



M 2020

U. PORTO
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

DESENVOLVIMENTO DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL COM ALIMENTAÇÃO PASSIVA DE ETANOL PARA APLICAÇÕES PORTÁTEIS

VICENTE DE OLIVEIRA LUCAS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Agradecimentos

No final do mestrado e da dissertação é importante agradecer a todos os que contribuíram para que esta meta tenha sido alcançada.

Em primeiro lugar, um agradecimento à Doutora Vânia Oliveira, à Doutora Alexandra Pinto e à Doutora Salomé Soares e pela oportunidade de realizar esta dissertação e por toda a orientação e disponibilidade. À Catarina Moreira pelo apoio e orientação na parte prática, nomeadamente no manuseamento da célula de combustível e nos métodos de análise dos resultados.

A todos os meus amigos e colegas que me acompanharam ao longo do mestrado por toda a disponibilidade demonstrada e apoio prestado.

Por fim, à minha família e à minha namorada, um especial obrigado.

Este trabalho foi suportado financeiramente por: Projeto PTDC/NewPortCell-POCI-01-0145-FEDER-032116 - financiado por fundos FEDER através de COMPETE2020 - Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) e por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC). POCI (FEDER) também suportou este trabalho via CEFT, projeto UID/EMS/00532/2019.

Este trabalho foi suportado por: Financiamento Base - UIDB/50020/2020 do Laboratório Associado LSRE-LCM - financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC).



Resumo

O crescimento e desenvolvimento da população mundial tem-se traduzido numa procura energética cada vez maior, criando impactos ambientais e sociais extremamente negativos. Deste modo, surge a necessidade de investigar alternativas de produção de energia elétrica eficientes, com um impacto ambiental mínimo e um custo reduzido. As células de combustível apresentam-se como uma alternativa promissora, podendo ter diversas aplicações. Esta dissertação foca-se nas células de combustível de etanol direto com alimentação passiva (pDEFC, do inglês *passive direct ethanol fuel cell*), que se revelam bastante promissoras para aplicações portáteis.

O principal objetivo desta dissertação é otimizar o desempenho de uma pDEFC através do estudo do efeito de diferentes parâmetros no seu desempenho. Foram avaliados os efeitos de parâmetros como a prensagem do conjunto membrana-elérodos (MEA, do inglês *membrane electrode assembly*), a carga de catalisador no ânodo e no cátodo, o método de deposição de catalisador, a fração mássica de metal no cátodo e a concentração de etanol. Foi também comparado o desempenho de catalisadores desenvolvidos neste trabalho com o de catalisadores comerciais.

O desempenho das configurações da célula estudadas foi avaliado através da realização de ensaios de polarização e de espectroscopia de impedância eletroquímica. Os resultados obtidos nestes ensaios foram apresentados sob a forma de curvas de polarização, curvas de potência específica e diagramas de Nyquist.

Os estudos realizados permitiram concluir que a operação com cargas e frações mássicas de metal no cátodo mais reduzidas melhora o desempenho das pDEFC. É possível que a operação das pDEFC nestas condições suavize as consequências negativas do atravessamento de etanol do ânodo para o cátodo. Isto permite a operação com concentrações de etanol mais elevadas, o que em conjugação com cargas de catalisador no ânodo mais elevadas atenua os impactos negativos da reação incompleta de oxidação do etanol, resultando num melhor desempenho da célula.

A potência específica máxima obtida foi de $2,73 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, para uma concentração de etanol de 3 M, com um ânodo com $4,0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ de 40 % PtSn/C (3:1) e um cátodo com $0,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ de 20 % Pt/C, ambos preparados pelo método de deposição com aerógrafo. No ânodo usou-se um catalisador comercial e no cátodo o catalisador preparado. A célula foi montada sem prensar a quente a MEA.

Palavras Chave: Célula de Combustível de Etanol Direto com Alimentação Passiva, Aplicações Portáteis, Otimização, Catalisadores, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

Abstract

The growth and development of the world population have resulted in an increasing energy demand, creating extremely negative environmental and social impacts. Thus, there is a need to seek alternatives to produce efficient, with minimal environmental impact and cheap electric energy. Fuel cells are a promising alternative and can be used in several applications. This dissertation focuses on direct ethanol fuel cells with passive feed (pDEFC), which are very promising for portable applications.

The main objective of this work is to optimize the performance of a pDEFC through the study of the effects of different parameters on its performance. The effects of parameters such as pressing of the membrane electrode assembly (MEA), catalyst load at the anode and cathode, catalyst deposition method, metal mass fraction at the cathode and ethanol concentration were evaluated. The performance of prepared catalysts was also compared to that of commercial catalysts.

The performance of the studied cell configurations was evaluated by performing polarization and electrochemical impedance spectroscopy tests. The results obtained in these tests were presented in the form of polarization curves, power density curves and Nyquist plots.

The studies carried out made it possible to conclude that the operation with lower metal loads and mass fractions at the cathode improves the performance of pDEFCs. It is possible that the operation of pDEFCs in these conditions mitigates the negative consequences of ethanol crossover from the anode to the cathode. This allows operation with higher concentrations of ethanol, which in conjunction with higher catalyst loads at the anode reduces the negative impact of the incomplete ethanol oxidation reaction, resulting in better cell performance.

The maximum power density obtained was $2.73 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, for an ethanol concentration of 3 M, with an anode with $4.0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ of 40 % PtSn/C (3:1) and a cathode with $0.5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ of 20 % Pt/C, both prepared by the airbrush deposition method. A commercial catalyst and the prepared catalyst were used in the anode and the cathode, respectively. The cell was assembled without hot pressing the MEA.

Keywords: Passive Direct Ethanol Fuel Cell, Portable Applications, Optimization, Catalysts, Electrochemical Impedance Spectroscopy.

Declaração

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

(Vicente de Oliveira Lucas)

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Contributos do autor para o Trabalho	2
1.3	Organização da Tese	2
2	Contexto e Estado da Arte	3
2.1	Células de Combustível	3
2.1.1	Princípio de Funcionamento.....	3
2.1.2	Contextualização Histórica e Evolução	5
2.1.3	Tipos de Células de Combustível	6
2.2	Células de Combustível de Etanol Direto	9
2.2.1	Célula de Combustível de Etanol Direto com Alimentação Passiva	9
2.2.2	Fundamentos	10
2.2.3	Estado da arte das DEFC	18
2.2.4	Vantagens e Desvantagens.....	21
2.2.5	Aplicações.....	22
3	Materiais e Métodos	23
3.1	Estrutura da pDEFC estudada.....	23
3.1.1	Conjunto Membrana-Eléttodos.....	23
3.1.2	Placas Coletoras de Corrente	24
3.1.3	Placas Isolantes	24
3.1.4	Placas de Fecho	25
3.2	Estrutura e Composição da Estação Experimental.....	25
3.3	Procedimento Experimental	26
3.3.1	Preparação de Membranas de Permuta Protónica.....	26
3.3.2	Preparação de Catalisadores	26
3.3.3	Preparação dos Eléttodos.....	26
3.3.4	Realização de um Ensaio de Polarização	27
3.3.5	Realização de um Ensaio de Impedância	28

4	Resultados e Discussão.....	29
4.1	Ensaio de EIS.....	29
4.2	Efeito da Prensagem da MEA.....	31
4.3	Efeito da Carga de Catalisador no Cátodo	33
4.4	Efeito do Método de Deposição de Catalisador no Cátodo	36
4.5	Efeito da Preparação de Catalisadores.....	38
4.5.1	20 % de Platina suportada em Vulcan XC 72	38
4.5.2	60 % de Platina suportada em Vulcan XC 72	40
4.6	Efeito da Fração Mássica de Metal no Cátodo	41
4.7	Efeito da Carga de Catalisador no Ânodo.....	43
4.8	Efeito da Concentração de Etanol	45
5	Conclusões	48
6	Avaliação do Trabalho Realizado	50
6.1	Objetivos Realizados	50
6.2	Apreciação Final	50
7	Referências	51
	Apêndice A - Características da Célula Estudada e dos Eléttodos.....	53
	Apêndice B - Diagramas de Nyquist e Resistências	55
	Apêndice C - Comparação dos Diagramas de Nyquist	83
	Apêndice D - Curvas de Polarização e de Potência para o Estudo da Carga de Catalisador no Ânodo	90

Lista de Figuras

<i>Figura 2.1 - Representação esquemática de uma célula de combustível [1].</i>	3
<i>Figura 2.2 - Comparação da curva de polarização de uma célula de combustível real com uma célula de combustível ideal [1].</i>	4
<i>Figura 2.3 - Representação esquemática do princípio de funcionamento de uma DEFC [14].</i>	11
<i>Figura 2.4 - Representação da estrutura de uma pDEFC [12].</i>	12
<i>Figura 3.1 - pDEFC utilizada nos testes experimentais.</i>	23
<i>Figura 3.2 - Exemplo de uma MEA utilizada.</i>	24
<i>Figura 3.3 - Placas coletoras de corrente utilizadas na célula.</i>	24
<i>Figura 3.4 - Placa isolante de borracha utilizada na célula.</i>	25
<i>Figura 3.5 - Placas de fecho utilizadas na célula.</i>	25
<i>Figura 4.1 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC alimentada a etanol com uma concentração de 2 M; pontos: dados experimentais, linhas: ajuste CEE.</i>	29
<i>Figura 4.2 - CEE utilizado nos ajustes dos ensaios de EIS.</i>	31
<i>Figura 4.3 - Efeito da prensagem da MEA na a) tensão e b) potência específica da célula.</i>	32
<i>Figura 4.4 - Efeito da carga de catalisador no cátodo na a) tensão e b) potência específica da célula; LL: 0,5 mg·cm⁻², HL: 3,2 mg·cm⁻².</i>	34
<i>Figura 4.5 - Efeito do método de deposição de catalisador no cátodo na a) tensão e b) potência específica da célula.</i>	36
<i>Figura 4.6 - Efeito da preparação de um catalisador de 20 % de Pt suportada em Vulcan XC 72 na a) tensão e b) potência específica da célula.</i>	38
<i>Figura 4.7 - Efeito da preparação de um catalisador de 60 % de Pt suportada em Vulcan XC 72 na a) tensão e b) potência específica da célula.</i>	40
<i>Figura 4.8 - Efeito da fração mássica de metal na cátodo na a) tensão e b) potência específica da célula.</i>	42
<i>Figura 4.9 - Efeito da carga de catalisador no ânodo para uma concentração de etanol de 2 M na a) tensão e b) potência específica da célula; LL: 1,1 mg·cm⁻², ML: 2,7 mg·cm⁻², HL: 4,0 mg·cm⁻².</i>	44
<i>Figura 4.10 - Efeito da concentração de etanol na a) tensão e b) potência específica da célula.</i>	46
<i>Figura B.1 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com a MEA prensada para uma concentração de etanol de 1 M.</i>	55
<i>Figura B.2 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com a MEA prensada para uma concentração de etanol de 2 M.</i>	55

<i>Figura B.3 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com a MEA prensada para uma concentração de etanol de 3 M.</i>	<i>56</i>
<i>Figura B.4 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com a MEA não prensada para uma concentração de etanol de 1 M.</i>	<i>56</i>
<i>Figura B.5 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com a MEA não prensada para uma concentração de etanol de 2 M.</i>	<i>57</i>
<i>Figura B.6 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com a MEA não prensada para uma concentração de etanol de 3 M.</i>	<i>57</i>
<i>Figura B.7 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com uma carga de catalisador no cátodo de $3,2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ para uma concentração de etanol de 1 M.</i>	<i>58</i>
<i>Figura B.8 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com uma carga de catalisador no cátodo de $3,2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ para uma concentração de etanol de 2 M.</i>	<i>58</i>
<i>Figura B.9 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com uma carga de catalisador no cátodo de $3,2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ para uma concentração de etanol de 3 M.</i>	<i>59</i>
<i>Figura B.10 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com uma carga de catalisador no cátodo de $0,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ para uma concentração de etanol de 1 M.</i>	<i>59</i>
<i>Figura B.11 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com uma carga de catalisador no cátodo de $0,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ para uma concentração de etanol de 2 M.</i>	<i>60</i>
<i>Figura B.12 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com uma carga de catalisador no cátodo de $0,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ para uma concentração de etanol de 3 M.</i>	<i>60</i>
<i>Figura B.13 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com um cátodo preparado com pincel para uma concentração de etanol de 1 M.</i>	<i>61</i>
<i>Figura B.14 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com um cátodo preparado com pincel para uma concentração de etanol de 2 M.</i>	<i>61</i>
<i>Figura B.15 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com um cátodo preparado com pincel para uma concentração de etanol de 3 M.</i>	<i>62</i>
<i>Figura B.16 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com um cátodo preparado com aerógrafo para uma concentração de etanol de 1 M.</i>	<i>62</i>
<i>Figura B.17 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com um cátodo preparado com aerógrafo para uma concentração de etanol de 2 M.</i>	<i>63</i>
<i>Figura B.18 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com um cátodo preparado com aerógrafo para uma concentração de etanol de 3 M.</i>	<i>63</i>
<i>Figura B.19 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com um catalisador preparado com 20 % de Pt no cátodo para uma concentração de etanol de 1 M.</i>	<i>64</i>

Figura B.20 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com um catalisador preparado com 20 % de Pt no cátodo para uma concentração de etanol de 2 M. 64

Figura B.21 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com um catalisador preparado com 20 % de Pt no cátodo para uma concentração de etanol de 3 M. 65

Figura B.22 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com um catalisador preparado com 20 % de Pt no cátodo para uma concentração de etanol de 4 M. 65

Figura B.23 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com um catalisador comercial com 20 % de Pt no cátodo para uma concentração de etanol de 1 M. 66

Figura B.24 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com um catalisador comercial com 20 % de Pt no cátodo para uma concentração de etanol de 2 M. 66

Figura B.25 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com um catalisador comercial com 20 % de Pt no cátodo para uma concentração de etanol de 3 M. 67

Figura B.26 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com um catalisador comercial com 60 % de Pt no cátodo para uma concentração de etanol de 1 M. 68

Figura B.27 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com um catalisador comercial com 60 % de Pt no cátodo para uma concentração de etanol de 2 M. 68

Figura B.28 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com um catalisador comercial com 60 % de Pt no cátodo para uma concentração de etanol de 3 M. 69

Figura B.29 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com um catalisador comercial com 60 % de Pt no cátodo para uma concentração de etanol de 4 M. 69

Figura B.30 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com um catalisador preparado com 60 % de Pt no cátodo para uma concentração de etanol de 1 M. 70

Figura B.31 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com um catalisador preparado com 60 % de Pt no cátodo para uma concentração de etanol de 2 M. 70

Figura B.32 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com um catalisador preparado com 60 % de Pt no cátodo para uma concentração de etanol de 3 M. 71

Figura B.33 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com um catalisador com 20 % de Pt no cátodo para uma concentração de etanol de 1 M. 72

Figura B.34 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com um catalisador com 20 % de Pt no cátodo para uma concentração de etanol de 2 M. 72

Figura B.35 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com um catalisador com 20 % de Pt no cátodo para uma concentração de etanol de 3 M. 73

Figura B.36 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com um catalisador com 20 % de Pt no cátodo para uma concentração de etanol de 4 M. 73

<i>Figura B.37 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com um catalisador com 60 % de Pt no cátodo para uma concentração de etanol de 1 M.</i>	<i>74</i>
<i>Figura B.38 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com um catalisador com 60 % de Pt no cátodo para uma concentração de etanol de 2 M.</i>	<i>74</i>
<i>Figura B.39 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com um catalisador com 60 % de Pt no cátodo para uma concentração de etanol de 3 M.</i>	<i>75</i>
<i>Figura B.40 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com uma carga de catalisador no ânodo de 1,1 mg·cm⁻² para uma concentração de etanol de 1 M.</i>	<i>76</i>
<i>Figura B.41 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com uma carga de catalisador no ânodo de 1,1 mg·cm⁻² para uma concentração de etanol de 2 M.</i>	<i>76</i>
<i>Figura B.42 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com uma carga de catalisador no ânodo de 1,1 mg·cm⁻² para uma concentração de etanol de 3 M.</i>	<i>77</i>
<i>Figura B.43 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com uma carga de catalisador no ânodo de 1,1 mg·cm⁻² para uma concentração de etanol de 4 M.</i>	<i>77</i>
<i>Figura B.44 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com uma carga de catalisador no ânodo de 2,7 mg·cm⁻² para uma concentração de etanol de 1 M.</i>	<i>78</i>
<i>Figura B.45 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com uma carga de catalisador no ânodo de 2,7 mg·cm⁻² para uma concentração de etanol de 2 M.</i>	<i>78</i>
<i>Figura B.46 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com uma carga de catalisador no ânodo de 2,7 mg·cm⁻² para uma concentração de etanol de 3 M.</i>	<i>79</i>
<i>Figura B.47 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com uma carga de catalisador no ânodo de 2,7 mg·cm⁻² para uma concentração de etanol de 4 M.</i>	<i>79</i>
<i>Figura B.48 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com uma carga de catalisador no ânodo de 4,0 mg·cm⁻² para uma concentração de etanol de 1 M.</i>	<i>80</i>
<i>Figura B.49 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com uma carga de catalisador no ânodo de 4,0 mg·cm⁻² para uma concentração de etanol de 2 M.</i>	<i>80</i>
<i>Figura B.50 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com uma carga de catalisador no ânodo de 4,0 mg·cm⁻² para uma concentração de etanol de 3 M.</i>	<i>81</i>
<i>Figura B.51 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com uma carga de catalisador no ânodo de 4,0 mg·cm⁻² para uma concentração de etanol de 4 M.</i>	<i>81</i>
<i>Figura C.1 - Efeito da prensagem da MEA nos espectros de EIS para uma concentração de etanol de 2 M.</i>	<i>83</i>
<i>Figura C.2 - Efeito da carga de catalisador no cátodo nos espectros de EIS para uma concentração de etanol de 2 M; LL: 0,5 mg·cm⁻², HL: 3,2 mg·cm⁻². a) ambas as cargas e b) apenas a carga menor.</i>	<i>84</i>

Figura C.3 - Efeito do método de deposição de catalisador no cátodo nos espectros de EIS para uma concentração de etanol de 2 M. a) ambos os métodos e b) apenas o método de deposição com aerógrafo..... 85

Figura C.4 - Efeito da preparação do catalisador de 20 % de Pt suportada em Vulcan XC 72 nos espectros de EIS para uma concentração de etanol de a) 2 M e b) 3 M. 86

Figura C.5 - Efeito da preparação do catalisador de 60 % de Pt suportada em Vulcan XC 72 nos espectros de EIS para uma concentração de etanol de a) 2 M e b) 3 M. 87

Figura C.6 - Efeito da fração mássica de metal no cátodo nos espectros de EIS para uma concentração de etanol de a) 2 M e b) 3 M. 88

Figura C.7 - Efeito da carga de catalisador no ânodo nos espectros de EIS para uma tensão de a) 0,2 V, b) 0,3 V e c) 0,4 V; LL: 1,1 mg·cm⁻², ML: 2,7 mg·cm⁻², HL: 4,0 mg·cm⁻². 89

Figura D.1 - Efeito da carga de catalisador no ânodo para uma concentração de etanol de 1 M na a) tensão e b) potência específica da célula. 90

Figura D.2 - Efeito da carga de catalisador no ânodo para uma concentração de etanol de 3 M na a) tensão e b) potência específica da célula. 91

Figura D.3 - Efeito da carga de catalisador no ânodo para uma concentração de etanol de 4 M na a) tensão e b) potência específica da célula. 92

Lista de Tabelas

<i>Tabela 3.1 - Características dos catalisadores utilizados.....</i>	<i>24</i>
<i>Tabela 4.1 - Valores das resistências obtidas para as diferentes tensões.....</i>	<i>30</i>
<i>Tabela 4.2 - Valores das resistências e potência específica máxima para o estudo do efeito da prensagem da MEA para uma concentração de 2 M.....</i>	<i>33</i>
<i>Tabela 4.3 - Valores das resistências e potência específica máxima para o estudo do efeito da carga de catalisador no cátodo para uma concentração de 2 M.....</i>	<i>35</i>
<i>Tabela 4.4 - Valores das resistências para o estudo do efeito do método de deposição de catalisador no cátodo para uma concentração de 2 M.....</i>	<i>37</i>
<i>Tabela 4.5 - Valores das resistências e potência específica máxima para o estudo do efeito da preparação de um catalisador de 20 % de Pt suportada em Vulcan XC 72 para uma concentração de 2 M.....</i>	<i>39</i>
<i>Tabela 4.6 - Valores das resistências e potência específica máxima para o estudo do efeito da preparação de um catalisador de 60 % de Pt suportada em Vulcan XC 72 para uma concentração de 2 M.....</i>	<i>41</i>
<i>Tabela 4.7 - Valores das resistências e potência específica máxima para o estudo do efeito da fração mássica de metal no cátodo para uma concentração de 2 M.....</i>	<i>43</i>
<i>Tabela 4.8 - Valores das resistências e potência específica máxima para o estudo do efeito da carga de catalisador no ânodo para uma concentração de 2 M.....</i>	<i>45</i>
<i>Tabela 4.9 - Valores das resistências e potência específica máxima para o estudo do efeito da concentração de etanol.....</i>	<i>47</i>
<i>Tabela A.1 - Características da célula de combustível estudada e dos seus componentes.....</i>	<i>53</i>
<i>Tabela A.2 - Detalhes dos elétrodos preparados.....</i>	<i>54</i>
<i>Tabela B.1 - Valores das resistências e potência específica máxima para o estudo do efeito da prensagem da MEA.....</i>	<i>57</i>
<i>Tabela B.2 - Valores das resistências e potência específica máxima para o estudo do efeito da carga de catalisador no cátodo.....</i>	<i>60</i>
<i>Tabela B.3 - Valores das resistências e potência específica máxima para o estudo do efeito do método de deposição de catalisador no cátodo.....</i>	<i>63</i>
<i>Tabela B.4 - Valores das resistências e potência específica máxima para o estudo do efeito da preparação de um catalisador de 20 % de Pt suportada em Vulcan XC 72.....</i>	<i>67</i>
<i>Tabela B.5 - Valores das resistências e potência específica máxima para o estudo do efeito da preparação de um catalisador de 60 % de Pt suportada em Vulcan XC 72.....</i>	<i>71</i>

Tabela B.6 - Valores das resistências e potência específica máxima para o estudo do efeito da fração mássica de metal no cátodo. 75

Tabela B.7 - Valores das resistências e potência específica máxima para o estudo do efeito da carga de catalisador no ânodo. 82

Notação e Glossário

G	energia livre de Gibbs	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
H	entalpia	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
i	corrente específica	$\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$
$i_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$	corrente produzida pelo atravessamento	$\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$
$i_{\text{célula}}$	corrente produzida pela célula	$\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$
S	entropia	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
T	temperatura	$^{\circ}\text{C}$
W_{el}	máximo de trabalho elétrico	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Z_{I}	impedância imaginária	Ω
Z_{R}	impedância real	Ω

Letras gregas

Δ	variação
$\epsilon_{\text{combustível}}$	eficiência de utilização de combustível
ϵ_{real}	eficiência elétrica real
$\epsilon_{\text{reversível}}$	eficiência termodinâmica reversível
$\epsilon_{\text{tensão}}$	eficiência de tensão elétrica

Lista de Siglas

AFC	Célula de Combustível Alcalina
CEE	Circuito Elétrico Equivalente
CEFT	Centro de Estudos de Fenômenos de Transporte
DEFC	Célula de Combustível de Etanol Direto
DMFC	Célula de Combustível de Metanol Direto
EIS	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
LSRE-LCM	Laboratório de Processos de Separação e Reação - Laboratório de Catálise e Materiais
MCFC	Célula de Combustível de Carbonato Fundido
MEA	Conjunto Membrana-Eléttodos
NCM	Nitreto de Carbono Mesoporoso
NTCPM	Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas não Tratados
NTCPM-t	Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas Tratados
OCV	Tensão de Circuito Aberto
PAFC	Célula de Combustível de Ácido Fosfórico
PEMFC	Célula de Combustível de Membrana de Permuta Protónica
pDEFC	Célula de Combustível de Etanol Direto com Alimentação Passiva
SOFC	Célula de Combustível de Óxido Sólido

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

O consumo de combustíveis fósseis é um dos fatores que mais contribui para as alterações climáticas. Devido ao crescimento da população e à expansão tecnológica, o este consumo tem-se acentuado, assistindo-se por consequência à aceleração e agravamento das alterações climáticas. Isto, aliado à escassez de reservas de combustíveis fósseis, tem originado um investimento na investigação e desenvolvimento de alternativas mais sustentáveis.

As células de combustível apresentam-se como uma alternativa tecnológica mais sustentável, pois a sua operação resulta em emissões de poluentes nulas ou muito reduzidas. A ausência de peças móveis também se apresenta como uma vantagem das células de combustível, pois desta forma o seu tempo de vida é prolongado e não emitem ruído. Esta tecnologia tem vindo a ser desenvolvida no âmbito da sua utilização em transportes, aplicações estacionárias e aplicações portáteis, tais como telemóveis, computadores portáteis ou bancos de energia. O combustível mais utilizado nas células de combustível é o hidrogénio. No entanto, a baixa densidade energética volumétrica do hidrogénio apresenta um obstáculo ao seu armazenamento e utilização como combustível nas células de combustível.

As células de combustível de álcool direto (DAFC, do inglês *direct alcohol fuel cell*) apresentam-se como uma alternativa, pois utilizam combustíveis líquidos com densidades energéticas volumétricas consideravelmente superiores ao hidrogénio. A utilização de um combustível líquido revela-se como uma vantagem sobre células alimentadas a hidrogénio, pois facilita bastante a distribuição e armazenamento do combustível. Adicionalmente, no caso das células de combustível de etanol direto (DEFC, do inglês *direct ethanol fuel cell*), o combustível utilizado pode ser produzido através de fontes renováveis.

De forma a tornar esta tecnologia mais atrativa, a investigação e desenvolvimento na área das células de combustível visa a redução das perdas inerentes ao processo de conversão de energia química em energia elétrica, nomeadamente perdas por ativação, perdas óhmicas e perdas por transporte de massa. Outro fator de extrema relevância é o elevado custo associado a alguns componentes das células de combustível, nomeadamente os catalisadores. Vários tipos de célula de combustível necessitam de catalisadores à base de metais nobres com custos elevados, pelo que é crucial estudar alternativas às soluções atuais.

Deste modo, o principal objetivo desta dissertação foi otimizar o desempenho de uma DEFC com alimentação passiva (pDEFC, do inglês *passive direct ethanol fuel cell*) através do estudo do efeito de diferentes parâmetros no seu desempenho, tendo também em conta o custo

associado aos seus catalisadores. Foram avaliados parâmetros como a prensagem do conjunto membrana-eléttodos (MEA, do inglês *membrane electrode assembly*), a carga de catalisador no ânodo e no cátodo, o método de deposição de catalisador, a fração mássica de metal no cátodo e a concentração de etanol. Foi também comparado o desempenho de catalisadores preparados com o de catalisadores comerciais.

1.2 Contributos do autor para o Trabalho

Os contributos do autor para o trabalho realizado no decorrer da dissertação dividiram-se por dois locais: o Laboratório de Processos de Separação e Reação - Laboratório de Catálise e Materiais (LSRE-LCM) e o Centro de Estudo de Fenómenos de Transporte (CEFT).

No LSRE-LCM, o autor preparou eléctrodos com diferentes características para depois avaliar o seu desempenho numa DEFC. Os eléctrodos foram preparados depositando tinta catalítica em camadas de difusão por dois métodos distintos: a deposição com aerógrafo e a deposição com pincel. Para a preparação da tinta catalítica, foram utilizados catalisadores comerciais e catalisadores sintetizados pelo autor no LSRE-LCM recorrendo ao método de impregnação incipiente. Adicionalmente, o autor preparou as membranas utilizadas nos testes realizados. No CEFT, o autor montou as DEFC com os eléctrodos preparados e levou a cabo ensaios de polarização e de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS, do inglês *electrochemical impedance spectroscopy*) de forma a avaliar o seu desempenho.

1.3 Organização da Tese

No capítulo 1 é feita uma introdução à dissertação. Segue-se um capítulo que aborda os fundamentos teóricos das células de combustível. Neste capítulo são abordados temas como o princípio de funcionamento das células de combustível, a sua contextualização histórica e os tipos de célula de combustível. De seguida, este capítulo foca-se mais nas DEFC, abordando temas como os fundamentos teóricos, o estado da arte, as vantagens e desvantagens desta tecnologia e as suas aplicações. Os fundamentos teóricos das pDEFC encontram-se divididos em subcapítulos, que abordam o seu princípio de funcionamento, os seus constituintes, os princípios termodinâmicos, a eletroquímica e os catalisadores. O capítulo 3 é dedicado à parte experimental, sendo abordados os materiais e métodos utilizados. É apresentada a estrutura da célula estudada, os seus componentes, a estação experimental utilizada e os procedimentos experimentais adotados na preparação dos componentes e na realização dos diferentes testes. No capítulo 4 é feita a apresentação e discussão dos resultados experimentais. Este capítulo é dividido em subcapítulos, de acordo com os parâmetros estudados. O capítulo 5 apresenta as conclusões obtidas do trabalho experimental realizado e no capítulo 6 é feita uma avaliação global do trabalho realizado.

2 Contexto e Estado da Arte

Neste capítulo são abordados temas relacionados com as células de combustível, nomeadamente o seu princípio de funcionamento, a sua contextualização histórica, os diferentes tipos de célula de combustível, as suas possíveis aplicações e as suas vantagens e desvantagens. De seguida, são abordadas as DEFC incluindo temas como os seus fundamentos, as pDEFC, o estado da arte, as vantagens e desvantagens e as aplicações desta tecnologia.

2.1 Células de Combustível

2.1.1 Princípio de Funcionamento

As células de combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem diretamente energia química de combustíveis em energia elétrica, libertando também água e energia sob a forma de calor. Estes dispositivos operam de forma contínua, desde que esteja disponível combustível e oxidante. Geralmente, o oxidante é oxigénio presente no ar. Ao contrário do que acontece em motores tradicionais, nas células de combustível não ocorrem as etapas intermédias que envolvem a geração de energia térmica ou mecânica. Isto leva a que as células de combustível não possuam as limitações termodinâmicas dos motores de combustão tradicionais. Uma vez que nas células de combustível não ocorre combustão, a libertação de gases poluentes é residual [1-3].

Uma célula de combustível é constituída por dois elétrodos (o ânodo e o cátodo) separados por um eletrólito. O eletrólito é crucial para o desempenho da célula, pois para além de separar os dois elétrodos, tem também a função de conduzir iões e de impedir a passagem de eletrões (caso a célula opere em meio ácido). Estes dispositivos possuem também um circuito elétrico externo, onde circulam os eletrões, que faz a ligação entre o ânodo e o cátodo. A estrutura simplificada de uma célula de combustível está ilustrada na Figura 2.1 [2,3].

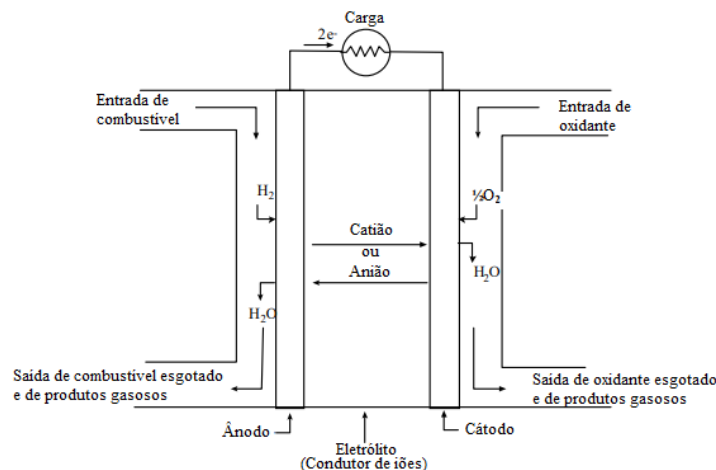
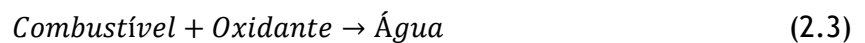
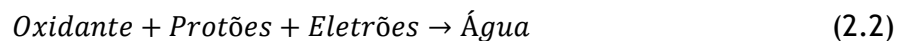
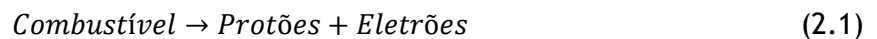


Figura 2.1 - Representação esquemática de uma célula de combustível [1].

A alimentação de combustível é feita pelo ânodo e a de oxidante é feita pelo cátodo, ambas de forma contínua. O combustível rico em hidrogênio é oxidado no ânodo na presença de um catalisador, produzindo prótons e elétrons. O eletrólito permite apenas a passagem de prótons do ânodo para o cátodo, o que força a passagem de elétrons pelo circuito externo, gerando trabalho elétrico. Uma vez no cátodo, os elétrons e prótons reagem com o oxidante, originando água ou oxidante esgotado. As equações 2.1 e 2.2 representam as reações que decorrem no ânodo e no cátodo, respectivamente, sendo que a equação 2.3 representa a equação global [1].



Devido à existência de diferentes tipos de perdas irreversíveis, o potencial real de uma célula de combustível é inferior ao seu potencial ideal. Estas perdas classificam-se como perdas de ativação, perdas ôhmicas ou perdas por transporte de massa. O desempenho e as perdas de uma célula de combustível são avaliados utilizando curvas de polarização. Estas relacionam o potencial da célula (em V) com a corrente específica (em $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$). O potencial é expresso em função da corrente específica, pois desta forma é possível comparar o desempenho de células com áreas ativas diferentes. Analisando a curva de polarização representada na Figura 2.2, é possível distinguir os diferentes tipos de perdas [1].

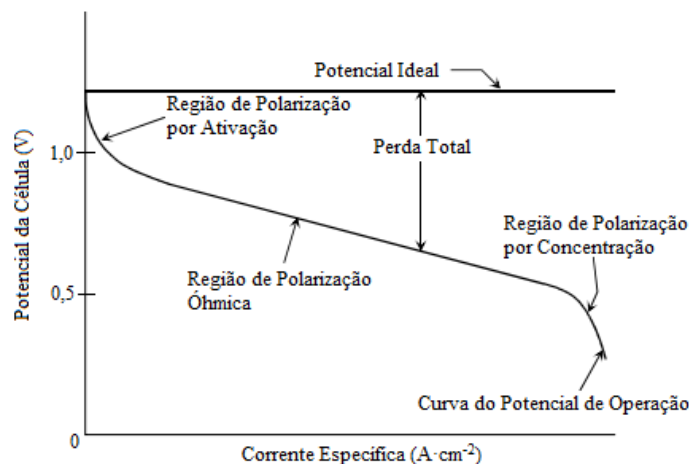


Figura 2.2 - Comparação da curva de polarização de uma célula de combustível real com uma célula de combustível ideal [1].

As perdas por ativação têm um impacto maior para baixas correntes específicas. Estas perdas ocorrem na superfície dos eletrodos e têm origem na energia de ativação necessária para que as reações eletroquímicas ocorram. As perdas por ativação dependem das reações em causa, do material e microestrutura do catalisador e da atividade dos reagentes [1].

As perdas ôhmicas têm um impacto maior em correntes específicas médias. Estas perdas são causadas por resistências iônicas no eletrólito e nos elétrodos, resistências eletrônicas nos elétrodos, coletores de corrente e interconexões e por resistências de contacto. Tal como é possível observar na Figura 2.2, este tipo de perdas é proporcional à corrente específica. As perdas ôhmicas dependem também dos materiais e geometria dos componentes da célula e da temperatura [1].

As perdas por transporte de massa ocorrem sobretudo em elevadas correntes específicas. Estas perdas resultam de limitações no processo de transferência de massa das espécies envolvidas nas reações eletroquímicas até à superfície do eletrodo, local onde ocorre a reação. Estas limitações derivam da formação de um gradiente de concentração que se forma na célula. As perdas por transporte de massa estão intimamente relacionadas com a corrente específica, a atividade dos reagentes e a estrutura dos elétrodos [1].

2.1.2 Contextualização Histórica e Evolução

Apesar do desenvolvimento das células de combustível se ter acentuado nas últimas décadas, esta tecnologia possui cerca de dois séculos de História. A invenção das células de energia como um dispositivo conversor de energia é atribuída ao advogado e físico galês Sir William Grove. No entanto, o princípio de funcionamento das células de combustível foi descoberto em 1838 pelo químico germano-suíço Christian Friedrich Schönbein, professor na Universidade de Basel [2,4].

A interconexão entre os diferentes componentes de uma célula (elétrodos, eletrólito, agentes oxidantes e redutores, aniões e catiões) foi descoberta experimentalmente por Friedrich Wilhelm Ostwald, em 1893. Na altura, Grove especulava que os fenómenos fulcrais para a compreensão total do funcionamento da sua bateria de gás se davam na área de contacto entre eletrodo, eletrólito e gás, mas foi Ostwald quem entendeu completamente o funcionamento destes dispositivos. A investigação pioneira de Ostwald sobre a química envolvida no funcionamento das células de combustível serviu de base para investigações futuras [5].

Mond e Langer foram os primeiros a aperfeiçoar a célula de Grove. Os elétrodos desenvolvidos por Mond e Langer possuíam uma estrutura porosa e tridimensional, o que viria a estabelecer a estrutura para os elétrodos das células que viriam a ser desenvolvidas no futuro. A predominância do carvão como principal fonte de energia levou Mond e Langer a aperceberem-se de que os gases derivados do carvão poderiam ser usados como fonte de hidrogénio para células de combustível. Isto ia contra as ideias de Grove que acreditava que apenas hidrogénio puro poderia ser usado como combustível. No final do século XIX, Mond, Langer e Ostwald acreditavam que o hidrogénio se poderia transformar no combustível mais utilizado, substituindo o carvão. Isto daria início à “Era da Combustão Eletroquímica”, que

levaria à substituição de motores de combustão por células de combustível com eficiências mais elevadas e emissões de gases mais reduzidas [3,5].

Em 1933, Thomas Francis Bacon desenvolveu a primeira célula de combustível com aplicação prática alimentada a hidrogênio e ar. Nas décadas seguintes, Bacon continuou a desenvolver células de combustível. Em 1960, a NASA utilizou células de combustível alcalinas no programa *Apollo*. Bacon tentava utilizar metais não preciosos e um meio não corrosivo, de forma a baixar o custo dos materiais e a aumentar o tempo de vida das células, respetivamente. Em 1950, o Teflon (politetrafluoretileno) começou a ser utilizado em células de combustível, o que permitiu desenvolver células com eletrólito aquoso até à sua forma atual. Cinco anos depois, em 1955, Thomas Grubb modificou a estrutura original da célula de combustível ao utilizar uma membrana de permuta iónica como eletrólito [3,5,6].

Na década de 90 do século XX, a investigação e desenvolvimento de células de combustível intensificou-se globalmente, com ênfase nas PEMFC. Na primeira década do século XXI, as células de combustível começaram a ser comercializadas [6].

2.1.3 Tipos de Células de Combustível

Atualmente existem diferentes tipos de células de combustível disponíveis no mercado. As células de combustível são classificadas de acordo com o seu eletrólito. Apesar de seguirem o mesmo princípio de funcionamento, os diferentes tipos de células de combustível possuem características que as diferenciam, nomeadamente as condições de operação, os materiais usados na constituição da célula, o combustível utilizado, as suas aplicações e o seu desempenho [6].

