



CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E PROPRIEDADES MATERIAIS DE COMPONENTES DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA POLIMÉRICA TROCADORA DE PRÓTONS¹

*José Geraldo de Melo Furtado²
Taisa Eva Fuziger Gutierrez³
Juliana Mesquita de Andrade³
Rodrigo Dias⁵
Roberta Martins de Santana⁶
Glauccio Rigueira³*

Resumo

Este trabalho tem por objetivo relacionar o desempenho de células a combustível de membrana polimérica trocadora de prótons (PEMFC) com as propriedades físico-químicas de seus principais componentes: a espessura do eletrólito, o grau de homogeneidade da deposição dos eletrocatalisadores, a textura e características elétricas das camadas de difusão dos gases. Foi possível estimar a contribuição da espessura do eletrólito para a resistência ôhmica e a perda de potência dos sistemas estudados, bem como caracterizar as relações entre o grau de porosidade das camadas de difusão e o potencial eletroquímico alcançado em condições estacionárias.

Palavras-chave: Células a combustível; Eletroquímica; Membrana polimérica.

ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION AND MATERIALS PROPERTIES OF COMPONENTS OF PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELLS

Abstract

This work aims to relate the performance of proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) with the physico-chemical properties of its main components: the electrolyte thickness, the homogeneity degree of the electrocatalysts deposition, the texture and electric characteristics of gas diffusion layers. It was possible to estimate the contribution of the electrolyte thickness to the ohmic resistance and power loss of the systems studied, as well as characterizes the relationship between the porosity of the diffusion layers and the electrochemical potential achieved in steady state.

Key words: Fuel cells; Electrochemistry; Polymer membrane.

¹ *Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.*

² *D.Sc., Pesquisador, Centro de Pesquisas de Energia Elétrica – CEPEL, furtado@cepel.br*

³ *M.Sc., Pesquisador, Centro de Pesquisas de Energia Elétrica – CEPEL*

⁴ *Graduando, Técnico, Centro de Pesquisas de Energia Elétrica – CEPEL*

⁵ *Graduada, Técnica, Centro de Pesquisas de Energia Elétrica – CEPEL*

1 INTRODUÇÃO

Células a combustível (CaC) são dispositivos geradores de energia que fazem uso de reações eletroquímicas para a geração de potência elétrica. Uma definição rigorosa de CaC pode ser dada como se segue: Uma célula a combustível é um dispositivo eletroquímico - que consiste, essencialmente, de dois eletrodos (anodo e catodo) separados por um eletrólito - em que um “combustível” e um agente oxidante reagem (intermediados pelo processo de condução iônica no eletrólito), convertendo diretamente a energia eletroquímica da reação em energia elétrica e térmica. O combustível, alimentado ao anodo, é oxidado, e o agente oxidante (comumente ar ou oxigênio puro), alimentado ao catodo, é reduzido. Os elétrons liberados na reação anódica passam por um circuito externo, constituindo um fluxo de elétrons (ou seja, uma corrente elétrica); os íons produzidos no anodo são conduzidos, através do eletrólito, para o catodo, onde ocorre a redução catódica com a conseqüente formação de água (ou no sentido oposto, dependendo do tipo de célula a combustível). A palavra “combustível” é considerada entre aspas (por falta de um nome mais apropriado e tendo-se em vista a comparação com os clássicos processos termoquímicos de geração de energia), pois, verdadeiramente, nenhum processo de combustão está envolvido; tratando-se, portanto, do insumo energético que será eletroquimicamente oxidado.

As CaCs mais desenvolvidas atualmente empregam, principalmente, hidrogênio (H_2) como combustível e, segundo a classificação usualmente adotada (em função do eletrólito), podem ser de diferentes tipos: As AFC (*alkaline fuel cell*), as PAFC (*phosphoric acid fuel cell*), as MCFC (*molten carbonate fuel cell*), as SOFC (*solid oxide fuel cell*) e as PEMFC (*proton exchange membrane fuel cell*), sendo esta última citada – em português, célula a combustível de membrana polimérica trocadora de prótons – o objeto de estudo do presente trabalho. Este tipo de CaC é o que tem apresentado maior desenvolvimento tecnológico na última década e, atualmente, é encontrado em aplicações comerciais em nichos específicos de mercado.⁽¹⁻³⁾ A Figura 1 mostra um esquema simplificado de uma PEMFC e a Figura 2 mostra diversos exemplos de unidades e sistemas PEMFC.

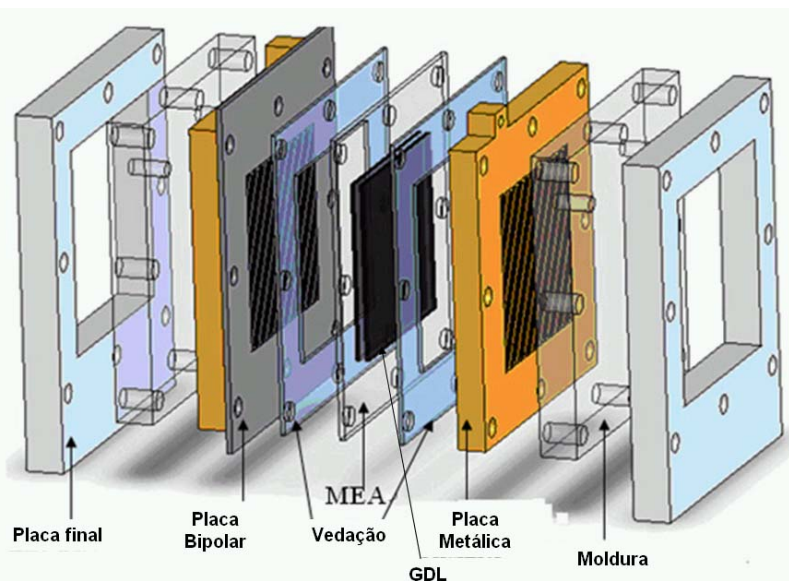


Figura 1. Esquema simplificado de uma PEMFC mostrando seus componentes básicos.⁽¹⁾



