

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
COORDENAÇÃO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
QUÍMICA

ESTUDO DO EFEITO CROSSOVER DE METANOL NA REAÇÃO
DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

VERA LUCIA DA SILVA MARINHO

MANAUS
2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
COORDENAÇÃO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
QUÍMICA

VERA LUCIA DA SILVA MARINHO

ESTUDO DO EFEITO CROSSOVER DE METANOL NA REAÇÃO DE
REDUÇÃO DE OXIGÊNIO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Raimundo Ribeiro Passos

MANAUS
2010

MARINHO, Vera Lucia da Silva

Estudo do efeito crossover de metanol na reação de redução de oxigênio em Células a Combustível de Metanol Direto/ Vera Lucia da Silva Marinho – Manaus, 2010.

83p

Dissertação (Mestrado) – Instituto de Ciências Exatas/Departamento de Química – Universidade Federal do Amazonas

Orientador: Prof. Dr. Raimundo Ribeiro Passos

1. Efeito Crossover, 2. DMFC, 3. Reação de redução de oxigênio

ESTUDO DO EFEITO CROSSOVER DE METANOL NA REAÇÃO DE
REDUÇÃO DE OXIGÊNIO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal do Amazonas,
como requisito parcial para a obtenção do
título de Mestre em Química, área de
concentração Físico-Química.

Aprovado em

BANCA EXAMINADORA

A meu esposo Marcos da Luz, meus filhos: Marcos Anwdrey, Geanny e Beatriz, a meus pais Jonathas e Zenaide pelos sacrifícios enfrentados para apoiar meus estudos até a realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

À Deus pela presença em todos os momentos e, principalmente nas horas de dificuldade, ter me conduzido até aqui.

Aos meus familiares (irmãos, irmãs, cunhados e cunhadas) que acompanharam meus filhos nos períodos que precisei ficar distante.

À diretora da Escola Dom Gino Malvestio, Valdenei Santos, e à coordenadoria da SEDUC, em Parintins, que me possibilitaram minha liberação para este estudo.

Ao professor Raimundo Ribeiro Passos, meu orientador, pelo ensinamentos oferecidos e pela amizade no decorrer deste trabalho, e pelas cobranças que muito contribuirão para minha formação intelectual e profissional.

Aos professores Dr. Jamal Chaar e Dr. Paulo Couceiro pelo apoio, incentivo e ajuda para compreender as técnicas de caracterização física.

Ao colega de laboratório Elson Almeida que sempre esteve me auxiliando, ensinando e acompanhando durante a realização das metodologias e medidas laboratoriais.

Aos colegas do curso de pós-graduação Jaqueline, Diego, Renilton, Relem, Júlio, Satomi, Cleuton, Radamés, Alcinei, Adriana, Greta e Marcondes pela amizade e companheirismo, pelos momentos agradáveis e de distração que passamos juntos.

À FAPEAM pelo apoio financeiro ao conceder-me a bolsa de estudos que garantiu minha permanência na capital.

Aos professores e técnicos do Departamento de Química e do Laboratório de combustível – LAPEC que de forma direta e indireta contribuíram para a conclusão deste trabalho.

“Se o *Senhor* não edificar a casa, em vão trabalham os que a edificam”.

Salmo 147

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	I
LISTA DE TABELAS	III
LISTA DE SIGLAS	IV
LISTA DE SIMBOLOS	VI
INTRODUÇÃO	VII
RESUMO	VIII
ABSTRACT	IX
1- INTRODUÇÃO	10
1.2 OBJETIVOS	12
1.3 Revisão Bibliográfica.....	13
1.3.1 Células a combustível	13
1.3.2 Tipos de células a combustível	15
1.3.3 Células a combustível de metanol direto	16
1.3.3.1 Características e Vantagens	16
1.3.3.2 Composição básica de uma DMFC	17
1.3.4 Processo de eletro-oxidação de metanol	19
1.3.5 Eletrólito: Membrana de Nafion	24
1.3.6 O efeito crossover de metanol	26
1.3.6.1 Condições de operação da célula e melhorias no desempenho	28
1.3.7 Métodos empregados para medir o crossover na DMFC	30
1.3.8 Reação de redução do oxigênio	31
1.3.9 Progresso na redução do crossover	33
2 – EXPERIMENTAL	35
2.1 Tratamento térmico do carbono	35
2.2 Tratamento das membranas de Nafion	35
2.3 Preparação dos eletrocatalisadores	36
2.3.1 Método de Redução por álcool	36
2.3.2 Método de Redução por etilenoglicol	36
2.3.3 Método de Redução por ácido fórmico.....	37
2.4 Preparação da camada catalisadora.....	38
2.5 Preparação da camada difusora.....	38
2.6 Preparação do conjunto membrana-eletrodo.....	39
2.7 Caracterização Física	40
2.7.1 Energia Dispersiva por Fluorescência de Raios-X	40

2.7.2 Difração de Raios- X	41
3.8 Curvas de Polarização na estação de testes da célula a combustível	43
3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
3.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS ELETROCATALISADORES	44
3.1.1 Determinação da proporção atômica por EDX	44
3.1.2 Determinação do tamanho das partículas por DRX	45
3.2 AVALIAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETROCATALISADORES	48
3.2.1 Desempenho da célula de metanol com PtMo/C e PtRu/C, no ânodo	49
3.2.2 Aumento da concentração de metanol e o efeito crossover	49
3.2.3 Efeito da temperatura sobre o desempenho do eletrodo PtMo/C	52
3.2.4 Efeito do método de preparação do catalisador PtMo/C e o desempenho da célula.....	55
3.2.5 Eletrocatalisadores de PtRu/C e o desempenho da célula	58
3.3 DESEMPENHO DA CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE METANOL COM ELETRODOS MODIFICADOS NO CÁTODO	62
3.3.1 Desempenho da célula unitária de metanol direto com eletrodos de PtRu/C ETEK, no ânodo, e PtCo/C MAF, no cátodo.....	63
3.3.2 Desempenho da célula unitária de DMFC com eletrodos de PtRu/C ETEK, no anodo, e PtNi/C MAF, no cátodo.....	69
4. CONCLUSÕES.....	73
5. REFERÊNCIAS.....	76

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Componentes básicos de uma célula a combustível.....	14
Figura 2 – Esquema básico de uma DMFC.....	18
Figura 3 – Caminhos paralelos da oxidação do metanol.....	20
Figura 4 – Descrição simplificada dos produtos formados devido aos caminhos paralelos da oxidação do metanol.....	23
Figura 5 – Estrutura da membrana de Nafion na forma H^+	25
Figura 6 – Conjunto membrana-eletrodo pronto para montagem na célula unitária.....	40
Figura 7 – Difração de Raios-X padrão dos catalisadores de PtMo/C preparados por três métodos diferentes.....	47
Figura 8 – Curvas de Polarização para DMFC utilizando catalisadores anódicos de PtMo/C – MRE, e Pt/C ETEK, no cátodo; metanol nas concentrações de 1M sob diferentes temperaturas.....	50
Figura 9 – Curvas de Polarização de diferentes temperaturas para a célula	

unitária usando no ânodo: PtMo/C (60:40) 40% M sobre carbono, e no cátodo: Pt/C E-TEK 30% M, e 1 atm.....50

Figura 10 – Curvas de Polarização (densidade de potencia *versus* densidade de corrente) em diferentes temperaturas. ânodo: PtMo/C –MRE (60:40) 40% M sobre carbono, cátodo: Pt/C E-TEK 30% M, 1 atm, solução de metanol 1 e 2 mol/L.....54

Figura 11 – Curvas de Polarização para eletrocatalisadores preparados por diferentes métodos. PtMo/C, método MRA (13a) , e PtMo/C, método MRE (13b) 40% M sobre carbono para o ânodo e cátodo: Pt/C E-TEK 30% M, 1 atm.....56

Figura 12 – Curvas de densidade de potencia *versus* densidade de corrente para eletrocatalisadores PtMo/C, método MRA, e PtMo/C, método MRE para o ânodo e cátodo: Pt/C E-TEK, 1 atm. e diferentes temperaturas.....57

Figura 13 – Curvas de Polarização em diferentes temperaturas para eletrocatalisadores de PtRu/C, no ânodo, e Pt/C E-TEK, no cátodo. (a) PtRu/C E-TEK 1 mol/L;(b) PtRu/C MRE 2 mol/L; (c) PtRu/C E-TEK 2 mol/L e (d) PtRu/C MRA 2 mol/L.....59

Figura 14 – Curvas de Polarização (potencia *versus* densidade de corrente) em diferentes temperaturas para eletrocatalisadores de PtRu/C, no ânodo, e Pt/C E-TEK, no cátodo.....61

Figura 15 – Curvas de Polarização (densidade de potência *versus* densidade de corrente) em diferentes temperaturas para eletrocatalisadores empregando PtRu/C ETEK, no ânodo, e no cátodo PtCo/C MAF- (a), PtCo E-TEK (b) sob 1 atm , respectivamente; concentração da solução de metanol 2 mol/L.....64

Figura 16 – Curvas de Polarização (densidade de potência *versus* densidade

de corrente) em diferentes temperaturas para eletrocatalisadores empregando PtRu/C ETEK, no ânodo, e no cátodo PtCo/C MAF- (a), PtCo E-TEK (b) sob 3 atm , respectivamente; concentração da solução de metanol 2 mol/L.....66

Figura 17 – Curvas de Polarização (potencia *versus* poder de densidade) em diferentes temperaturas para eletrocatalisadores empregando PtRu/C ETEK, no ânodo, e no cátodo PtCo/C MAF- (a), PtCo E-TEK (b) sob 1 atm e 3 atm de pressão, respectivamente e, concentração da solução de metanol 2 mol/L.....67

Fig. 18 - Curvas de Polarização (potencial *versus* densidade de corrente) em diferentes temperaturas para eletrocatalisadores empregando PtRu/C ETEK, no ânodo, e no cátodo PtNi/C MAF-, sob 1 atm (a) e 3 atm (b)de pressão; PtNi E-TEEK - sob 1 atm (c) e 3 atm (d)de pressão; concentração da solução de metanol 2 mol/L.....69

Figura 19 – Curvas de Polarização (densidade de potência *versus* densidade de corrente) em diferentes temperaturas para eletrocatalisadores empregando PtRu/C, no ânodo, e no cátodo PtNi/C MAF- (a), sob 3 atm de pressão, e PtNi/C ETEK (b)- , concentração da solução de metanol 2 mol/L..... 72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Classificação e características das Tecnologias de Células a Combustível.....	15
Tabela 2 Composição dos catalisadores de PtMo/C obtidos por EDX.....	45
Tabela 3 Propriedades físicas dos catalisadores de PtMo/C 40% preparados por métodos diferentes obtidos por resultados de análises de DRX.....	48

LISTA DE SIGLAS

AFC	Célula a Combustível Alcalina
DAFC	Célula a Combustível de Álcool Direto
DEMS	Espectroscopia de Massa
DMFC	Célula a Combustível de Metanol Direto
DRX	Difração de Raio-X
EDX	Energia Dispersiva de Raio-X
Fcc	Face cúbica centrada
FTIR	Infra-vermelho
MAF	Método de Redução por Ácido Fórmico
MCFC	Célula a Combustível de Carbonato Fundido
MEA	Conjunto Membrana-Eletrodo
MRA	Método de Redução por Álcool
MRE	Método de Redução por Etileno-glicol
NHE	Eletrodo reversível de Nitrogênio
PAFC	Célula a combustível de Ácido Fosfórico

PEM	Célula a Combustível de Eletrólito de membrana Polimérica
PEMFC	Célula a Combustível de Eletrólito de Membrana Polimérica
pH	Potencial Hidrogeniônico
PTFE	Politetrafluoretileno
ROM	Reação de Oxidação do Metanol
RRO	Reação de Redução de Oxigênio
SOFC	Célula a Combustível de Óxido e Zircônio
VCA	Potencial do Circuito Aberto

LISTA DE SÍMBOLOS

\AA	Angstrom
c_2	Concentração de metanol na interface entre a camada catalisadora do ânodo e a membrana polimérica de Nafion [®]
D	Difusividade efetiva do metanol na membrana
E	Potencial
i/Acm^{-2}	Densidade de corrente por área e centímetros quadrados
K	Constante relacionada a permeabilidade hidráulica efetiva
KeV	Kiloeletrovolt
kW	Kilowatt
kWh/Kg	Kilowatt hora por kilograma
M	Concentração molar
mV	Milivolts
mW/cm^{-2}	Miliwatt por centímetro quadrado
Nm	Nanômetro
$^{\circ}\text{C}$	Grau Celsius
P	Densidade de potência
Q	Metanol transportado do anodo para o cátodo
t	Espessura da membrana
V	Volt
$X_{c ac/m}$	Fração molar de metanol na interface entre a camada catalisadora do ânodo e a membrana.
Δc	diferença na concentração de metanol que cruza a membrana
λ_m	coeficiente de arraste eletro-osmótico do metanol
λ_w	número de moléculas de água arrastada por cada próton

RESUMO

As células a combustível de metanol direto são fontes alternativas de energia para dar suporte principalmente às baterias. A sociedade científica vem nas últimas décadas realizando experimentos para superação das barreiras técnicas que impedem sua comercialização. O efeito crossover de metanol, do anodo para o cátodo através da membrana, é um problema muito sério que reduz severamente o potencial da célula, a densidade de corrente, a utilização de combustível e, portanto o desempenho da célula. O objetivo deste trabalho é compreender melhor o efeito crossover de metanol neste tipo de tecnologia e tentar minimizar os efeitos negativos melhorando a eficiência da célula a combustível. Para isso foram preparados eletrocatalisadores de Pt com a impregnação de um segundo metal tanto para o ânodo como para o cátodo usando três diferentes métodos: redução por álcool (MRA), etilenoglicol (MRE) e ácido fórmico (MAF) como agentes redutores. A fabricação dos eletrodos seguiu a técnica de pintura e o eletrólito empregado foi a membrana de Nafion 117. Para a caracterização física dos eletrocatalisadores modificados, amostras foram submetidas às técnicas de energia dispersiva de raio-x e difração de raios-X. O grau de crossover de metanol através da membrana foi investigado durante os testes eletroquímicos dos eletrodos modificados de PtMo/C, ânodo, e PtCo/C e PtNi/C, cátodo, por meio de curvas de polarização realizados na célula unitária. Os resultados mostraram que o método de redução por álcool é o melhor para impregnação da platina, porém a liga formada por este metal possui atividade catalítica ineficiente para oxidação do metanol o que conduz a elevado efeito crossover de metanol e consequentemente desempenho eletroquímico reduzido. Os eletrodos de PtCo/C e PtNi/C modificados tiveram resultados aproximados aos comerciais e mostram-se eficientes para redução do oxigênio e tolerantes a oxidação de metanol. Assim, podemos afirmar que minimizando os efeitos do crossover de metanol sob o desempenho eletroquímico podemos obter células de metanol direto eficientes e capazes de dar suporte às baterias .

Palavras-chave: células de metanol, efeito crossover e desempenho elétrico

ABSTRACTS

The direct methanol fuel cells are powers alternatives of energy to do support mainly the batteries. The scientific society come in last decades realizing experiments to overcome the technical barriers that block her commercialization. The effect of methanol crossover, from the anode to the cathode through the membrane, is a very serious problem that that severely reduces the cell voltage, current density, fuel utilization and hence the cell performance. The aim this work is better understand the effect of methanol crossover in this type of technology e try to minimize his negative effects improving the efficiency of fuel cell. To this were prepared electrocatalysts of Pt with an second metal so much in anode as us in cathode using three differents methods: alcohol reduction (MRA), ethylene glycol (MRE) and formic acid (MAF) as reducing agents. The electrodes were prepared following technical of the literature, membrane and electrode assemblies were prepared by pressing an anode and a cathode (Pt onto each side of a Nafion 117 membrane at a pressure of 500 kg cm^{-2} at $125 \text{ }^\circ\text{C}$ for 180 s. The physical characterization of the electrocatalysts was gone by energy dispersive analysis by X-rays and powder X-ray diffractometer pattern. The effect of methanol crossover was investigate through of electrochemical tests realized in unit cell with PtMo/C and PtRu/C, anode, PtCo/C and PtNi/C, cathode, electrocatalysts. The results showed that alcohol reduction method is better to prepared PtMo/C electrocatalyst, however, its catalytic activity is very lower for methanol oxidation that PtRu/C providing high rate of methanol crossover and reduces cell performance. The results found to the PtCo/C e PtNi/C electrocatalysts prepared in this laboratory are approximate the commercials and showed efficient to oxygen reduction reaction and tolerant for methanol oxidation. Thus, we can to affirm that the minimize of effect of methanol crossover lead the increase in cell.

Key-words: fuel cells, effect crossover, electrochemical performance

1. INTRODUÇÃO

A crise do petróleo e os problemas ambientais relacionados à poluição atmosférica, ao efeito estufa e ao aquecimento global são questões que mobilizam a sociedade mundial[1]. Em busca de soluções para minimizar as quantidades consideráveis de poluentes como CO₂, CO, NO_x e SO_x, hidrocarbonetos e particulados, surgem novas fontes para produção de energia alternativa [2,3].

A tecnologia associada às células a combustível é considerada uma das vias promissoras, despertando o interesse não só de laboratórios de pesquisa de todo o mundo, como também de grandes empresas privadas, como por exemplo, a Sony, a Nokia e a Siemens, entre outras [1].

As vantagens da tecnologia de células a combustível são a ausência de emissão de poluentes - o que minimiza os problemas ambientais, sua alta eficiência, além de apresentarem grandes possibilidades para a conversão de energia no futuro [1-5]. Além disso, as células a combustível têm tido aplicações satisfatórias na geração de energia estacionária para uso comercial, residencial e industrial, na conversão de energia para os meios de transporte em substituição ao motor de combustão interna e na alimentação de equipamentos eletro-eletrônicos, em substituição às baterias nos celulares, computadores e outros equipamentos eletrônicos portáteis [1,6-10].

Uma célula a combustível é um dispositivo onde a energia de combustíveis como hidrogênio, álcool ou hidrocarbonetos é convertida em eletricidade [3]. As células mais eficientes operam oxidando hidrogênio no ânodo e reduzindo oxigênio no cátodo [2].

Nas últimas décadas, tem sido feita a utilização de metanol em substituição ao hidrogênio, o qual apresenta vantagens em relação aos combustíveis gasosos, por ser de fácil

armazenamento e distribuição. Essa tecnologia conhecida como célula a combustível de metanol direto (DMFC) é uma variação da tecnologia de células a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC) e faz uso do metanol diretamente na célula. O metanol é convertido em dióxido de carbono e hidrogênio no ânodo, que se quebra em prótons e elétrons. Os prótons atravessam a membrana até reagir com o oxigênio para formar água [1-4].

A DMFC é a tecnologia que pode ser utilizada em equipamentos pequenos e geração de energia portátil com potência de 1 a 2 kW [2,1-10]. Seu uso, entretanto, apresenta algumas desvantagens por o metanol ser um combustível tóxico, altamente inflamável, ter baixo ponto de ebulição (65°C) e alto índice de crossover [2]. Este é um dos maiores impedimentos para células a combustível de metanol direto, pois a mistura líquida (metanol + água) atravessa a membrana, do ânodo para o cátodo, causando uma perda de atividade no cátodo, reduzindo significativamente o desempenho da célula [11-14,15]. O efeito crossover está diretamente relacionado ao desenvolvimento de novos catalisadores mais tolerantes ao metanol do que a Pt pura [4,12,13].

