

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **PI0613049-6 A2**

(22) Data de Depósito: 14/07/2006
(43) Data da Publicação: 14/12/2010
(RPI 2084)



(51) *Int.Cl.:*
H01M 8/10
H01M 4/86
H01M 4/88

-
- (54) Título: **CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE METANOL**
- (30) Prioridade Unionista: 15/07/2005 GB 0514581.8
- (73) Titular(es): Gen-X Power Corp
- (72) Inventor(es): Nicholas George Wright, Paul Andrew Christensen, Terrence Arthur Egerton
- (74) Procurador(es): Nellie Anne Daniel Shores
- (86) Pedido Internacional: PCT GB2006002613 de 14/07/2006
- (87) Publicação Internacional: WO 2007/010207 de 25/01/2007
- (57) Resumo: CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE METANOL. A presente invenção diz respeito às células a combustível de metal direto e reformado, que contêm um anodo compreendendo camadas de semicondutores. Uma camada de semicondutor, preferivelmente o silício ou o carboneto de silício, é coberta com uma camada de TiO_2 . Uma cobertura de metal exposta, preferivelmente a platina, opcionalmente a plicada sobre uma camada de metal inerte, tal como o ouro, é depositada sobre a camada de TiO_2 , opcionalmente na forma de uma grade. Foi verificado que a espécie de OH ativa gerada na presença e na ausência de irradiação de luz, na superfície de TiO_2 nesse dispositivo, elimina a necessidade que o rutênio esteja presente. Além disso, os estudos mostraram inesperadamente que um campo elétrico aplicado via um eletrodo sobre a superfície do TiO_2 parece não ser requerido para ocorrerem os benefícios. Acredita-se que essa invenção é particularmente aplicável às micro células a combustível.



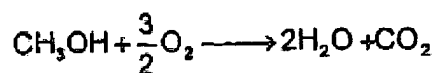
PI0613049-6

"CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE METANOL"

A presente invenção diz respeito às células a combustível de metanol direto e reformado, que contêm um anodo compreendendo camadas de semicondutores.

5 A geração de espécies de oxigênio ativo é uma parte essencial do processo que ocorre nas células a combustível de metanol direto e reformado.

Nas células a combustível de metanol direto (DMFCs), a reação global que ocorre é:



10 No anodo, o metanol aproxima-se da superfície e é oxidado para monóxido de carbono, o qual é ligado à superfície. Esse monóxido de carbono ligado então reage com uma espécie de oxigênio ativo para liberar CO_2 . Normalmente o anodo é um metal, tal como a platina, e a geração de oxigênio ativo ocorre devida à presença de Ru. Se a taxa de oxidação do CO adsorvido (determinada até uma proporção significativa pela disponibilidade de espécies de oxigênio ativo da superfície) for mais lenta do que a sua formação a partir da reação de metanol na superfície, conforme no caso na ausência de Ru, então o anodo torna-se envenenado pelo CO adsorvido.

25 Nas células a combustível de metanol indireto (reformado) (IMFCs), o metanol é reformado para dar hidrogênio como o combustível principal, de modo tal que a reação global em uma IMFC seja:



Um dos subprodutos da reforma do metanol é o monóxido

xido de carbono, que permanece na alimentação de combustível para a célula a combustível, assim se tornando adsorvido sobre o anodo. Ele é removido pela mesma reação que nas DMFCs.

Os presentes inventores tinham anteriormente descoberto que os radicais OH, uma forma ativa do oxigênio, podem ser gerados tanto na presença quanto na ausência de irradiação de luz, em uma superfície de TiO_2 , quando este for depositado sobre uma camada de silício e for colocado sobre uma grade de ouro. A grade é empregada para aplicar um campo elétrico através da camada de TiO_2 . A corrente que passa através desse dispositivo (acreditada ser uma medida da taxa de geração de OH na superfície do TiO_2) é significativamente maior do que aquela tipicamente observada nos eletrodos de TiO_2 irradiados com UV, convencionais. Um dispositivo baseado nesse trabalho é descrito no pedido co-pendente GB 0419629.1 (WO2006/024869), depositado em 3 de setembro de 2004. A evidência para a formação de radicais hidroxila é proporcionada pela fluorescência aumentada de cumarina a 460 nm, descrita em Hashimoto e col., *Electrochem. Comm.*, 2, (2000) 207.

Os presentes inventores perceberam que a espécie de OH ativa, gerada em um dispositivo como descrito acima, poderia ser usada no processo eletroquímico como uma substituição para facilitar os processos catalisados pelo rutênio e, assim, permitir a eliminação da necessidade por rutênio. Além disso, os seus estudos inesperadamente mostraram que um campo elétrico aplicado via um eletrodo sobre a superfície do TiO_2 parece não ser requerido para ocorrerem os benefí-

cios.

Consequentemente, a presente invenção proporciona uma célula a combustível tendo um anodo que compreende:

(a) uma camada de semicondutor, onde o semicondutor
5 é preferivelmente silício ou carboneto de silício, e onde a camada tem uma espessura de 1 a 1000 μm ;

(b) uma camada de TiO_2 sobre a camada de semicondutor, onde a camada pode incluir um óxido alcalino-terroso MO até uma quantidade onde a camada for MTiO_3 , e onde a camada
10 tem uma espessura de 5 nm a 1 μm ;

(c) uma cobertura de metal exposta.

