

DESENVOLVIMENTO DE CONJUNTO MEMBRANA-ELETRODOS PARA CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE METANOL DIRETO PASSIVA

Eli Carlos Lisboa Ferreira, Fabrício Monteiro Quadros e José Pio Iúdice de Souza*

Faculdade de Química, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará, Rua Augusto Corrêa, 01, 66075-110 Belém – PA, Brasil

Auro Atsushi Tanaka

Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Maranhão, 65085-580 São Luís – MA, Brasil

Recebido em 2/10/09; aceito em 2/2/10; publicado na web em 10/6/10

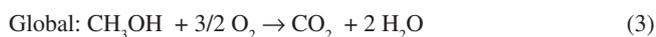
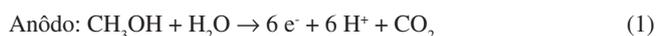
DEVELOPMENT OF MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY FOR PASSIVE DIRECT METHANOL FUEL CELL. Direct methanol fuel cells (DMFCs) without external pumps or other ancillary devices for fuel and oxidant supply are known as passive DMFCs and are potential candidates to replace lithium-ion batteries in powering portable electronic devices. This paper presents the results obtained from a membrane electrode assembly (MEA) specifically designed for passive DMFCs. Appropriated electrocatalysts were prepared and the effect of their loadings was investigated. Two types of gas diffusion layers (GDL) were also tested. The influence of the methanol concentration was analyzed in each case. The best MEA performance presented a maximum power density of 11.94 mW cm⁻².

Keywords: passive DMFC; MEA; methanol fuel cell.

INTRODUÇÃO

Nas décadas recentes tem sido observado um crescente interesse no uso de células a combustível.^{1,2} Em grande parte, isto se deve ao fato da tecnologia envolvida apresentar potencialmente maior eficiência na conversão de energia química em elétrica e menor impacto ambiental.³ Além disso, ocorreram avanços significativos na tecnologia de células a combustível de membrana condutora de prótons (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell* - PEMFC) que renovaram as expectativas de uma produção comercial em maior escala.⁴ Neste tipo de célula a combustível, inicialmente, a maioria das pesquisas sempre esteve direcionada mais para aplicação do hidrogênio como combustível, devido ao apelo deste ser um combustível limpo. Entretanto, algumas questões relativas ao armazenamento e transporte seguros do hidrogênio ainda não foram satisfatoriamente resolvidas e continuam sendo intensamente pesquisadas.⁵ Para tanto, uma alternativa seria o uso de um combustível líquido que fosse reformado para produzir hidrogênio *in situ*. No entanto, isto leva a uma maior complexidade do sistema gerador e, conseqüentemente, a um aumento de custos. Logo, o uso direto de um combustível líquido sem reforma seria mais interessante. Nesse sentido, várias substâncias como o metanol, etilenoglicol, ácido fórmico, etanol entre outras têm sido investigadas.^{6,7} Um dos requisitos mais importantes para utilização dessas substâncias como combustível é que a reação de oxidação eletroquímica envolvida conduza à formação de CO₂ o máximo possível.

A célula a combustível de metanol direto (*Direct Methanol Fuel Cell* - DMFC) utiliza metanol como combustível, na forma líquida ou vapor, e opera em temperaturas relativamente baixas (<100 °C) envolvendo as seguintes reações:⁶



O potencial termodinâmico para a reação global é de 1,21 V, o qual é comparável ao da célula de hidrogênio de 1,23 V. Entretanto, a reação de oxidação de metanol envolve 6 elétrons, sendo inerentemente mais complexa e mais lenta que a oxidação do hidrogênio, pois ocorre adsorção química dissociativa na superfície do eletrodo - constituído basicamente de platina - formando-se espécies adsorvidas, como o CO_{ads}, que têm forte interação com a superfície, necessitando de sobrepotenciais mais elevados para sua oxidação.⁶

Na tentativa de aumentar a atividade catalítica para eletro-oxidação do metanol, geralmente é adicionado um segundo, ou até terceiro elemento, à platina. Dentre os eletrocatalisadores bimetalicos, os de PtRu têm sido os mais investigados, principalmente em testes com células DMFC para aplicações portáteis.⁸ Diversos estudos têm sido realizados visando a preparação de eletrocatalisadores nanoparticulados de PtRu com maior atividade catalítica para eletro-oxidação do metanol e geralmente existe o consenso que eletrocatalisadores nanoparticulados com composição atômica Pt:Ru (1:1) apresentam o melhor desempenho catalítico,⁹ apesar de alguns estudos apresentarem outras composições como mais ativas.¹⁰ Neste caso, deve-se considerar que o método de preparação do eletrocatalisador influencia marcadamente na sua área ativa superficial. A ausência de normalização das respostas de eletrocatalisadores em relação à área ativa pode ser a causa da discrepância de resultados na literatura quanto à composição Pt:Ru de melhor atividade, como demonstrado no trabalho de Jusys *et al.*¹¹

No lado catódico da DMFC, eletrocatalisadores mais eficientes que a Pt para a reação de redução de oxigênio também têm sido investigados e vários estudos têm demonstrado que ligas PtCo (3:1) apresentam atividade catalítica superior à Pt.¹²⁻¹⁴ Muito embora problemas relativos à estabilidade dessas ligas tenham sido levantados, estudos sobre a degradação de desempenho de MEAs com catalisadores de Pt e PtCo, utilizando testes em condição de célula DMFC ativa, demonstraram uma melhor estabilidade de corrente para PtCo, apesar da observação da perda de Co da camada catalítica.¹⁵

Uma DMFC pode ser classificada quanto ao modo de operação em “ativa” ou “passiva”.¹⁶⁻¹⁸ As células ativas utilizam dispositivos auxiliares para o bombeamento de metanol e/ou oxigênio e operam

*e-mail: jpio@ufpa.br

em temperaturas na faixa de 60 a 100 °C. As células passivas, por sua vez, operam em condições de temperatura e pressão ambiente, sendo o transporte de metanol e oxigênio feito unicamente por difusão e convecção natural.

