

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE APÓIO A PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL INICIAÇÃO CIENTÍFICA

ESTUDO DE ESTABILIDADE DO CONJUNTO MEMBRANA-
ELETRODOS (MEA) EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO
PEM

Bolsista: Sarah Adriana dos Santos Correa Lima, CNPq

MANAUS

2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE APÓIO A PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL INICIAÇÃO CIENTÍFICA

RELATÓRIO FINAL:

PIB-E/0053/2010

ESTUDO DE ESTABILIDADE DO CONJUNTO MEMBRANA-
ELETRODOS (MEA) EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO
PEM

Bolsista: Sarah Adriana dos Santos Correa Lima

Orientador: Prof. Dr. Raimundo Ribeiro Passos

MANAUS

2011

RESUMO

Neste trabalho foi estudada a estabilidade do conjunto membrana-eletrodo (MEA) em células a combustível do tipo PEM, utilizando duas metodologias diferentes na preparação do MEA, as quais consistiram de pintura da camada catalisadora sobre a camada difusora, considerada como metodologia convencional e da pintura da camada catalisadora diretamente sobre a membrana. Foram realizados testes de polarização estacionária variando a pressão dos gases reagentes (1 e 2 atm para o hidrogênio e 1, 2 e 3 atm para o oxigênio), sendo observado que o MEA preparado com a pintura sobre a membrana de Nafion obteve o melhor resultado. Em relação a estabilidade o MEA com a pintura sobre a camada difusora conseguiu operar por um período de 50 horas sem queda do potencial nas últimas horas e o MEA com a pintura sobre a membrana não conseguiu operar por um longo período de tempo. Ele se mantém estável nas primeiras 14 horas, mas após esse período ocorre uma diminuição brusca do valor do potencial.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	7
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	8
2.1 Funcionamento básico de uma célula a combustível	8
2.2 Células a combustível de eletrólito polimérico	8
3. MÉTODOS UTILIZADOS	10
3.1 Preparação dos eletrodos de difusão de gás.....	10
3.2 Preparação do Conjunto Membrana & Eletrodos (MEA).....	10
3.3 Testes eletroquímicos de células a combustível unitária	10
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	11
5. CONCLUSÕES.....	Erro! Indicador não definido.
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	17
7. CRONOGRAMA EXECUTADO	18

1. INTRODUÇÃO

A melhoria do padrão de vida e o crescimento da população devem aumentar drasticamente, e para isto acontecer é necessário o crescimento da economia nacional e este crescimento somente pode ser atingido, dentre outros fatores, se houver um aumento compatível e uma melhor qualidade de energia fornecida, incluindo os serviços que podem ser oferecidos a partir do uso desta energia. É desejável, entretanto, que esse crescimento seja sustentável, ou seja, ocorra sem o esgotamento dos recursos naturais e sem a deterioração das condições ambientais [1].

O modelo energético atual depende de combustíveis fósseis, não atende a essas características, já que são combustíveis não renováveis e gerando altos níveis de poluição. Por isto, tornou-se constante a preocupação em obter meios de produção de energia autossustentáveis que privilegia tecnologias mais eficientes e capazes de causar baixo impacto ambiental [1,2].

Neste contexto as células a combustível são as mais promissoras para a redução do consumo de energia gerada a partir de combustíveis fósseis, a diminuição do efeito estufa e de outros fatores negativos, ao mesmo tempo em que oferecem oportunidades para o desenvolvimento e o crescimento econômico de um país [2].

Hoje existem cinco tipos células a combustível em desenvolvimento classificadas de acordo com o tipo de eletrólito utilizado, são elas: as células de ácido fosfórico (PAFC), as células de carbonato fundido (MCFC), as células alcalinas (AFC), as células de óxidos sólidos (SOFC), e as células de eletrólito polimérico (PEMFC) [2].

