

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**CONTRIBUIÇÃO PARA O PROJETO BÁSICO DE UMA CÉLULA DE
COMBUSTÍVEL DE ELETRÓLITO POLIMÉRICO**

Autor: Vinícius Ricardo de Souza

Orientador: Prof. Dr. Wagner dos Santos Oliveira

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

**Campinas – São Paulo
Outubro de 2002**

**UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE**

UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	TUNICAMP
	So89c
V	EX
TOMBO BC/	52064
PROC.	16-124103
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	12.10.2003
Nº CPD	

CM00179042-9

BIB ID 276176

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

So89c

Souza, Vinícius Ricardo de

Contribuição para o projeto básico de uma célula de combustível de eletrólito polimérico / Vinícius Ricardo de Souza-Campinas, SP: [s.n.], 2002.

Orientador: Wagner dos Santos Oliveira.

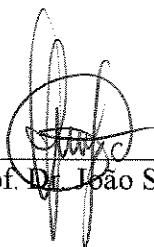
Dissertação (Mestrado profissional) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Células a combustível. 2. Energia direta - Conversão.
3. Hidrogênio como combustível. I. Oliveira, Wagner dos Santos. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.


Dissertação de Mestrado defendida por Vinícius Ricardo de Souza e aprovada em 17 de outubro de 2002 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Wagner dos Santos Oliveira



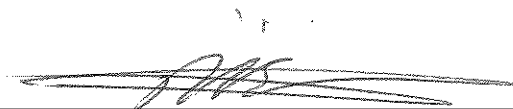
Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos



Prof. Dr. André Gonçalves Antunha

200304515

**Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia
Química.**



Prof. Dr. Wagner dos Santos Oliveira

À minha mãe Dilse, que nos ensinou a obedecer, nos ensinou a servir.
A ela que demonstrou com sua total e voluntária entrega de sua vida e serviço a seus filhos.

Nunca demonstrando, má vontade, mas alegre e feliz em nos amar.
Dando sua maior prova de amor a nós seus filhos, à vida, e de gratidão à Deus.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Wagner dos Santos Oliveira, pela amizade, incentivo, orientação e contribuições valiosas sem as quais não seria possível a realização deste trabalho.

À Unicamp, que sempre proporcionou ótimas condições de estudo, fornecendo lazer, acesso a informações científicas, moradia, auxílio médico, e bons profissionais.

À todos os professores, colegas e funcionários da Faculdade de Engenharia Química e do Instituto de Física “Gleb Wataghin”, em especial ao Professor Flávio Guimarães Gandra, grande amigo e instrutor, que me incentivou a iniciar minha carreira acadêmica.

À todos os meus familiares que sempre confiaram em meu trabalho. À minha avó Dalva, minha mãe Dilse e irmãos Paulo Júnior e Denise, que sempre me deram muito amor, compreenderam minha ausência, e me deram muita força para enfrentar os grandes desafios da vida.

À minha querida Sheila, companheira e amiga ideal que sempre com alegria esteve ao meu lado.

Aos meus amigos José Henrique, Jovir, Marcos Nery, Pedro, Elias, Márcio V., Dirceu, Márcio G., Helena, Sônia, Roberta, Juliana, além de muitos outros que sempre estiveram ao meu lado em momentos de grande alegria.

Ao CNPq que me forneceu uma Bolsa de estudos, contribuindo de modo significativo para o desenvolvimento deste trabalho.

À todas as pessoas que de um modo simples sempre me ajudaram em pequenas e valiosas coisas. Dentre elas quero agradecer à Eunice Helena, Renata Motta, Mariana Vogt, Décio Pacheco, Ênio Peres, Renato Diniz, Sr. Orlando e Sr. Olair, Marta e Pepê, Turma/Campinas e grandes colegas que sempre me compreenderam e me ajudaram em momentos importantes da minha vida.

Quero agradecer a Deus Pai, Filho e Espírito Santo, pela vida e ensino do Caminho que nos leva a Paz e ao Amor, sem os quais nenhum bom trabalho é possível.

RESUMO

Um dos desenvolvimentos atuais mais significativos em sistemas energéticos está na área das células de combustível. Estes dispositivos que geram energia elétrica combinando hidrogênio (ou hidrocarbonetos) com o oxigênio do ar, apresentam-se como fortes vetores de desenvolvimento científico-tecnológico, que apontam no sentido de substituírem os motores à combustão interna na área dos transportes, assim como para gerar energia elétrica de um modo limpo e eficiente, dentro de um novo mercado, o da geração distribuída.

O início das pesquisas em células de combustível ocorreu há mais de 150 anos, por William Grove, mas apenas nos últimos 15 anos, com o grande desenvolvimento na área de materiais, foi que a tecnologia em células e pilhas de combustível tornou-se bastante promissora no cenário energético mundial.

É nesse contexto que surge o objetivo deste trabalho, levando em conta estudos e o desenvolvimento do Projeto Básico de uma Célula de Combustível de Eletrólito Polimérico (PEMFC), além de mostrar alguns campos de atuação que oferecem, já como dispositivos comercialmente viáveis, e servindo a sociedade. Considerou-se para tal a literatura especializada, com o projeto sendo construído a partir de software gráfico apropriado. Fez-se também uma análise crítica dos dados disponíveis na literatura, anexando-se Folhas de Dados contendo especificações dos componentes da célula. Examinou-se a função de cada componente da célula, descrevendo os processos químicos, e eletroquímicos que ocorrem neste reator assim como, as suas variáveis de projeto e de processo.

Os muitos avanços alcançados no desenvolvimento tecnológico das PEMFC, principalmente no decorrer da década de 90, e a partir dela, através do esforço conjunto entre entidades governamentais e a indústria de vários países, demonstraram a viabilidade comercial desses geradores de energia, principalmente nas aplicações móveis. Assim, em um futuro determinista e imediato, as PEMFC se tornarão realidade como geradores de energia de alta eficiência e, de baixa emissão de poluentes, contribuindo para o desenvolvimento de uma sociedade mais comprometida com os impactos ambientais da geração e consumo de energia, posta a seu serviço e bem estar. As pilhas de combustível devem ser o marco inicial da denominada Era do Hidrogênio.

Palavras-chave: PEMFC, Energia limpa, Células de Combustível, Hidrogênio.

ABSTRACT

An of the most significant recent developments in energy systems is in the area from the fuel cells. These devices that generate electric energy combining hidrogen (or hydrocarbons) with the oxigen of the air as fortresses vetors of scientific-technological development, that aim in the sense of replace the motors to the internal combustion in the area of the transports, as well as for generate electric energy of a way clean and efficient, inside a news market, the from the generation distributed.

The beginning from the researches from fuel cells occurred there is more of 150 years, by William Grove, but barely in the last 15 years, with the big development in the area of stuff, went that to technology in cells and stacks of fuel cells became promising enough in the world energy setting.

It is in that context that the objective of this arises work, leading in count studies and the development of the Project Basic of an Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC), beyond show some fields of action that they offer, already as commercially viable devices, and serving to society. For such, to literature specialized is consult, with the project being built from graphic software appropriated. Make also an analysis critic of the data available in the literature, enclosing Data Sheets, contained specifications of the components from the cell. This work examine the function of each component from the cell, describing the chemical and electrochemical reaction that occur in this reator as well as, theirs variables of project and of process.

The many advancements achieved in the technological development of the PEMFC, mainly in elapse from the decade of 90, and from of the joint effort between governmental entities and to industry of several countries, showed to commercial feasibility of those generators of energy, mainly in the automobile application. Like this, in a future immediate, the PEMFC will become reality as generators of energy of high efficiency and, of pollutants emission decrease, contributing for the development of a more committed society with the environmental impacts from the generation and consume of energy, places to its service and confort. The stacks of fuel cell should be the intial landmark from the named Age of Hidrogen.

Words-key : PEMFC, Energy clean, Fuel Cells, Hidrogen.

SUMÁRIO

RESUMO	xi
ABSTRACT	xiii
LISTA DE FIGURAS	xix
LISTA DE TABELAS	xxi
LISTAS DE ABREVIATURAS	xxiii
LISTA DE SÍMBOLOS	xxv
1 – OBJETIVOS	1
2 – INTRODUÇÃO	2
2.1. Breve histórico	2
2.2. Propriedades das células de combustível	2
2.3. Tipos de células de combustível e suas aplicações	4
2.4. Pilhas de combustível e outros dispositivos de produção de energia	6
2.5. Aspectos ambientais e técnico-econômicos	8
3 - REVISÃO DA LITERATURA	11
3.1. Histórico	11
3.1.1. Surgimento das PEMFC	13
3.2. Aplicações das PEMFC	17
3.3. Custos e cenários futuros para as PEMFC	19
3.4. Princípios de funcionamento	21
3.5. Polarização eletródica	24
3.6. Membrana seletiva de prótons (PEM)	28
3.6.1. Síntese das membranas Nafion®	29
3.6.2. Pesquisas recentes em PEM	30
3.6.3. Custos das PEM	32
3.6.4. Especificações das PEM	33
3.6.5. Preparação inicial das PEM: ativação das membranas	34
3.6.6. Capacidade de troca iônica	35

3.6.7. Concentração de água nas PEM	35
3.6.8. Permeabilidade gasosa nas membranas	36
3.7. Conjunto membrana/eletrodo (MEA)	38
3.7.1. Métodos de produção de eletrodos	40
3.7.2. Confeção dos eletrodos	42
3.7.3. Efeitos da laminação da MEA	44
3.7.4. Análise da morfologia e estrutura da MEA	45
3.7.5. Camada difusora	48
3.7.6. Efeitos da preparação e composição da camada difusora	50
3.7.7. Camada catalisadora	54
3.7.8. Efeitos da preparação e composição da camada catalisadora	55
3.7.9. Efeitos da compressão da camada difusora	58
3.8. Coletores de corrente	59
3.8.1. Materiais típicos para coletores de corrente	60
3.8.2. Custos dos coletores de corrente	62
3.8.3. Corrosão nos coletores de corrente metálicos	63
3.8.4. Coletores de corrente de aço inoxidável	65
3.8.5. Coletores de corrente de titânio	67
3.8.6. Coletores de corrente de alumínio	67
3.8.7. Coletores de corrente de grafite	69
3.8.8. Efeitos da compressão na resistividade da célula	70
3.8.9. Geometrias dos canais de fluxo	73
3.9. Reforma de hidrocarbonetos	76
3.9.1. Monóxido de carbono como impureza	77
4 – O PROJETO BÁSICO DA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL	80
4.1. Projeto básico da célula de combustível	80
4.2. Variáveis de projeto e de processo	83
4.2.1. Gerenciamento dos gases da alimentação	84
4.2.2. Gerenciamento do equilíbrio de água	86
4.2.3. Procedimentos experimentais	87
4.2.4. Efeitos de temperatura em desempenho	88
4.3. Componentes básicos	89

4.3.1. Membranas seletivas de prótons	90
4.3.2. Composto Pt/C	91
4.3.3. Carbono amorfo	91
4.3.4. Carbono: papel e eletrodos	92
4.3.5. Nafion® em solução	92
4.3.6. Emulsão de Teflon®	93
4.3.7. Juntas de vedação	93
4.3.8. Coletores de corrente	94
4.4. Componentes acessórios	94
4.4.1. Manta aquecedora	95
4.4.2. Cilindros de hidrogênio	95
4.4.3. Umidificadores dos gases de alimentação	96
4.4.4. Dispositivos de automação e controle	96
4.5. Avaliação dos custos de montagem de uma PEMFC	98
5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	101
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	106
ANEXOS	115
ANEXO A1 - MEMBRANAS DE TROCA CATIONICA	116
ANEXO A2 - MEMBRANAS NAFION®	117
ANEXO B – ELETROCALISADORES	118
ANEXO C – CARBONO AMORFO	120
ANEXO D – ELETRODOS DE DIFUSÃO GASOSA	121
ANEXO E – PAPEL CARBONO	123
ANEXO F – NAFION® EM SOLUÇÃO	124
ANEXO G – COMPONENTES EM GRAFITE	126
ANEXO H – MATERIAIS METÁLICOS	128
APÊNDICE A - PROJETO DETALHADO DA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL DE ELETRÓLITO POLIMÉRICO	129

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Esboço da pilha de Grove.	11
Figura 3.2: Cápsula espacial Gemini.	14
Figura 3.3: PEMFC de 1 kW feita pela GE.	14
Figura 3.4: Vida útil de PEMFC com quatro membranas diferentes.	15
Figura 3.5: Comparação entre os FFC dos sistemas de energia baseados a ICE e a PEMFC.	20
Figura 3.6: Princípio de funcionamento de uma PEMFC.	21
Figura 3.7: Curva característica da tensão de saída em função da densidade de corrente.	25
Figura 3.8: Estrutura do humidificador interno.	27
Figura 3.9: Estruturas químicas de membranas de PFSA.	28
Figura 3.10: Estrutura geral das membranas Nafion®.	29
Figura 3.11: Membranas poliméricas baseadas em polímeros sulfonados.	31
Figura 3.12: Modelo de agrupamento em rede.	34
Figura 3.13: Influência da espessura da membrana na permeabilidade gasosa.	37
Figura 3.14: Componentes básicos da PEMFC.	39
Figura 3.15: Evolução no desempenho das PEMFC.	40
Figura 3.16: Diagrama ilustrativo de uma MEA convencional e de filme-fino.	41
Figura 3.17: Esquema de uma célula de eletrodeposição.	42
Figura 3.18: Efeito da laminação da MEA no desempenho da PEMFC.	45
Figura 3.19: Fotografia SEM de uma seção transversal de uma MEA.	46
Figura 3.20: Fotografia SEM de uma MEA com diferentes camadas ativas.	46
Figura 3.21: Distribuição de elementos químicos em uma MEA obtida por EPMA.	47
Figura 3.22: Fotografia TEM de eletrocatalisadores de Pt/C.	48
Figura 3.23: Influência da concentração de carbono no desempenho da PEMFC.	50
Figura 3.24: Influência da sinterização e da morfologia do carbono na PEMFC.	52
Figura 3.25: Efeito da concentração de Teflon® na camada difusora.	53
Figura 3.26: Efeito da preparação da camada ativa em uma PEMFC.	55
Figura 3.27: PEMFC com diferentes concentrações de solução iônica.	56
Figura 3.28: Densidade de corrente para potenciais catódicos fixos.	57

Figura 3.29: Efeito do torque no desempenho da PEMFC.	59
Figura 3.30: Mecanismo de corrosão em uma placa bipolar de uma pilha de PEMFC.	64
Figura 3.31: Desempenho dos coletores de corrente feitos com aço inoxidável 316L.	66
Figura 3.32: Ânodo de sacrifício para coletores de corrente de alumínio.	68
Figura 3.33: PEMFC montadas com coletores de corrente com materiais diversos.	70
Figura 3.34: Resistência de contato entre placas metálicas e não-metálicas.	71
Figura 3.35: Coletor de corrente de fibra de carbono.	72
Figura 3.36: Geometrias de campos de fluxo de uma PEMFC.	74
Figura 3.37: Efeito do envenenamento do ânodo por CO em uma PEMFC.	78
Figura 4.1: Vista da célula de combustível de eletrólito polimérico montada.	81
Figura 4.2: PEMFC simples expandida.	82
Figura 4.3: Diagrama esquemático de uma bancada de testes.	97
Figura A1: Distribuição do tamanho de partículas de Pt em um eletrodo 10% Pt/Vulcan XC-72R.	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Características operacionais dos cinco tipos de células de combustível.	5
Tabela 2.2: Vantagens e desvantagens dos diferentes tipos de células de combustível.	6
Tabela 3.1: Desempenho das PEMFCs com diferentes membranas entre 1959 e 1980.	16
Tabela 3.2: Membranas de troca catiônica comerciais.	16
Tabela 4.1: Especificações dos cilindros de hidrogênio da empresa Ergenics.	96
Tabela 4.2: Análise de custos dos componentes básicos de uma PEMFC.	99
Tabela A1: Propriedades físicas típicas das membranas de troca catiônica.	116
Tabela A2: Propriedades típicas das membranas Nafion®	117
Tabela A3: Propriedades físicas dos eletrodos de Pt/Vulcan® XC-72.	118
Tabela A4: Especificações do carbono amorfo.	120
Tabela A5: Características básicas dos eletrodos E-Lat®.	121
Tabela A6: Custos dos eletrodos E-Lat®.	122
Tabela A7: Características dos difusores de gás Toray®.	123
Tabela A8: Custos dos difusores de gás Toray®.	123
Tabela A9: Propriedades físicas típicas do papel carbono Avcarb®.	123
Tabela A10: Informações técnicas da membrana Nafion® em solução.	124
Tabela A11: Perigos da exposição prolongada à Nafion® em solução.	125
Tabela A12: Custo dos coletores de corrente de grafite comerciais.	126
Tabela A13: Propriedades típicas da grafite PyroCell®	127
Tabela A14: Propriedades físicas típicas da grafite Grafoil®.	127
Tabela A15: Composição química de algumas ligas metálicas.	128
Tabela A16: Propriedades de ligas metálicas utilizadas em PEMFCs.	128

LISTA DE ABREVIATURAS

AFC	célula de combustível alcalina
CCU	unidade de controle por computador
CGEE	Centro de Gestão e Estudos Estratégicos
DMFC	célula de combustível à metanol
EPA	Agência de Proteção Ambiental dos EUAN
EUAN	Estados Unidos da América do Norte
FCEV	veículo elétrico com célula de combustível
FEP	poli (tetrafluoretileno-co-hexafluoropropileno)
FFC	ciclo completo do combustível
GDU	unidade de distribuição de gás
GE	General Electric
ICE	máquina de combustão interna
LANL	Laboratório Nacional de Los Alamos
LDV	veículo de passeio
MCFC	célula de combustível de carbonato fundido
MEA	conjunto membrana/eletrodo
PAFC	célula de combustível de ácido fosfórico
PEM	membrana seletiva de prótons (<i>proton exchange membrane</i>)
PEMFC	célula de combustível de eletrólito polimérico (<i>PEM Fuel Cell</i>)
PFSA	poli (ácido perfluorosulfônico)
PNGV	Associação para uma Nova Geração de Veículos
PTFE	Politetrafluoretileno
PVDF	poli (vinilideno fluorídrico)
SOFC	célula de combustível de óxido sólido
TFE	Tetrafluoreteno
USCAR	Conselho para Pesquisa Automotiva dos EUAN
USDOE	Departamento de Energia dos EUAN
VE	veículo elétrico

LISTA DE SÍMBOLOS

c_s	concentração molar de grupos ácido-sulfônicos da membrana (mol/cm^3).
c_w	concentração molar de água na membrana (mol/cm^3).
F	constante de Faraday (96485 C).
i	densidade de corrente (A/cm^2).
$m_{p,d}$	massa da membrana seca (g).
$m_{p,h}$	massa do polímero completamente hidratado à atmosfera ambiente (g).
M_{H_2O}	massa molar da água (g/mol).
n	número de moles de elétrons envolvidos nas reações eletroquímicas (mol).
n_0	número de moles de ácido clorídrico consumido na medida de Q_G (mol).
n_1	número de moles de íons hidróxido utilizados na medida de Q_G (mol).
Q_A	valor percentual em massa da concentração de água na membrana.
Q_G	capacidade de troca iônica de uma membrana (meq/g)

Letras Gregas

φ_G	fluxo molar dos gases da alimentação em uma PEMFC (cm^3/s).
φ_w	fluxo molar de água gerada na célula (cm^3/s).
λ	razão molar entre c_w e c_s .
k	razão estequiométrica do fluxo gasoso.

1 - OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal o estudo sistemático das variáveis de processo e de projeto, de modo a se desenvolver o Projeto Básico de uma Célula de Combustível de Eletrólito Polimérico, realizando-se também, um levantamento dos materiais de construção, que em muitos casos são fatores decisivos no que tangem aos custos desse equipamento. Faz-se também uma análise criteriosa dos dados disponíveis na literatura, anexando-se Folhas de Dados sob a forma de Anexos, contendo especificações dos componentes integrantes da célula. É nesse contexto que se examina a função e importância de cada um dos dispositivos que compõe a célula, desde os eletrodos, membranas e placas coletoras, descrevendo os processos químicos, eletroquímicos mais significativos que ocorrem neste tipo de reator eletroquímico, tecendo-se considerações sobre as variáveis de projeto e de processo. Na seqüência do estudo descrever-se-ão de maneira breve alguns aspectos relacionados ao meio ambiente e custos envolvidos na comercialização das células e pilhas de combustível.

É importante salientar-se que será feita distinção, ao longo deste trabalho, entre célula de combustível e pilha de combustível. Com o termo célula designar-se-á o conjunto formado por ânodo/membrana/cátodo, além dos componentes adicionais que formam a unidade geradora de energia elétrica, tais como a placas de blindagem externa. Por outro lado, ao se fazer referência ao termo pilha de combustível, está se designando um dispositivo eletroquímico, formado por um conjunto seqüencial e bem ordenado de células de combustível, ou seja, seqüência de conjuntos ânodo/membrana/cátodo.

2 - INTRODUÇÃO

2.1 - Breve histórico

Os desafios para se continuar a expandir as necessidades energéticas da sociedade com menores danos ambientais são enormes, além disso, o problema energético não se reduz apenas a uma escolha entre as diversas tecnologias existentes, para atender a crescente demanda de energia. Trata-se assim de um assunto de grande complexidade, que envolve não só a discussão de aspectos técnicos, mas também de preferências, padrões de conforto desejados pela sociedade e os custos da energia, no final dessa cadeia de eventos. Existe urgentemente a necessidade de questionar os principais condicionantes da crescente demanda de energia no que tange ao nosso sistema de urbanização, as atividades econômicas e aos estilos de vida. Somente mudanças nessas áreas possibilitarão maior utilização de tecnologias mais limpas e eficientes, fontes renováveis e descentralizadas de fornecimento da energia.

Durante as décadas de 80 e 90 o mundo se voltou para discussões acerca do crescente aquecimento global do planeta, o chamado “efeito estufa”, originado principalmente por gases como o dióxido de carbono, proveniente da queima de combustíveis fósseis para geração de energia. A mudança do clima do planeta traz no seu bojo desafios econômicos e mudanças ambientais, muitas delas imprevisíveis. Tais discussões culminaram no grande fórum mundial de Kyoto (Japão), em 1997, com a concordância generalizada por parte dos países participantes, da necessidade de desenvolvimento de mecanismos concretos para a redução das emissões de dióxido de carbono.

É neste cenário, que estão as pilhas de combustível, como um dos desenvolvimentos mais vertiginosos em sistemas geradores de energia. Estes dispositivos que geram energia elétrica combinando hidrogênio com o oxigênio do ar ou oxigênio puro, passa a ser os candidatos mais sérios para substituir os motores à combustão interna na área dos transportes, assim como para gerar energia elétrica dentro de um novo mercado de geração distribuída, ou em sistemas de cogeração.

2.2 - Propriedades das células de combustível

As células de combustível, considerando os seus diversos tipos, apresentam-se atrativas, como fontes de energia em aplicações tais como, transporte rodoviário e marítimo

e, aplicações estacionárias em geral. Isto se deve a algumas de suas propriedades e que a seguir são citadas:

- ausência de partes móveis;
- operação silenciosa;
- alta eficiência para elevados períodos de operação;
- projeto simples;
- emissão nula ou quase nula de poluentes, dependendo da alimentação.

Uma vantagem significativa das células é que podem operar com os mais diversos combustíveis e estes sob as diversas formas da matéria, por exemplo, o gás hidrogênio, gás natural, metanol ou etanol, na forma líquida. Tanto as células como as pilhas usam como substância oxidante o gás oxigênio ou o ar.

Há casos em que as células de combustível podem usar hidrocarbonetos como combustível, sendo considerados, ainda, como dispositivos de baixa emissão de poluentes, se comparados aos processos que recorrem à combustão. As células de combustível promovem um método limpo para produção de energia elétrica, já que os gases de hidrogênio e de oxigênio quando usados como combustível e oxidante respectivamente, produzem unicamente água com elevado grau de pureza, como subproduto do processo.

As Células de Combustível de Eletrólito Polimérico, também conhecidas como Células de Combustível de Membrana Seletiva de Prótons (PEMFC, do inglês *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), são muito atrativas como fontes de baixa potência (menores que 1 kW), a níveis intermediários de energia (próximas de 50 kW), e para qualquer tipo de aplicação que requer rápido funcionamento e rápida resposta às variações de potência. Convertem a energia química dos compostos da alimentação, o H_2 e o O_2 , em energia elétrica, diretamente, sem a limitação do Ciclo de Carnot, que é fator limitante das máquinas térmicas. Há neste caso o rompimento das ligações químicas, com liberação dos elétrons e sua combinação a seguir com as espécies químicas presentes no processo.

As células de combustível são intrinsecamente mais eficientes que as máquinas de combustão interna, por serem conversores diretos de energia. Entretanto, sua ineficiência energética ocorre quando se requer uma máxima potência, resultando numa eficiência próxima de 30 %. Em algumas aplicações, tal como, em um automóvel, e com uma operação de carga parcial da pilha, entre 12 e 25 % da máxima potência, sua eficiência global é alta, próxima de 50 %.

Como o decréscimo da eficiência está intimamente relacionado com o aumento da potência de saída, os aspectos econômicos e a eficiência de uma célula de combustível acabam por estarem também correlacionados. Para cada aplicação, há uma eficiência ótima, que resulta em uma produção de eletricidade mais barata. Esta eficiência otimizada é uma função não apenas das características de desempenho da célula ou pilha de combustível, mas também depende do seu custo, de sua vida útil, do seu perfil de uso e, claro, do custo do combustível, na maioria das vezes, o hidrogênio.

Para que a tecnologia das PEMFC, aplicada a sistemas móveis, venha a ser competitiva com os sistemas altamente desenvolvidos de combustão interna, da atualidade, as pilhas devem ter requisitos necessários, que são muito complexos, quando analisados frente a fatores tais como a densidade de potência, flexibilidade operacional, e baixo custo de investimento, o que significa, também se levar em conta fatores tais como confiabilidade, disponibilidade, aceitabilidade pública, desempenho e, custos em geral.

A geração de energia sem emissão de poluentes é atualmente o principal critério que atua como força motriz impulsionadora, pelo menos politicamente, da tecnologia das células e pilhas de combustível, em direção a comercialização. Ver-se-á adiante que estes fatores estão intimamente relacionados com a quantidade de carga de platina, usada como eletrocatalisador nos eletrodos, e com o preço, ainda elevado, mas com forte tendência a queda, das membranas poliméricas e dos coletores de corrente, componentes constituintes desses reatores. Por outro lado, a célula é hoje um grande desafio e, altamente atrativa para que pessoas ligadas à pesquisa e ao desenvolvimento tecnológico, principalmente no que diz respeito as PEMFC cuja a aplicação principal está direcionada para as atividades dinâmicas e complexas do mercado mundial de automóveis.

2.3 - Tipos de células de combustível e suas aplicações

As células de combustível podem ser classificadas de diversas maneiras, considerando, por exemplo, o tipo de eletrólito, ou a temperatura de operação, ou o tipo de compostos da alimentação. A classificação quanto ao tipo de eletrólito utilizado, é a mais usual. Seguindo o critério do tipo de eletrólito as células e as pilhas de combustível podem ser dos tipos a seguir citados, além das PEMFC:

- Célula de Combustível Alcalina - AFC
- Célula de Combustível de Ácido Fosfórico - PAFC

- Célula de Combustível de Carbonato Fundido - MCFC
- Célula de Combustível de Óxido Sólido - SOFC

Essas células de combustível operam à diferentes temperaturas, e normalmente as temperaturas de operação estão atreladas ao tipo de eletrólito que usam. Cada tipo possui vantagens e desvantagens, dependendo de sua aplicação particular. As principais características desses cinco tipos de células de combustível estão resumidas na Tabela 2.1, que fornece uma clara visão dos tipos de células de combustível, do eletrólito que usam, da gama usual da temperatura de operação e das reações que essas células desenvolvem para produzir a energia elétrica, a partir da conversão direta de energia química em elétrica.

Tabela 2.1¹: Características operacionais dos cinco tipos de células de combustível.

Células de Combustível	Eletrólito	Temp. (°C)	Reações
Eletrólito Polimérico	Polímero orgânico sólido de poli (ácido perfluorosulfônico).	60-100	$\hat{\text{Anodo: H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ $\text{Cátodo: } \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ $\text{Célula: H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
Alcalina	Solução aquosa de hidróxido de potássio.	90-100	$\hat{\text{Anodo: H}_2 + 2(\text{OH})^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ $\text{Cátodo: } \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2(\text{OH})^-$ $\text{Célula: H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
Ácido Fosfórico	Ácido fosfórico líquido.	175-200	$\hat{\text{Anodo: H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ $\text{Cátodo: } \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Célula: H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
Carbonato Fundido	Solução líquida de lítio, sódio e carbonato de potássio.	600-1000	$\hat{\text{Anodo: H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$ $\text{Cátodo: } \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$ $\text{Célula: H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
Óxido Sólido	Óxido de zircônio com pequena quantidade de ítrio.	600-1000	$\hat{\text{Anodo: H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ $\text{Cátodo: } \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$ $\text{Célula: H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

Com exceção das pilhas de carbonato fundido, a reação global do processo se dá sempre entre o hidrogênio e oxigênio gasosos, tendo como produtos da reação a energia elétrica e água. O grau de pureza da água fica na dependência da pureza dos gases da alimentação do processo.