Camada de semicondutor

A camada de semicondutor pode ser feita de qualquer semicondutor que não tenha a mesma composição que a camada de TiO_2 , e é preferivelmente o silício ou o carboneto de silício. O silício é normalmente preferido pelo motivo de custo, embora as placas de carboneto de silício tenham a vantagem de alinhamentos de bandas de energia mais favoráveis com a camada de TiO_2 . Também, o SiC é quimicamente inerte, o que pode ser de uso em algumas aplicações. O substrato semicondutor pode ser dopado para torná-lo um semicondutor do tipo n.
15
20

A camada tem uma espessura de 1 a 1000 μm . O limite de espessura inferior pode ser 10, 100, 200, 300 ou mesmo 500 μm . O limite de espessura superior pode ser 900, 800 ou mesmo 600 μm . As placas de silício tipicamente têm uma espessura na faixa de 10 a 1000 μm , e frequentemente têm uma espessura na faixa de 500 a 600 μm , por exemplo, 550 μm .
25

Se a placa de material semicondutor for uma placa de silício, ela pode ter qualquer orientação de cristal adequada, por exemplo (100) ou (111). O mesmo é o caso para uma placa de carboneto de silício, por exemplo (0001).

5 *Camada de TiO_2*

A camada de TiO_2 é depositada sobre a camada de semicondutor de Si ou SiC, e pode conter óxido alcalino terroso (MO), por exemplo, o SrO. A quantidade máxima de MO é tal que a camada seja $MTiO_3$, embora a quantidade de MO possa
10 ser menor do que 5% em uma base molar em relação ao TiO_2 . Em algumas modalidades, é preferido que não haja nenhum MO presente, isto é, a camada seja simplesmente TiO_2 .

A camada de TiO_2 tem uma espessura de 5 nm a 1 μm . O limite superior pode ser 500, 300, 200 ou 150 nm. O limi-
15 te inferior pode ser 10, 50 ou 100 nm. Uma faixa preferida de espessuras é 100 a 150 nm, por exemplo, 120 nm.

Manufatura da camada de TiO_2

A camada de TiO_2 pode ser depositada sobre a camada de semicondutor usando qualquer prática adequada, conhecida na técnica, por exemplo, desintegração do catodo, evaporação de feixe de elétrons, evaporação térmica e deposição
20 química de vapor.

Uma técnica possível é a Desintegração do Catodo de Magnéton DC (DCMS) ("DC Magnetron Sputtering") ou uma forma modificada da deposição física de vapor, que tem as vantagens de controle excelente e flexibilidade experimental e é um processo industrial estabelecido, adequado para a deposição de filme de alta qualidade, em altas áreas. Tal pro-
25

cesso pode ser usado para depositar filmes de TiO_2 dopados com C ou dopados com N (ver, por exemplo, Torres, G.R., e col., *J. Phys. Chem. B.*, 108, 5995-6003 (2004)).

5 A deposição é normalmente precedida por limpeza do semicondutor, por exemplo, usando acetona, álcool isopropílico e água desmineralizada, seguida por limpeza 'RCA' e desoxidação, por exemplo, através de tratamento em 6% de HF, por cinco minutos, ou por ataque com feixes de íons.

10 A deposição ocorre em uma câmara a vácuo e envolve a deposição, em vácuo puro ou com um pequeno componente de oxigênio, da espessura desejada de Ti ou TiO_x , seguida por oxidação para produzir a camada de TiO_2 . Se a camada também contiver MO, então a deposição inicial é tanto de Ti quanto de M, por exemplo, Sr. A deposição direta da camada de TiO_2
15 por métodos conhecidos na técnica pode também ser usada.

O TiO_2 pode também ser submetido a um recozimento em altas temperaturas, usando temperaturas entre 300°C e 1000°C, em um ambiente rico em oxigênio, para aperfeiçoar a filme.

20 *Cobertura de metal exposta*

A cobertura de metal exposta estende-se sobre a camada de TiO_2 , ao mesmo tempo deixando uma proporção da camada de TiO_2 descoberta.

25 Em uma modalidade, a cobertura é uma grade, a qual está preferivelmente disposta de modo a ser capaz de aplicar um campo elétrico uniforme através da camada de TiO_2 . Tipicamente, o espaço deixado descoberto pela grade é entre 40% e 60% da área de superfície do TiO_2 , porém pode ser tão pe-

queno quanto 30% ou tão grande quanto 75% da área de superfície. Os arames da grade podem ter uma espessura de entre 1 e 1000 μm , e podem estar espaçados um do outro por 1 a 1000 μm , embora seja preferido que o espaçamento seja a mesma ordem de magnitude que a largura do arame. Uma grade preferida teria arames de entre 5 e 10 μm , espaçados um do outro por 5 a 10 μm .

Uma outra modalidade é descrita abaixo.

