

# INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO E DA UMIDIFICAÇÃO DOS GASES REAGENTES NO DESEMPENHO DA CÉLULA A COMBUSTÍVEL A MEMBRANA TROCADORA DE PRÓTONS – PEM<sup>1</sup>

Carolina Navarro Ferreira<sup>2</sup>  
Martha Lucia Mora Bejarano<sup>3</sup>  
Alfredo Alvim de Castro<sup>4</sup>  
Francisco Ambrózio Filho<sup>5</sup>  
Marcelo Linardi<sup>3</sup>

## Resumo

Visando melhorar o desempenho de uma célula a combustível unitária de membrana trocadora de prótons (PEM) de 5 cm<sup>2</sup> de área ativa, neste trabalho foi estudada a influência das temperaturas de operação da célula e de umidificação dos gases reagentes no desempenho de uma célula tipo PEM, utilizando eletrocatalisadores nanodispersos de Pt (20% Pt/C, E-TEK). A carga de Pt no eletrodo foi de 0,4 mg Pt. cm<sup>-2</sup>. A membrana polimérica Nafion® 115 (DuPont) foi utilizada como eletrólito em todos os testes. O melhor desempenho da célula obteve-se para um valor de temperatura da célula de 85°C com um valor de densidade de corrente de 720 mA cm<sup>-2</sup> e uma densidade de potencia de 0,43 W cm<sup>-2</sup>, para um potencial de 0,6 V. A otimização da relação entre as temperaturas de umidificação dos gases reagentes e a temperatura da célula deu como resultado um aumento do valor da corrente limite, indicando uma melhoria no gerenciamento da água na célula, que favorece o transporte dos prótons através do eletrólito e diminui a resistência ao transporte dos gases.

**Palavras-chave:** Célula a combustível; PEM; Temperatura; Umidificação dos gases.

## INFLUENCE OF THE CELL TEMPERATURE AND GAS REACTANTS HUMIDIFICATION IN THE PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELL (PEMFC) PERFORMANCE

### Abstract

In order to improve the performance of the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC), in this work, the influence of the cell temperature and gas reactants humidification in the fuel cell performance was studied. The experiments were carried out in a 5 cm<sup>2</sup> single PEM fuel cell with platinum loadings of 0.4 mg Pt cm<sup>-2</sup> on the anode and cathode. Nafion® 115 (DuPont<sup>TM</sup>) was used as the electrolyte for all the experiments. The performance of the single cell was measured by polarization curves. The best performance was obtained with a cell temperature of 85°C, a current density of 720 mA cm<sup>-2</sup> and a power density of 0,43 W.cm<sup>-2</sup>, for a potential of 0,6 V. An increase in current density and limiting current with increasing temperature was observed, indicating a water management improvement in the cell. This is associated with a decrease in flooding of the catalyst layer by liquid water.

**Key words:** PEMFC; Cell temperature; Gas reactants humidification.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil

<sup>2</sup> Estudante de Engenharia de Materiais /Centro Universitário da FEI.

<sup>3</sup> Dr. em Engenharia Química/Centro de Célula a Combustível e Hidrogênio /IPEN/CNEN-SP.

<sup>4</sup> MSc. em Tecnologia Nuclear/Centro de Energia Nuclear /IPEN/CNEN-SP.

<sup>5</sup> Dr. em Engenharia Metalúrgica e de Materiais /Centro Universitário da FEI e IPEN/CNEN-SP.

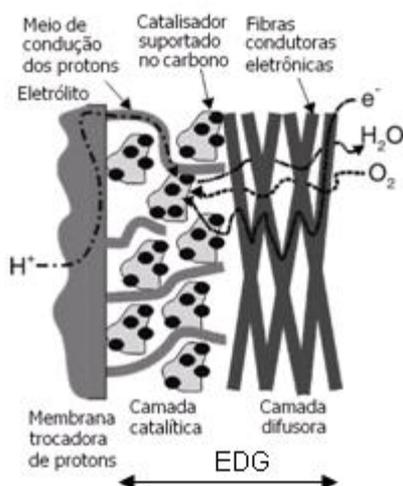
## 1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda de energia elétrica e o alto índice de poluição provocado pelo uso de combustíveis fósseis, dá à tecnologia de célula a combustível um papel importante em futuros cenários de gerenciamento e produção de energia sustentável, pela sua elevada eficiência na conversão de energia química em elétrica, de forma limpa e silenciosa.<sup>(1)</sup> Este dispositivo consiste em um ânodo onde um combustível é oxidado, e um cátodo onde oxigênio puro ou do ar ambiente é reduzido e produz água como subproduto. A circulação de elétrons pelo circuito externo da célula assim formada produz o trabalho elétrico.