Dentre os diferentes tipos de células a combustível mencionados as células a combustível de eletrólito polimérico são consideradas a mais promissoras. No entanto, não existem garantias de que as células do tipo PEM consigam operar com altos desempenhos, durante um longo período que o torne uma fonte energética viável. A estabilidade é uma das características mais necessárias para a comercialização das células a combustível do tipo PEM. O tempo de vida da célula a combustível do tipo PEM está relacionada com a degradação dos componentes da célula, como a degradação do eletrocatalisador, da membrana de Nafion, os eletrodos, que são os principais componentes do MEA, ocorrendo assim a perda do desempenho resultante [3].

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Funcionamento básico de uma célula a combustível

As células a combustível são baterias químicas, ou seja, dispositivos que convertem energia química diretamente em energia elétrica e térmica, possuindo, entretanto, uma operação contínua, graças à alimentação constante de um combustível e de um oxidante. Esta conversão ocorre por meio de duas reações químicas parciais: oxidação de um combustível no ânodo e redução de um oxidante no cátodo. Atualmente o hidrogênio é o melhor combustível para se obter altas densidades de corrente, embora vem se estudando metanol, etanol, gás natural para serem utilizados como combustíveis. E como comburente o oxigênio é considerado a melhor opção [4].

O hidrogênio como combustível é inserido no ânodo sofrendo reação de oxidação liberando elétrons juntamente com prótons:



No cátodo os elétrons e os prótons reduzem o oxigênio gerando água:



A reação global que é acompanhada com a liberação de calor pode ser escrita da seguinte forma:



O eletrólito participa do processo global fundamentalmente no transporte dos prótons e a circulação de elétrons através do circuito externo que liga os eletrodos permitindo que se complete a reação e se produza trabalho elétrico [4,5].

2.2 Células a combustível de eletrólito polimérico

As células a combustível do tipo PEM consistem de dois eletrodos porosos que tem uma de suas faces recobertas com catalisador. Os eletrodos são separados por uma membrana de troca iônica, membrana de Nafion, que permite o transporte dos prótons produzidos pela reação de oxidação do hidrogênio. O conjunto formado pelos dois eletrodos e a membrana é chamado de MEA (membrane-electrode assembly), onde ocorre as reações de oxidação e redução do hidrogênio e oxigênio mostradas nas equações 1 e 2, respectivamente [4,5].

2.2.1. Eletrodos de difusão de gás

São formados por camada difusora e camada catalisadora. A camada difusora é composta de uma mistura de carbono e o polímero Teflon (PTFE). São as características destes dois componentes que levam as principais funções da camada

difusora. O carbono apresenta alta área superficial, são porosos e eletricamente condutores. Já o Teflon tem a função de criar canais para o transporte do gás, ligar as partículas de carbono e evitar o encharcamento do eletrodo, já que este apresenta propriedades hidrofóbicas. Deve-se levar em conta que quantidades muito grandes de Teflon podem aumentar a resistência da célula, já que o Teflon apresenta propriedades não condutoras. [4,5]

Na camada catalisadora é onde ocorre a reação eletroquímica. A região eletroquimicamente ativa é a zona trifásica caracterizada pela presença do eletrólito, gás reagente e partículas do catalisador.[5,6]

2.2.2. A membrana polimérica

É utilizada a membrana de Nafion que é um polímero que apresenta domínios hidrofílicos e hidrofóbicos, onde a cadeia principal, cuja composição é semelhante ao politetrafluoretileno (PTFE ou Teflon), possui organização parcialmente cristalina, responsável pela estabilidade morfológica do polímero. À cadeia principal, encontram-se ligados cadeias laterais de perfluoroeter terminadas com um grupo ácido sulfônico (SO_3^-), os quais são responsáveis pela característica hidrofílica e, conseqüentemente, pela hidratação e mobilidade protônica na membrana [6,7].