Na Tabela 2.2 mostram-se as vantagens e desvantagens dos diferentes tipos de células além de dados referentes à eficiência, potência, vida útil, e custo projetado. Mostram-se ainda as diversas formas de aplicação desses dispositivos, ressaltando a co-geração de energia muito comum em aplicações envolvendo as pilhas de MCFC e SOFC,

¹ Adaptada do trabalho de THOMAS & ZALBOWITZ (1999).

onde o calor gerado pelas pilhas é também aproveitado, o que aumenta a eficiência das células, levando-as a valores próximos de 60 %.

Tabela 2.2²: Vantagens e desvantagens dos diferentes tipos de pilhas de combustível.

Pilhas de Combustível	Eficiência (%)		Dens. de Potência (mW/cm ²)		Potência (kW)	Vida Útil (h)	Custo (US\$/kW)	Aplicações
	Atual	Proj.	Atual	Proj.	Projetada	Proj.	Proj.	
Alcalina	40	50	100-200	>300	10-100	>10.000	>200	Espaço 1960 Transporte 1996 Estacionária 1966
Ácido Fosfórico	40	45	200	250	100-500	>40.000	1.000	Sistemas integrados de energia 1992
Carbonato Fundido	45	50-60	100	200	1.000-100.000	>40.000	1.000	Co-geração e geração de energia 1996
Óxido Sólido	45	50-60	240	300	100-100.000	>40.000	1.500	Co-ger. / geração de energia 2000 Esp. e Terr. 2010
Eletrólito Polimérico	45	50	350	>600	1-1.000	>40.000	>200	Espaço 1960 Transp. 1996 Estac. 1966 Submar. 1996

Os dados mostrados nas Tabelas 2.1 e 2.2 dão uma clara indicação de que apenas as pilhas de eletrólito polimérico são satisfatórias para os projetos em aplicações automobilísticas, ou seja, baixa temperatura de operação, que permite uma interrupção arbitrária de operação sem grandes perdas de energia, e uma densidade de potência que é significativamente superior a dos outros tipos de pilhas. Estes dados são também válidos se forem levados em conta os equipamentos periféricos que constituem tais sistemas geradores de energia, tais como sistemas de controle, armazenamento e outros. As pilhas para aplicações automobilísticas e os seus componentes periféricos, devem ocupar o espaço disponível nos veículos, já que o projeto da carroceria está definido e operarem com temperaturas semelhantes às já utilizadas.

2.4 - Pilhas de combustível e outros dispositivos de produção de energia

Como ponto inicial, vamos considerar as máquinas de combustão interna, utilizadas atualmente e que fornecem energia para os automóveis em tráfego em estradas de todo mundo. Estas máquinas operam com razoáveis níveis de ruído e à altas temperaturas, resultantes da queima do combustível. As máquinas de combustão interna convertem a

² Adaptada do trabalho de SRINIVASAN & OUTROS (1993)

energia química do combustível em energia térmica, e esta por sua vez em energia mecânica, movendo assim os veículos. Estes sistemas à combustão ficam limitados em sua eficiência pelo Ciclo de Carnot, assim como todas as demais máquinas térmicas.

Uma pilha de combustível, formada por conjuntos de células, empilhadas, converte a energia química do combustível diretamente em energia elétrica. Esta energia é utilizada pelo motor elétrico do veículo, que conectado a um ou mais eixos, transferem energia às suas rodas. Além disso, a pilha de combustível de hidrogênio/ar usada num veículo, não produz nenhuma emissão de poluentes, durante períodos de baixa carga. Esta é uma característica extremamente importante, em favor das pilhas. Durante horários de pico do trânsito, nas grandes metrópoles, quando os veículos embora funcionando pouco se movem, há uma grande emissão de poluentes. Se por um lado diferem na emissão de poluentes, por outro apresentam algumas semelhanças, por exemplo, em ambos os casos esses processos exigem a presença de um ou vários tanques de combustível, com o oxigênio sendo obtido do ar.

Ao se abordar o assunto veículos elétricos (VE), as pessoas, freqüentemente e incorretamente, assumem que recorrem sempre ao uso de baterias. Atualmente, um VE é um veículo alimentado ora por bateria ora por uma pilha de combustível. As baterias e as pilhas de combustível são similares porque ambos convertem energia química em eletricidade, de modo eficiente e, ambas requerem mínima manutenção por não possuírem partes móveis. Entretanto, diferentemente de uma pilha de combustível, uma bateria possui seus reagentes estocados no interior de sua blindagem e, quando terminada sua carga, a bateria deve ser recarregada ou repostada por outra. Em contrapartida, um VE alimentado por uma pilha de combustível, o combustível é estocado externamente ao dispositivo eletroquímico em um tanque de combustível apropriado, a bordo do veículo e, o ar é obtido da atmosfera. Desta forma, enquanto o tanque contiver combustível, a pilha de combustível irá produzir energia elétrica e térmica. A escolha do dispositivo eletroquímico quer seja, bateria ou pilha de combustível, vai depender, portanto, da finalidade de uso do veículo. Para THOMAS & ZALBOWITZ (1999), para aplicações em larga escala, as pilhas de combustível possuem vantagens sobre as baterias, incluindo pequeno tamanho, baixo peso, rápida recarga do combustível e autonomia condizente com os veículos atuais, dependendo apenas da capacidade de estocagem do combustível no próprio veículo, como atualmente ocorre nos automóveis à combustão interna.

2.5 - Aspectos ambientais e técnico-econômicos

Nos últimos 30 anos, pesquisas e esforços conjuntos para o desenvolvimento da tecnologia das PEMFC têm sido cada vez mais intensificados, principalmente nos países industrializados, e na direção da viabilidade técnico-econômica para introdução de veículos elétricos como uma solução fundamental para enfrentar os sérios problemas urbanos de poluição, estes originados pelo rápido crescimento da frota de automóveis e outros meios de transporte, e todos eles dependentes da queima de combustíveis fósseis.

Ao longo das duas últimas décadas, desencadearam-se motivações diversas para a substituição dos veículos à combustão interna pelos veículos elétricos ou para o transporte elétrico em geral. A tomada de consciência de que o petróleo é uma fonte finita de energia, e a preocupação crescente sobre mudanças climáticas, devido ao aumento contínuo na atmosfera da concentração de dióxido de carbono, acabaram por serem fatores que impulsionaram tanto a pesquisa acadêmica, em importantes centros universitários, como o desenvolvimento tecnológico, em empresas de renome, na direção do uso certo, das pilhas de combustível.

Existe também uma preocupação contínua de muitos setores das áreas de saúde e ambientais acerca da baixa qualidade do ar, em áreas metropolitanas e, um acréscimo dos níveis de gases que contribuem para o efeito estufa na atmosfera. CHALK & OUTROS (2000) chamam a atenção para o fato de que em 1988 a Agência de Proteção Ambiental (EPA) dos Estados Unidos da América do Norte (EUAN) estimou que mais de 113 milhões de pessoas vivem em áreas que não estão dentro do Padrão Nacional de Qualidade de Ar Ambiente dos EUAN. O setor de transporte contribui fortemente para a não adequação em muitas destas áreas. Níveis crescentes de dióxido de carbono e outras emissões de gases que produzem o efeito estufa estão atingindo níveis globais muito elevados. Para se ter uma idéia, a concentração de CO₂ é atualmente 32% maior do que era há 150 anos quando do início da Revolução Industrial. Nos EUAN, o setor de transporte contribui para 1/3 das emissões de CO₂, e para os próximos 20 anos é esperado que ele seja o principal agente emissor de CO₂.

Claramente, para satisfazer estes desafios econômicos e ambientais, são requeridas inovações tecnológicas em transporte, inovações essas que devem ser capazes de produzir uma transição para um futuro energético sustentável, baseado na utilização de fontes energéticas com combustível doméstico e com sistemas de propulsão veiculares limpos e de

alta eficiência. A existência de um programa entre a indústria automobilística e os governos em geral, são atualmente os maiores esforços para contemplar os desafios e providenciar as inovações tecnológicas necessárias para uma nova geração de veículos. Assim, a PNGV (Associação para uma Nova Geração de Veículos) foi definida em 1993 como um programa de ciência e tecnologia cooperativa entre o Governo Federal dos EUAN e o Conselho para Pesquisa Automotiva dos EUAN (USCAR), que representa a Daimler Chrysler, Ford e General Motors. Além de programas como a PNGV, alguns governos estaduais dos EUAN têm obrigado as montadoras de automóveis a desenvolver carros que não emitam poluentes. O estado da Califórnia, por exemplo, passou uma lei estabelecendo que, desde 1998, 2% dos carros lá vendidos serão não poluentes, com essa frota aumentando para 5% em 2001 e atingindo 10% no ano de 2003.

A nível mundial, outros programas envolvendo entidades governamentais e iniciativa privada, têm sido consolidados na Ásia (Japão, Coréia e China) com investimentos próximos de US\$ 250 milhões no período de 1993 a 2003, na Europa (composto por cerca de 20 países) com investimentos de US\$ 190 milhões apenas no ano de 2001, e na América do Norte (EUAN e Canadá) que inclui investimentos da ordem de US\$ 485 milhões no período de 1999 a 2005. No setor privado destaca-se a atuação da Daimler Chrysler com um investimento de mais de US\$ 1,5 bilhão para o período de 2001 a 2004, como mostra o trabalho desenvolvido pelo CGEE (2002).

No Brasil, foi instituído recentemente o Programa Brasileiro de Células a Combustível (PBCC) pelo Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE) que visa organizar e conduzir as ações de pesquisa e desenvolvimento tecnológico sobre o tema das células a combustível. O CGEE salienta que pesquisas relacionadas à tecnologia das células a combustível têm sido realizadas no Brasil desde a década de 70, e experiências alcançadas em setores como da energia da biomassa e do hidrogênio, bem como das diversas fontes alternativas de energia, onde o Brasil possui papel de destaque no cenário mundial, podendo contribuir de maneira muito significativa para o desenvolvimento tecnológico das células a combustível em geral no país.

Verifica-se, portanto que as células a combustível surgem como uma alternativa e uma nova ferramenta de geração de energia muito importante no cenário energético atual. Os programas de cooperação entre governos e indústrias envolvendo a tecnologia das PEMFC e uso do hidrogênio como combustível e outras fontes de energia renováveis mostram que o mundo está se movendo em busca de um futuro de energia sustentável.

Além de minimizarem os graves danos ambientais, é clara a preocupação no aspecto econômico vinculado aos sistemas de produção que tem o petróleo como principal fonte de energia. Buscar uma alternativa energética que substitua o petróleo é hoje para muitos países uma forma de manter sua estabilidade econômica e, conseqüentemente, garantia de desenvolvimento técnico-econômico com a formação de uma indústria baseada em tecnologia recente e fornecimento de novos empregos, com mão de obra especializada. Como resultado, os países que desenvolverem atividades de P&D na área de pilhas de combustível, mais rapidamente assumirão posição de predominância e terão a chance de usufruir um retorno econômico através da exportação de tecnologia, claro, salvaguardada por direitos autorais ao abrigo de patentes.

3 - REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Histórico

O surgimento das primeiras células e pilhas de combustível deu-se no início do século XIX. Nessa época, em 1801, Humphrey Davy, realizando estudos em eletroquímica, construiu uma célula de combustível, usando carbono e ácido nítrico. Porém, outro pesquisador inglês, William Grove, como mostra FUEL CELLS (2001), acabou por ser reconhecido como o precursor da célula de combustível. Em 1839, construiu uma “bateria química”, na qual a reação entre o hidrogênio e oxigênio gerava corrente elétrica. O propósito inicial do trabalho experimental de Grove era ajudá-lo a entender a decomposição da água, construindo uma cuba eletrolítica. Contudo, notou com entusiasmo que o dispositivo que ele construiu, com eletrodos de platina e em contato com ácido sulfúrico diluído, causava “uma deflexão permanente” de um galvanômetro que estava conectado ao seu dispositivo, indicando haver geração de corrente elétrica. A Figura 3.1 ilustra uma pilha de Grove, construída em 1842.

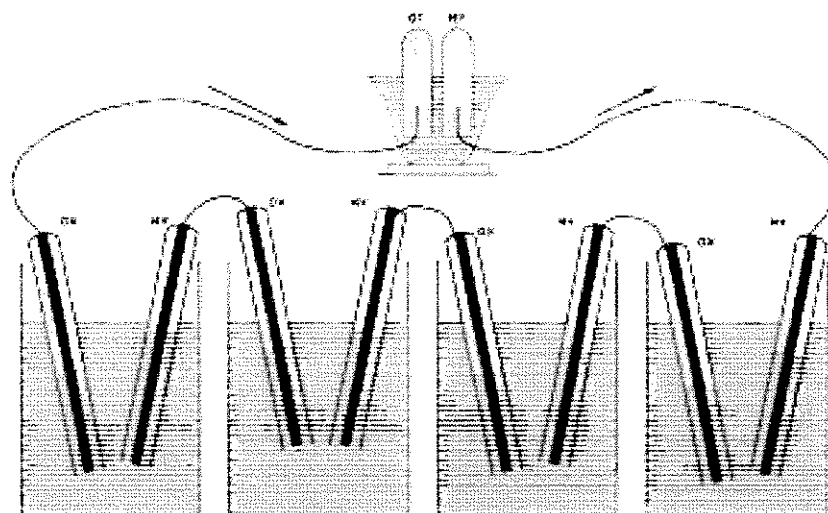


Figura 3.1¹: Esboço da pilha de Grove.

Logo a seguir, Grove construiu uma fonte de energia usando vinte e seis células em série e, foi o primeiro a notar, e explicitar a dificuldade de produzir altas densidades de corrente elétrica em uma pilha de combustível, que utiliza gases como reagentes. O

¹ Retirada da página da FUEL CELLS (2001) da internet.

problema que enfrentou na época, ainda está sendo estudado por pesquisadores da área, na atualidade. Sua perspicácia neste problema é demonstrada pela seguinte citação:

“Como a ação química ou catalítica só poderia acontecer com uma placa de platina ordinária na linha ou marca de água onde o líquido, gás e platina se encontram, sendo dificuldade principal obter um dispositivo capaz de oferecer uma superfície notável de ação”.

Vê-se assim a preocupação do pesquisador em obter um contato eficaz entre as três fases dos componentes integrantes das reações eletroquímicas.

Na Inglaterra, cerca de meio século após os trabalhos de Grove, dois químicos, Ludwig Mond e Carl Langer, desenvolveram um dispositivo, que hoje em muito se assemelha à denominada célula de combustível. De acordo com KETELAAR (1993), a célula que montaram fornecia densidades de corrente de 2,8 a 3,5 mA/cm² em 0,73 V. Possuía área superficial de 700 cm², coberta com 0,35 g de platina e, utilizava solução de ácido sulfúrico como eletrólito. Na mesma época, a intensidade dos trabalhos para se chegar ao desenvolvimento do dínamo acabaram por obscurecer todos os estudos e avanços sobre as pilhas de combustível e, o conhecimento sobre esses dispositivos eletroquímicos foi paralisado e permaneceu estacionado até o início do século XX.

As pesquisas sobre as células de combustível voltaram a ter êxito em 1937, quando Bacon publicou resultados sobre uma célula alcalina (AFC), de alta pressão, que parecia oferecer resultados viáveis. A célula de Bacon operava com solução de KOH à 100 °C, com os gases de alimentação à 220 atm, e densidades de corrente de 13 mA/cm² para uma tensão de 0,89 V. Na seqüência de seus estudos, Bacon ainda seria responsável por outras pilhas de combustível, que utilizavam solução de KOH como eletrólito e, gases de alimentação sujeitos à pressões elevadas e que em muito marcaram a sua época.

KETELAAR (1993) cita ainda que em 1961, a empresa Energy Conversion, que tinha Bacon como consultor, se une com a empresa Pratt & Whitney com a finalidade de desenvolver um sistema de geração de energia para as missões espaciais Gemini e Apollo. Este sistema era constituído por três unidades de pilhas alcalinas e operavam com pressões de 3,5 atm. Na seqüência do desenvolvimento tecnológico, a temperatura das pilhas foi aumentada para 200 °C, e produziam potência de 1,4 kW cada. A tensão desenvolvida era variável entre 27 e 31 volts, com uma vida útil limitada em 400 horas de operação, devido principalmente à corrosão do cátodo. Após as missões Apollo, a construção de novas pilhas alcalinas operando com altas pressões, foi paralisada e tornou claro, levando em conta esse

tipo de células, que sua comercialização tinha como principais obstáculos o alto custo e a pequena vida útil.

Grandes esforços com os diversos tipos de células de combustível foram feitos entre os anos de 1937 e 1967, destacando-se os seguintes trabalhos:

- Bacon entre os anos de 1937 e 1961, e Justi, a partir de 1948, trabalhando em células de combustível alcalinas;
- Ketelaar e Broers, no início dos anos cinquenta, com células de combustível de carbonato fundido;
- Baur e Preis, após 1951, com células de combustível de óxido sólido;
- as empresas American Gas Association e United Technology Corporation, a partir de 1967, com células de combustível de ácido fosfórico.

3.1.1. Surgimento das PEMFC

Como mostra RIKUKAWA & SANUI (2000), W. Grubb, em 1959, foi quem primeiro idealizou o uso de membranas orgânicas, de troca catiônica, para uso nas células de combustível. Iniciam-se, portanto, os estudos com as Células de Combustível de Eletrólito Polimérico.

No período de 1959 a 1961, algumas PEMFC desenvolvidas pela General Electric (GE) utilizavam membranas fenol-sulfônicas, nas quais era depositada platina como eletrocatalisador. Segundo KALHAMMER (2000), o desempenho destas PEMFC era pequeno, de aproximadamente 80 mA/cm^2 , para um tensão média por célula de $0,65 \text{ V}$, apesar da carga de platina como eletrocatalisador no eletrodo ser de 5 mg/cm^2 (10 mg/cm^2 de Pt por área total da célula unitária). Este carregamento é equivalente a uma atividade catalítica específica de 8 mA por mg de platina. Levando em conta o preço atual da platina, de aproximadamente US\$12/g, teríamos um custo de aproximadamente US\$2.000/kW, o que tornaria e torna impossível a comercialização deste tipo de PEMFC.

Em meados dos anos 60, a General Electric (GE) constrói para o Programa Espacial Gemini dois módulos de 1 kW , com densidade de potência de 38 mW/cm^2 e tensão de $0,83 \text{ V}$, por célula. Estes módulos eram responsáveis pelo fornecimento da energia primária para cada uma das sete aeronaves Gemini, como mostra o trabalho de WATKINS (1993). Tanto o desempenho como a vida útil destas PEMFC, eram limitadas, devido à degradação da membrana de poli (estireno-ácido sulfônico) utilizada na confecção dessas pilhas. Contudo

a aplicação dessa membrana foi bem sucedida, visto que os benefícios que as células de combustível trouxeram para a missão Gemini foram compensatórios, mesmo com o seu alto custo e vida curta. As Figuras 3.2 e 3.3 mostram os módulos de energia instalados na astronave Gemini.

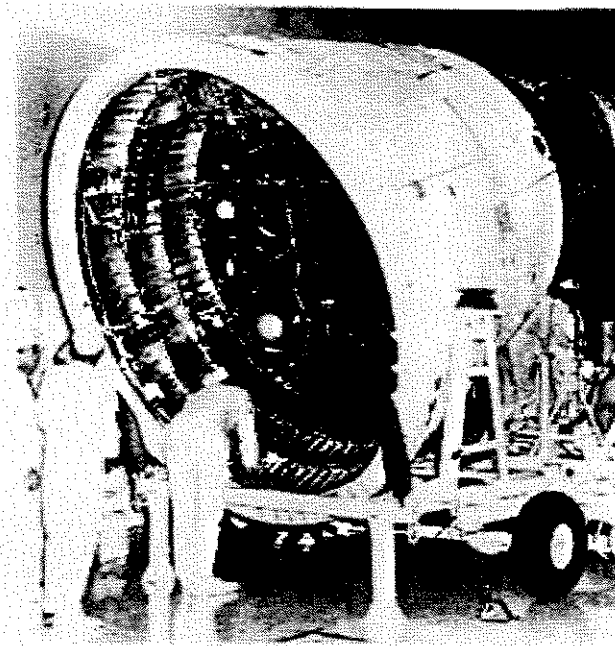


Figura 3.2²: Cápsula espacial Gemini.

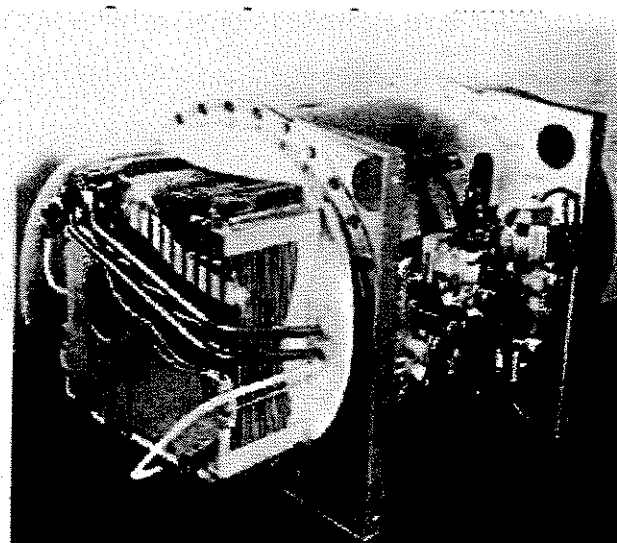


Figura 3.3³: PEMFC de 1 kW feita pela GE.

² Retirada do trabalho de WATKINS (1993), p. 496.

³ Retirada do trabalho de WATKINS (1993), p. 497.

A segunda geração das PEMFC, fabricada pela GE eram constituídas por um módulo de 350W, que fornecia energia para a nave Biosatellite em 1969, utilizando-se neste caso uma membrana melhorada, fabricada pela DuPont, usando Nafion®, atualmente em uso.

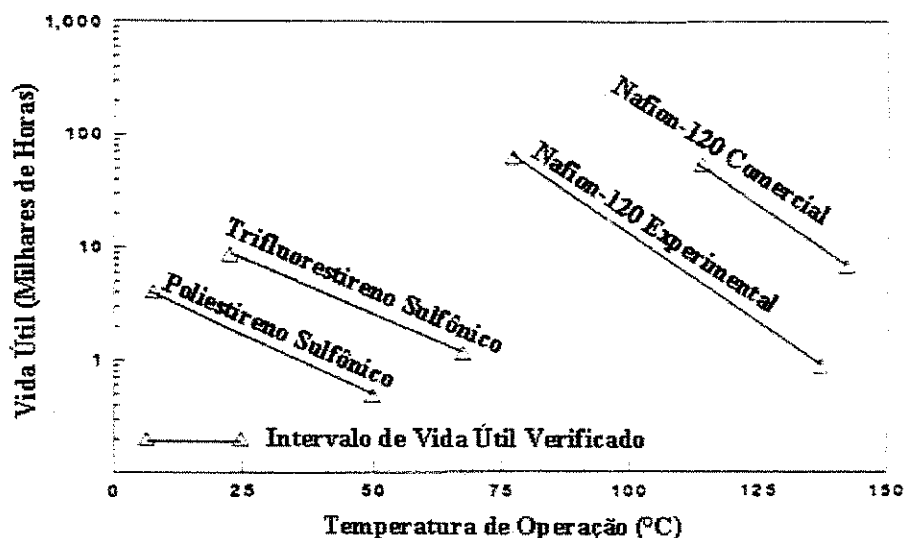


Figura 3.4⁴: Vida útil de PEMFC com quatro membranas diferentes.

O desempenho e vida útil das células de combustível melhoraram significativamente a partir de 1968 devido ao uso da membrana Nafion®. Na Figura 3.4 mostra-se a vida útil de várias células de combustível com quatro membranas diferentes. Com o uso da membrana comercial Nafion® 120, foi alcançada vida útil de mais de 50.000 horas, ou seja, um extraordinário tempo de utilização.

Ao longo do trajeto de P&D das PEMFC, verificou-se que o desenvolvimento comercial não foi concretizado de imediato. WATKINS (1993) ressalta que as pesquisas conduzidas pela GE, no extenso período de 1959 a 1982, destinavam-se apenas a servirem aos programas especiais das forças armadas e ao programa espacial dos EUAN. Neste período, as PEMFC fabricadas satisfaziam bem às necessidades dos programas em pauta, visto que o custo e o desempenho das células não eram fatores determinantes no estudo de viabilidade dos projetos, por serem estes considerados projetos estratégicos do governo americano.

⁴ Adaptada do trabalho de WATKINS (1993), p. 498.

Além da GE, também a empresa Engelhard produziu algumas PEMFC pequenas, de cerca de 30 W durante o final dos anos setenta e início dos anos oitenta. Mostra-se na Tabela 3.1 o desempenho de várias células PEMFC de H₂/O₂ que utilizavam cinco diferentes membranas. Em 21 anos de pesquisas, o desempenho das células saltava de 5,4 para 861 mW/cm², com o tamanho aumentando de poucos centímetros quadrados para 1.000 cm² e a capacidade das pilhas aumentada de poucos watts para alguns quilowatts.

Tabela 3.1⁵: Desempenho das PEMFC com diferentes membranas entre 1959 e 1980.

Período	Membrana	Densidade de Potência (mW/cm ²)
1959-1961	fenol-sulfônica	5,4 a 10,8
1962-1965	poli (estireno ácido sulfônico)	43,1 a 64,6
1966-1967	poli (trifluoroestireno ácido sulfônico)	80,7 a 86,1
1968-1970	Nafion® experimental	86,1 a 108
1971-1980	Nafion® comercial	646 a 861

A empresa Ballard Technologies Corporation, entre 1988 e 1989, mostra a possibilidade de aplicação viável das PEMFC em veículos elétricos, com a utilização de membranas experimentais, perfluoradas, desenvolvidas pela Dow Chemical, e são para RIKUKAWA & SANUI (2000) o marco inicial da comercialização mundial das PEMFC. Membranas desenvolvidas inicialmente para indústrias cloro-alcalis são então inseridas em pesquisas envolvendo as PEMFC. Na Tabela 3.2 mostram-se as diversas membranas, os fabricantes e algumas de suas propriedades.

Tabela 3.2⁶: Membranas de troca catiônica comerciais.

Membrana	Fabricante	Massa Equivalente (g/meq)	Espessura (µm)
Nafion®112	Du Pont	1.000	50
Nafion®115	Du Pont	1.100	125
Nafion®117	Du Pont	1.100	175
Nafion®120	Du Pont	1.200	260
Dow Exp.	Dow Chemical	800	125
Flemion® R	Asahi Glass Company	1.000	50
Flemion® S	Asahi Glass Company	1.000	80
Flemion® T	Asahi Glass Company	1.000	120
Aciplex® S	Asahi Chemical Industry	1.000-1.200	25-100

⁵ Adaptada do trabalho de WATKINS (1993), p. 495.

⁶ Dados do trabalho de RIKUKAWA & SANUI (2000).

Após 1982 foram realizados significativos desenvolvimentos para melhorar o funcionamento das PEMFC, e dentre eles destaca-se do trabalho de WATKINS (1993) os seguintes avanços:

- uso do processo de conversão de CO à CO₂ recorrendo à oxidação seletiva e realizado após a reforma do combustível (Ballard, 1985);
- células com densidade de potência de 2.700 mW/cm² usando membrana da Dow Chemical (Ballard, 1987 e 1988);
- diminuição na carga de eletrocatalisador nos eletrodos, de 8 mg/cm² de platina (ânodo e cátodo) para valores menores que 1 mg/cm², utilizando-se uma estrutura melhorada para esses eletrodos (Los Alamos National Laboratory - LANL 1987-1988);
- desenvolvimento de dispositivos para a remoção da água produzida pelas células (Ergenics-International Fuel Cells, 1987-1988);
- desenvolvimento de submarino com PEMFC (Ballard-Perry Energy Systems, 1988-1989).

3.2. Aplicações das PEMFC

Os enormes aperfeiçoamentos obtidos na tecnologia de fabricação/produção das PEMFC e na densidade de potência desses conversores de energia acabaram por mostrar que essa tecnologia poderia ser utilizada não só para aplicações espaciais ou militares, mas para sistemas alternativos de propulsão, em carros, ônibus, caminhões.

Para STASCHEWSKI & MAO (1999), o processo de comercialização de automóveis com pilhas tipo PEMFC foi iniciado com o ato *Clean Air Act Amendments*, de 1990 na Califórnia, EUAN. Pouco tempo depois, em 1994, a Daimler-Chrysler, parceira da Ballard Power Systems do Canadá, apresentava quatro veículos movidos à PEMFC incluindo um ônibus (NEBUS) e um carro Classe-A (NECAR3) com reformador de metanol à vapor.

No ano de 2000, a Daimler-Chrysler lançou o NECAR 5, que possuía um sistema de pilha de combustível de 75 kW montado no interior do carro Classe-A. O veículo alcançava velocidades de 150 km/h e utilizava o metanol como combustível, com rendimento 25 % maior do que o obtido pelo melhor sistema da combustão interna de automóveis existentes.

A pilha de combustível do NECAR 5 era 50 % mais potente que sua antecessora no NECAR 3, como mostrava o METANOL INSTITUTE (2002). Fato importante foi a instalação das pilhas e de seus componentes periféricos, todos no interior dos espaços que seriam ocupados pelos componentes de um carro normal movido à combustão.

Juntamente com a Daimler-Chrysler, outras montadoras como a General Motors, Ford, Toyota, Renault, Honda, Mazda, Volkswagen, entre outras companhias, também participaram no desenvolvimento de veículos de emissão nula ou emissão ultrabaixa de poluentes.