2.1.3.1 Células de Combustível de Membrana de Permuta Protónica (PEMFC)

Neste tipo de célula de combustível, o eletrólito é uma membrana de polímero sólido que permite a troca de iões entre os dois elétrodos porosos. Geralmente, o material escolhido para a membrana é o Nafion® e os elétrodos são em carbono com catalisadores à base de platina, tanto no cátodo como no ânodo. As DEFC e as células de combustível de metanol direto (DMFC, do inglês *direct metanol fuel cell*) em meio ácido são consideradas PEMFC, pois possuem a mesma estrutura que inclui a membrana de eletrólito sólido [1,2,4,7].

A gestão da quantidade de água no interior de uma PEMFC é uma questão fulcral, pois as membranas utilizadas nestes dispositivos têm de ser mantidas hidratadas, de forma a manter a condutividade da membrana elevada. Por outro lado, um excesso de água pode levar ao encharcamento da célula, reduzindo drasticamente o seu desempenho. Deste modo, a temperatura de operação da célula é um fator de extrema importância, uma vez que a água não se pode evaporar mais rapidamente do que é produzida. A baixa temperatura de operação

destas células leva a que a cinética das reações seja lenta, o que torna imprescindível a utilização de catalisadores [1,4,8].

Esta tecnologia é bastante flexível relativamente a outros tipos de células de combustível. Características como elevada potência específica, tempo de arranque reduzido, baixa temperatura de operação e fácil manuseamento, fazem das PEMFC uma tecnologia com potencial para ser utilizada em transportes e, especialmente no caso das DEFC e DMFC, em aplicações portáteis, tais como telemóveis, *tablets* e computadores portáteis. As principais desvantagens das PEMFC são a intolerância a monóxido de carbono (CO), eficiências mais baixas e o custo elevado dos catalisadores de platina. Nas DEFC e DMFC, o atravessamento de combustível do ânodo para o cátodo reduz a eficiência do sistema [1,2,6-8].

2.1.3.2 Células de Combustível Alcalinas (AFC)

As AFC utilizam como eletrólito uma solução aquosa de hidróxido de potássio (KOH), que permite a condução de aniões do cátodo para o ânodo. Estas células têm a capacidade de operar numa gama de temperaturas bastante ampla. O hidrogénio é o combustível de eleição para as AFC e o oxidante é o oxigénio. Os metais suportados nos catalisadores utilizados neste tipo de células variam bastante, entre os quais se destacam o níquel, prata, óxidos de metais, espinelas e metais nobres. Apesar de a gama de temperaturas de operação das AFC ser bastante ampla (até 230 °C), estas células são geralmente operadas a temperaturas abaixo dos 100 °C, uma vez que temperaturas mais elevadas não são necessárias para melhorar a cinética da reação de redução do oxigénio. As AFC são o tipo de célula que apresentam melhor desempenho quando são alimentadas com oxigénio e hidrogénio puro. O baixo tempo de arranque e a capacidade para operar com diversos catalisadores são vantagens destes dispositivos [1,2,4,6,8].

Este tipo de células apresenta uma elevada intolerância a impurezas, nomeadamente óxidos de carbono. Devido à sua elevada intolerância a CO₂, o hidrogénio usado como combustível deve possuir uma elevada pureza. Caso se pretenda utilizar ar ambiente como oxidante, a AFC deve ser conjugada com um sistema que seja capaz de remover o CO₂ do ar, o que torna o sistema mais caro e menos compacto. A utilização de um eletrólito corrosivo é outra desvantagem associada às AFC, uma vez que isto leva à diminuição do tempo de vida destes dispositivos. Estes fatores restringem o potencial das AFC para aplicações comerciais terrestres, sendo predominantemente utilizadas em vaivéns espaciais e transportes [1,2,4,6,8].

2.1.3.3 Células de Combustível de Ácido Fosfórico (PAFC)

Tal como o nome indica, as PAFC utilizam ácido fosfórico líquido como eletrólito. Estas células usam hidrogénio como combustível e operam a temperaturas entre os 150 e os 220 °C. A temperatura mais baixa, o ácido fosfórico é um mau condutor iónico e o envenenamento do catalisador de platina no ânodo por CO agrava-se. O uso de ácido concentrado minimiza a

pressão de vapor de água, facilitando a gestão da quantidade de água na célula. Em termos de desenvolvimento comercial, as PAFC são dos tipos de célula de combustível mais avançados, sendo utilizadas em hospitais, lares de idosos, hotéis e edifícios de escritórios [1,2,4,7,8].

A construção simples, a estabilidade térmica e química e a baixa volatilidade do eletrólito à temperatura de operação revelam-se como vantagens das PAFC. A elevada temperatura de operação possibilita a utilização em aplicações de cogeração de energia elétrica e calor. Ao contrário das PEMFC e das AFC, as PAFC são bastante tolerantes em relação a impurezas possivelmente presentes nos combustíveis de hidrocarbonetos. Tal como as PEMFC, as PAFC utilizam platina como catalisador, o que leva a que estas células tenham um custo mais elevado. As PAFC são maioritariamente utilizadas em aplicações estacionárias [1,2,4,6-8].

2.1.3.4 Células de Combustível de Óxido Sólido (SOFC)

Nas SOFC, o eletrólito é um óxido de metal sólido e não poroso, tipicamente dióxido de zircónio (ZrO_2) estabilizado em óxido de ítrio (III) (Y_2O_3). Os combustíveis usados nestas células incluem hidrogénio, gás natural e carvão gaseificado. Estas células operam a temperaturas elevadas, entre os 600 e os 1000 °C, o que significa que não são necessários catalisadores de metais nobres [1,2,4,7-9].

Estes dispositivos não requerem um reformador separado, pois têm a capacidade de reformar os combustíveis internamente, extraíndo o hidrogénio. As SOFC são sistemas simples com duas fases (gás-sólido), pelo que a gestão de água no interior da célula, o encharcamento do cátodo e a cinética das reações não são um problema. Devido à elevada temperatura de operação, estas células libertam calor que pode ser aproveitado em sistemas de cogeração. A temperatura de operação elevada também apresenta desafios, pois tem impacto na estabilidade mecânica (selagem, expansão e degradação) dos materiais da célula. O elevado tempo de arranque é uma desvantagem destas células, pois não permite uma resposta ágil a grandes flutuações na procura energética. Outras inconveniências das SOFC incluem o seu elevado custo e a intolerância a enxofre que pode estar presente no combustível. Devido às suas limitações, as SOFC são adequadas para aplicações estacionárias de média a grande escala, nomeadamente centrais elétricas e instalações industriais [2,4,6-9].

2.1.3.5 Células de Combustível de Carbonato Fundido (MCFC)

O eletrólito das MCFC é tipicamente constituído por um carbonato alcalino, tipicamente carbonato de lítio-potássio ou de lítio-sódio ($LiKCO_3$ e $LiNaCO_3$, respetivamente), estabilizado numa matriz de aluminato de lítio ($LiAlO_2$). Por vezes, a matriz é suportada com fibras de óxido de alumínio (III) (Al_2O_3), de forma a aumentar a sua resistência mecânica. A temperatura de operação das MCFC situa-se entre os 600 e 700 °C [1,2,4,7].

A temperatura de operação elevada destes dispositivos tem múltiplos benefícios. Não são necessários metais nobres, pois os elétrodos de níquel oferecem atividade suficiente. As MCFC apresentam grande flexibilidade relativamente ao combustível, uma vez que a temperatura permite a reforma interna de CO e hidrocarbonetos como o gás natural, álcoois, biogás, gás de síntese, carvão e biomassa. Tal como as SOFC, a temperatura de operação torna as MCFC apropriadas para cogeração. As MCFC são tolerantes a CO e a CO₂. O eletrólito líquido e corrosivo das MCFC revela-se como uma desvantagem destas células, uma vez que torna necessária a utilização de níquel e aço inoxidável de elevada qualidade na estrutura da célula. Tal como nas SOFC, a temperatura de operação elevada apresenta desafios, pois tem impacto na estabilidade mecânica dos materiais da célula. Adicionalmente, é necessária uma fonte de CO₂ para formar o ião carbonato, sendo que muitas vezes se recicla o CO₂ presente no efluente do ânodo. Estas células apresentam um tempo de arranque elevado e são intolerantes a enxofre. As MCFC têm sido desenvolvidas de forma a serem usadas em aplicações estacionárias de média a larga escala ou marítimas, uma vez que nestes casos o elevado tempo de arranque e tamanho destas células não são entraves [1,2,4,6-8,10].

2.2 Células de Combustível de Etanol Direto

2.2.1 Célula de Combustível de Etanol Direto com Alimentação Passiva

Uma célula de combustível pode ser categorizada em três diferentes modos de operação relativamente à alimentação dos reagentes: ativa, passiva ou semipassiva [11].

As células de combustível com alimentação ativa recorrem a componentes adicionais, como bombas ou compressores, para a alimentação de combustível e oxidante ao ânodo e cátodo, respetivamente. A utilização de sistemas com alimentação ativa permite obter melhores desempenhos. No entanto, estes sistemas têm um custo mais elevado, possuem partes móveis (o que pode prejudicar o tempo de vida do sistema) e são maiores, o que os torna mais adequados para aplicações de maior escala. Os componentes adicionais requerem uma fonte de energia externa ou o consumo de parte da energia elétrica produzida pela célula, o que reduz a eficiência do sistema [11-13].

Nas células de combustível de etanol direto com alimentação passiva, os fenómenos de transporte ocorrem exclusivamente por fenómenos naturais, tais como forças capilares naturais, difusão, convecção e evaporação. Nestes sistemas, é colocado etanol num reservatório da célula antes de se iniciar a operação e o combustível difunde-se até ao ânodo. O oxidante chega ao cátodo por convecção natural. Uma vez que não possuem componentes adicionais, estes sistemas são mais compactos e leves, não requerem fontes de energias externas, são silenciosos e apresentam custos mais reduzidos, o que os torna indicados para

aplicações portáteis de pequenas dimensões, tais como telemóveis, computadores portáteis e *tablets*, entre outros [11-13].

Nos sistemas semipassivos, um dos eléctrodos é alimentado de forma ativa e o outro é alimentado passivamente. Deste modo, nestes sistemas apenas um dos eléctrodos requer componentes adicionais de forma a que a sua alimentação seja ativa, sendo que no outro eléctrodo os fenómenos de transporte ocorrem exclusivamente por fenómenos naturais [11].

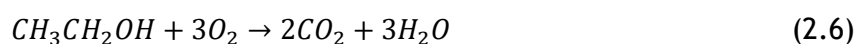
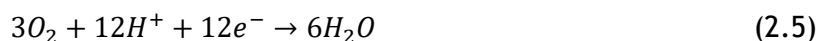
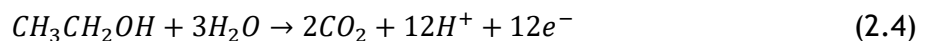
2.2.2 Fundamentos

De forma a desenvolver e otimizar uma DEFC, é necessário conhecer os seus fundamentos teóricos. Deste modo, nesta secção serão abordados os principais fundamentos teóricos das DEFC, nomeadamente o seu princípio de funcionamento, os constituintes, dando uma maior ênfase aos catalisadores, a termodinâmica e a eletroquímica.

2.2.2.1 Princípio de Funcionamento

Tal como os outros tipos de células de combustível, as DEFC convertem a energia química presente num combustível em energia elétrica. No caso das DEFC, a energia é convertida a partir de etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) alimentado diretamente ao ânodo da célula, o que significa que o combustível não necessita de ser previamente reformado. As DEFC usam como oxidante o oxigénio presente no ar ou puro [1,14,15].

O etanol é alimentado continuamente ao ânodo, onde se oxida e dá origem a eletrões e protões. A oxidação total de etanol dá origem a CO_2 , no entanto, podem também ser formadas espécies como etanal (CH_3CHO) ou ácido etanoico (CH_3COOH), derivadas da oxidação parcial de etanol. Os protões são transportados para o cátodo através do eletrólito e os eletrões são forçados a fluir pelo circuito elétrico externo, gerando trabalho elétrico. No cátodo, o oxigénio reage com os protões e eletrões provenientes do ânodo, originando água. Tanto a reação de oxidação como a de redução decorrem na presença de catalisadores. As equações 2.4 e 2.5 representam as reações de oxidação e de redução, respetivamente, sendo que a equação 2.6 representa a equação global [14,15].



Na Figura 2.3, é ilustrado o princípio de funcionamento de uma DEFC.

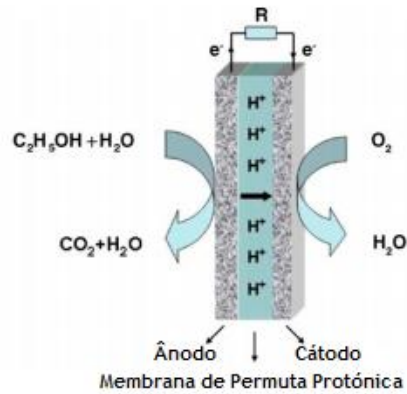


Figura 2.3 - Representação esquemática do princípio de funcionamento de uma DEFC [14].

Um dos principais desafios nas DEFC é o atravessamento de etanol do ânodo para o cátodo pela membrana de permuta protônica, que ocorre devido ao gradiente de concentração do etanol entre o ânodo e cátodo, ao arrastamento eletrosmótico e porque a membrana não é impermeável ao etanol, dificultando a utilização desta tecnologia em aplicações práticas. O atravessamento de etanol reduz a potência específica da célula, pois gera-se um potencial misto no cátodo devido à reação de redução do oxigênio e à reação indesejada de oxidação do etanol neste lado. Adicionalmente, desperdiça-se combustível que seria utilizado no ânodo para a produção de energia elétrica [13,16,17].

O atravessamento de etanol é influenciado por parâmetros como a temperatura, a corrente específica, a concentração de etanol no ânodo e a espessura da membrana e dos elétrodos. Este fenómeno acentua-se com o aumento da temperatura de operação da célula, membranas menos espessas e concentrações elevadas de etanol no ânodo. O atravessamento de etanol diminui com o aumento da corrente específica, pois correntes específicas mais elevadas levam a que a quantidade de etanol a reagir no ânodo seja maior, o que reduz o gradiente de concentração entre o ânodo e o cátodo. Uma vez que o atravessamento de etanol ocorre devido ao gradiente de concentração do etanol entre o ânodo e o cátodo, quanto maior for a concentração da solução de etanol utilizada no ânodo, maior será o atravessamento. No entanto, a utilização de soluções de etanol com concentrações reduzidas compromete o desempenho da célula, pois soluções de etanol mais diluídas têm uma maior quantidade de água e a água não é capaz de gerar corrente. Adicionalmente, a presença de mais água no ânodo origina um maior gradiente de concentração de água entre o ânodo e o cátodo, o que leva a um maior atravessamento de água e consequente afogamento do cátodo. Deste modo, é fulcral alcançar um equilíbrio entre o efeito positivo e negativo do aumento da concentração de etanol. A principal estratégia para ultrapassar este obstáculo passa por utilizar concentrações elevadas de etanol e por fazer alterações nos componentes da célula, nomeadamente na membrana e nas camadas de difusão e nas camadas catalíticas [12,13,16,17].

2.2.2.2 Constituintes

A estrutura de uma célula de combustível de etanol com alimentação passiva (pDEFC, do inglês *passive direct etanol fuel cell*) incorpora os seguintes componentes, sobrepostos em camadas: MEA, placas coletoras de corrente, placas isolantes e placas de fecho. Uma pDEFC tem a estrutura ilustrada na Figura 2.4.

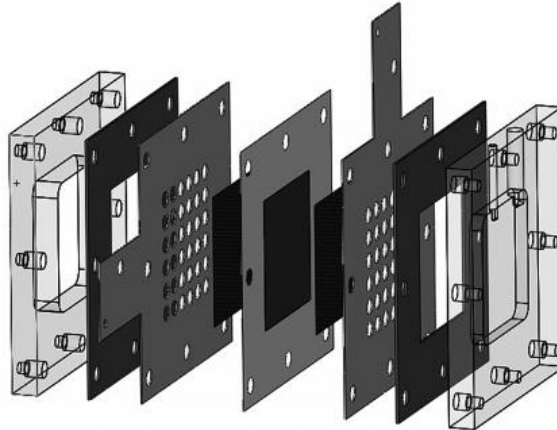


Figura 2.4 - Representação da estrutura de uma pDEFC [12].

As DEFC pertencem ao grupo das PEMFC, pois utilizam uma membrana de permuta protónica como eletrólito. A MEA corresponde ao conjunto dos elétrodos e da membrana de permuta protónica, sendo o principal constituinte de uma DEFC. A MEA é um conjunto de cinco camadas: a camada de difusão do ânodo, a camada catalítica do ânodo, a membrana de permuta protónica, a camada catalítica do cátodo e a camada de difusão do cátodo. O conjunto de uma camada de difusão e uma camada catalítica corresponde a um elétrodo [14,16,17].

As camadas de difusão oferecem a estrutura mecânica que serve de base para os elétrodos. A sua função é ser o meio de difusão dos reagentes e dos produtos, permitindo ao mesmo tempo a condução de corrente elétrica. Papel de carbono e tecido de carbono são alguns dos materiais que tipicamente constituem as camadas de difusão de uma célula de combustível. É nas camadas catalíticas que ocorrem as reações eletroquímicas responsáveis pelo funcionamento da DEFC. Estas camadas são centros ativos para as reações, mas também permitem o transporte de espécies químicas, de protões e de corrente [14,17].

Tal como foi referido previamente, neste tipo de célula de combustível, a membrana de permuta protónica funciona como eletrólito. Esta membrana é responsável pelo transporte de protões, por impedir o atravessamento de eletrões e por separar o ânodo do cátodo. O material mais usado como membrana é o Nafion®. Este material possui propriedades químicas únicas, nomeadamente a elevada condutividade protónica e estabilidade química. De forma a reduzir o atravessamento de etanol, podem ser utilizadas membranas mais espessas, por exemplo Nafion® 117 [14,16,17].

Existem duas técnicas para a preparação de uma MEA. A primeira consiste na deposição da tinta catalítica com Nafion® ou PTFE nas camadas de difusão, formando os elétrodos. A segunda técnica consiste na deposição de catalisador diretamente na membrana de permuta protônica. Os elétrodos podem ainda ser fixados à membrana numa prensa a quente [14,17].

Para além da MEA, os outros constituintes de uma DEFC são as placas coletoras de corrente, as placas isolantes e as placas de fecho. As placas corretoras de corrente têm como função captar os eletrões gerados no ânodo e conduzi-los para o cátodo, permitindo ao mesmo tempo que o fluxo de produtos e reagentes as atravesse. Podem ter diferentes geometrias e rácios de abertura, o que influencia o fluxo de reagentes e produtos no interior da célula. Estas placas devem apresentar elevada condutividade elétrica, resistência mecânica e à corrosão e custo reduzido. Uma vez que possuem as propriedades físicas adequadas, o aço inoxidável e o cobre são materiais tipicamente utilizados em placas coletoras de corrente, sendo o aço inoxidável o mais comum. As placas isolantes de borracha são colocadas depois das placas coletoras de corrente, de forma a prevenir fugas de corrente e curtos-circuitos. Por fim, as placas de fecho têm como função suportar a célula. Estas placas são tipicamente feitas em acrílico, pois este material confere a rigidez necessária e a sua transparência permite visualizar o interior da célula [13,18,19].

2.2.2.3 Termodinâmica

O máximo de trabalho elétrico (W_{el}) que é possível obter numa célula de combustível a operar a condições constantes de pressão e temperatura é obtido através da variação na energia livre de Gibbs (ΔG) da reação eletroquímica, como se encontra expresso na equação 2.7 [1]:

$$W_{el} = -\Delta G \quad (2.7)$$

Negligenciando o trabalho realizado para a mudança de pressão ou volume do sistema, a quantidade máxima de energia introduzida numa célula de combustível que pode ser convertida em trabalho elétrico útil é dada pela variação da energia livre de Gibbs de formação, como se encontra expresso na equação 2.8. A energia livre disponível equivale à variação da entalpia menos o produto $\Delta T \cdot \Delta S$, que representa a energia indisponível resultante da variação de entropia dentro do sistema. A entalpia representa a quantidade de calor produzido pela reação completa e será importante na definição da eficiência termodinâmica reversível da célula de combustível [1,6].

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (2.8)$$

onde ΔH representa a variação de entalpia e ΔS representa a variação de entropia a uma determinada temperatura, T . Em condições de temperatura de 298 K e pressão de 1 atm, ΔG e ΔH do etanol assumem os valores de $-1326,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $-1367,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respetivamente [20].

Conhecendo o valor de W_{el} e de ΔG , é possível calcular o valor da tensão máxima da célula de combustível ($E_{célula}$) através da equação 2.9 ou da equação 2.10 [3,4,15]:

$$E_{célula} = \frac{W_{el}}{n \cdot F} \quad (2.9)$$

$$E_{célula} = -\frac{\Delta G}{n \cdot F} \quad (2.10)$$

em que n é o número de elétrons que participam na reação e F é a constante de Faraday, cujos valores são 12 mol (caso a oxidação do etanol seja completa) e $96485,33 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Coulomb por mol de elétrons), respetivamente. Teoricamente, $E_{célula}$ (ou OCV, do inglês *open circuit voltage*) tem um valor de 1,145 V, no entanto, na prática este valor é significativamente menor devido ao atravessamento de etanol pela membrana [20].

De forma a definir um conceito de eficiência máxima semelhante à eficiência de Carnot, é necessário considerar a energia introduzida na célula de combustível e a quantidade máxima dessa energia que se encontra disponível para realizar trabalho externo, ou seja, a entalpia e a energia livre de Gibbs, respetivamente. Deste modo, a eficiência termodinâmica reversível ($\varepsilon_{reversível}$) de uma célula de combustível é dada pela equação 2.11 [6,15]:

$$\varepsilon_{reversível} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (2.11)$$

Em condições de temperatura de 298 K e pressão de 1 atm, substituindo ΔG e ΔH pelos seus valores, verifica-se que a eficiência termodinâmica reversível apresenta um valor de 97 %. No entanto, a eficiência termodinâmica de uma célula de combustível real é menor, pois existem perdas relacionadas com as etapas de reação, condução e transporte de massa [15].

Para além da eficiência termodinâmica reversível, existem outras eficiências a serem consideradas. A eficiência de tensão elétrica ($\varepsilon_{tensão}$) define-se como a razão entre a tensão real de operação da célula (E_{op}) e $E_{célula}$, sendo expressa pela equação 2.12 [15]:

$$\varepsilon_{tensão} = \frac{E_{op}}{E_{célula}} \quad (2.12)$$

A eficiência de utilização de combustível ($\varepsilon_{combustível}$) é dada pela equação 2.13:

$$\varepsilon_{combustível} = \frac{i_{célula}}{i_{célula} + i_{C_2H_5OH}} \quad (2.13)$$

onde $i_{célula}$ é a corrente produzida e $i_{C_2H_5OH}$ é a corrente gerada devido ao fenómeno de atravessamento de etanol [19].

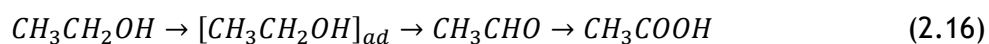
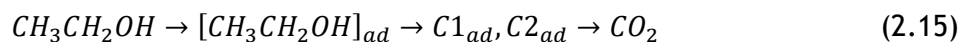
Tendo em conta as eficiências abordadas, a eficiência elétrica real de uma DEFC (ε_{real}) pode ser calculada através da equação 2.14 [19]:

$$\varepsilon_{real} = \varepsilon_{reversível} \times \varepsilon_{tensão} \times \varepsilon_{combustível} \quad (2.14)$$

2.2.2.4 Eletroquímica e Catalisadores

As reações de oxidação e de redução que ocorrem numa DEFC foram abordadas previamente e são representadas pelas equações 2.4 e 2.5, respetivamente, sendo que a equação 2.6 representa a reação global. Idealmente, a reação de oxidação do etanol liberta 12 eletrões, sendo que esta capacidade de libertar 12 eletrões é o que dá ao etanol uma vantagem sobre o metanol e o hidrogénio no que diz respeito à densidade energética. No entanto, para que isto aconteça é necessário quebrar a ligação C-C, presente na molécula de etanol e, a temperaturas baixas, a reação é lenta e incompleta, sendo este um dos principais problemas das DEFC. Nestas condições, a oxidação de etanol origina CO_2 , CH_3CHO e CH_3COOH , dependendo de fatores como a estrutura do catalisador, a tensão aplicada e a temperatura. De forma a acelerar a cinética da reação de oxidação do etanol, estudos prévios sugerem a operação a temperatura superior a $90\text{ }^\circ\text{C}$ e o aumento da concentração do combustível. No entanto, a operação a temperaturas elevadas não é adequada para aplicações portáteis e o aumento da concentração de combustível pode aumentar o atravessamento de etanol [17,20-26].

O mecanismo da reação de oxidação do etanol pode seguir dois caminhos distintos: o da oxidação completa e o da oxidação parcial. Este mecanismo de reações paralelas é representado pelas equações 2.15 e 2.16, que correspondem às reações de oxidação completa e parcial, respetivamente [22,24,26].



A oxidação completa leva à formação de CO_2 , libertando 12 eletrões. Neste caminho formam-se os intermediários adsorvidos $C1_{ad}$ e $C2_{ad}$, que representam fragmentos com 1 e 2 átomos de carbono, respetivamente. Uma vez que a ligação C-C não é quebrada, a oxidação parcial produz CH_3CHO ou CH_3COOH , o que leva à transferência de 2 ou 4 eletrões, respetivamente. O caminho da oxidação parcial é geralmente dominante na reação de oxidação do etanol global. No entanto, é a oxidação completa que permite obter eficiências mais elevadas, pois esta leva à produção e transferência de 12 eletrões. Deste modo, aumentar a seletividade do caminho da oxidação completa através do desenvolvimento de catalisadores de elevado desempenho é fulcral para o aumento da eficiência das DEFC [22,24-29].

A platina (Pt) é o metal mais utilizado no ânodo das DEFC, pois possui excelentes propriedades na adsorção e dissociação de etanol. No entanto, Pt pura não é o catalisador mais eficiente, pois é facilmente envenenada por intermediários formados durante a oxidação do etanol (nomeadamente CO) que são altamente adsorvidos e apresenta uma baixa seletividade relativamente à conversão do etanol em CO_2 . Adicionalmente, este metal apresenta um custo elevado o que representa um entrave à comercialização das DEFC [24,26,30,31].

No entanto, o bom desempenho catalítico demonstrado pela Pt não é suficiente para garantir a oxidação completa do etanol, pelo que tem sido avaliado o desempenho de catalisadores binários ou ternários. Para tal, são adicionados cocatalisadores à Pt, que podem ser metálicos ou não metálicos (óxidos). Aumentar a seletividade do caminho da oxidação completa requer catalisadores com centros ativos para a quebra da ligação C-C, remoção de CO e de espécies $-CH_x$ e uma estrutura superficial adequada. Adicionalmente, os catalisadores devem ser capazes de ativar a adsorção de etanol e de água, pois a oxidação total de etanol envolve sempre a participação de água. Atividade, seletividade e estabilidade de um catalisador são características fundamentais que devem ser estudadas e otimizadas. Nos parágrafos seguintes são apresentados alguns princípios fundamentais para o desenvolvimento de catalisadores [24-29,32].

Quando a Pt forma ligas ou é modificada com outro metal, a interação eletrônica entre a Pt e o outro metal resulta em alterações nas suas estruturas eletrônicas de valência através do efeito ligante e do efeito de tensão, o que pode ser descrito como uma mudança no centro de banda D. A este efeito dá-se o nome de efeito eletrônico. Um centro de banda D elevado leva a superfícies mais reativas com tendência a ligarem-se mais fortemente a adsorvatos, enquanto que um centro de banda D mais baixo tem o efeito contrário, o que facilita a formação de ligações entre os adsorvatos. Relativamente à reação de oxidação do etanol, pretende-se que um centro de banda D com uma energia de ligação moderada para CO, CH_x , CH_3CO e CH_3CHO , mas uma energia mais elevada para a ligação de OH, o que pode ser conseguido ajustando o efeito eletrônico [26].

A adição de determinados cocatalisadores à Pt dá origem a um efeito bifuncional. Este mecanismo está presente em catalisadores de Pt-Ru, Pt-Sn e Pt-SnO_x (platina-ruténio, platina-estanho e platina-óxidos de estanho, respetivamente). A presença dos cocatalisadores ajuda na ativação da dissociação de água, o que forma hidróxidos na superfície capazes de oxidar intermediários CO e CH_x , melhorando o desempenho dos catalisadores quanto à reação de oxidação de etanol. Estes catalisadores também promovem a oxidação parcial de CH_3CHO a CH_3COOH , apesar de não aumentarem a atividade relativa à quebra da ligação C-C [26-28].

Uma vez que a reação de oxidação de etanol é bastante dependente da orientação da rede cristalina na superfície dos catalisadores, o efeito de estrutura superficial é outro parâmetro importante no desenvolvimento de catalisadores apropriados para as DEFC. Deste modo, o desenvolvimento de catalisadores com uma morfologia bem definida e uma superfície ajustável é outra forma de alcançar melhores desempenhos. Os elétrodos de Pt(100) e de Pt(110) são considerados os mais ativos na quebra da ligação C-C e na formação de CO [26,28].

Os catalisadores de Pt-Ru e Pt-Sn são os catalisadores mais investigados para o ânodo das DEFC e têm sido considerados como os catalisadores binários mais eficientes quanto à

reação de oxidação do etanol. O elevado desempenho destes catalisadores é explicado pelo efeito bifuncional e pela interação eletrônica entre a Pt e os outros metais. Apesar de ser globalmente benéfica relativamente à oxidação de etanol, a adição de Ru e Sn não aumenta a atividade relativamente à quebra da ligação C-C. A inibição da rutura da ligação C-C pode ser explicada por alterações geométricas e eletrônicas na superfície do catalisador. Adicionalmente, uma vez que a Pt é o metal responsável pela ativação da quebra da ligação C-C e que a adição de outro metal diminui a quantidade de Pt na superfície, a capacidade do catalisador para quebrar a ligação C-C é inferior. Os catalisadores de Pt-Ru e Pt-Sn favorecem a oxidação de CH_3CHO a CH_3COOH , sendo que a melhoria no desempenho da célula é devida à formação em maior quantidade de produtos do caminho da oxidação parcial (equação 2.16). Relativamente às DEFC, os catalisadores de Pt-Sn apresentam um desempenho superior aos de Pt-Ru. A quantidade ideal de estanho presente nos catalisadores de Pt-Sn ainda não está bem definida, dependendo do rácio entre estanho ligado e estanho não ligado. Os materiais de Pt e Sn não ligados são capazes de promover a oxidação de etanol a CO_2 , no entanto a cinética é lenta, o que resulta em correntes específicas mais reduzidas. A oxidação de etanol em ligas de PtSn resulta na formação de ácido etanoico, mas com uma cinética mais rápida. Outros catalisadores binários à base de Pt (Pt-Ni, Pt-Co, Pt-W, Pt-Pd, Pt-Rh, Pt-Re, Pt-Mo, Pt-Ti, Pt-Ce) foram investigados, tendo apresentado desempenhos superiores à Pt pura, mas inferiores a catalisadores de Pt-Sn [23,24,26,30,32,33].

Apesar de os catalisadores de Pt-Sn apresentarem um desempenho superior à Pt pura ou a outros catalisadores binários, a maioria dos produtos da oxidação de etanol são espécies que possuem ligações C-C. Deste modo, é necessário o desenvolvimento de novos catalisadores ou a adição de um terceiro elemento aos catalisadores de Pt-Sn. Certos catalisadores ternários à base de Pt-Sn apresentam um desempenho superior ao de catalisadores binários de Pt-Sn. Catalisadores de Pt-Sn-Ru com um rácio atómico Ru/Sn < 1 aparentam ser os materiais mais adequados para o ânodo das DEFC. No entanto, tal como os catalisadores binários de Pt-Sn e Pt-Ru, os catalisadores de Pt-Sn-Ru não são capazes de promover a rutura da ligação C-C. Deste modo, o desenvolvimento de um catalisador ternário à base de Pt e Sn em que o terceiro metal seja capaz de promover a quebra desta ligação pode ser uma via para melhorar o desempenho das DEFC. O ródio (Rh) tem a capacidade de desempenhar esta função, sendo que catalisadores de Pt-Rh-SnO₂/C (platina, ródio e dióxido de estanho suportados em carbono) apresentam uma melhoria na atividade e seletividade da oxidação total. Nestes catalisadores a função da Pt e do SnO₂ são facilitar a quebra da ligação C-C através da oxidação dos intermediários da reação e providenciar sítios ativos para a adsorção desidrogenativa de etanol, respetivamente. Catalisadores de Pt-Sn-Fe, Pt-Sn-Ni, Pt-Sn-Co, Pt-Sn-Pd e Pt-Sn-Re também apresentam bons níveis de atividade eletrocalítica [24,26,30,32,34,35].

Resumindo, os catalisadores para a oxidação de etanol devem possuir centros ativos na superfície para a rutura da ligação C-C, uma composição adequada que permita um aumento da seletividade da formação de CO_2 e um efeito bifuncional de forma a facilitar a adsorção e ativação de água para que se forme OH_{ads} para a remoção de CO e de espécies $-\text{CH}_x$ [26].

Relativamente ao cátodo, um bom catalisador deve possuir elevados níveis de atividade quanto à reação de redução do oxigénio e ser altamente tolerante ao etanol, pois o atravessamento através da membrana do ânodo para o cátodo leva a que o etanol compita com o oxigénio pelos centros ativos no cátodo. A Pt é o metal puro que possui a atividade catalítica mais elevada para a redução de oxigénio. No entanto, este metal não apresenta uma tolerância suficientemente elevada ao etanol presente no cátodo. Esta limitação dá origem à necessidade de encontrar alternativas, sendo a adição de outros elementos metálicos à Pt uma das possibilidades a ser consideradas. A formação de ligas metálicas com Pt e outro elemento pode levar a uma melhoria quanto à reação de redução do oxigénio, o que se deve a fatores geométricos e eletrónicos. Catalisadores de Pt-Pd com um rácio atómico de Pt/Pd > 3 apresentam um desempenho mais elevado do que catalisadores de Pt pura. Estes catalisadores apresentam uma atividade catalítica semelhante à dos catalisadores de Pt pura, mas possuem uma tolerância a etanol mais elevada [24,30,31].

A atividade de um catalisador depende da distribuição do tamanho das partículas metálicas e da sua dispersão, sendo que é importante que os catalisadores possuam uma área superficial elevada, pois a reação ocorre na superfície do catalisador. Deste modo, de forma a maximizar os desempenhos, as DEFC utilizam catalisadores suportados, tanto no ânodo como no cátodo. Isto é conseguido dispersando a fase ativa (metal) num suporte com boa condutividade. A utilização de catalisadores suportados permite reduzir a utilização de metais nobres e melhorar a atividade catalítica, pois resulta numa maior área superficial, numa condutividade elétrica mais elevada e numa porosidade acessível. Devido à sua elevada condutividade, o *carbon black* tem sido amplamente utilizado como material de suporte para catalisadores. Podem também ser utilizados outros materiais carbonáceos (grafeno, nanotubos de carbono, materiais de nitreto de carbono mesoporoso ou nanofibras de carbono, entre outros) ou ainda materiais não carbonáceos (sílica, dióxido de titânio ou óxido de alumínio, entre outros) [24,30,36].

2.2.3 Estado da arte das DEFC

De forma a desenvolver e otimizar as DEFC, nos últimos anos têm sido realizados estudos para avaliar quais os parâmetros que influenciam o desempenho desta tecnologia, nomeadamente a concentração de etanol, a estrutura dos eletrodos, a composição e suporte dos catalisadores, entre outros. Deste modo, nesta secção é feito um breve resumo do estado da arte das DEFC.

Pereira et al. [13] estudaram o efeito da concentração de etanol no desempenho de uma pDEFC. Por um lado, concentrações elevadas de etanol levam a um aumento da taxa de atravessamento, o que reduz o desempenho da célula. No entanto, a utilização de soluções de etanol mais diluídas resulta numa diminuição da densidade de energia do sistema, pois a água não é capaz de gerar corrente. Adicionalmente, a presença de mais água no ânodo origina um maior gradiente de concentração de água entre o ânodo e o cátodo, o que leva a um maior atravessamento de água e ao consequente afogamento do cátodo. No seu estudo, Azam et al. [11] também concluíram que a taxa de atravessamento de etanol aumenta à medida que se utilizam concentrações de etanol mais elevadas.

Ekdharmasuit et al. [37] estudaram o efeito da estrutura do ânodo no desempenho de uma DEFC. Para tal, os autores prepararam três estruturas distintas no ânodo: sem camada microporosa, com uma camada porosa hidrofóbica e com uma camada porosa hidrofílica. Os autores verificaram que a MEA sem camada microporosa no ânodo apresentou o melhor desempenho, pois a presença desta camada nas outras MEA deu origem a uma maior resistência à transferência de massa. Verificaram também que a MEA sem a camada microporosa no ânodo apresentou a maior taxa de atravessamento de etanol. Isto permite concluir que a melhoria verificada na cinética de reação originada pela redução da resistência à transferência de massa se sobrepõe ao efeito do atravessamento de etanol. Noutro estudo, Ekdharmasuit et al. [38] investigaram o efeito do atravessamento e da cinética de oxidação de etanol em DEFC com e sem uma camada microporosa no ânodo. Neste estudo, a MEA sem a camada microporosa no ânodo também apresentou o melhor desempenho, tendo sido confirmadas as conclusões obtidas em [37]. Os autores concluíram ainda que a concentração ótima de etanol depende da estrutura do eletrodo e da corrente específica de operação da célula.

No que diz respeito ao catalisador do ânodo das DEFC, Pt pura não é o catalisador mais eficiente no que diz respeito à reação de oxidação do etanol. Deste modo, Antolini [24] estudou o desempenho de catalisadores binários quanto à oxidação de etanol em DEFC em meio ácido. O autor concluiu que catalisadores de Pt-Sn apresentam um desempenho superior ao de catalisadores de Pt-Ru para a oxidação de etanol em meio ácido. Apesar de ter verificado um aumento da atividade catalítica quanto à oxidação do etanol, o autor constatou que a adição de Sn e de Ru não promove a quebra da ligação C-C presente nas moléculas de etanol. Isto também foi constatado por outros autores, nomeadamente Akhairi e Kamarudin [30], Song e Tsiakaras [14], Kamarudin et al. [17] e Vigier et al. [23] Adicionalmente, Antolini [24] verificou que a adição de Rh à Pt parece promover a quebra da ligação C-C, mas a atividade catalítica destes catalisadores quanto à oxidação de etanol é inferior à de catalisadores de PtSn.

Relativamente ao catalisador do cátodo, Antolini [24] reportou que catalisadores binários de Pt-Pd (9:1) apresentam um desempenho superior a catalisadores de Pt pura. Apesar

de possuírem níveis de atividade catalítica para a redução de oxigénio semelhantes, os catalisadores de Pt-Pd (9:1) são mais tolerantes ao etanol do que os catalisadores de Pt.