Devido a forte acidez dos grupos SO_3^- a membrana é altamente condutora de H^+ sendo o desempenho da PEM fortemente governada pela condutividade da membrana, que por sua vez é uma função linear de seu estado de hidratação. Então uma maior hidratação da membrana proporciona uma maior condutividade [5,6,7].

3. MÉTODOS UTILIZADOS

3.1 Preparação do Conjunto Membrana & Eletrodos (MEA)

O MEA é composto pelo par de eletrodos preparados intermediados por uma membrana de Nafion. A preparação dos eletrodos é como especificada abaixo. No caso do ânodo a camada catalisadora foi colocada (pintada) em contato direto com a membrana e para o cátodo a camada catalisadora foi pintada sobre a camada difusora e posta em contato com a membrana de Nafion. Este conjunto foi colocado em uma prensa previamente aquecida a 105°C, onde permanece até que a mesma chegasse a 125°C para posterior prensagem de 5 MPa por 2 minutos.

3.1.1 Camada Difusora

A preparação da camada difusora foi a partir uma suspensão homogênea composta de pó de carbono e o equivalente a 15% em massa de PTFE (suspensão de politetrafluoretileno). Por um processo de filtração a vácuo essa suspensão foi depositada sobre ambos os lados de um tecido de carbono, que serviu como substrato. O produto formado foi tratado no forno a 280°C por 30 minutos seguido de sinterização a 330°C por mais meia hora.

3.1.2 Camada Catalisadora

Foi feita uma mistura composta de uma quantidade desejada do catalisador suportado em carbono (Pt/C) e solução de Nafion dispersa em isopropanol. Esta mistura foi homogeneizada em ultrassom, formando uma espécie de “tinta”. Para o ânodo esta tinta foi depositada sobre uma das faces da camada difusora. Em seguida o compósito foi curado a 80°C durante 1 hora. E para o cátodo foi adotado o mesmo procedimento ou a tinta foi depositada sobre a membrana de Nafion e o compósito foi secado a temperatura ambiente de um dia para outro.

3.3 Testes eletroquímicos de células a combustível unitária

Foram obtidas curvas de polarização estacionária realizadas galvanostaticamente ponto a ponto após um pré-condicionamento da célula por duas horas em uma densidade de corrente de 2,5 A/cm². Os experimentos foram realizados a uma temperatura de 80°C para a célula unitária, 85 e 95°C para os gases oxigênio e hidrogênio respectivamente. Foi avaliado o desempenho da célula em diferentes pressões dos gases reagentes, variando de 1 a 3 atm. Foi realizado ainda teste de estabilidade levando-se em consideração o tempo de operação do MEA em diferentes densidades de corrente. As medidas foram realizadas na estação de testes (Bancada de Testes ETC500P – ELECTROCELL).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram comparados os dois modos diferentes de preparação da camada catalisadora para o cátodo, com a pintura sobre a membrana de Nafion e sobre a camada difusora. A escolha do eletrodo catódico está no fato de que a reação de redução de oxigênio que acontece neste eletrodo é a etapa que limita o processo, já que a oxidação de hidrogênio é um processo muito rápido.

A figura 1 mostra o desempenho da célula com a pintura da camada catalisadora sobre a membrana e sobre a camada difusora variando a pressão dos gases reagentes. O aumento da pressão aumenta o potencial de equilíbrio da célula devido ao aumento da solubilidade do gás aumentando-se a cinética de reação, o que é mostrado para todos os testes. Em regiões de média densidade de corrente observam-se perdas causadas pela resistência interna do sistema (principalmente devido a resistência do eletrólito, dos eletrodos e dos contatos elétricos). Nessas condições o melhor desempenho foi para as curvas com pressão de 3 atm para o oxigênio e 2 atm para o hidrogênio, desempenho este que foi favorecido pelo aumento de pressão. Em densidades de correntes mais elevadas ocorrem perdas por transporte de massa, governado principalmente pela velocidade de chegada dos gases reagentes ao sítio catalítico.

