	0,000	0,479	0,000	0,21	0,479	0,000
5	0,490	0,370	0,181	0,368	0,180	0,54	0,369	0,181
10	0,980	0,327	0,321	0,327	0,321	0,00	0,327	0,321

15	1,471	0,305	0,449	0,302	0,444	0,98	0,304	0,446
20	1,961	0,283	0,555	0,281	0,551	0,71	0,282	0,553
25	2,451	0,265	0,650	0,264	0,647	0,38	0,265	0,648
30	2,941	0,250	0,735	0,251	0,738	0,40	0,251	0,737
35	3,431	0,237	0,813	0,241	0,827	1,69	0,239	0,820
40	3,922	0,226	0,886	0,231	0,906	2,21	0,229	0,896
45	4,412	0,217	0,957	0,222	0,979	2,30	0,220	0,968
50	4,902	0,209	1,025	0,214	1,049	2,39	0,212	1,037
60	5,882	0,185	1,088	0,195	1,147	5,41	0,190	1,118
70	6,863	0,171	1,174	0,180	1,235	5,26	0,176	1,204
80	7,843	0,156	1,224	0,165	1,294	5,77	0,161	1,259
90	8,824	0,139	1,226	0,150	1,324	7,91	0,145	1,275
100	9,804	0,126	1,235	0,137	1,343	8,73	0,132	1,289
120	11,765	0,098	1,153	0,108	1,271	10,20	0,103	1,212

# Apêndice C: Efeito da carga de catalisador no cátodo

<u>Configuração da célula</u> - Membrana: Nafion 117; Camada de difusão: Papel de carbono no ânodo (230  $\mu$ m) e no cátodo; Camada catalítica: 3,0 mg/cm<sup>2</sup> no ânodo Pt/Ru; Placas coletoras: Aço inoxidável.

### C.1. Catalisador de Pt com carga de 1,0 mg/cm<sup>2</sup> no cátodo (espessura 400 µm)

Tabela C. 1. Resultados obtidos para os ensaios realizados com o catalisador 1,0 mg/cm<sup>2</sup> Pt para a DAFC com uma concentração de metanol de 1 M a 22,0 °C.

		En	saio 1	En	isaio 2			
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,422	0,000	0,432	0,000	2,37	0,427	0,000
5	0,490	0,379	0,186	0,387	0,190	2,11	0,383	0,188
10	0,980	0,340	0,333	0,345	0,338	1,47	0,343	0,336
15	1,471	0,304	0,447	0,307	0,451	0,99	0,306	0,449
20	1,961	0,271	0,531	0,272	0,533	0,37	0,272	0,532
25	2,451	0,241	0,591	0,240	0,588	0,41	0,241	0,589
30	2,941	0,213	0,626	0,210	0,618	1,41	0,212	0,622
35	3,431	0,187	0,642	0,181	0,621	3,21	0,184	0,631
40	3,922	0,160	0,627	0,149	0,584	6,88	0,155	0,606
45	4,412	0,133	0,587	0,121	0,534	9,02	0,127	0,560
50	4,902	0,106	0,520	0,099	0,485	6,60	0,103	0,502

Tabela C. 2. Resultados obtidos para os ensaios realizados com o catalisador 1,0 mg/cm² Pt para a DAFC com uma concentração de metanol de 2 M a 21,5 °C.

		Ens	saio 1	Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm <sup>2</sup> )
0	0,000	0,519	0,000	0,515	0,000	0,77	0,517	0,000
5	0,490	0,437	0,214	0,440	0,216	0,69	0,439	0,215
10	0,980	0,371	0,364	0,372	0,365	0,27	0,372	0,364
15	1,471	0,318	0,468	0,317	0,466	0,31	0,318	0,467
20	1,961	0,272	0,533	0,269	0,527	1,10	0,271	0,530
25	2,451	0,235	0,576	0,229	0,561	2,55	0,232	0,569
30	2,941	0,201	0,591	0,193	0,568	3,98	0,197	0,579
35	3,431	0,167	0,573	0,156	0,535	6,59	0,162	0,554
40	3,922	0,131	0,514	0,119	0,467	9,16	0,125	0,490
45	4,412	0,099	0,437	0,095	0,419	4,04	0,097	0,428

		Ens	aio 1	Ens	saio 2			
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm <sup>2</sup> )
0	0,000	0,509	0,000	0,487	0,000	4,32	0,498	0,000
5	0,490	0,434	0,213	0,420	0,206	3,23	0,427	0,209
10	0,980	0,366	0,359	0,357	0,350	2,46	0,362	0,354
15	1,471	0,312	0,459	0,304	0,447	2,56	0,308	0,453
20	1,961	0,268	0,525	0,261	0,512	2,61	0,265	0,519
25	2,451	0,231	0,566	0,225	0,551	2,60	0,228	0,559
30	2,941	0,196	0,576	0,191	0,562	2,55	0,194	0,569
35	3,431	0,162	0,556	0,157	0,539	3,09	0,160	0,547
40	3,922	0,127	0,498	0,119	0,467	6,30	0,123	0,482
45	4,412	0,099	0,437	0,096	0,424	3,03	0,098	0,430

Tabela C. 3. Resultados obtidos para os ensaios realizados com o catalisador 1,0 mg/cm² Pt para a DAFC com uma concentração de metanol de 3 M a 22,0 °C.

### C.2. Catalisador de Pt com carga de 0,5 mg/cm<sup>2</sup> (espessura 400 µm)

Tabela C. 4. Resultados obtidos para os ensaios realizados com o catalisador 0,5 mg/cm<sup>2</sup> Pt para a

DAFC com uma concentração de metanol de 1 M a 22,0 °C.

		Ens	saio 1	Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,562	0,000	0,607	0,000	8,01	0,585	0,000
5	0,490	0,445	0,218	0,487	0,239	9,44	0,466	0,228
10	0,980	0,381	0,374	0,401	0,393	5,25	0,391	0,383
15	1,471	0,348	0,512	0,359	0,528	3,16	0,354	0,520
20	1,961	0,324	0,635	0,336	0,659	3,70	0,330	0,647
25	2,451	0,302	0,740	0,316	0,775	4,64	0,309	0,757
30	2,941	0,282	0,829	0,297	0,874	5,32	0,290	0,851
35	3,431	0,264	0,906	0,274	0,940	3,79	0,269	0,923
40	3,922	0,252	0,988	0,261	1,024	3,57	0,257	1,006
45	4,412	0,237	1,046	0,246	1,085	3,80	0,242	1,065
50	4,902	0,222	1,088	0,231	1,132	4,05	0,227	1,110
60	5,882	0,194	1,141	0,202	1,188	4,12	0,198	1,165
70	6,863	0,167	1,146	0,177	1,215	5,99	0,172	1,180
80	7,843	0,145	1,137	0,152	1,192	4,83	0,149	1,165
90	8,824	0,119	1,050	0,127	1,121	6,72	0,123	1,085
100	9,804	0,097	0,951	0,102	1,000	5,15	0,100	0,975

		Ens	aio 1	Ens	aio 2			
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,541	0,000	0,535	0,000	1,11	0,538	0,000
10	0,980	0,383	0,375	0,389	0,381	1,57	0,386	0,378
15	1,471	0,352	0,518	0,353	0,519	0,28	0,353	0,518
20	1,961	0,329	0,645	0,329	0,645	0,00	0,329	0,645
25	2,451	0,308	0,755	0,307	0,752	0,32	0,308	0,754
30	2,941	0,288	0,847	0,288	0,847	0,00	0,288	0,847
35	3,431	0,273	0,937	0,271	0,930	0,73	0,272	0,933
40	3,922	0,261	1,024	0,257	1,008	1,53	0,259	1,016
45	4,412	0,247	1,090	0,244	1,076	1,21	0,246	1,083
50	4,902	0,229	1,123	0,232	1,137	1,31	0,231	1,130
60	5,882	0,217	1,276	0,209	1,229	3,69	0,213	1,253
70	6,863	0,195	1,338	0,189	1,297	3,08	0,192	1,318
80	7,843	0,176	1,380	0,169	1,325	3,98	0,173	1,353
90	8,824	0,156	1,376	0,150	1,324	3,85	0,153	1,350
100	9,804	0,140	1,373	0,131	1,284	6,43	0,136	1,328
120	11,765	0,094	1,106	0,093	1,094	1,06	0,094	1,100

Tabela C. 5. Resultados obtidos para os ensaios realizados com o catalisador 0,5 mg/cm² Pt para a DAFC com uma concentração de metanol de 2 M a 25,0 °C.

Tabela C. 6. Resultados obtidos para os ensaios realizados com o catalisador 0,5 mg/cm<sup>2</sup> Pt para a DAFC com uma concentração de metanol de 3 M a 20,0 °C.

		Ens	saio 1	Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,501	0,000	0,509	0,000	1,60	0,505	0,000
5	0,490	0,420	0,206	0,410	0,201	2,38	0,415	0,203
10	0,980	0,365	0,358	0,362	0,355	0,82	0,364	0,356
15	1,471	0,341	0,501	0,342	0,503	0,29	0,342	0,502
20	1,961	0,322	0,631	0,321	0,629	0,31	0,322	0,630
25	2,451	0,302	0,740	0,301	0,738	0,33	0,302	0,739
30	2,941	0,284	0,835	0,283	0,832	0,35	0,284	0,834
35	3,431	0,269	0,923	0,268	0,920	0,37	0,269	0,921
40	3,922	0,256	1,004	0,255	1,000	0,39	0,256	1,002
45	4,412	0,244	1,076	0,244	1,076	0,00	0,244	1,076
50	4,902	0,233	1,142	0,232	1,137	0,43	0,233	1,140
60	5,882	0,211	1,241	0,212	1,247	0,47	0,212	1,244
70	6,863	0,191	1,311	0,193	1,325	1,05	0,192	1,318
80	7,843	0,173	1,357	0,177	1,388	2,31	0,175	1,373
90	8,824	0,156	1,376	0,153	1,350	1,92	0,155	1,363

100	9,804	0,139	1,363	0,138	1,353	0,72	0,139	1,358
120	11,765	0,106	1,247	0,105	1,235	0,94	0,106	1,241
140	13,725	0,071	0,975	0,071	0,975	0,00	0,071	0,975

#### C.3. Catalisador de Pt com carga de 1,3 mg/cm<sup>2</sup> no cátodo (espessura 270 µm)

.

Tabela C. 7. Resultados obtidos para os ensaios realizados com o catalisador 1,3 mg/cm<sup>2</sup> Pt para a DAFC com uma concentração de metanol de 1 M a 23,0 °C.

		Ens	aio 1	Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,669	0,000	0,739	0,000	10,46	0,704	0,000
10	0,980	0,545	0,534	0,600	0,588	10,09	0,573	0,561
20	1,961	0,481	0,943	0,487	0,955	1,25	0,484	0,949
30	2,941	0,459	1,350	0,462	1,359	0,65	0,461	1,354
40	3,922	0,442	1,733	0,447	1,753	1,13	0,445	1,743
50	4,902	0,423	2,074	0,424	2,078	0,24	0,424	2,076
60	5,882	0,406	2,388	0,407	2,394	0,25	0,407	2,391
70	6,863	0,391	2,683	0,391	2,683	0,00	0,391	2,683
80	7,843	0,375	2,941	0,378	2,965	0,80	0,377	2,953
90	8,824	0,359	3,168	0,355	3,132	1,11	0,357	3,150
100	9,804	0,344	3,373	0,340	3,333	1,16	0,342	3,353
120	11,765	0,314	3,694	0,318	3,741	1,27	0,316	3,718
140	13,725	0,286	3,925	0,290	3,980	1,40	0,288	3,953
160	15,686	0,257	4,031	0,262	4,110	1,95	0,260	4,071
180	17,647	0,228	4,024	0,232	4,094	1,75	0,230	4,059
200	19,608	0,202	3,961	0,205	4,020	1,49	0,204	3,990
220	21,569	0,174	3,753	0,180	3,882	3,45	0,177	3,818
240	23,529	0,146	3,435	0,152	3,576	4,11	0,149	3,506
260	25,490	0,123	3,135	0,127	3,237	3,25	0,125	3,186
280	27,451	0,096	2,635	0,100	2,745	4,17	0,098	2,690

Tabela C. 8. Resultados obtidos para os ensaios realizados com o catalisador 1,3 mg/cm<sup>2</sup> Pt para a DAFC com uma concentração de metanol de 2 M a 24,0 °C.