O interesse no desenvolvimento de uma DMFC passiva está relacionado à possibilidade de seu emprego como fonte de energia para equipamentos eletrônicos portáteis, tais como *laptops*, celulares, filmadoras, etc. Sustenta-se que a tecnologia de células a metanol tem o potencial de substituir, com vantagens, as atuais baterias de íon-lítio. Neste caso, as DMFC apresentam maiores valores de densidade de energia, bem como não necessitam de recarga na rede, como as baterias convencionais, simplesmente bastaria a troca de um cartucho contendo metanol.¹⁶⁻¹⁸

Os componentes de uma DMFC passiva podem ser visualizados na Figura 1. Assim como em toda célula a combustível de eletrólito polimérico, o conjunto membrana-eletródos (*Membrane Electrode Assembly* - MEA) é a parte mais importante da célula. Nele estão incorporadas as camadas difusora e catalítica do ânodo e do cátodo. No lado anódico do MEA, o metanol do reservatório difunde-se através da camada difusora e atinge a camada catalisadora, que está diretamente em contato com a membrana polimérica, geralmente constituída de Nafion®. No lado catódico, é o oxigênio, proveniente do ar atmosférico, que se difunde até a camada catalisadora. A corrente produzida pelas reações eletroquímicas é coletada pelas placas metálicas perfuradas que estão em contato com o MEA. Durante a operação da célula, o CO₂ produzido no ânodo deve se difundir para fora da camada catalítica. A água que atravessa a membrana no sentido ânodo-cátodo, bem como aquela gerada pela reação no cátodo, deve ser suficientemente removida por difusão através da camada difusora, para evitar que se acumule nos poros e provoque um aumento da polarização por transporte de massa. Outro aspecto relevante é a permeabilidade do metanol na membrana de Nafion®, que pode causar um efeito conhecido como “*methanol crossover*”,^{19,20} que se refere ao cruzamento do metanol do lado anódico para o catódico. Este fenômeno causa uma redução no potencial da célula e também a perda de combustível, com a consequente diminuição na eficiência global da célula.

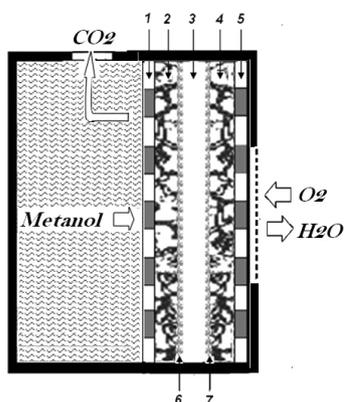


Figura 1. Componentes de uma DMFC passiva: 1 - coletor de corrente do ânodo; 2 - camada de difusão de gás no ânodo; 3 - membrana; 4 - camada de difusão de gás no cátodo; 5 - coletor de corrente do cátodo; 6 - camada catalítica do ânodo; 7 - camada catalítica do cátodo

O desempenho de uma DMFC passiva depende de vários fatores, porém os pontos mais críticos estão associados a detalhes na composição do MEA.¹⁶⁻¹⁸ Geralmente são utilizados eletrocatalisadores não suportados (*blacks*) e os mais utilizados são os de PtRu (1:1), no ânodo, e Pt, no cátodo. Neste trabalho foi empregado PtRu (1:1) no ânodo, porém se optou por utilizar PtCo (3:1) no cátodo considerando

que nas condições mais amenas de operação de uma DMFC passiva, quaisquer efeitos relativos à estabilidade da liga seriam minimizados, prevalecendo então as vantagens de maior atividade catalítica e menor custo em relação à Pt. As cargas de eletrocatalisadores utilizadas devem ser maiores do que a de uma DMFC ativa.^{21,22} Também as características da camada difusora devem ser tais que favoreçam a eliminação de água, no cátodo, e permitam um bom fluxo de metanol do reservatório até a camada catalítica, no ânodo, porém oferecendo certa retenção, de modo que se possa utilizar uma concentração mais elevada de metanol no reservatório, sem que haja um aumento proporcional do *crossover*.

O Laboratório de Eletroquímica e Células a Combustível da Universidade Federal do Pará (LECaC-UFFPA) participa da rede nacional de pesquisa em células a combustível tipo PEM (Rede PEM) e juntamente com diversas instituições (IPEN, USP, UNESP, UFMA, UFRJ e outras) vem desenvolvendo atividades de pesquisa em células DMFC, principalmente na busca de eletrocatalisadores mais eficientes para oxidação do metanol.^{23,24} Recentemente, foram iniciados estudos no intuito de testar os eletrocatalisadores sob condições de operação de uma DMFC passiva e verificou-se a necessidade do desenvolvimento de um MEA com características específicas. Para tanto, eletrocatalisadores não suportados de PtRu e PtCo, apropriados para células DMFC, foram sintetizados para comporem as camadas catalíticas do ânodo e do cátodo, respectivamente, e foram avaliados os efeitos da variação das cargas dos eletrocatalisadores, da concentração de metanol e de dois tipos de camada difusora sobre o desempenho da célula.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparação dos eletrocatalisadores

Para a síntese dos eletrocatalisadores nanoparticulados optou-se por fazer a redução dos precursores metálicos por NaBH₄. Esta escolha foi feita basicamente pela simplicidade de procedimentos, tempo reduzido de preparação e pela experiência já adquirida em nosso laboratório com este método na síntese de eletrocatalisadores suportados em carbono, com resultados de desempenho catalítico bastante satisfatórios para oxidação de metanol.

O eletrocatalisador de PtRu não suportado foi sintetizado de acordo com os procedimentos descritos a seguir. Os sais de platina, H₂PtCl₆.6H₂O (37,50% Pt - Vetec), e de rutênio, RuCl₃.3H₂O (Sigma-Aldrich), foram misturados em quantidades suficientes para se obter uma proporção atômica 1:1 de Pt:Ru. A mistura foi sonicada num banho ultrassom (Marca Quimis modelo Q-335D) durante 15 min e, em seguida, um volume apropriado de solução 1,0 mol L⁻¹ de NaOH foi adicionado à mistura para elevar o pH para 8. Posteriormente, uma quantidade em excesso de solução 0,2 mol L⁻¹ de NaBH₄ (Sigma-Aldrich) foi adicionada, em uma única etapa, à mistura sob agitação magnética, a 80 °C, até a completa redução dos metais. O precipitado metálico obtido foi lavado repetidas vezes com água purificada num sistema Milli-Q (Millipore), a 100 °C, para a remoção de íons cloretos. Finalmente, o eletrocatalisador PtRu foi seco a 80 °C por 6 h e armazenado em dessecador.