Liu et al. [39] estudaram o comportamento eletrocatalítico das reações de redução do oxigénio e de oxidação do etanol na superfície de catalisadores com diferentes frações mássicas de Pt (0,07, 0,10, 0,82, 2,70, 7,44 e 20 %). Os autores observaram que a atividade quanto à reação de redução do oxigénio do catalisador com uma fração mássica de Pt de 0,07 % apresentou um nível comparável à do catalisador com uma fração mássica de 20 %, o que significa que um catalisador com poucas nanopartículas de Pt afeta apenas a oxidação de etanol e não a de redução de oxigénio. Os autores observaram ainda que a energia de adsorção de uma molécula de oxigénio num aglomerado de Pt estável com 6 átomos de Pt é 3,79 vezes superior à de uma molécula de etanol. Isto significa que as moléculas mais pequenas de oxigénio são adsorvidas na superfície de um pequeno número de aglomerados de Pt antes das partículas maiores de etanol, o que faz com que a reação de oxidação de etanol não decorra.

De forma a investigar o efeito do material de suporte do catalisador na reação de oxidação de etanol, Goel e Basu [36] estudaram o desempenho de um catalisador de Pt-Ru suportado por diferentes materiais, nomeadamente nanotubos de carbono de paredes múltiplas tratados e não tratados (NTCPM-t e NTCPM, respetivamente), materiais de nitreto de carbono mesoporosos (NCM) e Vulcan XC. Os autores concluíram que catalisadores de Pt-Ru apresentam melhores desempenhos quando suportados por materiais de NCM, seguindo-se NTCPM-t, NTCPM e Vulcan XC, por ordem decrescente de potência específica. A atividade eletrocatalítica mais elevada dos suportes de NCM pode ser atribuída às suas propriedades estruturais, nomeadamente a área superficial.

Pereira et al. [13] avaliaram ainda o impacto da espessura da membrana no desempenho de uma pDEFC. Para tal, foram realizados ensaios com membranas de Nafion® 117 e de Nafion® 115 (com espessuras de 0,18 e 0,127 mm, respetivamente), tendo sido obtidas potências específicas mais elevadas com a membrana de Nafion® 117. Apesar de a utilização de uma membrana mais espessa ter a vantagem de reduzir a taxa de atravessamento, também possui o efeito adverso de originar uma resistência óhmica mais elevada. No caso específico da célula estudada, o efeito positivo da redução do atravessamento sobrepôs-se ao efeito negativo do aumento da resistência óhmica.

Song et al. [40] investigaram o efeito que o método de preparação da MEA tem na taxa de atravessamento de etanol. Para tal, foram utilizados dois métodos de preparação da MEA: a deposição da camada catalítica na camada de difusão (método convencional) e a deposição da camada catalítica diretamente na membrana, sendo que este método envolve um processo de transferência a temperaturas elevadas (método de transferência de decalque modificado). Os autores concluíram que a MEA preparada pelo método de transferência de decalque apresenta

um maior atravessamento de etanol, pois a exposição da MEA a temperaturas elevadas resultou numa diminuição da sua espessura. No entanto, a MEA preparada pelo método de transferência de decalque apresentou um desempenho superior, pois existiu um melhor contacto entre a membrana e a camada catalítica e uma maior utilização do catalisador.

2.2.4 Vantagens e Desvantagens

Quando comparadas com os motores de combustão tradicionais, as células de combustível apresentam diversas vantagens no que diz respeito ao processo de conversão de energia. Nas células de combustível, as emissões de gases poluentes são nulas ou muito reduzidas e o processo de conversão de energia decorrer numa etapa apenas permite que as células de combustível apresentem eficiências mais elevadas. Adicionalmente, a ausência de partes móveis leva a que estes dispositivos operem silenciosamente e sem vibração. A modularidade das células de combustível também se revela como uma vantagem, pois possibilita uma construção simples e permite aumentar ou diminuir a potência de qualquer sistema de células de combustível, o que confere flexibilidade relativamente às aplicações [6].

As baterias recorrem à energia química armazenada nos elétrodos para alimentar as reações eletroquímicas que produzem corrente elétrica. Isto leva a que as baterias tenham um tempo de vida limitado e só possam funcionar enquanto o material que constitui os elétrodos não for esgotado, sendo que nesse caso é necessário substituir a bateria (no caso das descartáveis) ou fornecer corrente elétrica de forma a reconverter os metais dissolvidos nos elétrodos (no caso das recarregáveis). As baterias recarregáveis possuem várias desvantagens, nomeadamente um número de ciclos de carga/descarga limitado. Teoricamente, as células de combustível podem operar por tempo indefinido, desde que sejam alimentados os reagentes e removidos os produtos da reação, pois os seus componentes internos não são gastos nas reações. Contra si, as células de combustível têm o facto de necessitarem de um recipiente para o armazenamento de combustível [6].

A capacidade de operar a baixas temperaturas, o tempo de arranque reduzido, a excelente capacidade de resposta do sistema, a estrutura compacta e a modularidade apresentam-se como as principais vantagens que as DEFC partilham com as restantes PEMFC. As principais vantagens partilhadas pelas DMFC e as DEFC são a facilidade de transporte, manuseamento e armazenamento do combustível e a elevada densidade energética volumétrica, vantagens que derivam de estas células utilizarem combustíveis líquidos e não hidrogénio. As DEFC destacam-se das DMFC pois o etanol é menos tóxico e possui uma densidade energética superior ao metanol (6,1 e 8,0 kWh·kg⁻¹, para o metanol e o etanol, respetivamente), o que é explicado pela presença da ligação C-C na molécula de etanol. Adicionalmente, o etanol pode ser produzido a partir de biomassa, sendo considerado uma fonte de energia renovável [6,17,23,41].

Quanto às desvantagens, as DEFC apresentam baixas potências específicas e elevados custos. Isto deve-se principalmente a limitações quanto à reação de oxidação do etanol no ânodo, que é lenta e incompleta e aos catalisadores usados que são metais nobres. De forma a contrariar estas limitações, têm vindo a ser desenvolvidos outros catalisadores para estas células, mas que ainda não apresentam as eficiências pretendidas, são caros e bastante sensíveis a contaminantes, nomeadamente ao CO. A taxa de atravessamento do etanol é menor do que a do metanol, pois o etanol possui uma menor permeabilidade através da membrana de Nafion®, devido ao maior tamanho da molécula. Ainda assim, o atravessamento de etanol apresenta-se como uma desvantagem das DEFC. Adicionalmente, a durabilidade das células de etanol ainda não foi comprovada e pode representar um problema devido à deterioração dos catalisadores e do eletrólito, a alterações na porosidade dos elétrodos e a uma gestão imprópria da quantidade de água no interior da célula [6,17,41].

2.2.5 Aplicações

As DEFC têm o potencial de serem utilizadas em diversos cenários, nomeadamente aplicações portáteis, transportes, aplicações estacionárias, aplicações em locais remotos e como sistema de *back-up*. Apesar deste potencial, esta tecnologia encontra-se ainda numa fase inicial do seu desenvolvimento. Deste modo, as DEFC ainda estão longe de serem comercializadas, sendo que apenas alguns protótipos foram demonstrados [15].

O aspirador Bac Vac utiliza uma DEFC como fonte de energia, o que elimina a necessidade de um cabo de alimentação elétrica. Isto permite ao utilizador aspirar em qualquer local, inclusive sem acesso a uma fonte de eletricidade [41].

A NDC Power desenvolveu uma tecnologia DEFC que emprega catalisadores sem Pt no ânodo e no cátodo. Esta tecnologia é comercializada para aplicações portáteis de potências entre 3 e 250 W. Esta célula possui um tempo de vida superior a 3700 h com uma perda de tensão ao longo do tempo de $40 \mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$ e não requer a regeneração de catalisadores. Existem também relatos de que esta empresa formou uma parceria com o exército dos EUA para desenvolver DEFC. A viabilidade da aplicação das DEFC em transportes também já foi demonstrada. Em 2007, uma equipa de estudantes da Universidade de Offenburg participou na edição europeia da Eco-Marathon com um protótipo de um pequeno veículo cuja fonte de energia era uma DEFC, tendo alcançado o terceiro lugar. Os estudantes utilizaram uma *stack* (um conjunto de várias células) com uma potência de 2 kW, produzindo 40 V a partir de 60 células, cada uma com uma área ativa de 324 cm^2 (18 x 18 cm). Foram usados catalisadores HYPERMERC da ACTA S.p.A, que contêm níquel, ferro e cobalto no ânodo e no cátodo [15,17].

3 Materiais e Métodos

De forma a estudar e otimizar o desempenho da pDEFC, foram realizados ensaios numa célula de combustível passiva alimentada a etanol. Nesta secção é abordada a informação relevante para o trabalho experimental, nomeadamente os componentes da célula, o equipamento utilizado e as condições de operação testadas.

3.1 Estrutura da pDEFC estudada

Os componentes que constituem a estrutura da pDEFC estudada são apresentados nesta secção. A pDEFC estudada apresenta a estrutura exibida na Figura 2.4. Na Figura 3.1 apresenta-se a pDEFC utilizada nos testes experimentais.



Figura 3.1 - pDEFC utilizada nos testes experimentais.

3.1.1 Conjunto Membrana-Elérodos

A MEA é constituída pela membrana de permuta protónica e pelos eléctrodos. Um eléctrodo corresponde à camada de difusão revestida com uma camada catalítica num dos lados. Os eléctrodos são colocados no centro da membrana, um de cada lado, e possuem uma área de $2,25 \text{ cm}^2$ ($1,5 \times 1,5 \text{ cm}$), que corresponde à área ativa da célula. A MEA pode ou não ser prensada, tendo este sido um dos parâmetros estudados.

Nos ensaios efetuados foi utilizada uma membrana de *Nafion*® 117 e catalisadores de PtSn e Pt, suportados em camadas de difusão de tecido de carbono. Foram utilizadas camadas de difusão com camada microporosa com uma espessura de 0,410 mm e uma porosidade de 0,80. Na Tabela 3.1 encontram-se resumidas as características dos catalisadores utilizados.

Tabela 3.1 - Características dos catalisadores utilizados.

Catalisador (proporção de metais)	Fração mássica de metal (%)	Suporte	Fornecedor
PtSn (3:1)	40	Vulcan XC 72	Fuel Cell Store
Pt	20	Vulcan XC 72	Sigma-Aldrich
Pt	60	Vulcan XC 72	Fuel Cell Store
Pt	20	Vulcan XC 72	Preparado no LSRE-LCM
Pt	60	Vulcan XC 72	Preparado no LSRE-LCM

A Figura 3.2 ilustra uma das MEA utilizadas.



Figura 3.2 - Exemplo de uma MEA utilizada.

3.1.2 Placas Coletoras de Corrente

As placas coletoras de corrente utilizadas na célula são em aço inox 316L e possuem uma espessura de 0,2 mm. No lado do ânodo foi utilizada uma placa coletora de corrente com 81 furos com um diâmetro de 1 mm, enquanto que no lado do cátodo foi utilizada uma placa coletora com 49 furos com 1 mm de diâmetro. Os rácios de abertura das placas coletoras de corrente são de 17 % no cátodo e 28 % no ânodo. A Figura 3.3 ilustra as placas coletoras de corrente utilizadas, com a placa do ânodo à esquerda e a do cátodo à direita.

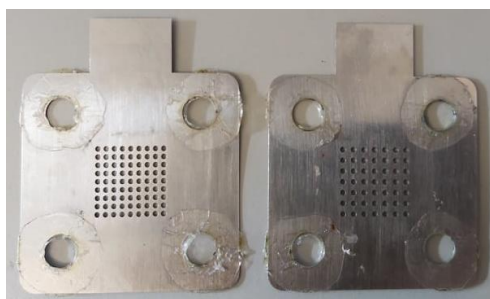


Figura 3.3 - Placas coletoras de corrente utilizadas na célula.

3.1.3 Placas Isolantes

Na célula em estudo foram utilizadas duas placas isolantes de borracha. Estas placas possuem uma abertura quadrada no centro com as dimensões da área ativa (2,25 cm²),

permitindo o fluxo de reagentes e produtos. As placas isolantes são colocadas entre as placas coletoras de corrente e as placas de fecho, de forma a evitar o contacto elétrico entre estas, prevenindo possíveis curtos-circuitos. A Figura 3.4 ilustra uma placa isolante utilizada na célula estudada.



Figura 3.4 - Placa isolante de borracha utilizada na célula.

3.1.4 Placas de Fecho

A célula estudada possui placas de fecho em acrílico. A placa do lado do ânodo tem uma espessura de 1,8 cm e possui um reservatório de 1,8 cm³ (0,8 x 1,5 x 1,5 cm) pelo qual é feita a alimentação de álcool à célula. No lado do cátodo, a placa tem uma espessura de 0,5 cm e possui uma abertura quadrada (2,25 cm²) no centro de forma a permitir o fluxo de ar para o interior da célula. Ambas as placas têm uma área externa de 16 cm². Os parafusos são apertados com uma força de 3 N recorrendo a uma chave de torque. A utilização desta ferramenta garante a prensagem uniforme de todas as camadas da célula, eliminando a possibilidade de fugas. A Figura 3.5 ilustra as placas de fecho utilizadas, com a placa do cátodo à esquerda e a do ânodo à direita.



Figura 3.5 - Placas de fecho utilizadas na célula.

As dimensões e características dos componentes constituintes da célula de combustível estudada encontram-se resumidas na Tabela A.1 do Apêndice A.

3.2 Estrutura e Composição da Estação Experimental

Os ensaios de polarização e de impedância foram realizados com recurso a uma estação de teste eletroquímica, comercializada pela Zahner - ElektriK GmbH & Co. KG. Este equipamento possui dois cabos que são conectados ao ânodo e ao cátodo da célula. O

equipamento está também ligado ao *software* Thales USB, que permite a leitura e registo das medições efetuadas.

3.3 Procedimento Experimental

Nesta secção são abordados os procedimentos experimentais seguidos para preparar as membranas de permuta protónica, catalisadores e eléctrodos e para realizar os ensaios de polarização e de impedância.

3.3.1 Preparação de Membranas de Permuta Protónica

O procedimento adotado para a preparação de uma membrana foi o seguinte:

1. Hidratou-se a membrana em água destilada durante 10 min.
2. Mergulhou-se a membrana numa solução de H_2O_2 3 % (V/V) a 80 °C durante 30 min.
3. Lavou-se a membrana com água destilada.
4. Mergulhou-se a membrana numa solução de água destilada a 80 °C durante 30 min.
5. Mergulhou-se a membrana numa solução de H_2SO_4 0,5 M a 80 °C durante 30 min.
6. Lavou-se a membrana com água destilada.
7. Por fim, armazenou-se a membrana num gobelé com água destilada.

Todas as membranas utilizadas no decorrer desta dissertação foram preparadas de acordo com este procedimento.

3.3.2 Preparação de Catalisadores

Os catalisadores foram preparados no decurso deste trabalho no LSRE-LCM pela técnica de impregnação incipiente utilizando ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6) como precursor de platina e Vulcan XC 72 como suporte. O procedimento adotado para a preparação do catalisador foi o seguinte:

1. Pesou-se uma determinada massa de suporte e de precursor de forma a que a fração mássica de metal no catalisador fosse a pretendida (20 ou 60 % (% mm.)).
2. Impregnou-se o suporte com o precursor previamente pesado.
3. Secou-se o catalisador numa estufa a 100 °C durante 24 h.
4. Por fim, o catalisador foi tratado termicamente em azoto a 200 °C durante 1 h e reduzido em hidrogénio a 200 °C durante 3 h, usando um caudal de gás de 100 $\text{cm}^3\cdot\text{min}$.

3.3.3 Preparação dos Eléctrodos

No decorrer da dissertação, testaram-se dois métodos de deposição de tinta catalítica nas camadas de difusão: a deposição com aerógrafo e a deposição com pincel. No entanto, de todos os eléctrodos preparados com o método de deposição com pincel, apenas um com uma carga de 0,5 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ apresentou qualidade suficiente para ser usado na célula. Os eléctrodos

preparados por este método com cargas superiores a $0,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ não foram usados, pois a tinta depositada formou lascas e não aderiu às camadas de difusão. Deste modo, de todos os elétrodos usados no decorrer desta dissertação apenas dois não foram preparados por deposição com aerógrafo: um eletrodo preparado com deposição por pincel e um eletrodo comercial fornecido pela Fuel Cell Store.

A tinta catalítica é composta por catalisador, solução de Nafion 5 % (% mm.) e isopropanol. A solução de Nafion 5 % tem a função de ligante e o isopropanol funciona como solvente. O procedimento seguido para a preparação de um eletrodo pelo método de deposição com pincel é semelhante ao seguido para a deposição com aerógrafo, diferindo apenas no instrumento de deposição e no volume de isopropanol na tinta catalítica. Na deposição com aerógrafo, a tinta deve ser pouco viscosa de forma a não entupir o aerógrafo e a permitir uma dispersão homogênea. Por outro lado, ao utilizar um pincel para fazer a deposição de catalisador na camada de difusão é necessária uma tinta mais viscosa. O procedimento adotado para a preparação de um eletrodo foi o seguinte:

1. Pesou-se uma determinada massa de catalisador de forma a se obter a carga de metal pretendida.
2. Misturou-se o catalisador pesado previamente com um determinado volume de solução de Nafion 5 % de forma a que as frações mássicas de catalisador e Nafion na tinta fossem 85 e 15 %, respetivamente. De seguida, foi adicionado um determinado volume de solução de isopropanol à mistura de catalisador e solução de Nafion de acordo com o método de deposição. Na Tabela A.2 do Apêndice A encontram-se os volumes de solução de Nafion 5 % e de isopropanol adicionados na preparação de cada tinta catalítica preparada.
3. Colocou-se a tinta preparada num banho de ultrassons durante 30 min, de forma a que esta dispersasse.
4. Por fim, depositou-se a tinta na camada de difusão usando um aerógrafo ou um pincel. A deposição da tinta na camada de difusão foi feita em cima de uma placa de aquecimento a $40 \text{ }^\circ\text{C}$, de forma a evaporar o isopropanol.

3.3.4 Realização de um Ensaio de Polarização

O procedimento adotado para a realização de um ensaio de polarização foi o seguinte:

1. Encheu-se o reservatório do ânodo com solução de etanol previamente preparada e registou-se a temperatura de operação.
2. Conectou-se cada um dos fios do equipamento à respetiva placa coletora da célula.
3. Ligou-se o computador e o equipamento. Foram utilizados o Zahner e o módulo XPOT.
4. Colocou-se o Zahner no modo “go” e ligou-se o *software* Thales USB.

5. No *software*, configuraram-se os parâmetros de acordo com o pretendido para a realização do ensaio, nomeadamente, a seleção do modo galvanostático.
6. Deixou-se estabilizar a célula em circuito aberto durante 15 min para que esta atingisse o estado estacionário e registou-se o potencial em circuito aberto.
7. Depois de registar o potencial em circuito aberto, aplicou-se um passo constante de 1 mA, a cada 3 min, e registaram-se os valores de tensão para cada intensidade de corrente imposta. Foram registados os resultados obtidos até o valor de tensão ser inferior a 0,100 V, momento em que se deu por terminado o ensaio.
8. Colocou-se o Zahner no modo “*stop*”.
9. Retirou-se a solução de álcool do ânodo e introduziu-se nova solução para fazer novo ensaio, repetindo os pontos de 6 a 8. Ao obterem-se ensaios concordantes, a experiência de polarização foi terminada, sendo que o critério de concordância entre ensaios foi de um erro relativo igual ou inferior a 10 %. Caso não se obtivessem ensaios concordantes, eram realizados ensaios adicionais de forma a obterem-se dois ensaios concordantes.
10. Uma vez concluídos todos os ensaios, encerrou-se o *software* e desligou-se o equipamento e o computador.
11. Por fim, retirou-se a solução de etanol do reservatório e introduziu-se água desionizada.

3.3.5 Realização de um Ensaio de Impedância

O procedimento adotado para a realização de um ensaio de impedância foi o seguinte:

1. Colocou-se a solução de álcool no reservatório do ânodo;
2. Conectou-se cada um dos fios do equipamento à respetiva placa coletora da célula.
3. Ligou-se o computador e o equipamento. Foram utilizados o Zahner e o módulo XPOT.
4. Colocou-se o Zahner no modo “*go*” e ligou-se o *software* Thales USB.
5. No *software*, configuraram-se os parâmetros de acordo com o pretendido para a realização do ensaio, nomeadamente, o tempo entre cada ensaio (3 min), os pontos de voltagem pretendidos (0,2, 0,3 e 0,4 V), a faixa de frequência desejada (de 10 mHz a 100 kHz), a duração de cada espectro (19:23 min), a seleção do modo potenciostático, a amplitude (10 mV) e o valor de voltagem inicial.
6. Deixou-se estabilizar a célula em circuito aberto durante 15 min para que esta atingisse o estado estacionário e registou-se o potencial em circuito aberto.
7. Colocou-se o *software* no modo “*on*”, inseriu-se um nome para a série e confirmou-se a descrição, dando assim início ao ensaio.
8. Uma vez concluídos todos os ensaios, colocou-se o *software* no modo “*off*”, guardaram-se os resultados, encerrou-se o *software* e desligou-se o equipamento e o computador.
9. Por fim, retirou-se a solução de etanol do reservatório e introduziu-se água desionizada.

4 Resultados e Discussão

O desempenho da célula para as diferentes configurações estudadas foi analisado através de curvas de polarização, curvas de potência e ensaios de EIS. De forma a traçar as curvas de potência, calculou-se a potência específica através do produto entre o potencial da célula e a corrente específica. Este capítulo começa com a interpretação dos ensaios de EIS e de seguida são apresentados e discutidos os resultados dos diferentes estudos realizados. Foram avaliados parâmetros como a prensagem da MEA, a carga de catalisador no cátodo, o método de deposição de catalisador no cátodo, o desempenho de catalisadores preparados no LSRE-LCM em comparação com catalisadores comerciais, a fração mássica de metal no cátodo e a carga de catalisador no ânodo.

4.1 Ensaios de EIS

Os resultados dos ensaios de EIS foram representados sob a forma de diagramas de Nyquist, como o ilustrado na Figura 4.1, que apresentam a impedância imaginária (Z_I) em função da impedância real (Z_R). A análise dos espectros obtidos por EIS permite identificar e avaliar as diferentes perdas que afetam o desempenho de uma célula de combustível. O diagrama de Nyquist ilustrado na Figura 4.1 é de uma célula montada com um cátodo com uma carga de $0,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ de Pt/C 20 % preparado no LSRE-LCM e com um ânodo com $4,0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ de PtSn/C (3:1), ambos preparados pelo método de deposição com aerógrafo e usando uma MEA que não foi prensada. Foi escolhido este ensaio como exemplo pois reflete o comportamento dos restantes. Os diagramas de Nyquist dos outros ensaios encontram-se no Apêndice B.

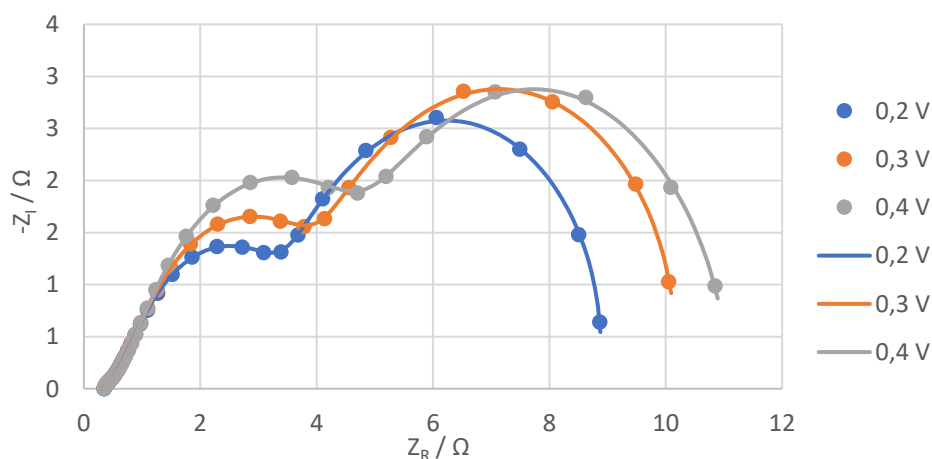


Figura 4.1 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC alimentada a etanol com uma concentração de 2 M; pontos: dados experimentais, linhas: ajuste CEE.

Na região de altas frequências, a curva interceta o eixo da impedância real. Este ponto de interceção representa as perdas ôhmicas. O arco presente na região de frequências

intermédias representa perdas de ativação, sendo caracterizado por um aumento da resistência com o aumento de tensão. Na grande maioria dos ensaios realizados, ambos os arcos presentes nos diagramas de Nyquist representam perdas de ativação, uma vez que ambas as resistências aumentam com o aumento da tensão. As exceções são os ensaios realizados no estudo do efeito da prensagem da MEA (secção 4.2) e o ensaio com a carga mais elevada no estudo do efeito da carga de catalisador no cátodo (secção 4.3), para concentrações de etanol de 2 e 3 M. Nestes ensaios, o arco presente na região de baixas frequências representa perdas por transporte de massa. Os arcos que representam perdas por transporte de massa são caracterizados por uma diminuição da resistência com o aumento de tensão. A Figura 4.1 ilustra os espectros de uma pDEFC alimentada com uma concentração de 2 M e a Tabela 4.1 apresenta os valores das três resistências obtidas.

Tabela 4.1 - Valores das resistências obtidas para as diferentes tensões.

Tensão (V)	Resistência Óhmica (Ω)	Resistência 1 (Ω)	Resistência 2 (Ω)
0,2	0,346	3,03	8,61
0,3	0,348	3,43	9,95
0,4	0,349	4,35	10,7

Observando a Tabela 4.1 é possível verificar que os valores das resistências 1 e 2 aumentam com o aumento da tensão, o que significa que representam perdas por ativação. Quanto à resistência óhmica, uma vez que a MEA usada é a mesma em todos os ensaios, é natural que o valor da resistência não sofra alterações com a tensão.

Tendo em conta que a reação de oxidação de etanol no ânodo não é completa, é de supor que a maior resistência represente perdas por ativação no ânodo. Deste modo, supõe-se que a resistência 1 represente perdas de ativação no cátodo e a resistência 2 represente perdas de ativação no ânodo. No entanto, sem terem sido realizados ensaios complementares, não é possível confirmar estas suposições. A utilização de um eléctrodo de hidrogénio dinâmico teria permitido uma análise mais completa dos fenómenos que decorrem nos eléctrodos da célula. Este método consiste em substituir a alimentação de um dos eléctrodos da célula por hidrogénio. Ao recorrer a este método, assume-se que as perdas associadas ao eléctrodo alimentado a hidrogénio são irrelevantes, o que significa que todos os valores obtidos são atribuídos ao outro eléctrodo. Porém, não houve tempo para se realizarem estes ensaios complementares.

Uma vez que na maioria dos ensaios o melhor desempenho foi alcançado com uma concentração de 2 M, nas secções seguintes serão apresentados os valores das resistências para essa concentração de etanol. Os valores das resistências para as restantes concentrações são apresentados no Apêndice B.

Tendo em conta a forma dos diagramas de Nyquist obtidos, os resultados dos ensaios de EIS foram ajustados a um circuito elétrico equivalente (CEE), apresentado na Figura 4.2. No Apêndice B são apresentados os diagramas de Nyquist e o ajuste ao CEE de todos os ensaios realizados.

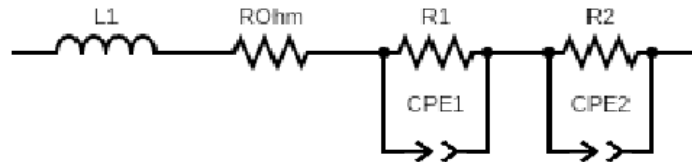


Figura 4.2 - CEE utilizado nos ajustes dos ensaios de EIS.

onde L1 representa a indutância, ROhm representa a resistência ôhmica, R1 e R2 representam as resistências de transporte de massa ou de ativação e CPE1 e CPE2 representam elementos de fase constante. Os elementos de fase constante substituem condensadores, pois em células de combustível estes não se comportam de forma ideal. Isto é explicado por uma distribuição não uniforme da corrente, pela não homogeneidade das taxas de reação na superfície do eletrodo e pela rugosidade da superfície. Tal como se pode ver na Figura 4.1 o circuito ajusta-se aos dados experimentais, revelando assim que este traduz o sistema em estudo.

4.2 Efeito da Prensagem da MEA

A exposição a temperaturas elevadas durante a prensagem a quente pode resultar na diminuição da espessura da membrana. Deste modo, a eliminação desta etapa na preparação de uma MEA pode ser benéfica quanto ao desempenho global de uma pDEFC. De forma a testar o efeito da prensagem da MEA, foram realizados ensaios em que a célula foi montada com uma MEA previamente prensada a quente e ensaios em que a célula foi montada sem esta prensagem prévia, usando três concentrações diferentes de etanol, 1, 2 e 3 M. A MEA prensada foi preparada prensando a membrana de Nafion® 117 entre os eletrodos a 130 °C durante 90 s, sob uma pressão de 35 kg·cm⁻². Ambas as células foram montadas com catalisadores de PtSn/C (3:1) no ânodo e de Pt/C (Sigma-Aldrich) no cátodo. Tendo em conta que este foi o primeiro estudo realizado, começou-se por montar a célula com cargas *standard*. O ânodo tinha uma carga entre 2,5 - 2,6 mg·cm⁻² e o cátodo uma carga de 3,2 mg·cm⁻². Na Figura 4.3 apresentam-se as curvas de polarização e de potência obtidas neste estudo.

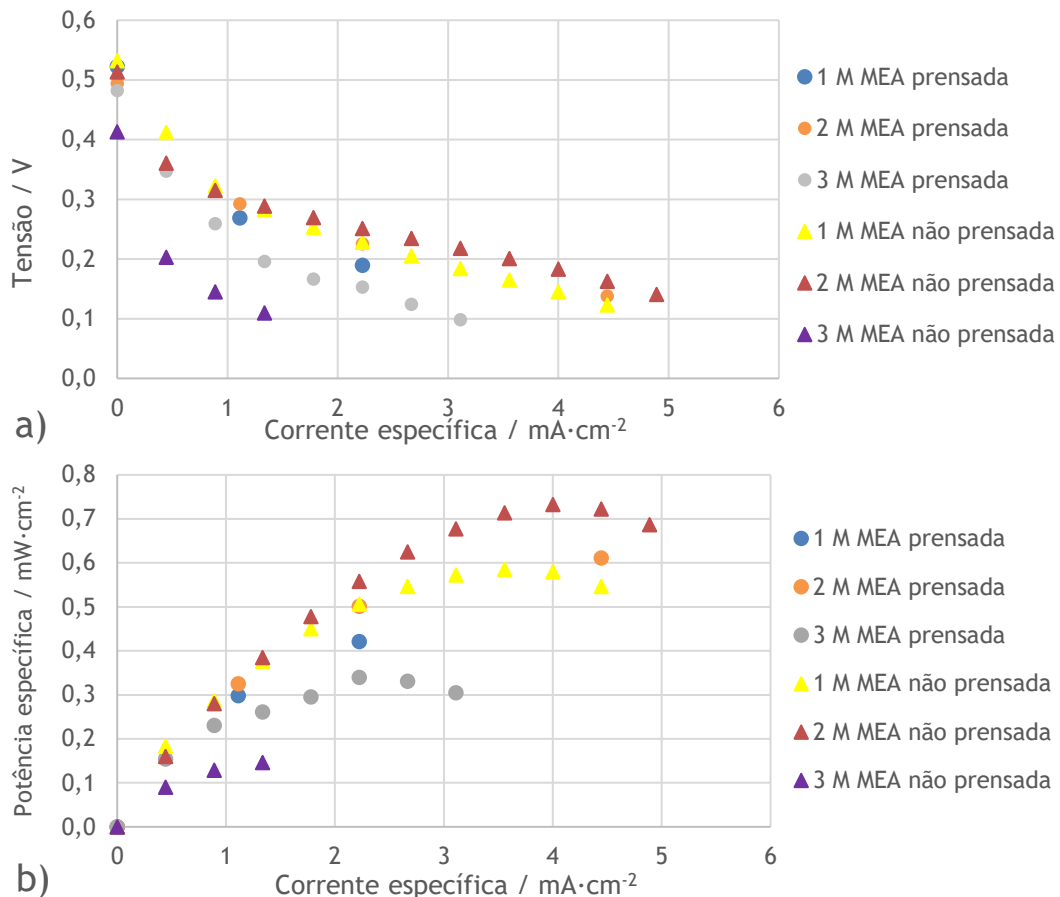


Figura 4.3 - Efeito da prensagem da MEA na a) tensão e b) potência específica da célula.

Analisando as curvas apresentadas na Figura 4.3, é possível observar que a prensagem da MEA não tem um efeito muito significativo no que diz respeito à tensão e à potência específica máxima da célula. Ainda assim, a célula com a MEA não prensada apresentou desempenhos superiores para concentrações de etanol de 2 e 3 M, apesar de ter tido um desempenho inferior para uma concentração de 1 M. O desempenho ligeiramente inferior da célula com a MEA prensada pode ser explicado pela exposição da MEA a temperaturas elevadas, o que resultou numa diminuição da sua espessura. Apesar de a prensagem da MEA promover um melhor contacto entre a membrana e a camada catalítica e uma maior utilização do catalisador, o aperto dos parafusos da célula com a chave de torque com uma força de 3 N parece ser suficiente para garantir este efeito. Deste modo, a prensagem da MEA parece ser uma etapa desnecessária no processo de montagem de uma pDEFC, pelo que as MEA utilizadas nos ensaios realizados posteriormente não foram prensadas.

No entanto, é de realçar que nestes ensaios foram utilizados os primeiros elétrodos preparados no decorrer da dissertação, pelo que nesta fase a técnica de preparação não estava ainda otimizada. Deste modo, é natural que os valores de tensão e potência específica obtidos fiquem abaixo do que seria expectável.

Tanto a MEA prensada como a MEA não prensada alcançaram os seus melhores desempenhos com uma concentração de etanol de 2 M, tendo sido obtidas potências específicas máximas de 0,611 e 0,732 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, respetivamente. Na Tabela 4.2 é possível consultar os valores das resistências obtidas pelos ensaios de EIS e as potências específicas máximas para uma concentração de etanol de 2 M.

Tabela 4.2 - Valores das resistências e potência específica máxima para o estudo do efeito da prensagem da MEA para uma concentração de 2 M.

Parâmetro em estudo	Resistência Óhmica (Ω)			Resistência 1 (Ω)			Resistência 2 (Ω)			Potência Específica ($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)
	0,2 V	0,3 V	0,4 V	0,2 V	0,3 V	0,4 V	0,2 V	0,3 V	0,4 V	
MEA não prensada	0,364	0,363	0,354	0,0950	0,0970	0,112	41,9	25,6	15,9	0,732
MEA prensada	0,559	0,583	0,600	0	0	0	33,0	35,2	32,1	0,611

Pela análise dos valores apresentados na Tabela 4.2 é possível verificar que a resistência 1 é uma resistência de ativação. Relativamente à resistência 2, para uma concentração de etanol de 1 M esta resistência representa perdas de ativação e para concentrações de 2 e 3 M representa perdas por transporte de massa. Isto não é muito lógico, uma vez que o aumento da concentração deveria reduzir as resistências por transporte de massa, pois a força motriz da difusão é o gradiente de concentração, que neste caso é maior. Quanto à resistência óhmica, esta tem valores mais elevados nos ensaios com a MEA prensada. Isto pode ser explicado pela degradação da membrana devido à sua exposição a temperaturas elevadas durante a prensagem, o que aumenta a resistência ao transporte de carga, nomeadamente protões. Tal como foi referido anteriormente, estes resultados podem não ser muito credíveis, pois os elétrodos foram preparados no período inicial desta dissertação. Deste modo, este estudo deveria ter sido repetido para se confirmarem os resultados aqui apresentados.

A célula com a MEA prensada apresentou resistências mais elevadas do que a MEA não prensada para concentrações de 2 e 3 M, apesar de ter tido resistências mais baixas para 1 M. Isto vai de encontro aos resultados apresentados na Figura 4.3, uma vez que resistências mais altas se traduzem em perdas mais acentuadas e, conseqüentemente, em potências específicas inferiores.

4.3 Efeito da Carga de Catalisador no Cátodo

Tal como foi referido previamente, os elétrodos das pDEFC requerem catalisadores caros devido à utilização de metais nobres. Uma vez que um dos principais entraves à comercialização das pDEFC é o seu custo elevado, a redução da carga de catalisador no cátodo pode ser uma forma de ultrapassar este obstáculo, desde que isto seja conseguido sem que o desempenho da

célula seja comprometido. Deste modo, foram realizados ensaios com duas cargas de catalisador de Pt/C (Sigma-Aldrich) no cátodo: uma carga de $3,2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ (HL) e uma carga de $0,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ (LL). O ânodo tinha uma carga entre $2,5\text{-}2,7 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ de PtSn/C (3:1). Os ensaios foram realizados com concentrações de etanol de 1, 2 e 3 M. Na Figura 4.4 apresentam-se as curvas de polarização e de potência obtidas neste estudo.

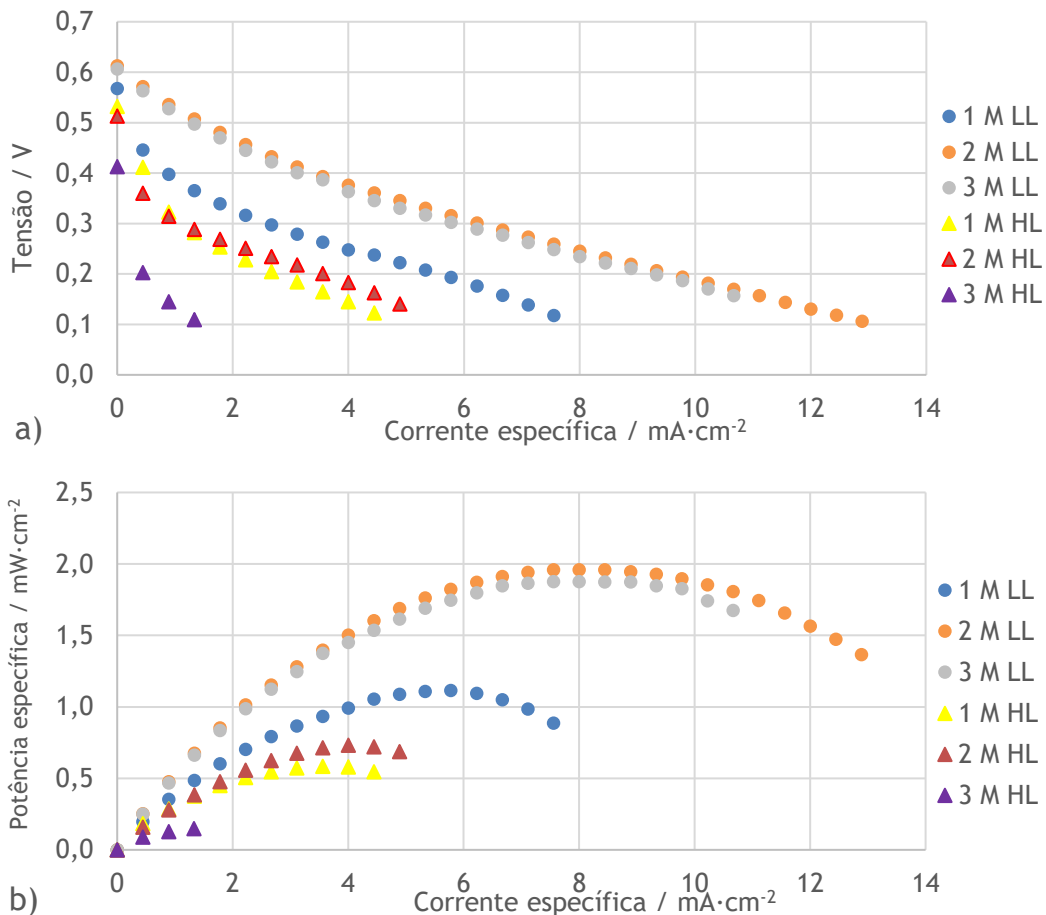


Figura 4.4 - Efeito da carga de catalisador no cátodo na a) tensão e b) potência específica da célula; LL: $0,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, HL: $3,2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Foram obtidos resultados superiores ao operar com uma carga mais baixa (LL) nas três concentrações estudadas. Apesar de a carga mais elevada significar que existem mais centros ativos para a reação de redução do oxigénio, o aumento da carga também leva a que a espessura do eletrodo seja maior, o que representa uma maior resistência à transferência de massa. Adicionalmente, a menor quantidade de Pt no cátodo significa que existem menos centros ativos. Isto tem um impacto positivo no desempenho do catalisador, pois a energia de adsorção das moléculas de oxigénio é maior do que a das moléculas de etanol que atravessam do ânodo para o cátodo. Isto significa que as moléculas mais pequenas de oxigénio são adsorvidas na superfície do menor número de aglomerados de Pt antes das moléculas maiores de etanol que atravessaram do ânodo para o cátodo, o que faz com que a reação de oxidação de etanol no cátodo decorra numa menor extensão. Deste modo, o menor número de centros ativos de Pt no

cátodo impede a formação de um potencial misto no cátodo causado pela reação de redução do oxigênio e pela reação indesejada de oxidação do etanol, o que significa que o atravessamento de etanol não representa um problema tão grande. Assim sendo, nos estudos realizados posteriormente foi usada uma carga de catalisador no cátodo de $0,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$.