O desenvolvimento de pesquisas voltadas para fontes de energia alternativas na Região Amazônica é de relevante importância social. Nesta região existem milhares de comunidades localizadas à margem dos rios e no centro das florestas vivendo sem energia elétrica. Devido as características peculiares da Amazônia que dificultam o acesso às formas tradicionais de energia produzidas em larga escala e os moradores desta região ficam impossibilitados de utilizar a energia elétrica das usinas termoelétricas para uso doméstico e, principalmente nos processos produtivos. Por isso, a utilização de novas tecnologias de geração de energia, por exemplo, as células a combustível, nessas localidades pode viabilizar desenvolvimento e contribuir para melhorar as condições de vida.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1. Geral

Estudar o efeito crossover na DMFC, relacionado principalmente ao baixo desempenho da reação de redução de oxigênio.

1.2.2 Específicos

Na busca para alcançar o objetivo principal, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- ✓ Compreender a relação entre o crossover de metanol e as condições de operação da célula identificando a melhor condição de operação da DMFC.
- ✓ Alterar a superfície dos catalisadores aumentando a área para reação de redução do oxigênio e a tolerância ao metanol.
- ✓ Analisar o desempenho da célula unitária, após as modificações nos catalisadores dos eletrodos anódicos e catódicos .

1.3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.3.1. Célula a combustível

O esgotamento dos recursos naturais, o crescimento exponencial da população mundial acompanhado do aumento no consumo de energia e o fortalecimento de legislações ambientais foram incentivadores na busca de fontes alternativas de energia [1-3]. O uso de energia limpa é considerada uma necessidade urgente, por isso a tecnologia de células a combustível tem recebido muita atenção nos últimos 50 anos [16].

Células a combustível são sistemas eletroquímicos que convertem a energia química de combustível como hidrogênio, álcoois ou hidrocarbonetos e um oxidante em energia elétrica [4] com eficiência termodinâmica não limitada pelo ciclo de Carnot [8,17,18]. É, essencialmente, uma bateria que não para de fornecer corrente elétrica devido a contínua alimentação externa de combustível [4,13].

Uma célula a combustível unitária é formada de um eletrólito em contato por um lado com um ânodo poroso e por outro lado com um cátodo também poroso. Por trás dos eletrodos, existem separadores que têm a finalidade de distribuir os gases reagentes e conduzir a corrente elétrica gerada[1]. A estrutura física de uma célula a combustível unitária está representada na Fig. 1.

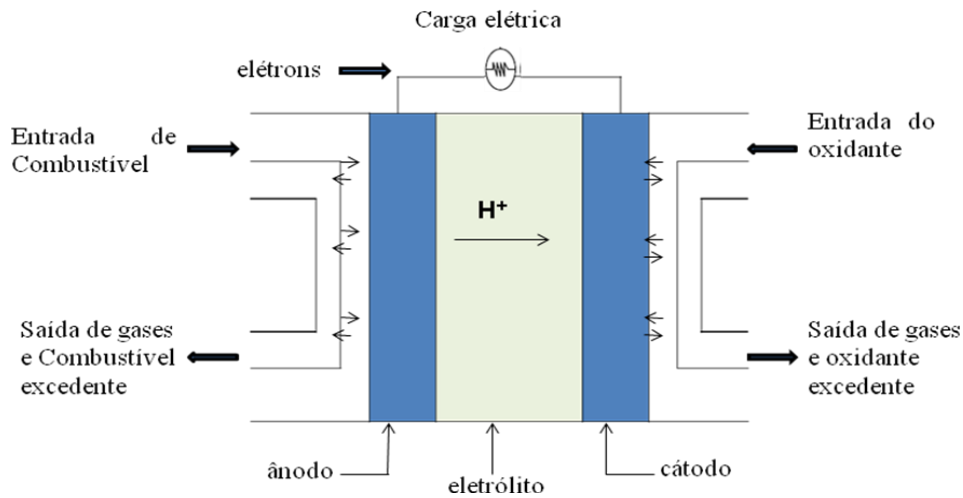


Fig. 1– Componentes básicos de uma célula a combustível

Fonte: Costa, R.A. Modelagem Computacional e análise do comportamento de células a combustível de membrana polimérica em regime estático e dinâmico de carga. 2005. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais [16].

Para o funcionamento da célula é passado um fluxo de combustível rico em hidrogênio, alimentado continuamente por canais em contato com o ânodo e um fluxo de oxidante no cátodo, em sistema análogo ao ânodo. Ao entrar em contato com o ânodo e com a ajuda de um catalisador o combustível sofre uma reação de oxidação. Devido a diferença de potencial elétrico entre o combustível e o oxidante, os elétrons gerados são conduzidos ao cátodo por condutores elétricos, gerando potência elétrica. Ao mesmo tempo, os prótons produzidos no ânodo são transportados ao cátodo através do eletrólito, onde reagem com o oxidante e os elétrons que ali chegam numa reação de redução, gerando água.

A tecnologia de células a combustível difere das baterias quanto ao funcionamento porque naquela os reagentes químicos necessários para o processo de conversão de energia são de alimentação contínua podendo, em princípio, gerar energia elétrica indefinidamente.

1.3.2 Tipos de Células a Combustível

Nos últimos 50 anos, as células a combustível de diversos tipos vem sendo pesquisadas e desenvolvidas para aplicações em setores diversificados da sociedade. A classificação destas células pode ser feita segundo vários critérios, sendo o mais comum a classificação de acordo com o eletrólito utilizado [1], como mostra a Tabela 1.

Tabela 1. Classificação e características das Tecnologias de Células a Combustível

	PEMFC	DAFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Eletrólito	Membrana polimérica	Membrana polimérica	Hidróxido de potássio	Ácido fosfórico	Lítio, potássio, carbonatos fundidos	Óxidos de yttria e zircônio
Temperatura de operação	60°C – 90°C	70°C – 90°C	70°C – 200°C	175°C – 200°C	600°C – 700°C	700°C – 1000°C
Combustível	H ₂	Metanol/Etanol	H ₂	H ₂	H ₂ ,CH ₄ ,CO	H ₂ ,CH ₄ ,CO
Potência típica	< 250KW	< 50 KW	< 50 KW	50KW – 300KW	300KW – 3MW	50KW – 5MW
Eficiência	50-60	50-60	55	55	60-65	55-65
Aplicação	Fontes móveis, portáteis e estacionárias		Fontes estacionárias	Fontes móveis, portáteis e estacionárias	Fontes estacionárias	Fontes estacionárias

Fonte: Costa, R.A. Modelagem Computacional e análise do comportamento de células a combustível de membrana polimérica em regime estático e dinâmico de carga. 2005. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais [16].

1.3.3 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE METANOL DIRETO-DMFC

1.3.3.1 Características e vantagens

A Célula a combustível de eletrólito polimérico, conhecida como PEMFC (Polymer electrolyte membrane fuel cell) é um dispositivo de conversão direta de um combustível em energia elétrica [1-7]. O metanol é considerado o mais promissor dentre os combustíveis para abastecer esse tipo de tecnologia [3,19]. O metanol pode ser fornecido como combustível diretamente ou indiretamente na PEMFC. No fornecimento indireto de metanol, o combustível passa por um reformador de combustível para produzir hidrogênio. A PEMFC que utiliza metanol diretamente como combustível é chamada de célula a combustível de metanol direto - DMFC (direct methanol fuel cell) [1-7].

Os potenciais termodinâmicos de ambas as células DMFC e PEMFC, isto é, $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ e H_2/O_2 são em parte equivalentes e têm valores compatíveis de 1.21 e 1.23 V, respectivamente, mas a voltagem produzida nas células são diferentes. A célula a combustível de hidrogênio tem voltagem muito maior e as perdas principais são associadas essencialmente com a eletrocatalise pobre da reação do oxigênio no eletrodo catódico. Essa mesma dificuldade ocorre na célula de metanol direto sendo, entretanto, mais acentuado devido ao cruzamento de metanol do ânodo para o cátodo [20].

A DMFC é uma fonte de energia com potencial para várias aplicações e, cada vez mais estão sendo desenvolvidas, face à sua operação em temperatura ambiente, crescente demanda por fonte de energia para substituir ou dar suporte às baterias em dispositivos portáteis, como telefones celulares, computadores, bem como veículos elétricos [7-10,13,15,16,21,22,23,24,25].

A DMFC apresenta algumas vantagens em relação às outras células a combustível. Por exemplo, o uso de metanol como combustível é melhor que o hidrogênio, pois é líquido à temperatura ambiente, não precisa de reformador de combustível, apresenta elevada densidade de energia teórica, 6kWh/Kg [3,16,18,26] e pode ser facilmente transportado e armazenado, além de ser um combustível barato e de manuseio mais simples [3,6,8,13,16,23,25,26,28].

Neste tipo de tecnologia o combustível, CH_3OH e H_2O , são continuamente alimentados no ânodo, sendo a mistura convertida em CO_2 na superfície do catalisador. A mistura $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ proporciona a umidificação necessária ao sistema para administrar o calor gerado[23].

1.3.3.2 Composição básica de uma DMFC

A parte mais importante em uma célula a combustível do tipo PEM é o conjunto membrana-eletródo, conhecido como MEA [31]. A Fig. 4, apresenta sua estrutura básica que compreende: um eletrólito de membrana polimérica, o Nafion®, duas camadas catalisadoras e duas camadas difusoras. A membrana polimérica separa os eletrodos (ânodo e cátodo) e permite o transporte do próton. Cada eletrodo consiste de uma camada difusora, uma camada electrocatalisadora à base de Pt que se localiza entre a membrana e a camada difusora [32,33].

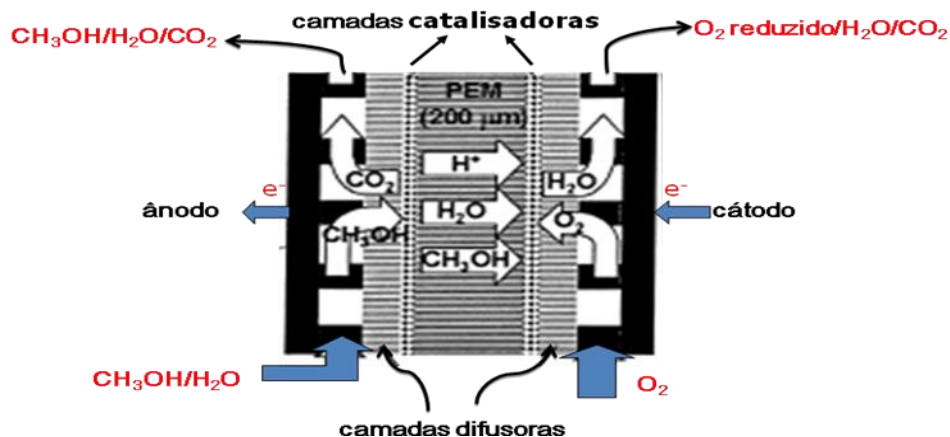


Fig. 2- Esquema de uma DMFC.

Fonte: SUNDMACHER, K; et al. Dynamics of the direct methanol fuel cell (DMFC): experiments and model-based analysis [31].

A solução $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ difunde através do anodo poroso para zona de reação cataliticamente ativa na vizinhança da membrana, onde ocorre a oxidação eletroquímica do metanol. O CO_2 , produto da reação, difunde-se de volta pelos canais do ânodo. O metanol transportado do anodo para o cátodo indesejadamente por efeito eletro-osmótico e de difusão compete com o oxigênio no processo reacional [20].

No MEA, as camadas catalisadoras são constituídas de eletrocatalisadores metálicos do grupo da Platina para gerar a energia eletroquímica pela redução de oxigênio no cátodo e oxidação de metanol no ânodo. Esses eletrocatalisadores são necessários porque são mais ativos para as reações redox e estáveis em ambiente corrosivo [31].

As células a combustível alimentadas com metanol na forma de vapor ou líquido operam em baixas temperaturas, isto é, menor que $100\text{ }^\circ\text{C}$. A DMFC tem um potencial termodinâmico máximo de $1,21\text{ V}$ em 25°C [2,31,32], mas na prática é muito menor que isso. Na prática, o potencial do circuito aberto (VCA) é muito menor que o VCA teórico devido à cinética

lenta das reações de oxidação do metanol (ROM) e redução de oxigênio (RRO), crossover de metanol [3] e perdas ohmicas nos eletrodos [33].

O processo reacional pode ser descrito pelo esquema seguir:

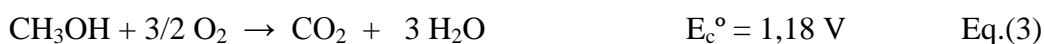
Reação global no Ânodo da DMFC:



A reação principal que ocorre no cátodo da DMFC:



Reação Global na DMFC:



1.3.4. PROCESSO DE ELETRO-OXIDAÇÃO DO METANOL

A reação de oxidação de metanol foi objeto de muitas pesquisas nas três últimas décadas devido ao seu complexo mecanismo de reação. Aumentar a cinética da eletrocatalise de oxidação do metanol em células a combustível de metanol direto é o maior desafio para esse tipo de tecnologia devido ao envenenamento do eletrodo por espécies intermediárias [19,20,26,34-37].

O aumento da eletrocatalise pode ser obtido com a modificação da estrutura e natureza do eletrodo e uma possível modificação em relação ao mecanismo global da reação [19].

O potencial termodinâmico para oxidação completa do metanol, Eq. (1) a CO_2 está muito próximo do potencial de equilíbrio do Hidrogênio:



No entanto, a reação de oxidação do metanol a CO_2 produz 6 elétrons, e comparada à oxidação do hidrogênio observa-se que é muito mais lenta por causa dos intermediários formados

(Figura 3), já que estes intermediários se adsorvem sobre os eletrodos (ânodo e cátodo) realizando reações paralelas, ao processo de oxidação total [2,20,26,33-38].

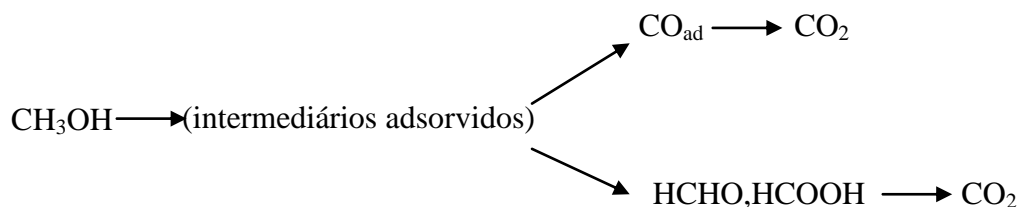


Fig. 3- Caminhos paralelos da oxidação do metanol.

Fonte: IWASITA, T. Electrocatalysis of methanol oxidation, *Electrochimica Acta* 47 (2002) [34]

A ROM do metanol é lenta e requer sítios múltiplos ativos do catalisador para adsorção de CH_3OH e de sítios que possam doar espécies oxigenadas para dessorção dos resíduos de metanol adsorvidos [28,33]. Os dois caminhos paralelos precisam de um catalisador capaz de romper a ligação C-H e facilitar a reação do resíduo resultante com espécies contendo oxigênio (OH, H_2O) para formar o dióxido de carbono ou o ácido fórmico [2,34, 36].

Poucos são os materiais sobre os quais o metanol se adsorve. Em solução ácida, só Pt e ligas de Pt apresentam sensível atividade e estabilidade à oxidação do metanol em condições operacionais, sendo está a principal razão pela qual estudos mecanísticos concentram-se sobre estes materiais [27,34-37]. Em temperatura ambiente ou moderada, o eletrocatalisador de Pt pura não é suficientemente ativo à oxidação das espécies intermediárias resultantes da reação de oxidação do metanol, sendo envenenado por CO um dos produtos da oxidação do metanol [2,16,28,33,39].

Para aumentar o rendimento da reação, os catalisadores empregados na DMFC têm carregamento de metal 10 vezes mais elevado que o aplicado na PEMFC [9,29] devido a cinética pobre da reação de redução do oxigênio na presença de CH_3OH . Muitos esforços estão sendo feitos para reduzir a quantidade e desenvolver novos catalisadores baseados em materiais mais

baratos. No ânodo, o mais comum é a utilização de catalisadores binários constituídos de platina (Pt) e rutênio (Ru) na proporção atômica 1:1. Para o cátodo, novos catalisadores com elevada tolerância ao metanol e maior atividade para a RRO estão sendo desenvolvidos por causa do efeito crossover [23].

Várias pesquisas foram realizadas sobre a oxidação do metanol tendo como foco principal solucionar o problema de envenenamento do eletrocatalisador de Pt por CO [26,33,38,39]. O resultado destas pesquisas mostram o emprego de eletrocatalisadores binários ou ternários com base em Pt [33,39]. Elementos metálicos como Sn, Rh, Ru, Mo, Co, foram incorporados à Pt [34,36,37,40] para formar os catalisadores binários ou ternários e aumentarem a atividade eletrocatalítica do eletrodo anódico [41]. Estes novos metais ligados à platina formam óxidos que têm por objetivo acelerar a oxidação dos compostos orgânicos intermediários e diminuir seu acúmulo sobre o eletrodo durante a reação do metanol. Esse efeito catalítico foi denominado como mecanismo bifuncional no qual cada metal tem um papel bem estabelecido [28,33,34,35,39].

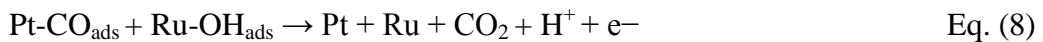
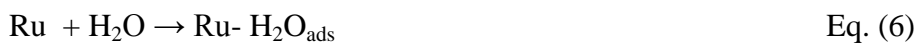
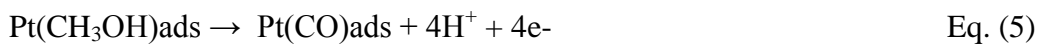
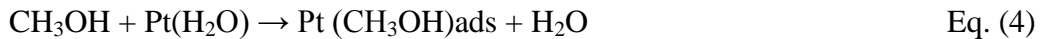
O mecanismo básico da oxidação de metanol apresenta dois aspectos fundamentais: a eletrossorção de metanol e a adição de oxigênio aos intermediários CO ou COH para gerar CO₂ [20,34,35,37,41]. Estes dois aspectos realizam-se em regiões de potenciais diferentes, abaixo de 500 mV realiza-se a oxidação do metanol que inicia pela reação de desidrogenação e, em potenciais maiores, a oxidação de CH₃OH acontece através de reação com oxigênio adsorvido ou espécies OH [20].

Na literatura encontra-se que ligas de Pt-Ru apresentam os melhores resultados em condições operacionais, sendo o Ru o componente promotor da atividade de oxidação das espécies intermediárias [34-37,39,40]. As ligas de Pt-Ru são empregadas face as atividades de ambos metais em baixos potenciais: Pt adsorve e dissocia o metanol e o Ru oxida os resíduos

adsorvidos [2,34]. Segundo o mecanismo bifuncional, a platina coberta por CO é regenerada via reação de superfície entre o monóxido de carbono e espécies oxigenadas associadas ao rutênio resultando em CO₂ [34,39].

O mecanismo bifuncional é de uso limitado, pois é bem conhecido que em potenciais elevados Pt dissocia H₂O e Ru adsorve CH₃OH, ambos em temperatura elevada. Também, em condições onde apenas ocorre adsorção de metanol sobre Pt, CO pode mover-se sobre a superfície da Pt e ocupar sítios nos átomos de Ru. Várias espécies adsorvidas podem estar envolvidas no processo de oxidação sobre o catalisador de Pt-Ru [27,36], ou seja, Pt(CO)_{ad}, Ru(CO)_{ad}, Ru(OH)_{ad} e Pt(OH)_{ad}.