Além dos carros, motocicletas com emissão nula de poluentes estão emergindo comercialmente. Na maioria dos países asiáticos, por exemplo, as motocicletas são responsáveis por mais da metade da frota de veículos. Em alguns países da Ásia, as motocicletas são mais populares que carros por várias razões: custam aproximadamente um décimo do valor de um carro; o número de estradas é muito pequeno para suportar um grande volume de carros circulando; e há poucos espaços de estacionamento.

COLLELA (2000) mostrou que o grande número de motocicletas movidas à combustão, em países asiáticos, tem provocado graves danos na qualidade de ar local e na saúde da população local. Elas produzem uma quantia desproporcional de poluentes em relação a um veículo se for levado em conta o tamanho. Em Bangkok, por exemplo, as motocicletas são responsáveis pela poluição numa gama de 50 % a 80 % do total de partículas emitidas pelos veículos e numa gama de 30 % a 60 % do monóxido carbono e emissões de hidrocarbonetos, apesar do fato de elas serem apenas 36 % da frota veicular. O efeito dessas emissões levou vários países, como Taiwan, Índia, Indonésia, Bangladesh e China, a exigirem que os motores a serem utilizados pelas motocicletas sejam de emissão nula. O governo de Taiwan, por exemplo, decretou que no ano 2000, 2 % das motocicletas não poderiam emitir nenhum poluente, além de também proibir a produção de motocicletas com motores a dois tempos, apesar dos milhões de dólares que os tributos da indústria proporcionam à economia local. Outros países asiáticos estão tomando medidas semelhantes.

Além do setor de transporte terrestre, SATTLER (2000) mostrou que o aumento do espírito crítico com relação a questão ambiental tem causado um importante aumento na procura por novos e alternativos sistemas de propulsão para navios. As vantagens das pilhas de combustível para propulsão independente de ar em sistemas convencionais, por exemplo, em submarinos não nucleares, levou por exemplo, a Suécia a desenvolver esse

tipo de pilhas. No caso de navios de superfície, em particular, navios mercantes, a ampla utilização de pilhas de combustível é provável que demore algum tempo, até os custos e a tecnologia se tornar competitiva com os sistemas de propulsão convencionais existentes. O autor salienta que a PEMFC tem demonstrado ser bastante apropriada para sistemas de propulsão em submarinos. Este processo, em particular, refere-se às aplicações que exigem longos períodos de submersão, pois toda quantidade de gás fornecida é usada na célula, tanto que somente resíduos de gases inertes são liberados pelo sistema. Em vez de estocar hidrogênio com hidretos metálicos, no futuro, por razões de peso, pode ser vantajoso para submarinos gerar hidrogênio a bordo a partir do metanol.

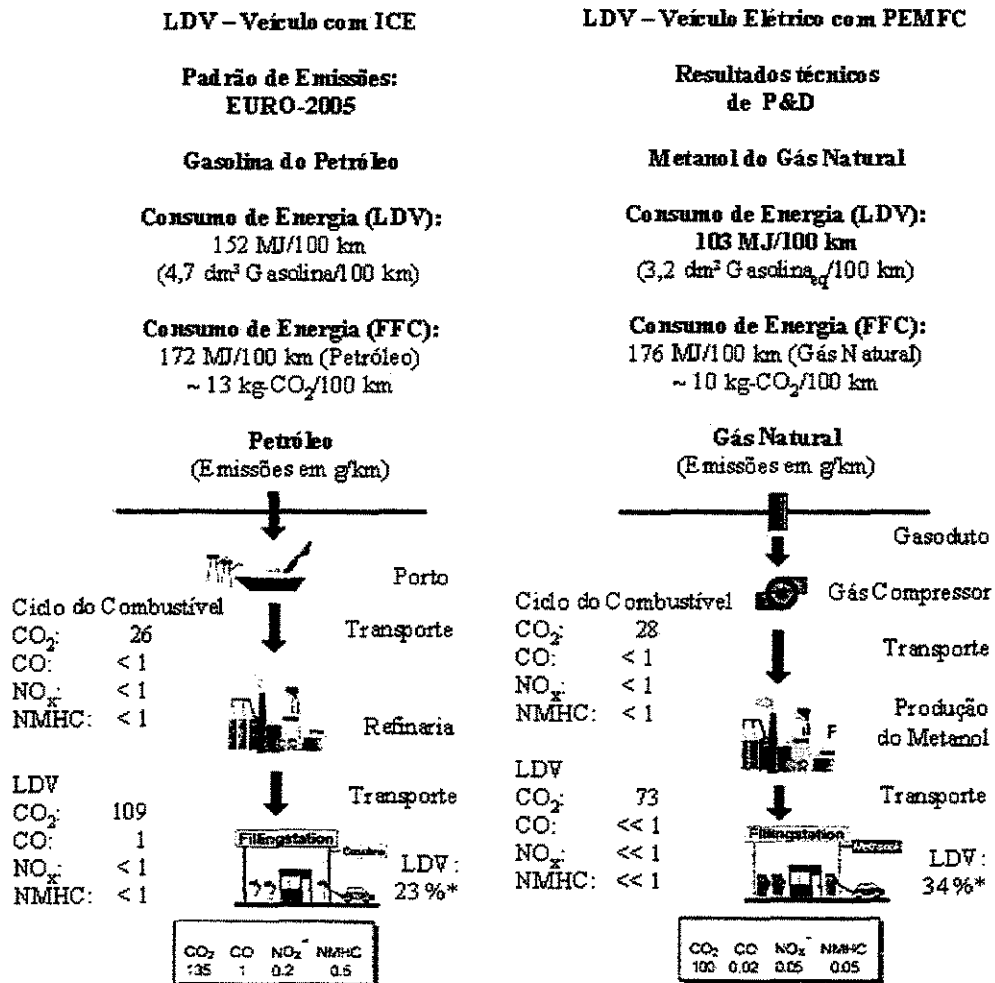
JARVIS & OUTROS (1998) mostraram que as PEMFC, devido a sua alta densidade de potência, estão sendo investigadas para a utilização em equipamentos de comunicação e aparelhos eletrônicos portáteis. A capacidade de fornecer energia contínua de uma PEMFC é boa, contudo, sua resposta a uma demanda instantânea de potência é relativamente baixa. Uma PEMFC requer normalmente mais de 5 minutos para alcançar o estado de operação estável, intervalo no qual as células individuais da pilha sofrem intensa polarização. Contudo, os autores mostraram que algumas indústrias estão desenvolvendo baterias ácidas de chumbo, que exibem um perfil adequado de descarga, em todo o intervalo de corrente operacional e, ainda, possibilitam uma recarga muito rápida. Assim, a utilização de sistemas compostos por baterias e PEMFC tem sido sugerida como fontes de energia em sistemas portáteis. Estes sistemas apresentam a vantagem da alta densidade de potência das PEMFC e a alta capacidade de potência de saída das baterias.

3.3. Custos e cenários futuros para as PEMFC

Para as pilhas de combustível serem utilizadas como fonte de potência motora de automóveis, em veículos leves e pesados, MURPHY & OUTROS (1998) consideram que elas necessitam apenas de uma vida útil de 3.000 horas, mas para competir com uma máquina de combustão interna, essa tecnologia requer um preço de no máximo 50 US\$/kW, como também uma alta densidade de potência. Segundo informaram os autores, o USDOE (Departamento de Energia dos EUAN), tinha fixado como meta para o ano 2000, a obtenção de uma densidade de energia de 1.000 W/L para uma pilha de combustível apenas e, 350 W/L para uma pilha e toda sua estrutura operacional e seus componentes periféricos. A meta para o ano de 2004 é de 400 W/L para um sistema gerador completo.

Ao mesmo tempo, questões como a especificação do combustível, eficiência do ciclo do combustível, balanço material e avaliação ambiental terão que ser discutidas mais intensivamente. Neste aspecto, HOHLEIN & OUTROS (2000) analisaram os processos de geração de energia para veículos de passeio (LDV) com sistemas de propulsão baseados em PEMFC e em máquinas à combustão interna (ICE). Como resultado, obtiveram um panorama geral desses sistemas de energia, fornecendo dados da demanda de energia específica, do nível de emissão específico de poluentes (CO₂, CO, VOC e NO_x), e do ciclo completo de combustível (FFC).

Ciclo Completo do Combustível (Melhor Caso)



*LDV: 35 MJ/100 km

Figura 3.5⁷: Comparação entre os FFC dos sistemas de energia baseados a ICE e a PEMFC.

⁷ Adaptada do trabalho de HOHLEIN E OUTROS (1999).

Segundo os autores, a análise do FFC de um automóvel com ICE mostrou que o uso do veículo contribui consideravelmente para um aumento no nível de emissão de poluentes, especialmente em relação aos gases CO, NO_x e CO₂, como também para a demanda energética. No caso do FFC de um automóvel com PEMFC, com hidrogênio ou metanol obtidos a partir do gás natural, a contribuição dominante para as emissões de poluentes surge do fornecimento do combustível aos postos de abastecimento. O nível de emissão de poluentes dos automóveis é nulo se movidos à PEMFC alimentadas com hidrogênio, e se aproxima de zero com o uso do metanol. Para efeito de comparação direta entre os FFC, apenas os sistemas que usam PEMFC, tendo o hidrogênio como combustível obtido a partir do gás natural, podem reduzir o nível de consumo de energia e de emissões de gás carbônico, quando comparados com o FFC de um sistema de energia baseado a ICE à gasolina. Os resultados das análises realizadas pelos autores podem ser vistos de maneira resumida na Figura 3.5.

O estudo mostrado acima comprova mais uma vez que as PEMFC surgem como uma boa alternativa aos sistemas de propulsão veicular para os centros urbanos. Se for considerado ainda que o hidrogênio, principal combustível das PEMFC, pode ser obtido de diversas fontes de energia renováveis como a solar, biomassa, eólica e hidráulica, ao invés do petróleo, de modo que os níveis de poluição envolvidos nos processos de geração e consumo de energia no setor de transporte seriam ainda menores do que os apresentados acima.

No Brasil, um passo muito importante já foi dado neste sentido. A grande infraestrutura já instalada de produção e distribuição do etanol obtido da cana-de-açúcar, e os diversos centros de pesquisa vinculados ao desenvolvimento tecnológico de produção do hidrogênio, a partir de fontes alternativas de energia, já são realidade em vários estados brasileiros. Portanto, a organização e cooperação dos recursos humanos e infra-estrutura já consolidada no país através de um objetivo comum, bem como a utilização dos recursos de fomento à pesquisa e desenvolvimento de maneira racional e estruturada possibilitará um desenvolvimento tecnológico na área das PEMFC de um modo bastante promissor no país.

3.4. Princípios de funcionamento

A célula de combustível de eletrólito polimérico é um dispositivo eletroquímico de conversão de energia duas a três vezes mais eficiente que uma máquina de combustão

interna, com os produtos sendo unicamente eletricidade, água e calor, quando utilizados o hidrogênio e o oxigênio ou ar.

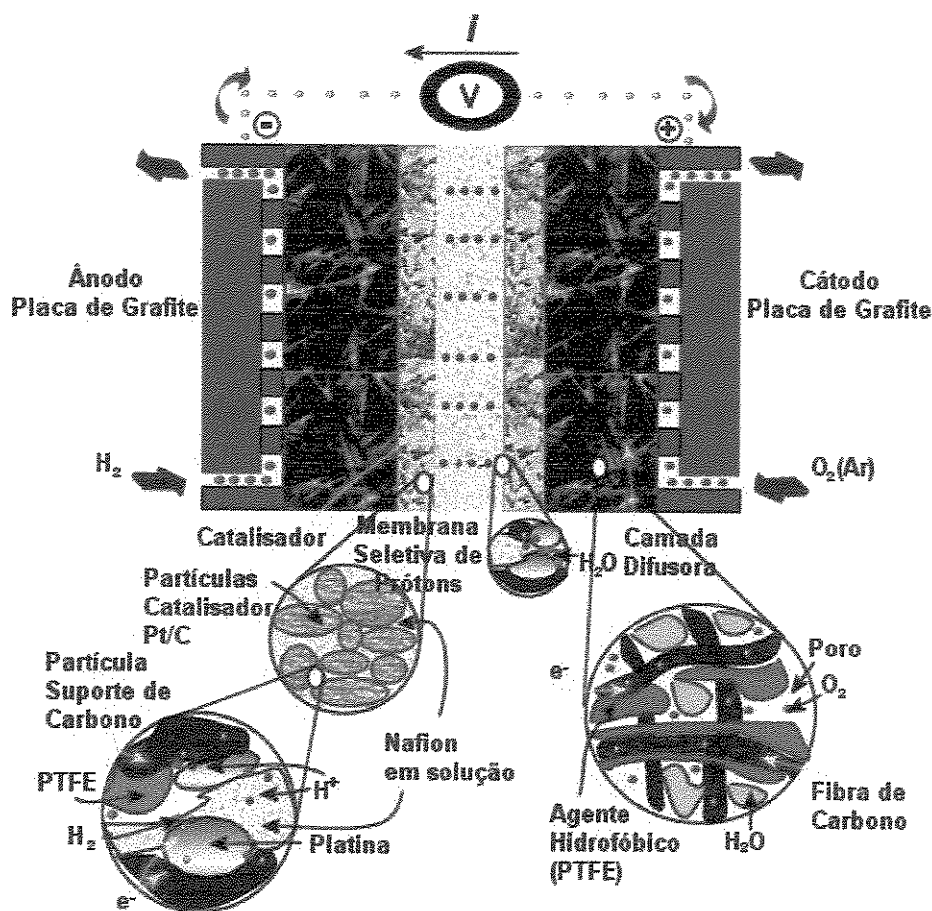


Figura 3.6⁸: Princípio de funcionamento de uma PEMFC.

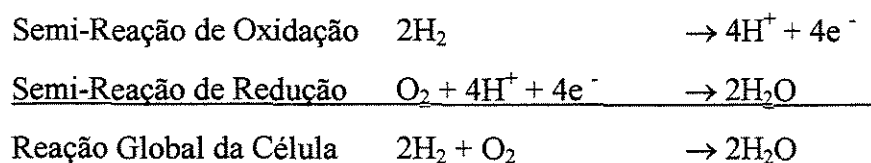
Os gases de alimentação da célula são introduzidos via canais de fluxo, impressos nas placas coletoras de corrente, geralmente feitas de grafite. O hidrogênio é alimentado numa célula de combustível junto ao compartimento anódico e esse gás em contato com a platina contida no ânodo e com o eletrólito, origina por catálise a formação de prótons (íons de hidrogênio) e elétrons. Os prótons fluem pelo eletrólito, a membrana polimérica, atravessando-a e, novamente com o auxílio da platina contida agora no cátodo, se combinam com o oxigênio, produzindo água no compartimento catódico. Os elétrons, não passam através da membrana, mas fluem do ânodo para o cátodo através de um circuito externo, no qual se tem um motor ou outro dispositivo de carga elétrica como mostra a

⁸ Adaptada do trabalho de THAMPAN & OUTROS (2001), p. 19.

Figura 3.6. A membrana favorece a condução iônica, enquanto pelo circuito externo dá-se a condução eletrônica.

Os processos físicos, químicos e eletroquímicos que ocorrem no conjunto /ânodo/eletrólito/cátodo, são complexos. No ânodo, o gás hidrogênio (H₂) deve se difundir através de caminhos tortuosos, com o auxílio de difusores de gás, até encontrar algumas partículas de platina, dispostas nas superfícies desse eletrodo.

No processo de catálise, que ocorre em uma PEMFC, a platina catalisa a reação de dissociação da molécula de hidrogênio em dois átomos de hidrogênio, rodeados por dois átomos vizinhos de platina, havendo inicialmente um processo de adsorção do gás sobre a platina. A seguir, cada átomo de hidrogênio perde um elétron de modo a tornar-se um íon H⁺. Fluxos da corrente de íons H⁺ são conduzidos através e pela membrana até o cátodo, enquanto os elétrons passam do ânodo para o circuito externo, onde se encontra uma carga instalada, e então se dirigem à superfície do cátodo. As reações podem ser representadas como se segue:



No cátodo dá-se a reação de uma molécula de oxigênio com 4 elétrons, ou seja um processo de redução, e ocorre segundo uma seqüência de vários passos. Para THOMAS & ZALBOWITZ (1999), catalisadores a base de platina, mesmo sendo caros, parecem ser os únicos capazes de gerar altas taxas de redução de O₂ à baixas temperaturas, cerca de 80°C. Verifica-se que o desempenho das PEMFC é altamente limitado pela baixa taxa da semi-reação de redução de O₂ sendo cerca de 100 vezes mais lenta que a semi-reação de oxidação de H₂.

Para facilitar o processo de catálise, as partículas de platina são apoiadas em aglomerados de carbono, aumentando assim a superfície de ação catalítica e, conseqüentemente, a eficiência do eletrocatalisador. Além disso, uma pequena quantidade de solução ionomérica da Nafion® é incorporada aos eletrodos, maximizando a área interfacial entre as várias fases dos eletrodos, partículas de eletrocatalisador e aglomerados de carbono, gases da alimentação, e eletrólito. Segundo THAMPAN & OUTROS (2001), isso aumenta a taxa de reação eletroquímica visto que mais platina é envolvida na reação e,

o eletrólito acaba por permear a estrutura do eletrodo facilitando o transporte dos prótons através da membrana eletrolítica. Um esquema representativo deste fenômeno é mostrado no destaque à esquerda da Figura 3.6.

Vale a pena notar também que a membrana seletiva de prótons (PEM) requer água para o efetivo transporte desses prótons, o que limita a temperatura operacional das PEMFC, sob pressão atmosférica à aproximadamente 80 °C. Contudo, se os poros das camadas de difusão de gás são preenchidos com água líquida, o transporte de oxigênio e hidrogênio para as camadas mais internas de eletrocatalisador é dificultado, limitando em muito o desempenho da PEMFC. Isto é evitado inserindo um material hidrofóbico como o Teflon® (politetrafluoroetileno, PTFE) às camadas de difusão de gás, permitindo a permeação mais fácil das fases líquidas e gasosas dentro dos poros do eletrodo. No destaque à direita da Figura 3.6 é possível observar uma representação deste fenômeno.

3.5. Polarização eletródica

A passagem de corrente elétrica através de uma interface eletrodo/eletrólito sempre leva a uma reação eletroquímica através da qual reagentes transformam-se em produtos. Para que esta reação ocorra, uma seqüência de etapas básicas deve ocorrer, ou seja: aproximação do reagente até junto da interface; reação de transferência de carga e formação do produto; e condução dos elétrons pelo circuito externo e dos produtos pelo eletrólito. Do ponto de vista cinético, todas estas etapas podem ser rápidas, entretanto, o mais comum é que uma ou mais destas três etapas sejam lentas. Como consequência dessa taxa lenta de uma ou mais etapas de reação, o potencial do eletrodo é desviado de seu valor de equilíbrio. Este desvio é denominado de polarização eletródica, e dependendo da etapa determinante do processo é classificada do seguinte modo (TICIANELLI & GONZALEZ, 1998):

- polarização por ativação: resultante da concentração elevada do reagente e/ou corrente baixa. A reação de transferência do elétron do eletrodo é limitada por uma barreira de energia de ativação, que pode ser acelerada com a distribuição adequada de eletrocatalisadores;
- polarização por queda ôhmica: resultante da baixa condutividade do eletrólito e/ou corrente elevada. Como resultado, surge um desequilíbrio na eletroneutralidade do eletrólito e, conseqüentemente, um retardamento do processo eletroquímico global;

- polarização por transporte de massa: resultante da baixa concentração do reagente e/ou corrente elevada. O fluxo de corrente poderá levar a um esgotamento da espécie reagente na superfície do eletrodo e, assim, a velocidade do processo passará a ser determinada pela velocidade de chegada da espécie reagente à superfície.

Em uma PEMFC utilizam-se normalmente concentrações elevadas dos reagentes e, ao mesmo tempo, um alto nível de umidade nas membranas poliméricas garantindo uma boa condutividade no eletrólito. Assim, observa-se que, para correntes elétricas baixas, as polarizações por transporte de massa e por queda ôhmica não se manifestam significativamente, sendo o comportamento do sistema governado unicamente pela polarização por ativação. Na medida em que se aumenta a corrente, usualmente a polarização ôhmica aparece como um segundo efeito sobreposto ao primeiro. Finalmente, nas maiores correntes os efeitos de polarização por transporte de massa são dominantes, sobrepondo-se aos demais efeitos. Pode-se acompanhar pela Figura 3.7 o comportamento dos diversos tipos de polarização.

A queda de tensão da primeira região está associada à resistência relacionada com as energias de ativação das reações e depende de uma série de fatores, como por exemplo, o tipo de eletrocatalisador usado nos eletrodos, a superfície ativa de eletrocatalisador e, a sua porção que está em contato com o eletrólito, assim como a porosidade do próprio eletrodo.

A queda da tensão menos acentuada, no segundo trecho reto da curva, a polarização por resistência ôhmica, é atribuída às resistências eletrônicas e iônicas e de contato, entre os diversos componentes do circuito elétrico da célula de combustível. A redução das resistências elétricas irá reduzir a inclinação da curva resultando em mais altas densidades de corrente e uma melhor eficiência na conversão de energia.

A queda da tensão da célula na terceira região da curva de polarização está associada com a resistência ao transporte de massa, e é função da difusão das partículas eletrizadas do sistema. Este fenômeno é mais intenso no cátodo da célula, devido à presença de água líquida no interior da estrutura porosa do eletrodo e, na interface membrana/eletrodo. A água líquida, que é o produto da reação catódica, atua como uma barreira adicional para o transporte do oxigênio, que deve estar sempre facilmente disponível nos locais da reação eletroquímica de redução que ocorre no cátodo.

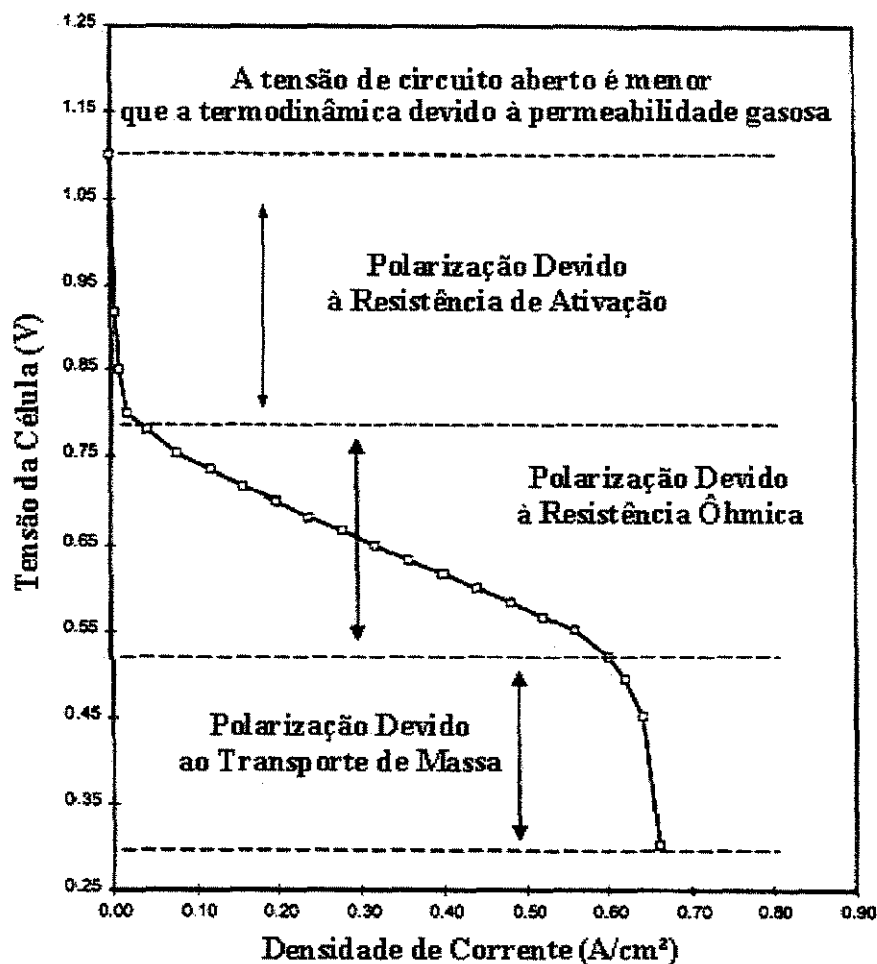


Figura 3.7⁹: Curva característica da tensão de saída em função da densidade de corrente.

Para WOOD & OUTROS (1998), a queda de tensão na primeira região da curva pode ser reduzida utilizando-se de eletrocatalisadores que diminuam o valor da sobretensão das reações ou, aumentando-se a superfície do eletrocatalisador disponível para reação, por unidade de volume do eletrodo. Quanto à polarização por resistência ôhmica, os autores atentam para o fato de que a queda de tensão nessa região tem sido reduzida com sucesso, umedecendo-se os gases reagentes, especialmente o gás que alimenta o compartimento anódico da célula, ou ainda pela utilização de membranas muito finas, com menor resistência iônica e ao transporte de água.

Uma forma de umedecer os gases da alimentação de uma PEMFC é através do uso de uma membrana de troca iônica, forma utilizada na maioria dos dispositivos convencionais de humidificação externa. Os umidificadores comercialmente disponíveis utilizam a mesma membrana Nafion® utilizada nas PEMFC. O processo se dá pela

⁹ Adaptada do trabalho de WOOD & OUTROS (1998), p. 3796.

passagem de água de um lado da membrana e do gás da alimentação, pelo outro. Levando em conta que a membrana possibilita a passagem de uma pequena quantidade de água pelo seu interior, ocorre a humidificação dos gases que fluem nesse processo em direção ao ânodo. Mesmo sendo um método caro, tem a vantagem de ser um método extremamente limpo.

A Figura 3.8 mostra o esquema de umidificação interna desenvolvido por CHOI E OUTROS (1998), processo derivado do da umidificação externa. Em ambos os casos, a permeabilidade da membrana do umidificador tem um efeito importante no desempenho da pilha. Deve ser grande o suficiente para aumentar a condutividade no eletrólito, mas, se muito elevado, possibilita formação de uma mistura explosiva dos gases de alimentação. Uma membrana de ultrafiltração foi indicada para o uso em humidificadores internos, visto que apresenta boa permeabilidade de água e menor custo em relação a membrana Nafion®, utilizada nos humidificadores convencionais externos.

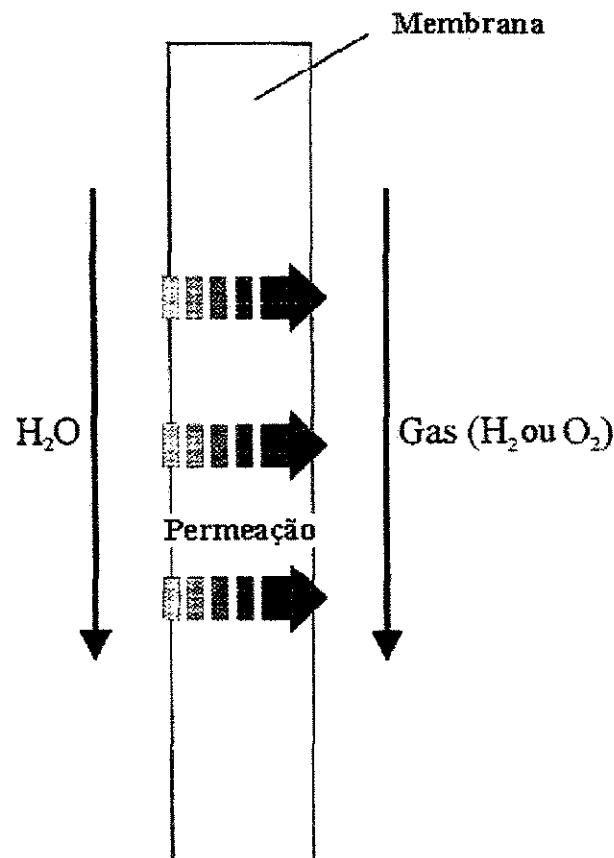


Figura 3.8¹⁰: Estrutura do umidificador interno.

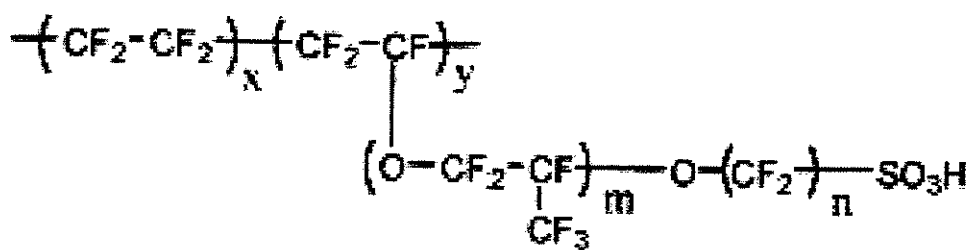
¹⁰ Adaptada do trabalho de CHOI & OUTROS (1998), p. 147.

A última região da curva de polarização, associada à limitação no transporte de massa, não tem sido completamente explicada. Como citou WOOD & OUTROS (1998), este problema tem sido resolvido indiretamente, aumentando-se a pressão dos gases reagentes e, as taxas estequiométricas de fluxo gasoso, que resulta em menor eficiência de conversão de energia.