		Ens	aio 1	Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm <sup>2</sup> )
0	0,000	0,735	0,000	0,733	0,000	0,27	0,734	0,000
10	0,980	0,656	0,643	0,680	0,667	3,66	0,668	0,655
20	1,961	0,468	0,918	0,470	0,922	0,43	0,469	0,920
30	2,941	0,455	1,338	0,449	1,321	1,32	0,452	1,329
40	3,922	0,44	1,725	0,431	1,690	2,05	0,436	1,708
50	4,902	0,427	2,093	0,423	2,074	0,94	0,425	2,083

60	5,882	0,413	2,429	0,410	2,412	0,73	0,412	2,421
70	6,863	0,401	2,752	0,393	2,697	2,00	0,397	2,725
80	7,843	0,388	3,043	0,386	3,027	0,52	0,387	3,035
90	8,824	0,376	3,318	0,373	3,291	0,80	0,375	3,304
100	9,804	0,364	3,569	0,361	3,539	0,82	0,363	3,554
120	11,765	0,341	4,012	0,339	3,988	0,59	0,340	4,000
140	13,725	0,318	4,365	0,318	4,365	0,00	0,318	4,365
160	15,686	0,296	4,643	0,298	4,675	0,68	0,297	4,659
180	17,647	0,273	4,818	0,276	4,871	1,10	0,275	4,844
200	19,608	0,251	4,922	0,254	4,980	1,20	0,253	4,951
220	21,569	0,229	4,939	0,234	5,047	2,18	0,232	4,993
240	23,529	0,207	4,871	0,212	4,988	2,42	0,210	4,929
260	25,490	0,186	4,741	0,183	4,665	1,61	0,185	4,703
280	27,451	0,164	4,502	0,162	4,447	1,22	0,163	4,475
300	29,412	0,143	4,206	0,141	4,147	1,40	0,142	4,176
320	31,373	0,120	3,765	0,120	3,765	0,00	0,120	3,765
340	33,333	0,100	3,333	0,102	3,400	2,00	0,101	3,367

Tabela C. 9. Resultados obtidos para os ensaios realizados com o catalisador 1,3 mg/cm<sup>2</sup> Pt para a DAFC

com uma concentração de metanol de 3 M a 24,5 °C.

		Ens	aio 1	Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,728	0,000	0,726	0,000	0,27	0,727	0,000
10	0,980	0,673	0,660	0,580	0,569	13,82	0,627	0,614
20	1,961	0,456	0,894	0,46	0,902	0,88	0,458	0,898
30	2,941	0,439	1,291	0,437	1,285	0,46	0,438	1,288
40	3,922	0,426	1,671	0,425	1,667	0,23	0,426	1,669
50	4,902	0,413	2,025	0,412	2,020	0,24	0,413	2,022
60	5,882	0,401	2,359	0,402	2,365	0,25	0,402	2,362
70	6,863	0,389	2,670	0,388	2,663	0,26	0,389	2,666
80	7,843	0,377	2,957	0,375	2,941	0,53	0,376	2,949
90	8,824	0,365	3,221	0,364	3,212	0,27	0,365	3,216
100	9,804	0,354	3,471	0,354	3,471	0,00	0,354	3,471
120	11,765	0,333	3,918	0,333	3,918	0,00	0,333	3,918
140	13,725	0,313	4,296	0,313	4,296	0,00	0,313	4,296
160	15,686	0,295	4,627	0,293	4,596	0,68	0,294	4,612
180	17,647	0,275	4,853	0,274	4,835	0,36	0,275	4,844
200	19,608	0,256	5,020	0,254	4,980	0,78	0,255	5,000
220	21,569	0,237	5,112	0,235	5,069	0,84	0,236	5,090
240	23,529	0,218	5,129	0,216	5,082	0,92	0,217	5,106
260	25,490	0,199	5,073	0,197	5,022	1,01	0,198	5,047
280	27,451	0,180	4,941	0,178	4,886	1,11	0,179	4,914
300	29,412	0,160	4,706	0,158	4,647	1,25	0,159	4,676

320	31,373	0,142	4,455	0,140	4,392	1,41	0,141	4,424
340	33,333	0,123	4,100	0,121	4,033	1,63	0,122	4,067
360	35,294	0,106	3,741	0,103	3,635	2,83	0,105	3,688
380	37,255	0,089	3,316	0,084	3,129	5,62	0,087	3,223

### C.4. Catalisador de Pt com carga de 0,5 mg/cm<sup>2</sup> no cátodo (espessura 270 µm)

Tabela C. 10. Resultados obtidos para os ensaios realizados com o catalisador 0,5 mg/cm $^2$  Pt para a

		Ens	aio 1	Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm <sup>2</sup> )
0	0,000	0,604	0,000	0,571	0,000	5,46	0,588	0,000
5	0,490	0,395	0,194	0,392	0,192	0,76	0,394	0,193
10	0,980	0,351	0,344	0,348	0,341	0,85	0,350	0,343
15	1,471	0,322	0,474	0,314	0,462	2,48	0,318	0,468
20	1,961	0,291	0,571	0,285	0,559	2,06	0,288	0,565
25	2,451	0,263	0,645	0,26	0,637	1,14	0,262	0,641
30	2,941	0,238	0,700	0,237	0,697	0,42	0,238	0,699
35	3,431	0,215	0,738	0,216	0,741	0,47	0,216	0,739
40	3,922	0,193	0,757	0,196	0,769	1,55	0,195	0,763
45	4,412	0,172	0,759	0,175	0,772	1,74	0,174	0,765
50	4,902	0,15	0,735	0,155	0,760	3,33	0,153	0,748
55	5,392	0,129	0,696	0,137	0,739	6,20	0,133	0,717
60	5,882	0,108	0,635	0,118	0,694	9,26	0,113	0,665
65	6,373	0,092	0,586	0,100	0,637	8,70	0,096	0,612

DAFC com uma concentração de metanol de 1 M a 22,5 °C.

Tabela C. 11. Resultados obtidos para os ensaios realizados com o catalisador 0,5 mg/cm<sup>2</sup> Pt para a DAFC com uma concentração de metanol de 2 M a 22,0 °C.

		Ens	saio 1	Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,576	0,000	0,540	0,000	6,25	0,558	0,000
5	0,490	0,374	0,183	0,384	0,188	2,67	0,379	0,186
10	0,980	0,334	0,327	0,339	0,332	1,50	0,337	0,330
15	1,471	0,304	0,447	0,307	0,451	0,99	0,306	0,449
20	1,961	0,279	0,547	0,282	0,553	1,08	0,281	0,550
25	2,451	0,258	0,632	0,261	0,640	1,16	0,260	0,636
30	2,941	0,239	0,703	0,242	0,712	1,26	0,241	0,707
35	3,431	0,223	0,765	0,226	0,775	1,35	0,225	0,770
40	3,922	0,207	0,812	0,210	0,824	1,45	0,209	0,818
45	4,412	0,192	0,847	0,195	0,860	1,56	0,194	0,854

50	4,902	0,177	0,868	0,180	0,882	1,69	0,179	0,875
55	5,392	0,163	0,879	0,165	0,890	1,23	0,164	0,884
60	5,882	0,147	0,865	0,150	0,882	2,04	0,149	0,874
65	6,373	0,133	0,848	0,136	0,867	2,26	0,135	0,857
70	6,863	0,119	0,817	0,121	0,830	1,68	0,120	0,824
75	7,353	0,104	0,765	0,107	0,787	2,88	0,106	0,776
80	7,843	0,090	0,706	0,093	0,729	3,33	0,092	0,718

Tabela C. 12. Resultados obtidos para os ensaios realizados com o catalisador 0,5 mg/cm $^2$  Pt para a

		Ens	saio 1	Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,554	0,000	0,560	0,000	1,08	0,557	0,000
5	0,490	0,359	0,176	0,364	0,178	1,39	0,362	0,177
10	0,980	0,326	0,320	0,329	0,323	0,92	0,328	0,321
15	1,471	0,302	0,444	0,306	0,450	1,32	0,304	0,447
20	1,961	0,280	0,549	0,285	0,559	1,79	0,283	0,554
25	2,451	0,262	0,642	0,267	0,654	1,91	0,265	0,648
30	2,941	0,245	0,721	0,252	0,741	2,86	0,249	0,731
35	3,431	0,231	0,793	0,238	0,817	3,03	0,235	0,805
40	3,922	0,220	0,863	0,222	0,871	0,91	0,221	0,867
45	4,412	0,207	0,913	0,209	0,922	0,97	0,208	0,918
50	4,902	0,195	0,956	0,196	0,961	0,51	0,196	0,958
55	5,392	0,183	0,987	0,183	0,987	0,00	0,183	0,987
60	5,882	0,171	1,006	0,171	1,006	0,00	0,171	1,006
65	6,373	0,159	1,013	0,159	1,013	0,00	0,159	1,013
70	6,863	0,146	1,002	0,148	1,016	1,37	0,147	1,009
75	7,353	0,134	0,985	0,136	1,000	1,49	0,135	0,993
80	7,843	0,122	0,957	0,124	0,973	1,64	0,123	0,965
85	8,333	0,111	0,925	0,112	0,933	0,90	0,112	0,929
90	8,824	0,099	0,874	0,101	0,891	2,02	0,100	0,882

DAFC com uma concentração de metanol de 3 M a 22,0 °C.

# Apêndice D: Efeito da espessura da camada de difusão do cátodo

<u>Configuração da célula</u> - Membrana: Nafion 117; Camada de difusão: Papel de carbono no ânodo (230  $\mu$ m) e no cátodo; Camada catalítica: 3,0 mg/cm<sup>2</sup> Pt/Ru no ânodo 0,5 mg/cm<sup>2</sup> Pt no cátodo; Placas coletoras: Aço inoxidável.

### D.1. Camada de difusão com 400 µm de espessura

Tabela D. 1. Resultados obtidos para os ensaios realizados com uma camada de difusão de 400 µm para a DAFC com uma concentração de metanol de 1 M a 22,0 °C.

		Ens	saio 1	Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,562	0,000	0,607	0,000	8,01	0,585	0,000
5	0,490	0,445	0,218	0,487	0,239	9,44	0,466	0,228
10	0,980	0,381	0,374	0,401	0,393	5,25	0,391	0,383
15	1,471	0,348	0,512	0,359	0,528	3,16	0,354	0,520
20	1,961	0,324	0,635	0,336	0,659	3,70	0,330	0,647
25	2,451	0,302	0,740	0,316	0,775	4,64	0,309	0,757
30	2,941	0,282	0,829	0,297	0,874	5,32	0,290	0,851
35	3,431	0,264	0,906	0,274	0,940	3,79	0,269	0,923
40	3,922	0,252	0,988	0,261	1,024	3,57	0,257	1,006
45	4,412	0,237	1,046	0,246	1,085	3,80	0,242	1,065
50	4,902	0,222	1,088	0,231	1,132	4,05	0,227	1,110
60	5,882	0,194	1,141	0,202	1,188	4,12	0,198	1,165
70	6,863	0,167	1,146	0,177	1,215	5,99	0,172	1,180
80	7,843	0,145	1,137	0,152	1,192	4,83	0,149	1,165
90	8,824	0,119	1,050	0,127	1,121	6,72	0,123	1,085
100	9,804	0,097	0,951	0,102	1,000	5,15	0,100	0,975

Tabela D. 2. Resultados obtidos para os ensaios realizados com uma camada de difusão de 400  $\mu m$  para

a DAFC com uma concentração de metanol de 2 M a 25,0 °C.

		Ens	aio 1	Ens	Ensaio 2			
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,541	0,000	0,535	0,000	1,11	0,538	0,000
10	0,980	0,383	0,375	0,389	0,381	1,57	0,386	0,378
15	1,471	0,352	0,518	0,353	0,519	0,28	0,353	0,518
20	1,961	0,329	0,645	0,329	0,645	0,00	0,329	0,645
25	2,451	0,308	0,755	0,307	0,752	0,32	0,308	0,754
30	2,941	0,288	0,847	0,288	0,847	0,00	0,288	0,847
35	3,431	0,273	0,937	0,271	0,930	0,73	0,272	0,933

40	3,922	0,261	1,024	0,257	1,008	1,53	0,259	1,016
45	4,412	0,247	1,090	0,244	1,076	1,21	0,246	1,083
50	4,902	0,229	1,123	0,232	1,137	1,31	0,231	1,130
60	5,882	0,217	1,276	0,209	1,229	3,69	0,213	1,253
70	6,863	0,195	1,338	0,189	1,297	3,08	0,192	1,318
80	7,843	0,176	1,380	0,169	1,325	3,98	0,173	1,353
90	8,824	0,156	1,376	0,150	1,324	3,85	0,153	1,350
100	9,804	0,140	1,373	0,131	1,284	6,43	0,136	1,328
120	11,765	0,094	1,106	0,093	1,094	1,06	0,094	1,100

Tabela D. 3. Resultados obtidos para os ensaios realizados com uma camada de difusão de 400 µm para a DAFC com uma concentração de metanol de 3 M a 20,0 °C.