A seguir, apresentam-se as possíveis etapas aceitas para a oxidação de metanol em catalisadores de binários a base de Pt, onde o segundo metal (M) é capaz de dissociar (H₂O), como por exemplo, o catalisador de Pt-Ru [34,36,39,41].



ou



A adsorção dissociativa do CH₃OH na superfície do eletrodo de PtRu inicia em potencial anódico abaixo de 0,05V (Eq. 4 e 5). Em potencial anódico acima de 0,2 V ocorre a formação de espécies oxigenadas que favorecem a oxidação dos intermediários adsorvidos (Eq. 6 e 7). O CO formado durante a dissociação do metanol e o OH⁻ formado pela oxidação da água na

superfície do Ru reagem para produzir CO_2 , H^+ e elétron, como demonstrado nas Eq. 7 e 8 [5,37,41]. Em temperatura elevada, maior quantidade de Pt-OH e M-OH reagem com os intermediários formados (Eq. 8 e 9).

A reação de oxidação do metanol sobre em catalisadores de Pt-Ru gera como produto principal CO_2 , e quantidades significativas de HCOH, HCOOH e HCOOCH_3 também foram detectados [18,34,39,40]. Este último, acetato de metila, é originado da reação do intermediário HCOOH com o metanol. A Fig. 4 apresenta os caminhos paralelos da oxidação de metanol face à presença dos intermediários CH_2OH e CHOH para a obtenção de formaldeído e ácido fórmico, respectivamente [18,34,36].

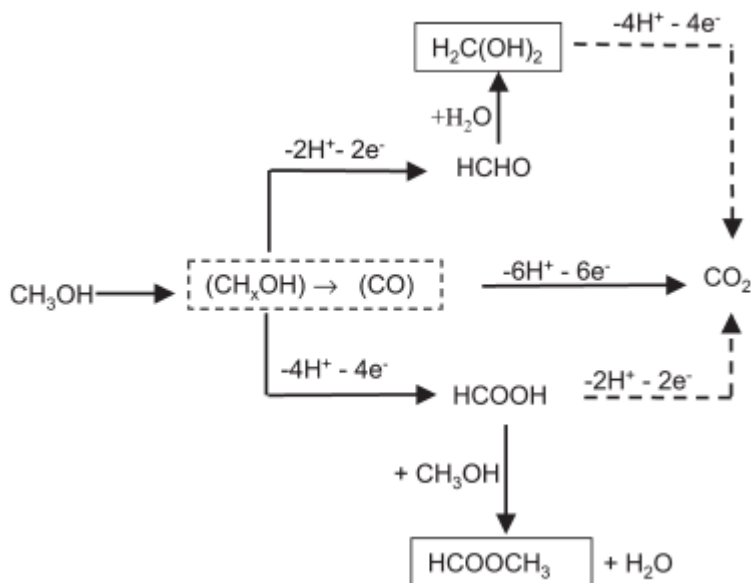


Fig. 4- Descrição simplificada dos produtos formados devido aos caminhos paralelos da oxidação do metanol.

Fonte: WOLF, Vielstich. Electrochemical Energy Conversion – Methanol Fuel Cell as Example, *Journal Brazilian Chemical Society*. Vol. 14, No. 4, (2003)

O rendimento dos produtos da oxidação depende da concentração do metanol, temperatura, aspereza do eletrodo e tempo de eletrocatalise. Os produtos da ROM sobre catalisadores de Pt-Ru podem ser detectados por DEMS e FTIR [18,34].

1.3.5 O eletrólito: A membrana de Nafion

Eletrólitos poliméricos ácidos poli-perfluorosulfônicos, tais como o Nafion®, vem sendo investigados exaustivamente nos últimos anos por causa de suas excelentes propriedades e amplo uso [13,25,42]. Estes eletrólitos de polímeros sólidos são, até agora, as melhores membranas de troca de prótons para as tecnologias de células a combustível de metanol (DMFC) [13,21,43]. O Nafion® é empregado com eletrólito para melhorar o funcionamento destas células em baixas temperaturas, pois permite ao catalisador poroso de carbono se integrar no eletrólito expandindo a zona tri-dimensional da reação [12,27].

A espessura da membrana de Nafion® tem influência na taxa de crossover do metanol [43,40]. Na literatura são encontradas três espécies de membranas de Nafion® cujas denominações e espessuras são: Nafion® 112 com 80µm, Nafion® 115 com 125µm e Nafion®117 com 175µm. A membrana 117 é a que apresenta menor permeabilidade ao metanol, porém possui maior resistência ôhmica. Entre os pesquisadores há controvérsias quanto à escolha de uma das membranas como a mais eficiente, entretanto, a membrana 112 é a que apresenta maior permeabilidade ao metanol e menor resistência ôhmica [32].

Uma vez que o metanol pode ser dissolvido na água a qualquer grau e o Nafion® absorve prontamente a água bem como o metanol, torna-se inevitável o cruzamento do metanol na atual tecnologia da DMFC [7,13].

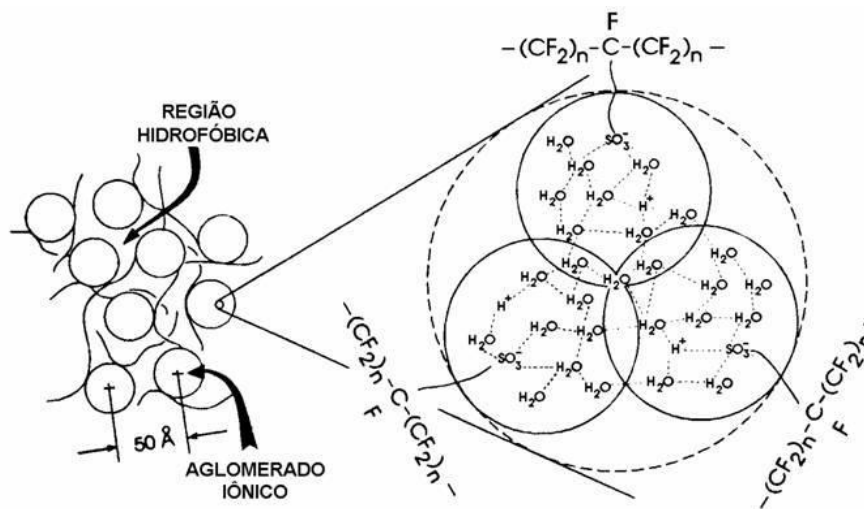


Fig. 5- Estrutura da membrana de Nafion na forma H^+

Fonte: PASSOS, R.R. Pesquisa e Desenvolvimento de cátodos de células a combustível de eletrólito polimérico. 2005 [72].

A membrana de Nafion é fabricada a partir de um copolímero de tetrafluoretileno e ácido perfluorosulfônico, sendo sua estrutura representado na Figura 5. Comparada com o Teflon[®], a membrana de Nafion[®] apresenta uma excelente estabilidade química e térmica[20,21,42,43], bem como, elevada condutividade iônica[43,44]. As propriedades químicas e mecânicas são atribuídas à região hidrofóbica da membrana de Nafion[®], e as propriedades de transporte como condutividade de prótons, transporte de água e metanol são atribuídas a porção hidrofílica [25]. A condutividade iônica da membrana é importante para manter pequenas perdas de resistência e elevada produção de densidade da célula [44].

As membranas de Nafion[®] absorvem água e algumas moléculas orgânicas polares rapidamente, mesmo à temperatura ambiente, em quantidade dependente do número de grupos ácidos sulfônicos. Seus grupos sulfônicos são essencialmente imóveis e imersos na matriz polimérica. Esta estrutura polimérica é um isolante eletrônico, mas um excelente condutor de

prótons, que na célula são transportados no sentido ânodo → cátodo, através dos grupos sulfônicos ácidos presentes na cadeia do polímero[1].

1.3.6 O EFEITO CROSSOVER DE METANOL

Apesar de algumas vantagens, a tecnologia de célula a combustível de metanol direto (DMCF) apresenta dois obstáculos técnicos à sua comercialização: o crossover de metanol através da membrana polimérica, causando a diminuição do potencial da célula e o envenenamento do catalisador por CO [3,5,7,8,11,12]. O metanol transportado do ânodo para o cátodo é causado por forças motrizes de gradientes de concentração, gradientes de pressão e da adsorção eletro-osmótica [3,7,12,23,25], representado a seguir na Eq.(10).

$$Q = \frac{D\Delta c}{t} + \frac{c_2 K \Delta P}{t} + \frac{\lambda_m}{nF} I \quad \text{Eq.(10)}$$

onde, o primeiro termo é devido ao gradiente de concentração, o segundo termo gradiente de pressão e o terceiro termo a adsorção eletro-osmótica.

Na Eq. (10), D , é a difusividade efetiva do metanol na membrana; t , é a espessura da membrana; Δc , diferença na concentração de metanol que cruza a membrana; c_2 , a concentração de metanol na interface entre a camada catalisadora do ânodo e a membrana polimérica de Nafion[®]; K , a constante relacionada a permeabilidade hidráulica efetiva; λ_m , coeficiente de arraste eletro-osmótico do metanol, $\lambda_m = X_{c|ac/m} \lambda_w$; λ_w , número de moléculas de água arrastada por cada próton; $X_{c|ac/m}$, fração molar de metanol na interface entre a camada catalisadora do ânodo e a membrana.

Na DMFC, a perda de combustível e oxigênio acontece não somente devido ao processo estequiométrico elevando a um potencial misto, mas também pela reação puramente química do consumo de oxigênio e combustível [3,45]. O crossover de metanol ao reduzir o potencial do cátodo, especialmente em temperatura ambiente, gera H₂O adicional e proporciona um potencial misto resultante das reações de oxidação do metanol e redução do oxigênio que passam a ocorrer simultaneamente [3,11,12,15,22,23,25, 33,42,43].

O Metanol que atravessa a membrana é consumido no lado do cátodo numa combustão catalítica direta com oxigênio. Assim, o crossover reduz a quantidade de oxigênio disponível para geração de corrente e é conduzido para localização de produção de corrente obstruindo o canal de entrada do oxigênio [3,46].

A reação eletroquímica de redox realiza-se na superfície de Pt no eletrodo do cátodo como combinação de duas reações:



O mecanismo da oxidação do metanol e redução do oxigênio é de natureza complexa por que a reação redox envolve a transferência de elétrons múltiplos [25].

O crossover de metanol proporciona um deslocamento negativo no potencial do cátodo e resulta numa diminuição significativa no desempenho e da durabilidade do DMFC [11-13,21,42-44]. Para investigar o efeito do cruzamento do metanol é essencial compreender a relação entre o crossover de metanol e as condições de operação da célula. Entender, também, como o metanol permeado interage com a reação de redução do oxigênio que acontece no cátodo e como essa interação reduz o potencial neste compartimento [3,11]. Para melhorar a

performance da célula de metanol direto faz-se necessário eliminar ou reduzir a perda de combustível pelo cruzamento do ânodo para o cátodo [13].

1.3.6.1 Condições de operação da célula e melhorias no desempenho

Muitas condições afetam o processo do crossover de metanol, como temperatura da célula, concentração do metanol no ânodo, temperatura de umidificação e velocidade do fluxo de alimentação do metanol. Estudos experimentais do desempenho da célula e do crossover sob diferentes condições de operação podem ajudar a encontrar as condições ótimas de operação para a DMFC [9,13,14]. A compreensão da relação entre o crossover de metanol e as condições de operação da célula é importante para identificar as ótimas condições operacionais do sistema [7].

Estudos mostram que a dependência do crossover é inversamente proporcional à densidade de corrente [13,47], pois ao aumentar a corrente o cruzamento de metanol diminui uma vez que aumenta o consumo de combustível em densidades de correntes elevadas. Experimentos realizados com membranas 112/115 e 117 encontraram que a espessura também influencia a performance da DMFC, em temperatura constante[13,48]. Foi observado que com o aumento na espessura da membrana de 5 até 14 mils a redução do crossover de metanol é de aproximadamente 40-50% devido a um aumento na resistência da transferência de massa na membrana.

O potencial de circuito aberto é diretamente proporcional ao aumento da espessura da membrana e proporciona a redução do crossover. Essa tendência muda quando a densidade de corrente é mais alta porque o fenômeno da resistência de transporte na membrana torna-se dominante. Esse fato está relacionado a redução na transferência de carga do ânodo para o cátodo e na redução da polarização por concentração no polímero com a diminuição na espessura da

membrana. Assim, o desempenho elétrico da célula a combustível com membranas de várias espessuras mostra que a tendência da performance é determinada provavelmente pelos efeitos combinados da condutividade iônica e crossover de combustível [13,47,48].

A temperatura de operação da DMFC faz diferença significativa no desempenho da performance da célula. Um elevado desempenho na célula utilizando membrana 117 e concentração 2,5M, operando com aumento de temperatura, é atribuída ao efeito combinado da redução da resistência ôhmica e da polarização. De fato, a condutividade iônica das membranas de Nafion aumenta com o aumento da temperatura [48].

O aumento na concentração do metanol no ânodo eleva a permeabilidade através da membrana causando a redução na voltagem da DMFC. Isso é confirmado com a diminuição do potencial de circuito aberto que é inversamente proporcional a elevação da concentração [13,47]. O desempenho do eletrodo catódico também é reduzido por influência do aumento da concentração do metanol. Conseqüentemente, em densidades de correntes elevadas o desempenho da célula de metanol é menor desde que a concentração do combustível seja baixa [13].

O aumento na pressão do O₂ proporciona um efeito significativo no desempenho desse tipo de tecnologia, segundo trabalhos experimentais realizados [13]. Esse efeito não pode ser descrito pelo comportamento cinético ou termodinâmico, mas foi observado que a pressão tem influência mais significativa na voltagem da célula em taxa de fluxo menor que em fluxo mais elevado[13,48]. O efeito da taxa de fluxo é menos significante em pressões elevadas; entretanto, a voltagem da célula foi maior quando submetida a pressão ambiente, pequena taxa de fluxo e baixas temperaturas.

A morfologia do catalisador também influencia o desempenho da célula de metanol direto. A célula torna-se limitada pela atividade do catalisador do ânodo e o cátodo apresenta um

grau de tolerância ao metanol. O aumento na atividade catalítica do ânodo contribui para aumentar o desempenho da célula e um aumento na carga do catalisador demonstra de forma geral uma melhora na performance da DMFC [13,48,49].

1.3.7 Métodos empregados para medir o crossover na DMFC

Diversos métodos propostos para modificações no eletrólito polimérico conseguem reduzir o crossover de metanol até certo ponto [7,50-53], porém nenhum deles é capaz de prevenir o cruzamento deste combustível do ânodo para o cátodo. Todos esses métodos aumentam a resistência do transporte de próton através da membrana, uma vez que a transferência do próton no polímero depende do conteúdo de água [7].

Vários métodos vêm sendo empregados para medir o crossover de metanol nas DMFC's e alguns deles são: método da espectroscopia de massa, método de cromatografia de gás, método de análise gasosa, método de detecção de CO₂ pelo uso de sensor de dióxido [7]. Esses métodos detectam as quantidades de crossover de metanol no cátodo medindo tudo ou parte do conteúdo de CH₃OH, CO₂ e CO na saída do cátodo [13]. A maior parte do metanol que atravessa para o cátodo reage com oxigênio e transforma-se em dióxido de carbono. Os métodos baseados em espectroscopia de massa e cromatografia de gás podem medir precisamente a quantidade de CH₃OH, CO₂, CO, etc. na saída do cátodo, mas geralmente eles são caros, consumindo tempo e não são em tempo real.

Além de progressos no desenvolvimento de eletrólito polimérico modificados com baixa permeabilidade ao CH₃OH [12], uma maneira efetiva para superar o problema do crossover de metanol nas DMFC's é o desenvolvimento de catalisadores seletivos para redução de oxigênio e tolerante ao metanol no cátodo da célula a combustível [9,12,22].

1.3.8 REAÇÃO DE REDUÇÃO DO OXIGÊNIO

O foco das pesquisas em eletroquímica, nas três últimas décadas, também tem sido o desenvolvimento de eletrocatalisadores alternativos para a reação de redução do oxigênio (RRO), uma vez que esta reação é complexa e inúmeros fatores contribuem para reduzir a atividade catalítica sobre a Pt [23,54]. Estas pesquisas buscam melhorar a eficiência de células a combustível que operam em baixas temperaturas empregando catalisadores mais ativos, menos caros e com estabilidade compatível a Pt e, como por exemplo, tem-se resultado o desenvolvimento de ligas de Pt [39].

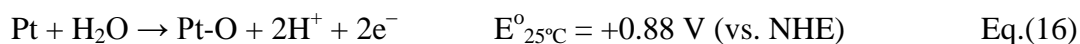
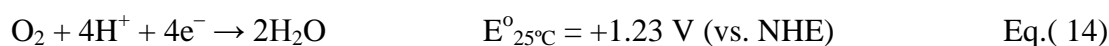
Na operação da célula a combustível de metanol direto, H_2O e CH_3OH são transferidos ao cátodo por difusão através da membrana e a oxidação eletroquímica do metanol, neste compartimento, impede a redução do oxigênio no cátodo causando perdas no desempenho da célula [12,55,56]. Quando o CH_3OH , presente no cátodo, se adsorve sobre os sítios de Pt reage diretamente com o oxigênio reduzindo o potencial da célula [12,38,39]. A presença de intermediário da oxidação, CO , no cátodo contribui para a diminuição da área da superfície do eletrodo, disponível e necessária, à reação de redução do oxigênio (RRO). Este comportamento resulta no aumento da redução do sobrepotencial e extrai o mesmo grau na reação de redução na área limitada [5].

Entre os metais, a platina tem atividade catalítica mais alta e quando suportado em carbono apresenta boas características contribuindo para obtenção de potenciais elevados na DMFC [16,21,34,56]. Ligas de metais de transição como V, Cr, Co, Ti e Ni com Pt apresentam um aumento nas atividades eletrocatalíticas para com a RRO em comparação com a platina pura tanto na PEMFC quanto na DMFC e tolerância elevada ao metanol [37,39,55,57]. O aumento na

atividade catalítica é atribuído a diferentes fatores como diminuição nas distâncias interatômicas Pt-Pt (fator geométrico), dissolução do componente ligante mais oxidável, modificação na superfície da estrutura e aumento orbital “d” desocupado da Pt (fator eletrônico) [22,39,57,58]. Dentre as diversas ligas de eletrocatalisadores binários investigados, a literatura apresenta a liga de Pt-Co/C como melhor catalisador para ser empregado tanto no ânodo como no cátodo devido ser melhor catalisador para ROM, em solução ácida, e possuir atividade catalítica mais elevada para a RRO, respectivamente [57,58].

Para a adsorção dissociativa do metanol são necessários vários sítios adjacentes de Pt livres e a presença de um segundo metal pode bloquear os sítios livres devido ao efeito de diluição, mas a adsorção do O₂ geralmente considerada como quimissorção dissociativa precisa apenas de dois sítios adjacentes e não é afetada pela presença do segundo metal [39].

Para romper a forte ligação entre O-O na redução de oxigênio vários mecanismos têm sido proposto na literatura [59]. Para eletrocatalisadores que tem por base a Pt, em meio ácido, o mecanismo direto dos 4 elétrons é o caminho que reduz o oxigênio diretamente a H₂O, como é mostrado na Eq. (14). Este é o caminho desejado para a máxima eficiência elétrica. No mais, o potencial do circuito aberto (VCA) é reduzido do potencial termodinâmico da redução do oxigênio sobre Pt para produção de alguns peróxidos, Eq. (15), e a formação de possíveis óxidos de platina, Eq. (16), em célula com potenciais elevados [20].



1.3.9 PROGRESSO NA REDUÇÃO DO CROSSOVER

Atualmente, a tecnologia de células a combustível de metanol direto (DMFC) vêm alcançando progressos importantes para a supressão do crossover de metanol e diminuição dos obstáculos técnicos à sua comercialização face às extensivas pesquisas realizadas nos últimos anos [12,15,57]. Para melhorar o desempenho da DMFC é necessário desenvolver e testar novos materiais que eliminem ou reduzam as perdas de combustível sem diminuir na mesma proporção a condutividade do próton [60].