No entanto, é de realçar que o elétrodo com a maior carga de catalisador foi um dos primeiros elétrodos preparados no decorrer da dissertação, pelo que nesta fase a técnica de preparação não estava ainda otimizada. Deste modo, é possível que isto tenha tido alguma influência nos resultados obtidos.

Os desempenhos mais elevados de ambas as cargas de catalisador foram alcançados com uma concentração de etanol de 2 M, sendo que para esta concentração foram obtidas potências específicas de $1,96 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ com a carga menor (LL) e de $0,732 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ com a carga mais elevada (HL). Na Tabela 4.3 é possível consultar os valores das resistências obtidas através dos ensaios de EIS e as potências específicas para uma concentração de etanol de 2 M.

Tabela 4.3 - Valores das resistências e potência específica máxima para o estudo do efeito da carga de catalisador no cátodo para uma concentração de 2 M.

Carga do Cátodo ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Resistência Óhmica (Ω)			Resistência 1 (Ω)			Resistência 2 (Ω)			Potência Específica ($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)
	0,2 V	0,3 V	0,4 V	0,2 V	0,3 V	0,4 V	0,2 V	0,3 V	0,4 V	
3,2	0,364	0,363	0,354	0,0950	0,0970	0,112	41,9	25,6	15,9	0,732
0,5	0,257	0,255	0,269	2,28	2,43	3,05	9,76	10,8	14,6	1,96

A resistência óhmica é maior para o ensaio com a carga mais elevada, possivelmente devido à espessura mais elevada do cátodo se traduzir em resistências eletrónicas e iónicas mais elevadas. Relativamente à resistência 1, o seu valor aumenta com o aumento da tensão, pelo que se pode concluir que é uma resistência de ativação. Uma vez que esta resistência aumenta significativamente ao usar a carga menor, é possível que a resistência 1 represente uma perda de ativação referente à reação de redução do oxigênio no cátodo. Os resultados obtidos para a resistência 2 são contraditórios. Quanto à carga mais baixa, pode-se concluir que esta resistência representa perdas de ativação. Por outro lado, para a carga mais elevada a resistência 2 representa perdas por transferência de massa. Os resultados do ensaio com a carga mais alta são os apresentados na secção 4.2 para os ensaios com a MEA não prensada. Deste modo, tal como foi referido anteriormente nesta secção e na secção 4.2, os resultados podem não ser muito credíveis, pelo que este estudo deveria ter sido repetido para se confirmarem os resultados aqui apresentados.

Relacionando as curvas de polarização e potência com os resultados obtidos pela técnica EIS (Figura 4.4 e Tabela 4.3, respetivamente), conclui-se que para valores de resistências mais

elevados, a potência específica máxima obtida é menor, uma vez que resistências mais altas se traduzem em maiores perdas e, conseqüentemente, em desempenhos inferiores.

4.4 Efeito do Método de Deposição de Catalisador no Cátodo

O método de deposição de catalisador no cátodo pode ter uma influência elevada no desempenho global de uma pDEFC, pois é crucial que a deposição de catalisador seja o mais homogênea possível. Tal como foi abordado na secção 3.3.2, a composição da tinta catalítica não é a mesma nos dois métodos, diferindo apenas no volume de isopropanol adicionado. De forma a estudar o efeito do método de deposição de catalisador na camada de difusão do cátodo, prepararam-se dois cátodos com uma carga de $0,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ de Pt/C (Sigma-Aldrich), um pelo método de deposição com aerógrafo e outro pelo método de deposição com pincel. O ânodo tinha uma carga entre $2,4\text{-}2,7 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ de PtSn/C (3:1). Os ensaios foram realizados com concentrações de etanol de 1, 2 e 3 M. Na Figura 4.5 apresentam-se as curvas de polarização e de potência obtidas através dos resultados dos ensaios realizados.

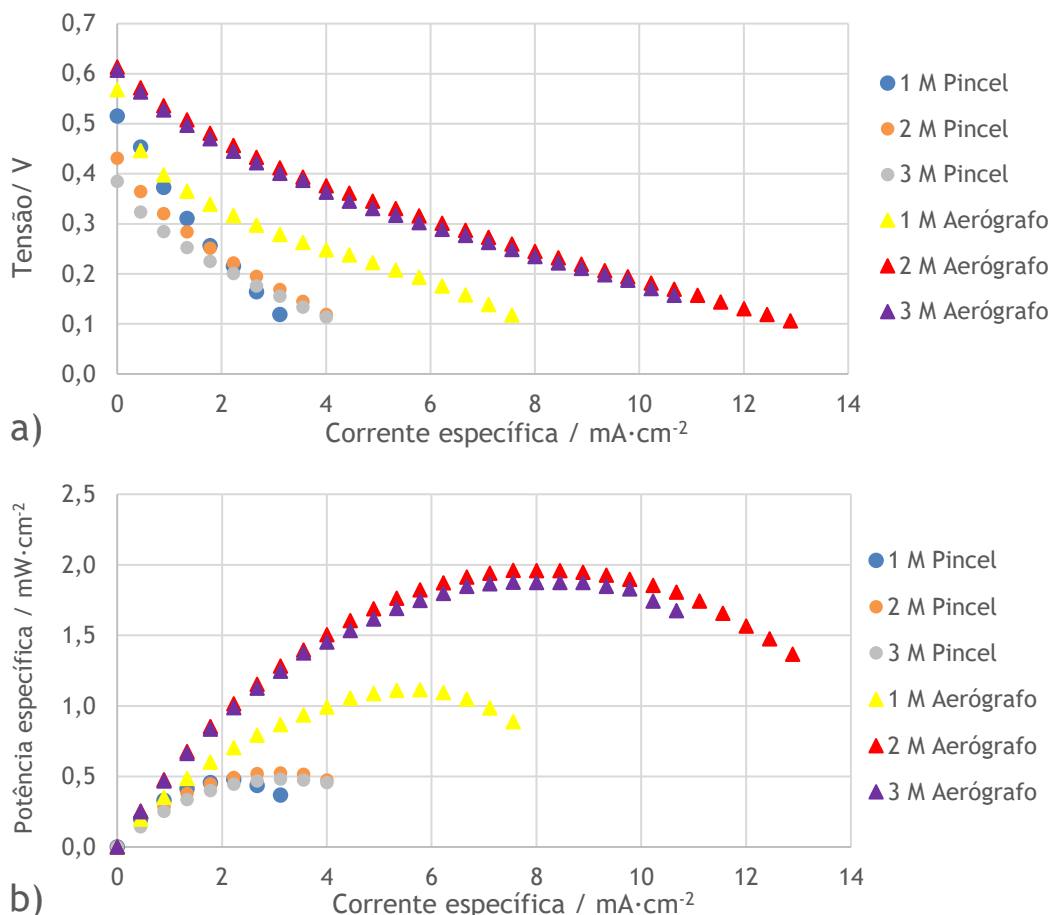


Figura 4.5 - Efeito do método de deposição de catalisador no cátodo na a) tensão e b) potência específica da célula.

Observando os resultados apresentados na Figura 4.5, é possível observar que o cátodo preparado pelo método de deposição com aerógrafo apresenta um desempenho

significativamente superior. Isto pode ser explicado pelo facto de a utilização de um aerógrafo permitir uma dispersão mais homogénea da tinta catalítica, o que resulta numa distribuição mais regular do catalisador e dos seus centros ativos. Por outro lado, ao utilizar um pincel não é conseguida uma dispersão tão uniforme, o que afeta negativamente a reação de redução do oxigénio. A composição da tinta catalítica não é um fator relevante, uma vez que esta difere apenas no volume de isopropanol adicionado à tinta e o isopropanol evapora-se facilmente devido à sua volatilidade elevada. Deste modo, os elétrodos usados nos estudos efetuados posteriormente foram preparados pelo método de deposição com aerógrafo.

Os melhores desempenhos de ambos os métodos de deposição foram alcançados com uma concentração de etanol de 2 M. A potência específica máxima alcançada com o método de deposição com aerógrafo foi de $1,96 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ e com o método de deposição com pincel foi de $0,526 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Na Tabela 4.4 é possível consultar os valores das resistências obtidas pelos ensaios de EIS e as potências específicas máximas para uma concentração de etanol de 2 M.

Tabela 4.4 - Valores das resistências para o estudo do efeito do método de deposição de catalisador no cátodo para uma concentração de 2 M.

Método de Deposição	Resistência Óhmica (Ω)			Resistência 1 (Ω)			Resistência 2 (Ω)			Potência Específica ($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)
	0,2 V	0,3 V	0,4 V	0,2 V	0,3 V	0,4 V	0,2 V	0,3 V	0,4 V	
Pincel	0,375	0,377	0,380	12,2	13,6	17,4	18,7	28,9	45,7	0,526
Aerógrafo	0,257	0,255	0,269	2,28	2,43	3,05	9,76	10,8	14,6	1,96

A resistência óhmica é menor para o cátodo preparado pelo método de deposição com aerógrafo, possivelmente devido à dispersão mais homogénea de catalisador se traduzir em resistências eletrónicas menores. Uma vez que os valores sobem com o aumento da tensão, as resistências 1 e 2 representam perdas por ativação. Tendo em conta que a reação de oxidação de etanol no ânodo não é completa, supõe-se que a maior resistência represente perdas por ativação no ânodo. Deste modo, a resistência 1 representa perdas de ativação no cátodo e a resistência 2 representa perdas de ativação no ânodo. O aumento da concentração até ao valor ótimo de 2 M levou a uma diminuição da resistência 2, pois o aumento da concentração favoreceu a reação de oxidação de etanol no ânodo. É possível verificar uma discrepância entre os valores das resistências dos dois métodos, que pode ser explicada pela dispersão mais homogénea conseguida ao utilizar um aerógrafo.

As resistências obtidas com o cátodo preparado com aerógrafo foram mais baixas do que as obtidas com o cátodo preparado com pincel. Isto vai de encontro ao apresentado nas curvas de polarização e potência (Figura 4.5), uma vez que resistências mais baixas se traduzem em perdas menos acentuadas e, conseqüentemente, em desempenhos superiores.

4.5 Efeito da Preparação de Catalisadores

De forma a avaliar os catalisadores preparados neste trabalho no LSRE-LCM, o desempenho destes foi comparado com o desempenho obtido com catalisadores comerciais com o mesmo metal, fração mássica de metal e suporte. Foram preparados catalisadores de Pt suportada em Vulcan XC 72 com cargas de $0,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ e com frações mássicas de 20 e 60 %. Ambos os catalisadores preparados foram utilizados no cátodo e foram preparados pelo método de impregnação incipiente, conforme descrito na secção 3.3.2 do capítulo 3.

4.5.1 20 % de Platina suportada em Vulcan XC 72

O desempenho deste catalisador foi avaliado comparando-o com um catalisador comercial de 20 % Pt suportado em Vulcan XC 72 (Sigma-Aldrich) com carga de $0,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Ambos os cátodos foram testados com ânodos de PtSn/C (3:1) com cargas de $2,7 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Com o catalisador preparado foram realizados ensaios com concentrações de etanol de 1, 2, 3 e 4 M e com o catalisador comercial foram realizados ensaios com concentrações de 1, 2 e 3 M. Na Figura 4.6 apresentam-se as curvas de polarização e de potência obtidas através dos resultados dos ensaios realizados.

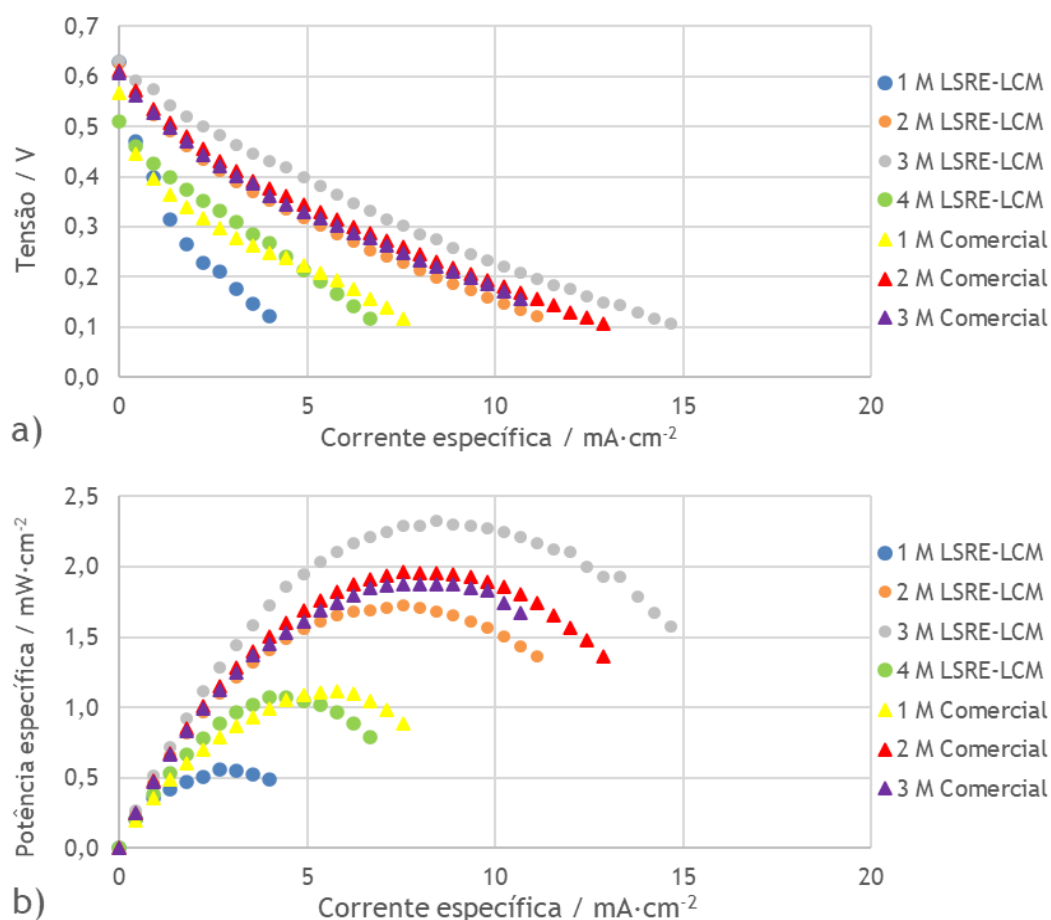


Figura 4.6 - Efeito da preparação de um catalisador de 20 % de Pt suportada em Vulcan XC 72 na a) tensão e b) potência específica da célula.

Analisando os resultados apresentados na Figura 4.6, verifica-se que o catalisador preparado apresenta um desempenho superior ao catalisador comercial. Uma vez que não foi feita a caracterização de nenhum dos catalisadores, não é possível identificar ao certo os fatores que contribuíram para estes resultados. A diferença dos desempenhos pode estar relacionada com a carga de catalisador, com a dispersão metálica e com o tamanho das partículas. Tal como foi discutido nas secções 4.2 e 4.3 deste capítulo, uma dispersão metálica mais homogênea e uma menor carga de catalisador no cátodo podem levar a um desempenho superior. A utilização do catalisador preparado permitiu operar com concentrações de etanol de 1, 2, 3 e 4 M, enquanto que com o catalisador comercial só foi possível operar com concentrações de 1, 2 e 3 M, uma vez que como se pode verificar na Figura 4.6 a concentração de 3 M obteve resultados inferiores à de 2 M.

O catalisador preparado alcançou o seu melhor desempenho com uma concentração de etanol de 3 M, tendo sido obtida uma potência específica de $2,33 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. O catalisador comercial teve melhores resultados com uma concentração de 2 M, tendo sido obtida uma potência específica de $1,96 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Na Tabela 4.5 é possível consultar os valores das resistências obtidas pelos ensaios de EIS e as potências específicas máximas para uma concentração de etanol de 2 M.

Tabela 4.5 - Valores das resistências e potência específica máxima para o estudo do efeito da preparação de um catalisador de 20 % de Pt suportada em Vulcan XC 72 para uma concentração de 2 M.

Catalisador	Resistência Óhmica (Ω)			Resistência 1 (Ω)			Resistência 2 (Ω)			Potência Específica ($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)
	0,2 V	0,3 V	0,4 V	0,2 V	0,3 V	0,4 V	0,2 V	0,3 V	0,4 V	
LSRE-LCM	0,794	0,789	0,793	4,10	6,01	7,17	7,11	8,60	13,5	1,73
Comercial	0,257	0,255	0,269	2,28	2,43	3,05	9,76	10,8	14,6	1,96

Relativamente à resistência óhmica, para uma concentração de 2 M o catalisador preparado apresenta um valor maior ao do catalisador comercial. Analisando os valores apresentados para as resistências 1 e 2, verifica-se que ambas representam perdas por ativação, pois os seus valores aumentam com o aumento da tensão. Tal como foi referido anteriormente não é possível identificar ao certo os fatores que contribuíram para estes resultados.

Analisando as curvas de polarização e potência e as resistências obtidas pela técnica EIS (Figura 4.6 e Tabela 4.5, respetivamente), conclui-se que para valores de resistências mais elevados, a potência específica máxima obtida é menor, uma vez que resistências mais altas se traduzem em maiores perdas e, conseqüentemente, em desempenhos inferiores.

4.5.2 60 % de Platina suportada em Vulcan XC 72

Para avaliar o desempenho deste catalisador, foram feitos ensaios de polarização e de EIS com um eléctrodo comercial de 60 % Pt suportada em Vulcan XC 72 (Fuel Cell Store) com uma carga de $0,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Ambos os cátodos foram testados com ânodos de PtSn/C (3:1), sendo que o ânodo tinha uma carga de $2,4 - 2,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Com o catalisador comercial foram realizados ensaios com concentrações de etanol de 1, 2, 3 e 4 M e com o catalisador preparado foram realizados ensaios com concentrações de 1, 2 e 3 M. Na Figura 4.7 apresentam-se as curvas de polarização e de potência obtidas através dos resultados dos ensaios realizados.

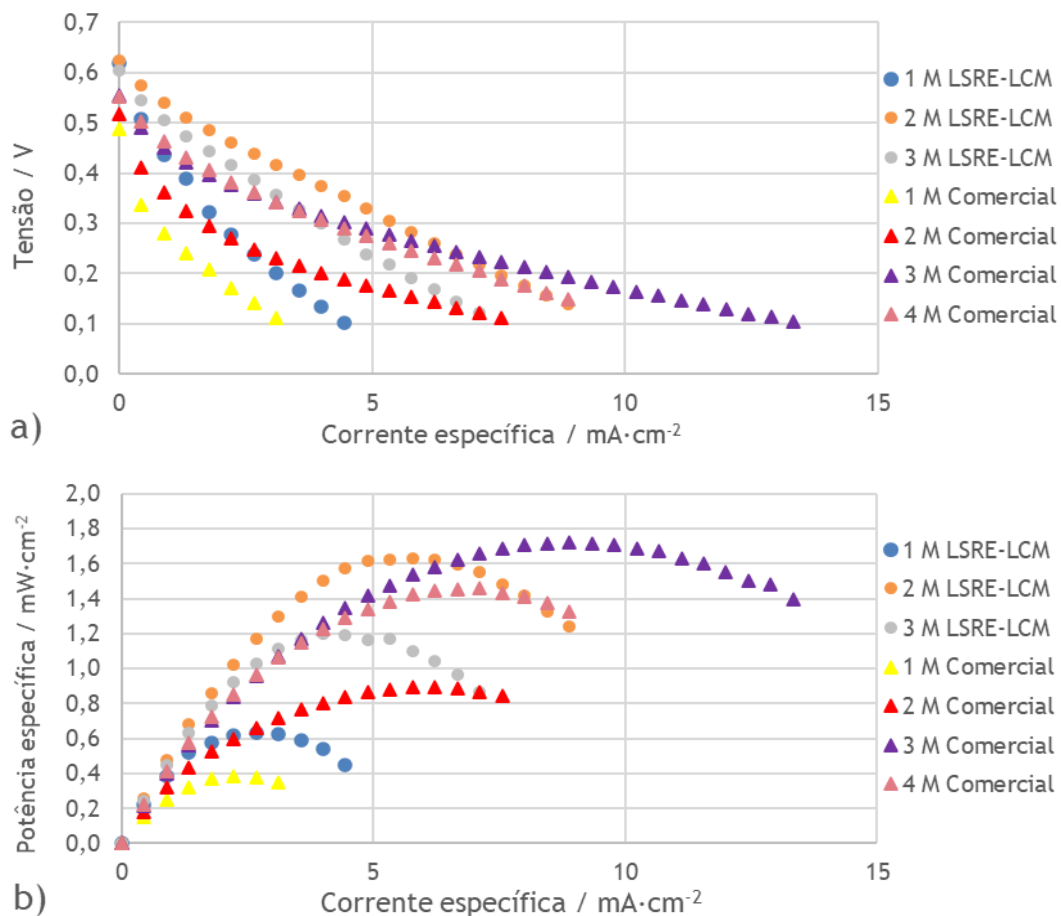


Figura 4.7 - Efeito da preparação de um catalisador de 60 % de Pt suportada em Vulcan XC 72 na a) tensão e b) potência específica da célula.

Analisando os resultados apresentados na Figura 4.7, verifica-se que o catalisador comercial apresenta um desempenho superior ao catalisador preparado. Tal como foi referido na secção 4.5.1, uma vez que não foi feita a caracterização de nenhum dos catalisadores, não é possível identificar ao certo os fatores que contribuíram para estes resultados. A diferença dos desempenhos pode estar relacionada com a carga de catalisador, com a dispersão metálica e com o tamanho das partículas. Assim como foi discutido nas secções 4.2 e 4.3 deste capítulo, uma dispersão metálica mais homogénea e uma menor carga de catalisador no cátodo podem levar a um desempenho superior. A utilização do cátodo comercial permitiu operar com

concentrações de etanol de 1, 2, 3 e 4 M, enquanto que com o catalisador preparado só foi possível operar com concentrações de 1, 2 e 3 M, uma vez que o aumento da concentração de 2 para 3 M levou a uma queda no desempenho da célula.

O catalisador preparado alcançou o seu melhor desempenho com uma concentração de etanol de 2 M, tendo sido obtida uma potência específica de $1,63 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. O cátodo comercial teve melhores resultados com uma concentração de 3 M, tendo sido obtida uma potência específica de $1,72 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Na Tabela 4.6 é possível consultar os valores das resistências obtidas pelos ensaios de EIS e as potências específicas máximas para uma concentração de 2 M.

Tabela 4.6 - Valores das resistências e potência específica máxima para o estudo do efeito da preparação de um catalisador de 60 % de Pt suportada em Vulcan XC 72 para uma concentração de 2 M.

Catalisador	Resistência Óhmica (Ω)			Resistência 1 (Ω)			Resistência 2 (Ω)			Potência Específica ($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)
	0,2 V	0,3 V	0,4 V	0,2 V	0,3 V	0,4 V	0,2 V	0,3 V	0,4 V	
Comercial	0,328	0,325	0,328	4,80	5,81	8,03	14,7	24,2	39,0	0,896
LSRE-LCM	0,278	0,278	0,282	5,53	6,14	7,32	13,1	14,1	14,0	1,63

Relativamente à resistência óhmica, o catalisador preparado apresenta um valor menor ao do catalisador comercial. Analisando os valores apresentados para as resistências 1 e 2, é possível verificar que ambas representam perdas por ativação, pois os seus valores aumentam com o aumento da tensão. Tal como foi referido anteriormente nesta secção não é possível identificar ao certo os fatores que contribuíram para estes resultados.

Observando os resultados apresentados na Figura 4.7 e na Tabela 4.6, verifica-se que para valores de resistências mais elevados, a potência específica máxima obtida é menor. Isto é explicado pelo facto de valores de resistências mais elevados representarem perdas mais acentuadas, o que se traduz em desempenhos inferiores.

4.6 Efeito da Fração Mássica de Metal no Cátodo

A atividade de um catalisador depende da distribuição do tamanho das partículas e da sua dispersão, sendo que é importante que os catalisadores possuam uma área superficial específica elevada, pois a reação ocorre na superfície do catalisador. Deste modo, a fração mássica de metal e de suporte nos elétrodos é um parâmetro cuja otimização é importante para o desempenho das pDEFC. De forma a estudar o efeito da fração mássica de metal no cátodo, foram preparados catalisadores (Pt suportada em Vulcan XC 72) com frações mássicas de metal de 20 e 60 %. Estes catalisadores foram preparados no decurso deste trabalho no LSRE-LCM pela técnica de impregnação incipiente utilizando ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6) como

precursor de platina e Vulcan XC 72 como suporte, conforme o descrito na secção 3.3.2 do capítulo 3. Os catalisadores preparados foram depois depositados nas camadas de difusão pelo método de deposição com aerógrafo. Ambos os catalisadores foram preparados com uma carga de $0,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ de Pt no cátodo e $2,4\text{-}2,7 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ de PtSn/C (3:1) no ânodo. Com o catalisador de 20 % Pt foram realizados ensaios com concentrações de etanol de 1, 2, 3 e 4 M e com o catalisador de 60 % Pt foram realizados ensaios com concentrações de 1, 2 e 3 M. Na Figura 4.8 apresentam-se as curvas de polarização e de potência obtidas neste estudo.

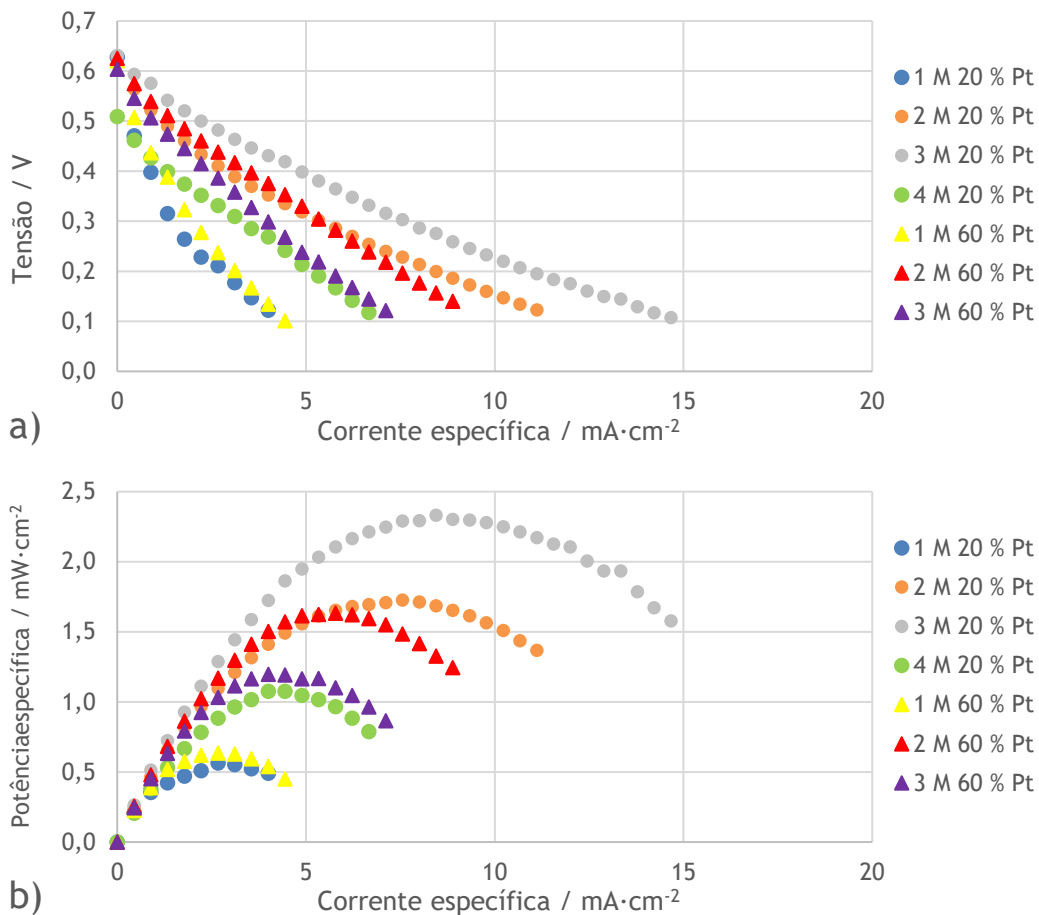


Figura 4.8 - Efeito da fração mássica de metal na cátodo no a) tensão e b) potência específica da célula.

Analisando os resultados ilustrados na Figura 4.8, é possível verificar que o catalisador com uma fração mássica de Pt de 20 % apresenta um desempenho superior. É possível que isto seja explicado por uma área de superfície mais elevada e uma melhor dispersão da fase metálica neste catalisador, fatores que favorecem a reação de redução do oxigénio. No entanto, não é possível confirmar estas suposições, pois não foi feita a caracterização dos catalisadores. A utilização do catalisador com uma fração mássica de Pt de 20 % permitiu operar com concentrações de etanol de 1, 2, 3 e 4 M, enquanto que com o catalisador com 60 % de Pt só foi possível operar com concentrações de 1, 2 e 3 M. Deste modo, no estudo do efeito da

carga de catalisador no ânodo (secção 4.7) foi usado um cátodo com um catalisador preparado no LSRE-LCM com uma fração mássica de metal de 20 %.

O catalisador com uma fração mássica de Pt de 20 % alcançou o seu melhor desempenho com uma concentração de etanol de 3 M, tendo sido obtida uma potência específica de 2,33 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. O catalisador com uma fração mássica de Pt de 60 % teve melhores resultados com uma concentração de 2 M, tendo sido obtida uma potência específica de 1,63 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Na Tabela 4.7 apresentam-se os valores das resistências obtidas pelos ensaios de EIS e as potências específicas máximas para uma concentração de etanol de 2 M.

Tabela 4.7 - Valores das resistências e potência específica máxima para o estudo do efeito da fração mássica de metal no cátodo para uma concentração de 2 M.

Fração Mássica de Metal (%)	Resistência Óhmica (Ω)			Resistência 1 (Ω)			Resistência 2 (Ω)			Potência Específica ($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)
	0,2 V	0,3 V	0,4 V	0,2 V	0,3 V	0,4 V	0,2 V	0,3 V	0,4 V	
20	0,794	0,789	0,793	4,10	6,01	7,17	7,11	8,60	13,5	1,73
60	0,278	0,278	0,282	5,53	6,14	7,32	13,1	14,1	14,0	1,63

As resistências óhmicas do cátodo com 60 % de Pt são inferiores à do cátodo com 20 % de Pt, possivelmente devido a maiores resistências iónicas e electrónicas no cátodo. No entanto, tal como foi referido anteriormente nesta secção, sem caracterizar os catalisadores preparados é impossível explicar estes resultados com certeza. Quanto às resistências 1 e 2, estas representam perdas de ativação, pois o seu valor aumenta com o aumento da tensão.

Adicionalmente, verifica-se que as resistências 1 e 2 do cátodo com 60 % de Pt são superiores à do cátodo com 20 % de Pt, o que vai de encontro aos resultados obtidos através dos ensaios de polarização, pois resistências mais altas traduzem-se em perdas mais acentuadas e, conseqüentemente, em desempenhos inferiores.

4.7 Efeito da Carga de Catalisador no Ânodo

Dois dos maiores problemas das pDEFC são o custo associado aos catalisadores e a reação de oxidação de etanol. Uma vez que ambas estas questões estão relacionadas com o catalisador do ânodo, é importante fazer o estudo do efeito da carga de catalisador no ânodo no desempenho da célula. Deste modo, foram realizados ensaios com três cargas de catalisador no ânodo: uma carga mais elevada (HL) de 4,0 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, uma carga intermédia (ML) de 2,7 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ e uma carga mais baixa (LL) de 1,1 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ (LL) de PtSn/C (3:1). O cátodo tinha uma carga de 0,5 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ de Pt/C 20 % e foi preparado no LSRE-LCM. Os ensaios foram realizados com concentrações de etanol de 1, 2, 3 e 4 M. Na Figura 4.9 apresentam-se as curvas de polarização e de potência obtidas para os ensaios realizados com uma concentração de 2 M.

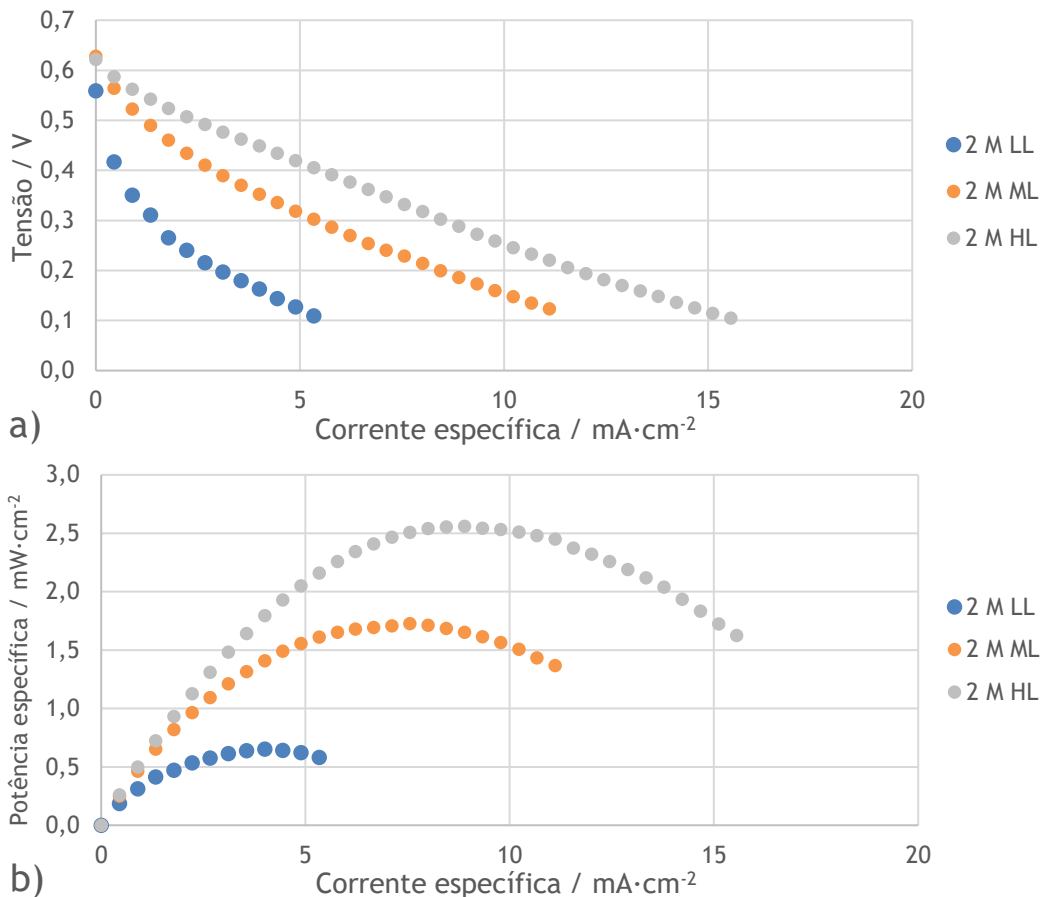


Figura 4.9 - Efeito da carga de catalisador no ânodo para uma concentração de etanol de 2 M na a) tensão e b) potência específica da célula; LL: 1,1 mg·cm⁻², ML: 2,7 mg·cm⁻², HL: 4,0 mg·cm⁻².

Pela análise da Figura 4.9 é possível concluir que o ânodo com a carga mais elevada tem um desempenho claramente superior. Uma carga maior no ânodo tem um efeito positivo direto na reação de oxidação do etanol, uma vez que existem mais centros ativos para a reação decorrer. Adicionalmente, uma carga de catalisador mais elevada representa um elétrodo com maior espessura e a uma maior resistência à transferência de massa, o que pode ajudar a reduzir o atravessamento de etanol do ânodo para o cátodo. No entanto, uma carga de catalisador no ânodo mais elevada não parece ter um efeito muito significativo no atravessamento de etanol, uma vez que o OCV para uma concentração de etanol de 2 M é muito semelhante em todos os ensaios, 0,613, 0,632 e 0,625 V para os ensaios LL, ML e HL, respetivamente (resultados no Apêndice D).

Na Tabela 4.8 é possível consultar os valores das resistências obtidas pelos ensaios de EIS e as potências específicas máximas para uma concentração de etanol de 2 M.

Tabela 4.8 - Valores das resistências e potência específica máxima para o estudo do efeito da carga de catalisador no ânodo para uma concentração de 2 M.

Carga do Cátodo (mg·cm ⁻²)	Resistência Óhmica (Ω)			Resistência 1 (Ω)			Resistência 2 (Ω)			Potência Específica (mW·cm ⁻²)
	0,2 V	0,3 V	0,4 V	0,2 V	0,3 V	0,4 V	0,2 V	0,3 V	0,4 V	
1,0	0,674	0,678	0,675	10,8	17,2	22,1	15,6	30,5	56,8	0,652
2,7	0,794	0,789	0,793	4,10	6,01	7,17	7,11	8,60	13,5	1,73
4,0	0,346	0,348	0,349	3,03	3,43	4,35	5,58	6,52	6,30	2,56

Quanto à resistência óhmica observa-se uma discrepância entre os seus valores para as diferentes cargas no ânodo. As resistências 1 e 2 representam perdas por ativação. Uma vez que os valores da resistência 2 são bastante maiores para o ensaio com a carga mais baixa, supõe-se que esta resistência represente perdas de ativação no ânodo. Adicionalmente, tendo em conta que a reação de oxidação de etanol no ânodo não é completa, é de supor que a maior resistência represente perdas por ativação no ânodo. Assim, supõe-se que a resistência 1 representa perdas de ativação no cátodo. No entanto, não é lógico que o valor da resistência 2 aumente com o aumento da concentração, pois o aumento da concentração favorece a reação de oxidação do etanol. Tal como os resultados apresentados nas secções anteriores, estes resultados apresentam muitas incertezas. Deste modo, alguns ensaios deviam ter sido repetidos e deviam-se ter efetuado estudos complementares recorrendo ao método do eléctrodo de hidrogénio dinâmico para tentar distinguir as resistências referentes ao ânodo e ao cátodo.