Uma camada de adesão pode ser usada entre a camada de TiO_2 e a grade de metal, por exemplo, uma camada de Ti de 1 a 10 nm.

A cobertura de metal exposta pode compreender, e é preferivelmente, a platina, embora esta possa ser aplicada sobre uma camada de metal inerte, tal como o ouro ou outro metal precioso.

A cobertura de metal exposta pode ser depositada sobre a camada de TiO_2 usando técnicas padrões, incluindo a fotolitografia, o ataque químico a úmido e a litografia de raios X.

20 *Movimento dos Furos*

O meio para movimentar os furos positivos a partir da camada de semicondutor até a superfície da camada de TiO_2 é acreditado encorajar a geração de espécies de OH ativa na superfície da camada de TiO_2 . Um modo de fazer isso é proporcionar um contato elétrico (ôhmico) sobre a camada de semicondutor, e negativamente polarizando a cobertura de metal em relação a esse contato. O contato ôhmico sobre a camada de semicondutor pode ser de qualquer configuração adequada,

conforme bem conhecido na técnica. Uma tensão mínima preferida aplicada é 0,01, 0,5, 1 V ou 2 V, e uma tensão máxima preferida aplicada é 9 V, 8 V ou 7 V.

Um método alternativo de movimentar os buracos positivos é aplicar luz UV ou visível para gerar uma corrente no buraco.

Célula a Combustível

O restante da célula a combustível, por exemplo, a alimentação de combustível para o anodo e a alimentação de oxidante para o catodo, e a remoção dos produtos, pode ser convencional.

A presente invenção é acreditada ser particularmente aplicável às micro células a combustível. Tais células a combustível são descritas em: Kelley, S.C., e col., *Electrochemical and Solid-State Letters*, 3(9), 407-409 (2000); Lee, S.J., e col., *Journal of Power Sources*, 112, 410-418 (2002); Hayase, M., e col., *Electrochemical and Solid State Letters*, 7(8), A231-234 (2004); e Jayashree e col., *Electrochim. Acta*, 50, (2005) 4674 - 4682.

Assim sendo, em uma modalidade da invenção, a célula a combustível é uma micro célula a combustível compreendendo:

(a) uma camada de semicondutor, onde o semicondutor é o silício ou o carboneto de silício, e onde a camada tem uma espessura de 1 a 1000 μm ;

(b) uma camada de TiO_2 sobre a camada de semicondutor, onde a camada pode incluir um óxido alcalino-terroso MO até uma quantidade onde a camada for MTiO_3 , e onde a camada

tem uma espessura de 5 nm a 1 μm ;

(c) uma camada de célula a combustível, a qual compreende eletrodos interdigitados sobre a camada de TiO_2 , onde o catodo é a platina ou um catalisador tolerante ao metanol isolado da camada de TiO_2 ; e

(d) meio para fornecer combustível e remover produtos residuais para a camada de célula a combustível.

Pode-se ser adicionalmente proporcionado:

(e) meio para movimentar os buracos positivos a partir da camada de semicondutor até a superfície da camada de TiO_2 .

A camada de semicondutor, a camada de TiO_2 e o meio para movimentar os buracos são como descritos acima.

Eletrodos interdigitados

Os eletrodos interdigitados compreendem pelo menos um anodo e catodo, que são arrançados de modo que os dedos de cada eletrodo se estendam a partir de linhas separadas em direção à outra linha, resultando em um arranjo onde no meio as linhas de dedos alternados do anodo e do catodo. A Fig. 1 ilustra um arranjo possível, onde 10 representa a linha do catodo, 20 a linha do anodo e 12 e 22 os dedos do catodo e do anodo, respectivamente.

É possível que os dedos dos eletrodos tenham uma espessura de entre 1 e 100 μm , e possam estar espaçados um do outro por 1 a 100 μm e, em uma modalidade, o espaçamento é a mesma ordem de magnitude que a largura do dedo.

Em uma modalidade, o arranjo dos eletrodos teria dedos de entre 5 e 10 μm , espaçados um do outro por 5 a 10

µm.

O anodo pode compreender a platina, e é preferido que o anodo seja a platina e tenha uma área de superfície grande, isto é, um fator de aspereza na faixa de cerca de 10 a 100 e, idealmente, tão grande quanto possível. Esse anodo é uma cobertura de metal exposta da presente invenção. É preferido que a entrelinha de Pt/TiO₂ deva ser tão longa quanto possível. Se a Pt for depositada sobre o Au, ou outro metal intermediário, para formar uma multicamada de Pt-Au-TiO₂, tanto as entrelinhas de Pt/Au quanto as de Au/TiO₂ devem ser tão longas quanto possível.

O catodo deve ser a platina ou um catalisador tolerante ao metanol, conforme sabido na técnica. Os exemplos incluem RuSe_x e RhRu_{5,9}S_{4,7}, como descrito em Christensen, e col. (Christensen, P.A., e col., *Electrochimica Acta*, 45, 4237 (2000)), e tem uma área de superfície grande, isto é, um fator de aspereza na faixa de cerca de 10 a 100, e, preferivelmente, tão grande quanto possível.