Tem se conseguido reduzir o crossover de metanol de duas maneiras: modificando o eletrólito polimérico e desenvolvendo novos catalisadores para o cátodo da célula a combustível de metanol direto. Dentre os progressos encontrados destacam-se o emprego de vários métodos inclusive o desenvolvimento de um novo eletrólito [4,15,60], a modificação da superfície da Membrana de Nafion [61], a incorporação de Pt e óxidos higroscópicos na membrana de Nafion [38], adição de ZrO_2 na membrana [50], uso de Nafion melhorado com PTFE como membrana eletrolítica [51] e adição de uma fina camada de paládio[52,53].

Além do desenvolvimento de eletrólitos de membrana condutora de prótons com baixa permeabilidade ou impermeável ao metanol, outra saída para a minimização do efeito crossover está sendo o desenvolvimento de eletrocatalisadores para a reação de redução de oxigênio (RRO) no cátodo e que sejam insensíveis à reação de oxidação do metanol (ROM) [12,13,45,62,63].

Dentre os melhoramentos relacionados aos catalisadores pode-se destacar: macrociclos de metais de transição com ligantes a base de N, como porfirinas e fitalocianinas, conhecidos por serem muito ativos para com a RRO e insensíveis a ROM [64,65]. Também há na literatura relatos sobre a modificação da superfície do catalisador de Platina suportada em Carbono pela

adição de Nitrogênio (PtN_x/C) empregado no cátodo da DMFC, o qual apresenta significativa tolerância ao metanol comparada com o catalisador comercial Pt/C[12]. Esse catalisador evita a adsorção do metanol e conserva elevada atividade para com a Reação de Redução do Oxigênio (RRO) [12,21]. Outra maneira de suprimir do crossover é alterar as propriedades do catalisador adicionando compostos inorgânicos como sílica (SiO_2) e paládio (Pd) que apresentam alta tolerância a metanol ou fazer modificações físicas na membrana [9,11,15,53,59].

II. Metodologia

Para atender aos objetivos deste trabalho a pesquisa compreendeu várias etapas: preparação dos eletrodos para o anodo e cátodo, caracterização física por EDX e DRX dos catalisadores preparados e finalmente a avaliação do desempenho eletroquímico dos eletrodos na célula unitária e a extensão do efeito crossover de metanol.

2.1 Tratamento térmico do carbono suporte

O tratamento térmico para purificar e ativar o pó de carbono (Vulcan XC-72, cabot) utilizado como suporte das ligas de PtRu, PtMo, empregadas no ânodo, e PtCo e PtNi, no cátodo, foi feito em um forno tubular (EDG, Modelo Ft-20 10P programável) em atmosfera de argônio a uma temperatura de 850 °C por 5 horas. O esfriamento foi efetuado com o desligamento do forno, sendo as amostras mantidas sob atmosfera de argônio até uma temperatura de 80 °C [66].

2.2 Tratamento das membranas de Nafion[®]

As membranas de Nafion[®] foram tratadas com H₂O₂ a 3% por 1 hora a 80 °C para eliminar as impurezas orgânicas e lavadas por várias vezes com água fervente para eliminar os resíduos de H₂O₂. Posteriormente, a membrana de Nafion[®] foi aquecida novamente a 80 °C em solução de H₂SO₄ 0,5 mol.l⁻¹ por 1 h para eliminar as impurezas metálicas e novamente lavadas com água quente em abundância [55,58,67]. Finalmente, as membranas foram armazenadas em água destilada até o uso na preparação do conjunto membrana eletrodos.

2.3 - Preparação dos eletrocatalisadores

Os catalisadores foram preparados utilizando-se as metodologias de redução por álcool (MRA) [68], redução por etilenoglicol (MRE) [69] e redução por ácido fórmico (MAF) [2,70] que serão descritas a seguir.

2.3.1 - Preparação de catalisador pelo método de redução por álcool - MRA

Este método envolve a deposição espontânea de platina sobre nanopartículas do catalisador suportadas em carbono Vulcan. Foi preparada uma solução de etanol e carbono Vulcan XC-72 na qual foram adicionados os precursores de Pt e Mo e uma gota do surfactante SB12. Esta solução foi submetida a refluxo em banho-maria sob agitação magnética a 80 °C por 2 h. Ao final do refluxo realizou-se a filtração do catalisador, secagem por 2h a 80 °C, trituração e armazenamento.

2.3.2 - Preparação de catalisador pelo método de redução por etilenoglicol – MRE

Os catalisadores de PtMo/C (Pt:Mo na proporção atômica 60:40) preparados por esta metodologia tiveram carregamento de metal de 40% empregando $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como precursores dos metais, etileno glicol como o solvente e agente redutor e carbono Vulcan XC72 como suporte. Inicialmente os precursores dos metais foram dissolvidos em solução de etileno glicol (75:25) e adicionou-se o carbono suporte. A mistura resultante foi submetida a refluxo por 3 horas. Ao final do refluxo a mistura foi filtrada e lavada com água ultra pura, em

seguida levou-se para secar a 80° C por duas horas, procedeu-se logo após a maceração e armazenamento.

2.3.3 - Preparação de catalisadores pelo método do ácido fórmico - MAF

Inicialmente o pó de carbono de alta área superficial (Vulcan XC-72, Cabot) foi adicionado a uma solução de ácido fórmico e levados ao ultrassom para dispersão por 10 minutos. Em seguida, realizou-se o controle de pH acrescentando-se lentamente gotas de NaOH até alcançar o pH 14. Colocou-se a mistura para aquecimento em 80 °C com agitação magnética. Para a redução do metal e impregnação sobre o Carbono, uma solução contendo os sais de platina e do catalisador foi adicionada a cada 20 minutos, em etapas, até o término da solução. Para o controle do andamento da redução, utilizou-se o iodeto de potássio como reagente externo, com a finalidade de indicar a presença de platina em solução (vermelho intenso). Após a redução total da platina o tom avermelhado desapareceu, e assim, o catalisador foi filtrado, seco por 2h a 80 °C e triturado.

Os catalisadores PtCo/C e PtNi/C (20% de metal sobre o carbono Vulcan, proporção atômica 3:1 e 2:1, respectivamente), usados no cátodo foram preparados pela metodologia MAF. O pH da solução inicial após a dispersão ultrassônica foi elevado para 8 com NaOH, e levado ao banho termostático a 80 °C com agitação magnética. Passados 20 minutos, uma quantidade suficiente de solução de $H_2PtCl_6 \cdot H_2O$ (Aldrich) e $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (Sigma, Aldrich) ou $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (Sigma, Aldrich) foi adicionada a solução em banho termostático esperando-se mais 20 minutos. Esperou-se a solução esfriar para a adição de solução de HCl até atingir o pH de 5,5, em seguida realizou-se a filtração e a massa resultante foi seca a 90 °C por duas 2h. Na sequência, a massa

resultante foi triturada e quando se tornou pó, foi submetida a 900 °C por 1 h em atmosfera de Ar, e o catalisador foi obtido [57, 71].

2.4 Preparação da camada catalisadora

As camadas catalíticas dos eletrodos foram preparadas com os catalisadores preparados (PtMo/C, PtCo/C MAF, PtNi/C MAF e PtRu/C, PtCo/C, PtNi/C ETEK) sendo a carga de metal de 1 mg/cm². As tintas catalíticas foram preparadas pela mistura de catalisador em quantidade apropriada, seguida da adição de solução de nafion[®] e álcool isopropílico. As soluções foram dispersas em ultrassom por 20 minutos para homogeneização do Nafion[®] no pó catalisado e em seguida pincelado sobre as camadas difusoras para formar uma camada catalisadora fina [72]. A carga de Nafion[®] usada na camada catalítica foi de 15% em massa total. Posteriormente, os eletrodos foram submetidos a aquecimento em estufa por 1 h a 80°C para eliminação do excesso de álcool usado para dispersar o catalisador.

2.5 Preparação da camada difusora

Os eletrodos foram preparados usando-se um método de filtração/pintura e que fornece resultados bastante reprodutíveis. Os materiais usados foram pó de carbono catalisado com ligas de platina (PtRu/C), pó de carbono (Vulcan - XC 72R, Cabot), tecido de carbono (PWB-3, Stackpole), suspensão de politetrafluoretileno (PTFE - Teflon T-30, DuPont) e solução de Nafion

(Aldrich, 5 wt.%). Uma suspensão homogênea composta da quantidade desejada de PTFE e pó de carbono foi aplicada em ambas as faces do tecido de carbono para formar a camada difusora dos eletrodos [72]. Este compósito foi secado sob vácuo e sinterizado a 330 °C por 30 minutos.

2.6 Preparação do Conjunto Membrana-Eletrodo (MEA)

Os eletrodos são constituídos de uma camada catalisadora e uma camada difusora. A camada difusora foi feita de um tecido de carbono e uma mistura de pó de carbono e politetrafluoretileno (PTFE) depositada sobre ambas as faces do tecido. A camada catalisadora consistiu de uma tinta preparada com isopropanol, Nafion[®] e pó catalítico, que foi pincelada em uma das faces da camada difusora.

O conjunto membrana-eletrodo, como apresentado na Figura 6, foi preparado colocando-se a camada catalítica em contato com a membrana de Nafion[®] e a camada difusora voltada para fora. Este conjunto foi prensado a 125 °C por dois minutos sob 5 toneladas de pressão [58,72,73]. Em seguida a célula unitária foi montada e conectada a estação de testes eletroquímicos.

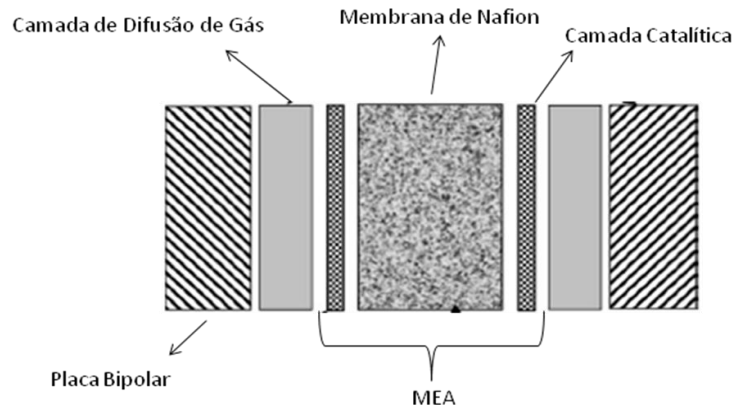


Fig. 6 - Conjunto membrana-eletródo pronto para montagem na célula unitária
 Fonte:] KJEANG, E. et al. A parametric study of methanol crossover in a flowing electrolyte-direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources* 153 (2006)[48]

2.7 Caracterização física

Os catalisadores preparados foram caracterizados fisicamente com relação a composição e ao tamanho das partículas metálicas através de análises de energia dispersiva de raios X (EDX) e difração de raios X (DRX), respectivamente.

O desempenho eletroquímico dos referidos catalisadores foi analisado por meio de curvas de polarização na estação de testes de célula unitária.

2.7.1 Energia Dispersiva de Fluorescência de Raios-X (EDX)

O EDX é uma técnica muito utilizada para determinar a composição atômica dos elementos constituintes de um dado material. A técnica baseia-se na observação de dois parâmetros: a energia específica dos picos de raios-X característicos de cada elemento e o conceito de família de picos de raios-X. Na técnica de EDX o amplo espectro de interesse (0,1 a 20 KeV) pode ser adquirido em curto intervalo de tempo (10 a 100s), o que possibilita a aquisição de dados de maneira rápida.

A determinação atômica dos materiais é feita com o uso de um espectrômetro Zeiss-Leica/440 com detector de SiLi. As amostras consistiam em catalisador sintetizado em pó com aproximadamente 100 mg. As investigações foram realizadas em triplicata sendo que os resultados apresentados representam uma média dos valores obtidos.

2.7.2 Difração de Raios-X (DRX)

Quando um feixe de raios-X com uma dada frequência incide sobre um átomo isolado, elétrons desse átomo serão excitados e vibrarão com a frequência do feixe incidente. Estes elétrons emitirão raios-X em todas as direções com a mesma frequência do feixe incidente. Isto significa que, o átomo isolado espalha o feixe incidente de raios-X em todas as direções. Por outro lado, quando os átomos estão regularmente espaçados em um retículo cristalino e a radiação incidente tem comprimento de onda da ordem deste espaçamento, ocorrerá interferência construtiva em certas direções e interferência destrutiva em outras.

Ocorrerá somente reflexão, isto é, interferência construtiva se a distância extra percorrida por cada feixe for um múltiplo inteiro de λ (Eq. 17). Por exemplo, o feixe difratado

pelo segundo plano de átomos percorre uma distância PO +OQ a mais do que o feixe difratado pelo primeiro plano de átomos. A condição para que ocorra interferência construtiva é:

$$PO +OQ = n\lambda = 2d \sin\theta \quad \text{Eq. 17}$$

Onde $n = 1, 2, 3, 4, \dots$

Esta equação é conhecida como a Lei de Bragg e os ângulos θ para os quais ocorre difração são chamados de ângulos de Bragg. Assim, com a equação fica evidente que as direções para as quais ocorrem difração (interferência construtiva) são determinadas pela geometria do reticulado.

O método de difração de raios-X tem grande importância para as análises de microestruturas, pois dá informações sobre a natureza e os parâmetros do reticulado, bem como detalhes do tamanho, da perfeição e orientação dos cristais.

O tamanho das partículas dos catalisadores binários preparados, neste trabalho, foi determinado por difração de raios-X usando-se um difratômetro URD-6 da Carl Zeiss-Jena da Universidade Federal de Minas Gerais. Os difratogramas das amostras dos diferentes catalisadores foram obtidos com uma velocidade de varredura de $0,05 \text{ }^\circ\text{s}^{-1}$ para valores de 2θ entre 20 e 90° . O comprimento de onda da radiação incidente foi de $1,5406 \text{ \AA}$, que corresponde a banda $K\alpha$ do Cu. O cálculo do diâmetro foi feito através da equação de Scherrer (Eq. 18) [55,73,74] e tomando como base o plano (220) da Pt,

$$t = (\sqrt{2}\lambda) / B \cos\theta \quad \text{Eq. 18}$$

onde t = diâmetro médio, B = largura do pico na meia altura e λ = comprimento de onda ($1,5406 \text{ \AA}$). O valor do comprimento de rede (a_{fcc}) foi calculado usando o plano (220) pela relação.

$$a = (\sqrt{2}\lambda) / \sin\theta \quad \text{Eq. 19}$$

2.8 Curvas de Polarização na Estação de célula a combustível

As curvas de polarização de cada MEA foram medidas em células unitárias de 4,62 cm². O MEA foi colocado entre as duas camadas de difusão de gás e inserido entre duas placas de grafite. Em seguida, a célula unitária foi conectada a uma estação de testes de célula a combustível (Modelo Eletrocell) operando com CH₃OH, no anodo, e O₂, no cátodo.

As curvas de polarização foram obtidas galvanostaticamente ponto a ponto após um pré-condicionamento da célula por duas horas em densidade de corrente de 200mA/cm². Os experimentos foram conduzidos em várias temperaturas e pressão.

III.RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos durante o desenvolvimento do estudo sobre o efeito crossover de metanol na Reação de Redução do Oxigênio em células à combustível de metanol direto. Os resultados foram divididos em caracterização física e química dos eletrocatalisadores preparados para o ânodo, PtMo/C e PtRu/C ETEK, preparados pelos métodos MRA, MRE e MAF e comercial, e para o cátodo PtCo/C e PtNi/C preparados pelo método MAF e comercial.

3.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS CATALISADORES

3.1.1 DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO CATALISADOR POR EDX

Os resultados das análises de EDX para os catalisadores Pt-Mo preparados pelos métodos MRE, MAF e MRA utilizados no ânodo da DMFC são mostrados na Tabela 2. Observando a relação atômica obtida em relação à esperada pode-se concluir que o método de redução por álcool (MRA) foi o mais adequado para a redução da platina e impregnação de molibdênio. Isso indica que o método de redução por álcool (MRA) permitiu obter catalisadores

com composição atômica mais próxima à composição nominal. A técnica de EDX também dá como resultado baixa quantidade de Mo nas ligas de Pt no catalisador preparado pelo método do Ácido Fórmico (MAF) e quantidade média no método de redução por etilenoglicol (MRE). Estes resultados mostram que ácido fórmico e etilenoglicol não são bons redutores para este metal de transição uma vez que as composições obtidas apresentam grande diferença em relação a composição inicial que foi para todos os catalisadores de 60 por cento de platina e 40 por cento de Molibdênio (PtMo/C, 60:40).

Tabela 2. Composição dos catalisadores de PtMo/C obtidos por EDX

Catalisador Pt-Mo	Composição Nominal (% massa)		Composição Obtida (% massa)	
	Pt	M	Pt	M
MRE	60	40	85	15
MAF	60	40	99,8	0,2
MRA	60	40	74	26

3.1.2 DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS POR DRX

A determinação do tamanho de partícula, o parâmetro de rede bem como as propriedades físicas dos catalisadores de PtMo preparados pelos três métodos e dos catalisadores de PtRu foram estimadas por medida de difração de raios X (DRX) e são mostradas na Figura. 7. As medidas foram realizadas em 2θ numa extensão de 15°C até 90°C empregando radiação $K\alpha$ de Cu ($\lambda = 0,15406\text{nm}$).

Um pico largo é observado em 25° , o qual é atribuído ao carbono suporte [63,69]. Os picos em $39,9^\circ$, $46,3^\circ$, $67,7^\circ$ e $81,6^\circ$ são picos de difração característicos da Pt cristalina de face cúbica centrada (fcc) 111, 200, 220 e 311, respectivamente [75]. De acordo com os resultados da DRX, nenhum pico foi atribuído ao Mo metálico ou seus óxidos indicando que os átomos de Mo devem estar formando liga com a Pt.

Os picos de difração para o catalisador de PtMo preparado por redução com Ácido Fórmico (MAF) apresenta-se mais estreito e também mais elevado indicando menor quantidade de molibidênio na liga formada, tornando-o similar aos picos para catalisador não modificado de Pt/C [76]. O catalisador preparado pelo método MRE apresentou quantidade de Mo intermediária, o que condiz com os dados obtidos por EDX e com os tamanhos de partículas obtidos.

Os picos de difração de raios X para o catalisador de PtMo MRA, foi o que apresentou maior incorporação do segundo metal à liga, resultando em picos mais largos e menores em todos os graus apresentados. Esse resultado sugere maior interação entre as espécies Mo e Pt no eletrocatalisador.