O ânodo com a carga mais elevada apresentou as resistências mais baixas, seguindo-se o ânodo com carga intermédia e, por fim, o ânodo com a carga mais baixa. Isto vai de encontro aos resultados apresentados na Figura 4.9, uma vez que resistências mais baixas se traduzem em perdas menos acentuadas e, conseqüentemente, em potências específicas maiores. Observando a zona de baixas correntes específicas na Figura 4.9 a), verifica-se uma atenuação das perdas por ativação para as cargas mais elevadas, o que vai de encontro aos valores da resistência 2 apresentada na Tabela 4.8.

4.8 Efeito da Concentração de Etanol

Nas secções anteriores são apresentados os resultados de diversos estudos para uma concentração de etanol de 2 M, tendo sido encontrado o parâmetro ótimo de operação para cada um deles. Nesta secção, apresentam-se os resultados do estudo do efeito da concentração de etanol na célula montada com os parâmetros ótimos: cátodo com uma carga de 0,5 mg·cm⁻² de Pt/C 20 % preparado no LSRE-LCM e com um ânodo com 4,0 mg·cm⁻² de PtSn/C (3:1), ambos preparados pelo método de deposição com aerógrafo e usando uma MEA que não foi prensada. Na Figura 4.10 apresentam-se as curvas de polarização e de potência obtidas nos ensaios com a célula otimizada.

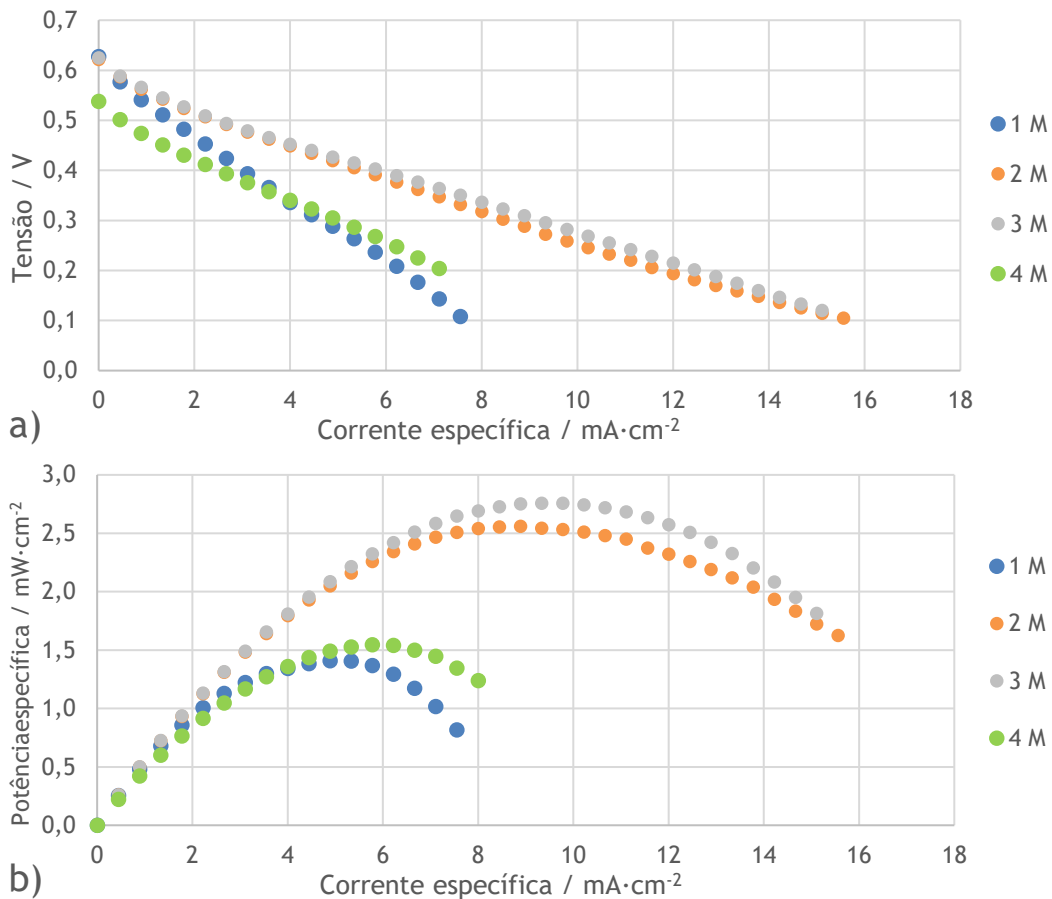


Figura 4.10 - Efeito da concentração de etanol na a) tensão e b) potência específica da célula.

Observando as curvas obtidas para cada concentração de etanol, verifica-se que o melhor desempenho é obtido com uma concentração de 3 M. O aumento da concentração de alimentação leva a que exista mais etanol disponível, o que favorece a reação de oxidação do etanol e, conseqüentemente, a produção de energia elétrica. No entanto, com concentrações demasiado elevadas o atravessamento de etanol do ânodo para o cátodo acentua-se devido ao aumento do gradiente de concentração. Isto prejudica seriamente o desempenho da célula devido à geração de um potencial misto no cátodo causado pela reação indesejada de oxidação de etanol neste lado da célula. Neste caso, o ponto de equilíbrio entre estes fatores foi encontrado para uma concentração de etanol de 3 M, tendo-se obtido uma potência específica máxima de $2,76 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, o valor mais elevado obtido nesta dissertação. Na Tabela 4.8 é possível consultar os valores das resistências obtidas pelos ensaios de EIS e as potências específicas máximas para uma a célula a operar com os parâmetros otimizados em função da concentração de etanol.

Tabela 4.9 - Valores das resistências e potência específica máxima para o estudo do efeito da concentração de etanol.

Concentração de Etanol (M)	Resistência Óhmica (Ω)			Resistência 1 (Ω)			Resistência 2 (Ω)			Potência Específica ($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)
	0,2 V	0,3 V	0,4 V	0,2 V	0,3 V	0,4 V	0,2 V	0,3 V	0,4 V	
1	0,599	0,601	0,604	0	0	0	20,9	19,9	23,7	1,41
2	0,346	0,348	0,349	3,03	3,43	4,35	5,58	6,52	6,30	2,56
3	0,314	0,316	0,315	4,17	5,01	6,84	6,52	6,17	6,05	2,76
4	0,515	0,524	0,526	0	0	0	17,9	17,2	19,0	1,55

Os valores da resistência óhmica não se mantêm constantes para as diferentes concentrações, o que vai contra o que seria expectável, pois a concentração de etanol não interfere com a resistência ao transporte de cargas. Uma vez que os valores das resistências 1 e 2 aumentam com o aumento da tensão, pode-se afirmar que estas resistências representam perdas por ativação. Tendo em conta que a reação de oxidação de etanol no ânodo não é completa, supõe-se que a maior resistência represente perdas por ativação no ânodo. Adicionalmente, o valor da resistência 2 diminui com o aumento da concentração, o que também indicia que esta resistência representa perdas de ativação no ânodo, uma vez que o aumento da concentração favorece a reação de oxidação do etanol no ânodo. No entanto, não é lógico que o valor da resistência 2 aumente para uma concentração de 4 M, pois o aumento da concentração favorece a reação de oxidação do etanol. Deste modo, é possível que para uma concentração de 4 M a resistência 2 represente perdas de ativação no cátodo, uma vez que uma maior concentração de etanol leva ao aumento do atravessamento de etanol, o que prejudica a reação de redução do oxigénio no cátodo, originando resistências mais elevadas. Quanto à resistência 1, supõe-se que esta represente perdas de ativação no cátodo. O pequeno aumento desta resistência entre as concentrações de 2 e 3 M pode ser explicado pelo aumento do atravessamento de etanol para o cátodo, o que influencia negativamente a reação de redução do oxigénio, pois passa a haver competição entre o etanol e o oxigénio pelos centros ativos do cátodo.

Relacionando as curvas de polarização e potência e as resistências obtidas pela técnica EIS (Figura 4.10 e Tabela 4.9, respetivamente), verifica-se que para valores de resistências mais elevados, a potência específica máxima obtida é menor. Isto é explicado pelo facto de valores de resistências mais elevados representarem perdas mais acentuadas, o que se traduz em desempenhos inferiores. Observando os declives das curvas de polarização na zona de correntes específicas intermédias (Figura 4.10 a)), verifica-se que o ensaio para 1 M apresenta o declive mais acentuado, seguindo-se o ensaio com 4 M, o que vai de encontro aos valores da resistência óhmica apresentados na Tabela 4.9.

5 Conclusões

No período marcado por uma crise energética e alterações climáticas em que vivemos atualmente, as células de combustível de etanol direto com alimentação passiva apresentam potencial para serem uma alternativa viável às soluções atuais no contexto das aplicações portáteis. As pDEFC são fáceis de reabastecer, usam um combustível líquido com uma elevada densidade energética volumétrica e que pode ser produzido a partir de uma fonte renovável.

Nesta dissertação foram avaliados alguns parâmetros de operação da pDEFC com o objetivo de otimizar o seu desempenho. Foram avaliados parâmetros como a prensagem da MEA, a carga de catalisador no cátodo, o método de deposição de catalisador no cátodo, a preparação de catalisadores no LSRE-LCM, a fração mássica de metal no cátodo, a carga de catalisador no ânodo e a concentração de etanol. O desempenho da DEFC foi avaliado com base em ensaios de polarização e de EIS, pois a análise dos espectros obtidos por esta técnica permite identificar e avaliar as diferentes perdas que afetam o desempenho de uma célula de combustível.

No que diz respeito à prensagem a quente da MEA, concluiu-se que esta é uma etapa desnecessária no processo de montagem de uma pDEFC. O aperto dos parafusos da célula com uma chave de torque parece ser suficiente para reproduzir os efeitos positivos que resultam da prensagem a quente da membrana. Foram obtidos desempenhos ligeiramente superiores ao operar com uma MEA não prensada a quente.

Relativamente à carga de catalisador no cátodo, verificou-se que a operação com uma carga mais reduzida ($0,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$) produziu melhores resultados. É possível que isto seja explicado pela menor quantidade de centros ativos no cátodo e pela diferença entre as energias de adsorção do etanol e do oxigénio em aglomerados de Pt. Uma vez que a energia de adsorção das moléculas de oxigénio é maior do que a das moléculas de etanol que atravessam do ânodo para o cátodo, o menor número de aglomerados de Pt será preenchido pelas moléculas de oxigénio. Isto impede a adsorção de moléculas de etanol e a consequente reação de oxidação de etanol no cátodo, que é responsável pela geração de um potencial misto neste lado da célula, o que significa que o atravessamento de etanol deixa de representar um problema tão relevante. No entanto, os resultados deste estudo podem ter sido prejudicados por uma preparação deficiente do eletrodo com uma maior carga de catalisador, pois este eletrodo foi preparado no início da dissertação quando a técnica de preparação ainda não estava apurada.

Do estudo do efeito do método de deposição de tinta catalítica no cátodo, foi possível concluir que a deposição com aerógrafo proporciona desempenhos mais elevados, pois parece permitir uma dispersão mais homogénea de catalisador.

Foi também avaliado o desempenho de catalisadores preparados no LSRE-LCM comparando-os com catalisadores comerciais. Este estudo foi feito de forma a despistar possíveis falhas no método de preparação que se traduziriam na obtenção de desempenhos inferiores nos ensaios realizados posteriormente. Os catalisadores preparados apresentaram desempenhos comparáveis aos catalisadores comerciais.

Quanto à fração mássica de metal no cátodo, concluiu-se que são obtidos desempenhos superiores ao operar com frações mais reduzidas. É possível que isto seja explicado por uma área de superfície mais elevada e uma melhor dispersão da fase metálica neste catalisador, fatores que favorecem a reação de redução do oxigénio

Relativamente à carga de catalisador no ânodo, constatou-se que a operação com uma carga mais elevada resulta sempre em melhores desempenhos. Isto é explicado pelo maior número de centros ativos disponíveis para a reação de oxidação do etanol.

O estudo do efeito da concentração de etanol no desempenho da célula otimizada permitiu concluir que a concentração ótima de etanol é de 3 M. O aumento da concentração favorece a reação de oxidação do etanol. Por outro lado, concentrações demasiado elevadas acentuam o atravessamento de etanol, o que prejudica o desempenho global da célula.

Deste modo, a operação com cargas e frações mássicas de metal no cátodo mais baixas parece ser altamente benéfica para o desempenho das pDEFC. A operação das pDEFC nestas condições permite suavizar as consequências negativas do atravessamento de etanol do ânodo para o cátodo. Adicionalmente, isto permite a operação com concentrações de etanol mais elevadas, o que em conjugação com cargas de catalisador no ânodo mais elevadas atenua as limitações inerentes à reação incompleta de oxidação do etanol, resultando num melhor desempenho da célula. O método de deposição do catalisador também é um parâmetro de extrema importância, uma vez que uma dispersão homogênea de catalisador é vital para as reações eletroquímicas.

O melhor desempenho obtido no decorrer desta dissertação foi alcançado numa célula com um ânodo com $4,0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ de 40 % PtSn/C (3:1) e um cátodo com $0,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ de 20 % Pt/C, ambos preparados pelo método de deposição com aerógrafo. O catalisador do ânodo foi fornecido pela Fuel Cell Store e o do cátodo foi preparado no LSRE-LCM. A célula foi montada sem prensar a quente a MEA. A potência específica máxima atingida foi de $2,76 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ com uma concentração de etanol de 3 M, tendo este sido o melhor desempenho obtido pelo grupo de trabalho. Com este trabalho concluiu-se ainda que a miniaturização não prejudicou o desempenho da célula.

6 Avaliação do Trabalho Realizado

6.1 Objetivos Realizados

O principal objetivo proposto nesta dissertação foi otimizar o desempenho de uma pDEFC através do estudo da influência de diferentes parâmetros no seu desempenho. Foram avaliados parâmetros como a prensagem da MEA, a carga de catalisador no ânodo e no cátodo, o método de deposição de catalisador, a fração mássica de metal no cátodo e a concentração de etanol. Foi também comparado o desempenho de catalisadores preparados no LSRE-LCM com o de catalisadores comerciais.

O objetivo inicialmente proposto foi cumprido, tendo sido realizado o estudo de vários parâmetros. Isto possibilitou que fossem alcançadas melhorias graduais no desempenho da pDEFC estudada ao longo da dissertação, culminando com a identificação dos parâmetros ótimos para cada estudo realizado.

6.2 Apreciação Final

O trabalho desenvolvido ao longo da dissertação permitiu uma melhor compreensão dos fatores configuracionais que influenciam o desempenho de uma pDEFC, tendo sido realizado um trabalho completo tendo em conta o contexto de pandemia vivido durante a realização de grande parte da dissertação. Foram realizadas diversas tarefas desde a preparação de catalisadores e elétrodos, à realização de ensaios de polarização, de EIS e ajustes do CEE.

Existem muitas incertezas nos resultados obtidos, que podem ser explicadas pela instabilidade do sistema ou pela preparação deficiente de elétrodos no período inicial da dissertação. De forma a se obterem resultados mais rigorosos, teria sido interessante preparar elétrodos idênticos com uma técnica de preparação mais aperfeiçoada e repetir os ensaios de polarização e EIS. A realização de ensaios complementares com o método do eletrodo de hidrogénio dinâmico teria permitido distinguir as resistências referentes ao ânodo e ao cátodo. Adicionalmente, teria sido importante a caracterização dos catalisadores e dos elétrodos preparados, através de técnicas como a voltametria cíclica, microscopia eletrónica de transmissão e de varrimento, espectrometria por plasma acoplado indutivamente, quimissorção de hidrogénio e isotérmicas de adsorção de azoto a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, entre outras. Esta caracterização teria permitido a avaliação de propriedades como a área superficial específica, a dispersão metálica, a morfologia e a química superficial, o que possibilitaria uma interpretação mais exata dos resultados. No entanto, devido ao contexto de pandemia que provocou o adiamento da tese, tal não foi possível.

7 Referências

- [1] EG&G Technical Services, Inc., Fuel Cell Handbook (seventh edition), Morgantown, West Virginia: U.S. Department of Energy, 2004.
- [2] A. Kirubakaran, S. Jain e R. K. Nema, “A review on fuel cell technologies and power electronic interface,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 13, pp. 2430-2440, 2009.
- [3] U. Lucia, “Overview on fuel cells,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 30, pp. 164-169, 2014.
- [4] I. Carrette, K. A. Friedrich e U. Stimming, “Fuel Cells - Fundamentals and Applications,” *Fuel Cells*, vol. 1, pp. 5-39, 2001.
- [5] J. M. Andújar e F. Segura, “Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 13, pp. 2309-2322, 2009.
- [6] O. Z. Sharaf e M. F. Orban, “An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 32, pp. 810-853, 2014.
- [7] D. Bose, “Fuel Cells: The Fuel for Tomorrow,” *Journal of Energy Research and Environmental Technology*, vol. 2, pp. 71-75, 2015.
- [8] J. Larminie, Fuel Cell Systems Explained, Chichester, West Sussex: John Wiley & Sons, Inc., 2003.
- [9] S. P. S. Badwal e K. Foger, “Solid oxide electrolyte fuel cell review,” *Ceramics International*, vol. 22, pp. 257-265, 1996.
- [10] B. Viswanathan, “Fuel Cells,” em *Energy Sources: Fundamentals of Chemical Conversion Processes and Applications*, Elsevier, 2017, pp. 329-356.
- [11] A. M. I. N. Azam, S. H. Lee, M. S. Masdar, A. M. Zainoodin e S. K. Kamarudin, “Parametric study on direct ethanol fuel cell (DEFC) performance and fuel crossover,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, pp. 8566-8574, 2019.
- [12] V. B. Oliveira, J. P. Pereira e A. M. F. R. Pinto, “Modeling of passive direct ethanol fuel cells,” *Energy*, vol. 133, pp. 652-665, 2017.
- [13] J. P. Pereira, D. S. Falcão, V. B. Oliveira e A. M. F. R. Pinto, “Performance of a passive direct ethanol fuel cell,” *Journal of Power Sources*, vol. 256, pp. 14-19, 2014.
- [14] S. Song e P. Tsiakaras, “Recent progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cells (DE-PEMFCs),” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 63, pp. 187-193, 2006.
- [15] S. P. S. Badwal, S. Giddey, A. Kulkarni, J. Goel e S. Basu, “Direct ethanol fuel cells for transport and stationary applications - A comprehensive review,” *Applied Energy*, vol. 145, pp. 80-103, 2015.
- [16] L. C. Battirolo, J. F. Schneider, Í. C. L. Torriani, G. Tremiliosi-Filho e U. P. Rodrigues-Filho, “Improvement on direct ethanol fuel cell performance by using doped-Nafion® 117 membranes with Pt and Pt-Ru nanoparticles,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 12060-12068, 2013.
- [17] M. Z. F. Kamarudin, S. K. Kamarudin, M. S. Masdar e W. R. W. Daud, “Review: Direct ethanol fuel cells,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 9438-9453, 2013.
- [18] B. A. Braz, C. S. Moreira, V. Oliveira e A. M. F. R. Pinto, “Effect of the current collector design on the performance of a passive direct methanol fuel cell,” *Electrochimica Acta*, vol. 300, pp. 306-315, 2019.
- [19] J. P. C. Pereira, Células de Combustível Passivas de Etanol Direto: estudos de modelação, aveiro: Tese de Mestrado, 2013.
- [20] N. S. Nuresh e S. Jayanti, “Cross-over and performance modeling of liquid-feed Polymer Electrolyte Membrane Direct Ethanol Fuel Cells,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, pp. 14648-14658, 2011.
- [21] G. M. Andreadis, A. K. M. Podias e P. E. Tsiakaras, “The effect of the parasitic current on the Direct Ethanol PEM Fuel Cell Operation,” *Journal of Power Sources*, vol. 181, pp. 214-227, 2008.
- [22] Z. Liang, L. Song, S. Deng, Y. Zhu, E. Stavitski, R. R. Adzic, J. Chen e J. X. Wang, “Direct 12-Electron Oxidation of Ethanol on a Ternary Au(core)-PtIr(Shell) Electrocatalyst,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 141, pp. 9629-9636, 2019.

- [23] F. Vigier, C. Coutanceau, F. Hahn, E. M. Belgsir e C. Lamy, "On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 563, pp. 81-89, 2004.
- [24] E. Antolini, "Catalysts for direct ethanol fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 170, pp. 1-12, 2007.
- [25] R. Kavanagh, X.-M. Cao, W.-F. Lin, C. Hardacre e P. Hu, "Origin of Low CO₂ Selectivity on Platinum in the Direct Ethanol Fuel Cell," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 51, pp. 1572-1575, 2012.
- [26] Y. Wang, S. Zou e W. B. Cai, "Recent Advances on Electro-Oxidation of Ethanol on Pt- and Pd-Based Catalysts: From Reaction Mechanisms to Catalytic Materials," *Catalysts*, vol. 5, pp. 1507-1534, 2015.
- [27] P. Wnuk e A. Lewera, "On-line analysis of ethanol electrochemical oxidation process in a low-temperature direct ethanol fuel cell," *Electrochimica Acta*, vol. 330, 2020.
- [28] J. Friedl e U. Stimming, "Model catalyst studies on hydrogen and ethanol oxidation for fuel cells," *Electrochimica Acta*, vol. 101, pp. 41-58, 2013.
- [29] R. B. Kutz, B. Braunschweig, P. Mukherjee, R. L. Behrens, D. D. Dlott e A. Wieckowski, "Reaction pathways of ethanol electrooxidation on polycrystalline platinum catalysts in acidic electrolytes," *Journal of Catalysis*, vol. 278, pp. 181-188, 2011.
- [30] M. A. F. Akhairy e S. Kamarudin, "Catalysts in direct ethanol fuel cell (DEFC): An overview," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, pp. 4214-4228, 2016.
- [31] E. Antolini, "Palladium in fuel cell catalysis," *Energy & Environmental Science*, vol. 2, pp. 915-931, 2009.
- [32] J. Tayal, B. Rawat e S. Basu, "Effect of addition of rhenium to Pt-based anode catalysts in electro-oxidation of ethanol in direct ethanol PEM fuel cell," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, pp. 4597-4605, 2012.
- [33] J. C. M. Silva, L. S. Parreira, R. F. B. D. Souza, M. L. Calegari, E. V. Spinacé, A. O. Neto e M. C. Santos, "PtSn/C alloyed and non-alloyed materials: Differences in the ethanol electro-oxidation reaction pathways," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 110, pp. 141-147, 2011.
- [34] S. Beyhan, C. Coutanceau, J.-M. Léger, T. W. Napporn e F. Kadirgan, "Promising anode candidates for direct ethanol fuel cell: Carbon supported PtSn-based trimetallic catalysts prepared by Bönemann method," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 6830-6841, 2013.
- [35] M. Li, W.-P. Zhou, N. Marinkovic, K. Sasaki e R. R. Adzic, "The role of rhodium and tin oxide in the platinum-based electrocatalysts for," *Electrochimica Acta*, vol. 104, pp. 454-461, 2013.
- [36] J. Goel e S. Basu, "Effect of support materials on the performance of direct ethanol fuel cell anode catalyst," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 15956-15966, 2014.
- [37] P. Ekdharmasuit, A. Therdthianwong e S. Therdthianwong, "Anode structure design for generating high stable power output for direct ethanol fuel cells," *Fuel*, vol. 113, pp. 69-76, 2013.
- [38] P. Ekdharmasuit, A. Therdthianwong e S. Therdthianwong, "The role of an anode microporous layer in direct ethanol fuel cells at different ethanol concentrations," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 1775-1782, 2014.
- [39] Z. Liu, F. Han, H. Chen, Q.-D. Wang, L. Liu e G.-J. Kang, "An approach to avoid the mix potential for Pt-based cathode catalysts in the direct ethanol fuel cell," *Materials Letters*, vol. 274, 2020.
- [40] S. Song, G. Wang, W. Zhou, X. Zhao, G. Sun, Q. Xina, S. Kontou e P. Tsiakaras, "The effect of the MEA preparation procedure on both ethanol crossover and DEFC performance," *Journal of Power Sources*, vol. 140, pp. 103-110, 2005.
- [41] B. Ong, S. K. Kamarudin e S. Basri, "Direct liquid fuel cells: A review," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, pp. 10142-10157, 2017.

Apêndice A - Características da Célula Estudada e dos Elétrodos

Tabela A.1 - Características da célula de combustível estudada e dos seus componentes.

Componente	Material	Dimensões (cm x cm x mm)	Referência	Fornecedor	Área total da célula (cm ²)	Área ativa da célula (cm ²)
Placa de fecho do ânodo	Acrílico	4 x 4 x 10	-	-	16	2,25
Placa de fecho do cátodo	Acrílico	4 x 4 x 5	-	-		
Placas isolantes	Borracha	4 x 4 x 1	-	-		
Placas coletoras de corrente	Aço inox 316L	4 x 4 x 0,2	-	-		
Camadas de difusão	Tecido de carbono	4 x 4 x 0,410	W1S1005 GDL-CT	Quintech Fuel Cells Etc		
Membrana	Nafion® 117	4 x 4 x 0,183	N117	Fuel Cells Etc		

Tabela A.2 - Detalhes dos eletrodos preparados.

Catalisador (proporção de metais)	Fração mássica de metal (%)	Carga ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Método de deposição	Massa de catalisador (mg)	Volume de solução de Nafion 5 % (%mm.) (μL)	Volume de isopropanol (mL)
Pt	20	3,2	Aerógrafo	75,6	303	4,50
PtSn (3:1)	40	2,6	Aerógrafo	30,7	121	1,80
Pt	20	3,2	Aerógrafo	60,4	242	3,60
PtSn (3:1)	40	2,5	Aerógrafo	39,5	157	2,33
Pt	20	0,5	Aerógrafo	11,5	46	0,690
PtSn (3:1)	40	2,7	Aerógrafo	28,5	115	1,71
Pt	20	0,5	Pincel	11,3	46	0,134
PtSn (3:1)	40	2,4	Aerógrafo	28,0	113	1,68
Pt	60	0,5	Eléctrodo comercial	-	-	-
PtSn (3:1)	40	2,5	Aerógrafo	28,5	115	1,71
Pt	60	0,5	Aerógrafo	5,1	21	0,306
PtSn (3:1)	40	2,4	Aerógrafo	34,0	137	2,04
Pt	20	0,5	Aerógrafo	11,4	46	0,684
PtSn (3:1)	40	2,7	Aerógrafo	28,8	116	1,73
Pt	20	0,5	Aerógrafo	11,5	46	0,690
PtSn (3:1)	40	1,1	Aerógrafo	28,1	114	1,69
Pt	20	0,5	Aerógrafo	11,3	46	0,678
PtSn (3:1)	40	4,0	Aerógrafo	45,1	182	2,71

Apêndice B - Diagramas de Nyquist e Resistências

Nos diagramas de Nyquist apresentados neste Apêndice, os pontos representam dados experimentais e as linhas representam o ajuste do CEE.

B.1 Efeito da Prensagem da MEA

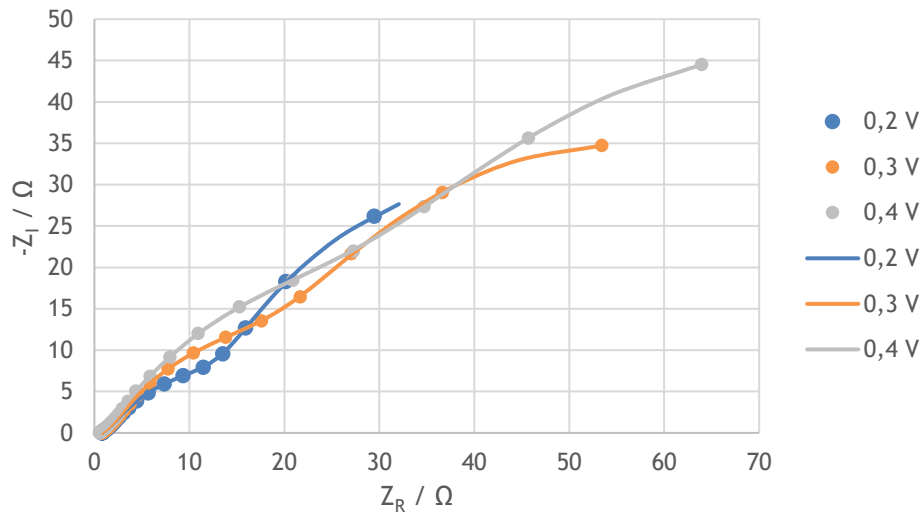


Figura B.1 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com a MEA prensada para uma concentração de etanol de 1 M.

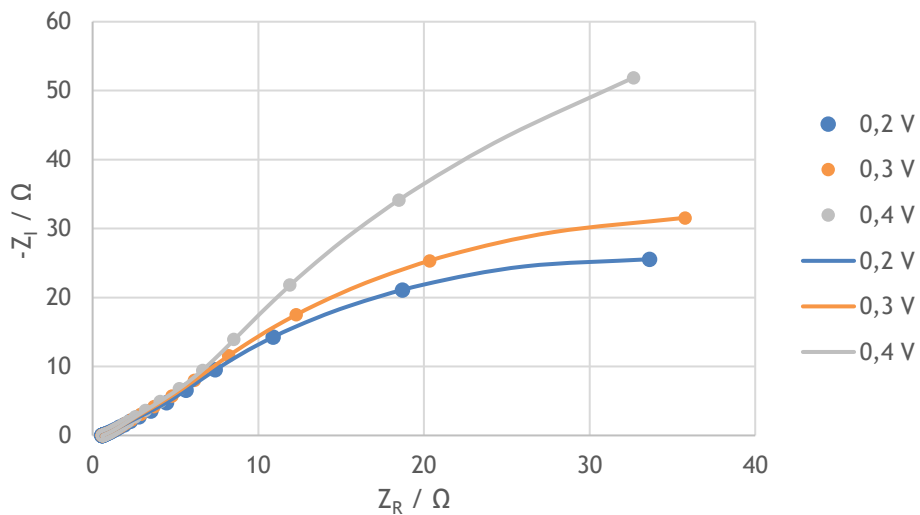


Figura B.2 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com a MEA prensada para uma concentração de etanol de 2 M.

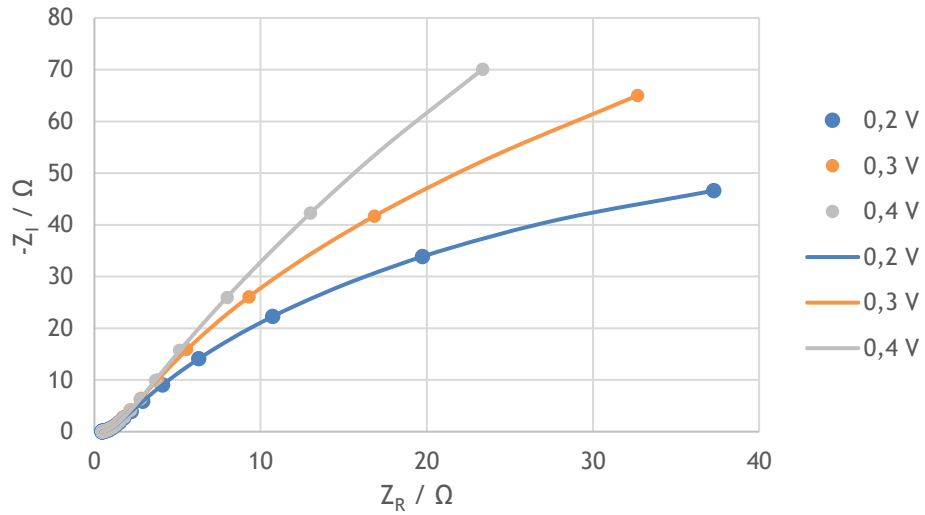


Figura B.3 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com a MEA prensada para uma concentração de etanol de 3 M.

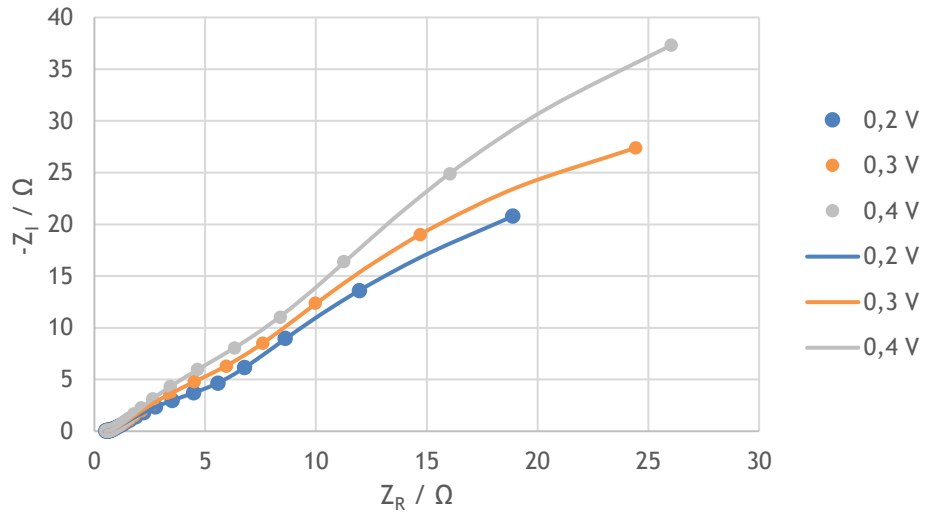


Figura B.4 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com a MEA não prensada para uma concentração de etanol de 1 M.

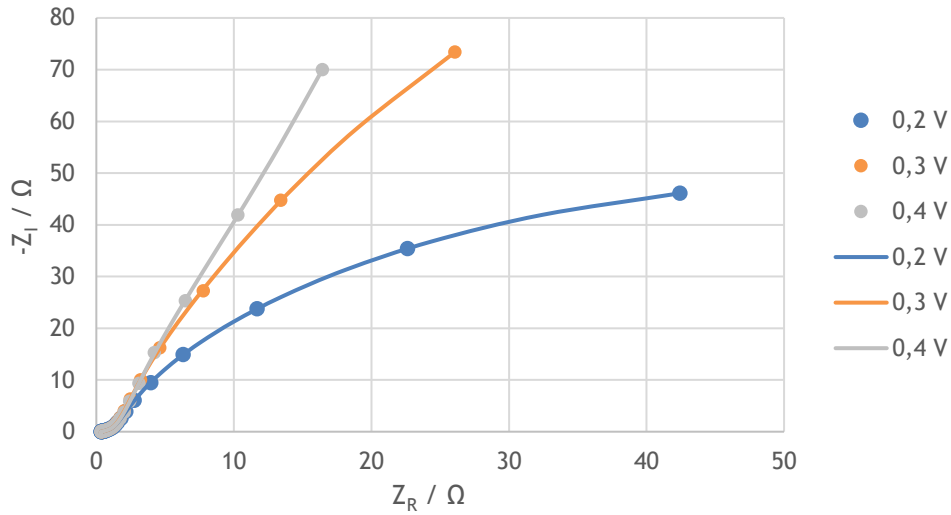


Figura B.5 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com a MEA não prensada para uma concentração de etanol de 2 M.

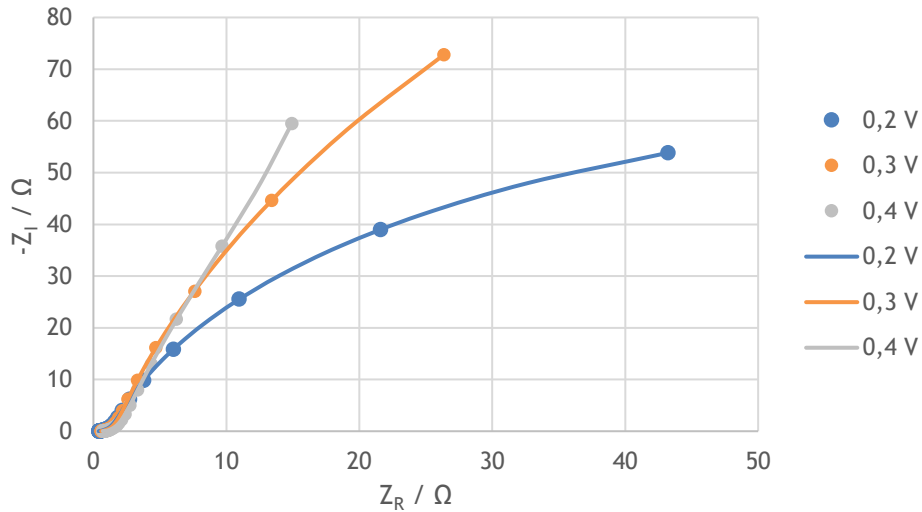


Figura B.6 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com a MEA não prensada para uma concentração de etanol de 3 M.

Tabela B.1 - Valores das resistências e potência específica máxima para o estudo do efeito da prensagem da MEA.

Concentração de Etanol (M)	Parâmetro em estudo	Resistência Ôhmica (Ω)			Resistência 1 (Ω)			Resistência 2 (Ω)			Potência Específica ($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)
		0,2 V	0,3 V	0,4 V	0,2 V	0,3 V	0,4 V	0,2 V	0,3 V	0,4 V	
1	MEA não prensada	0,510	0,515	0,518	0,155	0,154	0,155	18,2	23,7	25,3	0,585
	MEA prensada	0,789	0,806	0,541	0	0	0	47,9	52,6	63,4	0,421
2	MEA não prensada	0,364	0,363	0,354	0,095	0,097	0,112	41,9	25,6	15,9	0,732
	MEA prensada	0,559	0,583	0,600	0	0	0	33,0	35,2	32,1	0,611
3	MEA não prensada	0,402	0,579	0,676	0,127	0,111	0,223	42,7	25,7	14,0	0,146
	MEA prensada	0,446	0,452	0,457	0	0	0	36,9	23,2	22,9	0,340

B.2 Efeito da Carga de Catalisador no Cátodo

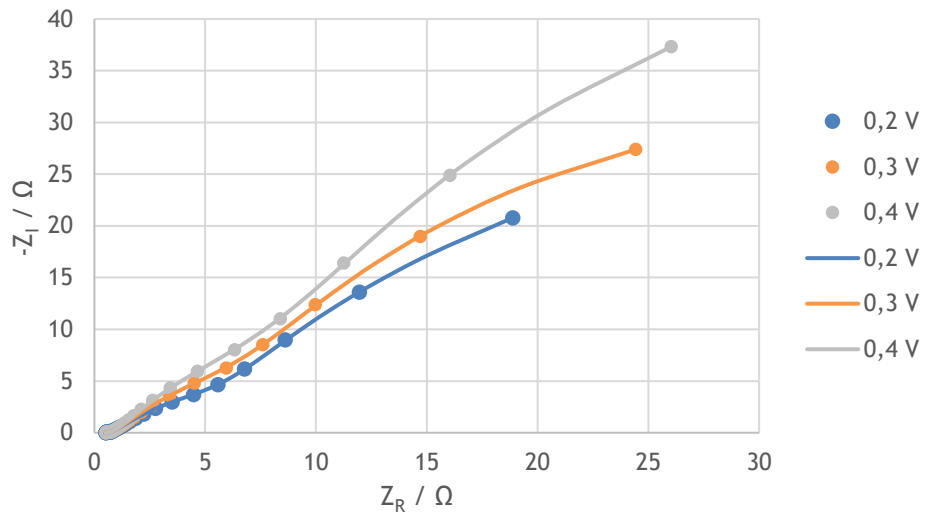


Figura B.7 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com uma carga de catalisador no cátodo de $3,2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ para uma concentração de etanol de 1 M.