		Ens	aio 1	Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,501	0,000	0,509	0,000	1,60	0,505	0,000
5	0,490	0,420	0,206	0,410	0,201	2,38	0,415	0,203
10	0,980	0,365	0,358	0,362	0,355	0,82	0,364	0,356
15	1,471	0,341	0,501	0,342	0,503	0,29	0,342	0,502
20	1,961	0,322	0,631	0,321	0,629	0,31	0,322	0,630
25	2,451	0,302	0,740	0,301	0,738	0,33	0,302	0,739
30	2,941	0,284	0,835	0,283	0,832	0,35	0,284	0,834
35	3,431	0,269	0,923	0,268	0,920	0,37	0,269	0,921
40	3,922	0,256	1,004	0,255	1,000	0,39	0,256	1,002
45	4,412	0,244	1,076	0,244	1,076	0,00	0,244	1,076
50	4,902	0,233	1,142	0,232	1,137	0,43	0,233	1,140
60	5,882	0,211	1,241	0,212	1,247	0,47	0,212	1,244
70	6,863	0,191	1,311	0,193	1,325	1,05	0,192	1,318
80	7,843	0,173	1,357	0,177	1,388	2,31	0,175	1,373
90	8,824	0,156	1,376	0,153	1,350	1,92	0,155	1,363
100	9,804	0,139	1,363	0,138	1,353	0,72	0,139	1,358
120	11,765	0,106	1,247	0,105	1,235	0,94	0,106	1,241
140	13,725	0,071	0,975	0,071	0,975	0,00	0,071	0,975

## D.2. Camada de difusão com 270 µm de espessura

Tabela D. 4. Resultados obtidos para os ensaios realizados com uma camada de difusão de 270 µm para

		Ens	aio 1	Ens	aio 2			
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,604	0,000	0,571	0,000	5,46	0,588	0,000
5	0,490	0,395	0,194	0,392	0,192	0,76	0,394	0,193

a DAFC com uma concentração de metanol de 1 M a 22,5 °C.

10	0,980	0,351	0,344	0,348	0,341	0,85	0,350	0,343
15	1,471	0,322	0,474	0,314	0,462	2,48	0,318	0,468
20	1,961	0,291	0,571	0,285	0,559	2,06	0,288	0,565
25	2,451	0,263	0,645	0,26	0,637	1,14	0,262	0,641
30	2,941	0,238	0,700	0,237	0,697	0,42	0,238	0,699
35	3,431	0,215	0,738	0,216	0,741	0,47	0,216	0,739
40	3,922	0,193	0,757	0,196	0,769	1,55	0,195	0,763
45	4,412	0,172	0,759	0,175	0,772	1,74	0,174	0,765
50	4,902	0,15	0,735	0,155	0,760	3,33	0,153	0,748
55	5,392	0,129	0,696	0,137	0,739	6,20	0,133	0,717
60	5,882	0,108	0,635	0,118	0,694	9,26	0,113	0,665
65	6,373	0,092	0,586	0,100	0,637	8,70	0,096	0,612

Tabela D. 5. Resultados obtidos para os ensaios realizados com uma camada de difusão de 270 µm para a DAFC com uma concentração de metanol de 2 M a 22,0 °C.

		Ens	saio 1	Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,576	0,000	0,540	0,000	6,25	0,558	0,000
5	0,490	0,374	0,183	0,384	0,188	2,67	0,379	0,186
10	0,980	0,334	0,327	0,339	0,332	1,50	0,337	0,330
15	1,471	0,304	0,447	0,307	0,451	0,99	0,306	0,449
20	1,961	0,279	0,547	0,282	0,553	1,08	0,281	0,550
25	2,451	0,258	0,632	0,261	0,640	1,16	0,260	0,636
30	2,941	0,239	0,703	0,242	0,712	1,26	0,241	0,707
35	3,431	0,223	0,765	0,226	0,775	1,35	0,225	0,770
40	3,922	0,207	0,812	0,210	0,824	1,45	0,209	0,818
45	4,412	0,192	0,847	0,195	0,860	1,56	0,194	0,854
50	4,902	0,177	0,868	0,180	0,882	1,69	0,179	0,875
55	5,392	0,163	0,879	0,165	0,890	1,23	0,164	0,884
60	5,882	0,147	0,865	0,150	0,882	2,04	0,149	0,874
65	6,373	0,133	0,848	0,136	0,867	2,26	0,135	0,857
70	6,863	0,119	0,817	0,121	0,830	1,68	0,120	0,824
75	7,353	0,104	0,765	0,107	0,787	2,88	0,106	0,776
80	7,843	0,090	0,706	0,093	0,729	3,33	0,092	0,718

Tabela D. 6. Resultados obtidos para os ensaios realizados com uma camada de difusão de 270 µm para

		Ens	aio 1	Ens	saio 2			
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,554	0,000	0,560	0,000	1,08	0,557	0,000
5	0,490	0,359	0,176	0,364	0,178	1,39	0,362	0,177

a DAFC com uma concentração de metanol de 3 M a 22,0 °C.

10	0,980	0,326	0,320	0,329	0,323	0,92	0,328	0,321
15	1,471	0,302	0,444	0,306	0,450	1,32	0,304	0,447
20	1,961	0,280	0,549	0,285	0,559	1,79	0,283	0,554
25	2,451	0,262	0,642	0,267	0,654	1,91	0,265	0,648
30	2,941	0,245	0,721	0,252	0,741	2,86	0,249	0,731
35	3,431	0,231	0,793	0,238	0,817	3,03	0,235	0,805
40	3,922	0,220	0,863	0,222	0,871	0,91	0,221	0,867
45	4,412	0,207	0,913	0,209	0,922	0,97	0,208	0,918
50	4,902	0,195	0,956	0,196	0,961	0,51	0,196	0,958
55	5,392	0,183	0,987	0,183	0,987	0,00	0,183	0,987
60	5,882	0,171	1,006	0,171	1,006	0,00	0,171	1,006
65	6,373	0,159	1,013	0,159	1,013	0,00	0,159	1,013
70	6,863	0,146	1,002	0,148	1,016	1,37	0,147	1,009
75	7,353	0,134	0,985	0,136	1,000	1,49	0,135	0,993
80	7,843	0,122	0,957	0,124	0,973	1,64	0,123	0,965
85	8,333	0,111	0,925	0,112	0,933	0,90	0,112	0,929
90	8,824	0,099	0,874	0,101	0,891	2,02	0,100	0,882

# Apêndice E: Efeito do metal utilizado como catalisador no ânodo

<u>Configuração da célula</u> - Membrana: Nafion 117; Camada de difusão: Papel de carbono no ânodo e no cátodo (400  $\mu$ m); Camada catalítica: 0,5 mg/cm<sup>2</sup> Pt no cátodo; Placas coletoras: Aço inoxidável.

### E.1. Camada de catalisador de 3,0 mg/cm<sup>2</sup> Pt/Ru no ânodo

Tabela E. 1. Resultados obtidos para os ensaios realizados com uma camada de catalisador de 3,0mg/cm<sup>2</sup> Pt/Ru no ânodo para a DAFC com uma concentração de metanol de 1 M a 22,0 °C.

		Ens	saio 1	Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,562	0,000	0,607	0,000	8,01	0,585	0,000
5	0,490	0,445	0,218	0,487	0,239	9,44	0,466	0,228
10	0,980	0,381	0,374	0,401	0,393	5,25	0,391	0,383
15	1,471	0,348	0,512	0,359	0,528	3,16	0,354	0,520
20	1,961	0,324	0,635	0,336	0,659	3,70	0,330	0,647
25	2,451	0,302	0,740	0,316	0,775	4,64	0,309	0,757
30	2,941	0,282	0,829	0,297	0,874	5,32	0,290	0,851
35	3,431	0,264	0,906	0,274	0,940	3,79	0,269	0,923
40	3,922	0,252	0,988	0,261	1,024	3,57	0,257	1,006
45	4,412	0,237	1,046	0,246	1,085	3,80	0,242	1,065
50	4,902	0,222	1,088	0,231	1,132	4,05	0,227	1,110
60	5,882	0,194	1,141	0,202	1,188	4,12	0,198	1,165
70	6,863	0,167	1,146	0,177	1,215	5,99	0,172	1,180
80	7,843	0,145	1,137	0,152	1,192	4,83	0,149	1,165
90	8,824	0,119	1,050	0,127	1,121	6,72	0,123	1,085
100	9,804	0,097	0,951	0,102	1,000	5,15	0,100	0,975

Tabela E. 2. Resultados obtidos para os ensaios realizados com uma camada de catalisador de 3,0mg/cm<sup>2</sup> Pt/Ru no ânodo para a DAFC com uma concentração de metanol de 2 M a 25,0 °C.

		Ens	saio 1	Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,541	0,000	0,535	0,000	1,11	0,538	0,000
10	0,980	0,383	0,375	0,389	0,381	1,57	0,386	0,378
15	1,471	0,352	0,518	0,353	0,519	0,28	0,353	0,518
20	1,961	0,329	0,645	0,329	0,645	0,00	0,329	0,645
25	2,451	0,308	0,755	0,307	0,752	0,32	0,308	0,754
30	2,941	0,288	0,847	0,288	0,847	0,00	0,288	0,847

35	3,431	0,273	0,937	0,271	0,930	0,73	0,272	0,933
40	3,922	0,261	1,024	0,257	1,008	1,53	0,259	1,016
45	4,412	0,247	1,090	0,244	1,076	1,21	0,246	1,083
50	4,902	0,229	1,123	0,232	1,137	1,31	0,231	1,130
60	5,882	0,217	1,276	0,209	1,229	3,69	0,213	1,253
70	6,863	0,195	1,338	0,189	1,297	3,08	0,192	1,318
80	7,843	0,176	1,380	0,169	1,325	3,98	0,173	1,353
90	8,824	0,156	1,376	0,150	1,324	3,85	0,153	1,350
100	9,804	0,140	1,373	0,131	1,284	6,43	0,136	1,328
120	11,765	0,094	1,106	0,093	1,094	1,06	0,094	1,100

Tabela E. 3. Resultados obtidos para os ensaios realizados com uma camada de catalisador de 3,0mg/cm<sup>2</sup> Pt/Ru no ânodo para a DAFC com uma concentração de metanol de 3 M a 20,0 °C.

		Ens	saio 1	Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,501	0,000	0,509	0,000	1,60	0,505	0,000
5	0,490	0,420	0,206	0,410	0,201	2,38	0,415	0,203
10	0,980	0,365	0,358	0,362	0,355	0,82	0,364	0,356
15	1,471	0,341	0,501	0,342	0,503	0,29	0,342	0,502
20	1,961	0,322	0,631	0,321	0,629	0,31	0,322	0,630
25	2,451	0,302	0,740	0,301	0,738	0,33	0,302	0,739
30	2,941	0,284	0,835	0,283	0,832	0,35	0,284	0,834
35	3,431	0,269	0,923	0,268	0,920	0,37	0,269	0,921
40	3,922	0,256	1,004	0,255	1,000	0,39	0,256	1,002
45	4,412	0,244	1,076	0,244	1,076	0,00	0,244	1,076
50	4,902	0,233	1,142	0,232	1,137	0,43	0,233	1,140
60	5,882	0,211	1,241	0,212	1,247	0,47	0,212	1,244
70	6,863	0,191	1,311	0,193	1,325	1,05	0,192	1,318
80	7,843	0,173	1,357	0,177	1,388	2,31	0,175	1,373
90	8,824	0,156	1,376	0,153	1,350	1,92	0,155	1,363
100	9,804	0,139	1,363	0,138	1,353	0,72	0,139	1,358
120	11,765	0,106	1,247	0,105	1,235	0,94	0,106	1,241
140	13,725	0,071	0,975	0,071	0,975	0,00	0,071	0,975

## E.2. Catalisador de 3,0 mg/cm<sup>2</sup> Pt/Sn no ânodo

Tabela E. 4. Resultados obtidos para os ensaios realizados com uma camada de catalisador de 3,0mg/cm<sup>2</sup> Pt/Sn no ânodo para a DAFC com uma concentração de metanol de 1 M a 23,0 °C.

		Ensaio 1		Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,691	0,000	0,693	0,000	0,29	0,692	0,000

5	0.490	0.368	0.180	0.375	0.184	1.90	0.372	0.182
10	0.980	0.269	0.264	0 275	0.270	2 23	0.272	0.267
45	0,700	0,207	0,204	0,275	0,270	2,23	0,212	0,207
15	1,471	0,208	0,306	0,216	0,318	3,85	0,212	0,312
20	1,961	0,160	0,314	0,166	0,325	3,75	0,163	0,320
25	2,451	0,117	0,287	0,122	0,299	4,27	0,120	0,293
30	2,941	0,069	0,203	0,076	0,224	10,14	0,073	0,213

Tabela E. 5. Resultados obtidos para os ensaios realizados com uma camada de catalisador de  $3,0mg/cm^2$  Pt/Sn no ânodo para a DAFC com uma concentração de metanol de 2 M a 23,0 °C.

		Ens	saio 1	Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,703	0,000	0,7	0,000	0,43	0,702	0,000
5	0,490	0,493	0,242	0,526	0,258	6,69	0,510	0,250
10	0,980	0,335	0,328	0,352	0,345	5,07	0,344	0,337
15	1,471	0,273	0,401	0,285	0,419	4,40	0,279	0,410
20	1,961	0,23	0,451	0,239	0,469	3,91	0,235	0,460
25	2,451	0,193	0,473	0,2	0,490	3,63	0,197	0,482
30	2,941	0,162	0,476	0,168	0,494	3,70	0,165	0,485
35	3,431	0,132	0,453	0,139	0,477	5,30	0,136	0,465
40	3,922	0,104	0,408	0,111	0,435	6,73	0,108	0,422
45	4,412	0,074	0,326	0,08	0,353	8,11	0,077	0,340

Tabela E. 6. Resultados obtidos para os ensaios realizados com uma camada de catalisador de 3,0mg/cm<sup>2</sup> Pt/Sn no ânodo para a DAFC com uma concentração de metanol de 3 M a 24,0 °C.