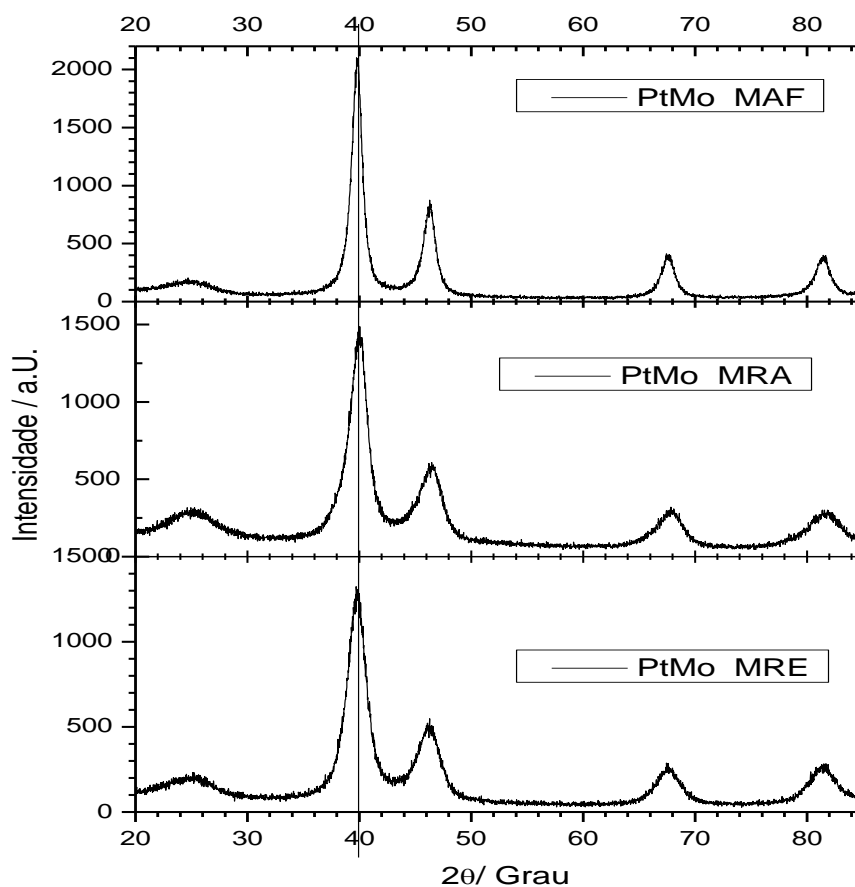


Fig. 7 – Difração de Raios-X padrão dos catalisadores de PtMo/C preparados por três métodos diferentes

Os valores do parâmetro de rede e estrutura de rede para os eletrocatalisadores de PtMo empregados no ânodo são apresentados na Tabela 3. Os tamanhos de partícula foram estimados usando a equação de Scherrer e os parâmetros de rede foram avaliados a partir do pico 220 e os valores calculados foram menores que o da Pt pura (0,3916 nm) [69] indicando a contração da rede devido a incorporação do Mo à Pt na formação da liga. Na tabela 3 pode-se verificar que o eletrocatalisador preparado pelo método de redução por álcool (MRA) proporcionou impregnação de maior quantidade de molibidênio, uma vez que apresenta menor parâmetro de

rede (0,391104 nm) e tamanho de partícula (3,356154 Å), resultando em maior área superficial ativa para a ação eletrocatalítica.

Tabela 3. Propriedades físicas dos catalisadores de PtMo/C 40% preparados por métodos diferentes, obtidos por resultados de análises de DRX.

Catalisador	Tamanho da Partícula (Å)	Parâmetro de rede (nm)
MRE	3,707508	0,391288
MRA	3,356154	0,391104
MAF	6,909822	0,391320

3.2 AVALIAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS CATALISADORES

Para avaliar o efeito crossover de metanol na célula unitária empregando os eletrodos preparados, os resultados foram divididos em duas partes: a primeira enfocando o desempenho eletroquímico da célula com catalisadores de PtMo/C preparados pelos métodos MRA, MRE para o ânodo frente a reação de oxidação de CH₃OH e a segunda, voltada para a utilização de catalisadores de PtCo/C e PtNi/C (proporção atômica 3:1) no cátodo da célula unitária.

As análises foram comparadas aos eletrodos binários de PtRu/C, PtCo/C e PtNi/C comerciais.

3.2.1 DESEMPENHO DA CÉLULA A COMBUSTIVEL DE METANOL COM CATALISADORES DE PtMo/C e PtRu/C, no ânodo, e Pt/C ETEK, no cátodo

3.2.2 Aumento da concentração de metanol e o efeito crossover do anodo para o cátodo

Para analisar o efeito do crossover de metanol sobre Pt/C no lado do cátodo da DMCF foram usadas soluções de metanol nas concentrações de 1M e 2 M. A membrana de Nafion 117 foi escolhida para estes experimentos devido a maior espessura e maior resistência ao cruzamento de metanol e no ânodo foram utilizados catalisadores de PtMo/C preparados pelos métodos MRA e MRE e PtRu/C (MRA, MRE e ETEK).

As Figuras 8 e 9 apresentam as curvas de polarização (potencial *versus* corrente) para a célula unitária contendo PtMo/C – MRE (proporção atômica 3:1) no ânodo e Pt/C (ETEK, 30%) no cátodo, e concentração de metanol de 1M (Fig. 8) e 2M (Fig. 9), em temperaturas de 30 °C a 90 °C.

Pode-se observar nas Figuras 8 e 9 a influência da concentração de metanol no potencial de circuito aberto. Como a espessura da membrana foi mantida constante observa-se que o aumento da concentração leva a uma diminuição do VCA, independente da temperatura.

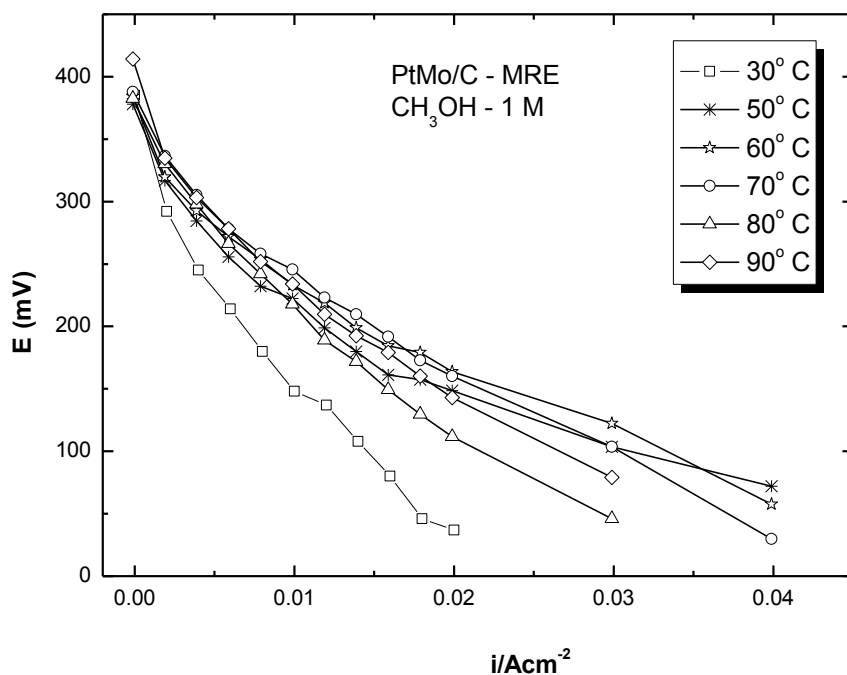


Fig. 8 – Curvas de Polarização para DMFC utilizando catalisadores anódicos de PtMo/C – MRE, e Pt/C ETEK, no cátodo; metanol nas concentrações de 1M sob diferentes temperaturas.

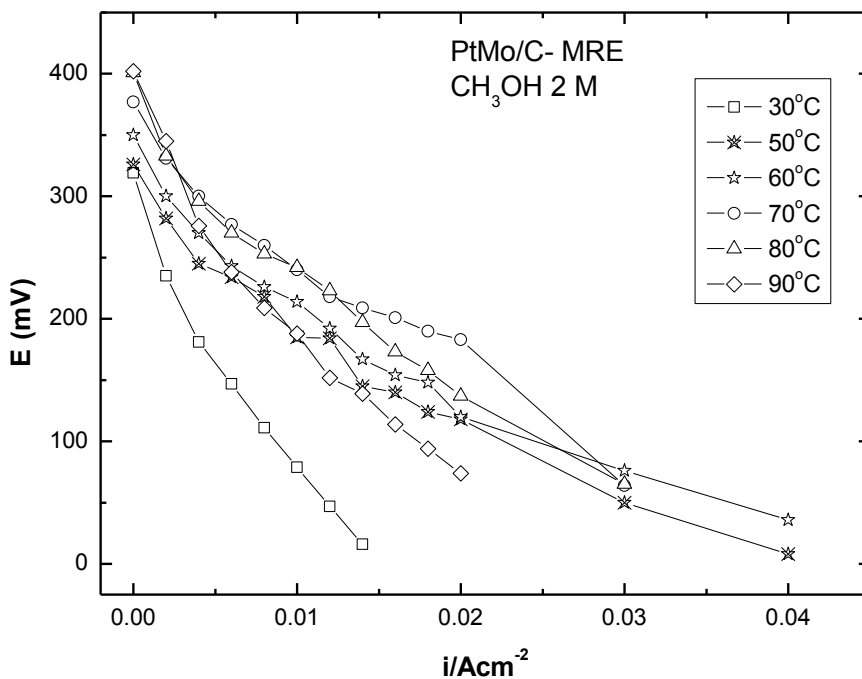


Fig. 9– Curvas de Polarização de diferentes temperaturas para a célula unitária usando no ânodo: PtMo/C (60:40) 40% M sobre carbono, e no cátodo: Pt/C E-TEK 30% M, e 1 atm.

Quando se considera a variação da temperatura é possível observar que em concentração mais baixa (Fig. 8), para regiões de baixa corrente, a variação da temperatura influencia menos na similaridade entre as curvas do que em concentração mais alta (Fig. 9). Pois nesta concentração observa-se uma diminuição acentuada do VCA que deve ser atribuída ao cruzamento maior de metanol do ânodo para o cátodo levando a uma diminuição do potencial catódico. É de conhecimento que o desempenho da DMFC é fortemente influenciado pelo potencial do cátodo e no caso de solução de CH_3OH com concentração elevada este é reduzido.

Yong e colaboradores [29] encontraram resultados concordantes com estes ao realizarem experimentos com membrana de Nafion[®] 112 e soluções de metanol nas concentrações de 0,5 M a 3,0 M atribuindo o resultado a maior crossover de metanol do anodo para o cátodo. Resultados similares também foram obtidos por Hikita e colaboradores [77] em trabalhos experimentais realizados com concentrações de metanol de 3%, 6% e 9% e membranas de nafion[®] 112, 115 e 117 em temperatura de 90°C ao encontrarem que menor concentração de CH_3OH produz melhor desempenho da DMFC.

Na Figura 9 observa-se que a célula unitária também passa a operar em densidade de corrente menor com a elevação da temperatura, sendo que apenas para as temperaturas de 50°C e 60 °C o desempenho foi similar ao da Figura 8. Por tanto, o desempenho da célula unitária foi menor a 2 M, indicando que o eletrocatalisador de PtMo/C (MRE) em concentração elevada de metanol deve ter sua atividade catalítica restrita no ânodo, havendo mais perdas por concentração e favorecendo o crossover de metanol, que passa a interferir a reação de redução do oxigênio no cátodo e reduz o potencial neste compartimento e o desempenho geral da célula. Resultados similares foram também encontrados por Seo e Lee [3], realizando experimentos em célula unitária com concentração entre 0,5M e 4 M e membrana de Nafion[®] 117, onde foi

atribuído o resultado à diminuição do coeficiente de transporte de massa com o aumento da concentração.

3.2.3 Efeito da temperatura sobre o desempenho do eletrodo PtMo/C

De forma geral quando se considera o efeito da temperatura, pode-se ainda inferir das Figuras 8 e 9 que a elevação da temperatura aumentou o desempenho da célula para concentração da ordem de 1 mol/L (Fig. 8) até o limite de 70 °C. Quando a temperatura foi acima de 70 °C, o eletrocatalisador de PtMo/C tornou-se ineficaz à oxidação do metanol e o fenômeno do crossover de metanol do ânodo para o cátodo proporcionou a redução no desempenho da DMFC.

Este resultado pode ser explicado pelo aumento na taxa de crossover acima dessa temperatura e pela formação dos intermediários da oxidação de metanol sobre os sítios de Pt no cátodo devido as reações redox neste compartimento. Han e Liu [7], realizaram experimentos em células a combustível tendo como eletrocatalisadores PtRu/C, no ânodo, e Pt/C, no cátodo, e também encontraram melhores desempenho eletroquímico da célula com a elevação da temperatura na concentração de CH₃OH 1M. Casalegno e colaboradores [78] também realizaram pesquisas sobre o tema e encontraram que o fenômeno do crossover de metanol é fortemente influenciado pela elevação da temperatura devido a sua influência na difusibilidade da membrana.

O desempenho da célula tem uma redução acentuada ao associar aumento de temperatura com solução de metanol a 2 mol/L, como mostra a Figura 9. Nessa figura é possível perceber uma diferença mais acentuada nas curvas de polarização à medida que a temperatura aumenta entre 50°C e 80°C. Também nota-se que a 90°C, o cruzamento de metanol é maior e os sítios de Pt no cátodo devem estar bem bloqueados pelos intermediários produzidos na ROM e, conseqüentemente, o desempenho da célula nesta temperatura é mais baixo devido principalmente ao aumento da competição pelos sítios catalíticos da platina para a reação de redução de oxigênio.

Uma comparação entre as curvas de polarização (densidade de potência *versus* densidade de corrente) para o desempenho da célula unitária, em diferentes temperaturas, nas concentrações 1 e 2 mol/L, empregando catalisador PtMo/C- MRE é mostrada na Fig. 10. Nesta figura pode ser visto que o melhor desempenho foi obtido com potência máxima de aproximadamente 3,5 mW/cm² na concentração de 2 M e 70°C e, se comparada com o desempenho da célula unitária numa concentração menor nota-se pouca diferença quanto a potência, entretanto, observa-se que a diminuição de concentração proporciona a operação da célula em uma região de densidade de corrente maior. Este resultado pode ser atribuído ao efeito crossover de metanol que é menor quando a concentração é reduzida havendo mais sítios livres para redução do oxigênio no cátodo.

Outro aspecto que pode ser verificado na Fig. 10 é que acima de 70°C, a potência da célula unitária sofre um decaimento, sendo este decaimento mais brusco entre esta temperatura e 90°C, em ambas concentrações. Isso pode ser atribuído à baixa atividade catalítica do catalisador do ânodo frente a ROM acima de 70°C, onde se tem níveis elevados de metanol cruzando a membrana. Oedegaard [9] ao realizar experimentos sobre o crossover de metanol encontrou que

a variação de concentração afeta não somente o ânodo como o cátodo e o desempenho global da DMFC.

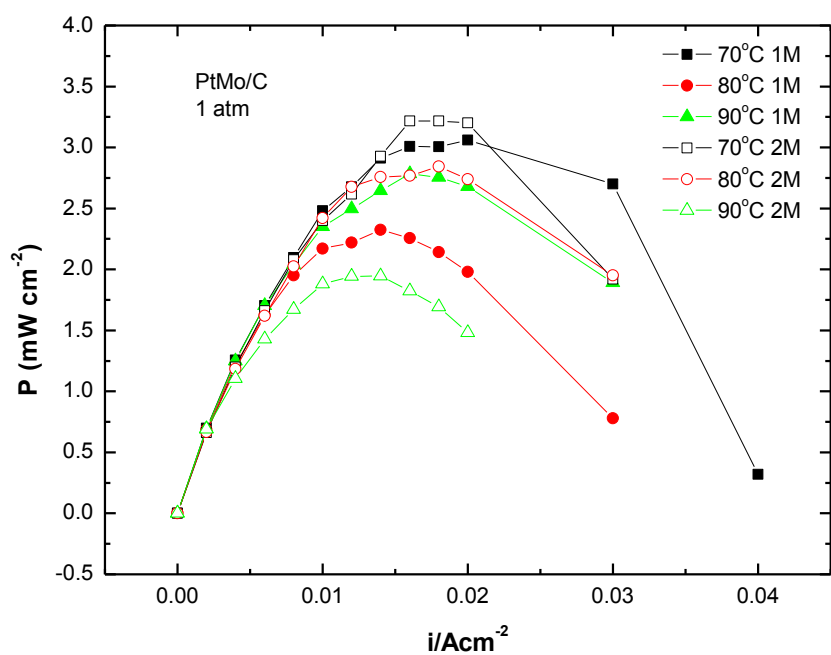


Fig. 10 – Curvas de Polarização (densidade de potência *versus* densidade de corrente) em diferentes temperaturas. Anodo: PtMo/C –MRE (60:40) 40% M sobre carbono, cátodo: Pt/C E-TEK 30% M, 1 atm, solução de metanol 1 e 2 mol/L.

3.2.4 Efeito do método de preparação do catalisador PtMo/C e o desempenho da célula

As Figuras 11a e 11b mostram a comparação entre os desempenhos da célula quando se modifica o método de preparação do catalisador. É observado que o desempenho da DMFC é limitada pela atividade catalítica tanto do ânodo como do cátodo. A comparação é feita para concentração de metanol de 2 mol/L e para eletrocatalisador de PtMo/C (proporção atômica 3:2) preparado pelo método de Redução por Álcool (MRA) e por redução por etilenoglicol (MRE). Há similaridade para os potenciais de circuito aberto, já que a concentração de metanol é a mesma. Entretanto, o eletrocatalisador preparado por MRA opera em regiões de densidade de corrente duas vezes maior ao MRE, indicando que o catalisador preparado pelo método MRA apresenta maior atividade catalítica devido a maior concentração de molibdênio no catalisador, como indicado pelo resultado de EDX (Tabela 2).

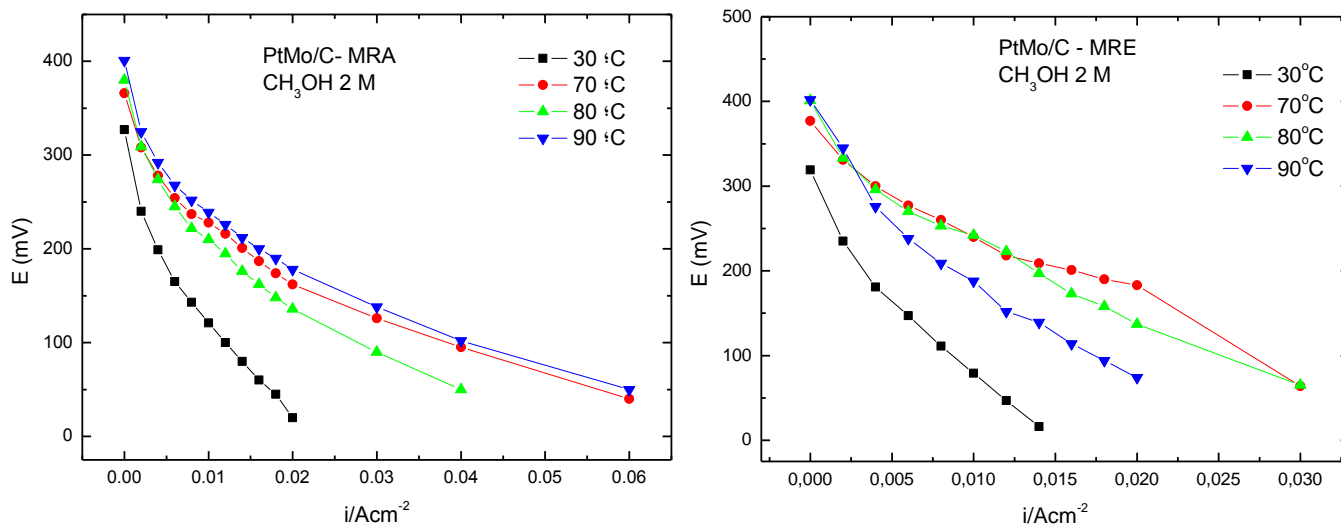


Fig. 11 – Curvas de Polarização para eletrocatalisadores preparados por diferentes métodos. PtMo/C, método MRA (13a), e PtMo/C, método MRE (13b) 40% M sobre carbono para o ânodo e cátodo: Pt/C E-TEK 30% M, 1 atm.