Figura 2. Exemplos de células a combustível de membrana polimérica trocadora de prótons (PEMFC).⁽¹⁾

Conforme o acrônimo, o eletrólito da PEMFC é uma membrana polimérica, usualmente o polímero Nafion[®] (Dupont), sobre o qual são depositados os eletrocatalisadores à base de platina (nos sítios das superfícies dos quais ocorrem as reações eletroquímicas que dão origem ao comportamento do dispositivo). Este conjunto formado pelo eletrólito e os eletrocatalisadores depositados (junto com uma emulsão de carbono puro) é chamado de MEA (do inglês *membrane electrode assembly*) ou conjunto eletrodos-eletrólito, uma vez que em cada lado da membrana é formado um eletrodo.⁽⁴⁾ Por sua vez, o MEA é disposto entre duas camadas difusoras de gases (*gas diffusion layer*, GDL) que têm a função de equalizar o fluxo dos gases sobre os eletrocatalisadores (cf. Figura 1). Este conjunto é disposto entre placas bipolares e sistemas de vedação constituindo assim uma célula a combustível unitária. Para aplicações práticas, diversas CaC unitárias são conectadas em série formando um empilhamento (Figura 2).^(4,5)

São diversos os parâmetros, características e propriedades dos materiais envolvidos e dos dispositivos confeccionados a partir desses materiais, que influenciarão o comportamento eletroquímico e energético das CaC. Neste trabalho tem-se por objetivo relacionar o desempenho de células a combustível de membrana polimérica trocadora de prótons (PEMFC) com as propriedades físico-químicas de seus principais componentes: a espessura do eletrólito, o grau de homogeneidade da deposição dos eletrocatalisadores, a textura, porosidade e características elétricas das camadas de difusão dos gases.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização dos experimentos foi utilizada uma PEMFC de bancada fornecida pela empresa Electrocell, conforme ilustrado na Figura 3. O conjunto eletrodos-eletrólito - MEA - foi disposto entre folhas (camadas difusoras de gases) de papel carbono com 25cm² de área (a mesma área efetiva da CaC) e o catalisador consistia em platina dispersa sobre carbono nas concentrações de 0,4 mg/cm² no lado referente ao anodo e 0,6 mg/cm² no lado referente ao catodo (valores típicos

da literatura e prática industrial). Por sua vez, o MEA foi disposto entre placas bipolares de grafita e placas metálicas fechavam o conjunto sobre uma base isolante (Figura 3).

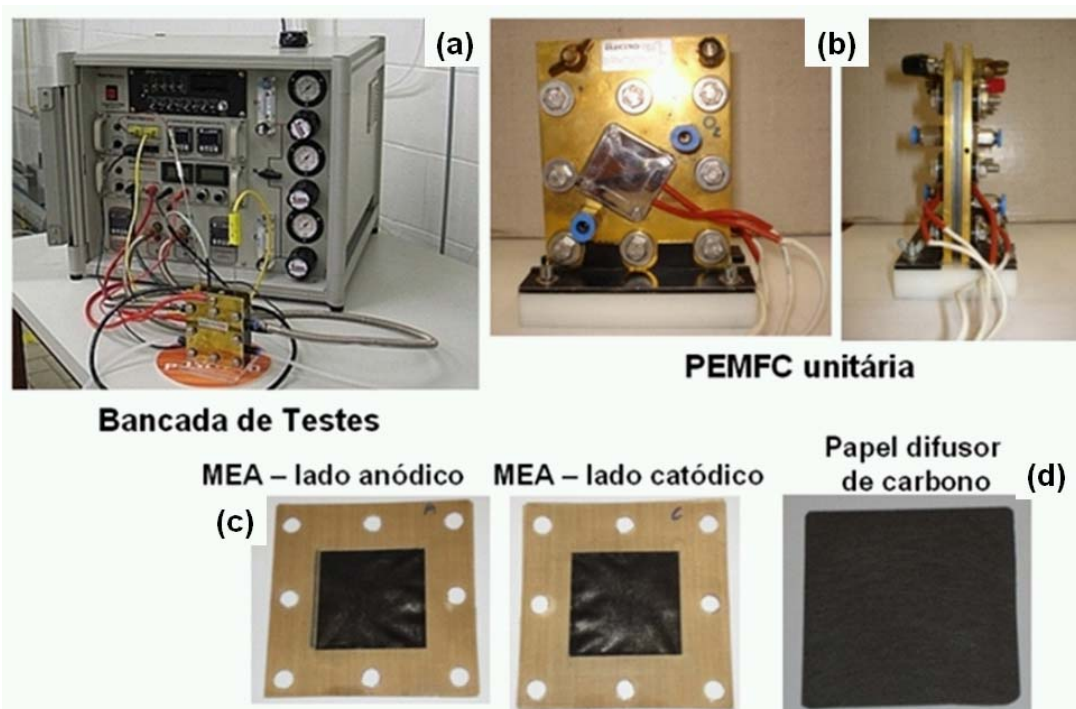


Figura 3. Sistema de bancada de testes e ensaios de CaC de baixa potência do Laboratório de Células a Combustível do CEPEL, célula a combustível (PEMFC) unitária e seus componentes principais (CEE e papel difusor de carbono) utilizados no presente trabalho.