		Ens	aio 1	Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,696	0,000	0,698	0,000	0,29	0,697	0,000
5	0,490	0,571	0,280	0,582	0,285	1,93	0,577	0,283
10	0,980	0,377	0,370	0,394	0,386	4,51	0,386	0,378
15	1,471	0,314	0,462	0,323	0,475	2,87	0,319	0,468
20	1,961	0,266	0,522	0,273	0,535	2,63	0,270	0,528
25	2,451	0,228	0,559	0,236	0,578	3,51	0,232	0,569
30	2,941	0,196	0,576	0,203	0,597	3,57	0,200	0,587
35	3,431	0,168	0,576	0,171	0,587	1,79	0,170	0,582
40	3,922	0,141	0,553	0,145	0,569	2,84	0,143	0,561
45	4,412	0,116	0,512	0,120	0,529	3,45	0,118	0,521
50	4,902	0,090	0,441	0,094	0,461	4,44	0,092	0,451

# Apêndice F: Efeito do material da camada de difusão no ânodo

<u>Configuração da célula</u> - Membrana: Nafion 117; Camada de difusão: Papel de carbono no cátodo (400  $\mu$ m); Camada catalítica: 3,0 mg/cm<sup>2</sup> Pt/Sn no ânodo e 0,5 mg/cm<sup>2</sup> Pt no cátodo; Placas coletoras: Aço inoxidável.

## F.1. Tecido de carbono (400 $\mu m)$ como camada de difusão no ânodo

Tabela F. 1. Resultados obtidos para os ensaios realizados com tecido de carbono na camada de difusão do ânodo para a DAFC com uma concentração de metanol de 1 M a 24,0 °C.

		Ens	aio 1	Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,599	0,000	0,616	0,000	2,84	0,608	0,000
5	0,490	0,314	0,154	0,325	0,159	3,50	0,320	0,157
10	0,980	0,233	0,228	0,240	0,235	3,00	0,237	0,232
15	1,471	0,177	0,260	0,182	0,268	2,82	0,180	0,264
20	1,961	0,130	0,255	0,133	0,261	2,31	0,132	0,258
25	2,451	0,086	0,211	0,088	0,216	2,33	0,087	0,213

Tabela F. 2. Resultados obtidos para os ensaios realizados com tecido de carbono na camada de difusão do ânodo para a DAFC com uma concentração de metanol de 2 M a 24,0 °C.

		Ens	aio 1	Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,64	0,000	0,643	0,000	0,47	0,642	0,000
5	0,490	0,349	0,171	0,364	0,178	4,30	0,357	0,175
10	0,980	0,255	0,250	0,266	0,261	4,31	0,261	0,255
15	1,471	0,195	0,287	0,206	0,303	5,64	0,201	0,295
20	1,961	0,144	0,282	0,153	0,300	6,25	0,149	0,291
25	2,451	0,097	0,238	0,106	0,260	9,28	0,102	0,249

Tabela F. 3. Resultados obtidos para os ensaios realizados com tecido de carbono na camada de difusão do ânodo para a DAFC com uma concentração de metanol de 3 M a 24,0 °C.

		Ens	aio 1	Ens	saio 2			
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,645	0,000	0,643	0,000	0,31	0,644	0,000

5	0,490	0,436	0,214	0,442	0,217	1,38	0,439	0,215
10	0,980	0,292	0,286	0,301	0,295	3,08	0,297	0,291
15	1,471	0,231	0,340	0,239	0,351	3,46	0,235	0,346
20	1,961	0,182	0,357	0,189	0,371	3,85	0,186	0,364
25	2,451	0,138	0,338	0,145	0,355	5,07	0,142	0,347
30	2,941	0,098	0,288	0,104	0,306	6,12	0,101	0,297

#### F.2. Papel de carbono (190 µm) como camada de difusão no ânodo

Tabela F. 4. Resultados obtidos para os ensaios realizados com papel de carbono na camada de difusão do ânodo para a DAFC com uma concentração de metanol de 1 M a 23,0 °C.

		Ensaio 1 Ensaio 2						
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,691	0,000	0,693	0,000	0,29	0,692	0,000
5	0,490	0,368	0,180	0,375	0,184	1,90	0,372	0,182
10	0,980	0,269	0,264	0,275	0,270	2,23	0,272	0,267
15	1,471	0,208	0,306	0,216	0,318	3,85	0,212	0,312
20	1,961	0,160	0,314	0,166	0,325	3,75	0,163	0,320
25	2,451	0,117	0,287	0,122	0,299	4,27	0,120	0,293
30	2,941	0,069	0,203	0,076	0,224	10,14	0,073	0,213

Tabela F. 5. Resultados obtidos para os ensaios realizados com papel de carbono na camada de difusão do ânodo para a DAFC com uma concentração de metanol de 2 M a 23,0 °C.

		Ens	saio 1	Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,703	0,000	0,7	0,000	0,43	0,702	0,000
5	0,490	0,493	0,242	0,526	0,258	6,69	0,510	0,250
10	0,980	0,335	0,328	0,352	0,345	5,07	0,344	0,337
15	1,471	0,273	0,401	0,285	0,419	4,40	0,279	0,410
20	1,961	0,23	0,451	0,239	0,469	3,91	0,235	0,460
25	2,451	0,193	0,473	0,2	0,490	3,63	0,197	0,482
30	2,941	0,162	0,476	0,168	0,494	3,70	0,165	0,485
35	3,431	0,132	0,453	0,139	0,477	5,30	0,136	0,465
40	3,922	0,104	0,408	0,111	0,435	6,73	0,108	0,422
45	4,412	0,074	0,326	0,08	0,353	8,11	0,077	0,340

		Ens	aio 1	Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,696	0,000	0,698	0,000	0,29	0,697	0,000
5	0,490	0,571	0,280	0,582	0,285	1,93	0,577	0,283
10	0,980	0,377	0,370	0,394	0,386	4,51	0,386	0,378
15	1,471	0,314	0,462	0,323	0,475	2,87	0,319	0,468
20	1,961	0,266	0,522	0,273	0,535	2,63	0,270	0,528
25	2,451	0,228	0,559	0,236	0,578	3,51	0,232	0,569
30	2,941	0,196	0,576	0,203	0,597	3,57	0,200	0,587
35	3,431	0,168	0,576	0,171	0,587	1,79	0,170	0,582
40	3,922	0,141	0,553	0,145	0,569	2,84	0,143	0,561
45	4,412	0,116	0,512	0,120	0,529	3,45	0,118	0,521
50	4,902	0,090	0,441	0,094	0,461	4,44	0,092	0,451

Tabela F. 6. Resultados obtidos para os ensaios realizados com papel de carbono na camada de difusão do ânodo para a DAFC com uma concentração de metanol de 3 M a 24,0 °C.

# Apêndice G: Efeito da espessura da camada de difusão no ânodo

<u>Configuração da célula</u> - Membrana: Nafion 117; Camada de difusão: Papel de carbono no cátodo (400  $\mu$ m); Camada catalítica: 3,0 mg/cm<sup>2</sup> Pt/Sn no ânodo e 0,5 mg/cm<sup>2</sup> Pt no cátodo; Placas coletoras: Aço inoxidável.

## G.1. Tecido de carbono (400 $\mu m)$ como camada de difusão no ânodo

Tabela G. 1. Resultados obtidos para os ensaios realizados com tecido de carbono com 400  $\mu$ m de espessura como camada de difusão do ânodo para a DAFC com uma concentração de metanol de 1 M a

		Ens	aio 1	Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,599	0,000	0,616	0,000	2,84	0,608	0,000
5	0,490	0,314	0,154	0,325	0,159	3,50	0,320	0,157
10	0,980	0,233	0,228	0,240	0,235	3,00	0,237	0,232
15	1,471	0,177	0,260	0,182	0,268	2,82	0,180	0,264
20	1,961	0,130	0,255	0,133	0,261	2,31	0,132	0,258
25	2,451	0,086	0,211	0,088	0,216	2,33	0,087	0,213

24,0 °C.

Tabela G. 2. Resultados obtidos para os ensaios realizados com tecido de carbono com 400 μm de espessura como camada de difusão do ânodo para a DAFC com uma concentração de metanol de 2 M a 24,0 °C.

		Ens	saio 1	Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,64	0,000	0,643	0,000	0,47	0,642	0,000
5	0,490	0,349	0,171	0,364	0,178	4,30	0,357	0,175
10	0,980	0,255	0,250	0,266	0,261	4,31	0,261	0,255
15	1,471	0,195	0,287	0,206	0,303	5,64	0,201	0,295
20	1,961	0,144	0,282	0,153	0,300	6,25	0,149	0,291
25	2,451	0,097	0,238	0,106	0,260	9,28	0,102	0,249

Tabela G. 3. Resultados obtidos para os ensaios realizados com tecido de carbono com 400  $\mu$ m de espessura como camada de difusão do ânodo para a DAFC com uma concentração de metanol de 3 M a

24,0 °C.

		Ens	aio 1	Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm <sup>2</sup> )

0	0,000	0,645	0,000	0,643	0,000	0,31	0,644	0,000
5	0,490	0,436	0,214	0,442	0,217	1,38	0,439	0,215
10	0,980	0,292	0,286	0,301	0,295	3,08	0,297	0,291
15	1,471	0,231	0,340	0,239	0,351	3,46	0,235	0,346
20	1,961	0,182	0,357	0,189	0,371	3,85	0,186	0,364
25	2,451	0,138	0,338	0,145	0,355	5,07	0,142	0,347
30	2,941	0,098	0,288	0,104	0,306	6,12	0,101	0,297

#### G.2. Tecido de carbono (425 $\mu m)$ como camada de difusão no ânodo

Tabela G. 4. Resultados obtidos para os ensaios realizados com tecido de carbono com 425 µm de espessura como camada de difusão do ânodo para a DAFC com uma concentração de metanol de 1 M a

		Ens	aio 1	Ens	aio 2			
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,675	0,000	0,670	0,000	0,74	0,673	0,000
5	0,490	0,406	0,199	0,408	0,075	0,49	0,407	0,200
10	0,980	0,325	0,319	0,328	0,091	0,92	0,327	0,320
15	1,471	0,264	0,388	0,269	0,087	1,89	0,267	0,392
20	1,961	0,216	0,424	0,222	0,073	2,78	0,219	0,429
25	2,451	0,173	0,424	0,179	0,053	3,47	0,176	0,431
30	2,941	0,134	0,394	0,142	0,031	5,97	0,138	0,406
35	3,431	0,095	0,326	0,103	0,000	8,42	0,099	0,340

Tabela G. 5. Resultados obtidos para os ensaios realizados com tecido de carbono com 425 μm de espessura como camada de difusão do ânodo para a DAFC com uma concentração de metanol de 2 M a 22,0 °C.

		Ens	aio 1	Ens	aio 2			
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,685	0,000	0,690	0,000	0,73	0,688	0,000
5	0,490	0,455	0,223	0,468	0,229	2,86	0,462	0,226
10	0,980	0,362	0,355	0,366	0,359	1,10	0,364	0,357
15	1,471	0,305	0,449	0,310	0,456	1,64	0,308	0,452
20	1,961	0,260	0,510	0,265	0,520	1,92	0,263	0,515
25	2,451	0,222	0,544	0,227	0,556	2,25	0,225	0,550
30	2,941	0,189	0,556	0,194	0,571	2,65	0,192	0,563
35	3,431	0,158	0,542	0,162	0,556	2,53	0,160	0,549
40	3,922	0,132	0,518	0,135	0,529	2,27	0,134	0,524
45	4,412	0,105	0,463	0,108	0,476	2,86	0,107	0,470
50	4,902	0,077	0,377	0,080	0,392	3,90	0,079	0,385

22,0 °C.

Tabela G. 6. Resultados obtidos para os ensaios realizados com tecido de carbono com 425 µm de espessura como camada de difusão do ânodo para a DAFC com uma concentração de metanol de 3 M a

		Ens	saio 1	Ens	saio 2			
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,692	0,000	0,689	0,000	0,43	0,691	0,000
5	0,490	0,559	0,274	0,570	0,279	1,97	0,565	0,277
10	0,980	0,366	0,359	0,376	0,369	2,73	0,371	0,364
15	1,471	0,297	0,437	0,311	0,457	4,71	0,304	0,447
20	1,961	0,251	0,492	0,261	0,512	3,98	0,256	0,502
25	2,451	0,219	0,537	0,224	0,549	2,28	0,222	0,543
30	2,941	0,189	0,556	0,195	0,574	3,17	0,192	0,565
35	3,431	0,162	0,556	0,167	0,573	3,09	0,165	0,564
40	3,922	0,136	0,533	0,140	0,549	2,94	0,138	0,541
45	4,412	0,108	0,476	0,114	0,503	5,56	0,111	0,490
50	4,902	0,08	0,392	0,086	0,422	7,50	0,083	0,407

21,0 °C.