Apesar da similaridade em baixas correntes, observa-se que o efeito da temperatura é negativamente mais acentuado para PtMo/C – MRE, já que como há menor concentração de Mo diminui-se a atividade catalítica e acentua-se o efeito crossover, como pode-se observar na Figura 12. Nesta figura observa-se que o aumento da temperatura ao invés de favorecer o aumento da atividade catalítica, acentua o efeito crossover, já que a Pt não apresenta atividade suficientemente alta para oxidar metanol na presença de intermediários formados. Além disso, observa-se ainda, que os eletrocatalisadores MRE apresentam potências mais baixas em todas as temperaturas analisadas indicando que a distância entre as partículas de Pt e Mo, devido a menor concentração deste, são maiores que nas ligas preparadas pelo MRA e, conseqüentemente, a taxa

de metanol que cruza do anodo para o cátodo é maior proporcionado a despolarização do cátodo e menor potencial global na DMFC.

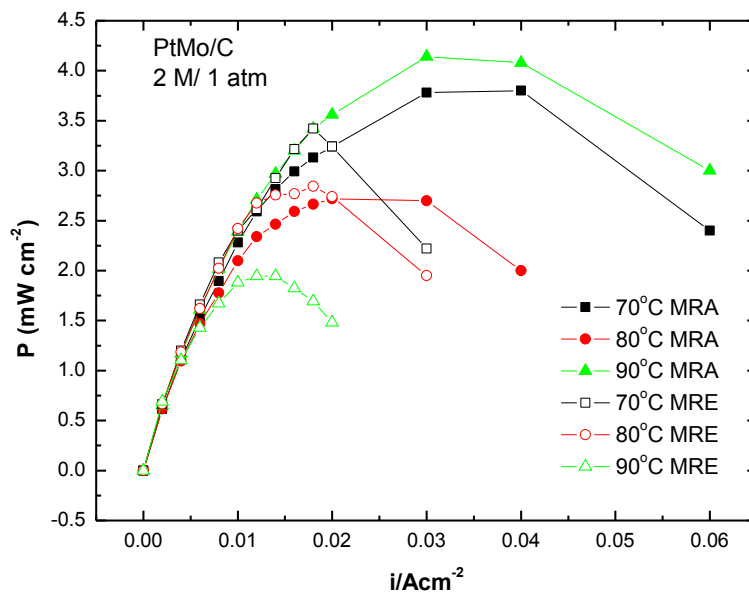


Fig. 12 – Curvas de densidade de potencia *versus* densidade de corrente para eletrocatalisadores PtMo/C, método MRA, e PtMo/C, método MRE para o ânodo e cátodo: Pt/C E-TEK, 1 atm. e diferentes temperaturas.

Passalacqua [79] ao realizar trabalhos sobre o efeito da estrutura da camada catalisadora encontrou que a metodologia de preparação desta camada tem influência sobre a área efetiva para as reações redox. Oliveira Neto et al [37] também realizou experimentos com eletrocatalisadores de PtMo/C (MAF) em meia-célula e encontrou resultados não satisfatórios em densidade de correntes de interesse comercial.

3.2.5 Eletrocatalisadores de PtRu/C e o desempenho da célula

O desempenho da célula unitária operando com eletrocatalisadores de PtRu, no ânodo, é superior aos eletrocatalisadores de PtMo/C (Fig. 8 a 12), como pode-se verificar na Figura 13. Estes resultados estão em consonância com a literatura [34-37,39,40] onde encontra-se que para a Reação de Oxidação de Metanol (ROM) eletrocatalisadores de PtRu/C são melhores. Fazendo uma comparação entre o desempenho eletroquímico dos eletrocatalisadores de PtRu/C e PtMo/C (Fig. 8 a 10), é possível verificar que o potencial do circuito aberto para PtRu é maior em aproximadamente 200 mV e 150 mV para as concentrações de 2 e 1 mol/L, respectivamente. Estes resultados indicam que quando Ru é empregado como segundo metal o eletrocatalisador possui maior atividade catalítica para oxidar o metanol e o cruzamento deste combustível do ânodo para o cátodo é menor resultando em melhor desempenho da célula unitária observado pelos maiores valores para o potencial do circuito aberto e densidades de corrente mais elevadas para todos os eletrocatalisadores de PtRu/C.

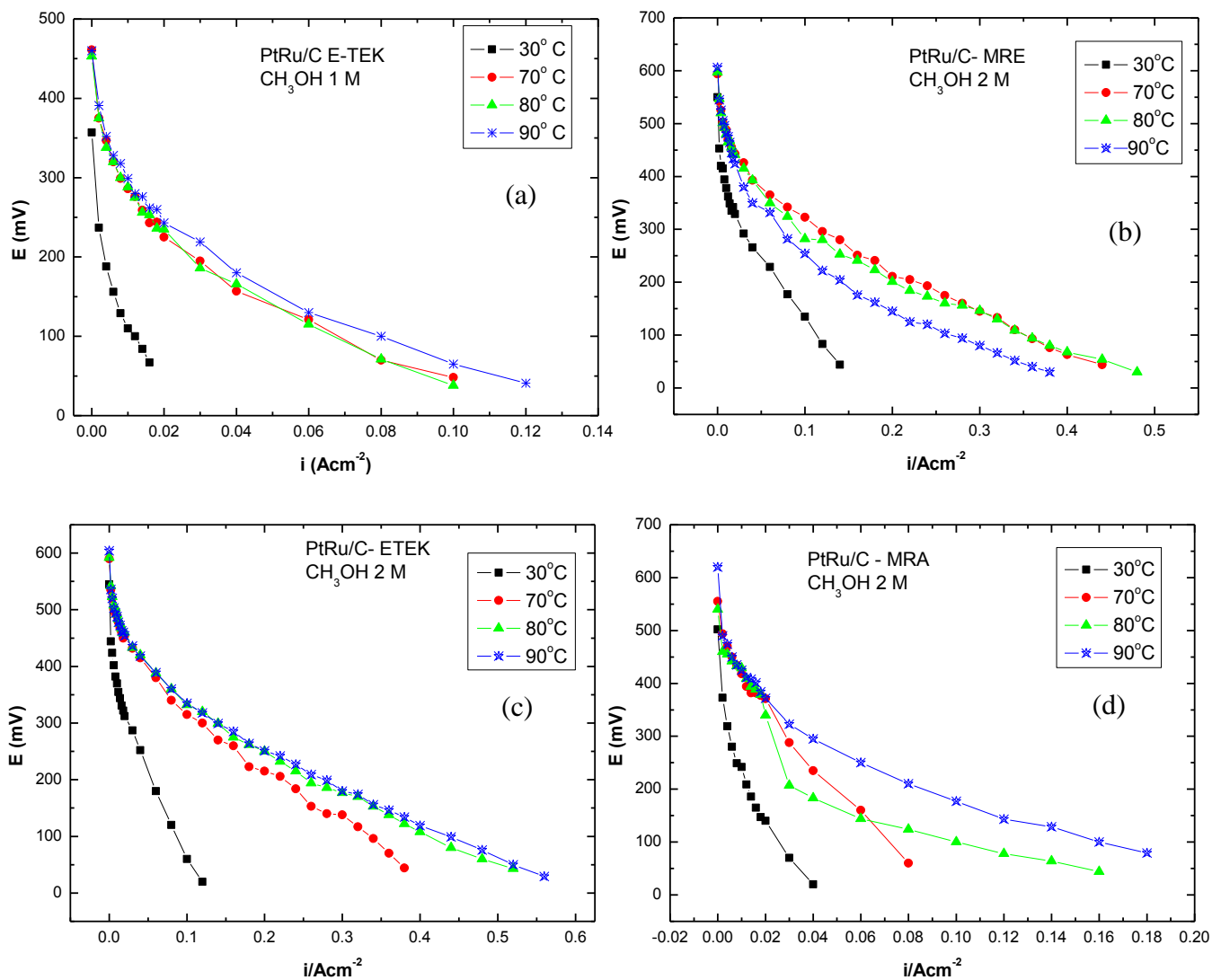


Fig. 13. Curvas de Polarização em diferentes temperaturas para eletrocatalisadores de PtRu/C, no anodo, e Pt/C E-TEK, no cátodo. (a) PtRu/C E-TEK 1mol/L;(b) PtRu/C MRE 2 mol/L; (c) PtRu/C E-TEK 2mol/L e (d) PtRu/C MRA 2mol/L.

Na Fig. 13a, verifica-se que na concentração de 1 mol/L o eletrocatalisador PtRu/C-E TEK tem potencial de circuito aberto menor que os potenciais para a concentração de 2 mol/L das Figuras 13b, 13c e 13d, mas se comparado com os potenciais de circuito aberto para os eletrocatalisadores de PtMo/C MRE, apresentados nas Figs. 8 e 9 nas concentrações de 1 M e 2 M, o mesmo ainda é maior. Neto et. al [49] também encontraram resultados semelhantes ao realizarem experimentos com catalisadores de PtMo em diversas composições atômicas e atribuíram o fato à existência de pequena quantidade de molibdênio, resultando num comportamento similar ao da platina pura.

As curvas de polarização mostradas na Fig. 13c para o eletrocatalisador de PtRu/C E-E TEK possuem os melhores resultados dentre os quatro eletrocatalisadores de PtRu/C analisados. Nesta figura também é possível observar similaridades no desempenho com o aumento da temperatura. Jung e Lee [48] encontraram resultados semelhantes usando membrana de Nafion 117 e concentração de metanol 2 mol/L e atribuíram estes resultados também ao efeito da redução da resistência ôhmica. Todas as curvas de polarização mostradas na Fig. 13, com exceção da Fig. 13d, mostram que o desempenho da célula unitária se eleva com o aumento da temperatura.

Na Fig. 14 pode-se observar as curvas de potência *versus* densidade de corrente para as células unitárias com eletrocatalisadores de PtRu/C comercial, MRA e MRE nas temperaturas de 70°C, 80 °C e 90 °C. As potências alcançadas por estes eletrocatalisadores são muito maiores que as apresentadas na Fig. 12 para os eletrocatalisadores de PtMo/C indicando a superioridade dessas ligas para atividade catalítica de oxidação do metanol.

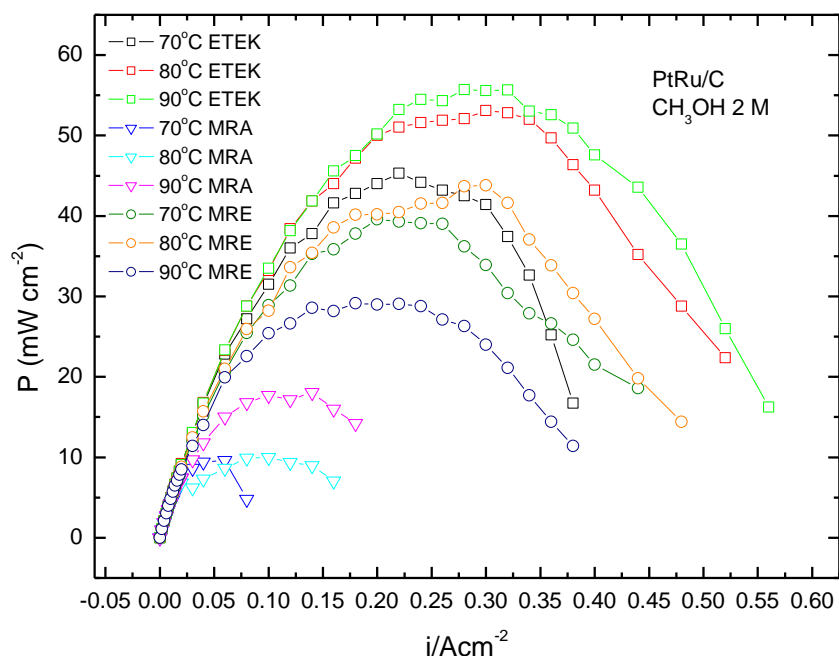


Fig. 14 - Curvas de Polarização (potência *versus* densidade de corrente) em diferentes temperaturas para eletrocatalisadores de PtRu/C, no ânodo, e Pt/C E-TEK, no cátodo.

Dentre os eletrocatalisadores empregados no ânodo, PtRu ETEK mostrou o melhor desempenho em todas as temperaturas, tendo potência máxima de 55 mWcm^2 a 90°C , que pode ser atribuído à oxidação das espécies intermediárias adsorvidas sobre os sítios de Pt, possibilitando a liberação destes sítios para adsorção de novas moléculas de metanol.

Na Figura 14 também são mostradas que as menores potências foram obtidas pelo eletrocatalisador PtRu preparado pelo método MRA, também mostrado pela Figura 13d, onde é visível as perdas por ativação e resistência ôhmica nas temperaturas de 30°C , 70°C e 80°C para a célula unitária em que o eletrocatalisador empregado foi PtRu/C – MRA, proporcionado pela

pouca atividade catalítica para reação de oxidação de metanol e maior crossover. Jung et. al [5] ao realizarem experimentos sobre a oxidação do metanol encontraram que quando água e metanol são transferidos ao cátodo por difusão através da membrana ocorre a oxidação eletroquímica do combustível neste compartimento impedindo a redução do oxigênio e quando os intermediários da oxidação, CO, estão presentes a área da superfície disponível à redução de O₂ é diminuída. Léger [19] também analisou aspectos mecanísticos da oxidação do metanol sobre eletrocatalisadores à base de Pt e confirmou que a presença de Ru como segundo metal aumenta a presença de espécies OH sobre a superfície do eletrodo.

3.3 DESEMPENHO DA CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE METANOL COM ELETRODOS MODIFICADOS NO CÁTODO

Os experimentos realizados na célula unitária empregando catalisadores de PtMo/C e PtRu/C, no ânodo, e Pt/C ETEK, no cátodo contribuíram para a escolha do catalisador com maior atividade catalítica para oxidação do metanol neste compartimento. Assim, as pesquisas realizadas para investigar o efeito crossover de metanol sobre a reação de redução do oxigênio empregaram no ânodo o catalisador de PtRu ETEK, 40% de metal sobre carbono, e solução de metanol na concentração 2M. No cátodo, as ligas binárias foram constituídas de Pt e os metais de transição Co e Ni (proporção atômica 3:1) preparadas pelo método do ácido fórmico [2,70] para

investigar o efeito do crossover sobre o comportamento do cátodo da DMFC e a reação de redução do oxigênio.

3.3.1 Desempenho da célula unitária de metanol direto com eletrodos de PtRu/C ETEK, no ânodo, e PtCo/C (MAF) no cátodo.

A Figura 15 apresenta o desempenho da célula unitária com o emprego de catalisadores de PtCo/C (E-TEK) e preparado pelo método do ácido fórmico (MAF). Na Figura 15a (PtCo – MAF) verifica-se um aumento no potencial do circuito aberto de aproximadamente 50 mV nas temperaturas de 70 °C, 80 °C e 90 °C em relação ao catalisador comercial (E-TEK). Este resultado indica que a utilização daquele eletrocatalisador modificado com Co contribui para elevação do potencial melhorando a performance eletroquímica em baixas correntes. Salgado [57] ao investigar eletrocatalisadores de PtCo/C encontrou atividade catalítica mais elevada para a RRO se comparada a Pt pura devido a baixa atividade do eletrocatalisador binário a oxidação do metanol no cátodo. Entretanto, é evidente que em correntes maiores os eletrocatalisadores de PtCo/C (MAF) apresentam menor tolerância ao metanol que cruzou do ânodo para o cátodo uma vez que as curvas de polarização mostram o menor desempenho. Quando a temperatura foi elevada para 90°C ocorreu a despolarização do cátodo devido a ocorrência de reações simultâneas de oxidação de metanol e redução de oxigênio face a maior influência do efeito crossover no cátodo.

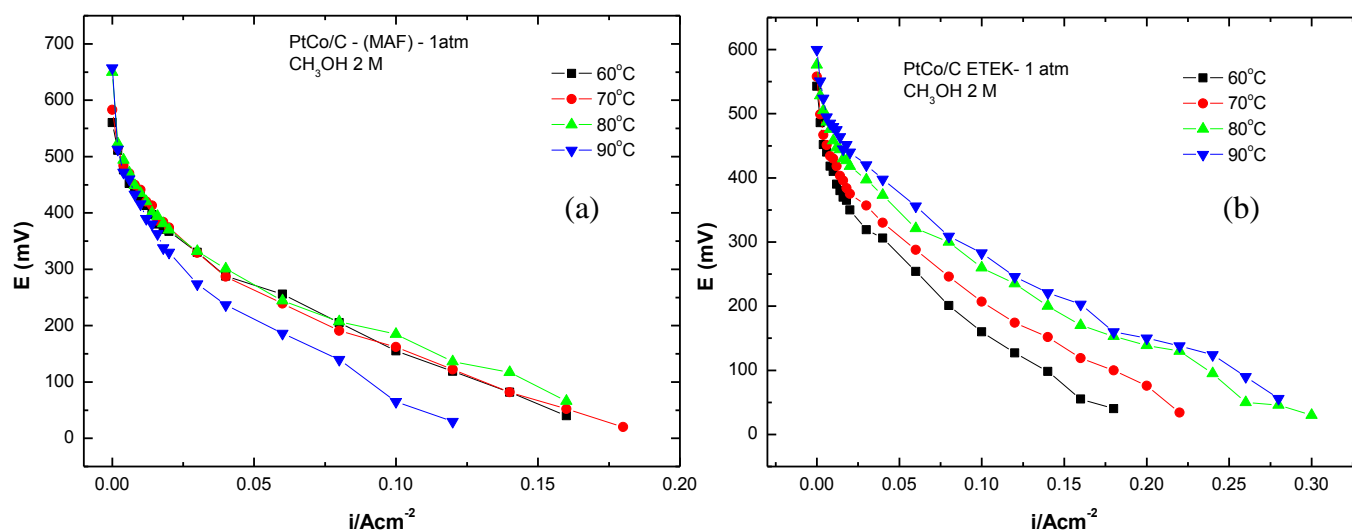


Fig. 15 - Curvas de Polarização (densidade de potência *versus* densidade de corrente) em diferentes temperaturas para eletrocatalisadores empregando PtRu/C ETEK, no ânodo, e no cátodo PtCo/C MAF- (a), PtCo E-TEK (b) sob 1 atm , respectivamente; concentração da solução de metanol 2mol/L.

O resultado do desempenho eletroquímico para o eletrocatalisador PtCo/C (E-TEK) operando na célula unitária de metanol direto sob pressão de 1 atm (Fig 15b) mostra que este apresentou menor potencial de circuito aberto em todas as temperaturas analisadas em relação ao catalisador PtCo/C (MAF), mas sua operação ocorreu numa maior extensão de densidade de corrente. Nesta figura, é possível verificar que as curvas de polarização para as temperaturas de 70°C e 80°C têm comportamento diferenciado desde as regiões de baixa densidade de corrente (região de ativação), porém há similaridade de desempenho entre as temperaturas de 80°C e 90°C. Também é possível observar que com o eletrocatalisador comercial o melhor comportamento foi para as temperaturas mais elevadas. Jiahua and Liu [7] ao realizar

experimentos sobre o efeito da temperatura de operação sobre performance e o crossover de metanol encontrou que o desempenho da célula e a taxa de crossover de metanol são diretamente proporcionais ao aumento da temperatura. Ou seja, com o aumento da temperatura há o favorecimento ao processo reacional, mas o aumento do crossover, favorecido também pela temperatura, faz com que a competição no cátodo entre oxigênio e metanol leve à diminuição no desempenho da célula.

Para a situação em que há um incremento da pressão (Figura 16) para 3 atm, onde os eletrocatalisadores PtCo/C MAF e PtCo/C ETEK foram empregados na célula unitária na concentração 2 mol/L o desempenho de ambos foi elevado em aproximadamente $0,2 \text{ Acm}^2$ para todas as temperaturas. Observa-se comportamentos similares para todas as temperaturas analisadas até a região de ativação e, a partir desse ponto é possível verificar que para o catalisador PtCo/C (MAF) um efeito resistivo é mais pronunciado, levando a uma maior queda no potencial na região entre 500 e 300mV.