A coleta de dados foi realizada variando-se a corrente solicitada à CaC (mediante a variação da carga resistiva imposta à CaC) e observando-se a variação de potencial eletroquímico resultante. A pressão dos reagentes foi mantida em 0,5 bar e as temperaturas de umidificação dos gases hidrogênio e oxigênio foram mantidas constantes e iguais a 75°C no anodo e 83°C no catodo. Com o objetivo de avaliar a influência da temperatura na membrana sobre o comportamento eletroquímico da PEMFC, as vazões de reagentes utilizadas foram 39,7 l/h de H₂ e 59,7 l/h de O₂ e as medições foram realizadas nas temperaturas de 30, 40, 50, 60, e 70°C, com um intervalo de corrente elétrica de 0,5A, sob condições estáveis. Em todos os casos os dados foram obtidos sob condições estáveis de operação (trinta segundos em potencial fixo). Nos demais experimentos para obtenção das curvas de potencial versus corrente elétrica as mesmas condições de umidificação, pressões e vazões forma empregadas e a temperatura do sistema foi mantida em 60°C. As análises microestruturais foram efetuadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV, Jeol JSM-64602 LV).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 4 apresenta as curvas de potencial (tensão) versus corrente elétrica (Figura 4(a)) e de potência versus corrente elétrica (Figura 4(b)), em função da temperatura do eletrólito (membrana), características da PEMFC estudada. Verifica-se, visualmente, o estabelecimento de duas regiões típicas: (i) A região até aproximadamente 2,5A, onde predominam as perdas associadas à polarização por

ativação, as quais estão relacionadas aos processos cinéticos que ocorrem nos eletrocatalisadores, intrinsecamente ligadas aos mecanismos das reações heterogêneas que têm lugar em PEMFCs - os estudos relacionados à obtenção de novos sistemas eletrocatalisadores ou a otimização dos existentes têm por objetivo a redução das perdas associadas à polarização por ativação, bem como a redução de custos destes catalisadores. (ii) A região intermediária de corrente elétrica, aproximadamente entre 2,5 e 17,5A, onde a queda de potencial deve-se principalmente à resistência ôhmica, a qual está relacionada às resistências ao fluxo de íons no eletrólito e ao fluxo de elétrons através dos eletrodos, além das resistências de contato, as quais são proporcionais à densidade de corrente produzida, no sentido da lei de Ohm - a redução deste tipo de perda se beneficiará do desenvolvimento de novos eletrólitos e do aperfeiçoamento do projeto das células unitárias, em especial da diminuição da separação entre os eletrodos. No caso das PEMFCs as condições de umidificação da membrana (ionômero perfluorado) têm um papel preponderante, uma vez que estas determinam a condutividade iônica da mesma.⁽⁶⁾

A região típica de predomínio da polarização por concentração, no presente caso, começa a ser notada, mas ainda de forma incipiente, para correntes acima de aproximadamente 18,0 A. Neste estudo, este fenômeno não foi inteiramente observado devido ao fato de que na execução dos experimentos evitou-se atuar com a CaC em correntes acima de 23,5 A, de forma a se evitar que se operasse em potenciais muito baixos, situação esta que poderia danificar irreversivelmente a célula a combustível unitária. A polarização por concentração (difusional), que tem sua origem no estabelecimento de um gradiente de concentração do reagente que é consumido no eletrodo através da reação eletroquímica, envolve principalmente a difusão dos reagentes e produtos através dos eletrodos porosos a partir dos sítios reacionais. Embora a polarização por concentração ocorra em toda a faixa de corrente, ela é mais significativa na região de altas densidades de corrente, onde cresce a dificuldade em prover suficiente quantidade de reagente aos sítios reacionais.⁽⁴⁾