### G.3. Papel de carbono (190 µm) como camada de difusão no ânodo

Tabela G. 7. Resultados obtidos para os ensaios realizados com papel de carbono com 190  $\mu$ m de espessura como camada de difusão do ânodo para a DAFC com uma concentração de metanol de 1 M a

		Ens	aio 1	Ens	saio 2			
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,691	0,000	0,693	0,000	0,29	0,692	0,000
5	0,490	0,368	0,180	0,375	0,184	1,90	0,372	0,182
10	0,980	0,269	0,264	0,275	0,270	2,23	0,272	0,267
15	1,471	0,208	0,306	0,216	0,318	3,85	0,212	0,312
20	1,961	0,160	0,314	0,166	0,325	3,75	0,163	0,320
25	2,451	0,117	0,287	0,122	0,299	4,27	0,120	0,293
30	2,941	0,069	0,203	0,076	0,224	10,14	0,073	0,213

23,0 °C.

Tabela G. 8. Resultados obtidos para os ensaios realizados com papel de carbono com 190 µm de espessura como camada de difusão do ânodo para a DAFC com uma concentração de metanol de 2 M a

23,0 °C.

		Ens	aio 1	Ens	aio 2			
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,703	0,000	0,7	0,000	0,43	0,702	0,000

5	0,490	0,493	0,242	0,526	0,258	6,69	0,510	0,250
10	0,980	0,335	0,328	0,352	0,345	5,07	0,344	0,337
15	1,471	0,273	0,401	0,285	0,419	4,40	0,279	0,410
20	1,961	0,23	0,451	0,239	0,469	3,91	0,235	0,460
25	2,451	0,193	0,473	0,2	0,490	3,63	0,197	0,482
30	2,941	0,162	0,476	0,168	0,494	3,70	0,165	0,485
35	3,431	0,132	0,453	0,139	0,477	5,30	0,136	0,465
40	3,922	0,104	0,408	0,111	0,435	6,73	0,108	0,422
45	4,412	0,074	0,326	0,08	0,353	8,11	0,077	0,340

Tabela G. 9. Resultados obtidos para os ensaios realizados com papel de carbono com 190 µm de espessura como camada de difusão do ânodo para a DAFC com uma concentração de metanol de 3 M a 24,0 °C.

		Ens	aio 1	Ens	aio 2			
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,696	0,000	0,698	0,000	0,29	0,697	0,000
5	0,490	0,571	0,280	0,582	0,285	1,93	0,577	0,283
10	0,980	0,377	0,370	0,394	0,386	4,51	0,386	0,378
15	1,471	0,314	0,462	0,323	0,475	2,87	0,319	0,468
20	1,961	0,266	0,522	0,273	0,535	2,63	0,270	0,528
25	2,451	0,228	0,559	0,236	0,578	3,51	0,232	0,569
30	2,941	0,196	0,576	0,203	0,597	3,57	0,200	0,587
35	3,431	0,168	0,576	0,171	0,587	1,79	0,170	0,582
40	3,922	0,141	0,553	0,145	0,569	2,84	0,143	0,561
45	4,412	0,116	0,512	0,120	0,529	3,45	0,118	0,521
50	4,902	0,090	0,441	0,094	0,461	4,44	0,092	0,451

### G.4. Papel de carbono (110 µm) como camada de difusão no ânodo

Tabela G. 10. Resultados obtidos para os ensaios realizados com papel de carbono com 110 µm de espessura como camada de difusão do ânodo para a DAFC com uma concentração de metanol de 1 M a

		Ens	aio 1	Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,573	0,000	0,588	0,000	2,62	0,581	0,000
5	0,490	0,309	0,151	0,332	0,163	7,44	0,321	0,157
10	0,980	0,227	0,223	0,246	0,241	8,37	0,237	0,232
15	1,471	0,171	0,251	0,182	0,268	6,43	0,177	0,260
20	1,961	0,125	0,245	0,129	0,253	3,20	0,127	0,249
25	2,451	0,080	0,196	0,083	0,203	3,75	0,082	0,200

26,0 °C.

Tabela G. 11. Resultados obtidos para os ensaios realizados com papel de carbono com 110 μm de espessura como camada de difusão do ânodo para a DAFC com uma concentração de metanol de 2 M a 26,0 °C.

		Ens	aio 1	Ens	saio 2			
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,605	0,000	0,614	0,000	1,49	0,610	0,000
5	0,490	0,407	0,200	0,407	0,200	0,00	0,407	0,200
10	0,980	0,310	0,304	0,305	0,299	1,61	0,308	0,301
15	1,471	0,252	0,371	0,243	0,357	3,57	0,248	0,364
20	1,961	0,204	0,400	0,192	0,376	5,88	0,198	0,388
25	2,451	0,162	0,397	0,150	0,368	7,41	0,156	0,382
30	2,941	0,124	0,365	0,114	0,335	8,06	0,119	0,350
35	3,431	0,085	0,292	0,079	0,271	7,06	0,082	0,281

Tabela G. 12. Resultados obtidos para os ensaios realizados com papel de carbono com 110 µm de espessura como camada de difusão do ânodo para a DAFC com uma concentração de metanol de 3 M a

26,0 °C.

Ensaio 1 Ensaio 2		aio 2						
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,588	0,000	0,582	0,000	1,02	0,585	0,000
5	0,490	0,413	0,202	0,404	0,198	2,18	0,409	0,200
10	0,980	0,312	0,306	0,301	0,295	3,53	0,307	0,300
15	1,471	0,250	0,368	0,240	0,353	4,00	0,245	0,360
20	1,961	0,204	0,400	0,194	0,380	4,90	0,199	0,390
25	2,451	0,164	0,402	0,154	0,377	6,10	0,159	0,390
30	2,941	0,129	0,379	0,120	0,353	6,98	0,125	0,366
35	3,431	0,096	0,329	0,088	0,302	8,33	0,092	0,316

# Apêndice H: Efeito da adição de redes metálicas à estrutura da

## célula (lado ânodo)

Configuração da célula - Membrana: Nafion 117; Camada de difusão: Papel de carbono no ânodo (230 μm) e no cátodo (400 μm); Camada catalítica: 3,0 mg/cm<sup>2</sup> Pt/Ru no ânodo e 0,5 mg/cm<sup>2</sup> Pt no cátodo; Placas coletoras: Aço inoxidável.

### H.1. Sem redes metálicas na estrutura da célula

Tabela H. 1. Resultados obtidos para os ensaios realizados sem a adição de redes metálicas à célula para a DAFC com uma concentração de metanol de 1 M a 22,0 °C.

		Ens	saio 1	Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,562	0,000	0,607	0,000	8,01	0,585	0,000
5	0,490	0,445	0,218	0,487	0,239	9,44	0,466	0,228
10	0,980	0,381	0,374	0,401	0,393	5,25	0,391	0,383
15	1,471	0,348	0,512	0,359	0,528	3,16	0,354	0,520
20	1,961	0,324	0,635	0,336	0,659	3,70	0,330	0,647
25	2,451	0,302	0,740	0,316	0,775	4,64	0,309	0,757
30	2,941	0,282	0,829	0,297	0,874	5,32	0,290	0,851
35	3,431	0,264	0,906	0,274	0,940	3,79	0,269	0,923
40	3,922	0,252	0,988	0,261	1,024	3,57	0,257	1,006
45	4,412	0,237	1,046	0,246	1,085	3,80	0,242	1,065
50	4,902	0,222	1,088	0,231	1,132	4,05	0,227	1,110
60	5,882	0,194	1,141	0,202	1,188	4,12	0,198	1,165
70	6,863	0,167	1,146	0,177	1,215	5,99	0,172	1,180
80	7,843	0,145	1,137	0,152	1,192	4,83	0,149	1,165
90	8,824	0,119	1,050	0,127	1,121	6,72	0,123	1,085
100	9,804	0,097	0,951	0,102	1,000	5,15	0,100	0,975

Tabela H. 2. Resultados obtidos para os ensaios realizados sem a adição de redes metálicas à célula para a DAFC com uma concentração de metanol de 2 M a 22,0 °C.

		Ens	aio 1	Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,541	0,000	0,535	0,000	1,11	0,538	0,000
10	0,980	0,383	0,375	0,389	0,381	1,57	0,386	0,378
15	1,471	0,352	0,518	0,353	0,519	0,28	0,353	0,518
20	1,961	0,329	0,645	0,329	0,645	0,00	0,329	0,645
25	2,451	0,308	0,755	0,307	0,752	0,32	0,308	0,754
30	2,941	0,288	0,847	0,288	0,847	0,00	0,288	0,847

35	3,431	0,273	0,937	0,271	0,930	0,73	0,272	0,933
40	3,922	0,261	1,024	0,257	1,008	1,53	0,259	1,016
45	4,412	0,247	1,090	0,244	1,076	1,21	0,246	1,083
50	4,902	0,229	1,123	0,232	1,137	1,31	0,231	1,130
60	5,882	0,217	1,276	0,209	1,229	3,69	0,213	1,253
70	6,863	0,195	1,338	0,189	1,297	3,08	0,192	1,318
80	7,843	0,176	1,380	0,169	1,325	3,98	0,173	1,353
90	8,824	0,156	1,376	0,150	1,324	3,85	0,153	1,350
100	9,804	0,140	1,373	0,131	1,284	6,43	0,136	1,328
120	11,765	0,094	1,106	0,093	1,094	1,06	0,094	1,100

Tabela H. 3. Resultados obtidos para os ensaios realizados sem a adição de redes metálicas à célula para a DAFC com uma concentração de metanol de 3 M a 20,0 °C.

		Ens	aio 1	Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,501	0,000	0,509	0,000	1,60	0,505	0,000
5	0,490	0,420	0,206	0,410	0,201	2,38	0,415	0,203
10	0,980	0,365	0,358	0,362	0,355	0,82	0,364	0,356
15	1,471	0,341	0,501	0,342	0,503	0,29	0,342	0,502
20	1,961	0,322	0,631	0,321	0,629	0,31	0,322	0,630
25	2,451	0,302	0,740	0,301	0,738	0,33	0,302	0,739
30	2,941	0,284	0,835	0,283	0,832	0,35	0,284	0,834
35	3,431	0,269	0,923	0,268	0,920	0,37	0,269	0,921
40	3,922	0,256	1,004	0,255	1,000	0,39	0,256	1,002
45	4,412	0,244	1,076	0,244	1,076	0,00	0,244	1,076
50	4,902	0,233	1,142	0,232	1,137	0,43	0,233	1,140
60	5,882	0,211	1,241	0,212	1,247	0,47	0,212	1,244
70	6,863	0,191	1,311	0,193	1,325	1,05	0,192	1,318
80	7,843	0,173	1,357	0,177	1,388	2,31	0,175	1,373
90	8,824	0,156	1,376	0,153	1,350	1,92	0,155	1,363
100	9,804	0,139	1,363	0,138	1,353	0,72	0,139	1,358
120	11,765	0,106	1,247	0,105	1,235	0,94	0,106	1,241
140	13,725	0,071	0,975	0,071	0,975	0,00	0,071	0,975

#### H.2. Adição de redes metálicas do tipo 1 ao lado do ânodo na célula

Tabela H. 4. Resultados obtidos para os ensaios realizados com a adição de redes metálicas tipo 1 à

		Ens	saio 1	Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,606	0,000	0,559	0,000	7,76	0,583	0,000
5	0,490	0,393	0,193	0,395	0,194	0,51	0,394	0,193
10	0,980	0,355	0,348	0,358	0,351	0,85	0,357	0,350
15	1,471	0,328	0,482	0,333	0,490	1,52	0,331	0,486
20	1,961	0,304	0,596	0,309	0,606	1,64	0,307	0,601
25	2,451	0,282	0,691	0,288	0,706	2,13	0,285	0,699
30	2,941	0,263	0,774	0,265	0,779	0,76	0,264	0,776
35	3,431	0,246	0,844	0,247	0,848	0,41	0,247	0,846
40	3,922	0,230	0,902	0,231	0,906	0,43	0,231	0,904
45	4,412	0,215	0,949	0,216	0,953	0,47	0,216	0,951
50	4,902	0,201	0,985	0,194	0,951	3,48	0,198	0,968
60	5,882	0,175	1,029	0,168	0,988	4,00	0,172	1,009
70	6,863	0,152	1,043	0,156	1,071	2,63	0,154	1,057
80	7,843	0,131	1,027	0,134	1,051	2,29	0,133	1,039
90	8,824	0,110	0,971	0,112	0,988	1,82	0,111	0,979
100	9,804	0,094	0,922	0,089	0,873	5,32	0,092	0,897

célula para a DAFC com uma concentração de metanol de 1 M a 22,5 °C.

Tabela H. 5. Resultados obtidos para os ensaios realizados com a adição de redes metálicas tipo 1 à célula para a DAFC com uma concentração de metanol de 2 M a 25,0 °C.