3.6. Membrana seletiva de prótons (PEM)

O uso de poli (ácidos perfluorosulfônicos) (PFSA) aumentou consideravelmente a estabilidade química dos eletrólitos poliméricos das PEMFC. As membranas de PFSA, tais como a Nafion® da DuPont, e membranas similares produzidas pelas empresas Dow Chemical, Asahi Chemical, e Asahi Glass, por exemplo, são todas elas formadas por três regiões bem definidas:

- cadeia orgânica central de PTFE, constituída de unidades $-CF_2-CF-CF_2-$;
- cadeias laterais, $-O-CF_2-CF-O-CF_2-CF_2-$, que conectam a cadeia central à uma terceira região;
- e uma terceira porção da molécula formada por setores iônicos e constituída de íons ácidos sulfônicos $SO_3^-H^+$.



Nafion [®] 117	$m \geq 1, n=2, x=5-13.5, y=1000$
Flemion [®]	$m=0, 1; n=1-5$
Aciplex [®]	$m=0, 3; n=2-5, x=1.5-14$
Dow [®]	$m=0, n=2, x=3.6-10$

Figura 3.9¹¹: Estruturas químicas de membranas PFSA.

¹¹ Retirada do trabalho de RIKUKAWA & SANUI (2000), p. 1466.

Os íons negativos, SO_3^- , estão permanentemente presos às cadeias ramificadas e não apresentam mobilidade. Entretanto, quando a membrana torna-se hidratada, por absorção de água, os íons hidrogênio tornam-se móveis. O movimento protônico se dá pelo acoplamento dos íons H^+ às moléculas de água, deslocando-se entre os setores iônicos SO_3^- dentro da membrana. Devido a este mecanismo, o eletrólito polimérico hidratado é um excelente condutor de íons hidrogênio, ou prótons.

Para RIKUKAWA & SANUI (2000), a condutividade protônica dos eletrólitos poliméricos aumenta quando hidratados e, alcança valores de 10^{-2} a 10^{-1} S/cm (S é a unidade de condutividade em Siemens, definida como sendo o inverso da resistência em ohms). A Figura 3.9 mostra as estruturas químicas da membrana Nafion® 117 e de outras membranas PFSA.

A capacidade de absorção de água e as propriedades de transporte de prótons deste tipo de membrana originam efeitos significativos no desempenho das PEMFC. Estas membranas têm capacidades de absorção de água acima de 15 moléculas de H_2O por radical SO_3^- e, além disso, ao se otimizar e maximizar a capacidade de absorção de água, se maximiza também a condutividade de prótons.

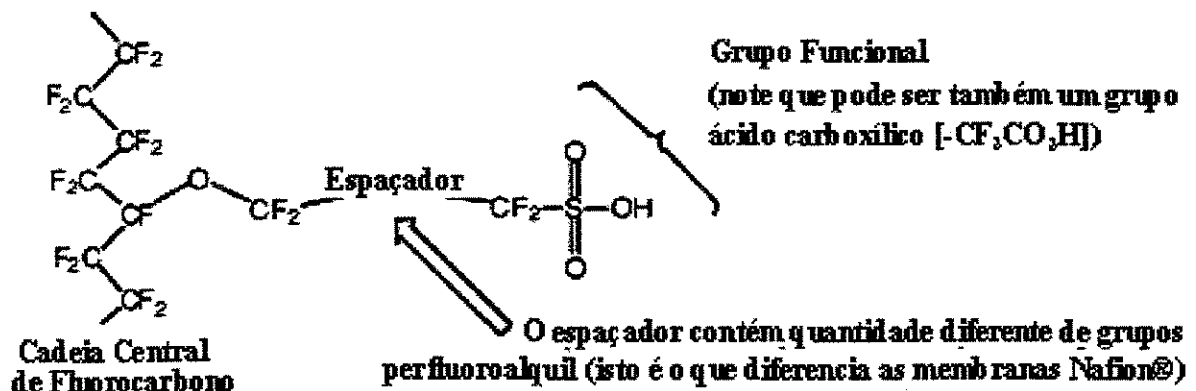


Figura 3.10¹²: Estrutura geral das membranas Nafion®.

3.6.1. Síntese das membranas Nafion®

AKHTAR & OUTROS (2000), citam no trabalho diferentes tipos de membranas

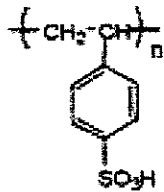
¹² Adaptada do trabalho de AKHTAR & OUTROS (2000), p. 4488.

Nafion® e que são produtos de reações de copolimerização entre o tetrafluoreteno (TFE) e trifluorvinil, ambos contendo ramificações laterais de fluoreto de perfluoroalquilsulfona. Os derivados de PTFE são extremamente difíceis de preparar por copolimerização com tetrafluoreteno, devido ao fato de os substituintes maiores que os átomos de flúor retardarem substancialmente a taxa do processo de polimerização radicalar e, conduzirem a uma baixa incorporação do comonômero substituinte. Além disso, o TFE é um gás altamente tóxico e explosivo e requer um controle sofisticado de temperatura e pressão para a polimerização. A Figura 3.10 mostra a estrutura generalizada das membranas Nafion®.

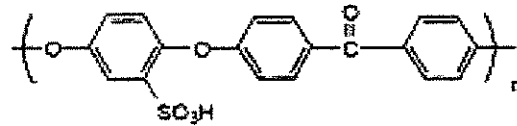
3.6.2. Pesquisas recentes em PEM

As limitações para amplo uso comercial das PEM incluem algumas variáveis de processo e fatores dependentes das características dos materiais, tais como: baixas condutividades iônicas que apresentam frente a baixos teores de umidade e/ou a temperaturas elevadas, uma suscetibilidade à degradação química para temperaturas elevadas e, principalmente, o alto custo dessas membranas. Estes fatores podem afetar o desempenho e/ou a viabilidade comercial de uma célula de combustível e tendem a limitar suas condições operacionais. Frente a isso, o desenvolvimento de novos eletrólitos poliméricos feitos de materiais mais baratos e que possuam melhores propriedades eletroquímicas, se tornou uma das áreas mais importantes para pesquisas em PEMFC e conseqüentemente para o desenvolvimento de veículos elétricos movidos à pilhas de combustíveis (FCEV).

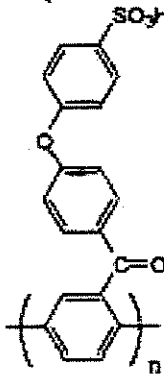
RIKUKAWA & SANUI (2000) propuseram o uso de polímeros tendo cadeias centrais sulfonadas para uso como membranas nas PEMFC. Alguns destes polímeros podem ser vistos na Figura 3.11. O uso de polímeros sulfonados como eletrólito polimérico foi abandonado na fase inicial de desenvolvimento de células de combustível devido à baixa estabilidade térmica e química destes materiais. Porém, verifica-se que os polímeros sulfonados podem ser usados nas PEMFC visto que a vida útil requerida para o eletrólito em um FCEV é mais curta, quando comparada com a vida útil das usadas em veículos espaciais. Além disso, novas tecnologias em preparação de eletrodos e em MEA melhoraram e trouxeram vantagens aumentando a vida útil das PEMFC como um todo.



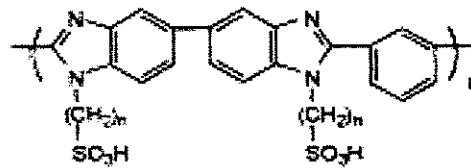
Poli (estireno ácido sulfônico)



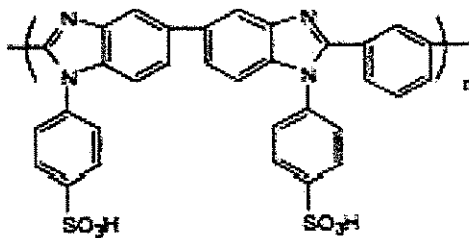
PEEK sulfonado



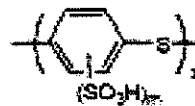
PPBP sulfonado



PBI-AS



PBI sulfarilado



Poli(fenileno sulfido) sulfonado

Figura 3.11¹³: Membranas poliméricas baseadas em polímeros sulfonados.

Os polímeros sulfonados apresentam algumas vantagens, e que os fazem particularmente atraentes:

- os polímeros sulfonados são mais baratos que os ionômeros perfluorados, e muitos destes materiais estão comercialmente disponíveis de maneira fácil;
- os polímeros sulfonados que contêm grupos polares têm altas capacidades de absorção de água, em um largo intervalo de temperaturas;

¹³ Adaptada do trabalho de RIKUKAWA & SANUI (2000), p. 1467.

- a decomposição de polímeros sulfonados pode ser evitada, até certo ponto, através do próprio arranjo molecular;
- os polímeros sulfonados são facilmente recicláveis através de processos convencionais.

Além de pesquisas em membranas com polímeros sulfonados, LEHTINEN & OUTROS (1998) mostraram que diversos novos tipos de membranas têm sido desenvolvidos por polimerização de novos tipos de polímeros, ou por dopagem de polímeros existentes com componentes ácidos adequados. Para esses autores, um novo caminho para desenvolvimento de novas membranas é a funcionalização de um filme polimérico pré-fabricado por radiação induzida, enxertando-se monômeros copolimerizados. Estes autores utilizaram esta técnica em filmes baseados em poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) como material inicial para a síntese de membranas sulfonadas, condutoras de prótons. O PVDF foi escolhido por ser um polímero parcialmente fluorado e é consideravelmente mais barato que um material completamente fluorado. Além disso, é um material suficientemente resistente às condições operacionais em uma célula de combustível ou de eletrólise.

Este método oferece diversas vantagens como as apontadas por BÜCHI & OUTROS (1995), que utilizaram filmes comercialmente disponíveis de poli (tetrafluoretileno-co-hexafluoropropileno) (FEP) como base polimérica para síntese de membranas sulfonadas seletivas de prótons, e obtiveram resultados muito promissores.

HWANG E OUTROS (1999) investigaram um novo tipo de membrana de troca iônica com a finalidade de aplicação em processos de eletrodialise. A membrana de troca catiônica foi preparada por sulfonação de um copolímero em bloco de polisulfona (PSf) e poli (fenileno-sulfidosulfona) (PPSS). A medida mais baixa da resistência de área da membrana foi de $2,5 \Omega \cdot \text{cm}^2$. A capacidade de troca catiônica alcançou valores de até 1,9 meq/g com a membrana seca, e o número de transporte de K^+ , variou no intervalo de 0,77 a 0,87. Os valores obtidos são muito próximos dos apresentados pelas membranas comumente utilizadas em PEMFC, como se poderá ver mais adiante.

3.6.3. Custos das PEM

O alto custo das membranas poliméricas completamente fluoradas é um assunto dos mais preocupante. Conforme KALHAMMER (2000) no ano 2000 o preço no mercado

mundial era de 500 a 800 US\$/m², de modo que o custo total da membrana polimérica para uma pilha de combustível, com 50 kW de potência deveria custar mais que US\$ 5.000, excedendo o valor do custo aceitável em pelo menos 20 vezes. A tendência é que os produtores de membranas estejam projetando novas membranas com preços menores que 50 US\$/m² e pretendam alcançar uma produção anual de aproximadamente 1.000.000 m², quantidade suficiente para suprir 10.000.000 kW em pilhas de combustível do tipo PEM, o que corresponderia a uma produção de aproximadamente 200.000 carros por ano.

3.6.4. Especificações das PEM

A necessidade de desenvolvimento de uma membrana eletrolítica para uma célula de combustível eficiente e técnico-economicamente viável, tem proporcionado um grande interesse no estudo dos polímeros condutores de prótons, particularmente sobre o Nafion®. Mesmo não sendo muito provável que a membrana Nafion® seja a melhor escolha como membrana das PEMFC comerciais do futuro, ela é hoje um dos materiais mais investigados no desenvolvimento de protótipos das células de combustível.

Existem várias especificações da Nafion®, diferenciando-se principalmente quanto a sua espessura, que varia entre 50 e 180 µm. A massa equivalente de todas elas é praticamente igual a 1.100 gramas de polímero por equivalente de grupos iônicos. A determinação da massa molecular do polímero é difícil e os laboratórios industriais não publicam seus resultados. Uma estimativa grosseira realizada por HEITNER-WIRGUIN (1996) fornece uma massa molecular entre 10⁵ e 10⁶ g/mol. Como as sínteses dessas membranas são realizadas segundo processos industriais sendo constantemente melhoradas e alteradas, muitos detalhes sobre as membranas não são publicados, até mesmo porque se trata de produtos sob sigilo industrial quanto as suas especificações detalhadas.

As membranas de poli (ácido perfluorosulfônico), PFSA, contêm componentes incompatíveis, uma fase de fluorocarbono e uma fase iônica, incluindo os íons de troca e moléculas de água nelas. Um bom modelo que descreve a estrutura das membranas de PFSA foi proposto por GIERKE & HSU (1982). Neste modelo, os setores sulfônicos são agrupados em rede, presos a uma fase contínua de fluorocarbono. Os agrupamentos são interconectados por canais estreitos que determinam as propriedades de transporte dos íons e da água na membrana. Um esquema desse modelo é mostrado na Figura 3.12.

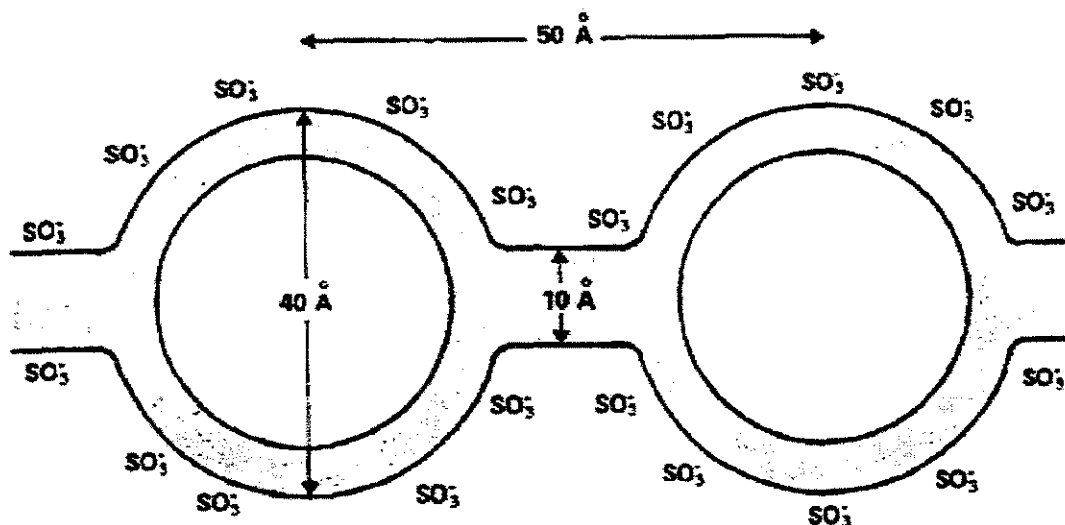


Figura 3.12¹⁴. Modelo de agrupamento em rede.

Numerosos estudos têm sido feitos com as membranas de PFSA, e parâmetros como a concentração de água na membrana, capacidade de troca iônica, número de transporte iônico, coeficientes de difusão gasosa e de água, e resistividade frente a diferentes temperaturas assim como os teores de umidades, têm sido investigados para o melhor entendimento das propriedades básicas da condução protônica nas PEMFC. A seguir, serão descritos alguns métodos para a determinação desses parâmetros.

3.6.5. Preparação inicial das PEM: ativação das membranas

Algumas condições de pré-tratamento são necessárias para ativação das membranas e aparecem listados em vários trabalhos. As membranas antes de serem ativadas são geralmente pré-tratadas seguindo em geral as seguintes etapas e onde se usam as seguintes soluções:

- solução aquosa com 3 % de H_2O_2 , à temperatura de ebulição, para 1 h de contato, etapa de remoção de impurezas orgânicas;
- água destilada à temperatura de ebulição por 1 h, etapa de lavagem;
- solução aquosa com concentração 1 M de H_2SO_4 , à temperatura de ebulição, e contato por 1 h, para a remoção de impurezas minerais, por dissolução;
- lavagem com água destilada, à temperatura de ebulição, por 1 h, lavagem;

¹⁴ Retirada do trabalho de GIERKE & HSU (1982).

- descanso e armazenamento em água destilada até sua utilização, etapa de conservação.

Em muitos experimentos, utilizam-se amostras de membranas secas. Nestes casos as membranas são geralmente secadas a vácuo, em temperaturas próximas de 100 °C, até que toda a água contida na membrana seja evaporada. Este procedimento leva aproximadamente 16 horas, como mostrou YOSHIDA & OUTROS (1998).

3.6.6. Capacidade de troca iônica

A capacidade de troca iônica de uma membrana, Q_G , é um parâmetro muito importante para a caracterização de uma PFSA. Ela representa a razão entre a concentração molar de grupos ácido-sulfônicos, c_s , e a massa do polímero equivalente. Para obter o valor de Q_G , determina-se a massa de uma amostra de membrana seca, de aproximadamente 2 g, sendo a seguir embebida numa solução 0,5 N de NaOH, durante alguns dias, até a membrana se saturar com o íon Na^+ . A solução é então titulada com solução 0,5 N de HCl usando vermelho de cresol como indicador. Como mostrou HIETALA & OUTROS (1999), o valor de Q_G pode ser obtido pela seguinte equação:

$$Q_G = (n_1 - n_0)/m_{P,d} = c_s/m_{P,d} \quad (3.1)$$

onde n_1 e n_0 são o número de moles de íons hidróxido inicialmente presentes e de ácido clorídrico consumido, respectivamente, e $m_{P,d}$ é a massa da membrana seca. FINSTERWALDER & HAMBITZER (2001) indicam que a membrana Nafion® secada à vácuo sobre um suporte de P_4O_{10} não retém qualquer traço de água. Isto é importante visto que a precisão da medida é afetada diretamente pela concentração residual de água na amostra seca.

3.6.7. Concentração de água nas PEM

Como mostrou KREUER (1997), a hidrofobicidade extrema da cadeia central do polímero perfluorado e a hidrofiliabilidade extrema dos grupos ácidos sulfônicos terminais em uma membrana de PFSA, conduzem a uma nano-separação hidrofílica/hidrofóbica. Na presença de água só a porção hidrofílica da nano-estrutura é hidratada. A água absorvida também age como um plastificante, que conduz a uma separação de fase adicional. Maximizando-se a concentração de água na membrana, maximiza-se a condutividade

protônica, enquanto os domínios hidrofóbicos suprem-na de boas propriedades mecânicas devido à presença de água. A entalpia de ativação de difusão de água em tais membranas é quase idêntica a da água pura para concentrações de água maiores que 3 H₂O/SO₃H. O eletrólito polimérico perfluorado age, portanto, como uma esponja nano-porosa inerte para a água absorvida, que na realidade mostra muito pequena interação com o polímero, com exceção das primeiras três moléculas de água adsorvidas por sulfônico grupo ácido.

Freqüentemente, as determinações da concentração de água em uma membrana são obtidas gravimetricamente. As membranas são expostas ora a uma atmosfera completamente saturada com vapor de água ora a uma atmosfera completamente seca, ambas à temperatura ambiente. O valor percentual em massa da concentração de água na membrana, Q_A , pode ser determinado da seguinte maneira:

$$Q = (m_{P,h} - m_{P,d})/m_{P,d} \quad (3.2)$$

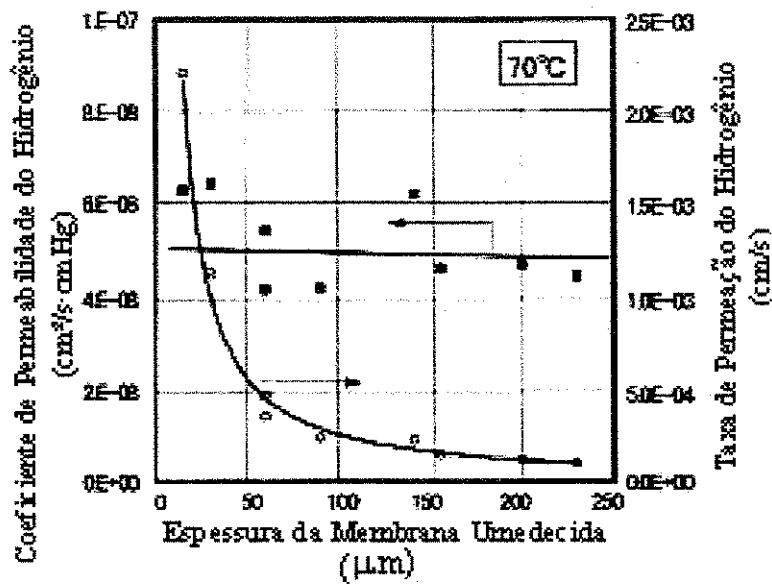
onde $m_{P,h}$ é a massa do polímero completamente hidratado à atmosfera ambiente, medida com o uso de um filtro de papel após contato por 1 hora com água destilada à 100 °C.

A partir das Equações 3.1 e 3.2 podemos obter a razão molar, $\lambda = c_w/c_s$, entre a concentração de moléculas de água (c_w) e os grupos ácidos sulfônicos (c_s) que pode ser representada pela seguinte relação:

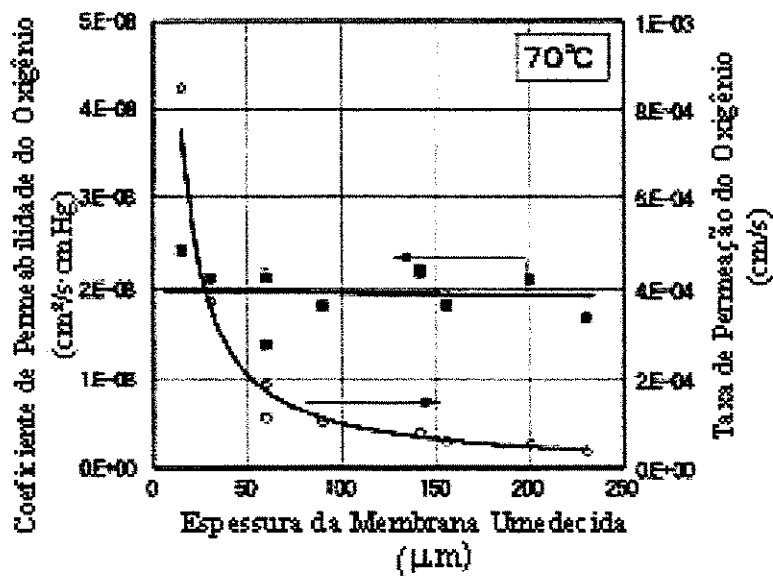
$$\lambda = \frac{1}{M_{H_2O}} \frac{Q_A}{Q_G} \quad (3.3)$$

3.6.8. Permeabilidade gasosa nas membranas

HIETALA & OUTROS (1999) definem a permeabilidade gasosa como sendo a medida do efeito combinado da solubilidade e difusão gasosas num determinado material. Numa PEMFC, a passagem de qualquer dos gases de alimentação, hidrogênio ou oxigênio, de um eletrodo a outro, resulta em um “curto-circuito químico”, diminuindo a eficiência operacional da célula. Para minimizar essa transferência indesejável, a membrana deve atuar como uma barreira eficaz aos gases reagentes. Estudos mostram que a permeabilidade gasosa está relacionada principalmente com a concentração de água e espessura da membrana.



(a)



(b)

Figura 3.13¹⁵: Influência da espessura da membrana na permeabilidade gasosa.

YOSHIDA & OUTROS (1998) estudaram a permeabilidade gasosa em membranas Flemion® e Nafion®, integrantes de células de combustível, operando com gases umedecidos igualmente de ambos os lados da membrana de modo a mantê-la uniformemente hidratada. Para estimar a influência da espessura da membrana no

¹⁵ Adaptada do trabalho de YOSHIDA & OUTROS (1998), p. 3753.

coeficiente de permeabilidade gasosa, os autores realizaram medidas da permeabilidade gasosa em membranas umedecidas com espessuras entre 15 e 230 μm .

A Figura 3.13 mostra a relação existente entre a permeação do hidrogênio (a) e oxigênio (b) e as espessuras das membranas. As taxas de permeação gasosa das membranas decrescem com o aumento da espessura enquanto os coeficientes de permeabilidade gasosa são praticamente constantes e independentes da espessura. A uniformidade dos coeficientes de permeabilidade mostra que a concentração de água nas membranas manteve-se constante. Esta conclusão é baseada no fato de que o aumento nos coeficientes de permeabilidade gasosa está relacionado com o aumento dos conjuntos aglomerados de moléculas de água na membrana e que servem como rota às moléculas de hidrogênio e, são causados pelo aumento da hidratação. Quando hidratadas, a permeabilidade gasosa cresce nestas membranas devido ao aumento da difusividade gasosa, enquanto a solubilidade do gás decresce, conforme mostrou HIETALA & OUTROS (1999).

3.7. Conjunto membrana/eletrodo (MEA)

Grande parte dos estudos que dizem respeito às pilhas de combustível relaciona-se com o conjunto membrana/eletrodo, sendo considerado como o coração da célula, como se pode ver pela Figura 3.14. Em sua forma mais simples, a MEA consiste de uma membrana e dois eletrodos, um de cada lado. Os eletrodos contêm partículas de eletrocatalisador sustentadas em carbono e uniformemente distribuídas nas proximidades do eletrólito polimérico, resultando em uma fina camada ativa ou catalisadora, de espessura variável entre 2 μm e 50 μm .

Normalmente as partículas de eletrocatalisador são de platina ou de uma liga de platina e outros metais nobres. São organizadas na estrutura do eletrodo de modo a facilitar a formação zonas de reação trifásicas, onde a catálise dos gases reagentes se realiza nas proximidades de condutores eletrônicos, os aglomerados de grafite, e protônicos (ionômero eletrolítico), em presença de água líquida. Além disso, a estrutura do eletrodo deve ser tal que facilite a difusão dos gases reagentes até os sítios de reação, devendo também facilitar a saída dos produtos de reação.

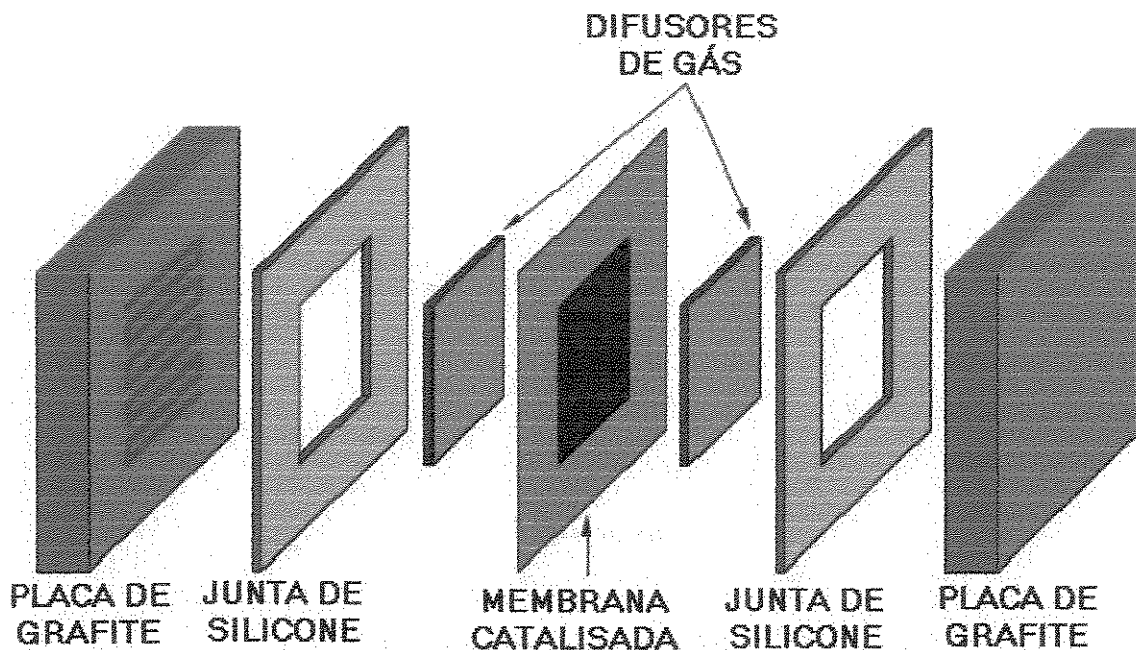


Figura 3.14¹⁶: Componentes básicos da PEMFC.

Segundo KALHAMMER (2000), através de técnicas melhoradas de fabricação do conjunto membrana/eletrodo, entre 1960 e 1999 houve uma melhoria em cerca de 10 vezes na utilização eficiente dos eletrodos e uma correspondente redução no custo do processo catalítico por kW nas células de combustível. Esta melhoria pode ser vista na Figura 3.15 que mostra as correspondentes densidades de corrente em mA/cm² (■), atividade específica dos eletrodos catalíticos em mA/mg (●) e custos da catálise em US\$/kW (▲) segundo dados de 1960, 1988 e 1999.

Nota-se que ao longo dos anos tanto os valores de densidade de corrente como da atividade catalítica aumentaram enquanto os custos do processo de catálise diminuíram. As melhorias no desempenho catalítico em PEMFC resultaram numa redução do custo dos eletrodos a base de platina para aproximadamente US\$10/kW, um valor muito próximo do aceitável para a utilização das pilhas de combustível para automóveis. Ao mesmo tempo, a alta atividade catalítica e melhorias no projeto das pilhas de combustível, resultaram num acréscimo de aproximadamente 10 vezes na densidade de corrente.

¹⁶ Retirada da página do LANL (2000) da internet.