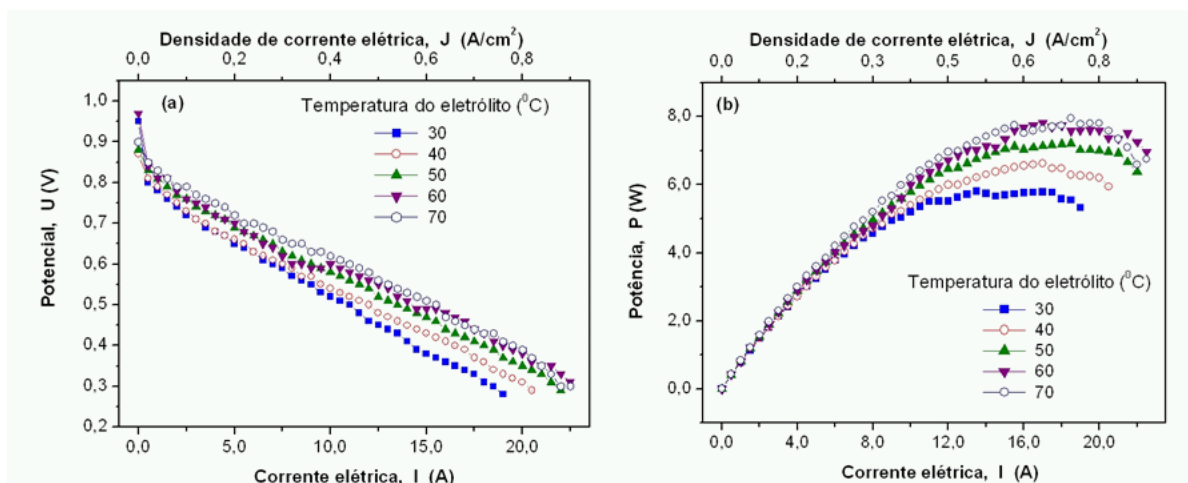


Figura 4. Resultados de ensaios eletroquímicos acerca do desempenho da PEMFC unitária: (a) curvas de corrente elétrica (I) versus potencial (U); (b) curvas de corrente elétrica (I) versus potência elétrica (P).

Na Figura 4(a) verifica-se que para uma dada corrente, o potencial aumenta com o incremento da temperatura; embora a curva obtida a 60°C apresente um comportamento ligeiramente diferente e anômalo, mas, ainda assim, intermediário



àquele característico das curvas obtidas a 50°C e 70°C. Para correntes típicas das faixas de polarização consideradas, o comportamento do potencial em relação à temperatura é diferente. Por exemplo, para uma corrente igual a 1,0A na faixa de polarização por ativação, a diferença de potencial entre as curvas a 30 e 70°C é da ordem de 10%, sendo praticamente constante ao longo de toda a faixa considerada. Para uma corrente igual a 9,0 A na região de predomínio da polarização ôhmica, a discrepância de potencial entre as curvas nas temperaturas acima consideradas é de cerca de 20%, tendendo a aumentar conforme o aumento da corrente elétrica solicitada. Verifica-se o impacto desse aumento sobre a potência elétrica da CaC estudada na Figura 4(b), principalmente a partir de 12,0 A de corrente. Já a diferença de potencial, na situação semelhante (uma vez que não existem dados em altas correntes a 30°C, considerou-se, então, os dados a 40°C) considerada, para uma corrente igual a 20,0 A na região de transição entre o predomínio da polarização ôhmica e da polarização por concentração é da ordem de 30%. Adicionalmente, nota-se que, para a região de predomínio da polarização por ativação, a relação entre potência e corrente é essencialmente linear, ao passo que nas demais regiões este comportamento não se verifica.

Também se verifica que em determinadas faixas de corrente ocorre maior superposição e, em alguns casos inversão, entre as curvas de potencial e de potência em função da corrente solicitada, para os dados obtidos a 60°C e 70°C. Tal fenômeno pode ser interpretado como indicativo de que a 70°C as características do eletrólito (membrana Nafion) são ligeiramente inferiores àquelas a 60°C e que a operação prolongada na condição da primeira temperatura provavelmente provocaria uma redução mais acentuada da eficiência da PEMFC estudada em função da degradação do eletrólito. Esta observação pode ser ainda corroborada pelo fato de que este comportamento é mais significativo em altas densidades de corrente, sob as quais as solicitações eletrotérmicas sobre o eletrólito são mais intensas. Por outro lado, nas temperaturas iguais a 30 (principalmente) e 40°C, fica evidenciado que a CaC está operando em condições térmicas incipientes, uma vez que os resultados em termos de potencial são significativamente inferiores àqueles obtidos nas demais temperaturas.

Em baixas densidades de corrente a polarização por ativação causa uma queda mais acentuada do potencial da CaC. Este efeito pode ser percebido em todas as curvas. A maior queda de potencial devido à polarização por ativação ocorreu na curva referente à temperatura de 30°C onde o potencial diminuiu de 0,15V inicialmente. Em temperaturas maiores, a queda foi de cerca de 0,05V, excetuando-se a de 60°C que caiu 0,13V. Isso pode sugerir uma relação entre o efeito de polarização por ativação e a temperatura da membrana.

Em complemento, a Figura 5 apresenta os resultados obtidos para o comportamento eletroquímico da PEMFC estudada, para duas temperaturas do eletrólito consideradas, na região de baixas correntes, típica do predomínio da polarização por ativação. Na Figura 5(a) têm-se duas curvas de potencial (a partir de cerca de 720 mV a 4,5A) em função do tempo para duas temperaturas de operação (60 e 80°C) e a curva temporal da diferença de potencial entre as duas curvas de potencial consideradas. Esta diferença de potencial é praticamente nula no início do experimento (em função de se está operando em baixas correntes), mas atinge valores da ordem de 90 mV no terço final do intervalo de tempo considerado. Complementando esta análise verifica-se pelos resultados mostrados na Figura 5(b) que a taxa de variação desta diferença de potencial é bastante elevada no início do

processo e permanece num patamar da ordem de 2,3-2,5 μV por minuto para tempos superiores a 330 horas de operação.