		Ens	saio 1	Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,607	0,000	0,666	0,000	9,72	0,637	0,000
5	0,490	0,397	0,195	0,401	0,197	1,01	0,399	0,196
10	0,980	0,368	0,361	0,366	0,359	0,54	0,367	0,360
15	1,471	0,352	0,518	0,350	0,515	0,57	0,351	0,516
20	1,961	0,333	0,653	0,331	0,649	0,60	0,332	0,651
25	2,451	0,316	0,775	0,313	0,767	0,95	0,315	0,771
30	2,941	0,300	0,882	0,297	0,874	1,00	0,299	0,878
35	3,431	0,286	0,981	0,283	0,971	1,05	0,285	0,976
40	3,922	0,272	1,067	0,271	1,063	0,37	0,272	1,065
45	4,412	0,260	1,147	0,259	1,143	0,38	0,260	1,145
50	4,902	0,248	1,216	0,247	1,211	0,40	0,248	1,213
60	5,882	0,226	1,329	0,224	1,318	0,88	0,225	1,324
70	6,863	0,205	1,407	0,203	1,393	0,98	0,204	1,400
80	7,843	0,187	1,467	0,183	1,435	2,14	0,185	1,451

90	8,824	0,170	1,500	0,164	1,447	3,53	0,167	1,474
100	9,804	0,153	1,500	0,148	1,451	3,27	0,151	1,475
120	11,765	0,121	1,424	0,119	1,400	1,65	0,120	1,412
140	13,725	0,087	1,194	0,085	1,167	2,30	0,086	1,180

Tabela H. 6. Resultados obtidos para os ensaios realizados com a adição de redes metálicas tipo 1 à célula para a DAFC com uma concentração de metanol de 3 M a 20,0 °C.

		Ens	aio 1	Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,671	0,000	0,647	0,000	3,58	0,659	0,000
5	0,490	0,403	0,198	0,394	0,193	2,23	0,399	0,195
10	0,980	0,353	0,346	0,349	0,342	1,13	0,351	0,344
15	1,471	0,334	0,491	0,332	0,488	0,60	0,333	0,490
20	1,961	0,316	0,620	0,315	0,618	0,32	0,316	0,619
25	2,451	0,300	0,735	0,301	0,738	0,33	0,301	0,737
30	2,941	0,286	0,841	0,287	0,844	0,35	0,287	0,843
35	3,431	0,272	0,933	0,275	0,944	1,10	0,274	0,938
40	3,922	0,261	1,024	0,263	1,031	0,77	0,262	1,027
45	4,412	0,249	1,099	0,252	1,112	1,20	0,251	1,105
50	4,902	0,239	1,172	0,242	1,186	1,26	0,241	1,179
60	5,882	0,219	1,288	0,223	1,312	1,83	0,221	1,300
70	6,863	0,200	1,373	0,204	1,400	2,00	0,202	1,386
80	7,843	0,184	1,443	0,188	1,475	2,17	0,186	1,459
90	8,824	0,168	1,482	0,172	1,518	2,38	0,170	1,500
100	9,804	0,153	1,500	0,156	1,529	1,96	0,155	1,515
120	11,765	0,124	1,459	0,126	1,482	1,61	0,125	1,471
140	13,725	0,092	1,263	0,095	1,304	3,26	0,094	1,283

#### H.3. Adição de redes metálicas do tipo 2 ao lado do ânodo na célula

Tabela H. 7. Resultados obtidos para os ensaios realizados com a adição de redes metálicas tipo 2 à

célula para a DAFC com uma concentração de metanol de 1 M a 24,0 °C.

		Ens	aio 1	Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,650	0,000	0,644	0,000	0,92	0,647	0,000
5	0,490	0,409	0,200	0,396	0,194	3,18	0,403	0,197
10	0,980	0,346	0,339	0,345	0,338	0,29	0,346	0,339
15	1,471	0,314	0,462	0,313	0,460	0,32	0,314	0,461
20	1,961	0,287	0,563	0,286	0,561	0,35	0,287	0,562
25	2,451	0,263	0,645	0,264	0,647	0,38	0,264	0,646
30	2,941	0,242	0,712	0,244	0,718	0,83	0,243	0,715

				_		_		
35	3,431	0,223	0,765	0,226	0,775	1,35	0,225	0,770
40	3,922	0,206	0,808	0,210	0,824	1,94	0,208	0,816
45	4,412	0,189	0,834	0,194	0,856	2,65	0,192	0,845
50	4,902	0,173	0,848	0,178	0,873	2,89	0,176	0,860
60	5,882	0,145	0,853	0,151	0,888	4,14	0,148	0,871
70	6,863	0,119	0,817	0,124	0,851	4,20	0,122	0,834
80	7,843	0,093	0,729	0,100	0,784	7,53	0,097	0,757

Tabela H. 8. Resultados obtidos para os ensaios realizados com a adição de redes metálicas tipo 2 à célula para a DAFC com uma concentração de metanol de 2 M a 24,0 °C.

		Ens	aio 1	Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,617	0,000	0,586	0,000	5,02	0,602	0,000
5	0,490	0,375	0,184	0,365	0,179	2,67	0,370	0,181
10	0,980	0,336	0,329	0,331	0,325	1,49	0,334	0,327
15	1,471	0,307	0,451	0,303	0,446	1,30	0,305	0,449
20	1,961	0,283	0,555	0,281	0,551	0,71	0,282	0,553
25	2,451	0,263	0,645	0,262	0,642	0,38	0,263	0,643
30	2,941	0,246	0,724	0,245	0,721	0,41	0,246	0,722
35	3,431	0,230	0,789	0,230	0,789	0,00	0,230	0,789
40	3,922	0,216	0,847	0,216	0,847	0,00	0,216	0,847
45	4,412	0,200	0,882	0,203	0,896	1,50	0,202	0,889
50	4,902	0,188	0,922	0,190	0,931	1,06	0,189	0,926
60	5,882	0,165	0,971	0,167	0,982	1,21	0,166	0,976
70	6,863	0,144	0,988	0,146	1,002	1,39	0,145	0,995
80	7,843	0,124	0,973	0,126	0,988	1,61	0,125	0,980
90	8,824	0,106	0,935	0,107	0,944	0,94	0,107	0,940
100	9,804	0,086	0,843	0,087	0,853	1,16	0,087	0,848

Tabela H. 9. Resultados obtidos para os ensaios realizados com a adição de redes metálicas tipo 2 à célula para a DAFC com uma concentração de metanol de 3 M a 24,5 °C.

		Ens	aio 1	Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,520	0,000	0,505	0,000	2,88	0,513	0,000
5	0,490	0,355	0,174	0,346	0,170	2,54	0,351	0,172
10	0,980	0,319	0,313	0,314	0,308	1,57	0,317	0,310
15	1,471	0,292	0,429	0,291	0,428	0,34	0,292	0,429
20	1,961	0,272	0,533	0,272	0,533	0,00	0,272	0,533
25	2,451	0,254	0,623	0,255	0,625	0,39	0,255	0,624

30	2,941	0,239	0,703	0,241	0,709	0,84	0,240	0,706
35	3,431	0,225	0,772	0,227	0,779	0,89	0,226	0,775
40	3,922	0,212	0,831	0,215	0,843	1,42	0,214	0,837
45	4,412	0,200	0,882	0,203	0,896	1,50	0,202	0,889
50	4,902	0,189	0,926	0,192	0,941	1,59	0,191	0,934
60	5,882	0,170	1,000	0,171	1,006	0,59	0,171	1,003
70	6,863	0,150	1,029	0,151	1,036	0,67	0,151	1,033
80	7,843	0,131	1,027	0,132	1,035	0,76	0,132	1,031
90	8,824	0,114	1,006	0,116	1,024	1,75	0,115	1,015
100	9,804	0,095	0,931	0,096	0,941	1,05	0,096	0,936

# **Apêndice I:** Efeito da adição de etanol como combustível da DAFC

## I.1. Ânodo de 3,0 mg/cm<sup>2</sup> Pt/Ru

<u>Configuração da célula</u> - Membrana: Nafion 117; Camada de difusão: Papel de carbono no ânodo (230  $\mu$ m) e no cátodo (270  $\mu$ m); Camada catalítica: 3,0 mg/cm<sup>2</sup> Pt/Ru no ânodo; 1,3 mg/cm<sup>2</sup> Pt no cátodo; Placas coletoras: Aço inoxidável.

Tabela I. 1. Resultados obtidos para os ensaios realizados para a DAFC com uma razão de 2 M de metanol e 2 M de etanol de 100:0 a 24,0 °C.

		Ens	aio 1	Ens	saio 2			
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm <sup>2</sup> )
0	0,000	0,735	0,000	0,733	0,000	0,27	0,734	0,000
10	0,980	0,656	0,643	0,680	0,667	3,66	0,668	0,655
20	1,961	0,468	0,918	0,470	0,922	0,43	0,469	0,920
30	2,941	0,455	1,338	0,449	1,321	1,32	0,452	1,329
40	3,922	0,44	1,725	0,431	1,690	2,05	0,436	1,708
50	4,902	0,427	2,093	0,423	2,074	0,94	0,425	2,083
60	5,882	0,413	2,429	0,410	2,412	0,73	0,412	2,421
70	6,863	0,401	2,752	0,393	2,697	2,00	0,397	2,725
80	7,843	0,388	3,043	0,386	3,027	0,52	0,387	3,035
90	8,824	0,376	3,318	0,373	3,291	0,80	0,375	3,304
100	9,804	0,364	3,569	0,361	3,539	0,82	0,363	3,554
120	11,765	0,341	4,012	0,339	3,988	0,59	0,340	4,000
140	13,725	0,318	4,365	0,318	4,365	0,00	0,318	4,365
160	15,686	0,296	4,643	0,298	4,675	0,68	0,297	4,659
180	17,647	0,273	4,818	0,276	4,871	1,10	0,275	4,844
200	19,608	0,251	4,922	0,254	4,980	1,20	0,253	4,951
220	21,569	0,229	4,939	0,234	5,047	2,18	0,232	4,993
240	23,529	0,207	4,871	0,212	4,988	2,42	0,210	4,929
260	25,490	0,186	4,741	0,183	4,665	1,61	0,185	4,703
280	27,451	0,164	4,502	0,162	4,447	1,22	0,163	4,475
300	29,412	0,143	4,206	0,141	4,147	1,40	0,142	4,176
320	31,373	0,120	3,765	0,120	3,765	0,00	0,120	3,765
340	33,333	0,100	3,333	0,102	3,400	2,00	0,101	3,367

		Ens	saio 1	Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm <sup>2</sup> )
0	0,000	0,689	0,000	0,669	0,000	2,90	0,679	0,000
10	0,980	0,560	0,549	0,544	0,533	2,86	0,552	0,541
20	1,961	0,401	0,786	0,405	0,794	1,00	0,403	0,790
30	2,941	0,355	1,044	0,349	1,026	1,69	0,352	1,035
40	3,922	0,330	1,294	0,321	1,259	2,73	0,326	1,276
50	4,902	0,308	1,510	0,299	1,466	2,92	0,304	1,488
60	5,882	0,287	1,688	0,281	1,653	2,09	0,284	1,671
70	6,863	0,268	1,839	0,263	1,805	1,87	0,266	1,822
80	7,843	0,249	1,953	0,246	1,929	1,20	0,248	1,941
90	8,824	0,232	2,047	0,230	2,029	0,86	0,231	2,038
100	9,804	0,220	2,157	0,215	2,108	2,27	0,218	2,132
120	11,765	0,195	2,294	0,186	2,188	4,62	0,191	2,241
140	13,725	0,168	2,306	0,158	2,169	5,95	0,163	2,237
160	15,686	0,140	2,196	0,131	2,055	6,43	0,136	2,125
180	17,647	0,110	1,941	0,106	1,871	3,64	0,108	1,906
200	19,608	0,088	1,725	0,081	1,588	7,95	0,085	1,657

Tabela I. 2. Resultados obtidos para os ensaios realizados para a DAFC com uma razão de 2 M de metanol e 2 M de etanol de 90:10 a 26,0 °C.

Tabela I. 3. Resultados obtidos para os ensaios realizados para a DAFC com uma razão de 2 M de

metanol e 2 M de etanol de 75:25 a 26,0 °C.