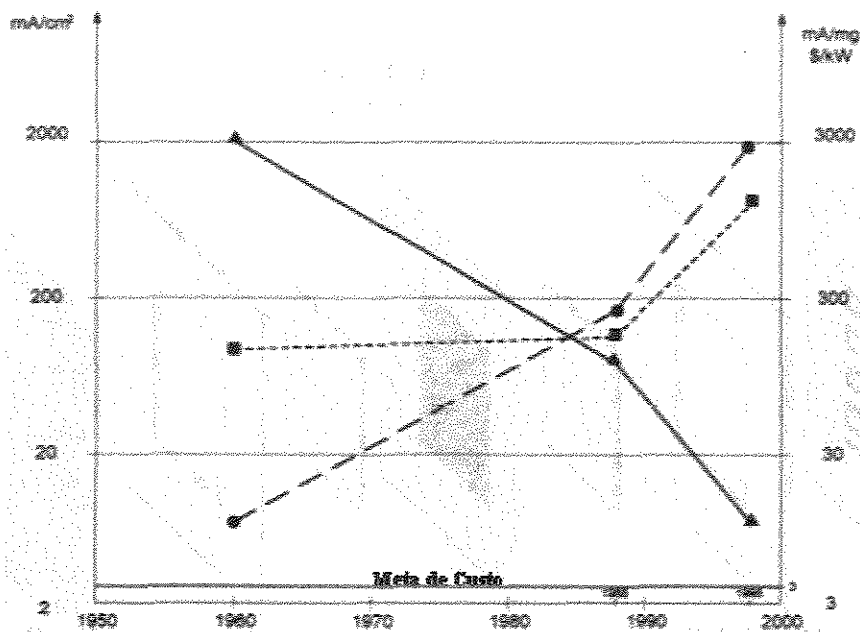


Figura 3.15¹⁷: Evolução no desempenho das PEMFC.

3.7.1. Métodos de produção de eletrodos

Os esforços realizados para a redução de eletrocatalisador nos eletrodos têm conduzido ao desenvolvimento de vários métodos de produção de eletrodos. A seguir são descritos os três métodos mais utilizados: o convencional, o de filme finos, e o de eletrodeposição de platina. O primeiro é muito utilizado na produção de eletrodos comerciais, com concentrações de platina próximas de $0,4 \text{ mg/cm}^2$. Os dois últimos foram desenvolvidos com o objetivo de produção de eletrodos com concentrações de platina extremamente baixas, abaixo de $0,1 \text{ mg/cm}^2$.

O método convencional utiliza a deposição da camada ativa, de espessura entre 30 e 50 μm , diretamente sobre uma estrutura porosa de carbono que, por sua vez, tem como base uma folha fina de papel ou tecido de carbono. Tem a vantagem de ser um método simples de fabrico, mas apresenta problemas quanto a baixa utilização do eletrocatalisador. A necessidade de incorporação de Nafion® em solução, para redução das regiões eletroquimicamente inativas, e concentrações relativamente elevadas de platina, são fatores que aumentam o custo do eletrodo produzido com este método. As regiões inativas de eletrocatalisador são muito prejudiciais, visto que as reações eletroquímicas acabam por se realizar apenas na interface membrana/eletrodo.

¹⁷ Adaptada do trabalho de KALHAMMER (2000), p. 321.

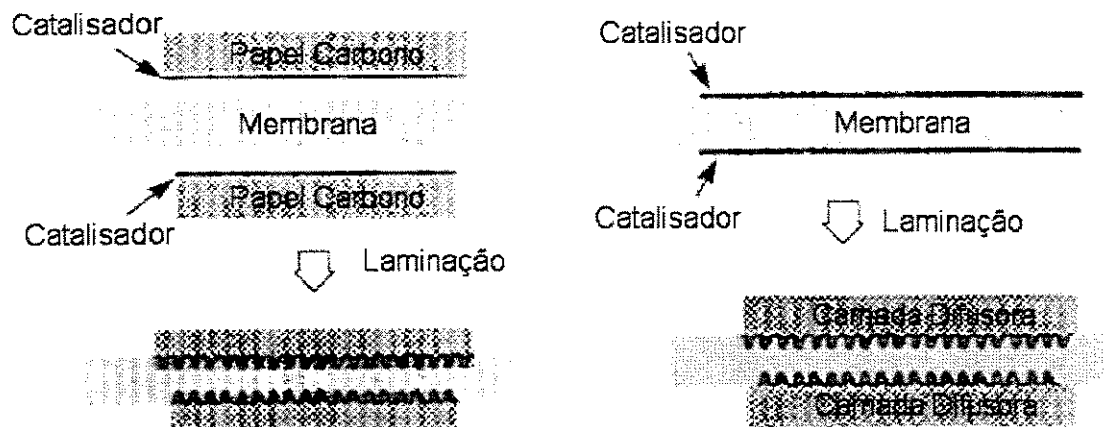


Figura 3.16¹⁸: Diagrama ilustrativo de uma MEA convencional e de filme-fino.

Sob este aspecto, o método de filme fino utiliza a deposição de uma fina camada de eletrocatalisador, com espessura entre 5 e 15 μm , diretamente sobre as superfícies laterais da membrana. Este método foi proposto pela primeira vez por WILSON & OUTROS (1992) e alcançou bons resultados na época. Um benefício adicional deste método é que as camadas, difusora e ativa, podem ser diagnosticadas separadamente e aperfeiçoadas. A diferença conceitual entre os métodos convencional e de filme fino é ilustrada na Figura 3.16.

O método de eletrodeposição de platina é outra alternativa para solucionar o problema decorrente das regiões inativas do eletrodo, e ainda, minimizar as heterogeneidades relativas à camada ativa nos eletrodos. Existem duas formas de aplicação deste método: uma que utiliza corrente contínua, e uma outra que recorre a pulsos elétricos para a deposição de platina sobre o eletrodo. CHOI, KIM & LEE (1998) utilizaram a eletrodeposição de platina através de pulsos elétricos, mostrando os seguintes benefícios da utilização deste método: fina camada ativa (entre 2 a 5 μm de espessura), pequeno tamanho de partículas, distribuição uniforme e aumento da área de superfície efetiva, redução da tensão interna, e maior adesão da platina à estrutura do eletrodo. Um esquema da eletrodeposição de platina é ilustrado na Figura 3.17.

Ao se comparar os diversos métodos de produção de eletrodos, observa-se uma forte tendência de redução do uso de eletrocatalisador, geralmente obtida através do

¹⁸ Adaptada do trabalho de CHUN & OUTROS (1998), p. 175.

aumento e da homogeneização da superfície eletroquimicamente ativa. Esta tendência é impulsionada pela necessidade de produção de eletrodos mais baratos, que por sua vez é exigida para que a tecnologia das PEMFC se consolide como um sistema eficiente de geração de energia e técnico-economicamente viável. Desta forma, o melhor entendimento dos fenômenos físico-químicos característicos da operação dos eletrodos se torna necessário para que se otimizem os métodos de produção de eletrodos atualmente disponíveis, melhorando ainda mais o uso do electrocatalisador. A descrição em detalhes dos processos de confecção dos eletrodos atualmente disponíveis é descrita logo a seguir.

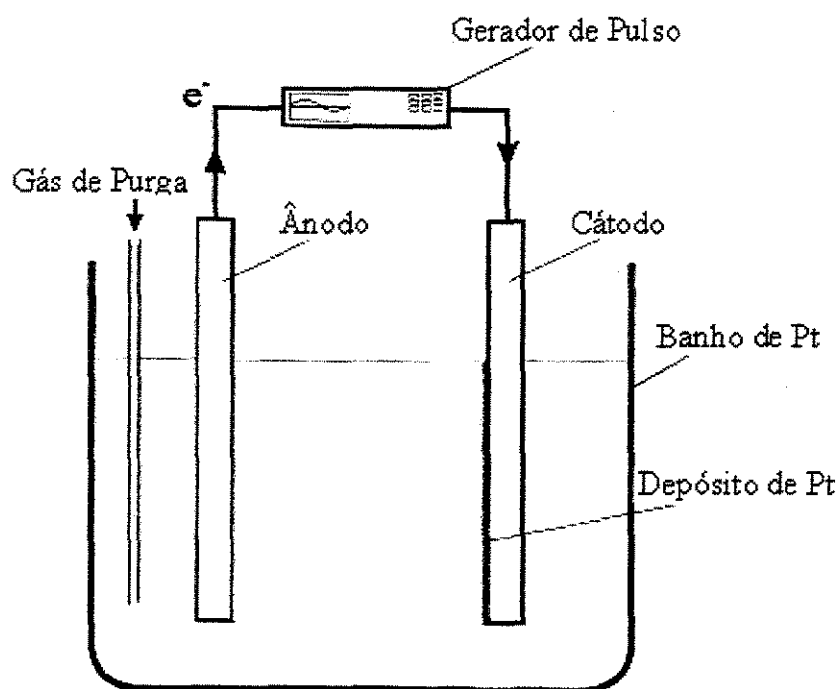


Figura 3.17¹⁹: Esquema de uma célula de eletrodeposição.

3.7.2. Confecção dos eletrodos

A confecção dos diversos tipos de eletrodos é muito parecida, principalmente no que diz respeito à estrutura da camada porosa de carbono não-catalisada, denominada de camada difusora. A camada difusora é formada a partir de uma emulsão homogênea de pequenas partículas de carbono e PTFE (emulsão com 50 % em massa de Teflon® em água) preparada em ciclohexano. Esta emulsão é agitada e submetida a ultrassom antes de

¹⁹ Adaptada do trabalho de CHOI & OUTROS (1998), p. 233.

ser aplicada, para deste modo evitar aglomerados de partículas de carbono e Teflon®. Depois de agitada, a emulsão resultante (tinta de carbono) é borrifada em um suporte de papel ou tecido de carbono poroso, pré-tratado com emulsão de Teflon®. A confecção da camada difusora é finalizada através de um processo de secagem em presença de ar à 120 °C, por 1 h. Segue-se um tratamento térmico à 280 °C por 30 min. para eliminação dos solventes contidos na tinta de carbono e, finalmente, e a seguir faz-se a sinterização em forno pré-aquecido a 350 °C por 30 min.

A produção dos eletrodos convencionais é realizada através da adição da camada ativa sobre a camada difusora. Para isso, utiliza-se uma tinta catalisadora, emulsão composta de partículas de eletrocatalisador de Pt/C (10 ou 20 % de Pt em massa), solução de Nafion® (5 a 9 % em massa de Nafion® em álcoois alifáticos e água) e glicerol, diluída em etanol/isopropanol. Essa emulsão é aplicada diretamente à camada difusora formando a camada ativa. Finaliza-se a confecção dos eletrodos através de um processo de secagem e evaporação dos solventes, onde os eletrodos são submetidos à temperaturas próximas de 70 °C por 30 min.

No processo de fabricação de eletrodos de filmes finos, a aplicação da tinta catalisadora é feita diretamente em uma face da membrana. Somente depois que o lado da membrana com a camada ativa é aquecida, para evaporação dos solventes residuais da solução de Nafion®, é que se aplica a tinta catalisadora no outro lado da membrana e, novamente, inicia-se o processo de evaporação dos solventes.

A produção dos eletrodos por eletrodeposição da platina utiliza um processo de eletrodeposição de eletrocatalisador diretamente sobre a camada difusora. Esse processo é realizado frequentemente no interior de uma célula eletroquímica que contém uma solução de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ a temperatura ambiente. São utilizados nesse processo um ânodo poroso de platina e um cátodo de carbono (camada difusora). Um gerador de pulsos elétricos controla tanto a intensidade do pulso como a densidade de corrente de deposição, como mostra a Figura 3.28. A solução fica sob forte agitação de modo a disponibilizar uma grande quantidade de íons metálicos ao cátodo. Terminado o processo de deposição, o eletrodo recém obtido é então submetido à secagem sob vácuo e à temperatura ambiente. A confecção do eletrodo termina borrifando-se a solução de Nafion® sobre a camada ativa, seguida por um novo processo de secagem.

Em todos os tipos de eletrodos, o conjunto membrana/eletrodo, MEA, é frequentemente formado através da laminação da membrana com as camadas ativa e

difusora. Este processo tem curta duração, em torno de 3 min., ocorrendo em altas temperaturas, próximas da transição vítrea do eletrólito polimérico (aproximadamente 140°C), e sob alta pressão, em torno de 60 atm.

Variações quanto à espessura das camadas, materiais utilizados, mistura, e métodos de aplicação da tinta catalisadora ou da eletrodeposição, nas camadas difusoras ou na membrana, variam muito com a literatura apresentando uma ampla gama de métodos e resultados dependendo do objetivo a ser alcançado. A seguir são apresentados alguns aspectos relacionados aos efeitos da preparação e composição das camadas ativa e difusora, aplicados a todos os tipos de eletrodos.

3.7.3. Efeitos da laminação da MEA

Antes da realização de qualquer experimento envolvendo MEA, ela deve ser submetida a um tratamento prévio de hidratação de forma que sejam restabelecidas as propriedades estruturais adequadas, da membrana eletrolítica. Como normalmente acontece, as MEA são preparadas através de processo de laminação à 140°C. Neste processo, quase toda a água da membrana é perdida e podem ocorrer mudanças estruturais. As mudanças nas características da membrana estão relacionadas à estrutura dos seus agrupamentos hidrofílicos. Quando a membrana está bem hidratada, estes agrupamentos com radicais sulfônicos dissociados ajudam a manter a estrutura dos agrupamentos através de repulsão eletrostática. Quando a membrana permanece seca, os grupos sulfônicos não são dissociados e há um colapso dos agrupamentos. A situação fica ainda pior se a membrana for aquecida quando seca, como acontece no processo de laminação. Desta forma, FREIRE & GONZALEZ (2001) indicam que, para a água quebrar a barreira hidrofóbica (cadeia central de fluorocarbono) e hidratar a membrana novamente, um processo de hidratação deve ser feito a altas temperaturas antes de iniciado o uso das MEA.

Por outro lado, o processo de laminação da MEA é necessário tanto para melhorar as propriedades condutivas entre a membrana e a camada ativa quanto para melhorar as propriedades mecânicas do filme de Nafion® através de processo de recristalização. ESCRIBANO E OUTROS (1997) estudaram o efeito da laminação no caso das MEA com camadas ativas depositadas sobre a membrana. A comparação entre os preparos das MEA laminadas (●) e não-laminadas (○) comprova claramente que a laminação é necessária de modo a se obterem desempenhos eletroquímicos melhores e estáveis, como se pode ver

pela Figura 3.18. Sem este tratamento podem ocorrer dissoluções do eletrólito e, conseqüentemente, a diminuição de eficiência de camada ativa.

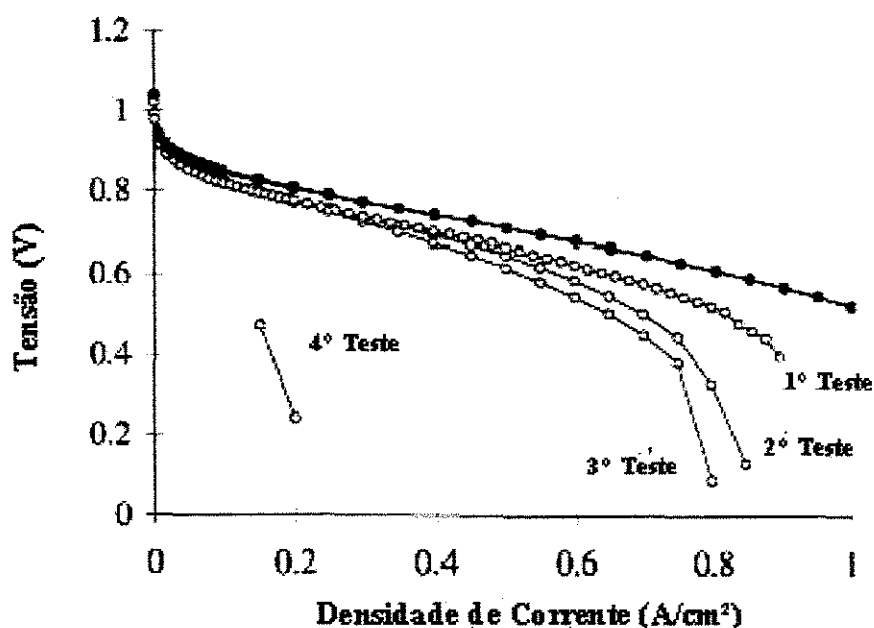


Figura 3.18²⁰: Efeito da laminação da MEA no desempenho da PEMFC.

3.7.4. Análise da morfologia e estrutura da MEA

A micro-análise por espectroscopia eletrônica (EPMA), e a microscopia eletrônica exploratória (SEM) são alguns métodos utilizados para a medida da espessura das camadas constituintes da MEA. Como mostrou ZHIGANG & OUTROS (1999), medidas SEM das superfícies da seção transversal da MEA utilizam pequenas amostras previamente congeladas em nitrogênio líquido (77 K). Uma fotografia SEM da seção transversal de uma MEA formada pelo método de filme fino é mostrada na Figura 3.19. Distingui-se facilmente três camadas: a membrana, e as duas camadas ativas. É importante notar a adesão muito boa dos eletrodos à membrana. As espessuras da camada ativa e membrana são de aproximadamente 5 e 85 μm , respectivamente.

²⁰ Adaptada do trabalho de ESCRIBANO E OUTROS (1997), p. 2198.

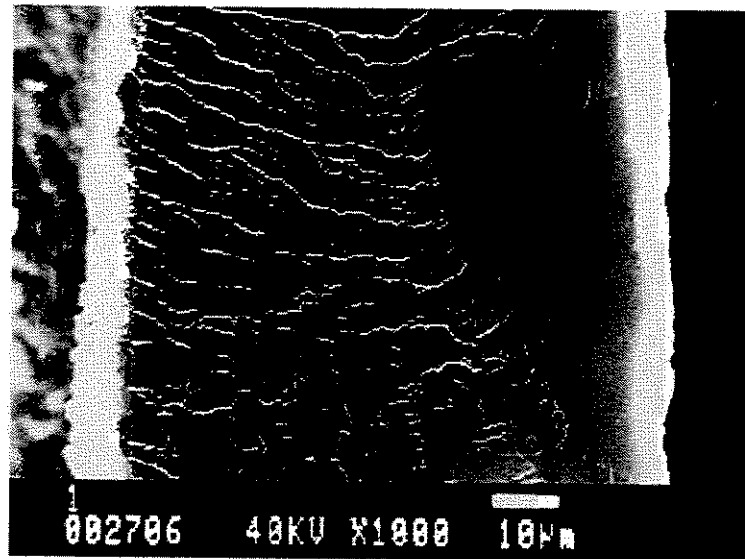


Figura 3.19²¹: Fotografia SEM de uma seção transversal de uma MEA.

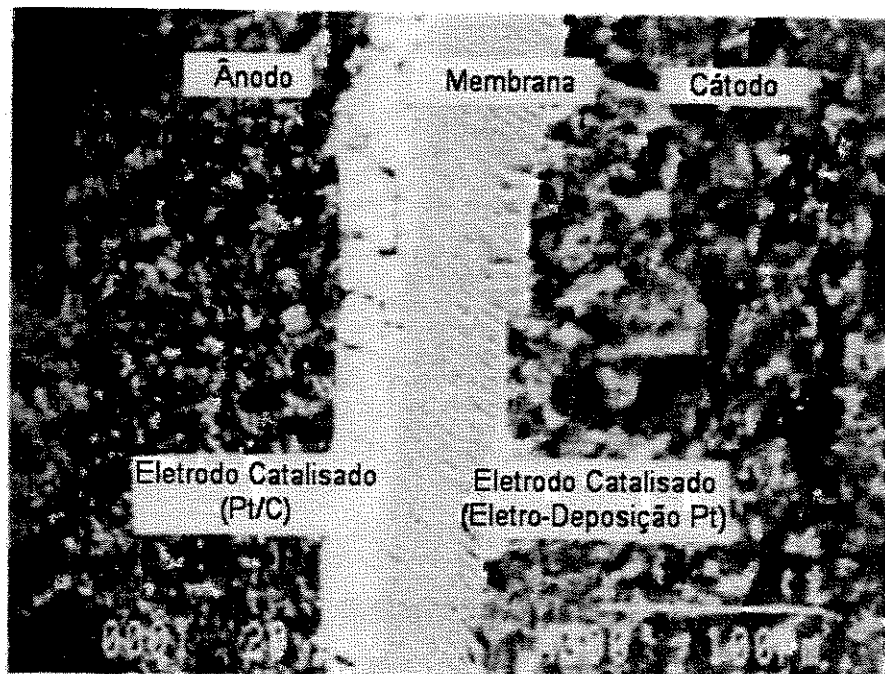


Figura 3.20²²: Fotografia SEM de uma MEA com diferentes camadas ativas.

A Figura 3.20 mostra uma imagem SEM da seção transversal de uma MEA formada pelo método de eletro-deposição de Pt em um eletrodo não-catalisado E-TEK (para o cátodo), e um eletrodo E-TEK de baixo teor de Pt no ânodo. Segundo HIRANO &

²¹ Retirada do trabalho de ZHIGANG & OUTROS (1999), p. 84.

²² Adaptada do trabalho de HIRANO & OUTROS (1996), p. 1588.

OUTROS (1996), o contraste nesta imagem foi ajustado de modo que a faixa de maior intensidade indicasse a presença do elemento mais pesado. Assim, as duas faixas intensas, nas superfícies dianteiras do ânodo e do cátodo, mostram a presença da Pt e indicam a espessura das camadas de eletrocatalisador.

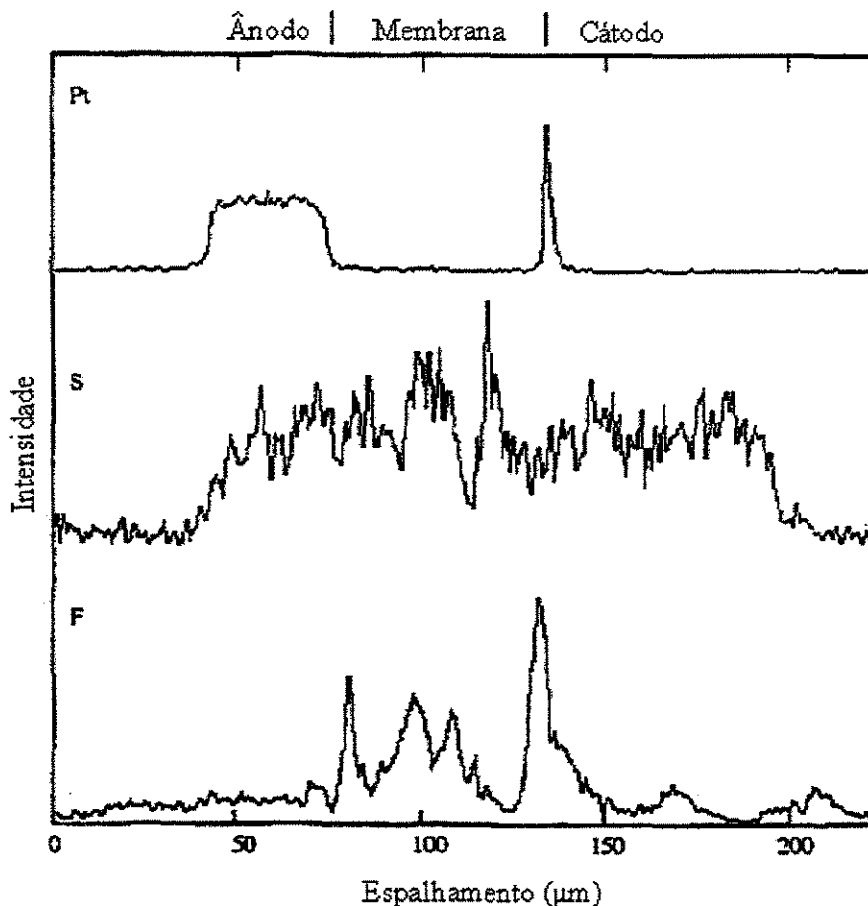


Figura 3.21²³: Distribuição de elementos químicos em uma MEA obtida por EPMA.

Perfis das linhas de concentração EPMA para a platina, o enxofre, e o flúor são mostrados na Figura 3.21. O enxofre e o flúor estão presentes na membrana da troca protônica e também no eletrodo impregnado com Nafion®. O flúor também foi detectado por causa do PTFE presente no eletrodo. As duas figuras confirmam a formação de uma camada muito fina de eletrocatalisador obtida pelo método de eletro-deposição na superfície do eletrodo não-catalisado E-TEK.

A espessura da camada ativa formada por eletro-deposição de Pt, obtida através da Figura 3.20, foi de aproximadamente 0,5 a 2 μm , em comparação com 32 μm para o

²³ Adaptada do trabalho de HIRANO & OUTROS (1996), p. 1589.

elétrodo comercial E-TEK. A espessura da camada ativa, obtida por eletro-deposição de Pt determinada pela técnica EPMA (Figura 3.21), é maior do que obtida pela SEM (3 a 4 μ m contra 0,5 a 2 μ m), provavelmente por causa da baixa resolução do perfil da linha obtida pela EPMA, conforme informou HIRANO & OUTROS (1996).

A análise do tamanho das partículas de eletrocatalisador pode ser obtida através da microscopia eletrônica de transmissão (TEM), utilizando-se pó de platina em carbono. Neste método, o pó de Pt/C é disperso em etanol usando um banho ultrasônico e, a emulsão resultante, é colocada sobre um suporte de cobre para a análise TEM. A fotografia TEM de cristais de platina usados na preparação do eletrodo é mostrada na Figura 3.22. Os diâmetros apresentados por ZHIGANG & OUTROS (1999) estavam no intervalo de 15 a 20 nm.

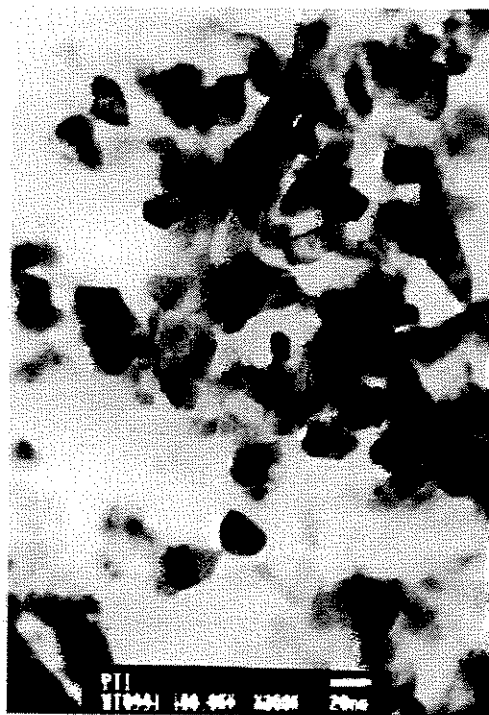


Figura 3.22²⁴: Fotografia TEM de eletrocatalisadores de Pt/C.

3.7.5. Camada difusora

A camada de difusão gasosa em uma PEMFC consiste de uma fina camada de carbono misturada com politetrafluoretileno (PTFE) que reveste uma placa fina de apoio,

²⁴ Retirada do trabalho de ZHIGANG & OUTROS (1999), p. 83.

de carbono macro-poroso. Esta camada de difusão proporciona um suporte físico para a camada catalisadora enquanto permite o transporte de gases na direção do catalisador. Embora a camada de difusão seja aparentemente um componente de menor importância em uma célula de combustível, trabalhos mostram que alterações na composição da camada de difusão podem levar a melhoras substanciais no desempenho das células. JORDAN & OUTROS (2000), por exemplo, verificaram algumas melhorias em camadas difusoras ao mudarem o conteúdo de PTFE, existindo também uma dependência do processo de sinterização, durante a etapa de fabricação. Também ocorre a dependência entre a espessura e a morfologia do carbono usado na produção dessas camadas.

PAGANIN & OUTROS (1996) investigaram o desempenho de PEMFC contendo camadas de difusão com carbono Vulcan® XC-72R, com conteúdo variado de Teflon® e, para várias espessuras dessas camadas. Estudaram conteúdos de Teflon® entre 10 e 40 % em massa, na camada de difusão e, detectaram pequeno efeito no desempenho da célula. A camada de difusão contendo 15% de Teflon® foi a que mostrou melhor desempenho. Uma possível explicação, dada por GIORGI & OUTROS (1998), é que um aumento no conteúdo de Teflon® resulta em uma diminuição do tamanho dos poros existentes na camada de difusão e, conseqüentemente, num maior bloqueio das moléculas de água líquida provenientes da reação catódica e, da liberação de vapor de água da corrente gasosa no ânodo, na interface catalisador/membrana.

GIORGI & OUTROS (1998) mostraram também que a espessura da camada de difusão tem uma influência significativa quando comparada com o parâmetro teor de PTFE. Estudando camadas de difusão de várias espessuras, entre 15 a 65 μm , concluíram que uma camada de difusão de espessura 50 μm foi a que apresentou melhor desempenho, correspondendo a um aumento de aproximadamente 25 % na densidade de potência da célula. A de pior desempenho foi a camada de difusão de 15 μm de espessura. PAGANIN & OUTROS (1996) sugeriram que comportamentos como este se devem ao fato de que com uma pequena espessura, a camada difusora não fornece um suporte hidrofóbico para a camada catalisadora durante o processo de fabricação do eletrodo, o que diminui a umidade da membrana, aumentando sua resistência iônica. A condutividade eletrônica também pode ser afetada visto que com uma pequena espessura, a camada catalisadora acaba por permear, em parte, o suporte de papel carbono, que apresenta menor condutividade elétrica que os aglomerados de carbono. De maneira similar, se muito larga, a tortuosidade da

camada difusora aumenta, dificultando o transporte dos gases da alimentação até a camada catalisadora e dos elétrons até as placas coletoras de corrente, aumentando, portanto, a resistividade da célula.