Passos [4] mostra que com o processo de pintura sobre a camada difusora ocorre a penetração do catalisador em regiões mais profundas da camada difusora, fazendo com este catalisador não seja ativo para a reação eletroquímica, levando a um menor desempenho da célula. Por outro lado, com a pintura sobre a membrana a camada catalisadora deve ficar mais uniforme, permitindo em princípio que todas as partículas do catalisador sejam utilizadas, o que deve levar a um melhor desempenho.

Apesar do efeito benéfico de utilização do catalisador que advém da pintura da camada catalisadora sobre a membrana de Nafion, há também uma perda significativa de contato elétrico entre as duas camadas, o que leva a um menor desempenho para regiões de maiores correntes. Para baixas correntes, observa-se que as curvas com a camada catalisadora pintada sobre a

membrana sobressaem das pintadas sobre a camada difusora, já que o catalisador é mais aproveitado.

O problema do aumento de resistência elétrica é agravado com o aumento da pressão, que apesar de promover um ganho para regiões de baixas correntes leva a um descolamento maior do MEA e leva também a um menor desempenho. Este efeito pode ser observado principalmente para o a curva obtida de eletrodos com a camada catalisadora pintada sobre a membrana e com pressões H₂/O₂ de 1:2 atm, pois o comportamento da curva é característico de sistemas altamente resistivos, mostrado pela variação linear do potencial em função da corrente. Ao se aumentar a pressão, observa-se um ganho em toda extensão da curva, mas com correntes limites menores que para sistemas onde a camada catalisadora foi pintada sobre a camada difusora, o que pode ser devido ao acúmulo de água no eletrodo, que leva a um maior efeito resistivo.

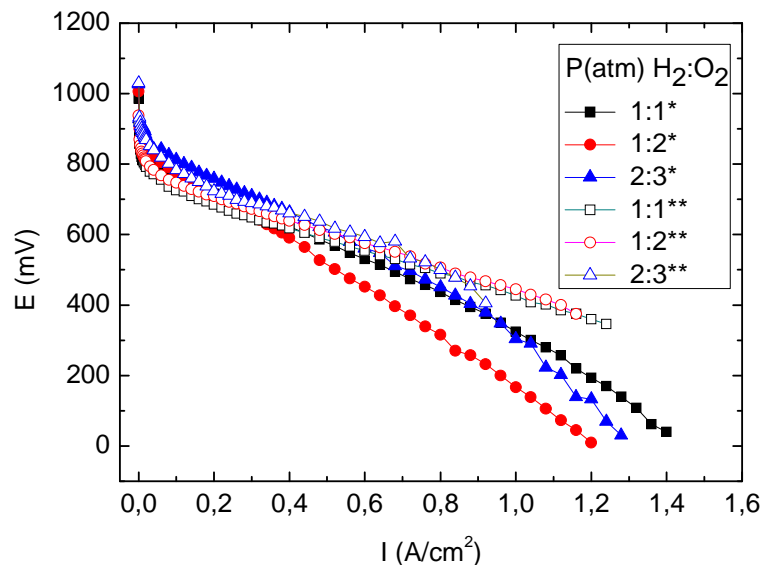


Figura 1: Curva de polarização vs. densidade de corrente. *Camada difusora 15% de Teflon. Camada catalisadora 30 % de Pt/C, com 0,2 mgPt/cm², Ânodo: 35,5 % de Nafion e cátodo: 15% de Nafion; **Camada difusora 15% de Teflon. Ânodo e cátodo: Camada catalisadora 20 % de Pt/C, com 0,4 mgPt/cm², 15% de Nafion. T_{cel} = 80° C, T_{hid} = 95° C, T_{ox} = 85° C. * Pintura sobre a membrana de Nafion e ** Pintura sobre a camada difusora.