Nas sínteses dos eletrocatalisadores Pt e Pt₇₇Co₂₃ não suportados foram empregados os mesmos procedimentos descritos anteriormente, tendo sido empregado o sal CoCl₂.6H₂O (Synth) como fonte de cobalto.

Caracterização dos eletrocatalisadores

As análises de energia dispersiva de raios-X (EDX) foram realizadas em um equipamento de fluorescência da Shimadzu, modelo EDX-700, série Rayny, equipado com uma fonte de ródio.

As medidas de difração de raios-X (DRX) foram realizadas num difratômetro da PANalytical, modelo X'PERT PRO MPD (PW3040/60), com goniômetro PW3050/60 (θ/θ) e tubo de raios-X cerâmico de ânodo de Cu ($K\alpha_1$ 1,540598 Å), modelo PW3373/00, foco fino longo, 2200 W, 60 kv.

Membrana de Nafion®

Uma membrana de Nafion® 115, com uma espessura de 125 μm , foi previamente tratada de acordo com procedimentos já reportados na literatura.²⁵ A membrana tratada foi mantida em água purificada até a fabricação dos MEAs.

Camada de difusão de gás (CDG)

Dois tipos de camadas de difusão de gás (CDG) foram empregados na confecção dos MEAs. As CDGs do tipo-1 foram confeccionadas a partir de tecido de carbono do tipo Stackpole (PWB-3), que foi usado como suporte para a deposição de uma camada microporosa (CMP) em cada um dos lados. Na confecção da CDG tipo-1, uma peça do tecido de carbono com dimensões 10 x 10 cm foi submetida a um tratamento térmico a 450 °C em mufla, para quebrar o alto grau de hidrofobicidade e, posteriormente, a um tratamento químico com HNO_3 25% (v/v) a 80 °C, ambos com duração de 1 h. Em seguida, foram feitas três lavagens com água purificada a 80 °C para retirar o excesso de ácido nítrico.

As CMPs foram preparadas¹⁵ com 85% carbono (Vulcan XC-72R) e 15% PTFE (dispersão coloidal de Teflon T-30 da DuPont, com 60% em massa de PTFE e com partículas de diâmetro médio de 0,25 μm). Inicialmente, quantidades adequadas de carbono e solução de Teflon® foram pesadas. A estas foi adicionada água purificada visando à formação de uma dispersão homogênea. Nas dispersões de carbono foram adicionadas gotas de isopropanol para quebrar a tensão superficial. As dispersões de Teflon® e Vulcan XC-72R foram sonicadas por 15 min, misturadas e novamente sonicadas por mais 15 min. Gotas de ácido sulfúrico 0,5 mol L^{-1} foram adicionadas para ajustar o pH para próximo a 3, visando a formação de flocos que auxiliam no processo de filtração. Em seguida, as suspensões foram deixadas em repouso por aproximadamente 1 h até a completa sedimentação do material.

A primeira das suspensões foi então depositada por filtração a vácuo sobre uma das faces do tecido de carbono previamente tratado, sendo o processo de filtração repetido cuidadosamente até que o sobrenadante se tornasse transparente, isto é, livre dos flocos. A outra suspensão foi depositada sobre a outra face usando-se o mesmo procedimento. A homogeneização do material sobre as faces do tecido de carbono foi feita pelo processo de rolagem com o auxílio de uma espátula. Uma cobertura de aproximadamente 3 mg cm^{-2} foi obtida em ambas as faces do tecido de carbono. Ao término do processo de filtração, o compósito foi tratado em uma mufla a 285 °C por 30 min para remover o agente dispersante Triton da dispersão de Teflon®. Posteriormente, o compósito Teflon®/C foi sinterizado a uma temperatura de 345 °C por mais 30 min.

A outra CDG utilizada, CDG tipo-2, foi uma camada de difusão de gás comercial da E-Tek, modelo GDL LT ELAT 1200 W, com uma camada microporosa de 275 μm .

Camada catalítica

Na preparação da camada catalítica, quantidades apropriadas dos catalisadores foram misturadas com solução de Nafion® 5%(Dupont Co.), água e isopropanol para formar uma tinta catalítica. A tinta foi aplicada sobre as CDGs pelo método de pintura. A carga de catalisador

$\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}$ no ânodo foi variada de 2 a 6 mg cm^{-2} , enquanto a carga de catalisador $\text{Pt}_{77}\text{Co}_{23}$ no cátodo variou de 4 a 8 mg cm^{-2} . A quantidade de Nafion® em cada camada foi de 0,8 mg cm^{-2} de Nafion® seco.²⁶

Preparação do conjunto membrana-eletrodos (MEA)

Os eletrodos de difusão de gás, ânodo e cátodo, foram prensados juntos com a membrana de Nafion® a 125 °C e sob 80 Kgf cm^{-2} de pressão por um período de 90 s, obtendo-se assim um MEA com área geométrica de aproximadamente 5 cm^2 .

Teste em DMFC passiva unitária

O módulo de célula DMFC passiva unitária, utilizado nas medidas, pode ser visualizado na Figura 2. O MEA preparado foi colocado entre dois coletores de corrente, confeccionados a partir de placas de aço inoxidável com 1,0 mm de espessura. Vários orifícios circulares de 3,0 mm de diâmetro foram perfurados nas duas placas, resultando em uma abertura de aproximadamente 47% da área de cada placa, que serviu de passagem para o combustível e o oxidante. Duas peças de acrílico foram utilizadas como suporte para manter o MEA em contato com as placas coletoras metálicas.

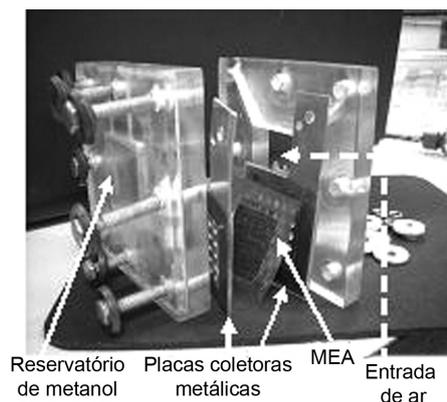


Figura 2. Módulo unitário da DMFC passiva usada nos experimentos

Para alimentação da DMFC com solução de metanol, um reservatório com capacidade de 8 mL foi confeccionado na peça de acrílico acoplada ao lado anódico; enquanto na peça acoplada ao lado catódico, foi feita uma abertura quadrada, com área de 5 cm^2 , para permitir a difusão de oxigênio do ar atmosférico da vizinhança da célula para a camada catalítica do cátodo. As placas de acrílico possuíam 8 orifícios nas bordas para instalação de parafusos que, após serem devidamente apertados com suas porcas, mantinham todo o conjunto unido.