As células a combustível são classificadas segundo o tipo de eletrólito utilizado e conseqüentemente, a temperatura de operação. Nas últimas décadas vêm sendo pesquisados vários tipos de célula.<sup>(2)</sup> Dentre eles a célula a membrana trocadora de prótons (PEM) tem se mostrado a mais promissora, do ponto de vista tecnológico, para a geração de potência elétrica em aplicações industriais, em pequenas unidades estacionárias e veiculares, associando simultaneamente rendimento, economicidade e produção limpa de energia, elevada densidade de potência (~1 kW/ kg),<sup>(3)</sup> tamanho reduzido, partida mais rápida e baixas temperaturas de operação (até 90°C).

A PEM está constituída por um eletrólito, uma membrana trocadora de prótons, de ácido perfluorosulfônico (PFSA), geralmente baseada no Nafion® da DuPont<sup>TM(4)</sup> e dois eletrodos de difusão gasosa (EDG), formados por uma camada difusora e uma camada catalítica. A camada catalítica é constituída de um nanocatalisador (de platina (Pt) ou platina ligada a metais menos nobres) suportado em carbono e um polímero condutor protônico (solução de Nafion® 5%, da DuPont) adicionado durante o processo de preparação da tinta catalítica. Já a camada difusora é constituída por um tecido de carbono tratado com uma mistura de Politetrafluoretileno (PTFE) e carbono finamente dividido. Na Figura 1 é apresentado um desenho esquemático de um eletrodo de difusão gasosa.

Fonte: Adaptado de Litster e McLean (2004).<sup>(5)</sup>



**Figura 1.** Desenho esquemático de um eletrodo de difusão gasosa.

Para a faixa da temperatura de operação da PEM, utilizando Nafion da DuPont como eletrólito, o melhor eletrocatalisador para os processos de oxidação do hidrogênio e de redução do oxigênio, com altos níveis de pureza, é a Pt suportada em carbono,

com partículas que estão numa faixa de distribuição de tamanho nanométrica, dispersas, geralmente, em partículas de carvão ativo de diâmetros entre 30 nm e 100 nm.<sup>(6)</sup>

O Nafion® apresenta propriedades desejáveis para operar uma célula a combustível, como boa estabilidade química, alta resistência mecânica e alta condutividade iônica quando bem hidratada. Porém, apresenta baixa condutividade iônica a temperaturas acima de 90°C, devido à desidratação da membrana, limitando as condições de operação da célula e conseqüentemente reduzindo o seu desempenho. Isto torna o gerenciamento da água, um parâmetro crítico para o bom funcionamento da célula, de forma a diminuir a resistência ao transporte dos gases através do eletrodo sem prejudicar a condutividade iônica da membrana. Este parâmetro pode ser controlado pela temperatura da célula e a umidade relativa dos gases reagentes, entre outros fatores.

Neste contexto, este trabalho visa estudar a influência das temperaturas de operação da célula e de umidificação dos gases reagentes no desempenho de uma célula tipo PEM, utilizando eletrocatalisadores nanodispersos de Pt (20% Pt/C, E-TEK) e membrana Nafion® 115 como eletrólito. Para avaliar o desempenho da célula foram construídas curvas de polarização em estado estacionário para as condições de temperatura da célula e umidificação estudadas.

## **2 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1 Preparação dos Conjuntos Membrana-Eletrodos**

Para construir os conjuntos membrana-eletrodos, a tinta catalítica, contendo o nanocatalisador (Pt 20% suportado no carbono, E-TEK), solução de Nafion® 5% (DuPont) e água ultrapura, foi depositada por aspersão a quente sobre uma das faces da camada difusora, no ânodo e cátodo. A carga de Pt foi de 0,4 mg Pt cm<sup>-2</sup>, nos dois eletrodos.

As camadas difusoras, preparadas pelo método de filtração e rolagem, são compostas por pó de carbono (Vulcan – XC 72, Cabot), tecido de carbono (PWB - 3, Stackpole), e 15% em massa de politetrafluoretileno (PTFE - Teflon T- 30, DuPont). Em todos os ensaios foi utilizada como eletrólito, membrana de Nafion 115 (forma H<sup>+</sup>, DuPont), que foi submetida a um pré-tratamento químico e múltiplas lavagens com água ultrapura, para eliminação de impurezas orgânicas e metálicas.