Um MEA com a pintura sobre a camada difusora foi testado durante 50 horas em diferentes densidades de correntes, sendo os resultados mostrados na Figura 2. Nesta figura observa-se que não há nenhuma perda significativa de desempenho durante o teste para baixa densidade de corrente ($0,05 \text{ A/cm}^2$). Entretanto, tomando-se como parâmetro o potencial de $0,7 \text{ V}$ (desejável para fins práticos), observou-se que em potenciais entre $0,65$ e $0,75$ ocorreu nas primeiras horas certa instabilidade, podendo ser devida a pouca hidratação e estabilização do MEA causada por problemas físicos, sendo cessada após 28h, alcançando assim novamente a estabilidade.

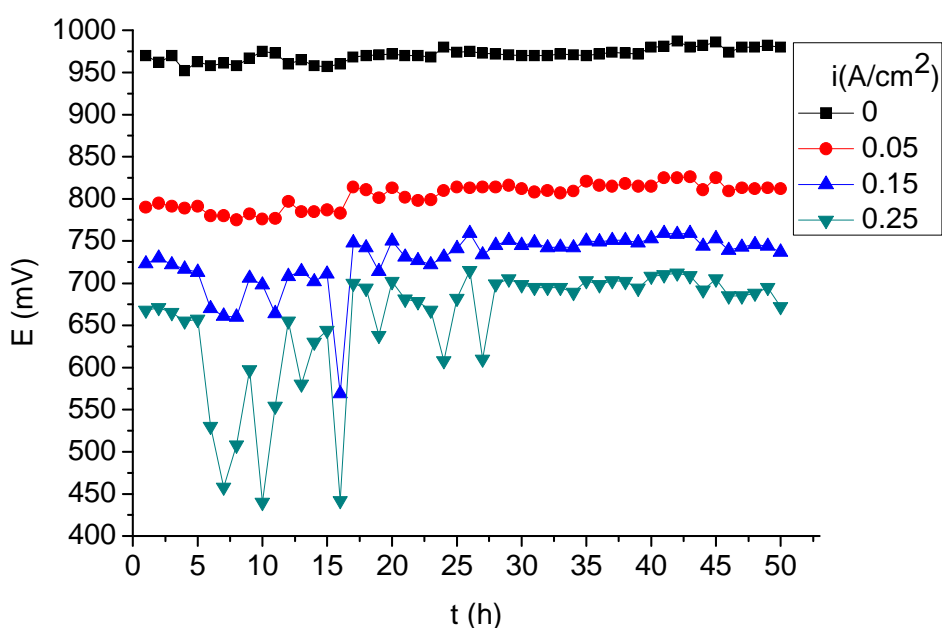


Figura 2: Potencial da célula em função do tempo em diferentes densidades de corrente. Pintura sobre a camada difusora. Camada catalisadora com 20 % de Pt/C, $0,4 \text{ mgPt/cm}^2$ e $1,1 \text{ mgNafion/cm}^2$, camada difusora 15% de Teflon; $T_{\text{cel}} = 80^\circ \text{ C}$, $T_{\text{hid}} = 95^\circ \text{ C}$, $T_{\text{ox}} = 85^\circ \text{ C}$.

A estabilidade do MEA com a pintura sobre a membrana também foi testada durante 14 horas, Figura 3. O que se observa é que, como foi mostrado nas curvas de polarização (Figura 1), com a pintura sobre a membrana conseguiu-se atingir densidades de corrente mais elevadas ($0,3 \text{ A/cm}^2$) em comparação ao pintado na camada difusora, mas quanto a estabilidade o MEA com a pintura sobre a membrana não conseguiu operar por um longo período de tempo. Ele se mantém estável nas primeiras 14 horas,

mas após esse período ocorre uma diminuição do valor do potencial até valores muito baixos, o que deve ser provocado pelo descolamento do MEA. Entretanto, observa-se que enquanto o MEA está em perfeitas condições a estabilidade dele é maior que para o outro conjunto.