		Ens	saio 1	Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,660	0,000	0,649	0,000	1,67	0,655	0,000
10	0,980	0,542	0,531	0,532	0,522	1,85	0,537	0,526
20	1,961	0,437	0,857	0,433	0,849	0,92	0,435	0,853
30	2,941	0,365	1,074	0,360	1,059	1,37	0,363	1,066
40	3,922	0,324	1,271	0,317	1,243	2,16	0,321	1,257
50	4,902	0,296	1,451	0,292	1,431	1,35	0,294	1,441
60	5,882	0,272	1,600	0,267	1,571	1,84	0,270	1,585
70	6,863	0,251	1,723	0,246	1,688	1,99	0,249	1,705
80	7,843	0,232	1,820	0,226	1,773	2,59	0,229	1,796
90	8,824	0,214	1,888	0,207	1,826	3,27	0,211	1,857
100	9,804	0,196	1,922	0,189	1,853	3,57	0,193	1,887
120	11,765	0,164	1,929	0,157	1,847	4,27	0,161	1,888
140	13,725	0,131	1,798	0,126	1,729	3,82	0,129	1,764
160	15,686	0,106	1,663	0,096	1,506	9,43	0,101	1,584

		Ens	saio 1	Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,625	0,000	0,616	0,000	1,44	0,621	0,000
10	0,980	0,520	0,510	0,512	0,502	1,54	0,516	0,506
20	1,961	0,430	0,843	0,420	0,824	2,33	0,425	0,833
30	2,941	0,362	1,065	0,353	1,038	2,49	0,358	1,051
40	3,922	0,317	1,243	0,307	1,204	3,15	0,312	1,224
50	4,902	0,284	1,392	0,274	1,343	3,52	0,279	1,368
60	5,882	0,258	1,518	0,248	1,459	3,88	0,253	1,488
70	6,863	0,236	1,620	0,226	1,551	4,24	0,231	1,585
80	7,843	0,214	1,678	0,205	1,608	4,21	0,210	1,643
90	8,824	0,194	1,712	0,185	1,632	4,64	0,190	1,672
100	9,804	0,172	1,686	0,167	1,637	2,91	0,170	1,662
120	11,765	0,134	1,576	0,132	1,553	1,49	0,133	1,565
140	13,725	0,099	1,359	0,096	1,318	3,03	0,098	1,338

Tabela I. 4. Resultados obtidos para os ensaios realizados para a DAFC com uma razão de 2 M de metanol e 2 M de etanol de 50:50 a 27,0 °C.

Tabela I. 5. Resultados obtidos para os ensaios realizados para a DAFC com uma razão de 2 M de

metanol e 2 M de etanol de 25:75 a 27,0 °C.

		Ens	saio 1	Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,610	0,000	0,607	0,000	0,49	0,609	0,000
10	0,980	0,500	0,490	0,494	0,484	1,20	0,497	0,487
20	1,961	0,415	0,814	0,410	0,804	1,20	0,413	0,809
30	2,941	0,353	1,038	0,346	1,018	1,98	0,350	1,028
40	3,922	0,307	1,204	0,302	1,184	1,63	0,305	1,194
50	4,902	0,271	1,328	0,266	1,304	1,85	0,269	1,316
60	5,882	0,242	1,424	0,237	1,394	2,07	0,240	1,409
70	6,863	0,214	1,469	0,212	1,455	0,93	0,213	1,462
80	7,843	0,190	1,490	0,190	1,490	0,00	0,190	1,490
90	8,824	0,174	1,535	0,168	1,482	3,45	0,171	1,509
100	9,804	0,151	1,480	0,148	1,451	1,99	0,150	1,466
120	11,765	0,117	1,376	0,111	1,306	5,13	0,114	1,341
140	13,725	0,081	1,112	0,076	1,043	6,17	0,079	1,077

Tabela I. 6. Resultados obtidos para os ensaios realizados para a DAFC com uma razão de 3 M de metanol e 3 M de etanol de 100:0 a 24,5 °C.

		Ens	saio 1	Ens	saio 2			
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,728	0,000	0,726	0,000	0,27	0,727	0,000
10	0,980	0,673	0,660	0,580	0,569	13,82	0,627	0,614
20	1,961	0,456	0,894	0,46	0,902	0,88	0,458	0,898
30	2,941	0,439	1,291	0,437	1,285	0,46	0,438	1,288
40	3,922	0,426	1,671	0,425	1,667	0,23	0,426	1,669
50	4,902	0,413	2,025	0,412	2,020	0,24	0,413	2,022
60	5,882	0,401	2,359	0,402	2,365	0,25	0,402	2,362
70	6,863	0,389	2,670	0,388	2,663	0,26	0,389	2,666
80	7,843	0,377	2,957	0,375	2,941	0,53	0,376	2,949
90	8,824	0,365	3,221	0,364	3,212	0,27	0,365	3,216
100	9,804	0,354	3,471	0,354	3,471	0,00	0,354	3,471
120	11,765	0,333	3,918	0,333	3,918	0,00	0,333	3,918
140	13,725	0,313	4,296	0,313	4,296	0,00	0,313	4,296
160	15,686	0,295	4,627	0,293	4,596	0,68	0,294	4,612
180	17,647	0,275	4,853	0,274	4,835	0,36	0,275	4,844
200	19,608	0,256	5,020	0,254	4,980	0,78	0,255	5,000
220	21,569	0,237	5,112	0,235	5,069	0,84	0,236	5,090
240	23,529	0,218	5,129	0,216	5,082	0,92	0,217	5,106
260	25,490	0,199	5,073	0,197	5,022	1,01	0,198	5,047
280	27,451	0,180	4,941	0,178	4,886	1,11	0,179	4,914
300	29,412	0,160	4,706	0,158	4,647	1,25	0,159	4,676
320	31,373	0,142	4,455	0,140	4,392	1,41	0,141	4,424
340	33,333	0,123	4,100	0,121	4,033	1,63	0,122	4,067
360	35,294	0,106	3,741	0,103	3,635	2,83	0,105	3,688
380	37,255	0,089	3,316	0,084	3,129	5,62	0,087	3,223

Tabela I. 7. Resultados obtidos para os ensaios realizados para a DAFC com uma razão de 3 M de metanol e 3 M de etanol de 90:10 a 28,0 °C.

		Ens	aio 1	Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm <sup>2</sup> )
0	0,000	0,649	0,000	0,650	0,000	0,15	0,650	0,000
10	0,980	0,514	0,504	0,509	0,499	0,97	0,512	0,501
20	1,961	0,388	0,761	0,380	0,745	2,06	0,384	0,753
30	2,941	0,346	1,018	0,333	0,979	3,76	0,340	0,999
40	3,922	0,321	1,259	0,304	1,192	5,30	0,313	1,225
50	4,902	0,298	1,461	0,284	1,392	4,70	0,291	1,426

60	5,882	0,277	1,629	0,261	1,535	5,78	0,269	1,582
70	6,863	0,257	1,764	0,242	1,661	5,84	0,250	1,712
80	7,843	0,237	1,859	0,224	1,757	5,49	0,231	1,808
90	8,824	0,219	1,932	0,207	1,826	5,48	0,213	1,879
100	9,804	0,201	1,971	0,191	1,873	4,98	0,196	1,922
120	11,765	0,167	1,965	0,160	1,882	4,19	0,164	1,924
140	13,725	0,138	1,894	0,132	1,812	4,35	0,135	1,853
160	15,686	0,113	1,773	0,108	1,694	4,42	0,111	1,733
180	17,647	0,085	1,500	0,081	1,429	4,71	0,083	1,465

Tabela I. 8. Resultados obtidos para os ensaios realizados para a DAFC com uma razão de 3 M de

		Ens	saio 1	Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm <sup>2</sup> )
0	0,000	0,615	0,000	0,616	0,000	0,16	0,616	0,000
10	0,980	0,486	0,476	0,483	0,474	0,62	0,485	0,475
20	1,961	0,383	0,751	0,384	0,753	0,26	0,384	0,752
30	2,941	0,325	0,956	0,323	0,950	0,62	0,324	0,953
40	3,922	0,292	1,145	0,285	1,118	2,40	0,289	1,131
50	4,902	0,267	1,309	0,260	1,275	2,62	0,264	1,292
60	5,882	0,246	1,447	0,237	1,394	3,66	0,242	1,421
70	6,863	0,226	1,551	0,217	1,489	3,98	0,222	1,520
80	7,843	0,207	1,624	0,198	1,553	4,35	0,203	1,588
90	8,824	0,190	1,676	0,181	1,597	4,74	0,186	1,637
100	9,804	0,173	1,696	0,164	1,608	5,20	0,169	1,652
120	11,765	0,141	1,659	0,133	1,565	5,67	0,137	1,612
140	13,725	0,111	1,524	0,104	1,427	6,31	0,108	1,475
160	15,686	0,081	1,271	0,077	1,208	4,94	0,079	1,239

metanol e 3 M de etanol de 75:25 a 27,0 °C.

Tabela I. 9. Resultados obtidos para os ensaios realizados para a DAFC com uma razão de 3 M de

metanol e 3 M de etanol de 50:50 a 27,0 °C.

		Ens	aio 1	Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,599	0,000	0,596	0,000	0,50	0,598	0,000
10	0,980	0,479	0,470	0,473	0,464	1,25	0,476	0,467
20	1,961	0,389	0,763	0,383	0,751	1,54	0,386	0,757
30	2,941	0,327	0,962	0,321	0,944	1,83	0,324	0,953
40	3,922	0,284	1,114	0,276	1,082	2,82	0,280	1,098
50	4,902	0,253	1,240	0,243	1,191	3,95	0,248	1,216
60	5,882	0,227	1,335	0,217	1,276	4,41	0,222	1,306
70	6,863	0,204	1,400	0,194	1,331	4,90	0,199	1,366
-----	--------	-------	-------	-------	-------	------	-------	-------
80	7,843	0,183	1,435	0,175	1,373	4,37	0,179	1,404
90	8,824	0,163	1,438	0,156	1,376	4,29	0,160	1,407
100	9,804	0,145	1,422	0,138	1,353	4,83	0,142	1,387
120	11,765	0,110	1,294	0,105	1,235	4,55	0,108	1,265
140	13,725	0,079	1,084	0,075	1,029	5,06	0,077	1,057

Tabela I. 10. Resultados obtidos para os ensaios realizados para a DAFC com uma razão de 3 M de

		Ens	saio 1	Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Específica (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,590	0,000	0,582	0,000	1,36	0,586	0,000
10	0,980	0,468	0,459	0,472	0,463	0,85	0,470	0,461
20	1,961	0,380	0,745	0,384	0,753	1,05	0,382	0,749
30	2,941	0,317	0,932	0,320	0,941	0,95	0,319	0,937
40	3,922	0,271	1,063	0,275	1,078	1,48	0,273	1,071
50	4,902	0,235	1,152	0,239	1,172	1,70	0,237	1,162
60	5,882	0,207	1,218	0,209	1,229	0,97	0,208	1,224
70	6,863	0,182	1,249	0,183	1,256	0,55	0,183	1,252
80	7,843	0,160	1,255	0,161	1,263	0,63	0,161	1,259
90	8,824	0,139	1,226	0,140	1,235	0,72	0,140	1,231
100	9,804	0,119	1,167	0,120	1,176	0,84	0,120	1,172
120	11,765	0,086	1,012	0,088	1,035	2,33	0,087	1,024

metanol e 3 M de etanol de 25:75 a 28,0 °C.

## I.2. Ânodo de 3,0 mg/cm<sup>2</sup> Pt/Sn

<u>Configuração da célula</u> - Membrana: Nafion 117; Camada de difusão: Papel de carbono no cátodo (400  $\mu$ m) e tecido de carbono no ânodo (425  $\mu$ m); Camada catalítica: 3,0 mg/cm<sup>2</sup> Pt/Sn no ânodo e 0,5 mg/cm<sup>2</sup> Pt no cátodo; Placas coletoras: Aço inoxidável.

Tabela I. 11. Resultados obtidos para os ensaios realizados para a DAFC com uma razão de 2 M de metanol e 2 M de etanol de 100:0 a 27,0 °C.

		Ens	aio 1	Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,622	0,000	0,634	0,000	1,93	0,628	0,000
5	0,490	0,331	0,162	0,353	0,173	6,65	0,342	0,168
10	0,980	0,252	0,247	0,274	0,269	8,73	0,263	0,258
15	1,471	0,206	0,303	0,222	0,326	7,77	0,214	0,315
20	1,961	0,168	0,329	0,177	0,347	5,36	0,173	0,338
25	2,451	0,136	0,333	0,141	0,346	3,68	0,139	0,339

30	2,941	0,106	0,312	0,108	0,318	1,89	0,107	0,315
35	3,431	0,078	0,268	0,080	0,275	2,56	0,079	0,271

Tabela I. 12. Resultados obtidos para os ensaios realizados para a DAFC com uma razão de 2 M de metanol e 2 M de etanol de 90:10 a 27,0 °C.

		Ens	saio 1	Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Específica (V)	Potência Específica Média (mW/cm <sup>2</sup> )
0	0,000	0,632	0,000	0,629	0,000	0,47	0,631	0,000
5	0,490	0,470	0,230	0,472	0,231	0,43	0,471	0,231
10	0,980	0,375	0,368	0,382	0,375	1,87	0,379	0,371
15	1,471	0,308	0,453	0,317	0,466	2,92	0,313	0,460
20	1,961	0,254	0,498	0,264	0,518	3,94	0,259	0,508
25	2,451	0,210	0,515	0,219	0,537	4,29	0,215	0,526
30	2,941	0,171	0,503	0,181	0,532	5,85	0,176	0,518
35	3,431	0,138	0,474	0,146	0,501	5,80	0,142	0,487
40	3,922	0,107	0,420	0,115	0,451	7,48	0,111	0,435
45	4,412	0,078	0,344	0,082	0,362	5,13	0,080	0,353

Tabela I. 13. Resultados obtidos para os ensaios realizados para a DAFC com uma razão de 2 M de

metanol e 2 M de etanol de 75:25 a 28,0 °C.