Todos os experimentos com a DMFC passiva foram feitos em temperatura ambiente (mantida em torno de 25 °C no laboratório), umidade relativa de 72% e com solução de metanol cujas concentrações variaram entre 2 e 4 mol L^{-1} . Com base em testes iniciais realizados com a DMFC passiva, antes da realização de cada medida, o reservatório de combustível era preenchido com água purificada a 100 °C; esse processo foi repetido a cada 30 min, por 10 h diárias, durante 3 dias consecutivos, de modo a condicionar o sistema para valores estáveis de potencial e corrente. Após ser concluído o processo de pré-tratamento, o reservatório era preenchido com solução de metanol 2 mol L^{-1} e a célula era ativada por 30 min em 20 mA cm^{-2} .

As curvas de polarização corrente-potencial (curvas I-V) foram obtidas galvanostaticamente utilizando-se uma fonte de corrente digital modelo PS-6000 da Icel. A fonte foi acoplada em série com a célula e com uma carga resistiva de 11,45 Ω . Os valores de correntes

e potenciais foram lidos em dois multímetros, modelo MD-6450 da Icel. Cada valor de potencial foi registrado após 40 s de permanência no ponto de corrente selecionado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

EDX e DRX dos eletrocatalisadores

Os resultados das análises de EDX e DRX para os eletrocatalisadores não suportados $Pt_{50}Ru_{50}$ e $Pt_{77}Co_{23}$ são apresentados na Tabela 1. Verifica-se que as composições atômicas encontradas são muito próximas das composições nominais desejadas. Na Figura 3 são mostrados os difratogramas de raios-X dos eletrocatalisadores preparados. Os picos em 2θ de aproximadamente 40° , 47° , 67° e 82° são correspondentes às reflexões dos planos (111), (200), (220) e (311), respectivamente, da estrutura cúbica de face centrada (*fcc*) da Pt. Os mesmos picos são encontrados para $Pt_{50}Ru_{50}$, porém com um pequeno deslocamento para valores de 2θ maiores. Não são observados picos relativos à estrutura (*hcp*) do Ru ou de seus óxidos não amorfos. Observa-se que o pico referente ao plano (200) apresenta uma acentuada diminuição na sua intensidade em relação à Pt. Estes resultados indicam que ocorreu, em certa extensão, a incorporação do Ru à rede cristalina da Pt.^{27,28} Quanto a $Pt_{77}Co_{23}$ pode-se observar um pequeno deslocamento dos picos em relação à Pt e a ausência de outros picos referentes a fases cristalinas de Co ou seus óxidos não excluindo, porém, a possibilidade de formação de óxidos amorfos. Estes resultados também indicam que ocorreu, em certa extensão, a formação de liga PtCo.^{12,14} Na Tabela 1 também estão listados os parâmetros reticulares dos catalisadores calculados usando a face cristalográfica (220) da platina. O tamanho médio de partícula, estimado usando a Equação de Scherrer, ficou na faixa de 3 a 4 nm para $Pt_{50}Ru_{50}$ e $Pt_{77}Co_{23}$, que foi menor que o valor encontrado para Pt. Não foram encontrados na literatura valores referentes a eletrocatalisadores não suportados, similares ao deste trabalho, preparados pelo método de redução por $NaBH_4$. Entretanto, os resultados referentes às nanopartículas metálicas mostram-se compatíveis com outros trabalhos que fizeram a síntese de eletrocatalisadores suportados em carbono.^{12,27,29,30}

Tabela 1. Razão atômica (análises de EDX) e tamanho da partícula (equação de Scherrer) dos catalisadores preparados

Catalisadores	Composição nominal	Razão atômica	Tamanho médio da partícula (nm)	Parâmetro de retículo (nm)
Pt	-	-	5,9	0,3908
PtRu	50:50	50:50	3,3	0,3895
PtCo	75:25	77:23	3,8	0,3866

Efeito da carga de eletrocatalisador catódico

Na Figura 4 são mostradas as curvas de polarização e de densidade de potência para eletrodos preparados com o sistema CDG tipo-1 para cargas de $Pt_{77}Co_{23}$ de 4, 6 e 8 $mg\ cm^{-2}$ no cátodo e a carga de $Pt_{50}Ru_{50}$ no ânodo mantida fixa em 4 $mg\ cm^{-2}$. Estas curvas são referentes a uma concentração de metanol 3,0 $mol\ L^{-1}$, sendo que outras concentrações, 2,0 e 4,0 $mol\ L^{-1}$, também foram testadas. Para efeito de comparação, os valores das densidades de correntes a 0,3 V e dos máximos de potência obtidos em cada experimento estão listados na Tabela 2.

Verifica-se que existe um aumento bastante significativo no desempenho do MEA com o aumento da carga de $Pt_{77}Co_{23}$. Nota-se também que há uma variação mais pronunciada deste desempenho na região de média-alta densidades de corrente ($>15\ mA\ cm^{-2}$) do que na região de densidades de corrente mais baixas. Este fato foi

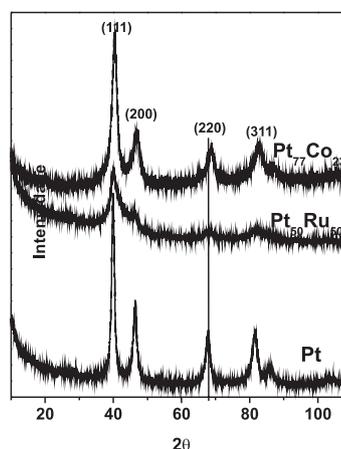


Figura 3. Difratogramas de raios-X dos eletrocatalisadores $Pt_{50}Ru_{50}$, $Pt_{77}Co_{23}$ e Pt