3.7.6. Efeitos da preparação e composição da camada difusora

Dados experimentais revelam que a estrutura do papel carbono e a quantidade de carbono utilizada no processo de fabricação da camada difusora têm relação direta com a resistividade elétrica da PEMFC. Além disso, a adição de PTFE conduz a alterações na porosidade da camada difusora, conduzindo a melhorias nos processos de difusão gasosa (verificados a altas densidades de corrente), e de transferência de carga (verificados a baixas densidades de corrente).

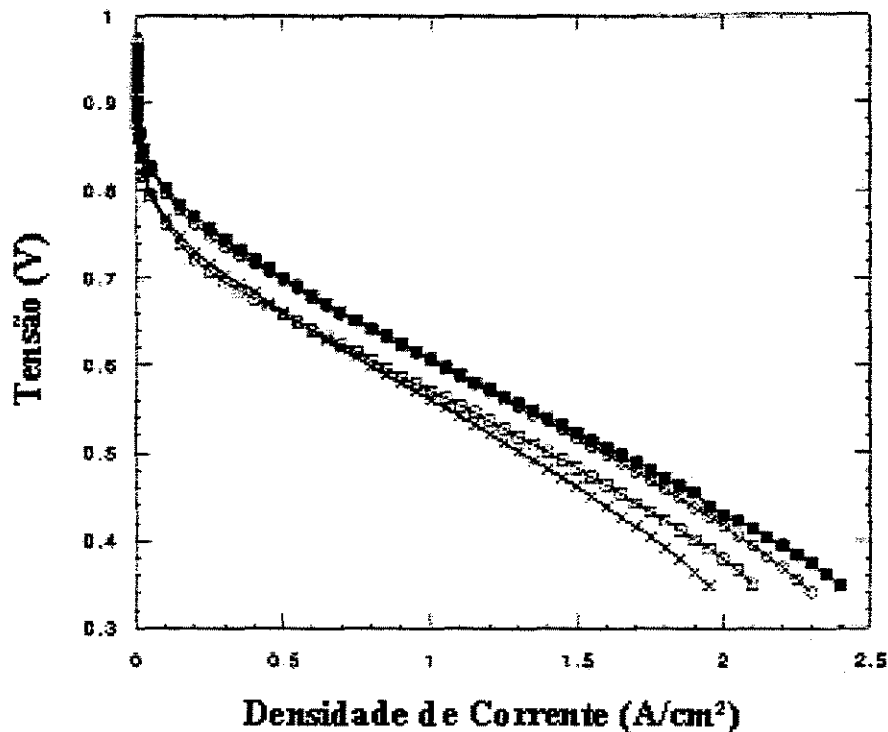


Figura 3.23²⁵: Influência da concentração de carbono no desempenho da PEMFC.

JORDAN & OUTROS (2000) estudaram o efeito da espessura da camada difusora na resistência elétrica da célula. Construíram, para isso, quatro PEMFC com camadas difusoras obtidas a partir da aplicação de várias concentrações de tinta de carbono, de 0,7 a 2,5 mg/cm², em papel carbono umedecido Toray® TPG-H-120. A diferença entre as

²⁵ Adaptada do trabalho de JORDAN & OUTROS (2000), p. 253.

PEMFC se deu apenas quanto a quantidade de carbono: (\square) 0,7 mg/cm², (\circ) 1,25 mg/cm², (\blacksquare) 1,9 mg/cm², e (\times) 2,5 mg/cm², sendo a concentração de PTFE mantida em 10 % em massa. As células apresentavam camadas ativas com 0,5 mg-Pt/cm² depositadas sobre a camada difusora, membranas Nafion® 112, e foram operadas com gases de H₂ e O₂ à pressão atmosférica e sob temperaturas de humidificação de 85 e 60 °C, respectivamente. Os resultados são mostrados na Figura 3.23.

Os dados da Figura 3.23 mostram que as PEMFC, com menor e maior quantidade de carbono, apresentaram os piores desempenhos devido ao aumento da resistência ôhmica. Se muito fina, a camada catalisadora acaba por permear a camada porosa do papel carbono, produzindo um contato iônico pobre com a membrana Nafion®. Se muito espessa, a camada difusora apresenta maiores percursos a serem percorridos tanto pelos os gases de alimentação como pelos elétrons, aumentando a resistência elétrica da célula a altas densidades de corrente. As PEMFC com conteúdos intermediários de carbono apresentaram melhores desempenhos, mostrando que a espessura da camada difusora possui relação direta com a resistência elétrica das PEMFC.

JORDAN & OUTROS (2000) também estudaram o efeito da morfologia do carbono na camada difusora. Eles compararam o desempenho das PEMFC construídas com camada difusoras contendo carbono Vulcan® XC-72R, e contendo negro de acetileno. Estes dois tipos de carbono diferem quanto a área superficial e quanto a distribuição de tamanho dos poros. O negro de acetileno possui uma menor área superficial com 50 m²/g e uma maior quantidade de micro-poros (entre 10 a 100 μ m de raio) quando comparado com o Vulcan® XC-72R que tem uma área superficial de aproximadamente 250 m²/g e uma menor quantidade de micro-poros.

A Figura 3.24 mostra o desempenho de quatro PEMFC diferenciadas quanto ao tipo de carbono utilizado e, quanto ao método de preparação da camada difusora: (\square) Vulcan® XC-72R, (\circ) Vulcan® XC-72R sinterizado, (\times) negro de acetileno, (\blacksquare) negro de acetileno sinterizado. As características operacionais e de composição das PEMFC utilizadas neste experimento são as mesmas mencionadas para as células cujos resultados são apresentados na Figura 3.23.

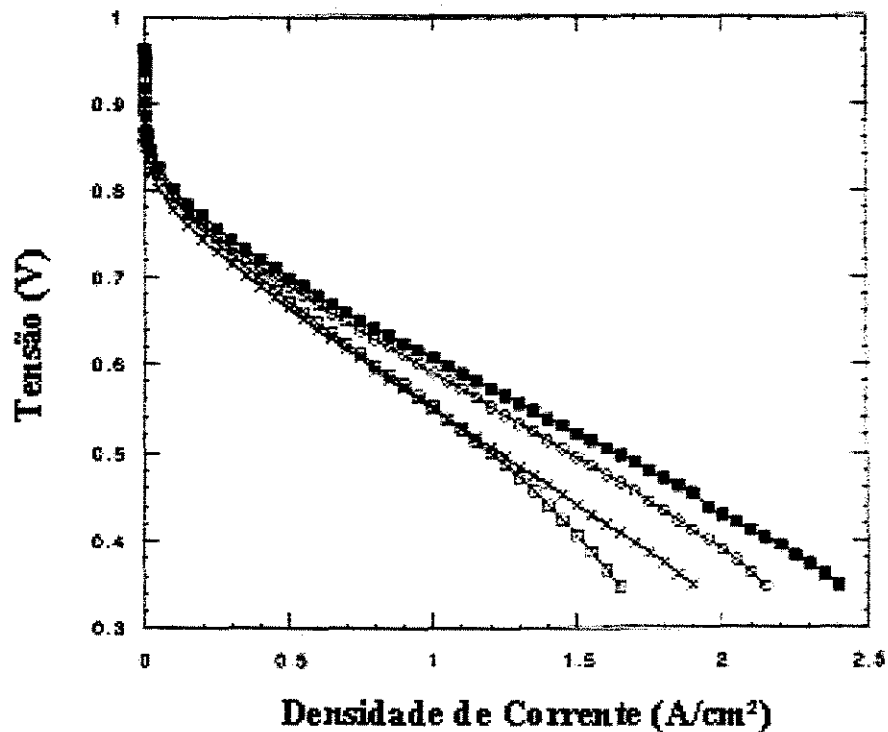


Figura 3.24²⁶: Influência da sinterização e da morfologia do carbono na PEMFC.

Os dados da Figura 3.24 mostram que a PEMFC com a camada difusora sinterizada com negro de acetileno apresentou o melhor desempenho. Este resultado indica que a sinterização promove uma cobertura mais homogênea de PTFE na camada difusora, tornando-a mais homogênea hidrofóbica. Além disso, a sinterização influi na estabilidade de funcionamento da célula, visto que remove solventes de envenenamento contidos na tinta de carbono e, promove uma melhor estrutura molecular da camada difusora, aumentando a resistência química contra possíveis danificações dessa camada. Esse processo de “purificação” deve-se ao uso de temperatura de sinterização por volta de 350 °C. Observa-se também, que a sinterização promove um melhor contato elétrico entre os aglomerados de carbono, o que melhora a condutividade elétrica das células.

A resistividade elétrica e a porosidade, características da camada difusora, também podem ser alteradas variando-se a quantidade de PTFE adicionada. Alguns trabalhos mostram que a resistividade do eletrodo aumenta com a concentração de PTFE. Entretanto, o PTFE é exigido para manter coesa a estrutura da camada difusora através da melhor ligação entre os aglomerados de carbono. O efeito da quantidade de Teflon® (PTFE) na

²⁶ Adaptada do trabalho de JORDAN & OUTROS (2000), p. 251.

camada difusora foi testado por DHATHATHREYAN & OUTROS (1999) através do estudo da variação da densidade de corrente a um potencial constante das células em 0,5 V. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 3.25. Todas as células utilizavam membranas Nafion® 117, camadas ativas com 0,25 mg-Pt/cm², e foram operadas com H₂ e O₂ à 90 °C e 4 atm.

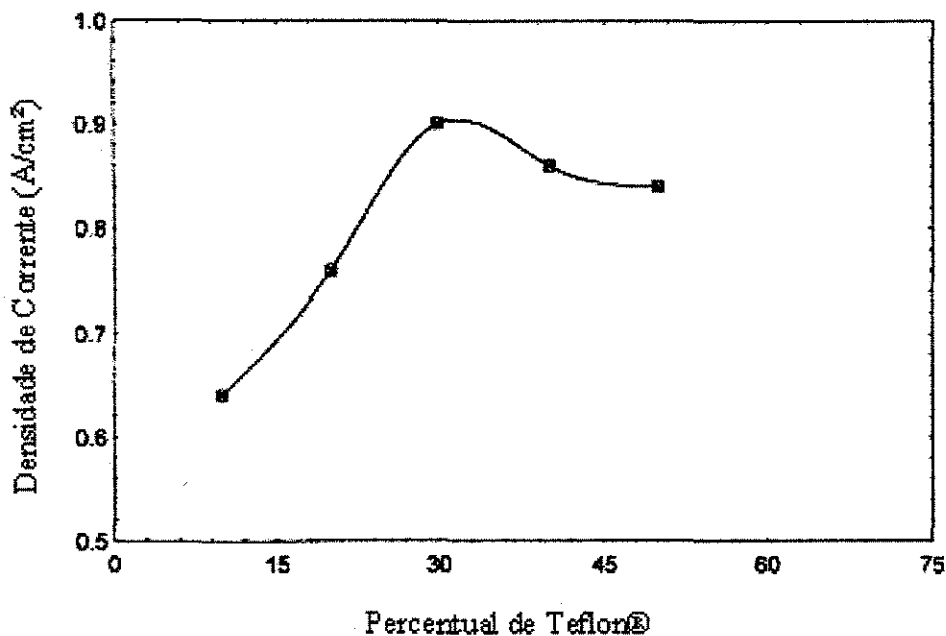


Figura 3.25²⁷: Efeito da concentração de Teflon® na camada difusora.

A análise da Figura 3.25 mostra que as densidades de corrente das células apresentam um valor máximo com concentrações de Teflon® entre 35 a 40% em massa na camada difusora. Em geral, a condutividade elétrica decresce com o aumento na concentração de Teflon®, isto porque a adição de Teflon® contribui para o preenchimento dos poros dos eletrodos, mas a partir de um certo limite inicia-se um processo de cobertura e isolamento dos aglomerados de carbono.

Estudos sobre o efeito da concentração de PTFE na camada difusora foi realizado por GIORGI & OUTROS (1998), mostrando aumentos na resistência elétrica dos eletrodos de quase duas vezes, quando a concentração de PTFE variou de 10 % para 60 %. Os autores verificaram, ainda que, a grande quantidade de micro-poros, com raios entre 2 e 50 μm, são importantes para que se estabeleça uma maior área catalítica efetiva através do

²⁷ Adaptada do trabalho de DHATHATHREYAN & OUTROS (1999), p. 1109.

depósito eficiente da tinta catalisadora nos poros da camada difusora, o que aumenta a zona trifásica de reação e, conseqüentemente, conduz a menores sobretensões de ativação.

3.7.7. Camada catalisadora

Na camada catalisadora, as reações de oxidação e redução características respectivamente do ânodo e cátodo, devem ocorrer a altas taxas, em uma superfície catalisadora a base de platina. A platina é um material importante porque é suficientemente reativa tanto para o hidrogênio como para o oxigênio.

MARR & LI (1999) fizeram uma estimativa da demanda necessária de platina para a produção de novos veículos movidos a pilhas tipo PEMFC de 50 kW. Consideraram a densidade média de energia de uma PEMFC em torno de 0,6 W/cm² e a concentração de platina de 1 mg/cm², resultando numa carga total de 83,3 g de platina por veículo. Sendo a produção mundial de platina em 1999 de 144 ton./ano, os autores estimaram que seria necessário um aumento de 26 toneladas apenas para fornecer ao mercado dos EUAN, os 2% de automóveis de emissão nula exigidos até o ano de 2003.

O alto custo da platina conduz a trabalhos de P&D que visam baixar os níveis de carga da Pt nos eletrodos nas PEMFC. Um dos melhores caminhos para realizar isto é a construção de uma camada de catalisador com a maior área superficial possível, onde cada eletrodo é constituído de carbono poroso ligado a partículas muito pequenas de Pt, formando uma estrutura de platina apoiada em carbono (Pt/C) como pode ser visto na Figura 3.6. O pequeno tamanho das partículas de platina, de aproximadamente 2 nm de diâmetro, apoiadas em partículas de carbono, de aproximadamente 10 nm de diâmetro, resulta em uma enorme área total de superfície de catalisador que é facilmente acessível às moléculas de gás. Além disso, esta elevada área superficial também permite que as reações se processem em muitos locais simultaneamente, o que aumenta as taxas de conversão.

Mais recentemente, pesquisas sobre a produção de eletrodos para PEMFC têm progredido consideravelmente, tendo-se alcançado um alto nível de desempenho das células. WILSON & OUTROS (1992), por exemplo, desenvolveram uma técnica para melhorar a condutividade iônica da camada catalisadora e obter uma melhor conexão do composto Pt/C à membrana. Para isso impregnaram os eletrodos de Pt/C com solução ionomérica de Nafion®, fazendo a seguir a junção térmica do eletrodo na membrana polimérica. Como resultado obtiveram desempenhos de cerca de 1 A/cm² em 0,5V obtidos

com uma carga de Pt de 0,20 mg/cm².

WILSON & OUTROS (1995) melhoraram, ainda, o desempenho e a estabilidade dos eletrodos usando uma forma termoplástica de solução ionomérica de Nafion® para preparar a tinta catalítica. Neste caso, obtiveram o mesmo desempenho com uma carga de Pt de 0,13 mg/cm² aplicando-se as mesmas condições anteriormente mencionadas. Além disso, as perdas de potência nas células, depois de milhares de horas de operação, foram menores que 10 %.

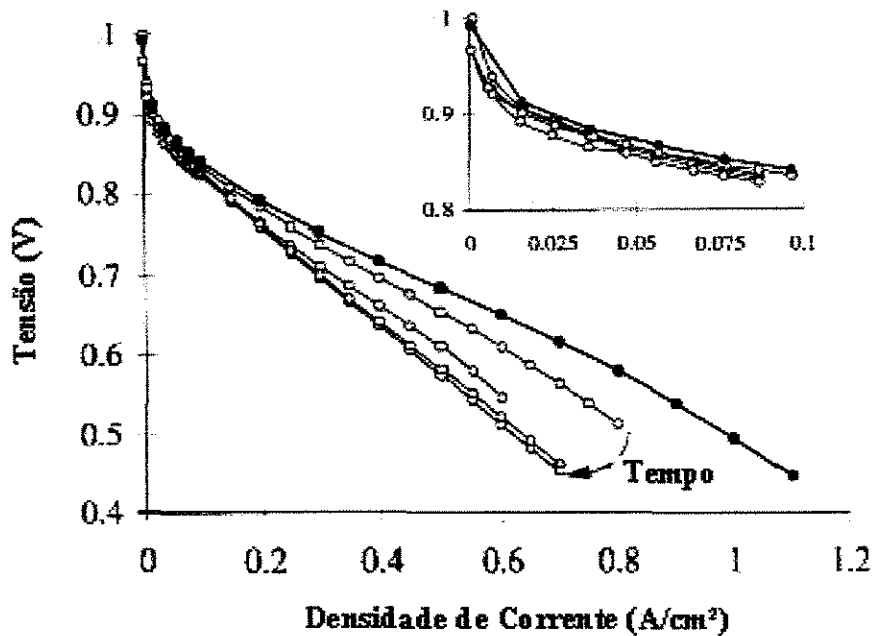


Figura 3.26²⁸: Efeito da preparação da camada ativa em uma PEMFC.

3.7.8. Efeitos da preparação e composição da camada catalisadora

O comportamento do eletrodo e o desempenho da célula são altamente dependentes de diferentes métodos de preparação da camada ativa. A Figura 3.26 mostra o comportamento de duas camadas ativas, depositadas em camadas difusoras: a primeira feita em uma única etapa (○), borrifando uma mistura que contém todos os componentes necessários, e um segundo método realizado em dois passos (●). Neste último, uma camada com eletrocatalisador e certa quantidade de PTFE, é depositada sobre a camada difusora, seguindo-se um processo de sinterização a 350°C. A camada ativa é então completada borrifando-se a solução de Nafion®. A concentração de Pt do ânodo e cátodo foi

²⁸ Adaptada do trabalho de ESCRIBANO & OUTROS (1997), p. 2198.

respectivamente, 0,05 e 0,1 mg-Pt/cm². Foram utilizadas membranas Nafion® 117, e a temperatura operacional das células foi de 80 °C, alimentadas com gases de H₂ a 4 atm e de O₂ a 6 atm.

Ao considerar o destaque da Figura 3.26, pode-se ver que as polarizações por ativação são sempre maiores para o primeiro tipo de eletrodo e se torna evidente quando comparado com os resultados estabilizados, para maiores valores da densidade de corrente. Vê-se que para o segundo caso, quando a solução de Nafion® é somada após a formação de camada de Pt/C-PTFE, mais platina é envolvida na reação e, conseqüentemente, o filme de Nafion® é mais eficiente para este caso. Também se confirma o efeito benéfico da sinterização na estabilidade de operação do sistema.

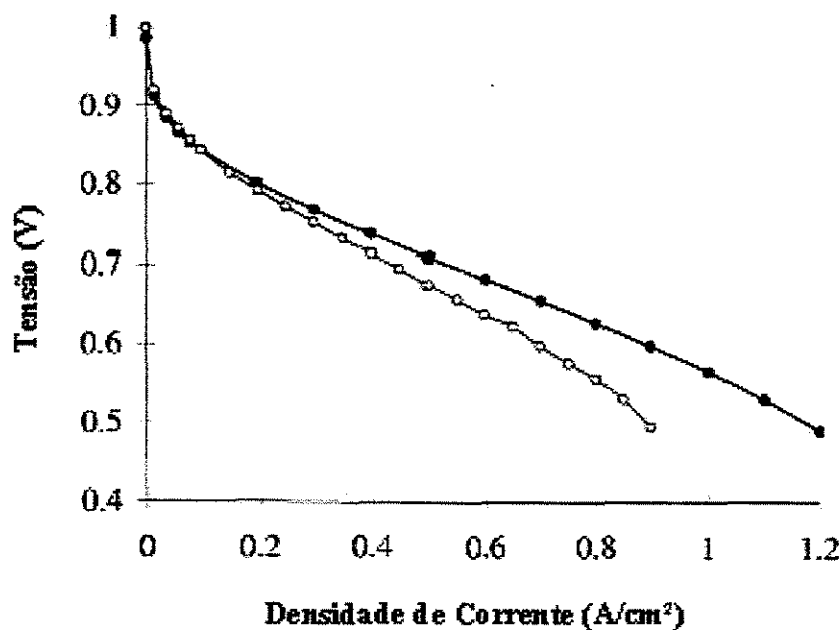


Figura 3.27²⁹: PEMFC com diferentes concentrações de solução iônica.

ESCRIBANO & OUTROS (1998) mostraram que a composição da camada ativa tem influência direta na difusão de gases em direção as partículas de eletrocatalisador. A Figura 3.27 mostra uma maior polarização devido ao transporte de massa no cátodo que contém 33% de Nafion® (○) apesar do fluxo de oxigênio usado neste caso ser cinco vezes mais alta que a do outro caso, com (●) cátodo contendo 23 % de Nafion® e, com fluxo estequiométrico duas vezes maior que o necessário. As células utilizadas neste caso tiveram

²⁹ Adaptada do trabalho de ESCRIBANO & OUTROS (1997), p. 2199.

suas camadas ativas depositadas diretamente sobre a membrana Nafion® 117, temperatura operacional de 100 °C, pressão dos gases de alimentação e composição da camada ativa igual ao das células cujos resultados são mostrados na Figura 3.26.

LEE & OUTROS (1998) estudaram a influência da concentração de Nafion® na eficiência do uso da platina. Este estudo foi realizado através da avaliação da densidade de corrente a partir da variação da concentração de Nafion® entre 0 e 2,7 mg/cm² na camada ativa, mantendo constante o potencial da célula em 0,9 V. A análise dos desempenhos eletroquímicos deve ser feita a potenciais altos porque, nesta região, a ativação catalítica pode ser considerada como o único fator limitante (limitações de transporte de carga ocorridas a densidades de corrente mais baixas). A Figura 3.28 mostra que a densidade de corrente das células aumentou com o aumento da quantidade de Nafion® e alcançou um máximo próximo de 1,9 mg/cm². Foram utilizadas células com membranas Nafion® 115 e camadas ativas com 0,4 mg-Pt/cm² depositadas sobre a camada difusora. A temperatura operacional das células foi de 70 °C, alimentadas com gases de H₂ e O₂ com 2 atm de pressão.

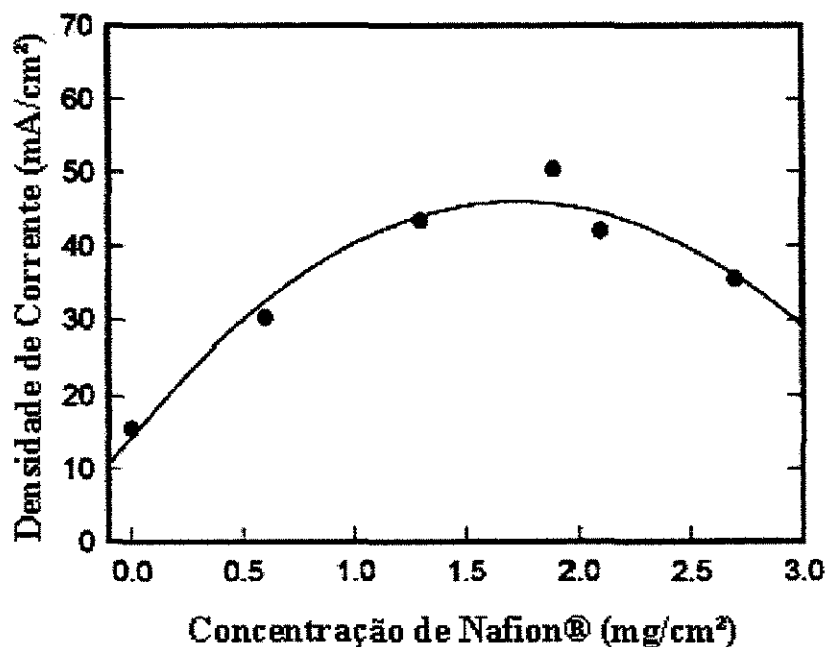


Figura 3.28³⁰: Densidade de corrente para potenciais catódicos fixos.

³⁰ Adaptada do trabalho de LEE & OUTROS (1998), p. 3696.

A explicação mais provável fornecida pelos autores para o comportamento da densidade de corrente apresentado pela Figura 3.28 é que a adição de Nafion® possibilita um acesso mais rápido dos prótons (produzidos na camada ativa) à membrana eletrolítica, o que melhora a condutividade protônica da camada ativa e diminui as polarizações por ativação. Além disso, a presença do ionômero diminui o volume dos poros da camada ativa, produzindo um aumento do bloqueio de água líquida (presente na interface membrana/eletrodo) e, conseqüentemente, uma melhor condutividade da membrana. Em grande quantidade, porém, a adição de Nafion® acaba por formar filmes poliméricos entre os aglomerados de carbono, o que diminui a condução eletrônica do eletrodo. A otimização da concentração de Nafion® surge, então, como um parâmetro efetivo aos mecanismos de controle da humidificação da célula, visto que contribui para a formação de nanoporos que permitem a passagem do vapor de água e removem o excesso de água nas proximidades do electrocatalisador, mas também permitem uma boa difusão dos gases de alimentação à zona de reação.

3.7.9. Efeitos da compressão da camada difusora

Além de estudar o efeito resultante da adição de Nafion® e Teflon® na estrutura dos eletrodos, outro parâmetro importante que pode afetar a porosidade dos materiais por onde se difundem as substâncias e elementos químicos na célula, é o torque aplicado a esse dispositivo quando de sua montagem. Dependendo da intensidade com que a célula é vedada, a espessura e a porosidade das camadas porosas disponíveis, podem sofrer alterações, e os efeitos podem ser analisados a partir das curvas de polarização. Pode-se esperar que uma baixa porosidade aumentaria a resistência de transferência de massa de gás. Por outro lado, um maior torque no sistema de vedação do equipamento pode levar a um aumento na condutividade eletrônica da célula, diminuindo a resistência de contato, e, portanto, minimizando as perdas por resistência elétrica das PEMFC, ou seja, diminuindo o efeito da polarização ôhmica. Além disso, a compressão pode alterar o acúmulo de água nos eletrodos e, portanto, a área de reação eletroquímica. Estes efeitos podem combinar-se para produzir um torque ideal no parafuso para cada camada de difusão.

LEE & OUTROS (1999) estudaram o efeito da compressão em uma célula contendo papel carbono E-LAT® de 508 µm de espessura sob pressão de 202 kPa e temperatura de 353 K, os resultados são mostrados na Figura 3.29. Sendo o papel carbono E-LAT® um

material poroso e compressível, sua porosidade diminuirá e a condutividade elétrica aumentará como os aumentos dos torques nos parafusos. Para estes dois efeitos, a Figura 3.41 indica que a compressão a 14 N·m/parafuso aumenta o contato elétrico mas a compressão a 17 N·m/parafuso causa um aumento na resistência à transferência de massa. O desempenho parecido entre as curvas de polarização até 0,8 A/cm² indica que a compressão entre 14 e 17 N·m/parafuso não muda a área de reação eletroquímica. O único problema deste método, é que não é possível determinar se a resistência de transferência de massa é resultado da polarização por concentração local de H₂ ou de O₂ ou da inundação dos poros.

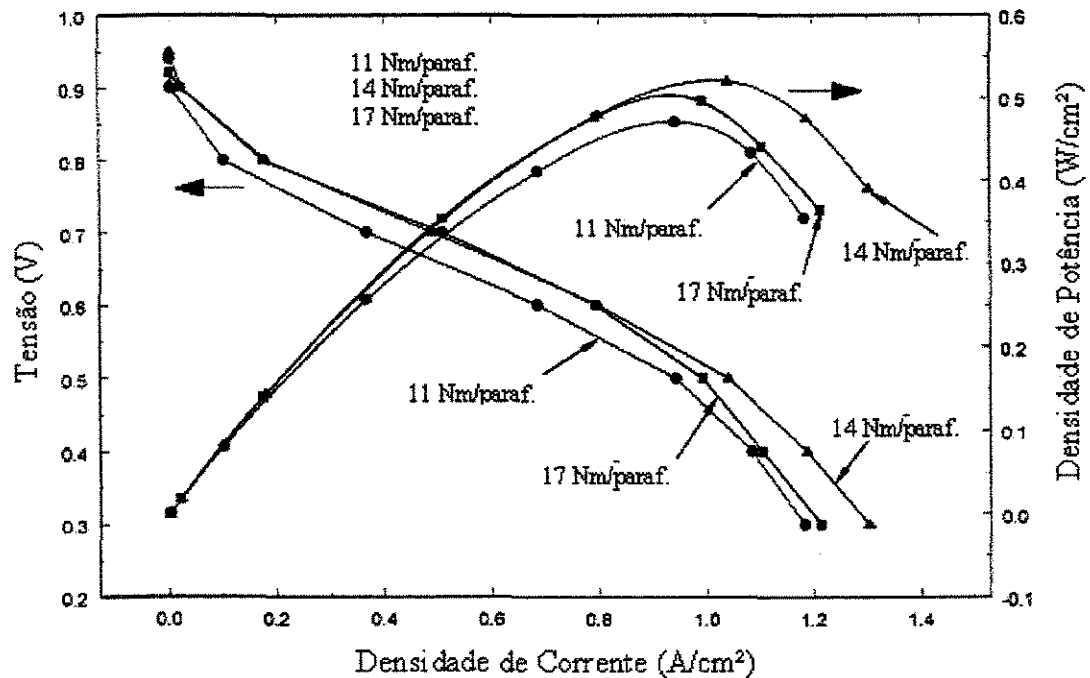


Figura 3.29³¹: Efeito do torque no desempenho da PEMFC.