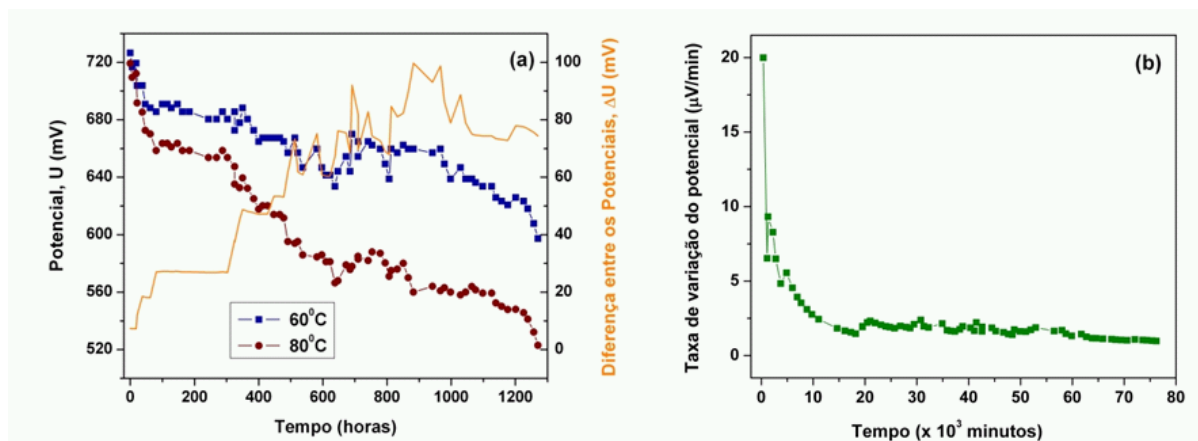


Figura 5. Comportamento eletroquímico degradativo: (a) Curvas de potencial em função do tempo para duas temperaturas de operação e curva temporal da diferença de potencial entre as duas curvas de potencial consideradas; (b) Taxa de variação da diferença de potencial eletroquímico entre as curvas consideradas em (a) em função do tempo do ensaio.

O comportamento elétrico macroscópico observado nas Figuras 4 e 5 é fortemente dependente das características do MEA, particularmente da espessura do eletrólito e da homogeneidade da dispersão dos eletrocatalisadores.^(4,7) Outro aspecto importante é a porosidade total e sua distribuição no GDL, pois isto condiciona os fluxos de gases que chegam à superfície do eletrólito.⁽⁸⁾

Nesse sentido, a Figura 6 apresenta os resultados acerca da influência da espessura da membrana e da homogeneidade da dispersão dos eletrocatalisadores sobre o comportamento eletroquímico da PEMFC analisada. Na Figura 6(a) nota-se claramente que a redução da espessura do eletrólito proporciona o incremento do potencial para uma dada corrente elétrica, pois isto implica reduzir as perdas ôhmicas associadas ao fluxo dos íons na membrana. Por exemplo, para os eletrólitos de espessuras iguais a 200 μm e 130 μm os valores de potencial chegam a diferir em cerca de 12% o que corresponderá a uma igual perda de potência. Já na Figura 6(b) vê-se que efeito associado à homogeneidade da dispersão de catalisadores é também bastante significativo ao longo de toda a faixa de corrente considerada, chegando a cerca de 18% entre 2 e 4 A.

Com efeito, as características microestruturais do eletrólito e de sua superfície (deposição dos eletrocatalisadores) podem ser evidenciadas pela análise das fotomicrografias apresentadas nas Figuras 7 e 8. Em ambas as figuras nota-se a presença de poros, descontinuidades ou trincas (Figura 8(a)) e dispersão heterogênea dos catalisadores (Figuras 7 e 8(b)). Na Figura 8(b) vê-se a presença de poros e a formação de *clusters* resultantes da agregação de partículas de catalisadores, ao passo que algumas áreas da membrana parecem não ter eletrocatalisadores depositados (região marcada com o retângulo).

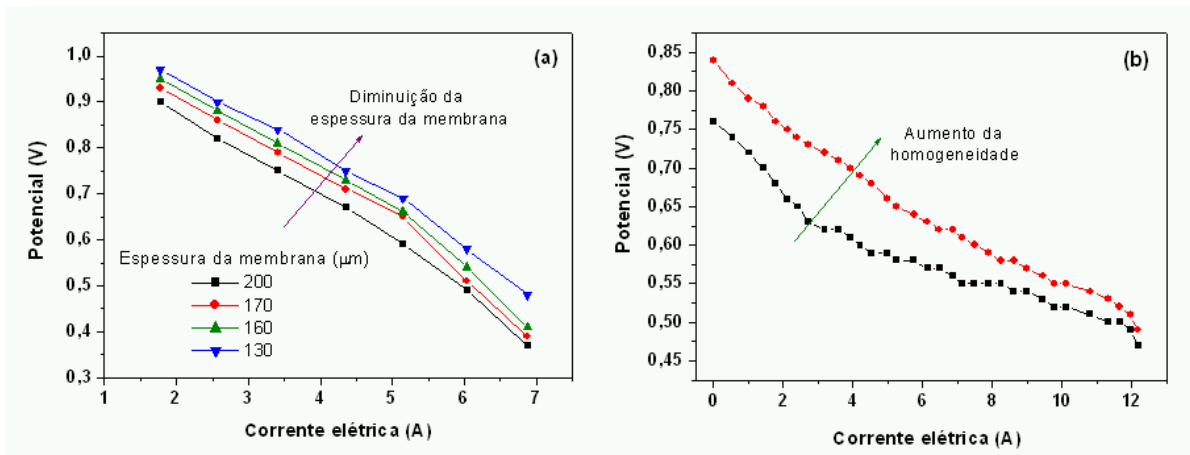


Figura 6. Ensaio eletroquímico acerca do desempenho da PEMFC unitária: (a) efeito da espessura do eletrólito; (b) efeito da homogeneidade da dispersão de catalisadores.