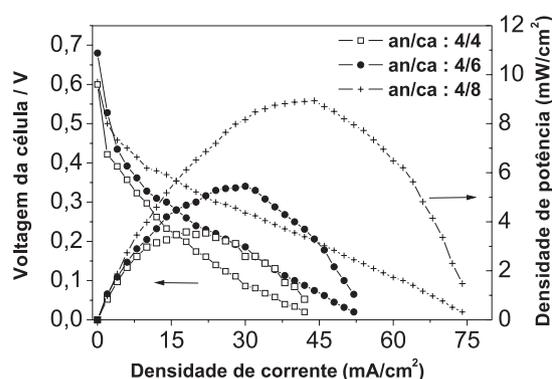


Figura 4. Curvas de polarização e de densidade de potência para MEAs com diferentes cargas de $Pt_{77}Co_{23}$ no cátodo. Concentração de metanol 3,0 $mol\ L^{-1}$

Tabela 2. Parâmetros eletroquímicos obtidos em DMFC passiva para MEAs com diferentes cargas de $Pt_{77}Co_{23}$ no cátodo e em diferentes concentrações de metanol

Concentrações de metanol ($mol\ L^{-1}$)	Densidade de corrente a 0,3V ($mA\ cm^{-2}$)	Densidade de potência máxima ($mW\ cm^{-2}$)	Cargas ânodo/cátodo ($mg\ cm^{-2}$)
2,0	8,96	3,51	4/4
3,0	10,02	3,56	4/4
4,0	4,96	2,61	4/4
2,0	9,22	3,69	4/6
3,0	13,85	5,50	4/6
4,0	5,66	2,95	4/6
2,0	20,24	7,12	4/8
3,0	25,23	8,93	4/8
4,0	22,27	7,94	4/8

também evidenciado por Chen *et al.*³¹ utilizando Pt no ânodo, porém a magnitude do efeito da variação da carga de Pt de 1,2 a 7,0 $mg\ cm^{-2}$ não foi tão pronunciado como o encontrado aqui. Deve-se considerar que entre os dois trabalhos houve diferenças de materiais e procedimentos utilizados na preparação das camadas difusoras e catalíticas, bem como existe diferença de atividade entre os eletrocatalisadores de Pt e $Pt_{77}Co_{23}$, para a reação de redução de oxigênio (RRO), e estas diferenças, em conjunto, influenciaram nos resultados observados. Neste sentido, é importante destacar que a comparação de resultados experimentais, como os aqui apresentados, deve ser feita com muita cautela, pois as características microestruturais dos eletrodos

influenciam significativamente no seu desempenho e geralmente são diferentes de um trabalho para outro (diferentes CDGs, diferentes métodos de aplicação da camada catalítica, etc.). De qualquer forma, a princípio, um aumento na carga de um eletrocatalisador catódico deve implicar num aumento de sítios ativos para a RRO, diminuindo consequentemente a polarização por ativação no cátodo e melhorando o desempenho global da célula. Por outro lado, estudos anteriores têm demonstrado que existe um valor limite para a carga do eletrocatalisador, a partir do qual um aumento maior da carga leva a uma diminuição no desempenho do cátodo. Este valor para Pt geralmente fica no intervalo de 7 a 10 mg cm⁻² e pode ser justificado levando-se em conta uma elevação da polarização, com o aumento da componente resistiva pelo aumento da espessura da camada catalítica e, também, da ocorrência de aglomeração das nanopartículas com consequente diminuição de área ativa.^{31,32}

A partir dos dados da Tabela 2, verifica-se um aumento de desempenho dos MEAs quando a concentração de metanol foi variada de 2,0 para 3,0 mol L⁻¹ e uma diminuição de desempenho para a concentração 4,0 mol L⁻¹, sendo a queda maior para os MEAs com cargas de Pt₇₇Co₂₃ de 4 e 6 mg cm⁻². O aumento no desempenho, de 2,0 para 3,0 mol L⁻¹, pode ser devido a uma diminuição de polarização de concentração no ânodo, com o aumento do gradiente de concentração entre o reservatório e a camada catalítica. No entanto, o aumento de concentração leva também a um aumento da taxa de *crossover*, ou seja, um aumento da quantidade de metanol que chega ao cátodo, provocando um potencial misto devido à oxidação do metanol, e diminuindo seu desempenho eletrocatalítico.³³⁻³⁶ Logo, uma maior carga de eletrocatalisador no cátodo tende a diminuir os efeitos deletérios do efeito *crossover*. Portanto, o MEA com carga de Pt₇₇Co₂₃ de 8 mg cm⁻² apresentou uma diminuição menos acentuada no seu desempenho quando a concentração foi aumentada para 4 mol L⁻¹.

Efeito da carga de eletrocatalisador anódico

Na Figura 5 são mostradas as curvas de polarização e as densidades de potência para os MEAs preparados com CDG tipo-1 com cargas de Pt₅₀Ru₅₀ no ânodo de 2, 4 e 6 mg cm⁻² e a carga de Pt₇₇Co₂₃ no cátodo mantida fixa em 8 mg cm⁻², para uma concentração de metanol de 3,0 mol L⁻¹. Na Tabela 3 estão listados os valores das densidades de correntes a 0,3 V e dos máximos de potência extraídos da Figura 5, bem como os valores referentes às concentrações 2,0 e 4,0 mol L⁻¹.

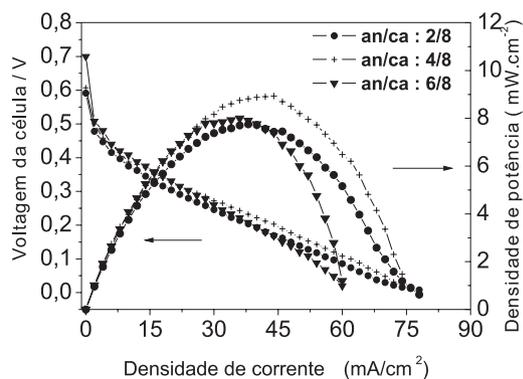


Figura 5. Curvas de polarização e de densidade de potência para MEAs com diferentes cargas de Pt₅₀Ru₅₀ no ânodo. Concentração de metanol 3,0 mol L⁻¹

As curvas de polarização (Figura 5) indicam que o efeito da alteração na carga do eletrocatalisador anódico, sobre o desempenho dos MEAs, foi bem menos pronunciado do que o da alteração da carga do eletrocatalisador catódico (Figura 4). Na região de densidades de corrente médio-baixas (<30 mA cm⁻²), o MEA com