3.8. Coletores de corrente

Os coletores de corrente são componentes essenciais em uma PEMFC, desempenhando funções muito importantes, tais como: suprimento dos gases reagentes aos eletrodos de difusão gasosa através dos canais de fluxo existentes em sua superfície e, estabelecimento de séries de conexões elétricas entre as células individuais de uma pilha, tornando-se placas bipolares. Geralmente são à base de grafite, compostos contendo

³¹ Adaptada do trabalho de LEE & OUTROS (1999).

carbono, ou construídos por metais. As principais características que uma placa bipolar são:

- alta condutividade elétrica;
- densidade relativamente baixa, mas apresentando elevada resistência mecânica;
- impermeável aos reagentes gasosos;
- quimicamente inerte frente aos compostos presentes;
- de fácil manipulação, quando das operações de montagens e de manutenção.

Os materiais metálicos quando usados na construção das placas bipolares apresentam a vantagem de possuírem alta densidade, facilidade de empilhamento sob pressão e, facilidade na impressão dos canais de fluxo quando da sua confecção. Contudo apresentam, de um modo geral, elevadas taxas de corrosão, sendo por isso recobertos geralmente com ouro. Dentre os diferentes metais usados podemos citar o alumínio, o titânio e o aço inoxidável. Dentre os materiais não-metálicos destaca-se a grafite, de alta densidade e a esfoliada, de alta pureza. Como desvantagem apresentam baixa resistência mecânica e baixa densidade.

3.8.1. Materiais típicos para coletores de corrente

Segundo DAVIES & OUTROS (2000), para que sejam atingidas metas de desempenho exigidas para aplicações em transporte de 1 kW/L e 1 kW/kg, a um custo de \$35/kW, os materiais constituintes das placas devem apresentar peso baixo, serem robustos e de baixo custo. Em 1998, uma pesquisa encomendada pela empresa Ford, mostrou que uma pilha de PEMFC de 70 kW com custo menor que 20 \$/kW podia ser obtida utilizando-se placas bipolares de aço inoxidável. Entretanto, as placas de aço inoxidável, assim como as de titânio e alumínio, exigem uma cobertura de metais nobres resistentes à corrosão.

A maioria dos dados encontrados na literatura especializada em PEMFC faz referência à pilhas construídas com coletores de corrente de grafite, resultante essa seleção da experiência adquirida. Os custos de fabricação, os valores de porosidade e da fragilidade determinam as limitações da grafite, mas mesmo assim destacam-se entre os outros materiais de construção para as placas coletoras.

Embora os materiais a base de grafite sejam intrinsecamente leves, com uma densidade menor que a do alumínio, os componentes de PEMFC fabricados em grafite não se apresentam assim tão leves, como mostraram MURPHY & OUTROS (1998). Isto é resultado de dois fatores, a porosidade intrínseca do material que acaba por exigir o uso de

peças mais espessas, de modo a alcançar uma barreira eficiente à permeação dos gases. Além disso, a fragilidade desse material o torna de manuseio difícil quando da etapa de confecção desses componentes das PEMFC. A precisão exigida na etapa de usinagem acaba por ser também um fator limitante de seu uso, principalmente na confecção de placas finas.

HENTALL & OUTROS (1999) estudaram o uso da grafite esfoliada como material constituinte de placas coletoras de corrente. Este material é utilizado principalmente como isolante para fornos de altas temperaturas. Ele é facilmente acessível comercialmente, barato e encontrado sob diversas formas. É eletricamente condutivo, e resistente à corrosão. Conseqüentemente, não necessita de banho de ouro, contudo é frágil e uma pilha construída com este material exige proteção contra impacto.

O titânio, segundo dados de MURPHY & OUTROS (1998), material de baixa condutividade, se comparado com outros materiais metálicos, e com uma resistividade específica de $42,0 \mu\Omega\text{cm}$, é mais de 30 vezes mais condutivo que a grafite, que tem uma resistividade específica de $1.375 \mu\Omega\text{cm}$. O cobre, com uma resistividade específica de $1,67 \mu\Omega\text{cm}$, é 25 vezes mais condutivo que o titânio, mas também é quase duas vezes mais denso, com densidade específica de $8,89 \text{ g/cm}^3$ comparada a $4,50 \text{ g/cm}^3$ do titânio.

No caso de se utilizar cobre, resulta em desvantagens tanto pelo peso excessivo que apresentam como dão origem a imigração de espécies de cobre oxidadas, e que podem bloquear transferência de prótons dentro da membrana de troca iônica, não se justificando assim o ganho adicional devido ao aumento da condutividade elétrica em relação a outros materiais. A substituição da grafite pelo titânio produz uma redução de 96,9 % na resistência, enquanto a substituição da grafite pelo cobre produz uma redução de 99,9 % na resistência interna, ou seja, uma melhoria adicional de apenas 3% em relação ao titânio. A substituição de grafite por uma construção metálica conduz a componentes mais finos e, sua resistência tenderá a abaixar ainda mais. Embora o titânio seja duas vezes mais denso que a grafite, ele pode ser fabricado sob a forma de placas de menor espessura, além de produzir uma barreira mais eficiente aos gases. O resultado é não só uma redução em massa, da placa coletora de corrente, mas a um aumento na densidade de potência.

Quando se utilizam metais, e em presença de ambiente úmido e oxidante, o projeto exige materiais intrinsecamente resistentes à corrosão. O titânio resiste à corrosão devido à formação de um filme oxidado. Infelizmente, este filme apresenta elevada resistividade

elétrica, de forma que todas as partes de titânio devem ser recobertas por ouro, para protegê-las dessa oxidação. O banho de ouro é indicado para proteção das partes de metal utilizadas porque ele pode ser convenientemente reproduzido em estudos laboratoriais.

Sempre que se utiliza um metal precioso, o custo passa a ser uma consideração importante no projeto. Neste caso, MURPHY & OUTROS (1998) calcularam que o banho dos componentes de titânio, ou de peças de aço inoxidável, requerem 23 g de ouro por quilowatt instalado, considerando uma capacidade de cobertura de 4,3 m²/g. Em uma pilha de combustível comercial, o banho de ouro seria substituído por banho de um nitrito de titânio para fins de proteção. O nitrito de titânio produz uma camada de metal eletricamente condutiva, material que pode ser aplicado a baixo custo e em larga escala.

A esponja de níquel também é utilizada como um material para coletores de corrente em uma PEMFC. O níquel não forma um filme de óxido protetor nas PEMFC, mas se oxida e libera íons móveis. Isto significa que o níquel requer uma camada de barreira melhor que o titânio. Este efeito pode ser minimizado pela deposição de uma camada mais grossa de ouro. Os banhos de ouro espessos exigidos para a proteção do níquel no ambiente das células de combustível, faz com que esta técnica não seja praticada em uma escala de produção industrial.

3.8.2. Custos dos coletores de corrente

As PEMFC estão recebendo larga atenção dos fabricantes de automóveis como fonte primária de energia, originando ma nova geração de veículos. Entretanto, o custo elevado e o grande tamanho das PEMFC têm impedido a viabilidade comercial devido, principalmente, às placas bipolares que separam as células unitárias de uma pilha, que representam aproximadamente 75% da massa e volume da pilha de combustível.

Alguns fabricantes de automóveis conjuntamente com o USDOE estabeleceram o custo máximo das placas bipolares em 10 US\$/kW (para o custo do material e fabricação da placa bipolar). KIMBLE & OUTROS (1999) fizeram uma estimativa de custo de vários materiais, entre eles o alumínio, e a grafite. Para uma placa bipolar feita em grafite, encontraram um custo material de 89 US\$/kW, e para uma placa feita em alumínio revestido com uma camada de 2 µm de ouro, um custo de 346 US\$/kW. Como este valor está muito acima do aceitável, um revestimento de ouro de 2 µm é inviável. Para satisfazer a exigência do custo estipulado de 10 US\$/kW, os autores informaram que a espessura da

camada de ouro teria que ser de 0,01 μm . Entretanto, uma camada dessa espessura, é demasiadamente fina para fornecer uma proteção eficiente contra corrosão. Uma placa bipolar de alumínio não-revestida apresenta um custo material de 2,71 US\$/kW, valor que está bem abaixo do custo aceitável. Dado o baixo custo do alumínio, a seleção dos metais que podem ser usados como um revestimento resistente à corrosão tem de ser realizada a partir de metais não-preciosos. Um bom exemplo é a utilização de um revestimento com níquel, que fornece uma placa bipolar cujo custo é próximo de 3,2 US\$/kW, valor bem acessível para coletores de corrente.

3.8.3. Corrosão nos coletores de corrente metálicos

A natureza da superfície em coletores de corrente metálicos é de grande influência na eficiência do coletor e é um efeito determinante. Componentes metálicos dissolvem-se lentamente em contato com a MEA. Os canais de fluxo metálicos do lado do ânodo são a fonte principal de contaminantes que são incorporados pela membrana e pela camada de catalisador, preferencialmente no lado do cátodo. O contato direto entre o metal e a MEA aumenta acentuadamente o nível de contaminantes. A utilização de um pré-tratamento apropriado e de uma camada que previne o contato direto entre o metal e a membrana satisfaz as exigências para uso de metais como um material de baixo custo para coletores de corrente de uma PEMFC.

A Figura 3.30 mostra de modo esquemático o mecanismo de corrosão que ocorre frequentemente num coletor de corrente metálico. KIMBLE & OUTROS (1999) identificaram quatro problemas resultantes da corrosão dos coletores de corrente metálicos:

- formação de furos nas placas devido à corrosão por pontos;
- envenenamento do catalisador devido a subprodutos da corrosão;
- transferência de íons metálicos pelo grupo de prótons, na membrana;
- aumento da polarização ôhmica devido à formação dos produtos da corrosão.

A formação de furos em coletores de corrente metálicos é intensa no ambiente operacional de uma PEMFC, devido à natureza ácida do meio presente junto aos campos de fluxo (pH próximo de 2). Através da análise microscópica, verifica-se um formato de micro pontos que apresentam um aumento do diâmetro à medida que se aumenta o tempo de uso do material. No caso de pilhas de combustível, a presença da corrosão perfurante pode

provocar uma mistura explosiva dos gases reagentes, além de diminuir a eficiência operacional da célula ou da pilha.

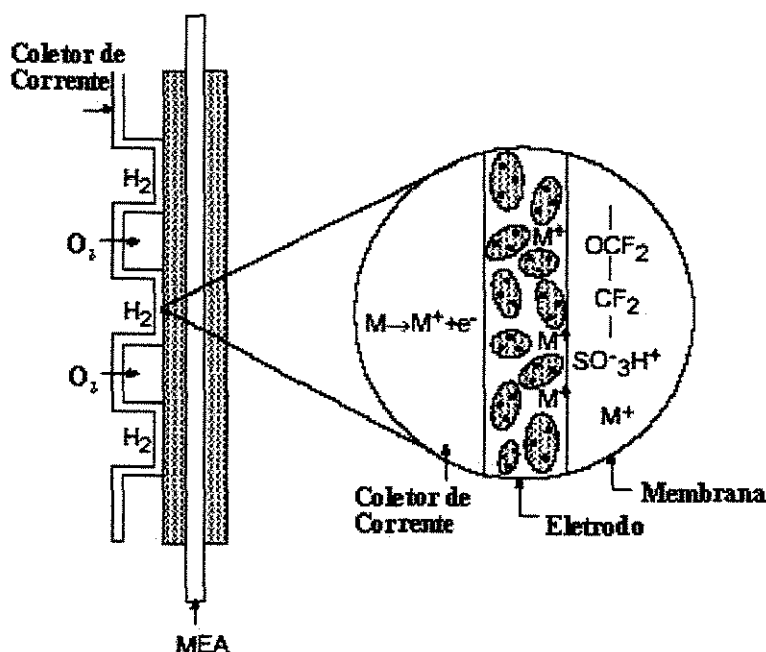


Figura 3.30³²: Mecanismo de corrosão em uma placa bipolar de uma pilha de PEMFC.

A análise deste mecanismo de corrosão se dá frequentemente através da análise da densidade de corrente máxima de corrosão após um longo período de teste (maior que 5000 h). Esta densidade de corrente corresponde a uma taxa de corrosão que varia de metal para metal, devido ao peso e à densidade específica dos materiais empregados na confecção dos coletores de corrente.

Mesmo quando os coletores de corrente metálicos são revestidos com materiais mais resistentes à corrosão, a corrosão dos revestimentos conduz à formação de produtos na forma metálica ou iônica. Esses produtos são frequentemente adsorvidos pelos eletrocatalisadores, de forma que diminuem a quantidade de setores ativos do eletrodo. No caso do cátodo, é possível que o oxigênio reaja com os íons metálicos formando óxidos metálicos, por exemplo Fe₂O₃, ou CuO. Desde que estes óxidos não estejam conectados a nenhum setor ativo do eletrodo, é provável que fiquem depositados nos poros do eletrodo ou removidos por convecção junto com o ar e a água presentes no compartimento catódico.

³² Adaptada do trabalho de KIMBLE & OUTROS (1999), p. 4.

No lado do ânodo, parte do hidrogênio reduz os íons metálicos produzindo partículas metálicas que podem permanecer ou não na estrutura do eletrodo, como no caso dos óxidos formados no cátodo.

Caso os íons formados no processo de corrosão atravessem os eletrodos, sua presença na membrana diminui sua capacidade de troca protônica. Sabendo que a corrosão pode ocorrer em ambos os lados da membrana, estará então sujeita a duas fontes de fluxo de íons metálicos, uma originada no ânodo e a outra no cátodo. Conseqüentemente, o número de setores de troca protônica em uma membrana é reduzido a aproximadamente metade, conforme mostrou KIMBLE & OUTROS (1999). Espera-se que, quando a PEMFC não estiver operando, este fluxo de íons metálicos para membrana não ocorra. Entretanto, o fato de que a água ligeiramente ácida estar em contato com a placa coletora de corrente, mesmo quando a PEMFC é desligada, permitirá que o processo corrosivo continue se desenvolvendo.

A formação de uma fina camada eletricamente resistiva, e produtos da corrosão, junto à placa coletora é outra conseqüência dos processos de corrosão das placas coletoras de corrente metálicas. A espessura dessas camadas aumenta à medida que a corrosão progride. Como conseqüência, essa camada não condutora origina uma placa coletora de baixa condutividade elétrica. No caso do alumínio, por exemplo, o processo de corrosão conduz a formação de uma camada de óxido que protege a placa de alumínio subjacente, mas aumenta a resistividade do coletor. Outros metais, tais como o níquel, também estão sujeitos a processos de passivação, formando uma camada de óxido, que depende do pH do eletrólito. Para revestimentos constituídos de ligas metálicas, a formação de camadas passivas pode ser mais pronunciada à medida que os elementos mais ativos da liga são oxidados.

3.8.4. Coletores de corrente de aço inoxidável

O aço inoxidável é um material de relativo baixo custo e de fácil manuseio. Mesmo apresentando alta densidade, sua alta resistência mecânica possibilita o uso na forma de folhas finas, entre 0,2 a 1 mm, possibilitando assim, a construção de células de baixo volume. Uma desvantagem principal é a sua instabilidade química no ambiente da PEMFC, especialmente quando em contato direto com a membrana eletrolítica. A corrosão da placa coletora metálica de inox conduz a liberação de cátions multivalentes, que podem conduzir

a um aumento na resistência da membrana e ao envenenamento dos catalisadores do eletrodo.

Um outro ponto de interesse no estudo das placas coletoras de aço inoxidável é a formação de camadas passivas. Embora esta camada proteja o material contra uma corrosão o resultado é um aumento da resistência de contato entre a placa coletora e o revestimento protetor do eletrodo. Este aumento na resistência do contato resulta em uma perda de potência da ordem de 2 a 5 % por 25 mΩcm² adicionais comparado à grafita.

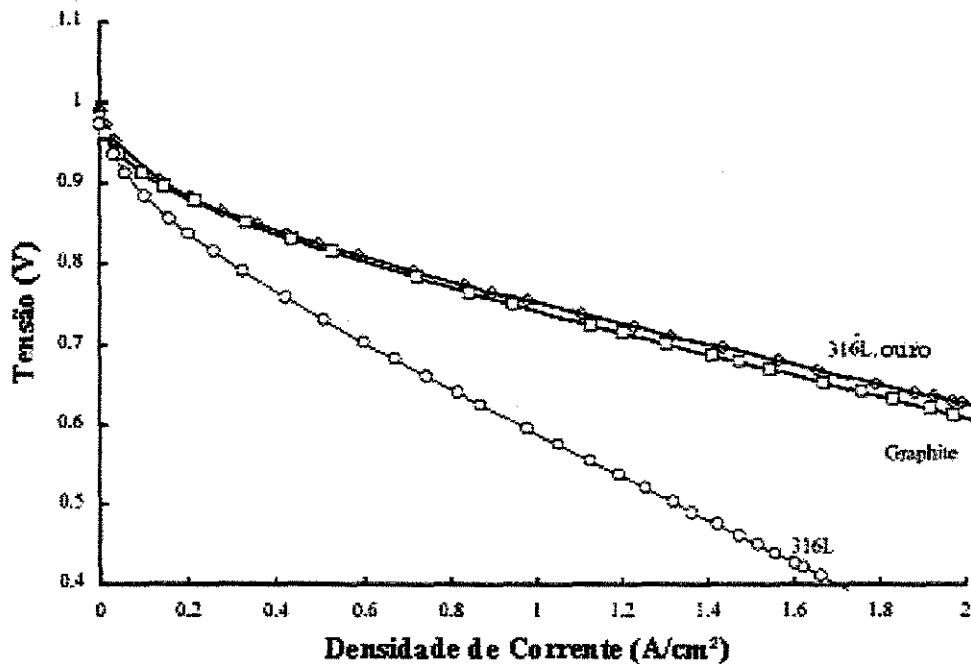


Figura 3.31³³: Desempenho dos coletores de corrente feitos com aço inoxidável 316L.

Dentre os diversos tipos de aços inoxidáveis, geralmente faz-se a seleção levando em conta a sua disponibilidade comercial e a composição química. A quantidade de cromo, de níquel, e de molibdênio é sabida ter uma forte influência na passivação e na susceptibilidade aos diferentes tipos de corrosão. De acordo com MAKKUS & OUTROS (2000), os critérios que um aço inoxidável deve satisfazer para ser selecionado como material constituinte de uma placa bipolar, são:

- pequena alteração na densidade de corrente: valor menor do que 10 % para o período de operação de 5.000 horas;

³³ Adaptada do trabalho de HENTALL E OUTROS (1999), p. 236.

- baixa resistência total de contato, com valor menor do que $50 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ após 5.000 horas;
- baixa liberação de cátions contaminantes, devendo apresentar um valor menor que $8 \cdot 10^{-7} \text{ mol/cm}^2$ durante 5.000 h, para uma membrana de Nafion® 117, que corresponde à troca de 5% de prótons do eletrólito por íons metálicos.

O aço inoxidável geralmente selecionado é o 316 L, e apresenta na sua composição 67 % de Fe, menos de 0,08 % de C, de 16 a 18 % de Cr, de 10 a 14 % de Ni, 2 a 3 % de Mo, 0,1 a 0,2 % de N, e menos de 2 % de Mn. Este material quando banhado com ouro apresenta resultados muito próximos dos obtidos pela grafite, conforme pode ser visto pela Figura 3.31.

3.8.5. Coletores de corrente de titânio

O titânio é um material que apresenta boas propriedades para ser utilizado na construção de coletores de corrente. É de fácil manipulação durante a confecção da placa, é leve, quando comparado com o aço inoxidável e possui boa condutividade elétrica. Contudo, dá origem a produtos de corrosão sob a forma de camadas de baixa condutividade elétrica, resultantes do processo de passivação. Como no caso do aço inoxidável, essas camadas oxidadas atuam como isolantes elétricos, quando no ambiente de uma PEMFC, aumentando os valores da polarização ôhmica. Conseqüentemente, há um aumento na resistência na interface entre os diversos componentes da célula. Faz-se necessário um banho superficial com um material que previna a formação de películas isolantes. As placas de titânio geralmente são construídas a partir de processos de eletro-erosão, que permite a produção fácil de um grande número de placas.

Sua elevada resistência à solicitações mecânicas associada à densidade específica relativamente baixa tem chamado bastante atenção para este material, como uma forma de produção de PEMFC de baixo volume e peso. MURPHY & OUTROS (1998), HENTALL & OUTROS (1999), e HODGSON & OUTROS (2001) realizaram estudos envolvendo coletores de corrente feitos de titânio mostrando bons resultados.

3.8.6. Coletores de corrente de alumínio

HENTALL & OUTROS (1999) estudaram coletores de corrente feitos de alumínio recobertos com ouro. Tais placas foram usadas em uma célula de combustível que, segundo

os autores, durante o início da partida da célula apresentou um desempenho bem parecido com uma célula construída com coletores de grafite ($1,2 \text{ A/cm}^2$ em $0,5 \text{ V}$). Porém, após um período de estabilização e operação em regime estável da célula apresentou uma densidade de corrente muito baixa (60 mA/cm^2 em $0,5 \text{ V}$). A análise microscópica mostrou que parte da camada de ouro se separou da placa e os íons de alumínio acabaram por penetrar na membrana eletrolítica.

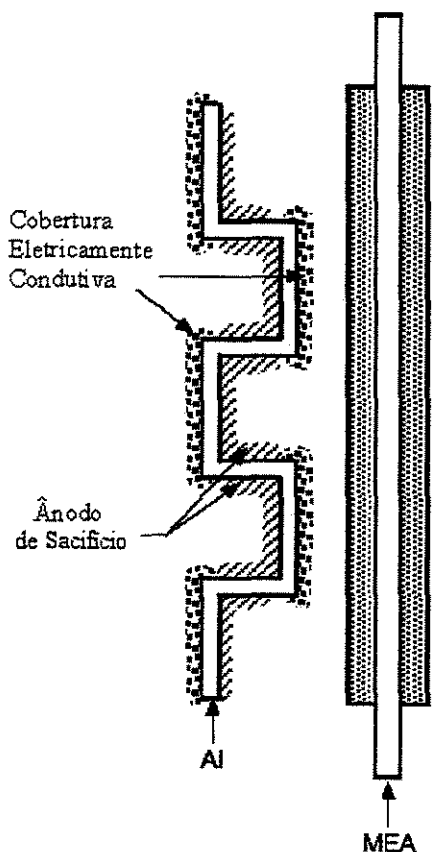


Figura 3.32³⁴: Ânodo de sacrifício para coletores de corrente de alumínio.

KIMBLE & OUTROS (1999) propuseram duas formas alternativas de construção de coletores de corrente de alumínio de modo a minimizar os efeitos prejudiciais decorrentes da corrosão. Uma das formas propostas pelos autores foi a construção de várias camadas de revestimento metálico sobre o alumínio de modo a fornecer uma transição moderada de coeficientes de expansão térmica e dos potenciais redox desses metais. Desde que a placa coletora contata um eletrodo de carbono, forma-se uma junção galvânica,

³⁴ Adaptada do trabalho de KIMBLE & OUTROS (1999), p. 11.

especialmente na presença da água ácida, na realidade um meio eletrolítico com um pH por volta de dois, e que é comum no ambiente de uma PEMFC. Esta junção galvânica é, na realidade é uma pilha onde o metal mais ativo (alumínio) se oxida enquanto o metal mais nobre, o carbono é reduzido.

A diferença de potencial entre o alumínio e o carbono é de aproximadamente 1 V, criando um processo espontâneo termodinamicamente, no sentido da oxidação do alumínio. Entretanto, colocando camadas intermediárias, entre o alumínio e o carbono, é possível reduzir o potencial redox fazendo com que a taxa de corrosão seja menos intensa. Além disso, controlando as propriedades do depósito de cada camada, ou seja, dos diferentes tipos de produtos de corrosão que se formam entre as diversas camadas, tais como a ductilidade e a porosidade, é possível impedir que a água escoe entre os metais adjacentes, eliminando-se assim uma junção galvânica.

Uma segunda alternativa que os autores propuseram para diminuir a taxa de corrosão da placa coletora de alumínio, e suas conseqüências sobre o desempenho da célula de combustível, é o uso de ânodos de sacrifício. Essa alternativa está mostrada de forma esquemática na Figura 3.32. Neste caso tem-se um revestimento eletricamente condutor pode ser aplicado nas regiões que estão em contato com o eletrodo. À medida que estes ânodos de sacrifício corroem, liberam elétrons que migram para as regiões revestidas, protegendo-as contra a corrosão, principalmente da corrosão localizada por pontos. Entretanto, para que tal modo de proteção seja funcional e eficaz é necessário que os subprodutos da corrosão não alterem o desempenho da célula através dos mecanismos já discutidos na seção 3.8.1.

3.8.7. Coletores de corrente de grafite

Pilhas de combustível comerciais geralmente contêm grafite Pirocell® da empresa Poco, material tido como referência para pesquisas e uso nesta área. De acordo com HENTALL & OUTROS (1999), este material possui como boas características quanto sua impermeabilidade aos gases do processo, possui razoável condutividade elétrica, e boa resistente à corrosão. Como desvantagens, é um material extremamente caro, de difícil manipulação e muito quebradiço, de baixa resistência mecânica.

Outra alternativa de materiais de construção para coletores de corrente não-metálicos é a grafite exfoliada Grafoil®. Segundo HENTALL & OUTROS (1999), ele é

facilmente encontrado no mercado, barato e, pode ser adquirido em diversas formas. Considerado bom condutor elétrico apresenta a vantagem de ser resistente à corrosão. Como desvantagem, é frágil e, portanto, uma pilha construída com este material exige uma certa proteção contra impacto. Para vedação do sistema eletroquímico exige camadas de silicone, de Teflon® ou de grafite expandido, para as partes constituintes do reator que contatam com os gases reagentes. A Figura 3.33 mostra quando comparada a outros materiais, a grafite Grafoil® acaba por apresentar o melhor desempenho, desenvolvendo elevadas densidades de potencia e de corrente.

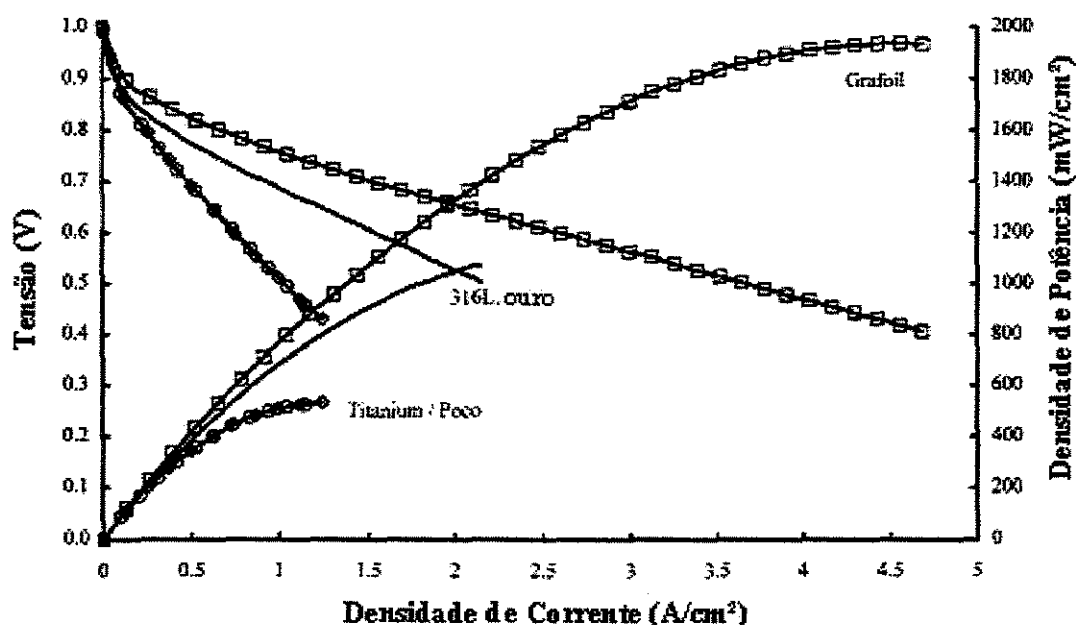


Figura 3.33³⁵: PEMFC montadas com coletores de corrente com materiais diversos.

3.8.8. Efeitos da compressão na resistividade da célula

Durante a construção de uma célula, qualquer imprecisão na superfície das placas torna difícil a obtenção de uma boa vedação do reator e, também pode dar origem ao estrangulamento do conjunto eletrodo/membrana/eletrodo o MEA, na fase final de montagem do equipamento quando do seu fechamento.

A Figura 3.34 mostra o efeito da compressão entre as placas sobre a resistividade global da célula. Não se deve esquecer que dependendo dos materiais que são utilizados para a fabricação dos coletores de corrente, e se forem metálicos acabam por originarem

³⁵ Adaptada do trabalho de HENTALL E OUTROS (1999), p. 237.

produtos da corrosão sob a forma de películas não condutoras que em muito contribuem para o aumento da polarização ôhmica, e podem alterar o torque necessário para uma boa vedação. Verifica-se assim, uma maior queda ôhmica quando do contato entre placas metálicas quando comparada com os casos em que se utiliza a grafite.

Testes realizados por HENTALL & OUTROS (1999) revelaram que a grafite Grafoil® oferece ganho significativo de desempenho quando comparada com os materiais padrão de grafite, provavelmente por causa de sua compressibilidade, que permite formar um contato íntimo com o eletrodo, minimizando a resistência elétrica interfacial. Os autores mostraram também que este material apresenta vantagens, na etapa de produção industrial, no caso da industrialização das pilhas, por ser mais um material de baixo custo, além de possibilitar usinagem fácil das placas. Contudo, apresenta dificuldade no processo de confecção dos canais de fluxo, e sua compressibilidade impede a fabricação de pilhas com um número elevado de células.