Os conjuntos membrana-eletrodos de 5 cm<sup>2</sup>, foram preparados por prensagem a quente a 125°C e 246 kgf cm<sup>-2</sup> durante 2 min. Estes conjuntos foram acondicionados entre placas de grafite que permitem o contato elétrico e a distribuição uniforme do fluxo dos gases que alimentam a célula, e finalmente, acondicionado entre placas terminais metálicas condutoras, sendo que através destas ocorrem a coleta da eletricidade e o controle de aquecimento da célula unitária.

### **2.2 Avaliação do Desempenho da Célula**

Para avaliar o desempenho da célula, foram obtidas galvanostaticamente (Carga dinâmica Modelo RBL 488, TDI) curvas de polarização (potencial vs. densidade de corrente) e potência em estado estacionário, utilizando hidrogênio e oxigênio pré-umidificados como combustível e oxidante, respectivamente. As curvas foram obtidas em temperaturas da célula entre 65°C e 85°C, temperaturas de umidificação

dos gases de 15°C e 5°C acima da temperatura da célula para o hidrogênio e oxigênio,<sup>(7)</sup> respectivamente e, P atm.

Para alcançar a condição de estado estacionário, antes da realização das curvas de polarização, o sistema foi acondicionado em 0,6 V, por um período de duas horas. Para todos os conjuntos estudados foram obtidos dados no mínimo em duplicata para a verificação da reprodutibilidade.

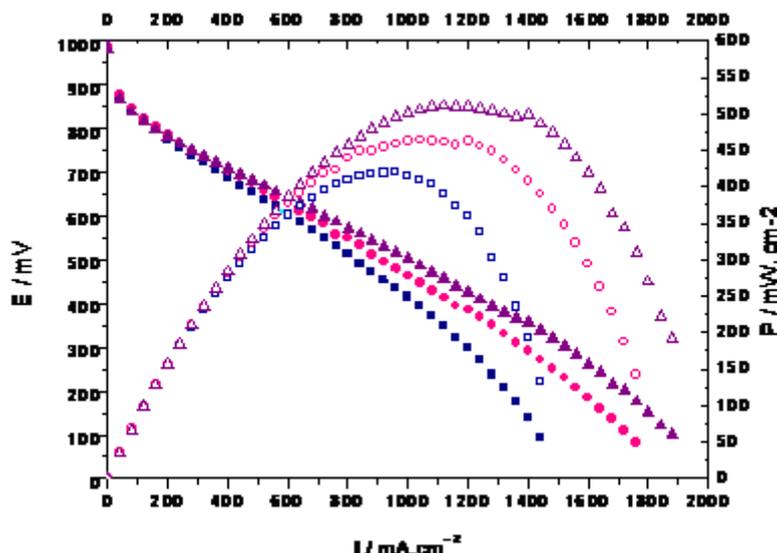
### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Efeito da Temperatura de Operação da Célula

O melhor desempenho da célula obteve-se para um valor de temperatura da célula de 85°C (TH<sub>2</sub> = 100°C, TO<sub>2</sub> = 90°C) com um valor de densidade de corrente de 720 mA cm<sup>-2</sup> e uma densidade de potencia de 0,43 W cm<sup>-2</sup>, para um potencial de 0,6 V. Com o aumento da temperatura houve um ganho significativo nas densidades de corrente e de potência.

A Pt como catalisador das reações envolvidas tem a capacidade de adsorver o reagente, aumentando consideravelmente a probabilidade de atingir uma condição energética favorável à transferência de carga, em condições de temperatura não muito acima da temperatura ambiente. Esta propriedade caracteriza os electrocatalisadores e faz da platina um dos mais eficientes para a eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio, no ânodo e cátodo respectivamente.<sup>(7)</sup> No entanto, a eficiência da célula é limitada pela cinética muito mais lenta da reação de redução de oxigênio (RRO). Um aumento de temperatura deverá acarretar no aumento das velocidades das reações, e com isso, na melhora do desempenho da célula. O efeito do aumento da temperatura da célula pode ser observado na diminuição da polarização por ativação onde a etapa determinante da reação é a etapa de transferência de elétrons, cujo limitante é a cinética da RRO.

A Figura 2 apresenta o efeito da temperatura no desempenho da célula com eletrodos preparados com Pt/C (20%) E-TEK, com uma carga de 0,4 mg de Pt cm<sup>-2</sup> na camada catalisadora e 15% de PTFE na camada difusora e o eletrólito, membrana polimérica Nafion® 115. Nesta Figura, pode ser observado um aumento significativo na densidade de potência e uma diminuição da inclinação da curva na região de polarização por queda ôhmica com o aumento da temperatura de operação, mostrando uma melhora considerável no desempenho da célula. A Figura também mostra um aumento da corrente limite com o aumento da temperatura, indicando que os problemas de difusão são menos importantes para o desempenho da célula em densidades de corrente de até 1 A . cm<sup>-2</sup>. Isto pode estar associado a um melhor gerenciamento da água na célula, pela diminuição do encharcamento da camada catalisadora, possibilitando uma diminuição dos efeitos de transporte de massa, especialmente no cátodo onde há formação de água como produto das reações.