Tabela 3. Parâmetros eletroquímicos obtidos em DMFC passiva para MEAs com diferentes cargas de Pt₅₀Ru₅₀ no ânodo e em diferentes concentrações de metanol

Concentrações de metanol (mol L ⁻¹)	Densidade de corrente a 0,3V (mA cm ⁻²)	Densidade de potência máxima (mW cm ⁻²)	Cargas ânodo/cátodo (mg cm ⁻²)
2,0	16,27	6,49	2/8
3,0	19,87	7,73	2/8
4,0	13,32	6,06	2/8
2,0	20,24	7,12	4/8
3,0	25,23	8,93	4/8
4,0	22,27	7,94	4/8
2,0	23,43	7,33	6/8
3,0	25,43	7,96	6/8
4,0	24,26	7,88	6/8

maior carga de Pt₅₀Ru₅₀ (6 mg cm⁻²) apresentou um desempenho ligeiramente superior aos outros com cargas menores. Em densidades de correntes mais elevadas, o MEA com carga de 4 mg cm⁻² foi o que apresentou o melhor desempenho. Nota-se também que a curva relativa à carga de 6 mg cm⁻² começa a apresentar uma diminuição mais acentuada na densidade de corrente a partir de 50 mA cm⁻², indicando uma maior polarização por transporte de massa, na região de densidades de corrente mais elevadas, do que para as outras cargas menores. Este resultado está de acordo com o obtido por Chen *et al.*,³¹ que também concluíram que cargas mais elevadas de PtRu no ânodo aumentam o desempenho do MEA na região de densidades de corrente mais baixas. Bae *et al.*³² variaram a carga do eletrocatalisador anódico PtRu E-TEK de 4 a 10 mg cm⁻² e também observaram um aumento de desempenho com a carga em densidades de corrente mais baixas, porém os valores de densidade de potência máxima foram praticamente os mesmos para todas as cargas anódicas a partir do valor de 6 mg cm⁻².

A partir dos valores da Tabela 3 podemos notar que em todos os experimentos houve um aumento dos valores, tanto de densidade de corrente a 0,3 V, quanto de densidade de potência máxima, quando a concentração do metanol foi variada de 2,0 para 3,0 mol L⁻¹ e uma subsequente diminuição desses valores para a concentração 4,0 mol L⁻¹. Estes resultados também podem ser racionalizados levando-se em conta um compromisso entre a diminuição da polarização por concentração e o aumento da taxa de *crossover* com o aumento da concentração, como citado anteriormente.

Analisando os valores de densidade de corrente a 0,3 V, para uma mesma concentração de metanol, observa-se um aumento bem acentuado destes valores quando a carga é aumentada de 2 para 4 mg cm⁻² e bem menos acentuado quando o aumento é de 4 para 6 mg cm⁻². Para os valores de densidade de potência máxima, que são obtidos em densidades de corrente mais altas (ao redor de 40 mA cm⁻²), chega-se até a observar um decréscimo destes valores quando a carga é alterada de 4 para 6 mg cm⁻², nas concentrações de 3,0 e 4,0 mol L⁻¹. Estes resultados são consistentes com a observação feita acima de que o eletrodo com a carga de 6 mg cm⁻² apresenta uma maior resistência ao fluxo de metanol (Figura 5). Isto pode ser creditado ao aumento da espessura da camada catalítica com o aumento da carga de eletrocatalisador, como observado em outros trabalhos.^{31,32}

O aumento da espessura da camada catalítica reflete-se também numa maior tolerância ao *crossover* para o MEA com a carga de 6 mg cm⁻², como pode ser constatada pela menor diminuição dos valores de densidade de corrente a 0,3 V, quando a concentração aumenta de 3,0 para 4,0 mol L⁻¹. Neste caso, para a carga de 6 mg cm⁻² a diminuição foi de cerca de 5%, enquanto para as cargas de 4 e 2 mg cm⁻², foi de 12 e 33%, respectivamente.

Os resultados apresentados mostraram que o melhor desempenho dos MEAs, preparados com as CDGs tipo-1, foi obtido com as cargas de 4 mg cm^{-2} de $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}$ no ânodo e de 8 mg cm^{-2} no cátodo, para uma concentração $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol. Neste caso, a densidade de potência máxima obtida foi de $8,90 \text{ mW cm}^{-2}$. Este valor está dentro das faixas obtidas por Wang *et al.*,³⁷ de $7,3$ a $10,0 \text{ mW cm}^{-2}$, empregando eletrocatalisadores de PtRu no ânodo e Pt no cátodo, e de Lai *et al.*³⁸ que obtiveram valores similares, na faixa de $8,0$ - $9,0 \text{ mW cm}^{-2}$, para uma DMFC passiva alimentada com $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol, porém utilizando uma carga de 2 mg cm^{-2} no ânodo ($40\% \text{ Pt}_{50}\text{Ru}_{50}/\text{C}$) e no cátodo ($40\% \text{ Pt/C}$). No entanto, é interessante notar que em cada um desses trabalhos existem diferenças quanto às CDGs empregadas e/ou nos processos de confecção dos MEAs.

Efeito da camada de difusora

Considerando que o transporte de reagentes e produtos ocorre apenas por difusão ou convecção natural, as características da camada difusora devem exercer uma influência marcante no desempenho da DMFC passiva.³⁹⁻⁴¹ Assim, neste trabalho também foi testada a camada difusora CDG tipo-2, ou seja, a CDG comercial Elat 1200 W da E-Tek. Esta CDG apresenta uma CMP em apenas uma das faces do tecido de carbono e pode ser verificado, mesmo a olho nu, que esta CMP é bem mais uniforme do que as CMPs confeccionadas no LECaC-UFPA.