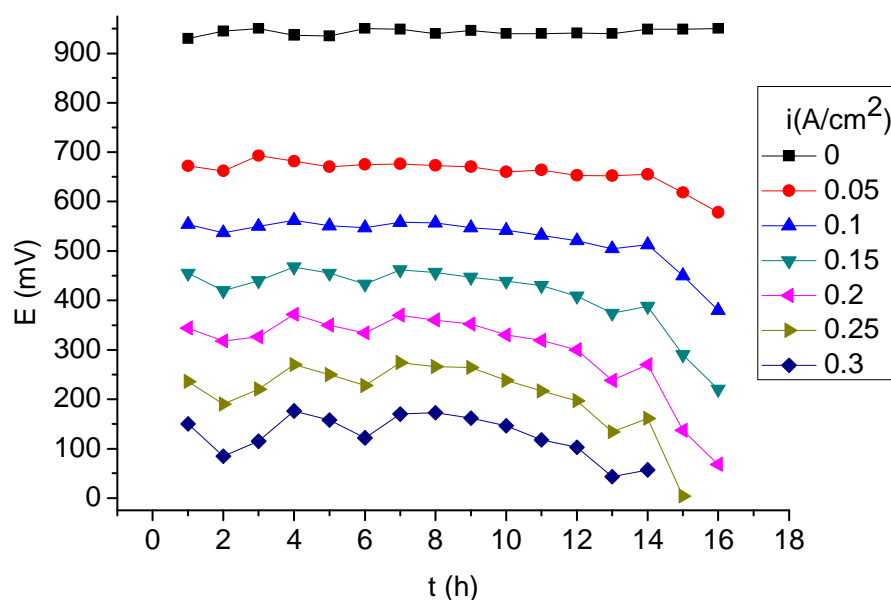


Figura 3: Potencial da célula em função do tempo em diferentes densidades de corrente. Pintura sobre a membrana de Nafion. Camada difusora 15% de Teflon. Camada catalisadora 30 % de Pt/C, com $0,2 \text{ mgPt/cm}^2$, Ânodo: 35,5 % de Nafion e cátodo: 15% de Nafion; $T_{\text{cel}} = 80^\circ \text{C}$, $T_{\text{hid}} = 95^\circ \text{C}$, $T_{\text{ox}} = 85^\circ \text{C}$.

A estabilidade do MEA está diretamente relacionada com a durabilidade e a resistências dos seus componentes. A durabilidade da membrana, a corrosão do catalisador e ainda do carbono, a corrosão da placas bipolares, que fazem a coleta da corrente elétrica e ainda a degradação dos eletrodos de difusão de gás, que com o tempo podem perder as suas principais funções que é a de transporte do gás, contato elétrico, transporte de calor e remoção de água, ocasionam uma maior resistência do material [3]. Este efeito pode ser observado na Figura 4, em que foi comparado o MEA no início de uso e após 16 horas de teste.