O catodo deve ser isolado da camada de TiO₂ subjacente e da grade de anodo. O isolamento do catodo pode ser feito usando um isolador depositado, tal como o dióxido de silício, o nitreto de silício ou um dielétrico de polímero (p.e., a poliimida).

Os eletrodos podem ser depositados sobre a camada de TiO₂ usando técnicas padrões, incluindo a fotolitografia e o ataque químico a úmido.

Membrana condutora de íons

É preferido que uma membrana condutora de íons es-

teja localizada entre os dedos dos eletrodos interdigitados, como parte da camada de célula a combustível. As membranas condutoras de íons são bastante conhecidas na técnica e são, algumas vezes, chamadas 'membranas de eletrólitos de polímeros'. Tais membranas podem ser classificadas por seu material, isto é, compósito orgânico ou inorgânico/orgânico.

Os exemplos de membranas orgânicas incluem, porém não estão limitados, aqueles baseados em polímeros de fluorcarbonetos, hidrocarbonetos ou aromáticos, com ou sem cadeias laterais, por exemplo, o divinil benzeno com grupos trocadores ativos, tais como o sulfonato e o carboxilato para a troca catiônica, e a amina para a troca aniônica.

As membranas orgânicas particularmente preferidas incluem o Nafion, um ionômero de fluorsulfonato, mais particularmente um copolímero de ácido perfluorsulfônico PTFE, e o Fumatech FT-fKE-S, que tem grupos trocadores à base de amina.

Os exemplos de membranas de compósitos orgânicos/inorgânicos incluem Nafion/fosfato, Nafion/sílica e Nafion/ ZrO_2 .

Uma membrana preferida é o Nafion, que tipicamente seria usado em uma espessura de até 300 μm .

O uso de um catalisador tolerante ao metanol no catodo oferece a oportunidade, nas células a combustível de metanol direto, de retirar completamente a necessidade por uma membrana ionicamente condutora e empregar uma única alimentação de solução de metanol oxigenada.

Condições de operação

O dispositivo da presente invenção não requer luz para funcionar e, portanto, pode ser preferido que ele seja operado no escuro. O dispositivo pode ser operado em qualquer temperatura, por exemplo, 0 a 300°C, e pressão apropriada.

Fornecimento de combustível/remoção do resíduo

Os métodos de fornecer combustível e remover resíduo são discutidos em Kelley, S.C., e col., *Electrochemical and Solid-State Letters*, 3(9), 407-409 (2000); Lee, S.J., e col., *Journal of Power Sources*, 112, 410-418 (2002); e Haysese, M., e col., *Electrochemical and Solid State Letters*, 7(8), A231-234 (2004).

Breve Descrição das Figuras

A Fig. 1 ilustra os eletrodos interdigitados, conforme podem ser usados nas modalidades da presente invenção.

As Figs. 2(a) e (b) mostram micrógrafos eletrônicos de varredura dos dispositivos 2 e 3, respectivamente, que são anodos da presente invenção, antes da deposição de Pt.

A Fig. 3 mostra os voltamogramas cíclicos tirados usando o dispositivo 3, imerso em H₂SO₄ a 0,5M aquoso, borrifado com nitrogênio, em uma velocidade de varredura de 50 mV por segundo, como uma função do potencial de polarização negativo sobre a Pt em relação ao Si. Na figura 3, 1 representa 0 V (sem tensão de polarização) e 2 representa tensão de 2,0 V. As setas representam uma troca sucessiva na tensão de incrementos de 0,5 V.

A Fig. 4 mostra os voltamogramas de varredura li-

neares do (i) dispositivo 1, (ii) dispositivo 2, (iii) dispositivo 3 com uma polarização de 2,0 V, (iv) dispositivo 3 e (vi) dispositivo 3 com uma polarização de 2,0 V no eletrólito desaerado de N_2 contendo H_2SO_4 a 0,5 M + CH_3OH a 0,5 M; velocidade de varredura 1 mV s^{-1} , temperatura ambiente (20°C). O contra-eletrodo era uma malha de Pt de 2,5 cm x 2,5 cm.

A Fig. 5 mostra as curvas de polarização obtidas a partir de uma célula a combustível de configuração simples da presente invenção, empregando os dispositivos 1, 2 e 3, como os anodos, e um catodo de oxigênio. Os símbolos na figura representam o que segue:

■ Dispositivo 1

• Dispositivo 2, 0 V

▲ Dispositivo 3, 0 V

▼ Dispositivo 3, 2,0 V

Exemplos

Três dispositivos foram preparados como anodos, dois dos quais incluem a presente invenção.

O dispositivo 1 é uma folha de Pt de $9,8 \text{ cm}^2$, revestida com Pt, feita como um exemplo comparativo.

O dispositivo 2 é um substrato do tipo n (100), com placa de Si de espessura de $500 \text{ }\mu\text{m}$, com $\frac{1}{4}$ de $10,0 \text{ cm}$ de diâmetro, com uma resistividade de $1 - 10 \text{ }\Omega \text{ cm}$, revestido com camada de TiO_2 de 1200 Å e uma grade de Au, espessura de 1200 Å , largura de $0,375 \text{ mm}$ e separada 1 mm , que é então revestido com Pt. Antes do revestimento com Pt, a área total do ouro era $6,65 \text{ cm}^2$ e o comprimento total do perímetro de

TiO₂/Au era 218 cm.