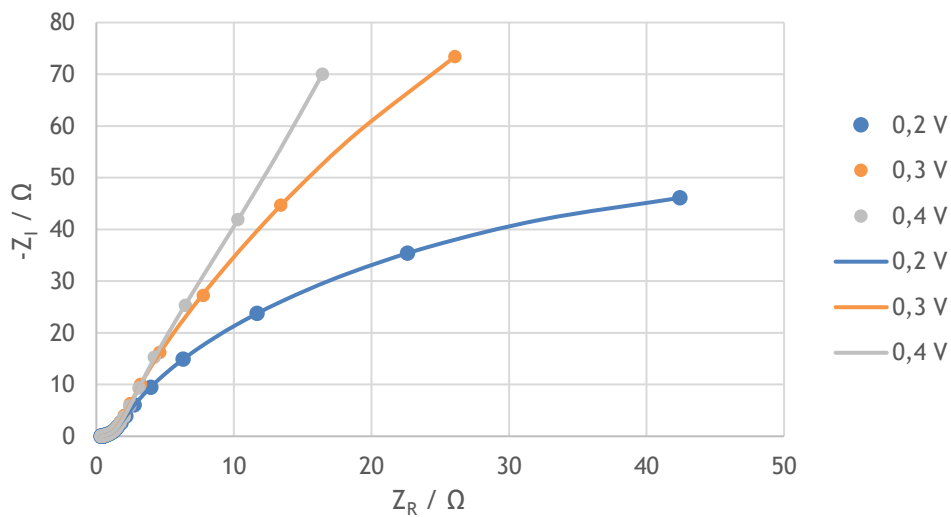


Figura B.8 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com uma carga de catalisador no cátodo de $3,2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ para uma concentração de etanol de 2 M.

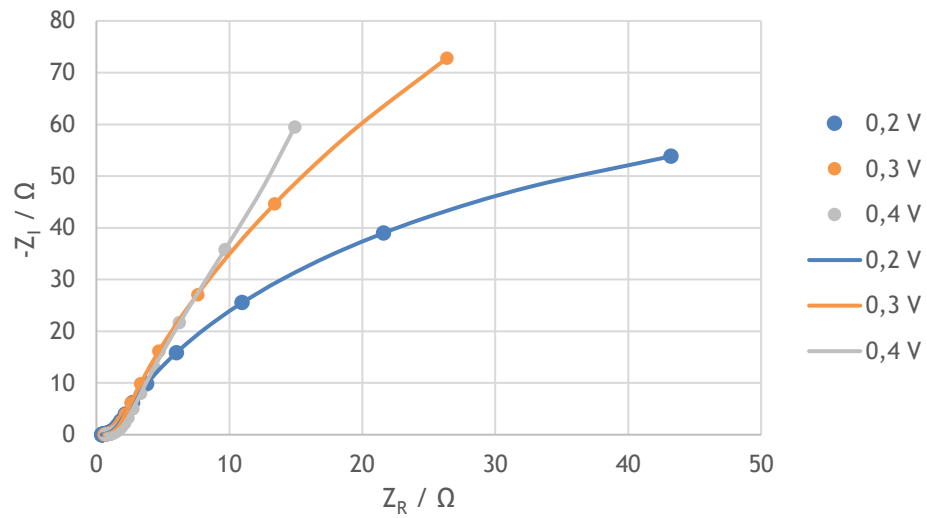


Figura B.9 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com uma carga de catalisador no cátodo de $3,2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ para uma concentração de etanol de 3 M.

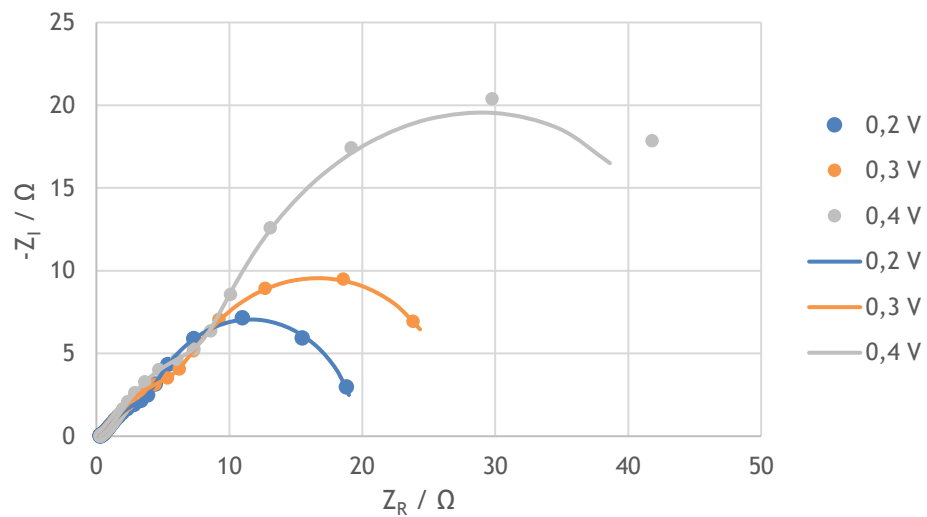


Figura B.10 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com uma carga de catalisador no cátodo de $0,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ para uma concentração de etanol de 1 M.

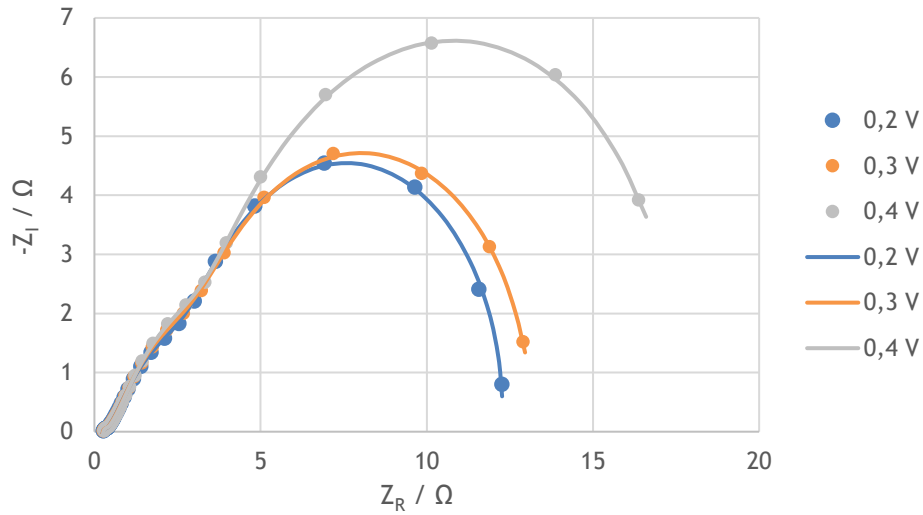


Figura B.11 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com uma carga de catalisador no cátodo de $0,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ para uma concentração de etanol de 2 M.

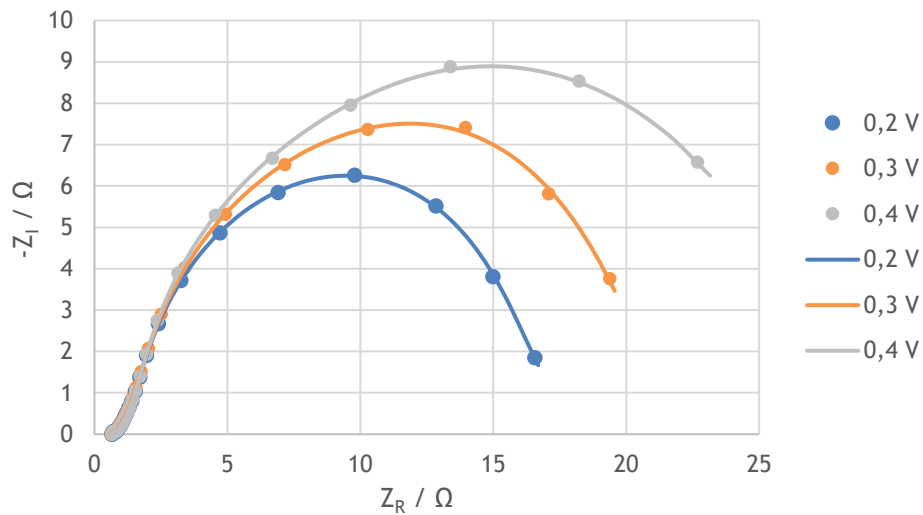


Figura B.12 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com uma carga de catalisador no cátodo de $0,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ para uma concentração de etanol de 3 M.

Tabela B.2 - Valores das resistências e potência específica máxima para o estudo do efeito da carga de catalisador no cátodo.

Concentração de Etanol (M)	Carga ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Resistência Ôhmica (Ω)			Resistência 1 (Ω)			Resistência 2 (Ω)			Potência Específica ($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)
		0,2 V	0,3 V	0,4 V	0,2 V	0,3 V	0,4 V	0,2 V	0,3 V	0,4 V	
1	3,2	0,510	0,515	0,518	0,155	0,154	0,155	18,2	23,7	25,3	0,585
	0,5	0,264	0,277	0,288	3,59	5,07	7,05	15,0	21,0	34,5	1,12
2	3,2	0,364	0,363	0,354	0,095	0,097	0,112	41,9	25,6	15,9	0,732
	0,5	0,257	0,255	0,269	2,28	2,43	3,05	9,76	10,8	14,6	1,96
3	3,2	0,402	0,579	0,676	0,127	0,111	0,223	42,7	25,7	14,0	0,146
	0,5	0,656	0,635	0,659	0,142	0,165	0,163	16,8	19,9	24,6	1,88

B.3 Efeito do Método de Deposição de Catalisador no Cátodo

Os ensaios de EIS para a deposição com pincel com uma concentração de etanol de 3 M só foram feitos para tensões de 0,2 e 0,3 V, pois nos ensaios de polarização a célula operou sempre a tensões inferiores a 0,4 V.

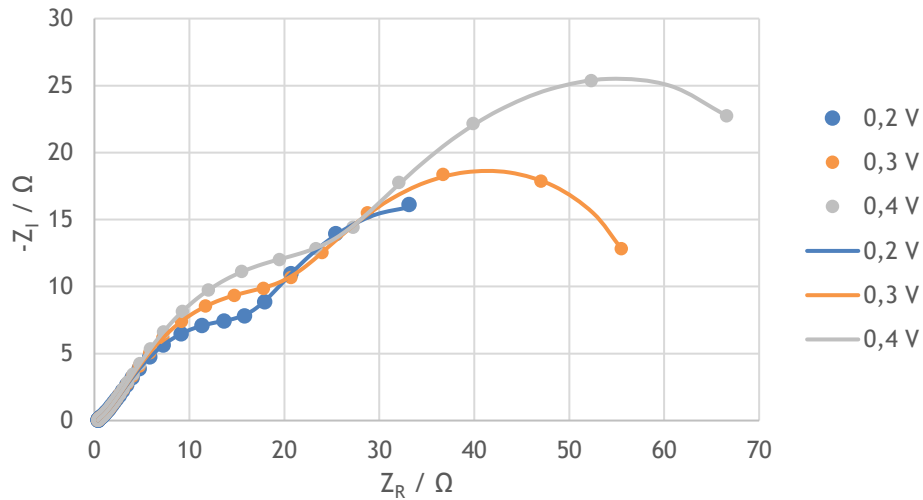


Figura B.13 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com um cátodo preparado com pincel para uma concentração de etanol de 1 M.

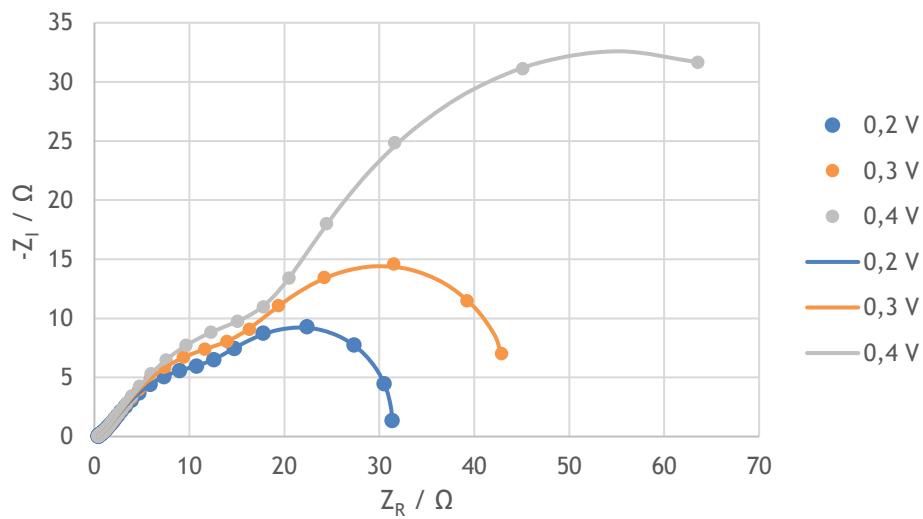


Figura B.14 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com um cátodo preparado com pincel para uma concentração de etanol de 2 M.

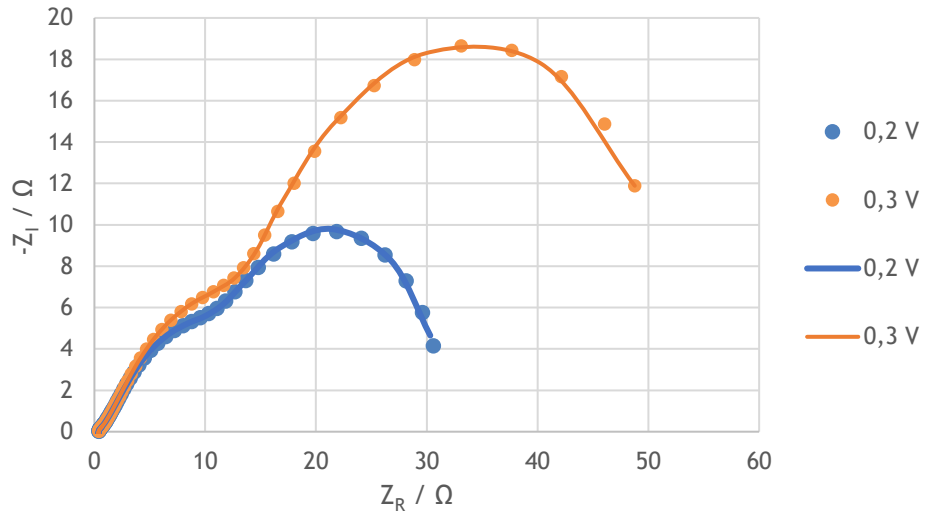


Figura B.15 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com um cátodo preparado com pincel para uma concentração de etanol de 3 M.

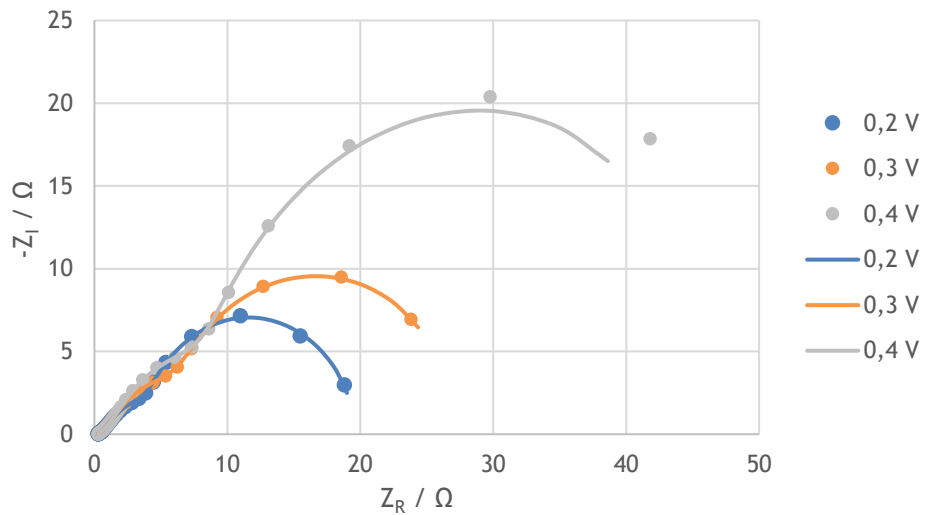


Figura B.16 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com um cátodo preparado com aerógrafo para uma concentração de etanol de 1 M.

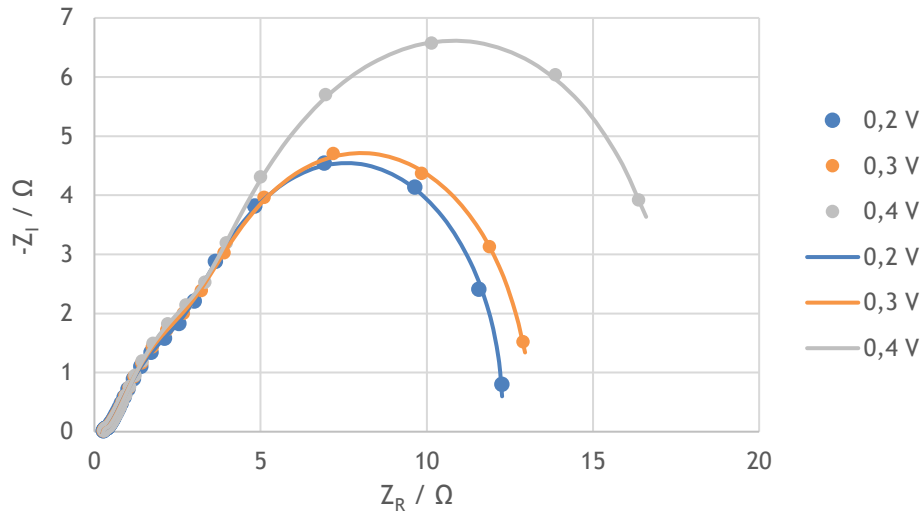


Figura B.17 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com um cátodo preparado com aerógrafo para uma concentração de etanol de 2 M.

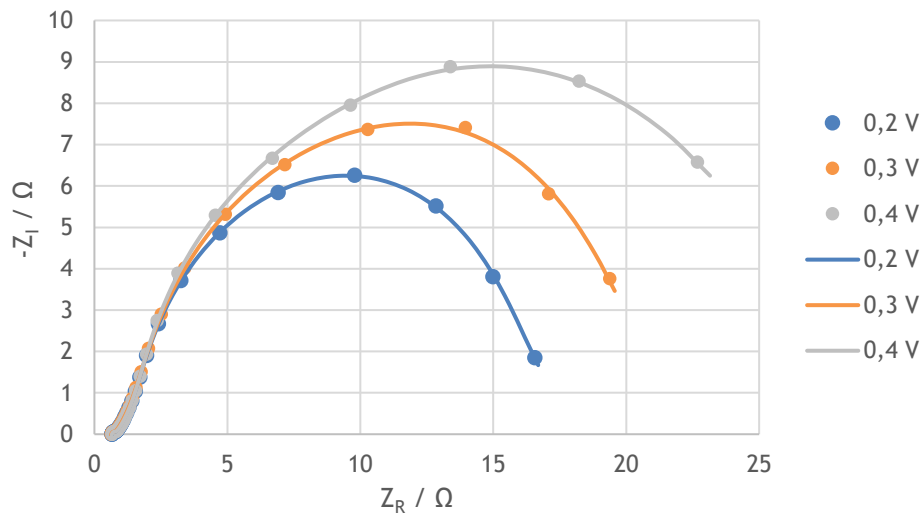


Figura B.18 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com um cátodo preparado com aerógrafo para uma concentração de etanol de 3 M.

Tabela B.3 - Valores das resistências e potência específica máxima para o estudo do efeito do método de deposição de catalisador no cátodo.

Concentração de Etanol (M)	Método de Deposição	Resistência Ôhmica (Ω)			Resistência 1 (Ω)			Resistência 2 (Ω)			Potência Específica (mW·cm ⁻²)
		0,2 V	0,3 V	0,4 V	0,2 V	0,3 V	0,4 V	0,2 V	0,3 V	0,4 V	
1	Pincel	0,381	0,377	0,378	15,4	20,3	24,9	34,1	34,8	41,3	0,479
	Aerógrafo	0,264	0,277	0,288	3,59	5,07	7,05	15,0	21,0	34,5	1,12
2	Pincel	0,375	0,377	0,380	12,2	13,6	17,4	18,7	28,9	45,7	0,526
	Aerógrafo	0,257	0,255	0,269	2,28	2,43	3,05	9,76	10,8	14,6	1,96
3	Pincel	0,388	0,389	0	10,5	12,3	0	20,5	36,1	0	0,482
	Aerógrafo	0,656	0,635	0,659	0,142	0,165	0,163	16,8	19,9	24,6	1,88

B.4 Efeito da Preparação de Catalisadores

B.4.1 20 % de Platina suportada em Vulcan XC 72

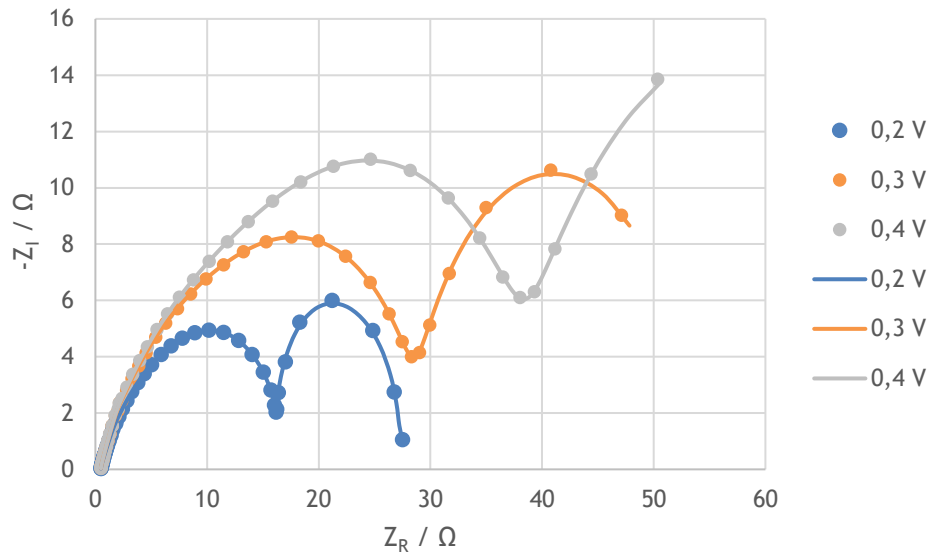


Figura B.19 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com um catalisador preparado com 20 % de Pt no cátodo para uma concentração de etanol de 1 M.

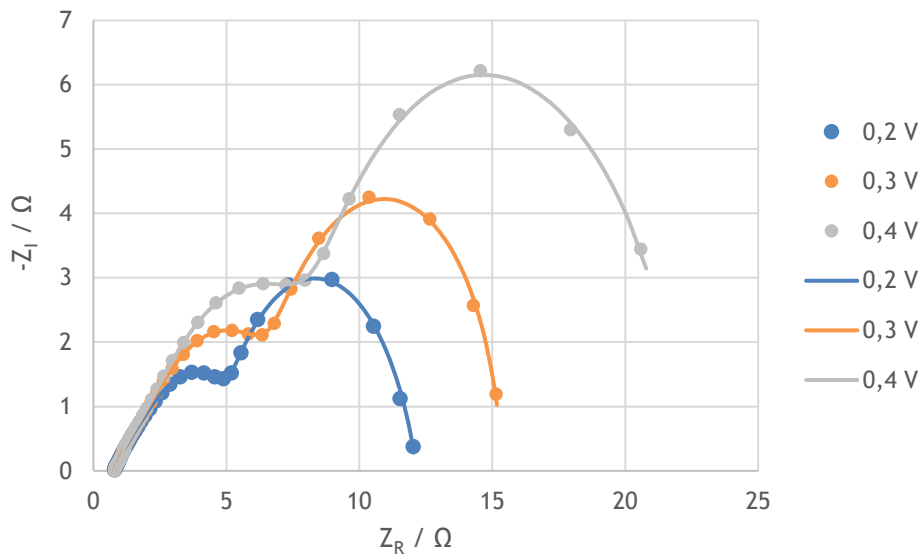


Figura B.20 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com um catalisador preparado com 20 % de Pt no cátodo para uma concentração de etanol de 2 M.

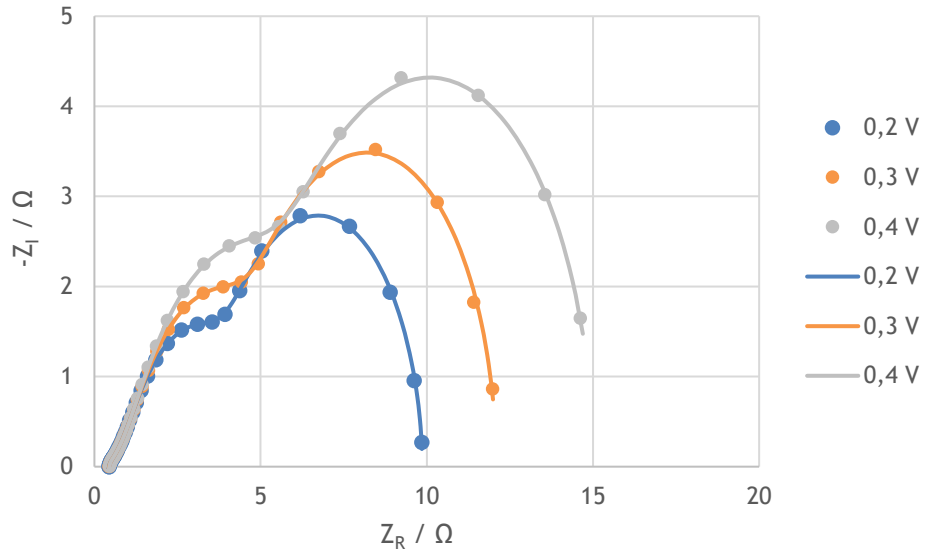


Figura B.21 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com um catalisador preparado com 20 % de Pt no cátodo para uma concentração de etanol de 3 M.

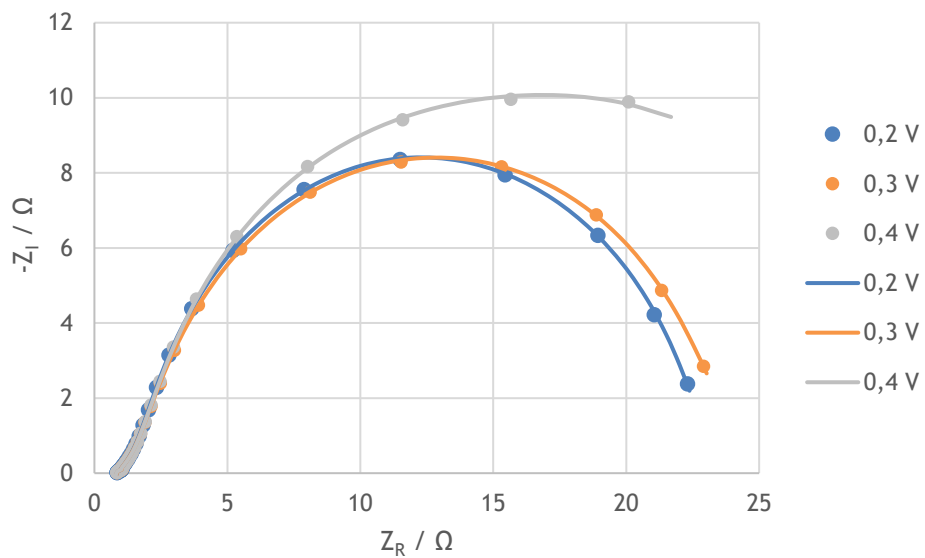


Figura B.22 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com um catalisador preparado com 20 % de Pt no cátodo para uma concentração de etanol de 4 M.

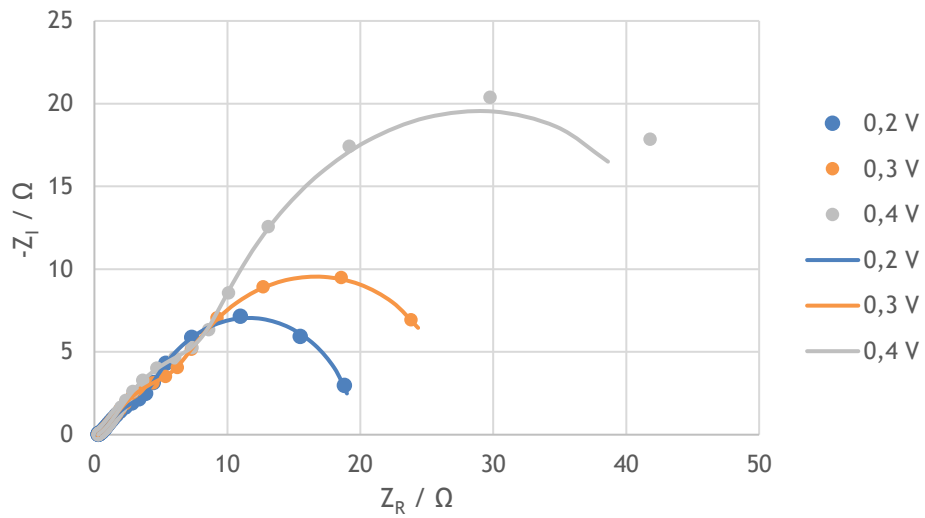


Figura B.23 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com um catalisador comercial com 20 % de Pt no cátodo para uma concentração de etanol de 1 M.

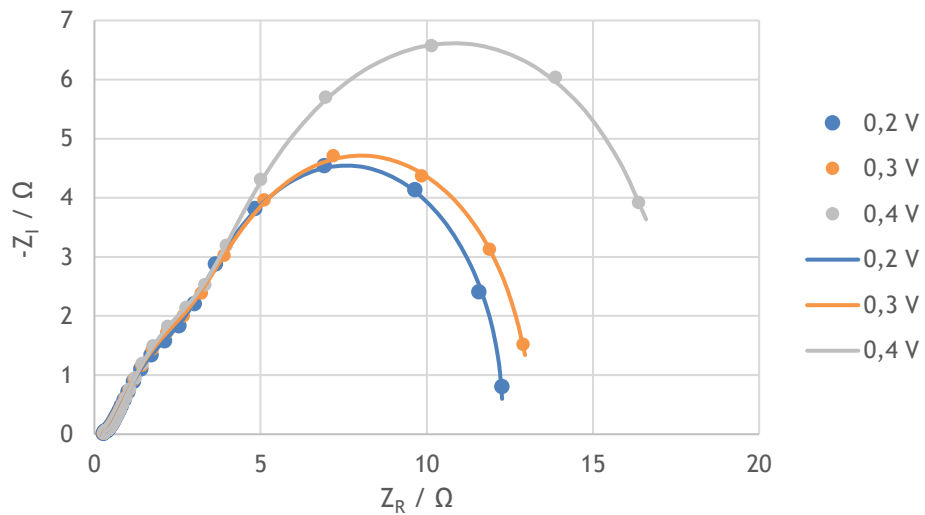


Figura B.24 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com um catalisador comercial com 20 % de Pt no cátodo para uma concentração de etanol de 2 M.

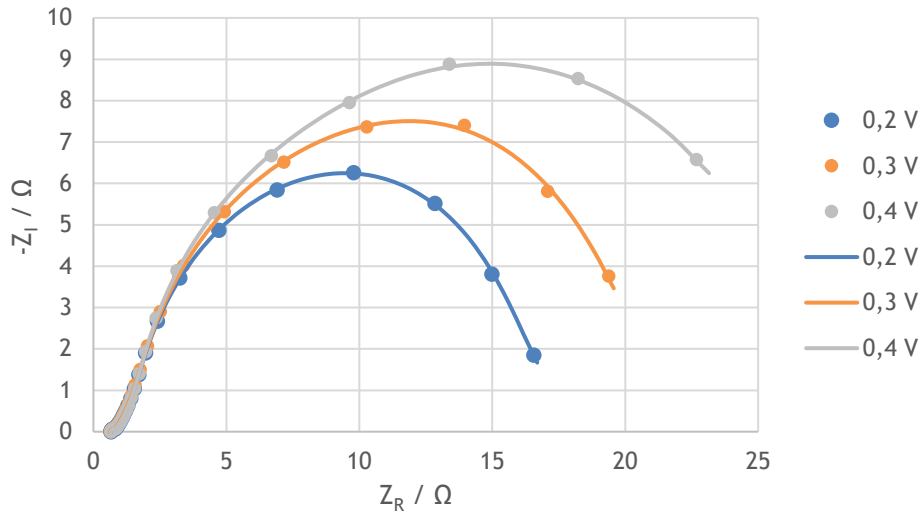


Figura B.25 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com um catalisador comercial com 20 % de Pt no cátodo para uma concentração de etanol de 3 M.

Tabela B.4 - Valores das resistências e potência específica máxima para o estudo do efeito da preparação de um catalisador de 20 % de Pt suportada em Vulcan XC 72.

Concentração de Etanol (M)	Catalisador	Resistência Ôhmica (Ω)			Resistência 1 (Ω)			Resistência 2 (Ω)			Potência Específica ($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)
		0,2 V	0,3 V	0,4 V	0,2 V	0,3 V	0,4 V	0,2 V	0,3 V	0,4 V	
1	LSRE-LCM	0,478	0,477	0,476	15,7	28,2	38,2	11,3	21,8	29,4	0,563
	Comercial	0,264	0,277	0,288	3,59	5,07	7,05	15,0	21,0	34,5	1,12
2	LSRE-LCM	0,794	0,789	0,793	4,10	6,01	7,17	7,11	8,60	13,5	1,73
	Comercial	0,257	0,255	0,269	2,28	2,43	3,05	9,76	10,8	14,6	1,96
3	LSRE-LCM	0,441	0,445	0,453	3,49	3,98	5,08	5,92	7,68	9,57	2,33
	Comercial	0,656	0,635	0,659	0,142	0,165	0,163	16,8	19,9	24,6	1,88
4	LSRE-LCM	0,854	0,839	0,828	0	0	0	21,9	22,8	28,9	1,08
	Comercial	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

B.4.2 60 % de Platina suportada em Vulcan XC 72

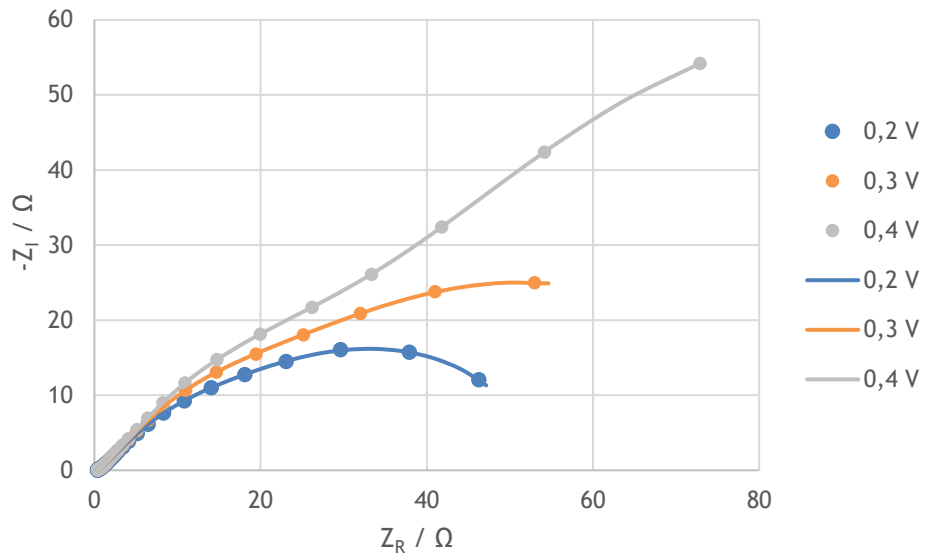


Figura B.26 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com um catalisador comercial com 60 % de Pt no cátodo para uma concentração de etanol de 1 M.

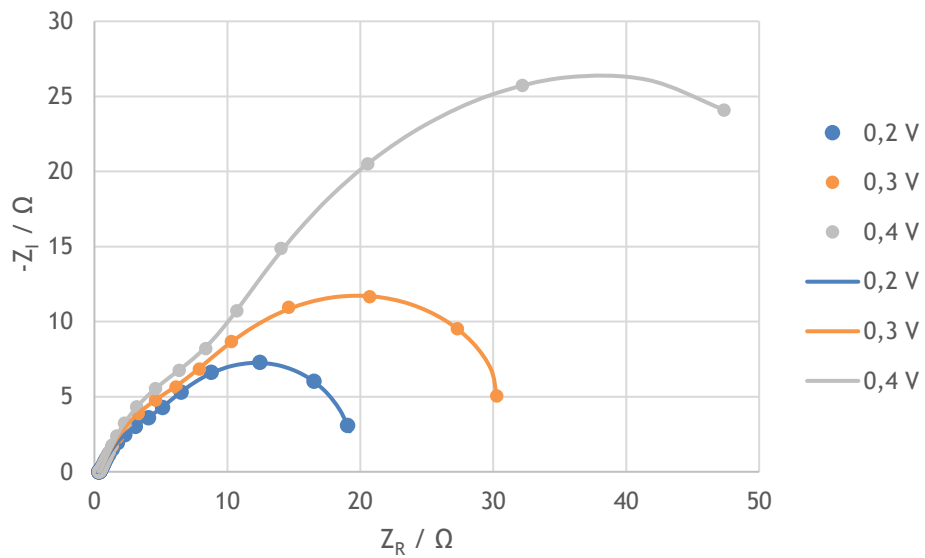


Figura B.27 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com um catalisador comercial com 60 % de Pt no cátodo para uma concentração de etanol de 2 M.

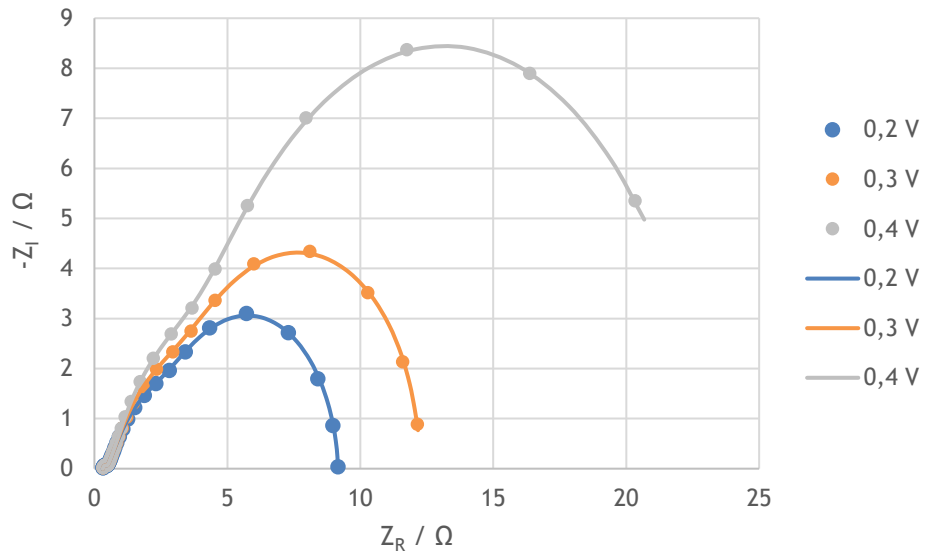


Figura B.28 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com um catalisador comercial com 60 % de Pt no cátodo para uma concentração de etanol de 3 M.