As curvas de polarização para o eletrocatalisador PtCo/C ETEk sob pressão de 3 atm. (Fig. 16b) mostra que houve um aumento de aproximadamente $0,2 \text{ Acm}^{-2}$ para cada elevação de temperatura e que o melhor resultado foi a 90°C . O aumento da densidade de corrente com o aumento de temperatura é atribuído ao efeito da pressão e ao aumento da atividade catalítica da liga PtCo/C frente a RRO devido a existência de mais sítios catalíticos na superfície do catalisador para adsorção de oxigênio que pode ser devido a redução do crossover de metanol e/ou a presença de Co na liga que pode reduzir a adsorção de espécies OH sobre a Pt.

O efeito benéfico da pressão sobre o desempenho eletroquímico da célula unitária é atribuído à diminuição do crossover como uma consequência de menor arraste eletro-osmótico dentro da membrana e ativação da reação de redução face ao aumento da pressão do O_2 . Resultado similar foi obtido por Antolini et al [58] ao avaliarem o desempenho da célula a

combustível de metanol direto usando Pt/C, no ânodo, e PtCo/C, no cátodo, nas temperaturas de 70°C, 1 atm e 90°C, 3 atm. O efeito do conteúdo de Co na liga de Pt também foi investigado por Siracusano et al [80], onde se atribuiu maior tolerância a ROM quando um baixo conteúdo deste metal é utilizado. Eles também observaram que quando se utiliza quantidade mais elevada, há maior atividade catalítica para eletro-oxidação de metanol que cruza do ânodo para o cátodo.

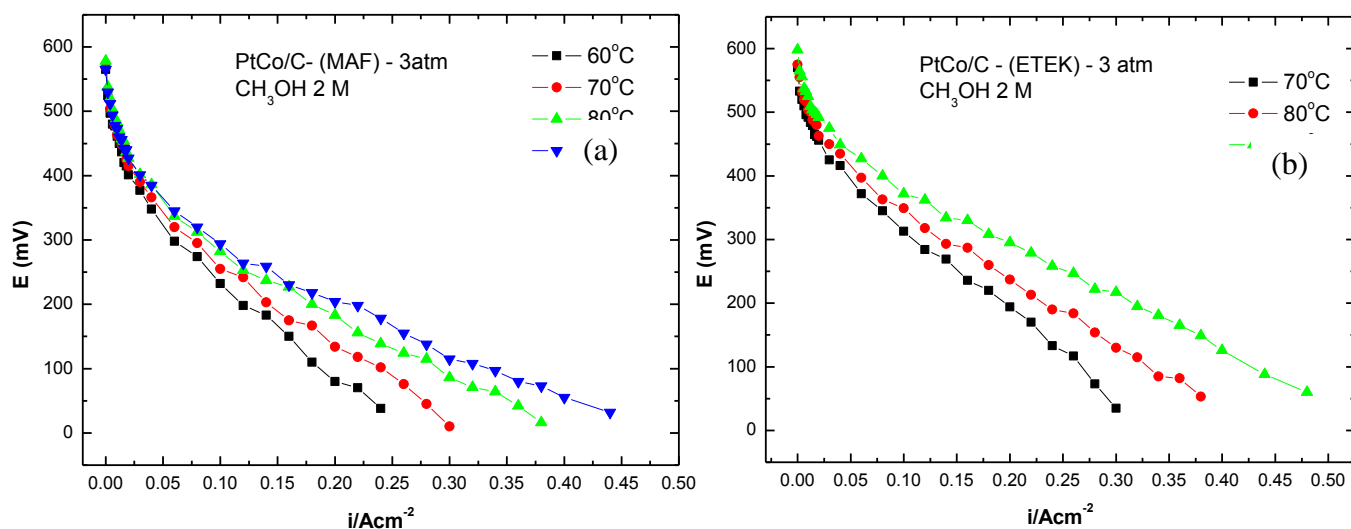


Fig. 16 - Curvas de Polarização (densidade de potência *versus* densidade de corrente) em diferentes temperaturas para eletrocatalisadores empregando PtRu/C ETEK, no ânodo, e no cátodo PtCo/C MAF- (a) e PtCo/C ETEK – 3 atm (b), pressão 3 atm. e concentração da solução de metanol 2mol/L.

Em termos de densidade de potência, observa-se na Figura 17a que dentre os experimentos realizados com eletrocatalisadores preparados pelo método do ácido fórmico na

proporção atômica 3:1, as melhores potências foram obtidas utilizando-se a pressão de 3 atm e que com a elevação da temperatura ocorria também um aumento no desempenho da célula. Neste caso, observa-se que a cada incremento de 10°C na temperatura houve um aumento de 5 mW na densidade de potência chegando-se a 30 mW, 35 mW e 41 mW nas temperaturas de 70°C, 80°C e 90°C, respectivamente.

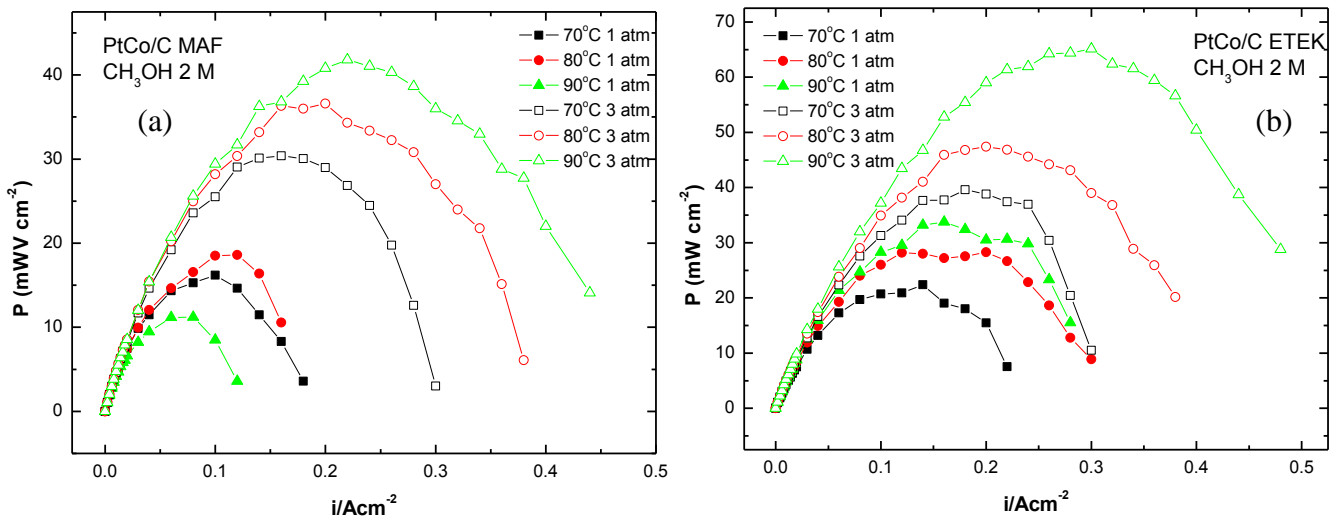


Fig. 17 - Curvas de Polarização (potência *versus* poder de densidade) em diferentes temperaturas para eletrocatalisadores empregando PtRu/C ETEK, no ânodo, e no cátodo PtCo/C MAF- (a), PtCo E-TEK (b) sob 1 atm e 3 atm de pressão, respectivamente e, concentração da solução de metanol 2mol/L.

Estes resultados são concordantes com as curvas de polarização (potencial *versus* densidade de corrente) analisadas anteriormente na Fig. 16, onde foi possível ver que na pressão de 3 atm o desempenho da célula de metanol foi melhor que na pressão de 1 atm.

Os resultados obtidos na DMFC empregando eletrocatalisadores de PtCo/C ETEK estão na Fig. 17b. Estes resultados mostram que o desempenho da célula unitária, sob pressão de 3 atm nas temperaturas de 70°C, operando com eletrocatalisadores comerciais de PtCo/C ETEK foram superiores aos preparados pelo método do ácido fórmico (MAF) nos testes realizados nas temperaturas de 80°C e 90°C. A potência máxima obtida a 90° C com estes catalisadores comerciais correspondeu a 65 mW, aproximadamente 30 mW a mais que a potência alcançada quando se operou com os eletrocatalisadores de PtCo/C (3:1, MAF). Isso pode ser atribuído às condições de operação do método, como controle de temperatura, pH, adição dos reagentes, etc. Além disso, não há na literatura clareza quanto à preparação dos catalisadores comerciais.

Entretanto, de forma geral observa-se que a modificação no eletrodo do cátodo com a introdução de cobalto como segundo metal contribuiu para melhorar o desempenho da célula unitária indicando maior atividade eletrocatalítica para redução de oxigênio e diminuição do efeito crossover de metanol, como pode ser observado nas Figuras 17a e 17b comparados a Figura 14. Resultados semelhantes foram obtidos por Antolini et. al [56] ao realizarem experimentos com diversas quantidades de Co nos eletrodos do cátodo, concluindo-se que quantidades menores diminuí a oxidação de metanol que cruza a membrana.

3.3.2 Desempenho da célula unitária de DMFC com eletrodos de PtRu/C ETEK, no anodo, e PtNi/C (MAF) no cátodo.

O desempenho da célula unitária de metanol direto também foi avaliado por curvas de polarização com a utilização de eletrodo modificado no catodo usando ligas de Pt tendo níquel como segundo metal. Estes resultados são apresentados nas Figuras 18 e 19.

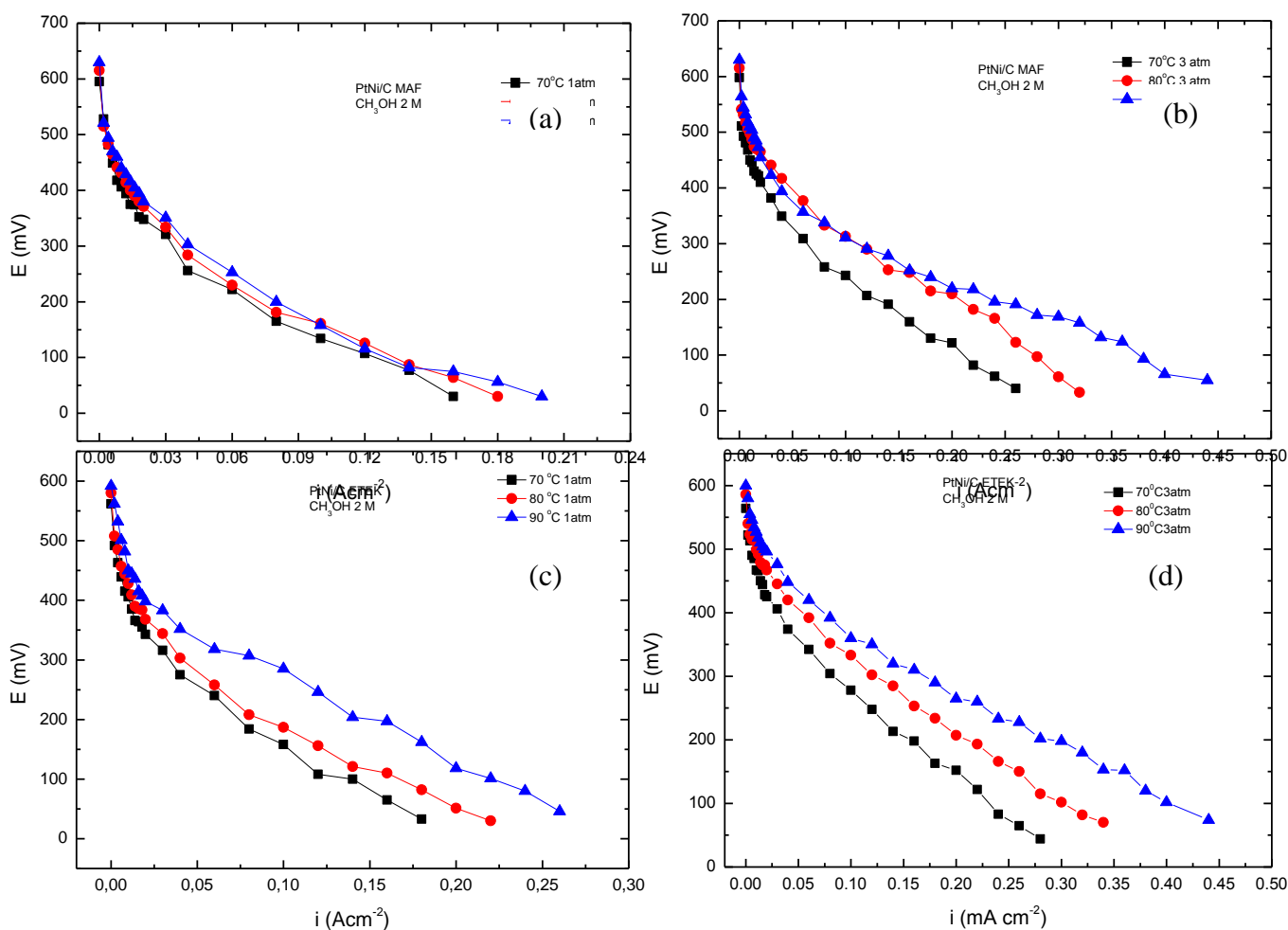


Fig. 18 - Curvas de Polarização (potencial *versus* densidade de corrente) em diferentes temperaturas para electrocatalisadores empregando PtRu/C ETEK, no ânodo, e no cátodo PtNi/C MAF-, sob 1 atm (a) e 3 atm (b) de pressão; PtNi E-TEEK - sob 1 atm (c) e 3 atm (d) de pressão; concentração da solução de metanol 2 mol/L.

Na fig. 18a verifica-se que as curvas de polarização obtidas pelos eletrocatalisadores de PtNi/C (MAF) sob pressão de 1 atm têm comportamentos similares em toda extensão de densidade de correntes mesmo com aumento da temperatura de operação da célula. Entretanto, pode-se observar claramente que o efeito do aumento da pressão no desempenho da célula proporciona maior estabilidade e leva a operação em densidades de corrente duas vezes maior que sob pressão atmosférica.

O efeito do aumento da pressão leva a uma diminuição do efeito de resistência ôhmica, sendo mais pronunciado para temperatura de 90 °C (Figura 18b). No entanto, além do efeito benéfico da pressão, a presença do Ni, como segundo metal deve proporcionar a formação de óxidos na presença de oxigênio, já que este metal de transição possui baixa atividade catalítica para oxidação do metanol no cátodo, mas favorece a redução do oxigênio, aumentando desempenho da célula. Antolini et. al. [23,71] ao realizar estudos fundamentais em H₂SO₄ utilizando eletrocatalisadores de Pt₇₀Ni₃₀/C também encontram que este catalisador apresenta menor atividade catalítica para oxidação de metanol do que eletrocatalisadores de Pt/C.

Em relação ao catalisador PtNi/Co – ETEK, pode-se observar seu desempenho frente a variação de pressão na Figura 18c e 18d para diferentes temperaturas. Em ambas as figuras a temperatura influencia o desempenho da célula, sendo que, independente da pressão utilizada, o incremento na temperatura favorece a oxidação do metanol. Entretanto, com o aumento da pressão do sistema o desempenho da célula é favorecido em todo intervalo de corrente, desde baixos valores de corrente, onde há favorecimento na região de ativação até valores maiores onde o transporte de massa é predominante. Ou seja, há uma combinação de fatores que podem ser atribuídos a melhorias nas propriedades de transporte de massa, resistência ôhmica da membrana, e cinética das reações no ânodo e no cátodo que ocorre com aumento da temperatura.

Na figura 19 é mostrado o comportamento da célula onde foi observado o melhor desempenho tanto para PtNi/C – MAF como PtNi/C – E-TEK a 3 atm de pressão variando a temperatura de 70 a 90 °C. Em ambos os casos observa-se similaridades no desempenho para as temperaturas de 80 e 90 °C, sendo que a forma parabólica da Fig 19b pode ser evidência de maior estabilidade do material

Entretanto, para a temperatura de 70 °C pode-se ver que PtNi/C – MAF tem desempenho superior ao catalisador comercial, significando que nesta temperatura a estabilidade do PtNi/C – MAF é maior que do PtNi/C E-TEK.

Consta na literatura [56] que a presença de Ni nas ligas de Pt reduzem a oxidação do metanol pelo efeito da composição e desordem da estrutura o que conduz a baixa atividade do catalisador binário a ROM e elevada atividade à RRO devido a mudança nos sítios ativos. Assim, observa-se que o efeito da temperatura a 70 °C é um efeito combinado, pois nesta temperatura há um menor crossover e a presença do Ni no cátodo aumenta a atividade catalítica para a RRO, mesmo na presença de metanol, sendo mais evidente para PtNi/C - MAF.

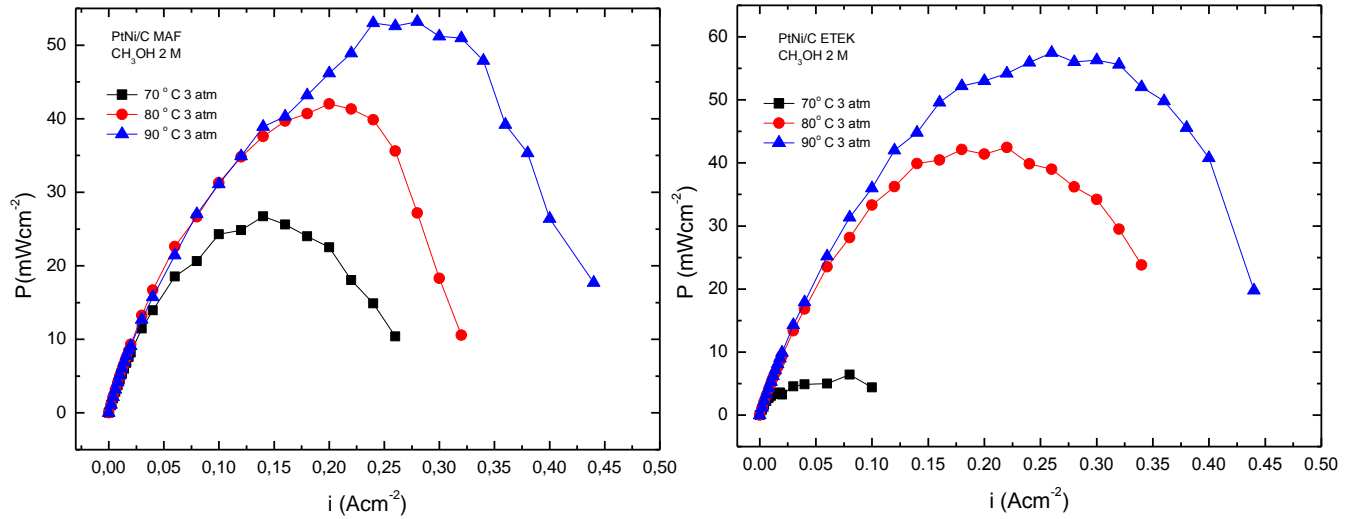


Fig. 19 - Curvas de Polarização (densidade de potência *versus* densidade de corrente) em diferentes temperaturas para eletrocatalisadores empregando PtRu/C, no ânodo, e no cátodo PtNi/C MAF- (a), sob 3 atm de pressão, e PtNi/C ETEK (b)- , concentração da solução de metanol 2mol/L.