O dispositivo 3 é similar ao dispositivo 2, exceto que uma camada de Au de espessura de 1200 Å foi perfurada com buracos de diâm. de 360 µm separados por 280 µm. Antes
5 de revestir com Pt, a área total do ouro era 5,76 cm² e o comprimento total do perímetro de TiO₂/Au era 432 cm.

Os dispositivos 2 e 3, antes do revestimento com Pt, são mostrados nas Figs. 2a e 2b, respectivamente, como
10 fotos de SEM, onde pode claramente ser vista a diferença no tipo de cobertura de Au. As barras sobre os micrógrafos correspondem a 1 mm.

Os dispositivos 2 e 3 foram feitos a partir de placas de n-Si (100) (1-10 ohm-cm) de 500 µm, com cerca de 20 cm², que foram cuidadosamente limpas em tricloroetileno
15 (5 minutos a 80°C), acetona (5 minutos a 80°C) e álcool isopropílico (5 minutos a 80°C), antes do enxágüe em água desionizada. O silício foi então adicionalmente limpo usando um procedimento padrão de RCA (NH₄OH: H₂O₂: H₂O a 80°C por 5 minutos, seguidos por HCl:H₂O₂:H₂O a 80°C por 5 minutos). A
20 amostra foi então desoxidada em 6% de HF, por 5 minutos, imediatamente antes de ser colocada em uma câmara a vácuo. O titânio foi então depositado até uma espessura de 1200 Å e a amostra foi então colocada em um forno aquecido com lâmpada para a rápida oxidação a aproximadamente 900°C, por 90 se-
25 gundos. A amostra foi então retornada para a câmara a vácuo para a deposição do ouro (1000 Å de ouro precedido por uma fina camada de adesão de Ti, 20 Å).

Para preparar os dispositivos 2 e 3, as grades de

ouro foram então padronizadas girando o material fotossensível ("photoresist") padrão sobre a superfície e padronizando com luz UV exposta através de uma máscara. Seguindo o cozimento forte do revestimento protetor, o ouro foi atacado em
5 água-régia, para produzir as grades desejadas.

A folha de Pt e as grades de ouro nos dispositivos 1, 2 e 3 foram revestidas com Pt por eletrodeposição a partir de uma solução aquosa de H_2PtCl_6 a 2 mM, e H_2SO_4 a 10 mM em uma célula de três eletrodos convencional, na temperatura
10 ambiente, em um potencial constante de -100 mV vs um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl)/KCl saturado. O contra-eletrodo era uma folha de Pt.

As áreas de superfície dos depósitos de Pt foram determinadas medindo-se a área sob os picos de adsorção/dessorção de hidrogênio dos CVs relevantes em H_2SO_4 a
15 0,5 M (eliminando a carga para a camada dupla), e assumindo-se um fator de conversão de carga de hidrogênio/área de superfície da Pt de $220 \mu\text{C cm}^{-2}$ (Lin, W.F., e col., *J. Electroanal. Chem.*, 364, 1 (1994)). As áreas de superfície da
20 platina nos dispositivos 1, 2 e 3 foram verificadas serem 38 cm^2 , 141 cm^2 e 32 cm^2 , respectivamente.

Os voltamogramas de varredura lineares dos três dispositivos foram corridos em eletrólito desaerado de N_2 contendo H_2SO_4 a 0,5 M + CH_3OH a 0,5 M, com uma velocidade de
25 varredura de 1 mV s^{-1} , na temperatura ambiente (20°C). O eletrodo de referência era um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl)/KCl saturado e o contra-eletrodo era uma malha de Pt de 2,5 cm x 2,5 cm.

Na ausência de metanol, a aplicação de um potencial negativo sobre o eletrodo de Pt em relação ao Si, ver a fig. 3, simplesmente parece deslocar o potencial da Pt em relação ao eletrodo de referência, até cerca de 80 mV, em polarização de 2,5 V, estimado a partir do deslocamento nos traços de adsorção de hidreto.

Em solução de metanol, considerando-se primeiramente o eletrodo de Pt eletrodepositada sobre a folha de Pt e o dispositivo 2, sem nenhum potencial de polarização aplicado através do dispositivo, tanto ele quanto a folha de Pt mostram um potencial de início de 350 mV vs Ag/AgCl, cerca de 550 mV vs RHE, que se compara bem com o valor da literatura de 560 mV vs RHE [E. A. Batista, G. R. P. Malpass, A. J. Motheo e T. Iwasita, J. Electroanal. Chem., 571 (2004) 273]. Entretanto, com uma polarização de 2,0 V, o dispositivo 2 mostra um início significativamente menor de 210 mV vs Ag/AgCl, um deslocamento significativamente maior do que pode ser atribuído ao movimento do potencial de Pt do dispositivo (ver a fig. 4). Além disso, o dispositivo mostra uma densidade de corrente marcadamente maior, tanto na presença quanto na ausência de uma polarização, do que a folha de Pt.