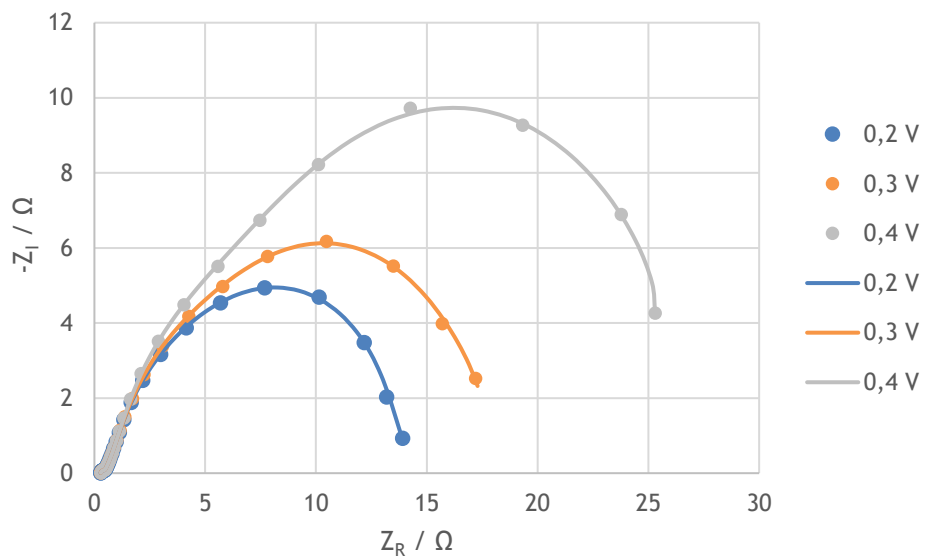


Figura B.29 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com um catalisador comercial com 60 % de Pt no cátodo para uma concentração de etanol de 4 M.

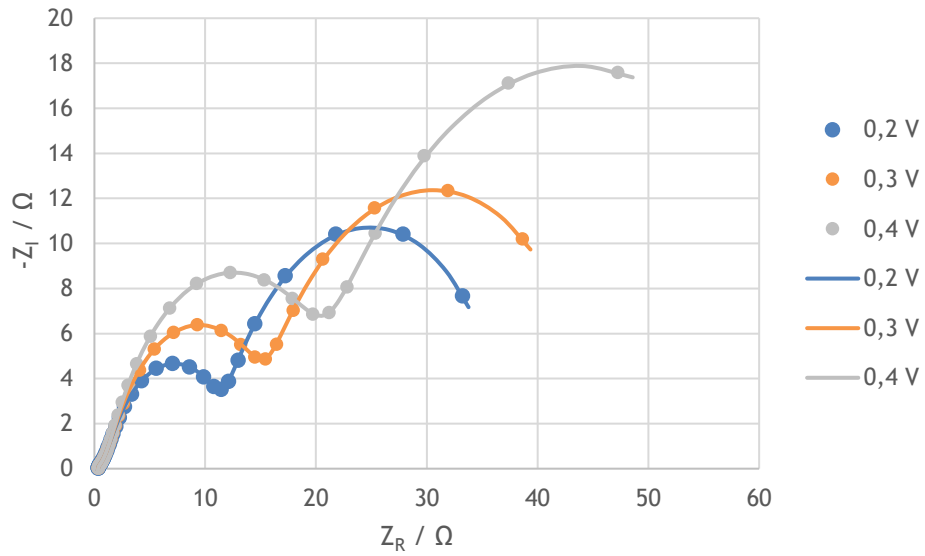


Figura B.30 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com um catalisador preparado com 60 % de Pt no cátodo para uma concentração de etanol de 1 M.

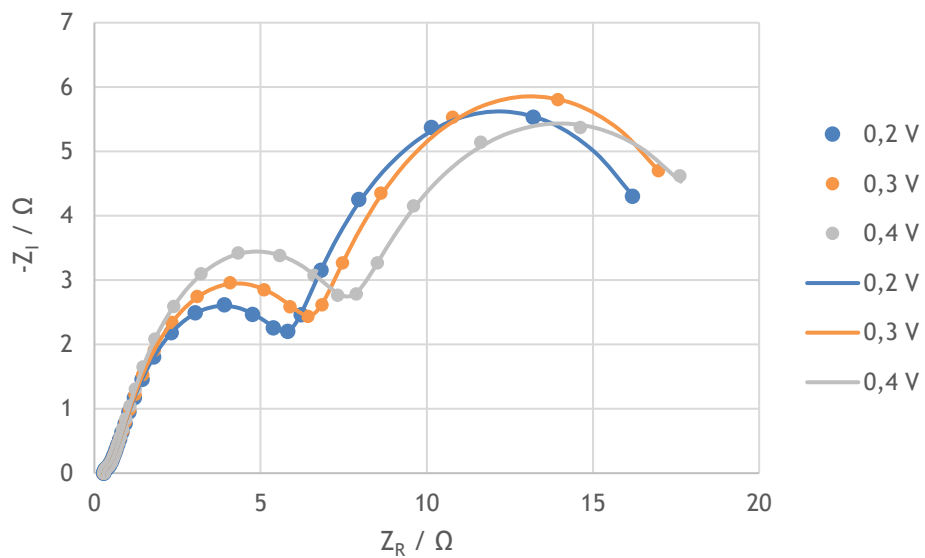


Figura B.31 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com um catalisador preparado com 60 % de Pt no cátodo para uma concentração de etanol de 2 M.

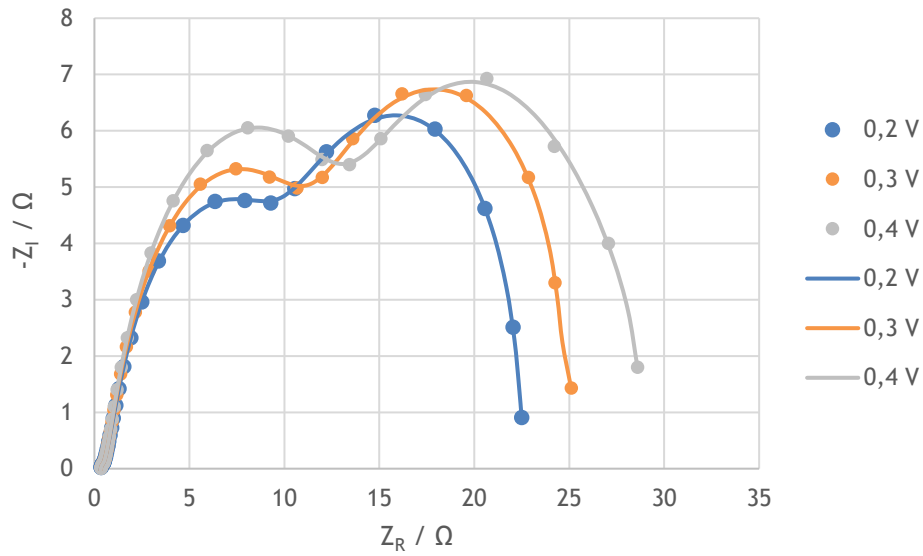


Figura B.32 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com um catalisador preparado com 60 % de Pt no cátodo para uma concentração de etanol de 3 M.

Tabela B.5 - Valores das resistências e potência específica máxima para o estudo do efeito da preparação de um catalisador de 60 % de Pt suportada em Vulcan XC 72.

Concentração de Etanol (M)	Catalisador	Resistência Ôhmica (Ω)			Resistência 1 (Ω)			Resistência 2 (Ω)			Potência Específica ($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)
		0,2 V	0,3 V	0,4 V	0,2 V	0,3 V	0,4 V	0,2 V	0,3 V	0,4 V	
1	Comercial	0,375	0,377	0,377	0,254	0,283	0,278	50,5	66,5	72,2	0,382
	LSRE-LCM	0,336	0,339	0,344	11,1	15,1	20,2	24,9	27,5	36,6	0,633
2	Comercial	0,328	0,325	0,328	4,80	5,81	8,03	14,7	24,2	39,0	0,896
	LSRE-LCM	0,278	0,278	0,282	5,53	6,14	7,32	13,1	14,1	14,0	1,63
3	Comercial	0,323	0,327	0,327	0,145	0,149	0,149	8,69	11,9	21,7	1,72
	LSRE-LCM	0,338	0,340	0,342	8,94	10,4	13,1	13,2	14,4	15,2	1,20
4	Comercial	0,282	0,286	0,293	0,159	0,154	0,150	13,5	17,1	24,9	1,46
	LSRE-LCM	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

B.5 Efeito da Fração Mássica de Metal no Cátodo

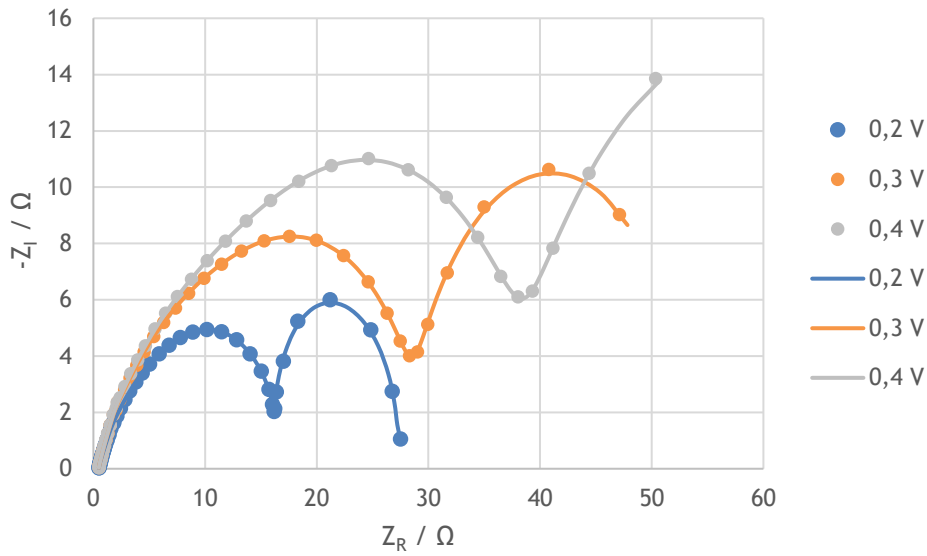


Figura B.33 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com um catalisador com 20 % de Pt no cátodo para uma concentração de etanol de 1 M.

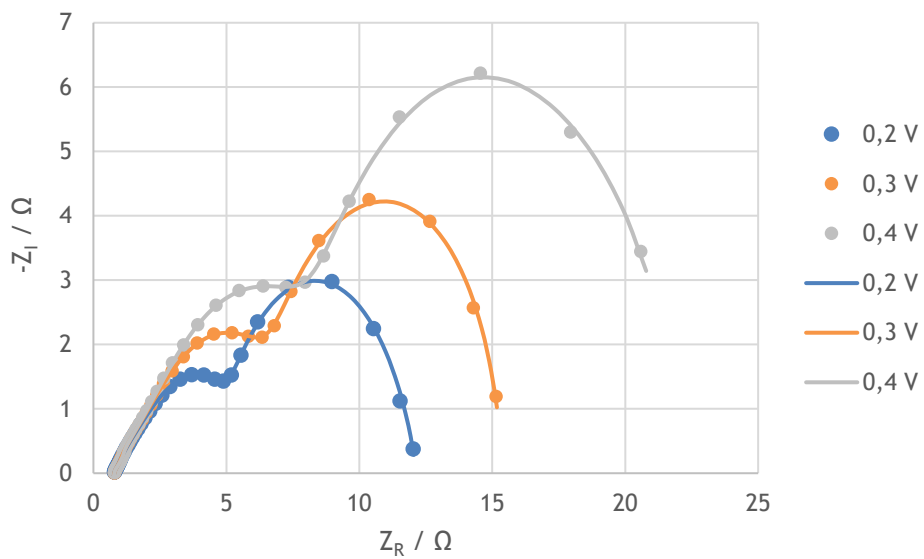


Figura B.34 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com um catalisador com 20 % de Pt no cátodo para uma concentração de etanol de 2 M.

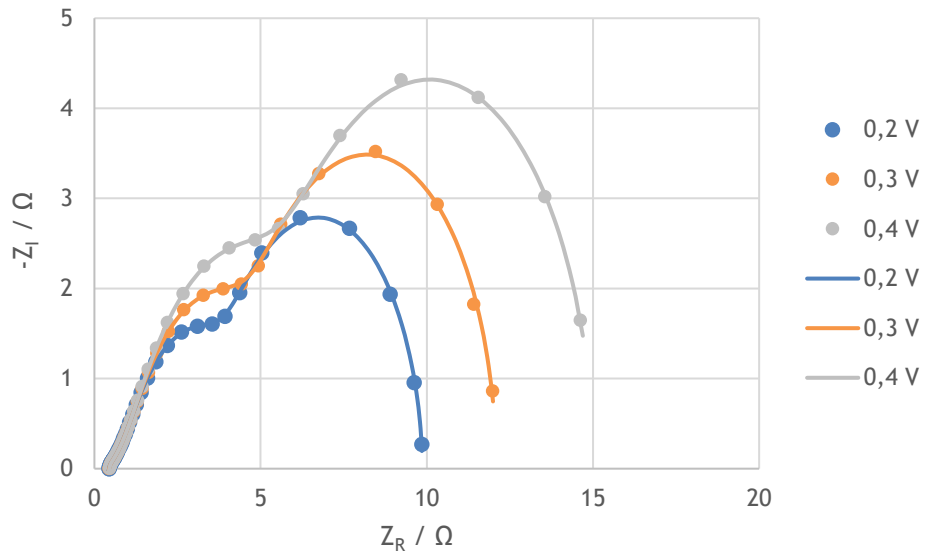


Figura B.35 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com um catalisador com 20 % de Pt no cátodo para uma concentração de etanol de 3 M.

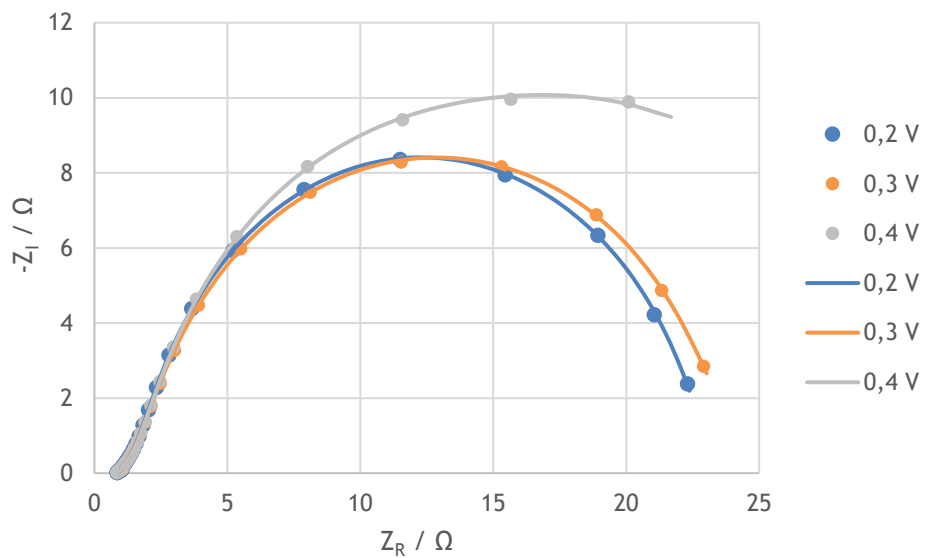


Figura B.36 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com um catalisador com 20 % de Pt no cátodo para uma concentração de etanol de 4 M.

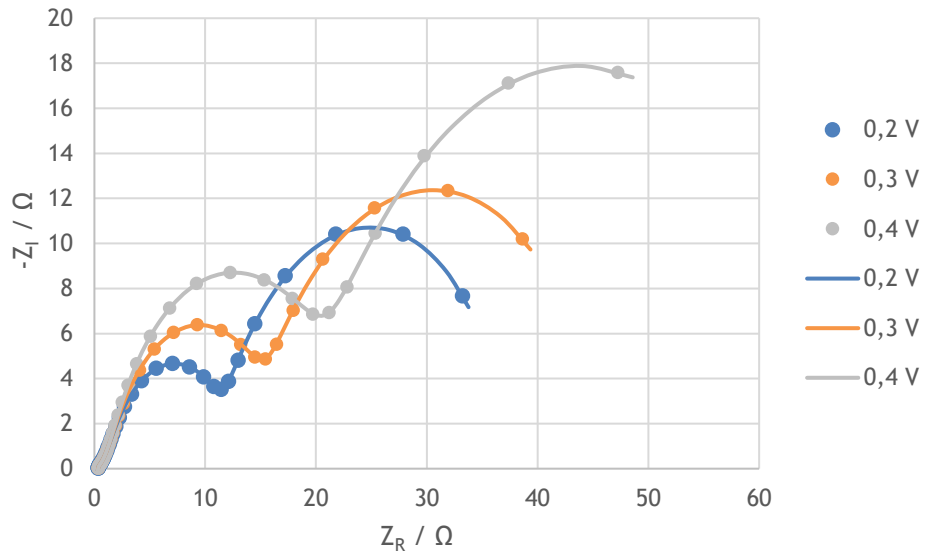


Figura B.37 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com um catalisador com 60 % de Pt no cátodo para uma concentração de etanol de 1 M.

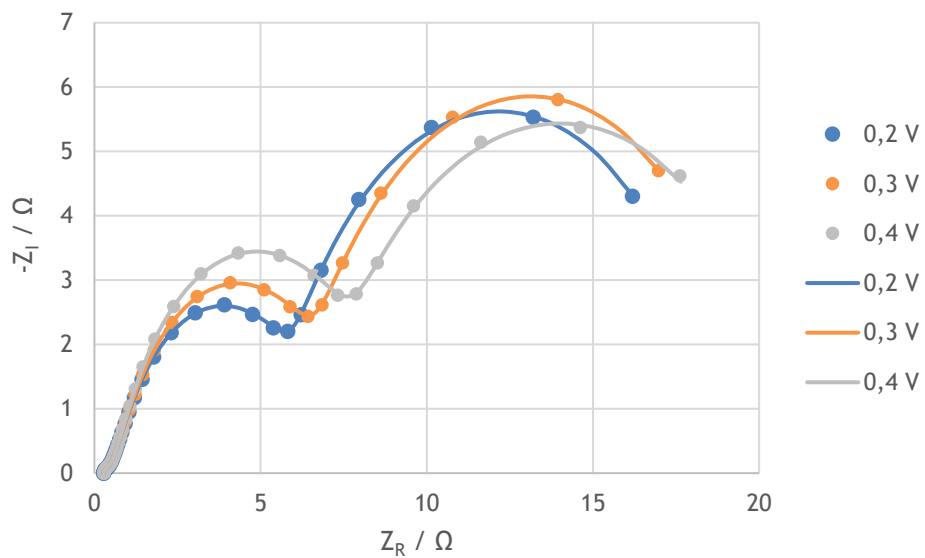


Figura B.38 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com um catalisador com 60 % de Pt no cátodo para uma concentração de etanol de 2 M.

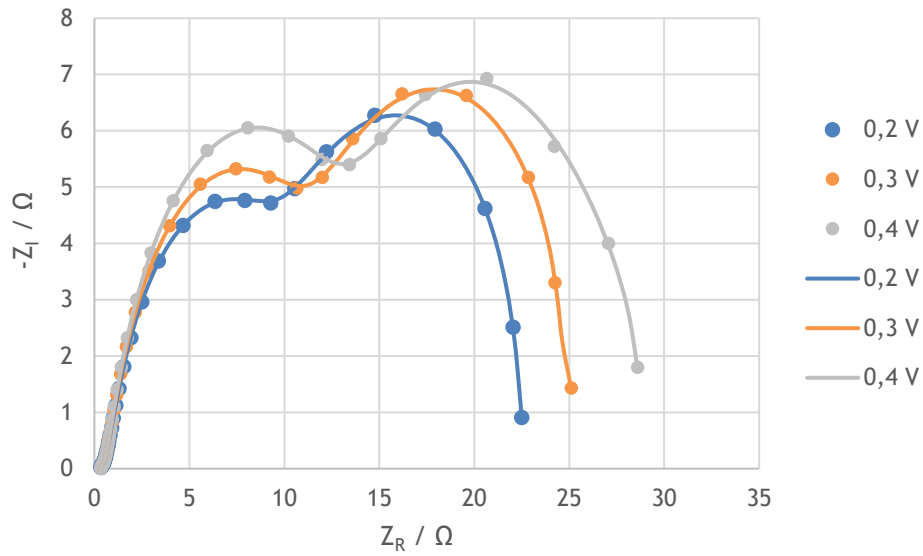


Figura B.39 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com um catalisador com 60 % de Pt no cátodo para uma concentração de etanol de 3 M.

Tabela B.6 - Valores das resistências e potência específica máxima para o estudo do efeito da fração mássica de metal no cátodo.

Concentração de Etanol (M)	Fração Mássica de Metal (%)	Resistência Ôhmica (Ω)			Resistência 1 (Ω)			Resistência 2 (Ω)			Potência Específica ($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)
		0,2 V	0,3 V	0,4 V	0,2 V	0,3 V	0,4 V	0,2 V	0,3 V	0,4 V	
1	20	0,478	0,477	0,476	15,7	28,2	38,2	11,3	21,8	29,4	0,563
	60	0,336	0,339	0,344	11,1	15,1	20,2	24,9	27,5	36,6	0,633
2	20	0,794	0,789	0,793	4,10	6,01	7,17	7,11	8,60	13,5	1,73
	60	0,278	0,278	0,282	5,53	6,14	7,32	13,1	14,1	14,0	1,63
3	20	0,441	0,445	0,453	3,49	3,98	5,08	5,92	7,68	9,57	2,33
	60	0,338	0,340	0,342	8,94	10,4	13,1	13,2	14,4	15,2	1,20
4	20	0,854	0,839	0,828	0	0	0	21,9	22,8	28,9	1,08
	60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

B.6 Efeito da Carga de Catalisador no Ânodo

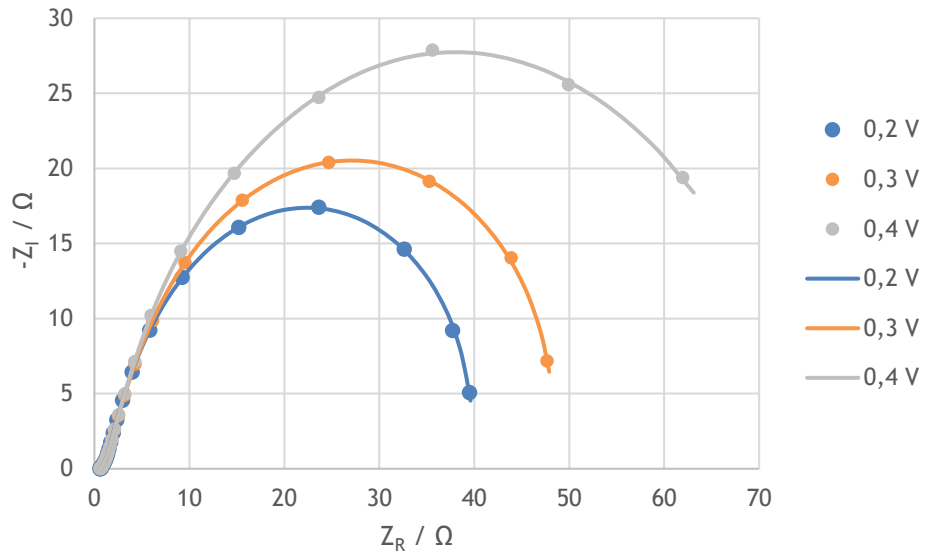


Figura B.40 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com uma carga de catalisador no ânodo de $1,1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ para uma concentração de etanol de 1 M.

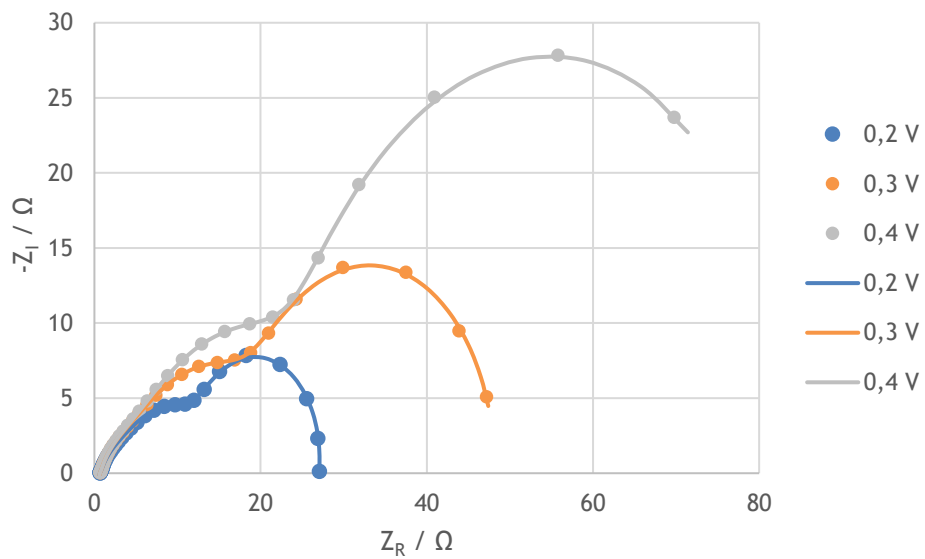


Figura B.41 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com uma carga de catalisador no ânodo de $1,1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ para uma concentração de etanol de 2 M.

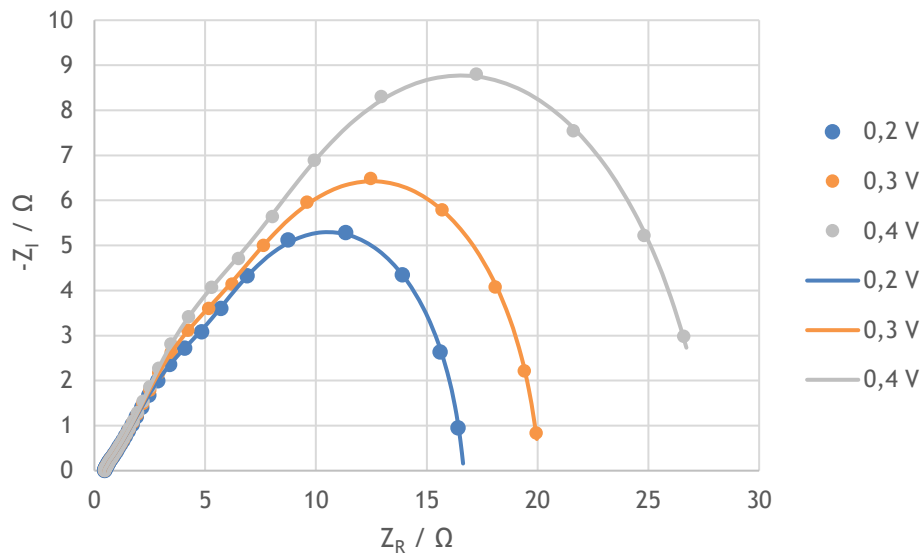


Figura B.42 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com uma carga de catalisador no ânodo de $1,1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ para uma concentração de etanol de 3 M.

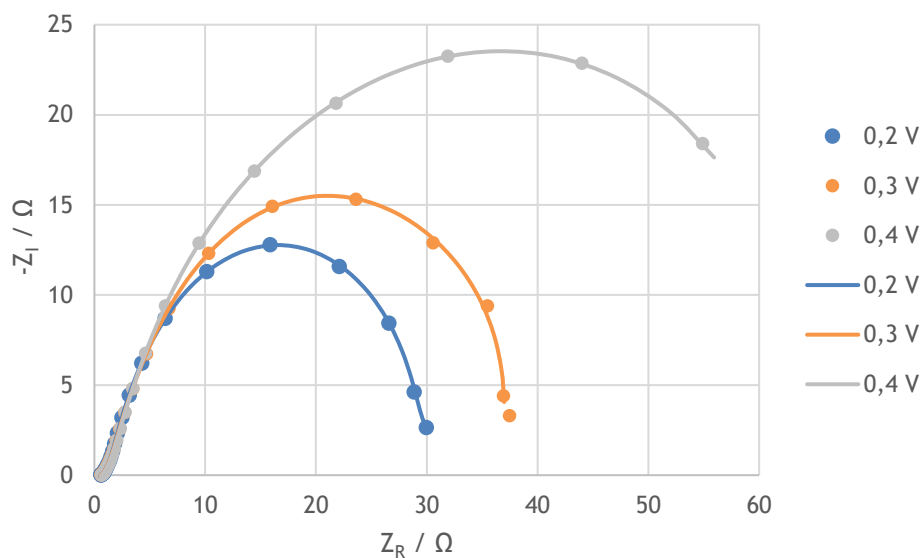


Figura B.43 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com uma carga de catalisador no ânodo de $1,1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ para uma concentração de etanol de 4 M.

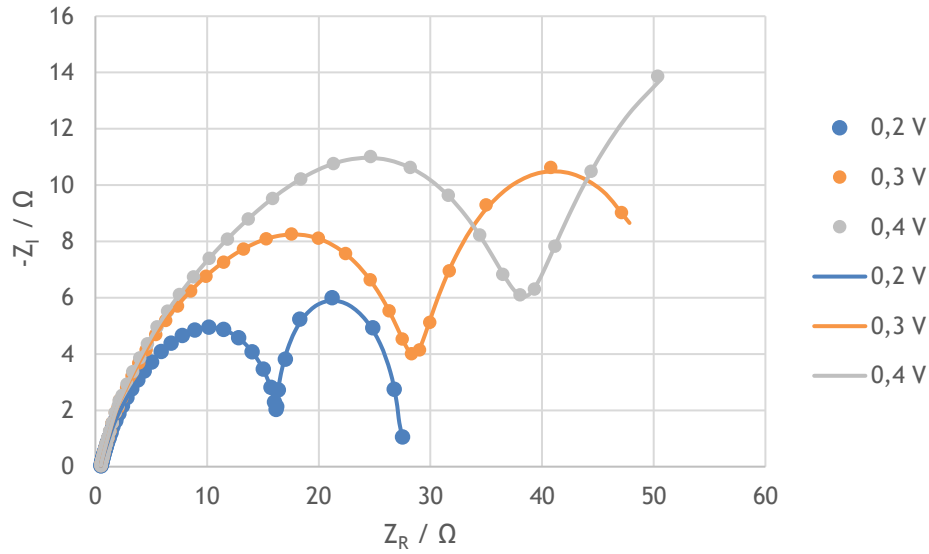


Figura B.44 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com uma carga de catalisador no ânodo de $2,7 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ para uma concentração de etanol de 1 M.

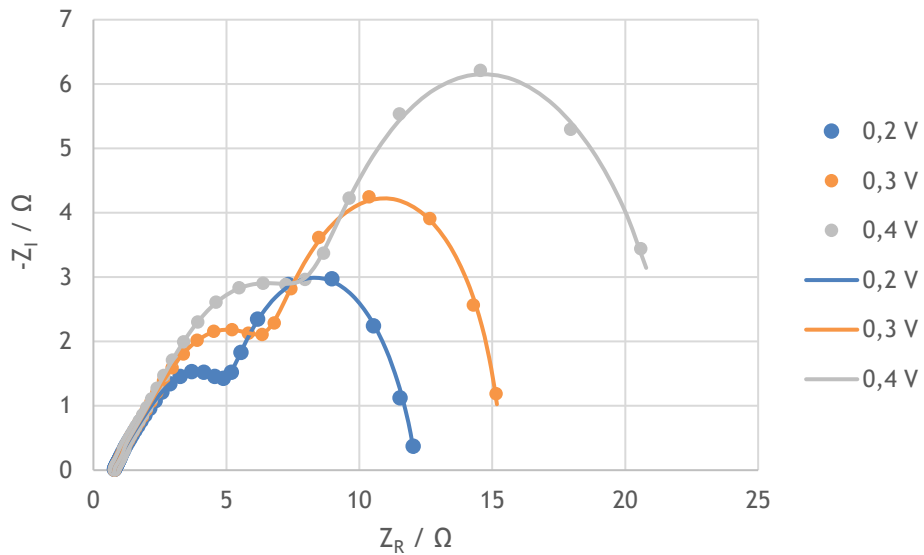


Figura B.45 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com uma carga de catalisador no ânodo de $2,7 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ para uma concentração de etanol de 2 M.

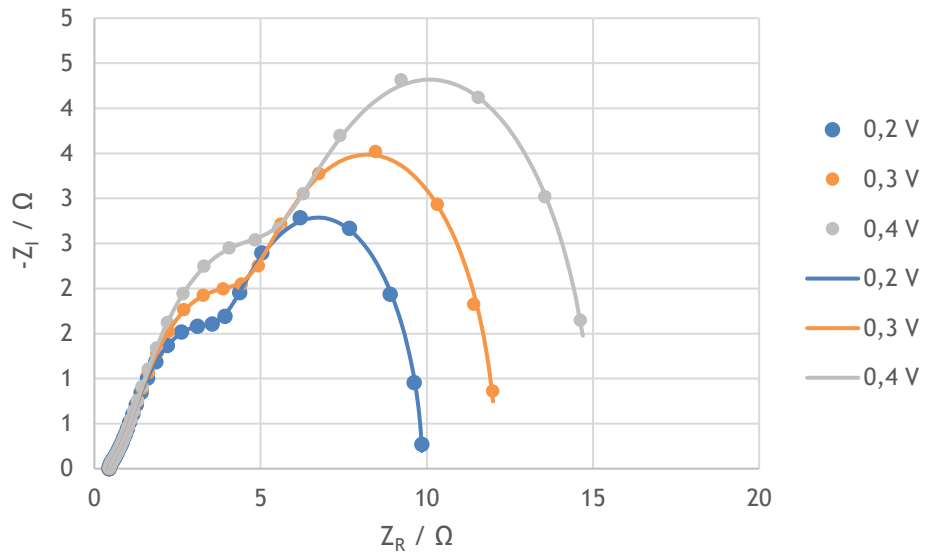


Figura B.46 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com uma carga de catalisador no ânodo de $2,7 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ para uma concentração de etanol de 3 M.

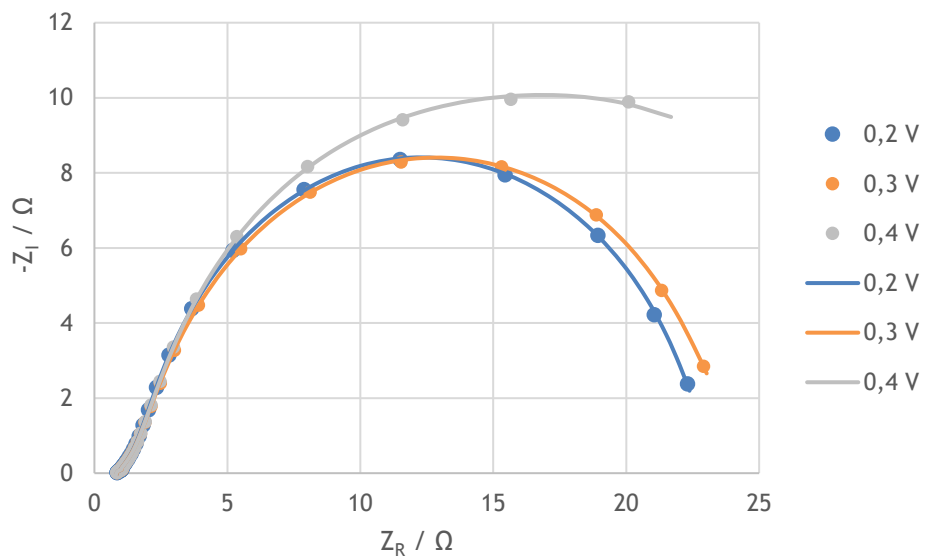


Figura B.47 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com uma carga de catalisador no ânodo de $2,7 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ para uma concentração de etanol de 4 M.

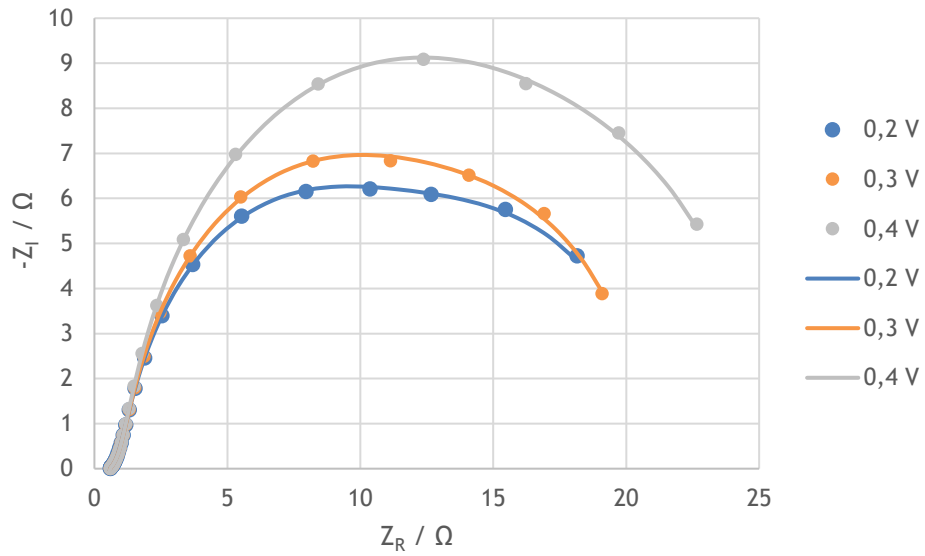


Figura B.48 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com uma carga de catalisador no ânodo de $4,0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ para uma concentração de etanol de 1 M.

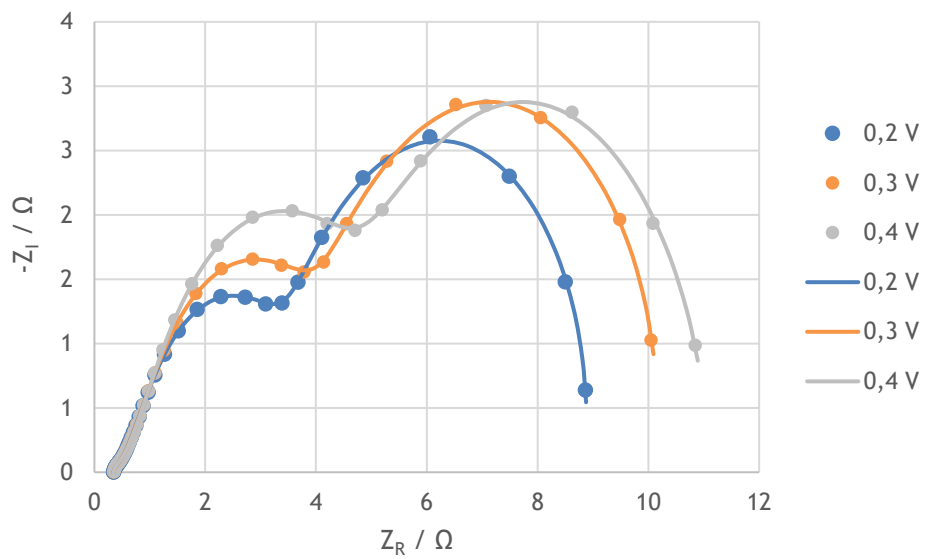


Figura B.49 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com uma carga de catalisador no ânodo de $4,0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ para uma concentração de etanol de 2 M.