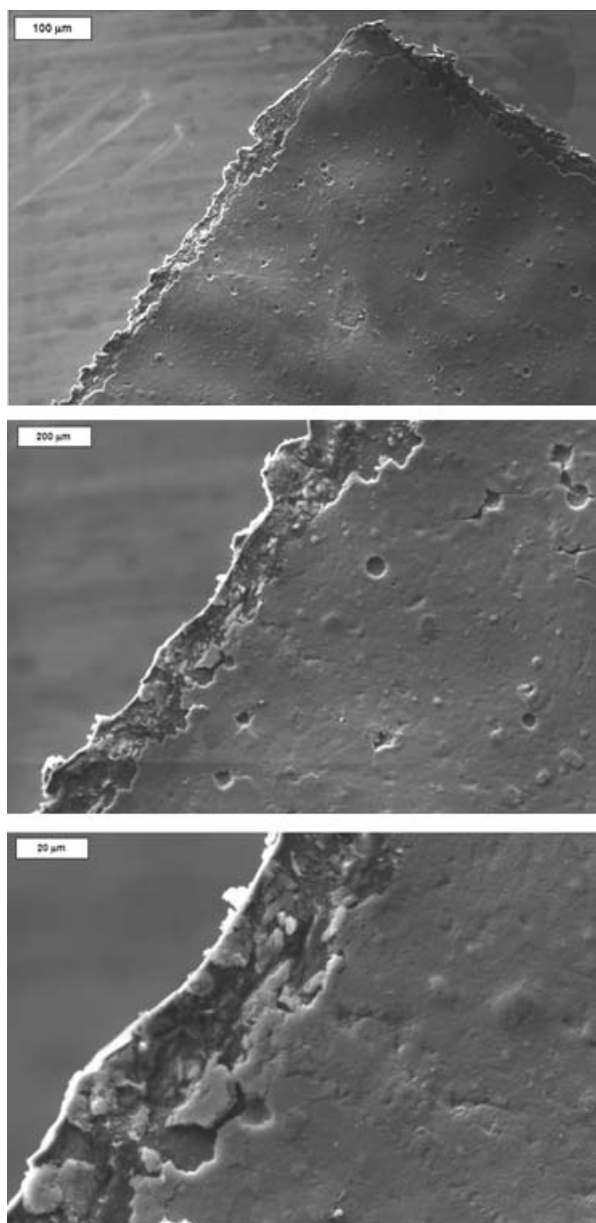


Figura 7. Fotomicrografias (MEV) de regiões do MEA – membrana com os eletrocatalisadores depositados.