As curvas de polarização e de densidade de potência para os MEAs preparados com as duas CDGs, tipo-1 e tipo-2, com cargas de eletrocatalisadores anódico e catódico mantidas em 4 e 8 mg cm^{-2} , respectivamente, nas concentrações de metanol de $2,0$ e $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ são mostradas na Figura 6. Observa-se que a CDG tipo-1 apresenta um desempenho melhor que a tipo-2 em densidades de corrente menores que 15 mA cm^{-2} , porém a partir deste valor o desempenho da CDG tipo-2 é superior. A densidade de potência máxima obtida com a CDG tipo-2 foi de $10,50 \text{ mW cm}^{-2}$, que é significativamente maior do que o valor $8,93 \text{ mW cm}^{-2}$ obtido com a do tipo-1. Neste sentido, acreditamos que o resultado pode ser creditado à maior uniformidade da CMP da CDG tipo-2. Esta característica deve conduzir a uma melhor distribuição da camada catalítica e, conseqüentemente, a um melhor acesso do metanol aos sítios catalíticos em densidades de corrente mais elevadas, quando a polarização por transporte de massa se torna mais pronunciada.

A concentração do metanol teve um efeito contrário sobre o desempenho dos MEAs preparados com as duas CDGs. Como pode ser observado na Figura 6, o desempenho com a CDG tipo-1 aumenta com o aumento da concentração de metanol de $2,0$ para $3,0 \text{ mol L}^{-1}$,

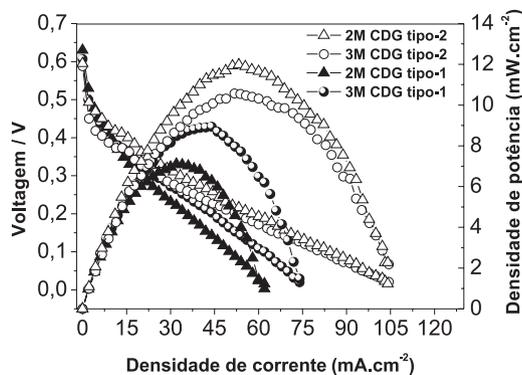


Figura 6. Curvas de polarização e de densidade de potência para MEAs com CDGs tipo-1 e tipo-2 nas concentrações de metanol $2,0$ e $3,0 \text{ mol L}^{-1}$. No cátodo 8 mg cm^{-2} de $\text{Pt}_{77}\text{Co}_{23}$ e no ânodo 4 mg cm^{-2} de $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}$

enquanto que com a CDG tipo-2 o desempenho diminui. Este resultado é coerente com o fato da CDG tipo-1 apresentar duas CMPs (uma em cada face do tecido de carbono) e a CDG tipo-2 apresentar apenas uma CMP. Neste caso, o fluxo de metanol é maior para CDG tipo-2 e, em consequência, a permeação de metanol através da membrana (*crossover*) deve ser maior. Logo, uma maior concentração de metanol em MEAs com CDG tipo-2, pelo menos maior que $2,0 \text{ mol L}^{-1}$, deve levar a uma diminuição no desempenho da DMFC devido aos efeitos negativos do *crossover*. Já nos MEAs com CDG tipo-1 deve ocorrer justamente o contrário. Esta explicação também é consistente com a observação de que o desempenho com CDG tipo-1 é maior em baixas densidades de corrente e o desempenho com CDGs tipo-2 é maior em densidades de corrente mais elevadas. Neste caso, deve se levar em consideração que a taxa de *crossover* diminui em densidades de corrente mais altas. A CDG tipo-2, que inerentemente deve apresentar uma maior facilidade para o fluxo de metanol, tem este efeito diminuído sob altas densidades de corrente, sobressaindo então outras características microestruturais que favorecem o seu desempenho em relação à CDG tipo-1.

Por fim, devemos destacar que os MEAs preparados com a CDG tipo-2 e cargas de eletrocatalisadores de 4 e 8 mg cm^{-2} para o ânodo e cátodo, respectivamente, numa concentração de 2 mol L^{-1} de metanol, apresentaram o melhor desempenho em DMFC passiva dentre todos os MEAs testados neste trabalho, com uma densidade de potência máxima de $11,94 \text{ mW cm}^{-2}$, dentro da faixa de 10 a 20 mW cm^{-2} de valores reportados na literatura para uma DMFC passiva.^{31,37,38}

CONCLUSÕES

Quanto aos efeitos relativos à variação da carga dos eletrocatalisadores, verificou-se que para $\text{Pt}_{77}\text{Co}_{23}$ um aumento da carga de 4 até 8 mg cm^{-2} ocasionou um aumento pronunciado no desempenho do MEA. Para os eletrocatalisadores de $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}$ um aumento da carga de 2 até 6 mg cm^{-2} resultou num aumento, pouco pronunciado, no desempenho do MEA, na região de densidades de correntes mais baixas. Em densidades de correntes mais elevadas, o MEA com 4 mg cm^{-2} de $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}$ apresentou a melhor resposta.

Quanto às camadas difusoras testadas, os MEAs com CDG tipo-2 (E-Tek) apresentaram um desempenho superior, principalmente na concentração de metanol 2 mol L^{-1} .

Quanto à influência da concentração do metanol no desempenho dos MEAs, constatou-se que a intensidade deste efeito depende da carga dos eletrocatalisadores no ânodo e no cátodo e, também, das características microestruturais das CDGs. Os MEAs preparados com CDGs tipo-1 apresentaram melhor desempenho na concentração de 3 mol L^{-1} , enquanto que aqueles preparados com CDG tipo-2 o melhor desempenho foi observado em 2 mol L^{-1} . Todos os MEAs apresentaram uma diminuição de desempenho quando a concentração foi aumentada para 4 mol L^{-1} . No entanto, os MEAs com camadas catalíticas com maior carga de eletrocatalisador apresentaram uma menor queda de desempenho, muito provavelmente devido a uma diminuição dos efeitos negativos do *crossover* de metanol.

Finalmente, o melhor desempenho foi registrado com um MEA montado com a CDG tipo-2, contendo uma carga de eletrocatalisador no ânodo de 4 mg cm^{-2} e de 8 mg cm^{-2} no cátodo. Neste caso, a DMFC passiva apresentou uma densidade de potência máxima de $11,94 \text{ mW cm}^{-2}$ com $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol.

AGRADECIMENTOS

Às agências de fomento CAPES, CNPq, FINEP e FAPESP e à Companhia Vale pelos apoios financeiros concedidos.