**Figura 2.** Curvas de densidade de corrente versus potencial (símbolos sólidos) e densidade de potência (símbolos abertos) para diferentes temperaturas de operação da célula e de umidificação do hidrogênio e oxigênio (■  $T_{\text{cell}} = 65^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{umid}} \text{H}_2 = 80^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{umid}} \text{O}_2 = 70^{\circ}\text{C}$ ; ●  $T_{\text{cell}} = 75^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{umid}} \text{H}_2 = 90^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{umid}} \text{O}_2 = 80^{\circ}\text{C}$ ; ▲  $T_{\text{cell}} = 85^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{umid}} \text{H}_2 = 100^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{umid}} \text{O}_2 = 90^{\circ}\text{C}$ ), carga de Pt:  $0,4 \text{ mg Pt. cm}^{-2}$ , Nafion® 115 e P atm.

### 3.2 Efeito da Temperatura de Umidificação dos Gases Reagentes

O aumento da temperatura da célula e da temperatura de umidificação dos gases reagentes permite um melhor gerenciamento da água na célula a combustível, principalmente no interior da estrutura porosa do eletrodo, possibilitando uma diminuição da resistência ao transporte de massa e da resistência ôhmica da membrana.

## 4 CONCLUSÕES

O melhor desempenho obteve-se à temperatura da célula de  $85^{\circ}\text{C}$  ( $\text{H}_2$  a  $100^{\circ}\text{C}$  e  $\text{O}_2$  a  $90^{\circ}\text{C}$ ). As curvas de polarização e potência mostraram que o aumento da temperatura da célula teve um efeito na diminuição da polarização por ativação. A otimização da relação entre as temperaturas de umidificação dos gases reagentes e a temperatura da célula deu como resultado um aumento do valor da densidade de corrente, da densidade de potência e da corrente limite, indicando uma melhoria no gerenciamento da água na célula que favorece o transporte dos prótons através do eletrólito e diminui a polarização por transporte de massa.

Apesar dos esforços para otimizar os parâmetros de operação e melhorar o desempenho da célula a combustível, os desafios da complexidade cinética da RRO e da necessidade de superação de uma barreira de energia de ativação significativa ainda permanecem e requerem o desenvolvimento de catalisadores alternativos eficientes e de baixo custo, associados com informações mais detalhadas dos mecanismos reacionais que ainda não são totalmente entendidos. O que se pode afirmar é que se trata de uma reação altamente irreversível em soluções aquosas, gerando perdas excessivas de voltagem e, portanto, limitando sua aplicação em

sistemas eletroquímicos que utilizam o eletrodo de oxigênio, em particular as células a combustível.

### **Agradecimentos**

Os autores agradecem ao Centro de Células a Combustível e Hidrogênio/ IPEN/CNEN-SP e ao Centro Universitário da FEI.

### **REFERÊNCIAS**

- 1 GONZALES, E. R. Eletrocatalise e poluição ambiental. *Química Nova*, v. 23, n. 2, p. 262 – 266, 2000.
- 2 WENDT, H., LINARDI, M., ARICÓ, E. M. Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. *Química Nova*, v. 25, n. 3, p. 470 – 476, 2002.
- 3 SALGADO, J. R. C., GONZALES, E. R. Correlação entre a atividade catalítica e o tamanho de partículas de Pt/C preparados por diferentes métodos. *Eclética Química*. V. 28, n. 2, p. 82 – 85, 2003.
- 4 MEHTA, V., COOPER, J. S. Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing. *Journal of Power Sources*. n. 114, p. 32 – 54, 2003.
- 5 LITSTER S., McLEAN G. PEM Fuel cell electrodes. *Journal of Power Sources*. n. 130, p. 61 – 76, 2004.
- 6 WENDT, H., GÖTZ M., LINARDI, M., Tecnologia de células a combustível. *Química Nova*, v. 23, n. 4, p. 538 – 546, 2000.
- 7 PAGANIN, V. A., TICIANELLI, E. A., GONZALES, E. R. Development and electrochemical studies of gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cells. *Journal of applied electrochemistry*, n. 26, p. 297 – 234, 1996.