O dispositivo 3 tem duas vezes o comprimento do limite geométrico entre a Pt e o TiO₂ do dispositivo 2 (432 cm *cff.* 218 cm) e isto está refletido na densidade de corrente significativamente maior, tanto com quanto sem uma polarização aplicada, e no potencial de início menor de 0,3 V vs Ag/AgCl (isto é, o mesmo que aquele observado a 2,0 V com o dispositivo 2), mesmo na ausência da polarização. Assim,

parece que a aplicação de um potencial de polarização entre a Pt e o Si do dispositivo resulta no aumento predito da eletroatividade da Pt.

Sem desejar estar ligado por teoria, possivelmente a observação-chave a partir desse trabalho seja a atividade significativamente aumentada do dispositivo 3, **CARACTERIZADA** pelo maior perímetro entre a camada de metal e o TiO_2 , mesmo na ausência de uma tensão de polarização aplicada. Antes da eletrodeposição de Pt, sob as condições da fig. 4, ambos os dispositivos 2 e 3 mostravam alguma atividade em relação à oxidação do metanol, onde a folha de Au não mostrou nenhuma.

Os dispositivos 1, 2 e 3 foram empregados como os anodos em um experimento de teste de células a combustível simples, onde os anodos e um catodo de oxigênio (partículas de Pt/carbono poroso sobre um suporte de malha, a carga era 2,5 mg de Pt por cm^2) foram imersos em um béquer contendo H_2SO_4 a 0,5 M/ CH_3OH a 0,5 M, a 20°C , alimentação de oxigênio de 400 ml min^{-1} para o catodo. Nenhuma membrana foi empregada para separar o anodo do catodo, portanto seria esperado um envenenamento significativo do catodo, que, além da baixa temperatura empregada, seria esperado resultar em um fraco desempenho da célula a combustível. No entanto, uma energia pôde ser retirada das células a combustível utilizando os três anodos, conforme pode ser visto na figura 5.

O dispositivo 1 é insuficientemente ativo para as densidades de corrente de suporte $> 90 \mu\text{A cm}^{-2}$; entretanto, o dispositivo 2 mostra um desempenho significativamente aperfeiçoado, mesmo na ausência de uma polarização negativa

sobre a cobertura de Pt em relação ao Si ("0 V"). O dispositivo 3 mostra um desempenho ainda melhor do que o dispositivo 2 a 0 V, fortemente suportando o postulado acima mencionado de que a atividade maior do dispositivo 3 é devida
5 ao maior comprimento do perímetro. A aplicação de uma polarização negativa de 2,0 V sobre a cobertura de Pt do dispositivo 3 em relação ao Si aumenta o desempenho novamente.

REIVINDICAÇÕES

1. Célula a combustível, **CARACTERIZADA** por ter um anodo que compreende

(a) uma camada de semicondutor, onde a camada tem
5 uma espessura de 1 a 1000 μm ;

(b) uma camada de TiO_2 sobre a camada de semicondutor, onde a camada pode incluir um óxido alcalino-terroso MO até uma quantidade onde a camada for MTiO_3 , e onde a camada tem uma espessura de 5 nm a 1 μm ;

10 (c) uma cobertura de metal exposta.

2. Célula a combustível, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a cobertura de metal exposta compreende a platina.

3. Célula a combustível, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a platina é aplicada
15 sobre uma camada de metal inerte.

4. Célula a combustível, de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o metal inerte é o ouro.

20 5. Célula a combustível, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a camada de metal exposta é uma grade.

6. Célula a combustível, de acordo com a reivindicação 5, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o espaço deixado
25 descoberto pela grade é entre 30% e 75% da área de superfície do TiO_2 .

7. Célula a combustível, de acordo com a reivindicação 5 ou 6, **CARACTERIZADA** pelo fato de que os arames da

grade têm uma espessura de entre 1 e 1000 μm e estão espaçados um do outro por 1 a 1000 μm .

8. Célula a combustível, de acordo com qualquer uma das reivindicações 5 a 7, **CARACTERIZADA** pelo fato de que
5 uma camada de adesão é usada entre a camada de TiO_2 e a grade de metal.

9. Célula a combustível, de acordo com a reivindicação 8, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a camada de adesão é uma camada de Ti de 1 a 10 nm.

10 10. Célula a combustível, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a célula a combustível é uma micro célula a combustível, e pelo que a cobertura de metal exposta é um anodo que forma parte de uma camada de célula a combustível compreendendo
15 eletrodos interdigitados sobre o TiO_2 , onde o catodo é uma platina ou um catalisador tolerante ao metanol isolado da camada de TiO_2 e a célula a combustível adicionalmente compreende meio para fornecer combustível e remover produtos residuais para a camada de célula a combustível.

20 11. Célula a combustível, de acordo com a reivindicação 10, **CARACTERIZADA** pelo fato de que uma membrana condutora de íons está localizada entre os dedos dos eletrodos interdigitados.

25 12. Célula a combustível, de acordo com a reivindicação 10 ou 11, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o anodo e o catodo têm um fator de aspereza de 10 a 100.