4. CONCLUSÃO

A realização desta pesquisa mostrou que a Universidade Federal do Amazonas, através do Programa de Pós-Graduação em Química, têm condições de realizar pesquisas voltadas para as novas tecnologias de células a combustível e contribuir para o progresso da ciência em busca de soluções para a minimizar os problemas causados pela queima de combustíveis, apesar de seu laboratório de Combustível possuir apenas 5 anos em comparação aos grandes centros de pesquisa do sul e sudeste do Brasil.

Os catalisadores de PtMo/C para serem empregados no ânodo da célula a combustível de metanol direto têm melhores desempenho quando preparados pelo método de redução química por álcool usando como agente redutor álcool etílico. Este método proporciona melhor incorporação do segundo metal à platina. Os métodos de redução por ácido fórmico e etilenoglicol não apresentaram bons resultados, sendo que o método MAF mostrou-se insatisfatório à agregação do Mo à Pt. Dados que foram comprovados tanto pelo EDX quanto pelo DRX.

Os resultados dos testes eletroquímicos na célula unitária empregando no ânodo PtMo/C (MRA, MRE), PtRu/ETEK e no cátodo eletrocatalisadores de Pt/C ETEK 40% confirmaram que o Ru é ainda o metal mais eficiente para incorporar a Pt e aumentar a atividade catalítica para a oxidação do metanol. Os melhores desempenhos eletroquímicos foram obtidos quando a célula unitária utilizava no ânodo PtRu/C comercial chegando a apresentar comportamento elétrico dez vezes superior aos resultados alcançados pelo eletrocatalisador de PtMo/C. Com base nesses resultados, o eletrocatalisador empregado no ânodo para analisar o efeito crossover de metanol e a reação de redução do oxigênio foi o PtRu/C ETEK.

No cátodo os experimentos realizados na célula unitária utilizaram eletrocatalisadores de PtCo/C e PtNi/C, na proporção atômica 3:1. Estes eletrocatalisadores foram preparados pelo método do ácido fórmico tradicional.

O desempenho eletroquímico da célula unitária que operou com eletrocatalisadores, PtRu/C ETEK, no ânodo, e PtCo/C (MAF), no cátodo, foram melhores que os obtidos quando o eletrocatalisador catódico eram PtNi/C MAF. Sendo o Co um metal de transição com propriedades eletrocatalíticas para redução do oxigênio superiores as do Ni.

Os eletrocatalisadores PtCo/C MAF e PtCo/C ETEK apresentaram comportamento elétrico similares quanto analisadas as curvas de polarização potencial *versus* densidade de corrente, e pequena diferença nas curvas de densidade de potência *versus* densidade de corrente. Os desempenhos eletroquímicos foram melhores quando a pressão no cátodo, Oxigênio, foi de 3 atm para todos os experimentos realizados no decorrer deste trabalho. O mesmo foi verificado com relação à temperatura e à concentração, ou seja, a performance elétrica da célula unitária de metanol direto é diretamente proporcional ao aumento de temperatura e concentração, sendo que a melhor concentração de metanol é 2 M.

Os eletrocatalisadores PtNi/C MAF e PtNi/C ETEK apresentaram curvas de polarização potencial *versus* densidade de corrente similares tanto sob pressão de 1 atm quanto 3 atm. Porém, suas curvas de densidade de potência *versus* densidade de corrente apresentaram diferenças em até 15 mWcm^{-2} , sendo que as potências mais elevadas foram atribuídas ao eletrocatalisador de PtNi/C sinterizado pelo método do ácido fórmico.

Assim, podemos concluir que o efeito crossover de metanol em células a combustível de metanol pode ser minimizado com o uso de eletrocatalisadores catódicos que possua tolerância a oxidação do metanol e elevada atividade catalítica à redução do oxigênio. Além

disso, o método de preparação do eletrocatalisador também influencia na obtenção de melhor área para reação superficial.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] KORDESCH, K.; SIMADER, Gunter. Fuel Cells and their Applications; Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH, 1996.
- [2] SPINACÉ. Estevam V.; et al. Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta Área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons. *Quim. Nova*, Vol. 27, No. 4 (2004) 648-654.
- [3] SANG Hern Seo, CHANG Sik Lee. Effect of Operating Parameters on the Direct Methanol Fuel Cell Using Air or Oxygen As an Oxidant Gas, *Energy & Fuels* (2008), 22, 1212–1219.
- [4] WASMUS, S., KUYER, A. Methanol oxidation and direct methanol fuel cells: a selective review. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 461 (1999) 14–31.
- [5] INHWA J., et. Al. Electro-oxidation of methanol diffused through proton exchange membrane on Pt surface: crossover rate of methanol. *Electrochimica Acta* 50 (2004) 607–610.
- [6] KAMARUDIN, S.K. et al. Overview on the challenges and developments of micro-direct methanol fuel cells (DMFC) *Journal of Power Sources* 163 (2007) 743–754.
- [7] JIAHUA Han; HONGTAN Liu. Real time measurements of methanol crossover in a DMFC. *Journal of Power Sources* 164 (2007) 166–173.
- [8] CRUICKSHANK, John; SCOTT, Keith. The degree and effect of methanol crossover in the direct Methanol fuel cell. *Journal of Power Sources* 70 (1998) 40-47.
- [9] OEDEGAARD, Anders. Characterisation of direct methanol fuel cells under near-ambient conditions; *Journal of Power Sources* 157 (2006) 244–252.
- [10] NARAYANAN, S.R.; et. Al. Proton Conducting Membrane Fuel Cells I, PV95-23, The Electrochemical Society Proceedings Series, *Pennington*, NJ, 1995, p. 261.
- [11] DU, C.Y.; ZHAO, T.S.; YANG, W.W. Effect of methanol crossover on the cathode behavior of a DMFC: A half-cell investigation. *Electrochimica Acta* 52 (2007) 5266–5271.

- [12] JONG, Gil Oh; CHANG, Ha Lee; HANSUNG, Kim. Surface modified Pt/C as a methanol tolerant oxygen reduction catalyst for direct methanol fuel cells. *Electrochemistry Communications* 9 (2007) 2629–2632.
- [13] HEINZEL, A; BARRAGÁN, V.M. A review of the state-of-the-art of the methanol crossover in direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources* 84 (1999) 70–74.
- [14] LU, G.Q.; WANG, C.Y. Electrochemical and flow characterization of a direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources* 134 (2004) 33–40.
- [15] JUNG, E.H. et al. Methanol crossover through PtRu/Nafion composite membrane for a direct methanol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 903 – 907.
- [16] COSTA, Rodolfo Antonio, Modelagem Computacional e análise do comportamento de células a combustível de membrana polimérica em regime estático e dinâmico de carga. 2005, 119 f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais.
- [17] PAN, Y.H. Advanced air-breathing direct methanol fuel cells for portable applications. *Journal of Power Sources* 161 (2006) 282–289.
- [18] WOLF, Vielstich. Electrochemical Energy Conversion – Methanol Fuel Cell as Example, *Journal Brazilian Chemical Society*. Vol. 14, No. 4, (2003) 503-509.
- [19] LÉGER, J. M. Mechanist aspects of methanol oxidation on platinum-based electrocatalysts. *Journal of Applied Electrochemistry* 31 (2001) 767-771.
- [20] DOHLE, H; DIVISEK, J; JUNG, R. Process engineering of the direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources* 86 (2000) 469–477.
- [21] SIOK, Wei Tay, et al. Composite Nafion® membrane embedded with hybrid nanofillers for promoting direct methanol fuel cell performance. *Journal of Membrane Science* 321 (2008) 139–145.
- [22] REEVE, R.W; CHRISTENSEN, P.A; DICKINSON, A.J; HAMNETT, A; SCOTT, K. Methanol-tolerant oxygen reduction catalysts based on transition metal sulfides and their application to the study of methanol permeation *Electrochimica Acta* 45 (2000) 4237–4250.

- [23] ANTOLINI, Ermete; SALGADO, José R.C. GONZALEZ, Ernesto R. Oxygen reduction on a Pt₇₀Ni₃₀/C electrocatalyst prepared by the borohydride method in H₂SO₄/CH₃OH solutions. *Journal of Power Sources* 155 (2006) 161–166.
- [24] BLUM, A.; DUVDEVANI, T.; PHILOSOPH, M; RUDOY, N; PELED, E. Water-neutral micro direct-methanol fuel cell (DMFC) for portable applications. *Journal of Power Sources* 117 (2003) 22–25.
- [25] WU, Zhimou; SUN, Gongquan; JIN, Wei; HOU, Hongying; WANG, Suli. A model for methanol transport through Nafion® membrane in diffusion cell. *Journal of Membrane Science* 325 (2008) 376–382.
- [26] LAMY, C. et al . Recents Advances in the development of direct alcohol fuel cell (DAFC); *Journal of Power Sources* 105 (2002) 283-296.
- [27] ANTOLINI, E; GIORGI, L; POZIO, A; PASSALACQUA, E. Influence of Nafion loading in the catalyst layer of gas-diffusion electrodes for PEFC. *Journal of Power Sources* 77 (1999) 136–142.
- [28] ANTOLINI, E; LOPES, T; GONZALEZ, E.R. An overview of platinum-based catalysts as methanol-resistant oxygen reduction materials for direct methanol fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds* 461 (2008) 253–262.
- [29] YONG, H. C. et al. The improved methanol tolerance using Pt/C in cathode of direct methanol fuel cell. *Electrochimica Acta* 53 (2008) 5909–5912.
- [30] DOHLE, H; MERGEL, J; GHOSH, P.C. DMFC at low air flow operation: Study of parasitic hydrogen generation; *Electrochimica Acta* 52 (2007) 6060–6067.
- [31] SUNDMACHER, K; SCHULTZ, T; ZHOU, S; SCOTT, K; GINKEL, M; GILLES, E.D. Dynamics of the direct methanol fuel cell (DMFC): experiments and model-based analysis; *Chemical Engineering Science* 56 (2001) 333-341.
- [32] HOGARTH, M. P; RALPH, T. R.. Catalysis for Low Temperature Fuel Cells. PART III: challenges for the direct methanol fuel cell. *Platinum Metals Rev.*, 2002, 46 (4) 146-164.
- [33] SCOTT, K; TAAMA, W.M; ARGYROPOULOS, P; SUNDMACHER, K. The impact of mass transport and methanol crossover on the direct Methanol fuel cell. *Journal of Power Sources* 83 (1999) 204–216.

- [34] IWASITA, T. Electrocatalysis of methanol oxidation, *Electrochimica Acta* 47 (2002) 3663-3674.
- [35] HAMNETT, A. Mechanism and electrocatalysis in the direct methanol fuel cell. *Catalysis Today* 38 (1997) 445-457.
- [36] LEMOS, S. G. Electrocatalysis of methanol, ethanol and formic acid using a Ru/Pt metallic bilayer. *Journal of Power Source* (2006).
- [37] NETO, A. Oliveira; LINARDI, M; GONZALEZ, E. R. Oxidação eletroquímica do metanol sobre partículas de PtRu e PtMo suportadas em carbono de alta área superficial. *Eclética Química*; Vol. 28, N° 002 (2003) 55-62.
- [38] PRABHURAM, J; ZHAO, T.S; YANG, H. Methanol adsorbates on the DMFC cathode and their effect on the cell performance. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 578 (2005) 105–112.
- [39] CAO, Chundi; HOHN, Keith L. Study of reaction intermediates of methanol decomposition and catalytic partial oxidation on Pt/Al₂O₃. *Applied Catalysis A: General* 354 (2009) 26–32 .
- [40] LIU, Peng; YIN, Ge-Ping; DU, Chun-Yu. Composite anode catalyst layer for direct methanol fuel cell. *Electrochemistry Communications* 10 (2008) 1471–1473.
- [41] PAGE, T.; JOHNSON, R.; HORMES, J.; NODING, S.; RAMBABU, B. A study of methanol electro-oxidation reactions in carbon membrane electrodes and structural properties of Pt alloy electro-catalysts by EXAFS. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 485 (2000) 34–41.
- [42] DIMITROVA, P; FRIEDRICH, K.A; STIMMING, U; VOGT, B. Modified Nafion®-based membranes for use in direct methanol fuel cells; *Solid State Ionics* 150 (2002) 115–122.
- [43] HOU, H; SUN, G; WU, Z; JIN, W; XIN, Qin. Zirconium phosphate/Nafion115 composite membrane for high-concentration DMFC; *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 3402 – 3409.
- [44] BASURA, Vesna I; BEATTIE, Paul D; HOLDCROFT, Steven. Solid-state electrochemical oxygen reduction at Pt /Nafion® 117 and Pt/BAM3G™ 407 interfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 458 (1998) 1–5

- [45] PAGANIN, V. A; SITTA, E; IWASITA T; VIELSTICH, W. Methanol crossover effect on the cathode potential of a direct PEM fuel cell; *Journal of Applied Electrochemistry* 35 (2005)1239–1243.
- [46] KULIKOVSKY, A.A. Direct methanol–hydrogen fuel cell: The mechanism of functioning. *Electrochemistry Communications* 10 (2008) 1415–1418.
- [47] GASTEIGER, H. A. et al. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. *Applied Catalysis B: Environmental* 56 (2005) 9–35.
- [48] KJEANG, E. et al. A parametric study of methanol crossover in a flowing electrolyte-direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources* 153 (2006) 89–99.
- [49] YANG, H.; ZHAO, T.S. Effect of anode flow field design on the performance of liquid feed direct methanol fuel cells. *Electrochimica Acta* 50 (2005) 3243–3252.
- [50] SILVA, V.S. et al. Proton electrolyte membrane properties and direct methanol fuel cell performance *Journal Power Sources* 140 (2005) 41–49
- [51] LIU, F; WANG, Chao-Yang. Water and methanol crossover in direct methanol fuel Cells - Effect of anode diffusion media. *Electrochimica Acta* 53 (2008) 5517–5522.
- [52] KUNDU, P.P; et a. Formation and evaluation of semi-IPN of nafion 117 membrane for direct methanol fuel cell ,1. Crosslinked sulfonated polystyrene in the pores of nafion 117. *Journal of Power Sources* 171 (2007) 86–91.
- [53] ELEZOVIC, N.R; et al. Synthesis and characterization of MoO_x-Pt/C and TiO_x-Pt/C nano-catalysts for oxygen reduction. *Electrochimica Acta* 54 (2009) 2404–2409.
- [54] RALPH, R; HOGARTH, M. P. Catalysis for Low Temperature Fuel Cells. PART I: THE CATHODE CHALLENGES. *Platinum Metals Rev.* 46 (2002) 3–14.
- [55] XIONG, L; MANTHIRAM, A. Synthesis and characterization of methanol tolerant Pt/TiO_x/C nanocomposites for oxygen reduction in direct methanol fuel Cells. *Electrochimica Acta* 49 (2004) 4163–4170.

- [56] ANTOLINI, Ermete; LOPES, T.; GONZALEZ, E. R. An overview of platinum-based catalysts as methanol-resistant oxygen reduction materials for direct methanol fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds* 461 (2008) 253–262
- [57] SALGADO, J. R. C; ANTOLINI, Ermete; GONZALEZ, E. R. Carbon supported Pt–Co alloys as methanol-resistant oxygen-reduction electrocatalysts for direct methanol fuel cells; *Applied Catalysis B: Environmental* 57 (2005) 283–290.
- [58] ANTOLINI, E; SALGADO, J.R.C; GONZALEZ, E.R.; Carbon supported Pt₇₅M₂₅ (M = Co, Ni) alloys as anode and cathode electrocatalysts for direct methanol fuel cells *Journal of Electroanalytical Chemistry* 580 (2005) 145–154.
- [59] TICIANELLI, Edson Antonio. Eletroquímica:Princípios e aplicações, São Paulo: *Editora da Universidade de São Paulo*, 1998. – (Acadêmica;17)
- [60] SILVA, V.S. et al. Characterization and application of composite membranes in DMFC. *Catalysis Today* 104 (2005) 205–212.
- [61] WAINRIGHT JS, WANG JT, Weng D, Savienll RF, Litt M. Acid-doped polybenzimidazoles: a new polymer electrolyte. *Journal Electrochemical Soc.* 1995;142:L121–3.
- [62] PU C, Huang W, Ley KL, Smotkin ES. A methanol impermeable conducting composite electrolyte system. *Journal Electrochem Soc.* (1995)142:119–20.
- [63] Xuguang Li, I-Ming Hsing. Electrochemical and physicochemical characterizations of methanol-tolerant platinum-macrocycle cocatalyst for oxygen reduction. *Electrochimica Acta* 52 (2007) 5462–5469.
- [64] THOMAS. S. et al. Direct methanol fuel cells: progress in cell performance and cathode research. *Electrochimica Acta* 47 (2002) 3741- 3748.
- [65] YANG, Hu, Methanol tolerant oxygen reduction on carbon-supported Pt–Ni alloy nanoparticles. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 576 (2005) 305–313.
- [66] PINHEIRO, A.L. N. et.al. Electrocatalysis on noble and noble metal alloys dispersed on high surface area carbon. *Journal of New Material for Electrochemical Systems*, v.6 (2003) 1-8.

[67] CRUICKSHANK, J. SCOTT, K. The degree and effect of methanol crossover in the direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources* 70 (1998) 40-47.

[68] WANG, X. HSING, M. Surfactant stabilized Pt and Pt alloy electrocatalyst for polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta* 47 (2002) 2981-2987.

[69] OLIVEIRA NETO, A. et. al. Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C, PtSn/C and PtSnRu/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process. *Journal of Power Sources* 166 (2007) 87-91.

[70] SANTOS, L; COLMATI, F; GONZALEZ, E.R. Preparation and characterization of supported Pt-Ru catalysts with a high Ru content. *Journal of Power Sources* 159 (2006) 869-877.

[71] ANTOLINI, E.; SALGADO, J.R.C; GONZALEZ, E.R. The methanol oxidation reaction on platinum alloys with the first row transition metals The case of Pt-Co and -Ni alloy electrocatalysts for DMFCs: A short review. *Applied Catalysis B: Environmental* 63 (2006) 137-149.

[72] PASSOS, R.R. Pesquisa e Desenvolvimento de cátodos de células a combustível de eletrólito polimérico. 2005. 33-34 f. Tese (Doutorado em Química). *Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Carlos.*

[73] PEREIRA, L. G. S. Estudos da oxidação de hidrogênio na presença de CO em eletrodos de difusão de gás contendo filtros de metais particulados dispersos em carbono. 2005. 47 f. Dissertação (Mestrado em Ciências). *Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Carlos.*

[74] WEST, A. R. *Solid State Chemistry and its Applications*. Chichester. John Wiley, (1984) 732 p.

[75] LIANG, Ying et. al. Characterization of composite carbon supported PtRu catalyst and its catalytic performance for methanol oxidation. *Journal of Alloys and Compounds* 465 (2008) 296-304.

[76] WANG, Xiaogang. et al. PtCeOx/C as a novel methanol-tolerant electrocatalyst of oxygen reduction for direct methanol fuel cells. *Journal Solid State Electrochem* (2009) 13:1449-1453.

[77] HIKITA, S.; YAMANE, K.; NAKAJIMA, Y. Measurement of methanol crossover in direct methanol fuel cell. *JSAE Review* 22 (2001) 151-156

[78] CASALEGNO, A.; GRASSINI, P.; MARCHESI, R. Experimental analysis of methanol cross-over in a direct methanol fuel cell. *Applied Thermal Engineering* 27 (2007) 748–754.

[79] PASSALACQUA, E. et AL. Nafion content in the catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells: effects on structure and performance. *Electrochimica Acta* 46 (2001) 799-805.

[80] SIRACUSANO, S. et. al. Investigation of carbon-supported Pt and PtCo catalysts for oxygen reduction in direct methanol fuel cells. *Electrochimica Acta* 54 (2009) 4844–4850.