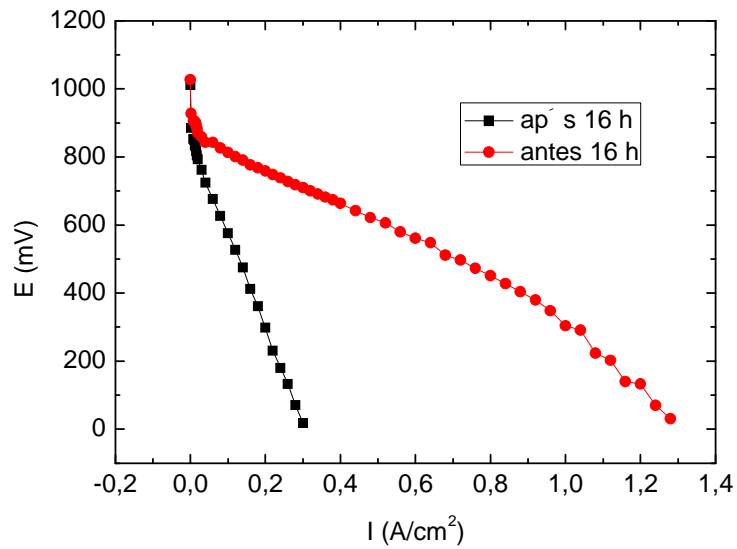


Figura 4: Curvas de polarização vs. densidade de corrente antes e após o teste de estabilidade. MEA com a pintura sobre a membrana de Nafion. Camada difusora 15% de Teflon. Ânodo e cátodo: Camada catalisadora 20 % de Pt/C, com 0,4 mgPt/cm², 15% de Nafion. T_{cel} = 80° C, T_{hid} = 95° C, T_{ox} = 85° C. Pressão 2 atm:3 atm (H₂:O₂).

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A comparação dos dois MEA's preparados por diferentes métodos mostrou que o MEA preparado com a pintura da camada catalisadora sobre a membrana de Nafion apresentou melhor desempenho até 14 horas de uso, pois após esse período ocorreu uma diminuição do valor do potencial até valores muito baixos de potencial. Em comparação, o MEA com a pintura sobre a camada difusora conseguiu operar durante um tempo maior de 50 horas, mas com menor estabilidade. O principal efeito observado foi o aumento da resistência do MEA causado provavelmente pela descolamento dos eletrodos e pelo acúmulo de água devido ao descolamento, o que leva ao menor contato do eletrólito com os eletrodos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MATOZZO, V. Energia e Sociedade. Caderno digital sobre energia, ambiente e desenvolvimento. Disponível em: <http://www.guiafloripa.com.br/energia/energia/energia_sociedade.php>. Acessado em: 06/01/2011.
- [2] TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. *Células a combustível: uma alternativa promissora para a geração de eletricidade*. Química Nova. V. 12, nº 3, p. 268 – 270, 1989.
- [3] WU, J. *et al.* A review of PEM fuel cell debility: Degradation mechanisms and mitigation strategies. Journal of Power Sources. V. 184, p. 104-119, 2008.
- [4] PASSOS, R. R. Pesquisa e desenvolvimento de cátodos de células a combustível de eletrólito polimérico, 2005, 111p. Tese (Doutorado em Físico-Química), Instituto de Química de São Carlos, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo.
- [5] PASSOS, R. R. Estudos Teóricos e experimental do transporte de água na membrana em células a combustível de eletrólito polimérico sólido, 2001, 110p. Dissertação (Mestrado em Físico-Química). Instituto de Química de São Carlos, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo.
- [6] BALDO, W.R. Desenvolvimento de um método de preparação de conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo para células a combustível a membrana trocadora de prótons (PEMFC), 2003, 78p. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de tecnologia nuclear-materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- [7] PERLES. C.E. Propriedades Físico-Químicas Relacionadas ao Desenvolvimento de Membranas de Nafion para Aplicações em Células a Combustível do tipo PEMFC. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 18, nº 4, p. 281-288, 2008.

7. CRONOGRAMA EXECUTADO

Descrição	Ago 2009	Set	Out	Nov	Dez	Jan 2010	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul
Pesquisa Bibliográfica	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R
Preparação dos eletrodos de difusão de gás e do empacotamento do conjunto membrana-eletrodos	R	R	R	R	R	R	R	R	R			
Estudo de estabilidade dos MEAs através de polarização estacionária e voltametria cíclica			PR	PR	PR	PR	PR	PR	PR	PR	PR	PR
Estudo dos parâmetros operacionais na preparação do conjunto membrana-eletrodos				R	R	R	R	R	R	R	R	R
- Elaboração do Resumo e Relatório Final.											R	R
- Preparação da Apresentação Final para o Congresso												R

R- realizado

PR- parcialmente realizado

NR- não realizado