		Ens	aio 1	Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,630	0,000	0,633	0,000	0,48	0,632	0,000
5	0,490	0,525	0,257	0,532	0,261	1,33	0,529	0,259
10	0,980	0,463	0,454	0,471	0,462	1,73	0,467	0,458
15	1,471	0,416	0,612	0,426	0,626	2,40	0,421	0,619
20	1,961	0,371	0,727	0,387	0,759	4,31	0,379	0,743
25	2,451	0,338	0,828	0,353	0,865	4,44	0,346	0,847
30	2,941	0,306	0,900	0,321	0,944	4,90	0,314	0,922
35	3,431	0,275	0,944	0,289	0,992	5,09	0,282	0,968
40	3,922	0,252	0,988	0,262	1,027	3,97	0,257	1,008
45	4,412	0,226	0,997	0,238	1,050	5,31	0,232	1,024
50	4,902	0,202	0,990	0,212	1,039	4,95	0,207	1,015
55	5,392	0,179	0,965	0,189	1,019	5,59	0,184	0,992
60	5,882	0,157	0,924	0,166	0,976	5,73	0,162	0,950
65	6,373	0,133	0,848	0,142	0,905	6,77	0,138	0,876
70	6,863	0,115	0,789	0,123	0,844	6,96	0,119	0,817
75	7,353	0,094	0,691	0,103	0,757	9,57	0,099	0,724

		Ens	aio 1	Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,639	0,000	0,631	0,000	1,25	0,635	0,000
5	0,490	0,547	0,268	0,552	0,271	0,91	0,550	0,269
10	0,980	0,491	0,481	0,500	0,490	1,83	0,496	0,486
15	1,471	0,451	0,663	0,459	0,675	1,77	0,455	0,669
20	1,961	0,417	0,818	0,424	0,831	1,68	0,421	0,825
25	2,451	0,386	0,946	0,390	0,956	1,04	0,388	0,951
30	2,941	0,357	1,050	0,359	1,056	0,56	0,358	1,053
35	3,431	0,330	1,132	0,330	1,132	0,00	0,330	1,132
40	3,922	0,310	1,216	0,304	1,192	1,94	0,307	1,204
45	4,412	0,282	1,244	0,277	1,222	1,77	0,280	1,233
50	4,902	0,256	1,255	0,250	1,225	2,34	0,253	1,240
55	5,392	0,230	1,240	0,224	1,208	2,61	0,227	1,224
60	5,882	0,205	1,206	0,199	1,171	2,93	0,202	1,188
65	6,373	0,182	1,160	0,177	1,128	2,75	0,180	1,144
70	6,863	0,159	1,091	0,154	1,057	3,14	0,157	1,074
75	7,353	0,137	1,007	0,132	0,971	3,65	0,135	0,989
80	7,843	0,116	0,910	0,112	0,878	3,45	0,114	0,894
85	8,333	0,094	0,783	0,090	0,750	4,26	0,092	0,767

Tabela I. 14. Resultados obtidos para os ensaios realizados para a DAFC com uma razão de 2 M de metanol e 2 M de etanol de 50:50 a 27,0 °C.

Tabela I. 15. Resultados obtidos para os ensaios realizados para a DAFC com uma razão de 2 M de metanol e 2 M de etanol de 25:75 a 27,0 °C.

		Ens	aio 1	Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,630	0,000	0,629	0,000	0,16	0,630	0,000
5	0,490	0,554	0,272	0,558	0,274	0,72	0,556	0,273
10	0,980	0,505	0,495	0,511	0,501	1,19	0,508	0,498
15	1,471	0,467	0,687	0,473	0,696	1,28	0,470	0,691
20	1,961	0,434	0,851	0,441	0,865	1,61	0,438	0,858
25	2,451	0,404	0,990	0,412	1,010	1,98	0,408	1,000
30	2,941	0,376	1,106	0,384	1,129	2,13	0,380	1,118
35	3,431	0,349	1,198	0,358	1,228	2,58	0,354	1,213
40	3,922	0,322	1,263	0,329	1,290	2,17	0,326	1,276
45	4,412	0,296	1,306	0,304	1,341	2,70	0,300	1,324
50	4,902	0,270	1,324	0,275	1,348	1,85	0,273	1,336
55	5,392	0,246	1,326	0,248	1,337	0,81	0,247	1,332
60	5,882	0,224	1,318	0,223	1,312	0,45	0,224	1,315

65	6,373	0,203	1,294	0,202	1,287	0,49	0,203	1,290
70	6,863	0,181	1,242	0,178	1,222	1,66	0,180	1,232
75	7,353	0,162	1,191	0,158	1,162	2,47	0,160	1,176
80	7,843	0,142	1,114	0,137	1,075	3,52	0,140	1,094
85	8,333	0,122	1,017	0,118	0,983	3,28	0,120	1,000
90	8,824	0,101	0,891	0,097	0,856	3,96	0,099	0,874

Tabela I. 16. Resultados obtidos para os ensaios realizados para a DAFC com uma razão de 3 M de metanol e 3 M de etanol de 100:0 a 26,0 °C.

		Ens	saio 1	Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,668	0,000	0,664	0,000	0,60	0,666	0,000
5	0,490	0,532	0,261	0,531	0,260	0,19	0,532	0,261
10	0,980	0,392	0,384	0,389	0,381	0,77	0,391	0,383
15	1,471	0,315	0,463	0,321	0,472	1,90	0,318	0,468
20	1,961	0,272	0,533	0,276	0,541	1,47	0,274	0,537
25	2,451	0,238	0,583	0,241	0,591	1,26	0,240	0,587
30	2,941	0,209	0,615	0,210	0,618	0,48	0,210	0,616
35	3,431	0,183	0,628	0,183	0,628	0,00	0,183	0,628
40	3,922	0,159	0,624	0,158	0,620	0,63	0,159	0,622
45	4,412	0,137	0,604	0,134	0,591	2,19	0,136	0,598
50	4,902	0,115	0,564	0,111	0,544	3,48	0,113	0,554
55	5,392	0,092	0,496	0,088	0,475	4,35	0,090	0,485

Tabela I. 17. Resultados obtidos para os ensaios realizados para a DAFC com uma razão de 3 M de

		Ens	saio 1	Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,659	0,000	0,648	0,000	1,67	0,654	0,000
5	0,490	0,546	0,268	0,538	0,264	1,47	0,542	0,266
10	0,980	0,458	0,449	0,465	0,456	1,53	0,462	0,452
15	1,471	0,401	0,590	0,410	0,603	2,24	0,406	0,596
20	1,961	0,356	0,698	0,363	0,712	1,97	0,360	0,705
25	2,451	0,318	0,779	0,322	0,789	1,26	0,320	0,784
30	2,941	0,284	0,835	0,285	0,838	0,35	0,285	0,837
35	3,431	0,252	0,865	0,251	0,861	0,40	0,252	0,863
40	3,922	0,223	0,875	0,221	0,867	0,90	0,222	0,871
45	4,412	0,196	0,865	0,192	0,847	2,04	0,194	0,856
50	4,902	0,171	0,838	0,169	0,828	1,17	0,170	0,833
55	5,392	0,149	0,803	0,147	0,793	1,34	0,148	0,798
		-		-		-		

metanol e 3 M de etanol de 90:10 a 26,0 °C.

60	5,882	0,127	0,747	0,125	0,735	1,57	0,126	0,741
65	6,373	0,106	0,675	0,104	0,663	1,89	0,105	0,669
70	6,863	0,088	0,604	0,084	0,576	4,55	0,086	0,590

Tabela I. 18. Resultados obtidos para os ensaios realizados para a DAFC com uma razão de 3 M de metanol e 3 M de etanol de 75:25 a 26,0 °C.

		Ens	saio 1	Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,642	0,000	0,636	0,000	0,93	0,639	0,000
5	0,490	0,546	0,268	0,545	0,267	0,18	0,546	0,267
10	0,980	0,485	0,475	0,484	0,475	0,21	0,485	0,475
15	1,471	0,439	0,646	0,441	0,649	0,46	0,440	0,647
20	1,961	0,401	0,786	0,403	0,790	0,50	0,402	0,788
25	2,451	0,366	0,897	0,368	0,902	0,55	0,367	0,900
30	2,941	0,334	0,982	0,336	0,988	0,60	0,335	0,985
35	3,431	0,302	1,036	0,305	1,047	0,99	0,304	1,041
40	3,922	0,274	1,075	0,275	1,078	0,36	0,275	1,076
45	4,412	0,243	1,072	0,244	1,076	0,41	0,244	1,074
50	4,902	0,216	1,059	0,218	1,069	0,93	0,217	1,064
55	5,392	0,191	1,030	0,193	1,041	1,05	0,192	1,035
60	5,882	0,168	0,988	0,169	0,994	0,60	0,169	0,991
65	6,373	0,146	0,930	0,146	0,930	0,00	0,146	0,930
70	6,863	0,120	0,824	0,121	0,830	0,83	0,121	0,827
75	7,353	0,098	0,721	0,099	0,728	1,02	0,099	0,724

Tabela I. 19. Resultados obtidos para os ensaios realizados para a DAFC com uma razão de 3  ${\rm M}$  de

metanol e 3 M de etanol de 50:50 a 26,0 °C.

		Ens	aio 1	Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,630	0,000	0,627	0,000	0,48	0,629	0,000
5	0,490	0,542	0,266	0,549	0,269	1,29	0,546	0,267
10	0,980	0,491	0,481	0,497	0,487	1,22	0,494	0,484
15	1,471	0,453	0,666	0,458	0,674	1,10	0,456	0,670
20	1,961	0,420	0,824	0,424	0,831	0,95	0,422	0,827
25	2,451	0,391	0,958	0,394	0,966	0,77	0,393	0,962
30	2,941	0,363	1,068	0,366	1,076	0,83	0,365	1,072
35	3,431	0,337	1,156	0,339	1,163	0,59	0,338	1,160
40	3,922	0,312	1,224	0,312	1,224	0,00	0,312	1,224
45	4,412	0,288	1,271	0,286	1,262	0,69	0,287	1,266
50	4,902	0,264	1,294	0,262	1,284	0,76	0,263	1,289

						-		
55	5,392	0,239	1,289	0,238	1,283	0,42	0,239	1,286
60	5,882	0,216	1,271	0,216	1,271	0,00	0,216	1,271
65	6,373	0,194	1,236	0,194	1,236	0,00	0,194	1,236
70	6,863	0,171	1,174	0,173	1,187	1,17	0,172	1,180
75	7,353	0,150	1,103	0,153	1,125	2,00	0,152	1,114
80	7,843	0,130	1,020	0,133	1,043	2,31	0,132	1,031
85	8,333	0,110	0,917	0,112	0,933	1,82	0,111	0,925
90	8,824	0,090	0,794	0,093	0,821	3,33	0,092	0,807

Tabela I. 20. Resultados obtidos para os ensaios realizados para a DAFC com uma razão de 3 M de

		Ensaio 1		Ensaio 2				
Intensidade (mA)	Corrente Específica (mA/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Tensão (V)	Potência Específica (mW/cm²)	Erro (%)	Tensão Média (V)	Potência Específica Média (mW/cm²)
0	0,000	0,625	0,000	0,624	0,000	0,16	0,625	0,000
5	0,490	0,550	0,270	0,553	0,271	0,55	0,552	0,270
10	0,980	0,500	0,490	0,503	0,493	0,60	0,502	0,492
15	1,471	0,463	0,681	0,465	0,684	0,43	0,464	0,682
20	1,961	0,430	0,843	0,434	0,851	0,93	0,432	0,847
25	2,451	0,401	0,983	0,405	0,993	1,00	0,403	0,988
30	2,941	0,374	1,100	0,378	1,112	1,07	0,376	1,106
35	3,431	0,349	1,198	0,353	0,000	1,15	0,351	1,204
40	3,922	0,325	1,275	0,328	1,286	0,92	0,327	1,280
45	4,412	0,301	1,328	0,305	1,346	1,33	0,303	1,337
50	4,902	0,278	1,363	0,282	1,382	1,44	0,280	1,373
55	5,392	0,257	1,386	0,260	1,402	1,17	0,259	1,394
60	5,882	0,237	1,394	0,240	1,412	1,27	0,239	1,403
65	6,373	0,217	1,383	0,219	1,396	0,92	0,218	1,389
70	6,863	0,197	1,352	0,200	1,373	1,52	0,199	1,362
75	7,353	0,176	1,294	0,180	1,324	2,27	0,178	1,309
80	7,843	0,158	1,239	0,161	1,263	1,90	0,160	1,251
85	8,333	0,141	1,175	0,144	1,200	2,13	0,143	1,188
90	8,824	0,125	1,103	0,126	1,112	0,80	0,126	1,107
95	9,314	0,107	0,997	0,108	1,006	0,93	0,108	1,001
100	9,804	0,090	0,882	0,089	0,873	1,11	0,090	0,877

metanol e 3 M de etanol de 25:75 a 26,5 °C.