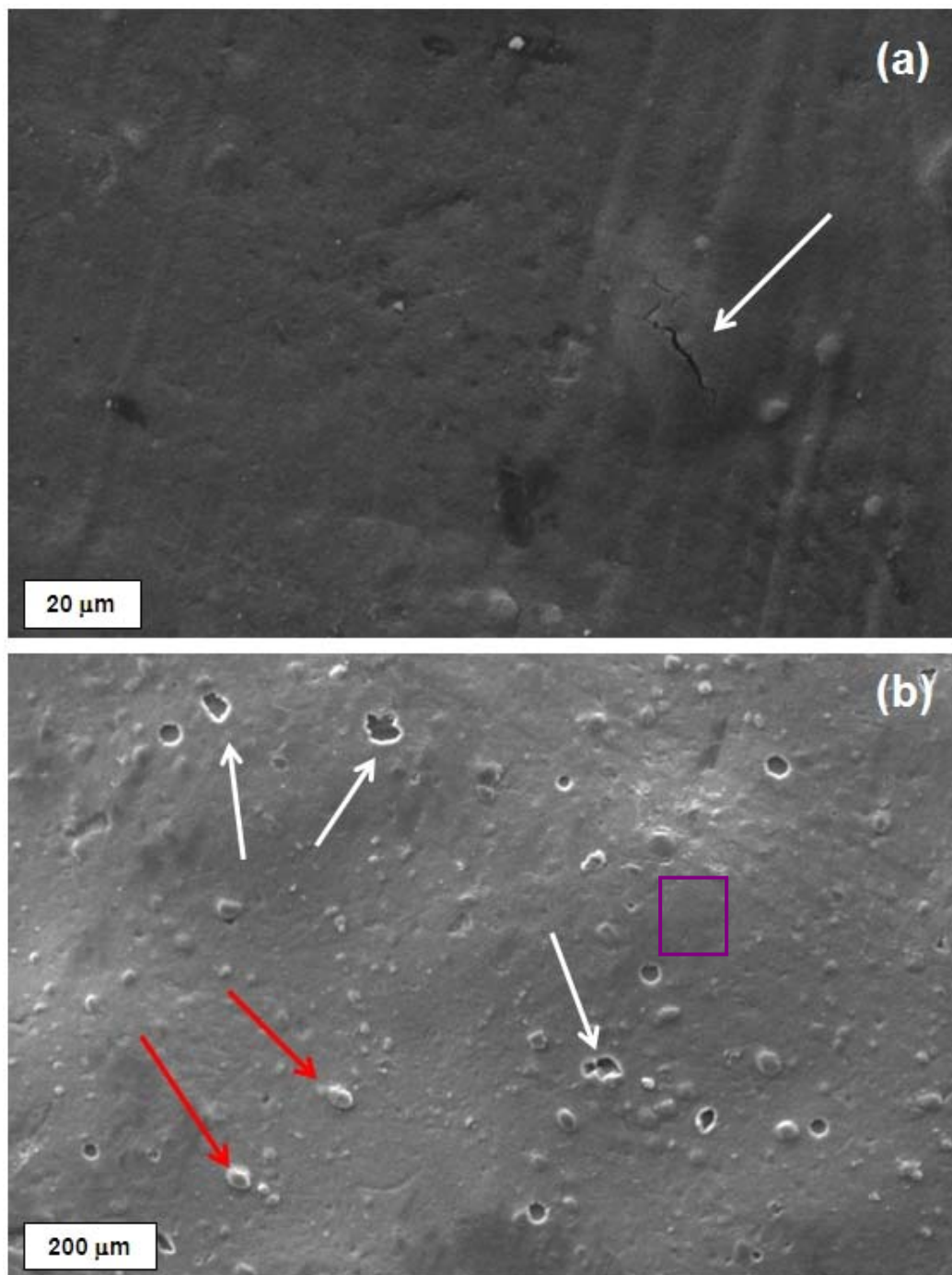


Figura 8. Fotomicrografias (MEV) de regiões do MEA mostrando a presença de descontinuidades, agregados de eletrocatalisadores e heterogeneidade superficial.

No que diz respeito à camada de difusão dos gases (GDL), suas características microestruturais também se refletem sobre o comportamento eletroquímico da PEMFC. A Figura 9 mostra fotomicrografias que evidenciam a natureza essencialmente porosa da GDL que é formada por fibras de carbono. Na Figura 10 vê-se que este efeito da porosidade do GDL é menos significativo do que aqueles associados às características do eletrólito, mas, ainda assim, representam perdas de potencial que, para o sistema analisado, se mostram mais significativas na região de alta corrente, aonde a diferença de potencial para o uso de GDL com 80 e 75% de porosidade chegou a 4%.

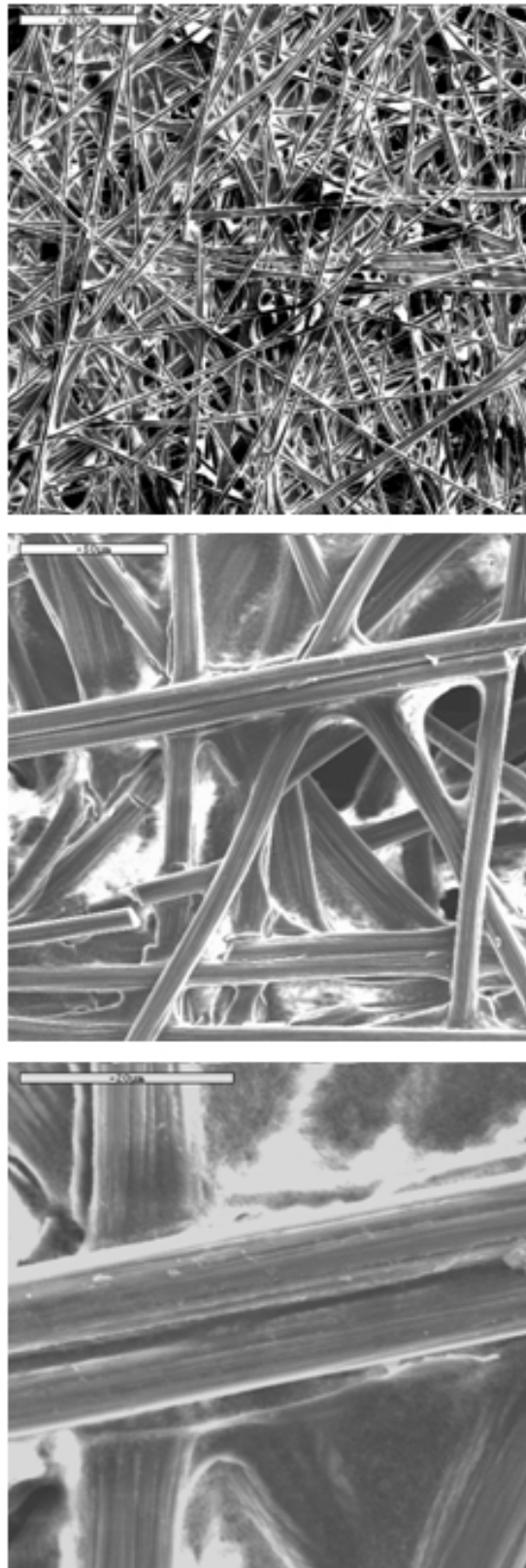


Figura 9. Fotomicrografias (MEV) características de camadas de difusão gasosa de PEMFC.