13. Célula a combustível, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **CARACTERIZADA** pelo fato

de que a célula a combustível compreende meio para movimentar os buracos positivos a partir da camada de semicondutor até a superfície da camada de TiO_2 .

14. Célula a combustível, de acordo com qualquer
5 uma das reivindicações precedentes, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a camada de semicondutor é o silício ou o carboneto de silício.

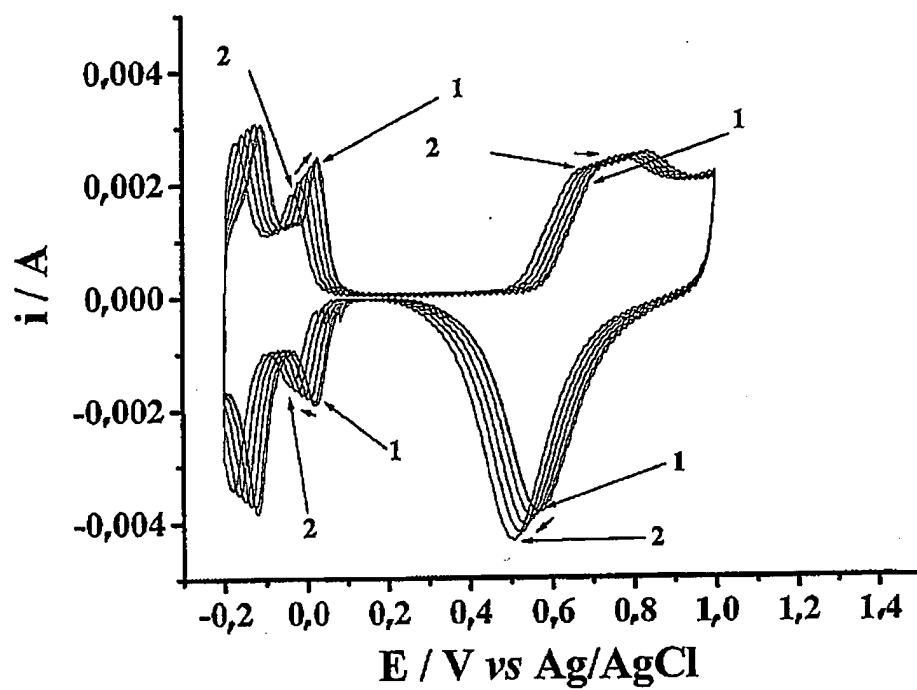


Fig. 3

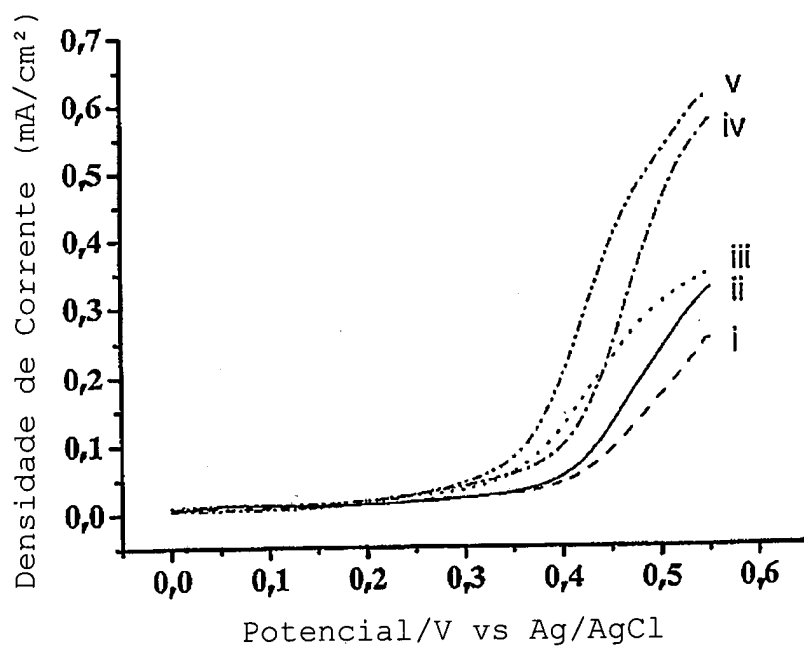


Fig. 4

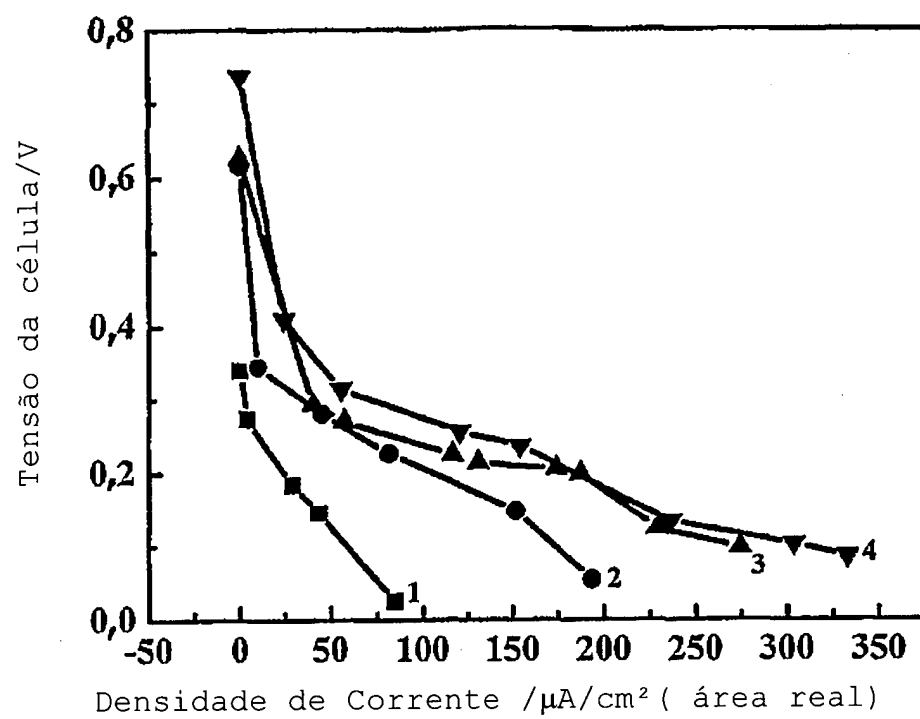


Fig. 5

RESUMO"CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE METANOL"

A presente invenção diz respeito às células a combustível de metal direto e reformado, que contêm um anodo compreendendo camadas de semicondutores. Uma camada de semicondutor, preferivelmente o silício ou o carboneto de silício, é coberta com uma camada de TiO_2 . Uma cobertura de metal exposta, preferivelmente a platina, opcionalmente aplicada sobre uma camada de metal inerte, tal como o ouro, é depositada sobre a camada de TiO_2 , opcionalmente na forma de uma grade. Foi verificado que a espécie de OH ativa gerada na presença e na ausência de irradiação de luz, na superfície de TiO_2 nesse dispositivo, elimina a necessidade que o rutênio esteja presente. Além disso, os estudos mostraram inesperadamente que um campo elétrico aplicado via um eletrodo sobre a superfície do TiO_2 parece não ser requerido para ocorrerem os benefícios. Acredita-se que essa invenção é particularmente aplicável às micro células a combustível.

REIVINDICAÇÕES

1. Célula a combustível, **CARACTERIZADA** por ter:

(i)um catodo, com uma alimentação de oxidante; e

(ii)um anodo, com uma alimentação de combustível,

5 onde o anodo compreende

(a)uma camada de semicondutor, onde a camada tem uma espessura de 1 a 1000 μm ;

(b)uma camada de TiO_2 sobre a camada de semicondutor, onde a camada pode incluir um óxido alcalino-terroso MO até uma quantidade onde a camada for MTiO_3 , e onde a camada tem uma espessura de 5 nm a 1 μm ;

(c)uma cobertura de metal exposta.

2. Célula a combustível, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a cobertura de metal
15 exposta compreende a platina.