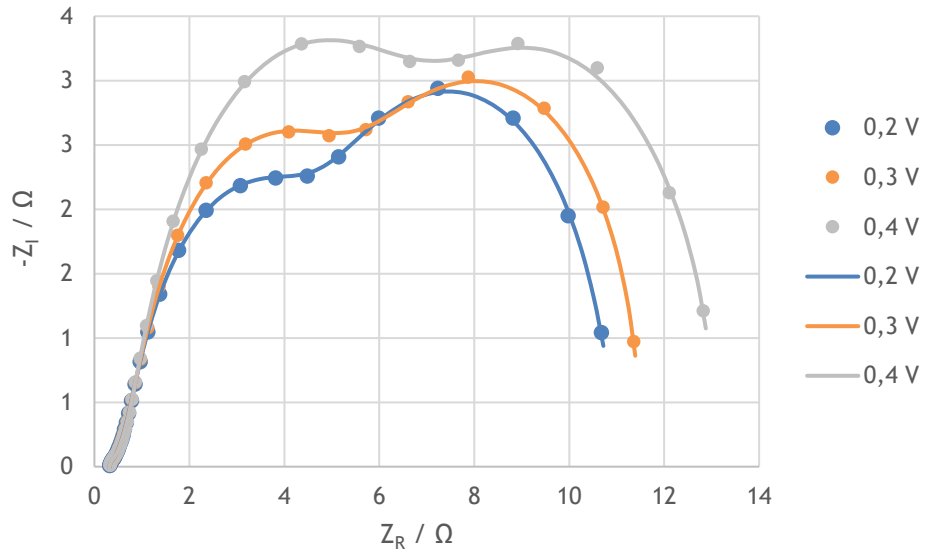


Figura B.50 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com uma carga de catalisador no ânodo de $4,0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ para uma concentração de etanol de 3 M.

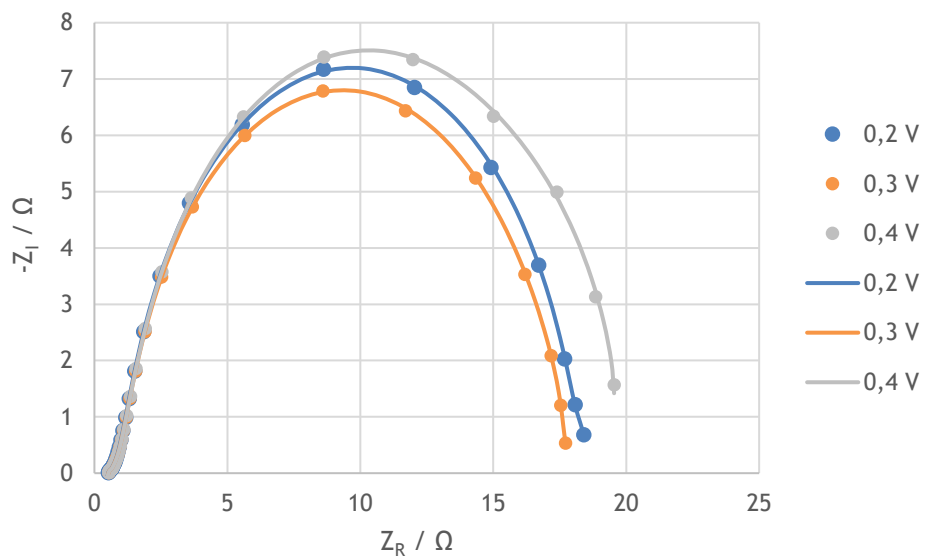


Figura B.51 - Diagrama de Nyquist de uma pDEFC com uma carga de catalisador no ânodo de $4,0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ para uma concentração de etanol de 4 M.

Tabela B.7 - Valores das resistências e potência específica máxima para o estudo do efeito da carga de catalisador no ânodo.

Concentração de Etanol (M)	Carga (mg·cm ⁻²)	Resistência Óhmica (Ω)			Resistência 1 (Ω)			Resistência 2 (Ω)			Potência Específica (mW·cm ⁻²)
		0,2 V	0,3 V	0,4 V	0,2 V	0,3 V	0,4 V	0,2 V	0,3 V	0,4 V	
1	1,1	0,610	0,613	0,613	0	0	0	40,7	48,5	67,3	0,538
	2,7	0,478	0,477	0,476	15,7	28,2	38,2	11,3	21,8	29,4	0,563
	4,0	0,599	0,601	0,604	0	0	0	20,9	19,9	23,7	1,41
2	1,1	0,674	0,678	0,675	10,8	17,2	22,1	15,6	30,5	56,8	0,652
	2,7	0,794	0,789	0,793	4,10	6,01	7,17	7,11	8,60	13,5	1,73
	4,0	0,346	0,348	0,349	3,03	3,43	4,35	5,58	6,52	6,30	2,56
3	1,1	0,465	0,461	0,457	0	0	0	15,9	19,4	27,0	1,31
	2,7	0,441	0,445	0,453	3,49	3,98	5,08	5,92	7,68	9,57	2,33
	4,0	0,314	0,316	0,315	4,17	5,01	6,84	6,52	6,17	6,05	2,76
4	1,1	0,577	0,583	0,623	0	0	0	31,8	36,9	59,5	0,621
	2,7	0,854	0,839	0,828	0	0	0	21,9	22,8	28,9	1,08
	4,0	0,515	0,524	0,526	0	0	0	17,9	17,2	19,0	1,55

Apêndice C - Comparação dos Diagramas de Nyquist

Neste apêndice é feita a comparação dos espectros de EIS para as concentrações de etanol que apresentaram os melhores desempenhos em cada estudo efetuado. Nos diagramas de Nyquist apresentados neste Apêndice, os pontos representam dados experimentais e as linhas representam o ajuste do CEE.

C.1 Efeito da Prensagem da MEA

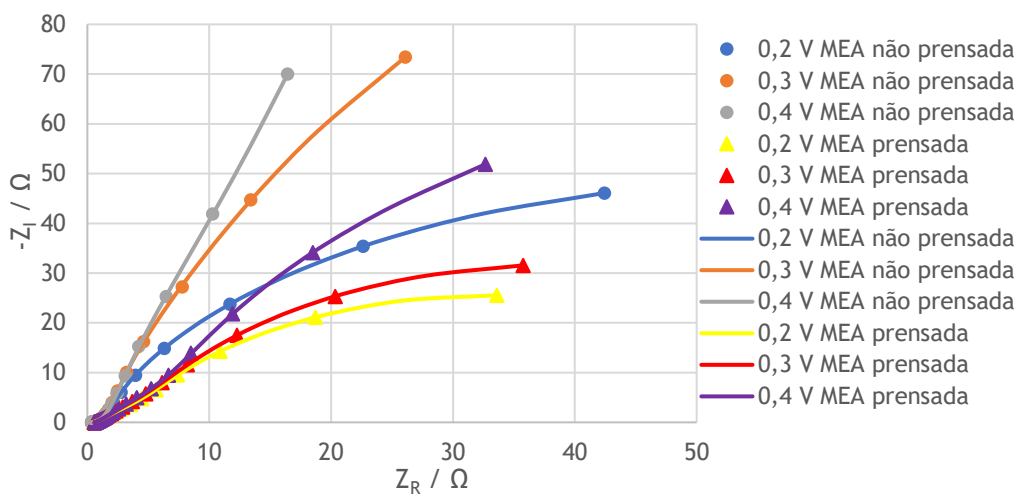


Figura C.1 - Efeito da prensagem da MEA nos espectros de EIS para uma concentração de etanol de 2 M.

C.2 Efeito da Carga de Catalisador no Cátodo

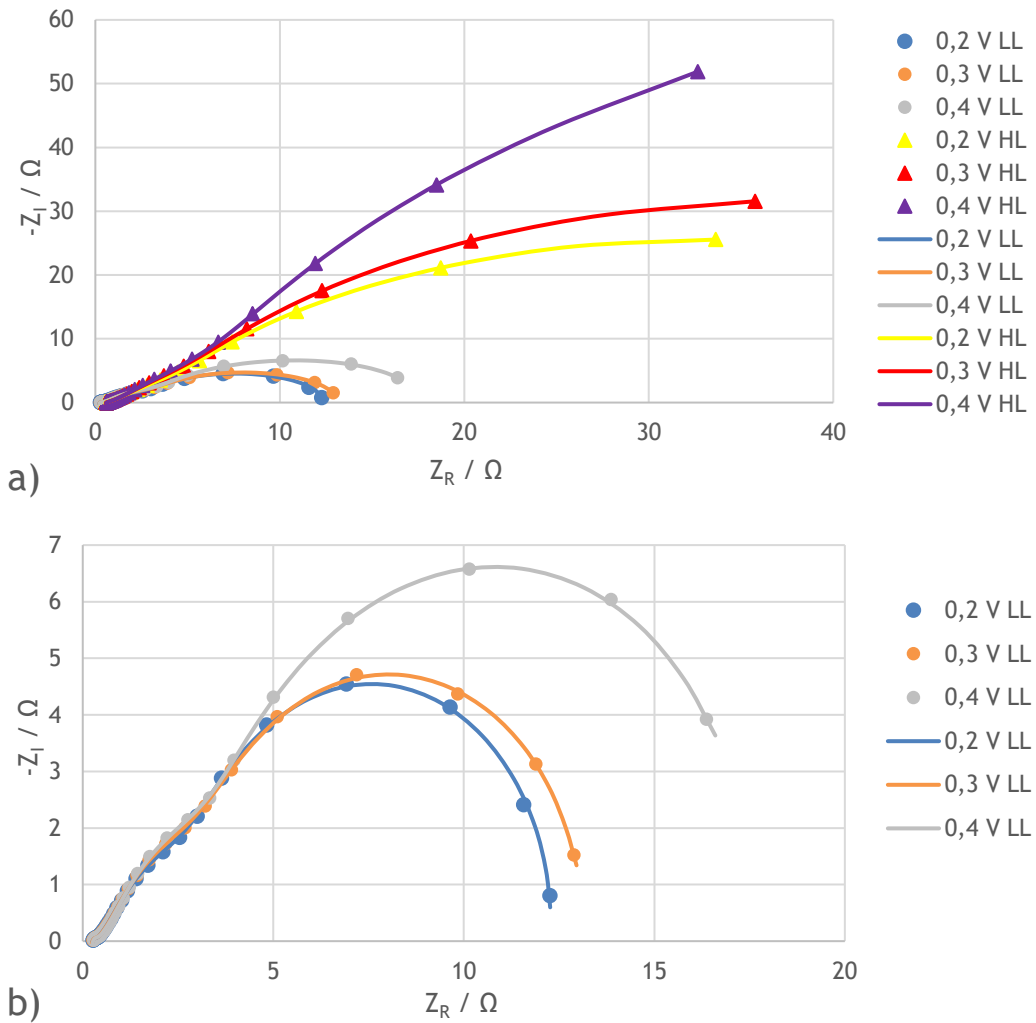


Figura C.2 - Efeito da carga de catalisador no cátodo nos espectros de EIS para uma concentração de etanol de 2 M; LL: $0,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, HL: $3,2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. a) ambas as cargas e b) apenas a carga menor.

C.3 Efeito do Método de Deposição de Catalisador no Cátodo

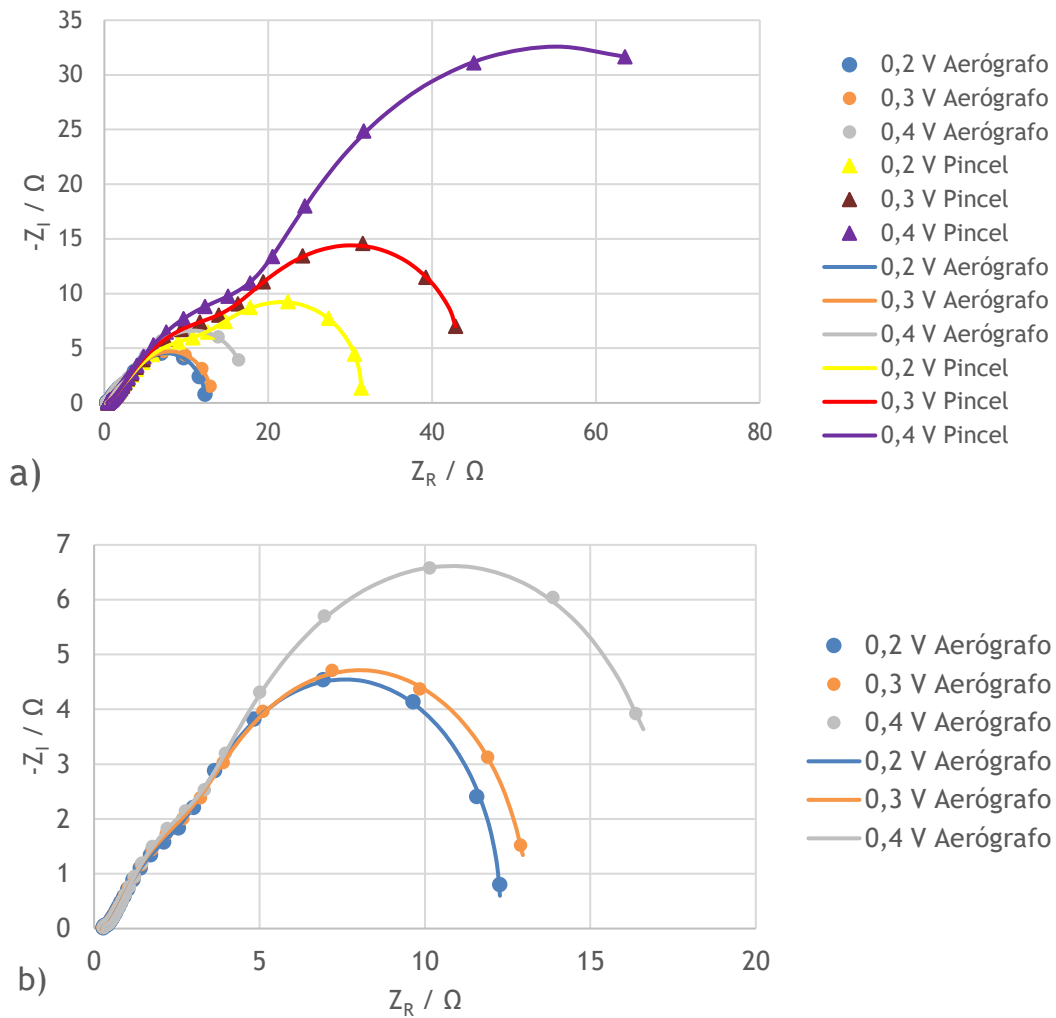


Figura C.3 - Efeito do método de deposição de catalisador no cátodo nos espectros de EIS para uma concentração de etanol de 2 M. a) ambas os métodos e b) apenas o método de deposição com aerógrafo.

C.4 Efeito da Preparação de Catalisadores

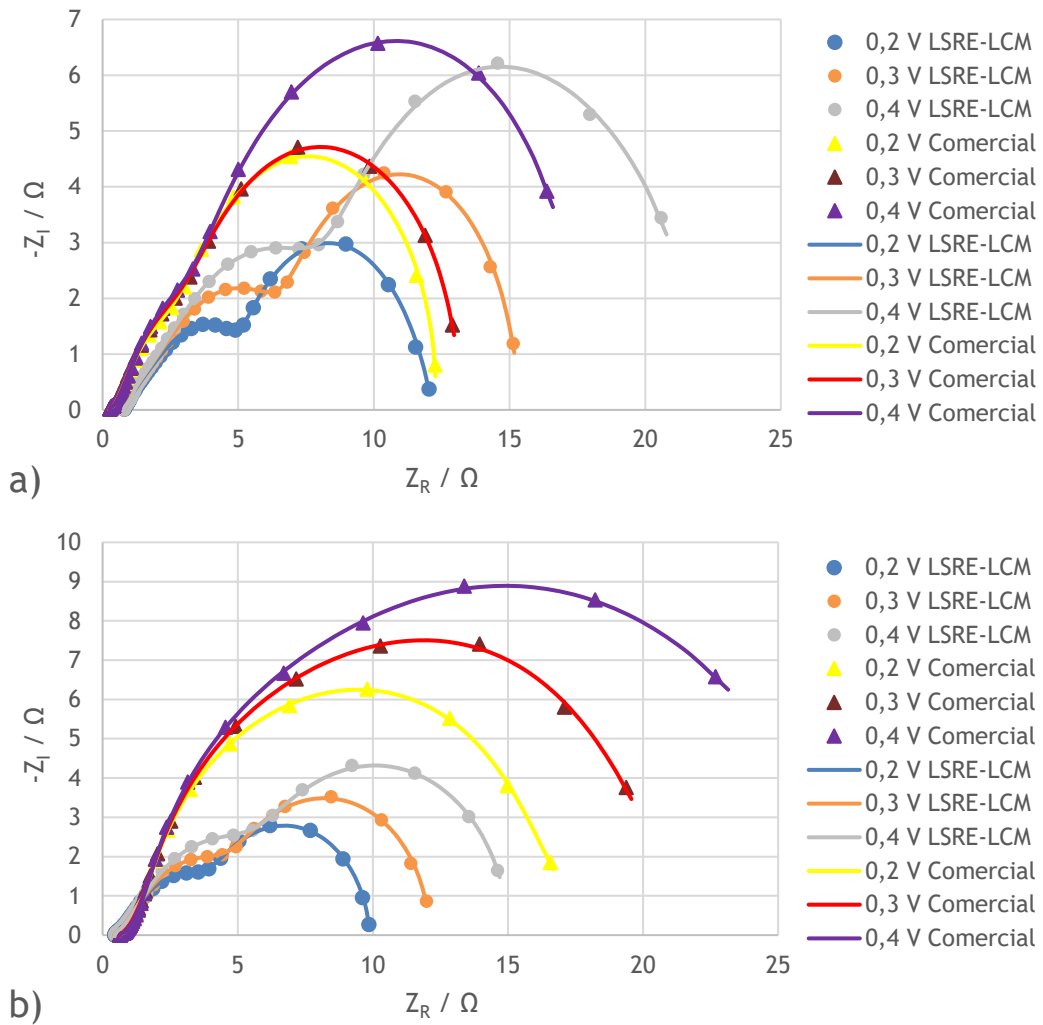


Figura C.4 - Efeito da preparação do catalisador de 20 % de Pt suportada em Vulcan XC 72 nos espectros de EIS para uma concentração de etanol de a) 2 M e b) 3 M.

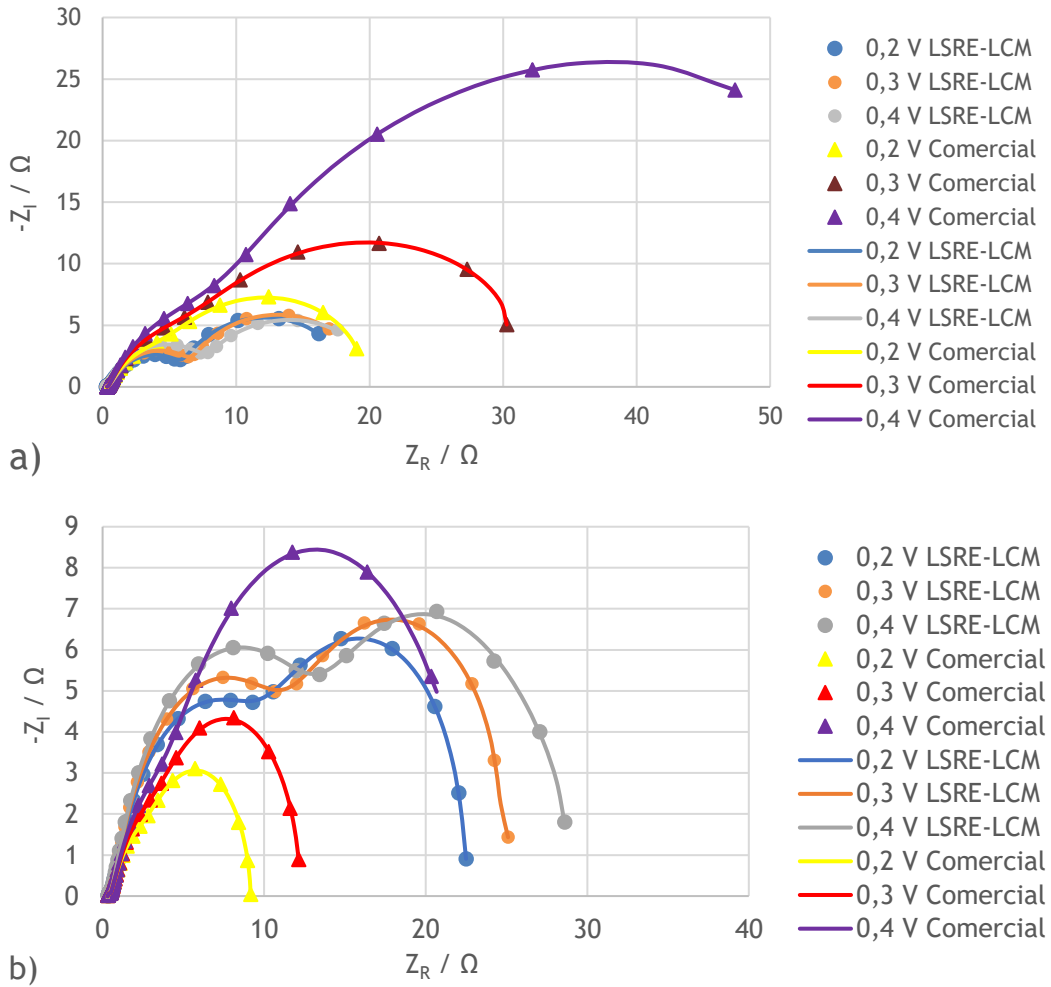


Figura C.5 - Efeito da preparação do catalisador de 60 % de Pt suportada em Vulcan XC 72 nos espectros de EIS para uma concentração de etanol de a) 2 M e b) 3 M.

C.5 Efeito da Fração Mássica de Metal no Cátodo

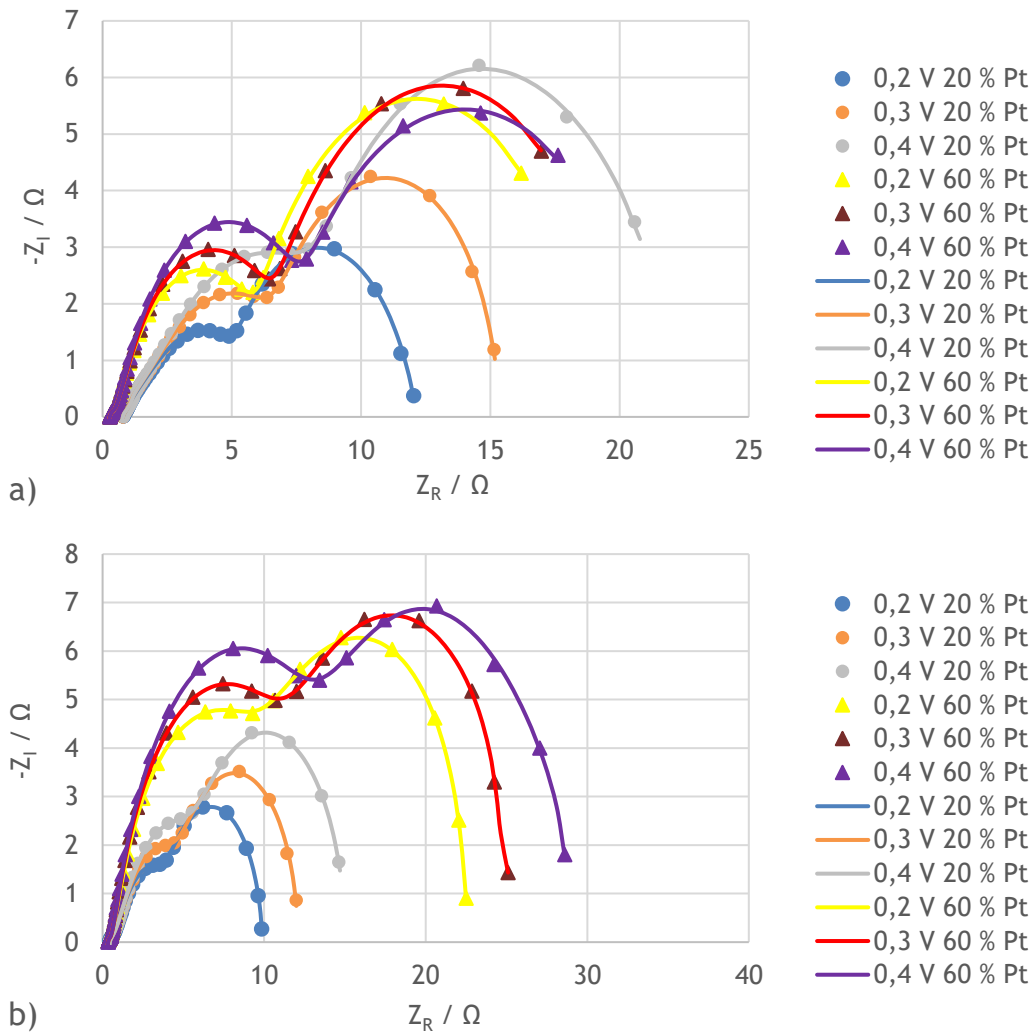


Figura C.6 - Efeito da fração mássica de metal no cátodo nos espectros de EIS para uma concentração de etanol de a) 2 M e b) 3 M.

C.6 Efeito da Carga de Catalisador no Ânodo

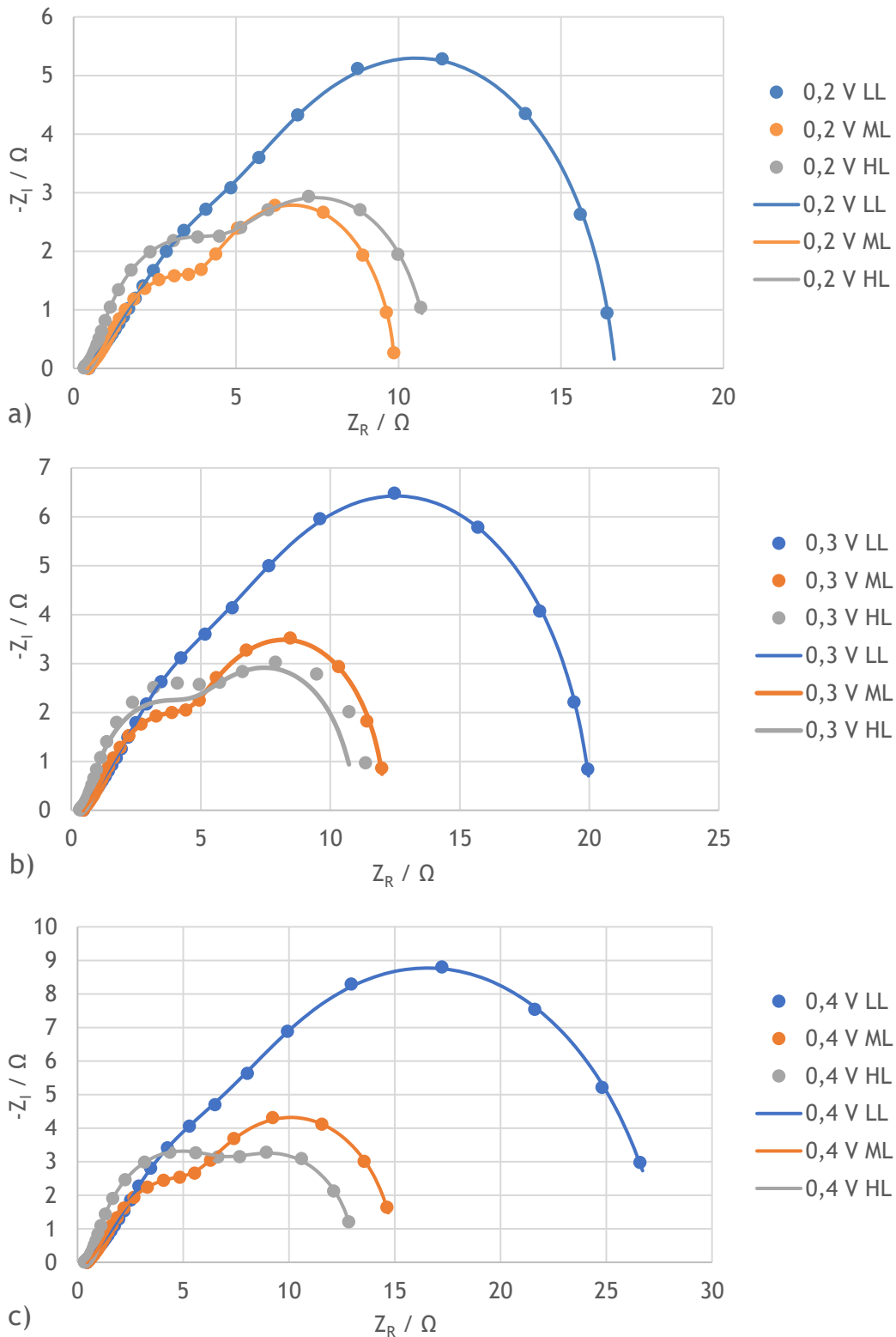


Figura C.7 - Efeito da carga de catalisador no ânodo nos espectros de EIS para uma tensão de a) 0,2 V, b) 0,3 V e c) 0,4 V; LL: 1,1 mg·cm⁻², ML: 2,7 mg·cm⁻², HL: 4,0 mg·cm⁻².

Apêndice D - Curvas de Polarização e de Potência para o Estudo da Carga de Catalisador no Ânodo

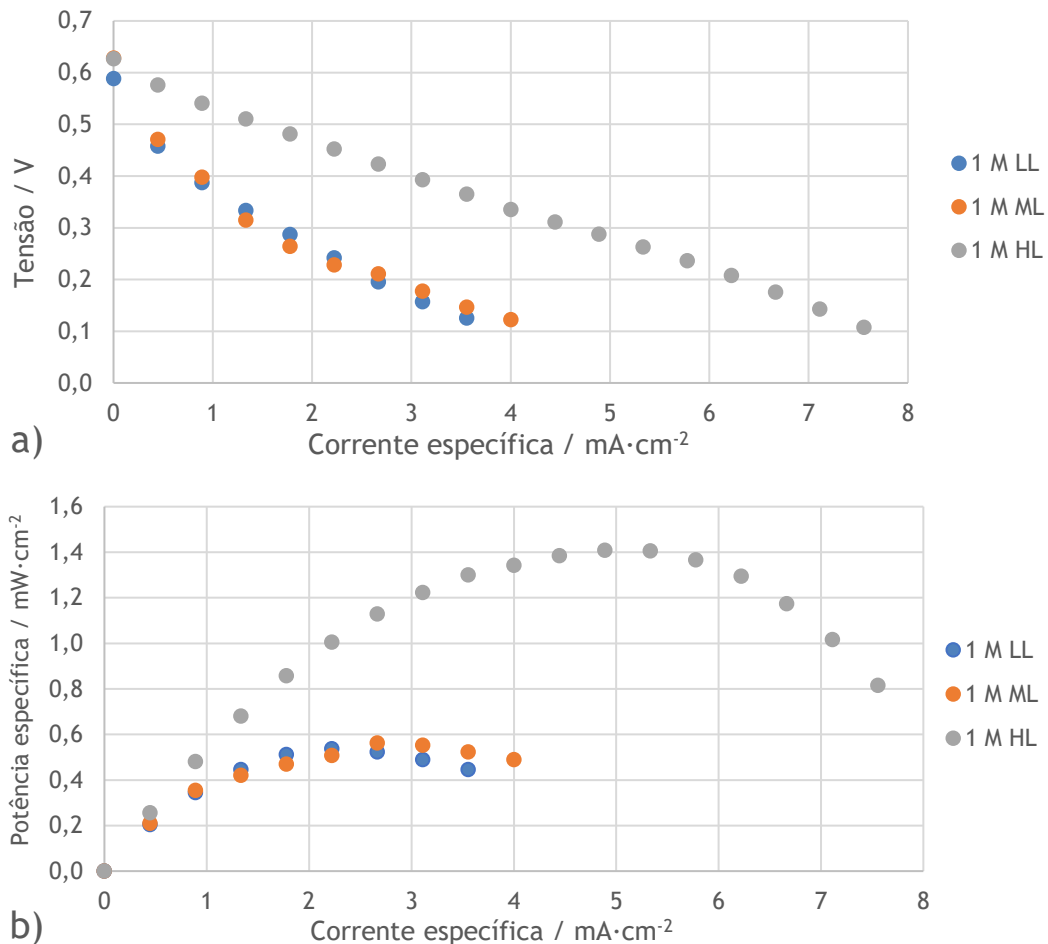


Figura D.1 - Efeito da carga de catalisador no ânodo para uma concentração de etanol de 1 M na a) tensão e b) potência específica da célula.

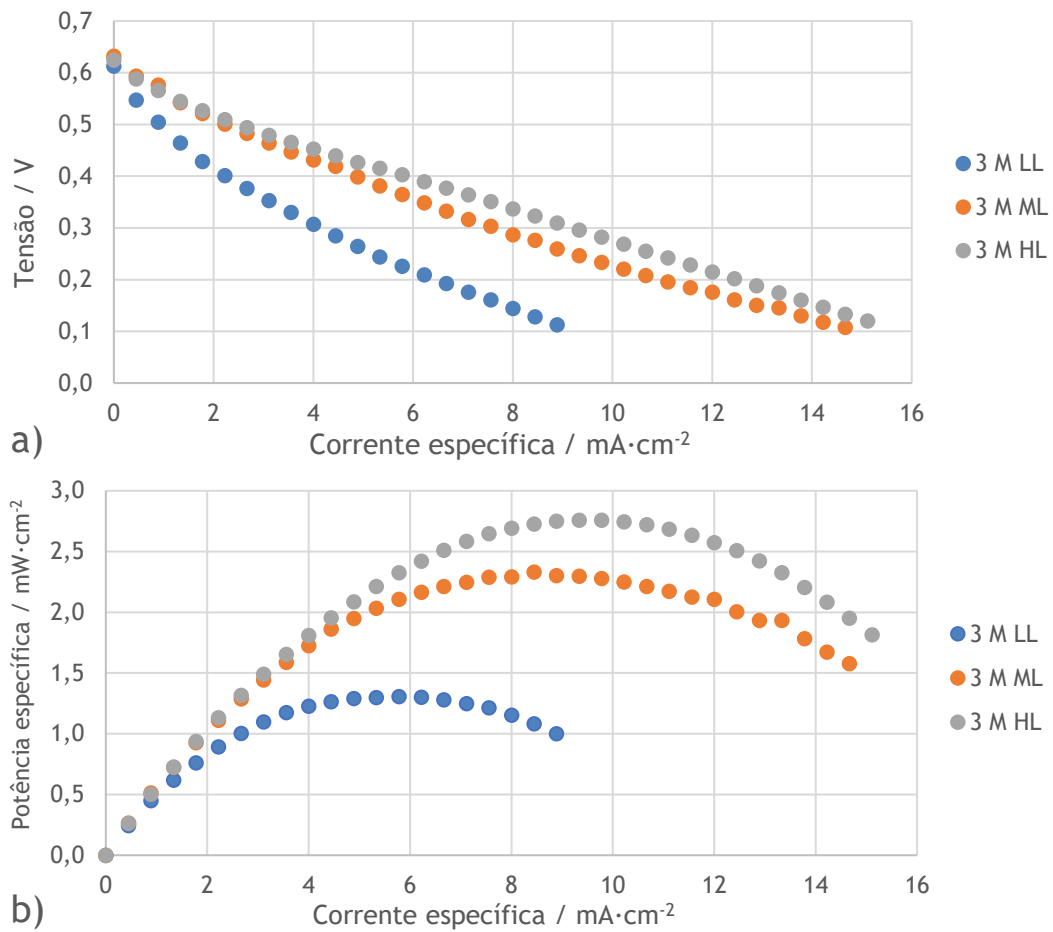


Figura D.2 - Efeito da carga de catalisador no ânodo para uma concentração de etanol de 3 M na a) tensão e b) potência específica da célula.

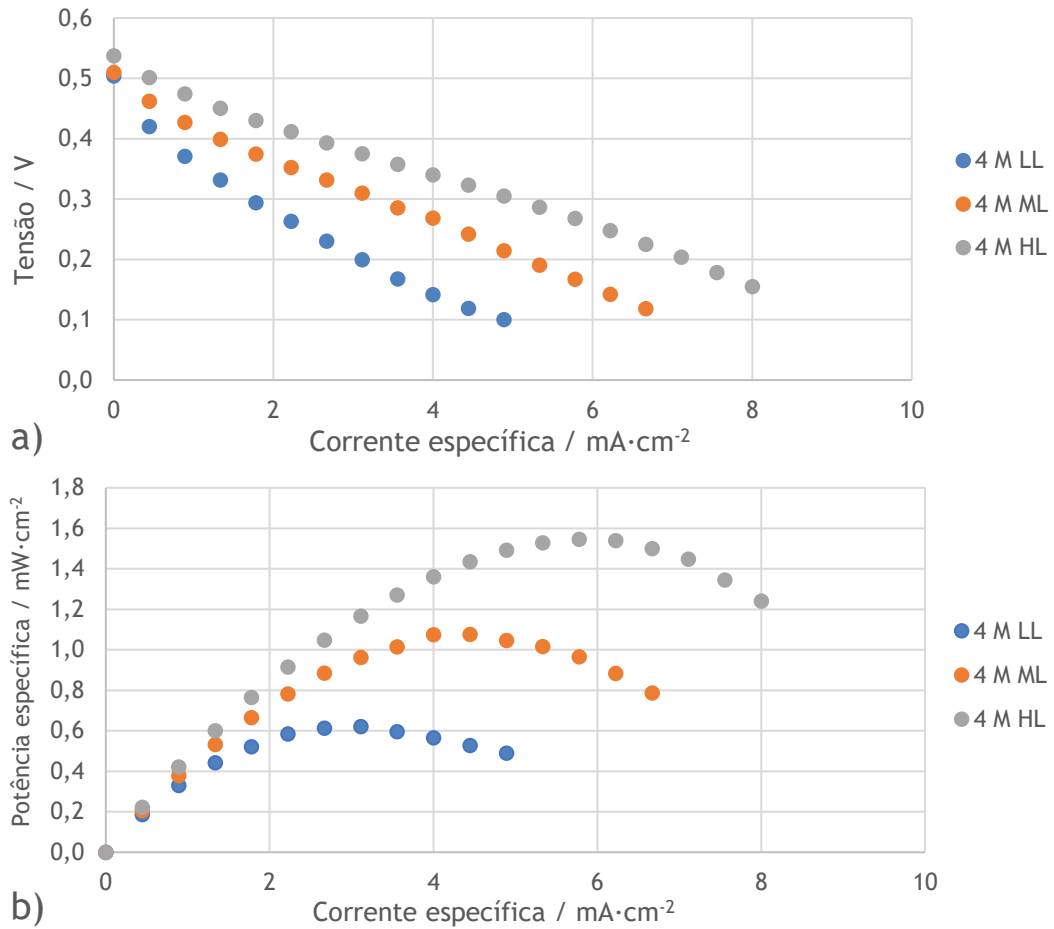


Figura D.3 - Efeito da carga de catalisador no ânodo para uma concentração de etanol de 4 M na a) tensão e b) potência específica da célula.