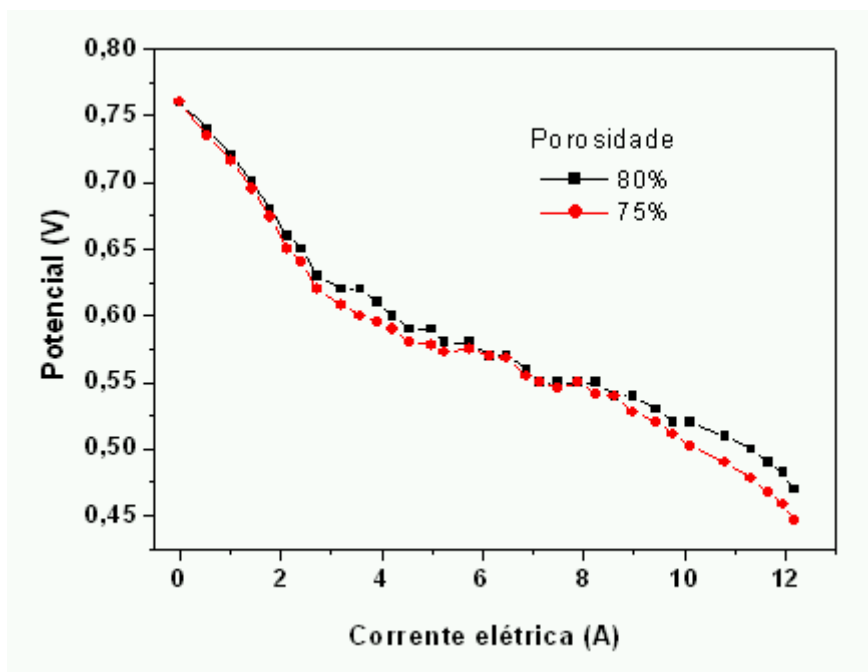


Figura 10. Comportamento elétrico: Influência da porosidade da camada de difusão gasosa sobre o potencial eletroquímico da PEMFC.

De fato, é razoável esperar que esta diferença de potencial seja mais significativa na região de altas correntes, onde as perdas por concentração são maiores, pois o comportamento nesta região é controlado por efeitos difusivos (transporte de massa) onde o parâmetro porosidade de uma camada que se interpõe ao fluxo gasoso é mais importante, limitando o acesso dos reagentes aos sítios eletrocatalíticos.^(9,10)

4 CONCLUSÃO

O comportamento eletroquímico da PEMFC estudada mostrou-se menos estável na temperatura de 70^oC. Por outro lado, a 30^oC o desempenho da célula a combustível mostra-se consideravelmente menor que nas demais temperaturas. Dessa forma, a temperatura ótima de funcionamento deve estar próxima a 60^oC. Em determinadas faixas de corrente elétrica ocorre maior superposição e, em alguns casos inversão, entre as curvas de potencial eletroquímico e de potência elétrica em função da corrente elétrica solicitada, para os dados obtidos a 60^oC e 70^oC, indicando, possivelmente, que a 70^oC as características do eletrólito são ligeiramente inferiores às aquelas a 60^oC, denotando alguma degradação do eletrólito. Para o sistema estudado, verificou-se que a taxa de variação da diferença de potencial em função da temperatura é bastante elevada no início do processo de operação e tende a se estabilizar num patamar da ordem de 2,3-2,5 μ V por minuto para tempos superiores a 330 horas de operação. Também foi verificado que a homogeneidade da distribuição dos eletrocatalisadores e a espessura do eletrólito influenciam fortemente a perda de potencial da PEMFC, bem como, mas em menor escala, a porosidade da camada de difusão gasosa.

REFERÊNCIAS

- 1 SERRA, E. T., FURTADO, J. G. M., SOARES, G. F. W., CODECEIRA NETO, A. **Células a Combustível: Uma Alternativa para Geração de Energia e sua**



- Inserção no Mercado Brasileiro.** 1^a ed. Rio de Janeiro: CRESESB/CEPEL, 2005.
- 2 Benz, U., Busche, D., Lutterbeck, D. APPLICATIONS - STATIONARY | Uninterruptible and Back-up Power: Fuel Cells. **Encyclopedia of Electrochemical Power Sources**, p. 135-145, 2009.
 - 3 Qi, Z. FUEL CELLS - PROTON-EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELLS | Systems. Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Pages 890-900, 2009.
 - 4 BARBIR, F. **PEM Fuel Cells: Theory and Practice**. Elsevier Academic Press, 2005.
 - 5 LARMINIE, J., DICKS, A. **Fuel Cell Systems Explained**, John Wiley & Sons, UK, 2003.
 - 6 MANN, R. F., AMPHLETT, J. C. Development and application of generalized steady-state electrochemical model for a PEM fuel cell. **Journal of Power Sources**, v.86, p. 173-180, 2000.
 - 7 Hongsirikarn, K., Mo, X., Liu, Z., Goodwin Jr, J. G. Prediction of the effective conductivity of Nafion in the catalyst layer of a proton exchange membrane fuel cell. **Journal of Power Sources**, v.195, n.17, p. 5493-5500, 2010.
 - 8 Akyalçın, L., Kaytakoğlu, S. Optimization of structural combinations on the performance of a PEMFC's MEA. *Journal of Power Sources*, v.180, n.2, p. 767-772, 2008.
 - 9 Chun, J. H., Park, K. T., Jo, D. H., Kim, S. G., Kim, S. H. Numerical modeling and experimental study of the influence of GDL properties on performance in a PEMFC. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.36, n.2, p.1837-1845, 2011.
 - 10 Zhou, P., Wu, C. W. Numerical study on the compression effect of gas diffusion layer on PEMFC performance. **Journal of Power Sources**, v.170, n.1, p. 93-100, 2007.