REFERÊNCIAS

1. Stone, C.; Morrison, A. E. Em *Fuel Cells Compendium*; Brandon, N.; Thompset, D., eds.; Elsevier: Oxford, 2005, cap. 2.
2. Srinivasan, S.; *Fuel Cells - From Fundamentals to Applications*, Springer Science + Bussiness Media: New York, 2006.
3. Vanston, J.; Elliott, H.; *Fuel Cells a Technology Forecast*, Texas State Technical College: Texas, 2003.
4. Smirnova, A.; Dong, X.; Hara, H.; Sammes, N. M. Em *Fuel Cells Technology – Reaching Towards Commercialization*; Sammes, N. M., ed.; Springer Science + Bussiness Media: London, 2006, cap. 7.
5. Schimmel, H. G.; *Towards a Hydrogen-driven Society*, Delft University Press: Delft, 2004.
6. Koper, M. T. M.; Lai, S. C. S.; Herrero, E. Em *Fuel Cell Catalysis – A Surface Science Approach*; Koper, M. T. M., ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New Jersey, 2009, cap. 6.
7. Gyenge, E. Em *PEM Fuel Cells Electrocatalysts and Catalyst Layers – Fundamentals and Applications*; Zhang, J., ed.; Springer-Verlag: London, 2008, cap. 4.
8. Gasteiger, H. A.; Liu, Y.; Baker, D.; Gu, W. Em *Mini-micro Fuel Cells*; Kakaç, S.; Pramuhanjaroenkij; A.; Vasiliev, L., ed.; Springer Science + Bussiness Media: Turkey, 2007, p. 209.
9. Liu, H.; Song, C.; Zhang, L.; Zhang, J.; Wang, H.; Wiekinson, D. P.; *J. Power Sources* **2006**, *155*, 95.
10. Coutanceau, C.; Brimand, S.; Lamy, C.; Léger, J.-M.; Dubau, L.; Rousseau, S.; Vigier, F.; *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 6865.
11. Jusys, Z.; Kaiser, J.; Behm, R. J.; *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 3693.
12. Zignani, S. C.; Antolini, E.; Gonzalez, E. R.; *J. Power Sources* **2008**, *182*, 83.
13. Santiago, E. I.; Varandas, L. C.; Villullas, H. M.; *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 3146.
14. Siracusano, S.; Stassi, A.; Baglio, V.; Aricó, A. S.; Capitanio, F.; Tavares, A. C.; *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 4844.
15. Colon-Mercado, H. R.; Popov, B. N.; *J. Power Sources* **2006**, *155*, 253.
16. Zhao, T. S.; Chen, R.; Yang, W. W.; Xu, C.; *J. Power Sources* **2009**, *191*, 185.
17. Karamudin, S. K.; Achmad, F.; Daud, W. R. W.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 6902.
18. Karamudin, S. K.; Daud, W. R. W.; Ho, S. L.; Hasran, U. A.; *J. Power Sources* **2007**, *163*, 743.
19. Liu, J. G.; Zhao, T. S.; Chen, R.; Wong, C. W.; *Electrochem. Commun.* **2005**, *7*, 288.
20. Hallinan, D. T.; Elabd, Y. A. Em ref. 8, p. 189.
21. Shimizu, T.; Momma, T.; Mohamedi, M.; Osaka, T.; Sarangapani, S.; *J. Power Sources* **2004**, *137*, 277.
22. Bae, B.; Kho, B. K.; Lim, T. H.; Oh, I.-H.; Hong, S. -A.; Ha, H. Y.; *J. Power Sources* **2006**, *158*, 1256.
23. Neto, A. O.; Dias, R. R.; Tusi, M. M.; Linardi, M.; Spinacé, E. V.; *J. Power Sources* **2007**, *166*, 87.
24. Lima, F. H. B.; Gonzalez, E. R.; *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 2963.
25. Paganin, V. A.; Ticianelli, E. A.; Gonzalez, E. R.; *J. Appl. Electrochem.* **1996**, *26*, 297.
26. Yang, H.; Zhao, T. S.; Ye, Q.; *Electrochem. Commun.* **2004**, *6*, 1098.
27. Kim, T. W.; Park, S. J.; Jones, L. E.; Toney, M. F.; Park, K. W.; Sung, Y. E.; *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 12845.
28. Hyun, M.-S.; Kim, S.-K.; Lee, B.; Peck, D.; Shul, Y.; Jung, D.; *Catal. Today* **2008**, *132*, 138.
29. Wang, X.; Liao, J.; Liu, C.; Xing, W.; Lu, T.; *Electrochem. Commun.* **2009**, *11*, 198.
30. Zignani, S. C.; Antolini, E.; Gonzalez, E. R.; *J. Power Sources* **2009**, *191*, 344.
31. Chen, C. Y.; Yang, P.; Lee, Y. S.; Lin, K. F.; *J. Power Sources* **2005**, *141*, 24.
32. Bae, B.; Kho, B. K.; Lim, T. H.; Oh, I.-H.; Hong, S. -A.; Ha, H. Y.; *J. Power Sources* **2006**, *158*, 1256.
33. Yuan, T.; Zou, Z.; Chen, M.; Li, Z.; Xia, B.; Yang, H.; *J. Power Sources* **2009**, *192*, 423.
34. Kim, Y. M.; Park, K. W.; Choi, J. H.; Park, I. S.; Sung, Y. E.; *Electrochem. Commun.* **2003**, *5*, 571.
35. Choi, W. C.; Kim, J. D.; Woo, S. I.; *J. Power Sources* **2001**, *96*, 411.
36. Lin, H. L.; Yu, T. L.; Huang, L. N.; Chen, L. C.; Shen, K. S.; Jung, G. B.; *J. Power Sources* **2005**, *150*, 11.
37. Wang, X.; Liao, J.; Liu, C.; Xing, W.; Lu, T.; *Electrochem. Commun.* **2009**, *11*, 198.
38. Lai, Q.-Z.; Yin, G.-P.; Zhang, J.; Wang, Z.-B.; Cai, K.-D.; Liu, P.; *J. Power Sources* **2008**, *175*, 458.
39. Lin, C.; Wang, T.; Ye, F.; Fang, Y.; Wang, X.; *Electrochem. Commun.* **2008**, *10*, 255.
40. Chen, R.; Zhao, T. S.; *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 718.
41. Wang, G.; Sun, G.; Wang, Q.; Wang, S.; Cui, J.; Gao, Y.; Xin, Q.; *J. Power Sources* **2008**, *180*, 176.