3. Célula a combustível, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a platina é aplicada sobre uma camada de metal inerte.

4. Célula a combustível, de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o metal inerte é o
20 ouro.

5. Célula a combustível, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a camada de metal exposta é uma grade.

25 6. Célula a combustível, de acordo com a reivindicação 5, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o espaço deixado descoberto pela grade é entre 30% e 75% da área de superfície do TiO_2 .

7. Célula a combustível, de acordo com a reivindicação 5 ou 6, **CARACTERIZADA** pelo fato de que os arames da grade têm uma espessura de entre 1 e 1000 μm e estão espaçados um do outro por 1 a 1000 μm .

5 8. Célula a combustível, de acordo com qualquer uma das reivindicações 5 a 7, **CARACTERIZADA** pelo fato de que uma camada de adesão é usada entre a camada de TiO_2 e a grade de metal.

10 9. Célula a combustível, de acordo com a reivindicação 8, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a camada de adesão é uma camada de Ti de 1 a 10 nm.

15 10. Célula a combustível, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a célula a combustível é uma micro célula a combustível, e pelo que a cobertura de metal exposta é um anodo que forma parte de uma camada de célula a combustível compreendendo eletrodos interdigitados sobre o TiO_2 , onde o catodo é uma platina ou um catalisador tolerante ao metanol isolado da camada de TiO_2 e a célula a combustível adicionalmente com-
20 preende meio para fornecer combustível e remover produtos residuais para a camada de célula a combustível.

25 11. Célula a combustível, de acordo com a reivindicação 10, **CARACTERIZADA** pelo fato de que uma membrana condutora de íons está localizada entre os dedos dos eletrodos interdigitados.

12. Célula a combustível, de acordo com a reivindicação 10 ou 11, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o anodo e o catodo têm um fator de aspereza de 10 a 100.

13. Célula a combustível, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a célula a combustível compreende meio para movimentar os buracos positivos a partir da camada de semicondutor até a superfície da camada de TiO_2 .

14. Célula a combustível, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a camada de semicondutor é o silício ou o carboneto de silício.