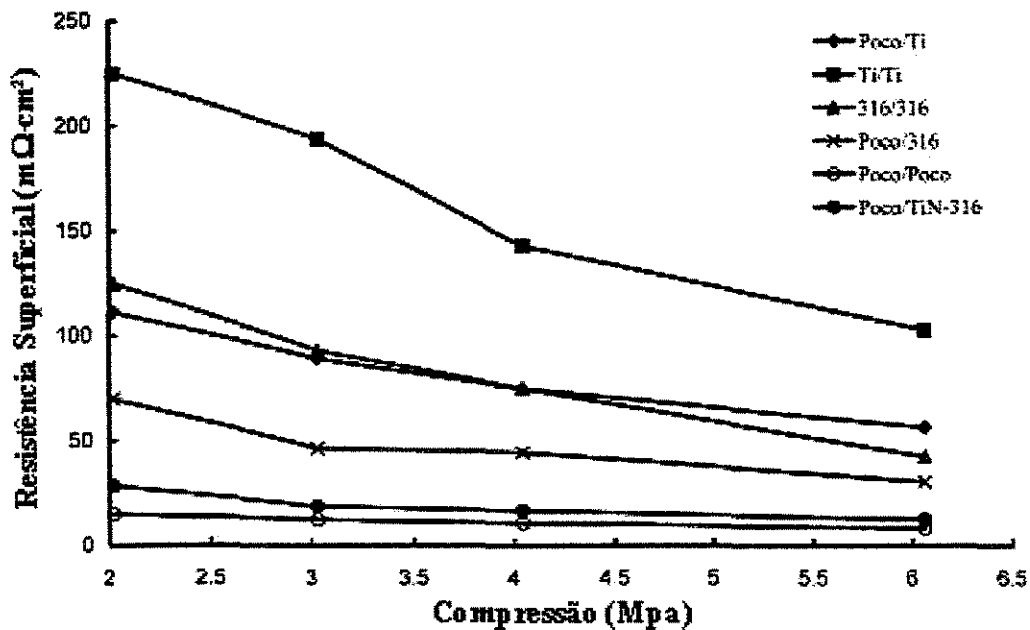


Figura 3.34³⁶: Resistência de contato entre placas metálicas e não-metálicas.

Atualmente desenvolvem-se pesquisas em coletores de corrente para PEMFC, fabricados sob a forma de placas compostas por fibras de carbono e resina fenólica. Não foram encontrados dados relativos ao uso desses materiais em células de membrana,

³⁶ Adaptada do trabalho de HENTALL E OUTROS (1999), p. 238.

entretanto, esses materiais apresentam propriedades significativamente superiores aos materiais atualmente utilizados, tornando-os materiais promissores na construção de novos coletores de corrente. Dentre as principais características desses materiais, destacam-se, para a aplicação desses em PEMFC:

- alta resistência mecânica (175 ± 26 Mpa);
- baixa espessura (1,5 mm);
- baixa densidade ($0,96$ g/cm³);
- alta condutividade elétrica (200-300 S/cm);
- baixa resistividade superficial (12 ± 4 Ω /cm);
- baixa taxa de corrosão (< 16 mA/cm²);
- impermeabilidade gasosa ($< 2 \cdot 10^{-6}$ cm³/cm²·s); e,
- baixo custo (< 10 US\$/kW).

Na Figura 3.35 mostra-se um exemplo de uma placa de grafite construída a partir de fibras de carbono e resina fenólica. É possível observar também a impressão dos canais de fluxo para os gases da alimentação da célula.

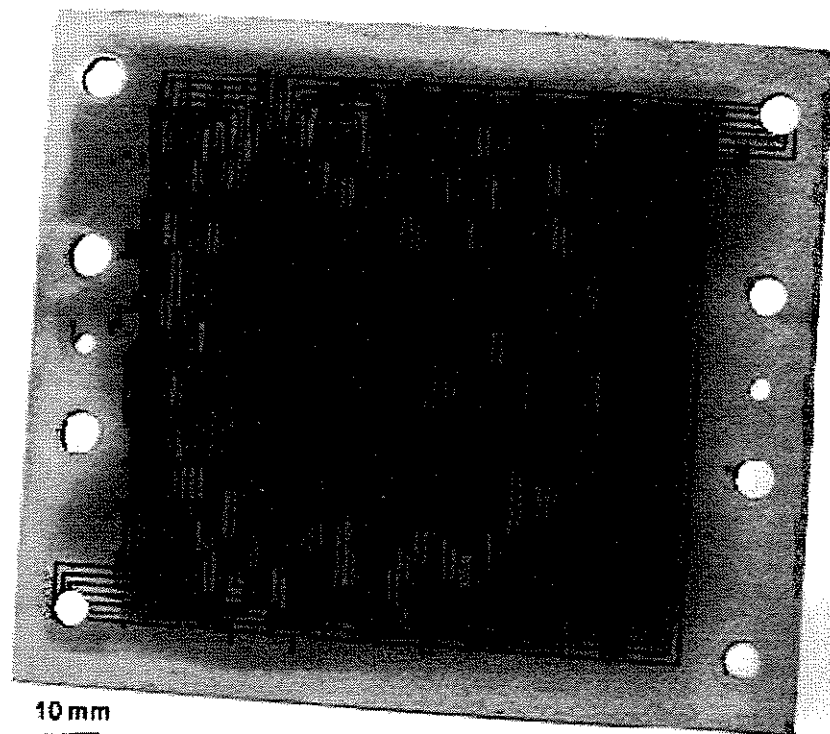


Figura 3.35³⁷: Coletor de corrente de fibra de carbono.

³⁷ Retirada do trabalho de BESMANN & OUTROS (2000).

3.8.9. Geometrias dos canais de fluxo

A geometria do canal de fluxo em um coletor de corrente pode ser de formato diferente no ânodo e no cátodo, bem como definirem sentidos dos fluxos nos eletrodos, de diversas maneiras. A escolha e a otimização da geometria do campo do fluxo dos coletores de corrente afetam fortemente o desempenho da célula, especialmente no que diz respeito ao gerenciamento da distribuição de água na célula e dos gases nos eletrodos.

Diversos tipos de geometria do campo de fluxo dos gases foram propostos e discutidos na literatura. Verifica-se existir uma grande variedade de tipos básicos de geometria dos canais de fluxo e que é citada a seguir. Além da escolha da geometria básica, as dimensões dos canais e, as áreas de separação entre esses canais, devem ser consideradas, quando dos Projetos Básicos e Detalhado de uma célula e de uma pilha. Tanto a largura dos canais e como dos separadores afetam a eficácia da difusão do gás e do gerenciamento de água, especialmente junto ao cátodo. A capacidade da membrana polimérica de suportar a diferença da pressão entre os compartimentos do dispositivo, também dependente das dimensões dos canais de fluxo.

Um tipo de canal muito usado em células experimentais é o canal simples sob a forma de serpentina (Figura 3.36a). Neste tipo de canal, existe somente um trajeto para o gás através da placa coletora de corrente, e toda a água líquida que se acumula nos canais é conseqüentemente eliminada da pilha. As dimensões comumente definidas, segundo MENNOLA (2000), para a largura do canal, do separador, e para a profundidade do canal são, respectivamente: 1,14 a 1,4 mm, 0,89 a 1,4 mm, e 1,02 a 2,04 mm.

Os canais paralelos (Figuras 3.36b e 3.36c) apresentam a vantagem de contribuir para uma menor perda de carga no sistema, quando comparada com uma placa contendo um canal contínuo. Uma desvantagem é que muitos trajetos diferentes surgem no interior dos canais, e a remoção de água torna-se ineficaz. No caso de projeto com canais paralelos o número de canais individuais é tipicamente grande, e as seções transversais desses canais são pequenas se comparadas às dos separadores.

Os canais descontínuos (Figura 3.36d) foram propostos como uma alternativa para possibilitar um aumento da difusão de gás na camada da difusão. A descontinuidade dos canais força o gás a se difundir em direção a cada de camada da difusão do eletrodo e,

facilita a remoção da água. O transporte de gás na camada da difusão é por convecção forçada, ao contrário da convecção livre, no caso da outra configuração de canais.

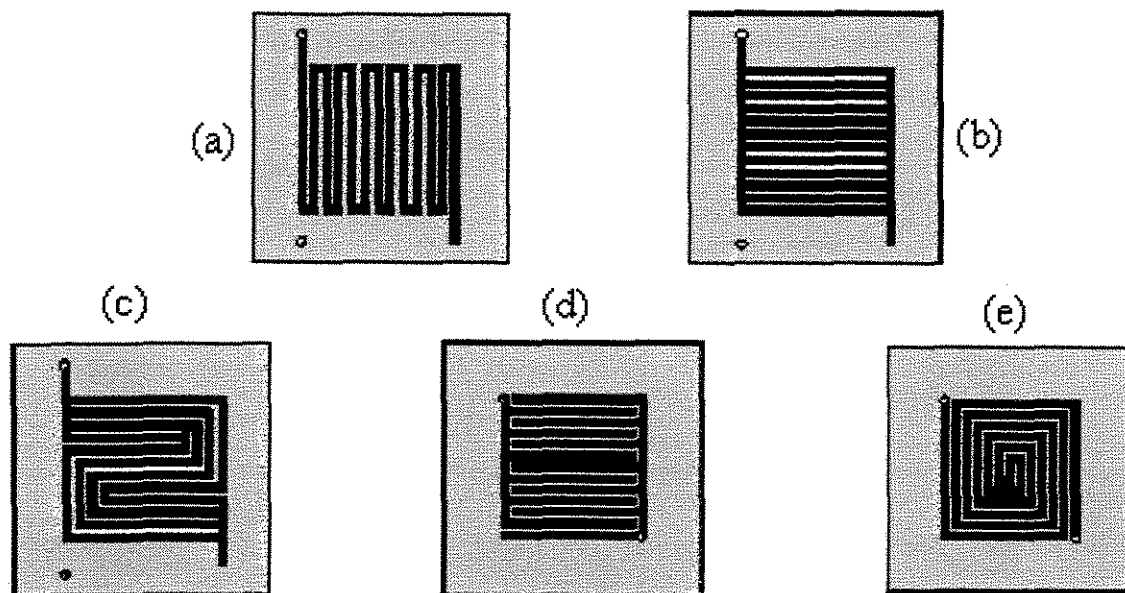


Figura 3.36³⁸: Geometrias de campos de fluxo de uma PEMFC.

A geometria em espiral do canal de fluxo (Figura 3.36e) é uma alternativa interessante. Ela combina a remoção eficaz de água, comum à geometria do canal simples, com a vantagem de possibilitar uma distribuição mais uniforme do oxigênio e da água se comparada à obtida pela geometria do canal simples.

A obtenção do tamanho ótimo dos canais, para uma dada geometria básica da célula, é uma tarefa complexa, como mostrou MENNOLA (2000). O pesquisador cita que diversas exigências de projeto devem ser consideradas. A otimização requer geralmente uma maior atenção dos estudos para o lado do cátodo. De maneira resumida, alguns parâmetros importantes são descritos a seguir:

- a diminuição da largura dos separadores entre os canais facilita a passagem de água e dos gases para dentro e para fora das partes da MEA sob os separadores. Entretanto, quando a área superficial total dos separadores é diminuída, a pressão exercida pelos separadores aumenta na camada de difusão, podendo adversamente afetar a difusão gasosa;

³⁸ Retirada do trabalho de MENNOLA (2000), p. 21.

- a diminuição da seção transversal dos canais aumenta a velocidade do fluxo de gás, possibilitando uma remoção de água líquida de modo mais eficaz;
- a queda de pressão no fluxo de gases, e no canal de fluxo, ajuda a remover gotículas de água, mas diminui a eficiência da célula visto que, o sistema de suprimento de gás necessita de maior consumo de energia, devido a perda de carga no sistema. A queda de pressão é afetada diretamente pela densidade de corrente e pela razão estequiométrica em que a pilha está sendo operada;
- o aumento da largura dos canais reduz a queda de pressão, mas também contribui para uma distribuição desigual do gás na MEA. Também, as partes da MEA que estão em contato com o canal podem não apresentar sustentação mecânica adequada, aumentando o risco de falha estrutural da membrana, e seu rompimento;
- o aumento na profundidade dos canais da placa de fluxo, reduz também a queda de pressão, mas aumenta a espessura dos coletores de corrente, reduzindo assim a densidade de potência da célula. Aumenta-se neste caso o peso do dispositivo.

HONTAÑÓN & OUTROS (1999) procuraram otimizar o desempenho de uma PEMFC através da otimização do sistema de distribuição do fluxo de gás, considerando uma placa coletora de corrente e o um ânodo. Para isso, foram feitas simulações numéricas em 3D do fluxo de gás em uma PEMFC utilizando um *software* comercial de Dinâmica de Fluidos (CFD), o pacote “FLUENT”. Foram investigados dois tipos de distribuidores de fluxo: uma placa sulcada com canais paralelos do tipo comumente usado em células de combustível comerciais, e um material poroso.

A simulação mostrou que a permeabilidade do distribuidor de fluxo de gás é um parâmetro fundamental que afeta o consumo de gás reagente no eletrodo. O consumo do combustível aumenta com a diminuição da permeabilidade do distribuidor de fluxo. Isto acontece porque, com uma menor permeabilidade o gás é forçado a difundir-se na estrutura do eletrodo, evitando a difusão apenas em sua superfície. Desta maneira, o transporte do gás reagente é convertido de um mecanismo de difusão para um mecanismo de convecção forçada.

Em particular, os autores verificaram que a utilização do combustível aumentou significativamente quando a permeabilidade do material poroso empregado como placa de fluxo, decresceu a valores mais baixos do que a do ânodo. Este efeito não foi observado na placa sulcada onde a permeabilidade era mais alta do que a do ânodo. Embora a

permeabilidade da placa sulcada pode ser diminuída reduzindo-se a largura dos canais de fluxo, valores menores que 1 mm são difíceis de atingir na prática. A simulação mostrou que os materiais porosos são mais vantajosos que as placas sulcadas em termos da utilização dos gases reagentes o que os tornam, desta forma, fortes candidatos como materiais para coletores de corrente.

3.9. Reforma de hidrocarbonetos

Dada a infra-estrutura extensa que existe para o gás natural, para aplicações em fontes de energia estacionárias, e para a gasolina, para fontes móveis, estas são as fontes preferidas de produção de H_2 através de processos de reforma. Como mostrou HOHLEIN & OUTROS (1999), enquanto a gasolina é vista por muitos como combustível ideal para reforma, avanços significantes na reforma ainda precisam ser realizados, para a viabilidade do processo. Em contrapartida, o metanol oferece a vantagem de ser barato, boa capacidade de produção em massa e facilidade de reforma.

Para aplicação em grande escala das pilhas de combustível em transportes, verifica-se que o investimento inicial para a implantação da infra-estrutura de abastecimento, é mais barato para o metanol quando comparado com o investimento para o hidrogênio. Além disso, no momento, empresas como a Daimler-Chrysler (NECAR 3 e 5), a General Motors (EV1 e Opel Zafira), a Honda (EV Plus), Nissan (R'nessa), Toyota (RAV4), e Volkswagen (Golf), já apresentam veículos à PEMFC operando com metanol reformado.

Atualmente, a tecnologia de reforma para aplicações automotivas das PEMFC é predominantemente baseada na reforma a vapor, oxidação parcial ou uma combinação de ambas, isto é, a reforma auto-térmica do hidrocarboneto. A reforma do metanol a vapor envolve uma reação do metanol pré-vaporizado, com vapor de água à 200°C , sendo que a gasolina requer temperaturas acima de 800°C .

Comum a todos os métodos de reforma tem-se a produção de monóxido de carbono como um subproduto no processo. Na operação típica de uma PEMFC à temperaturas de menores que 85°C , o CO é absorvido de forma rápida e eficaz em um eletrocatalisador de platina, resultando em uma redução substancial no desempenho da célula. Embora avanços têm sido feitos para aumentar a tolerância de CO pelo eletrocatalisador, o mecanismo de remoção de CO entre a unidade de reforma e a célula ainda é uma importante necessidade do processo. Os diversos mecanismos existentes estão baseados em métodos de separação

física, através de membranas de difusão com paládio, por exemplo, ou de oxidação catalítica seletiva, sendo a última a mais comumente empregada, como informaram DUDFIELD & OUTROS (2000).

WILD & VERHAAK (2000) investigaram vários sistemas catalíticos para a reforma do metanol, e desenvolveram um trocador de calor com partículas de alumínio recobertas com cobre como catalisador. O equipamento mostrou alta atividade de conversão por grama de catalisador principalmente devido à sua boa característica de transferência de calor, se comparado a outros sistemas como a câmara acumuladora e a esponja de alumínio. A produção de hidrogênio alcançada foi maior que 600 L/h para conversões de metanol superiores a 90%. Além disso, os autores ressaltam que, devido à carga mais baixa de catalisador, as estruturas de alumínio recobertas por catalisador são desativadas a uma taxa mais alta que em outros processos, utilizados na maioria dos sistemas de reforma, que utilizam partículas puras de catalisador.

3.9.1. Monóxido de carbono como impureza

Em 1985, de acordo com WATKINS (1993), a Ballard usou um processo de oxidação seletiva para converter o CO a CO₂. O processo foi adotado pelo LANL e GM. Por esta técnica, o gás reformado é inicialmente misturado com uma quantidade pequena de ar e passado, então, por uma coluna com 0,5 % de Pt depositada em alumina. A oxidação seletiva resulta em um CO residual na ordem de 2 a 100 ppm. Na primeira demonstração da Ballard, o gás efluente da coluna contendo de 2 a 10 ppm de CO foi alimentado diretamente a uma célula de combustível operando a aproximadamente 55 °C e à pressão atmosférica. O desempenho resultante da célula era de aproximadamente de 95 % do obtido com uma célula com H₂ puro. Na Figura 3.37 pode-se verificar uma diminuição acentuada no desempenho da célula quando apenas 0,17 % de monóxido de carbono está presente no ânodo de uma PEMFC.

DUDFIELD & OUTROS (2000) desenvolveram mais recentemente um reator compacto de oxidação seletiva capaz de reduzir a concentração de CO de até 2 %, de um composto obtido pela reforma do metanol a vapor, para níveis menores que 15 ppm, sendo adequado para um sistema de geração de energia baseado em PEMFC de até 20 kW.

Um grande problema da oxidação seletiva é o controle das reações constituintes do processo de oxidação. Idealmente, o catalisador deve oxidar seletivamente apenas o CO

sem oxidar quantias elevadas do hidrogênio presente no fluxo de gases de reforma, entre 30 a 70 % do composto. KOROTKIKH & FARRAUTO (2000) conseguiram reduzir a taxa de reação indesejada entre o O_2 e o H_2 com a formação de água, além de melhorar a resposta ao fornecimento de hidrogênio durante períodos transientes da célula eletroquímica. Para tal, os autores otimizaram a temperatura do processo, e a razão entre O_2/CO , além de substituir a alumina, utilizada como suporte à platina nos equipamentos convencionais, por um composto cerâmico, baseado em um material oxidativo, que provê regiões de adsorção e dissociação do O_2 . De acordo com os autores, esse processo tem a vantagem de eliminar a inibição normalmente observada da oxidação do CO em catalisadores de platina em alumina.

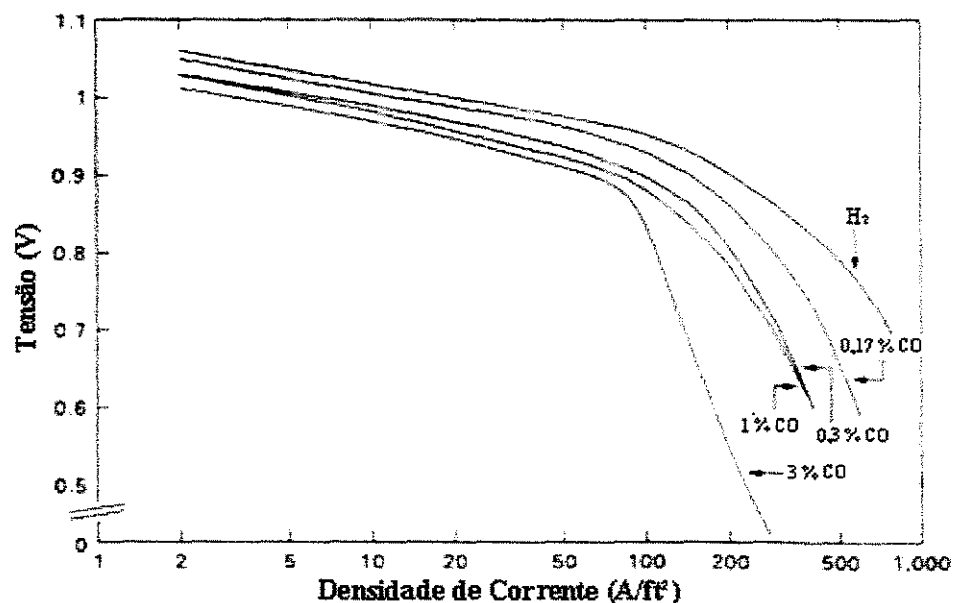


Figura 3.37³⁹: Efeito do envenenamento do ânodo por CO em uma PEMFC.

Uma outra alternativa para a redução do efeito de “envenenamento” do ânodo de uma PEMFC é o uso de eletrocatalisadores para o ânodo que oxidam o CO presente no composto da reforma com valores de sobretensão mais baixos que os valores alcançados pela Pt, mas mostrando ao mesmo tempo uma alta atividade para oxidação do hidrogênio.

Uma melhora significativa do desempenho de PEMFC, operando com níveis de CO acima de 250 ppm, foi obtida por DIVISEK & OUTROS (1998) utilizando-se ligas de

³⁹ Adaptada do trabalho de SRINIVASAN & OUTROS (1993), p. 67.

Pt/Ru como eletrocatalisador do ânodo. Uma outra alternativa é a remoção do CO por injeção de oxigênio no fluxo de gás combustível. Com este método alcançaram-se desempenhos iguais a PEMFC alimentadas com hidrogênio livre de CO, com combustíveis contendo de 100 a 500 ppm de CO. Os autores mostraram também que a adição de H₂O₂ mostra resultados parecidos. Tal técnica se baseia no fato da decomposição da H₂O₂ em oxigênio ativo, levando a oxidação do CO e, a um aumento do desempenho da célula.

Uma taxa de reação de oxidação parcial mais alta para o CO do que a permitida pelo sistema de Pt/Ru em carbono pode ser alcançada com um sistema catalítico baseado em ouro (Au). ROHLAND & PLZAK (1999) mostraram que um sistema que utiliza catalisadores de Fe₂O₃-Au produzem uma taxa de reação de $2 \cdot 10^{-3}$ mol(CO)/s·g(Au) se alimentado com um gás contendo a 1000 ppm de CO a 80 °C. Para estes autores, esta alta taxa possibilita a construção de um filme fino de catalisador no interior de uma PEMFC, além de possibilitar uma simplificação do sistema de alimentação dos gases reagentes da célula.

4 – O PROJETO BÁSICO DA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL

Neste capítulo, aborda-se o Projeto Básico de uma Célula de Combustível de Eletrólito Polimérico, e as especificações de materiais e dos componentes periféricos desse dispositivo eletroquímico, além de uma breve análise técnico-econômica, que servirá apenas como guia para elaboração de custos envolvidos na aquisição de uma PEMFC. Considerou-se para tal a literatura especializada, sendo o projeto construído a partir de informações disponíveis e elaborado a partir de um software gráfico apropriado.

4.1. Projeto básico da célula de combustível

A partir dos dados existentes na literatura e recorrendo-se ao *software* AutoCAD® desenvolveram-se as fases dos projetos conceitual, básico e detalhado de uma célula de combustível tipo PEMFC, para operar à escala de bancada. Resultado de uma longa pesquisa na literatura especializada, bem como da análise de PEMFC comerciais, o projeto da célula aqui apresentado conta com todos os detalhes para sua construção. Apresentam-se aqui algumas dimensões de partes componentes da célula, orientações para montagem, especificações dos materiais utilizados, e citam-se os mecanismos básicos de controle e automação para operação da PEMFC.

A célula foi projetada para a utilização de eletrodos com áreas ativas de cerca de 5 cm², e com coletores de corrente construídos em grafite de alta densidade. A área que constitui o conjunto de canais de fluxo acompanha a área dos eletrodos da célula. Tanto a área dos canais de fluxo como a área disponível para o ânodo e para o cátodo e que acabam por definir a capacidade da célula, ou seja, estas áreas estão relacionadas com a densidade de corrente, corrente elétrica por área de eletrodo que é a densidade de corrente elétrica do dispositivo. A geometria dos canais de fluxo escolhida foi a de canais paralelos. As placas de blindagem externa foram projetadas tendo como base materiais metálicos de alta resistência às taxas de corrosão. As placas externas que vedam a célula foram selecionadas como sendo de aço inoxidável 304. A estrutura da MEA foi projetada tendo como base eletrodos tradicionais, onde a camada ativa de Pt/C é depositada sobre a camada difusora, e membranas Nafion® 115 ou 117. Um esquema geral de montagem da célula pode ser visto na Figura 4.1.

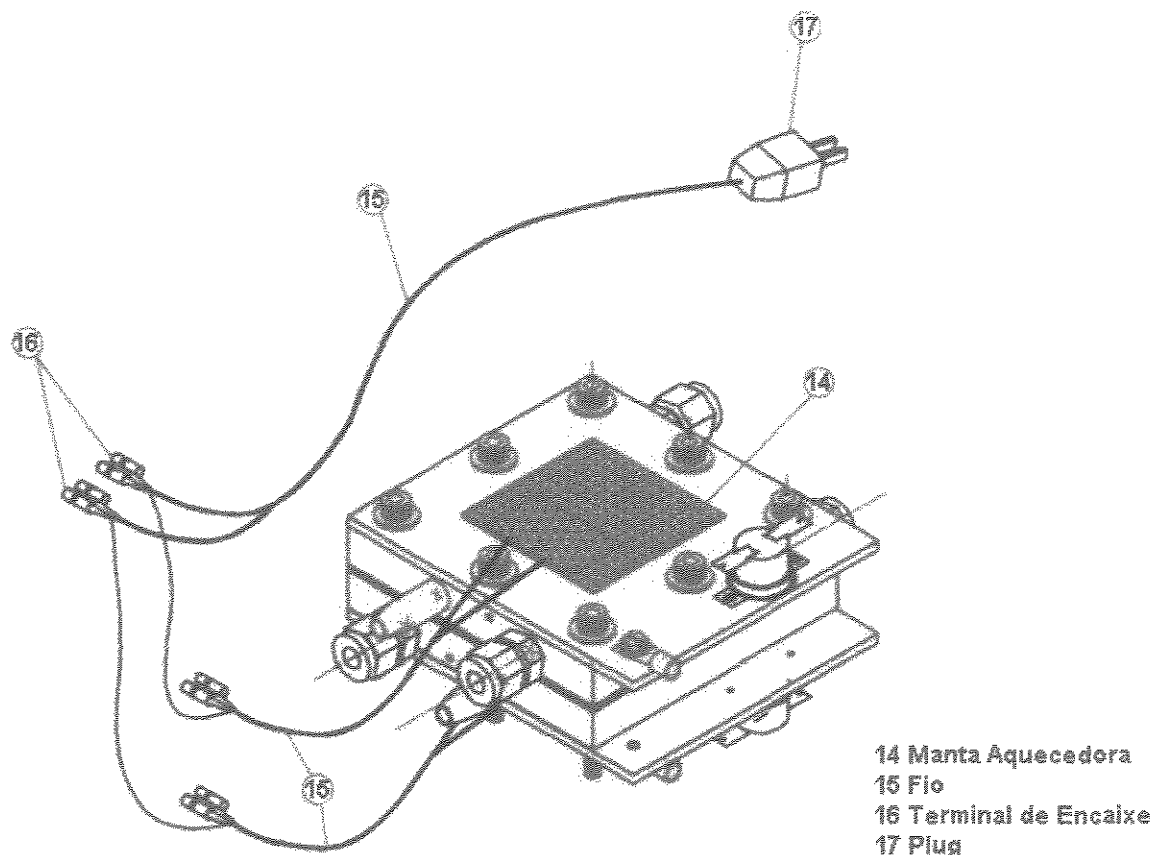


Figura 4.1: Vista da célula de combustível de eletrólito polimérico montada.

Na vista explodida, mostrada na Figura 4.2, constam os seguintes componentes principais da PEMFC:

- placas de blindagem externa (1);
- coletores de corrente (2) e (3) para o ânodo e cátodo;
- conjunto ânodo/membrana/cátodo (MEA) (4);
- juntas de vedação (5);
- difusores dos gases de alimentação dos compartimentos anódico e catódico (6).

Os gases normalmente utilizados na célula são o hidrogênio como combustível e o oxigênio ou ar como oxidante. Fluem no interior da célula através dos canais de fluxo das placas coletoras de corrente. A alimentação e a saída dos gases são feitas pelos conectores (7). Como sistema de aquecimento e controle de temperatura da célula, instalam-se mantas aquecedoras (14), de silicone, sobre as placas externas de blindagem, e que podem ser vistas na Figura 4.1. Essas mantas são controladas por termostatos (12), de modo a manter constante uma temperatura de operação da célula e evitar a formação de água líquida em

seu interior numa quantidade excedente a prevista pelo processo. Terminais elétricos, parafusos e “plugs” para conexões elétricas completam a célula.

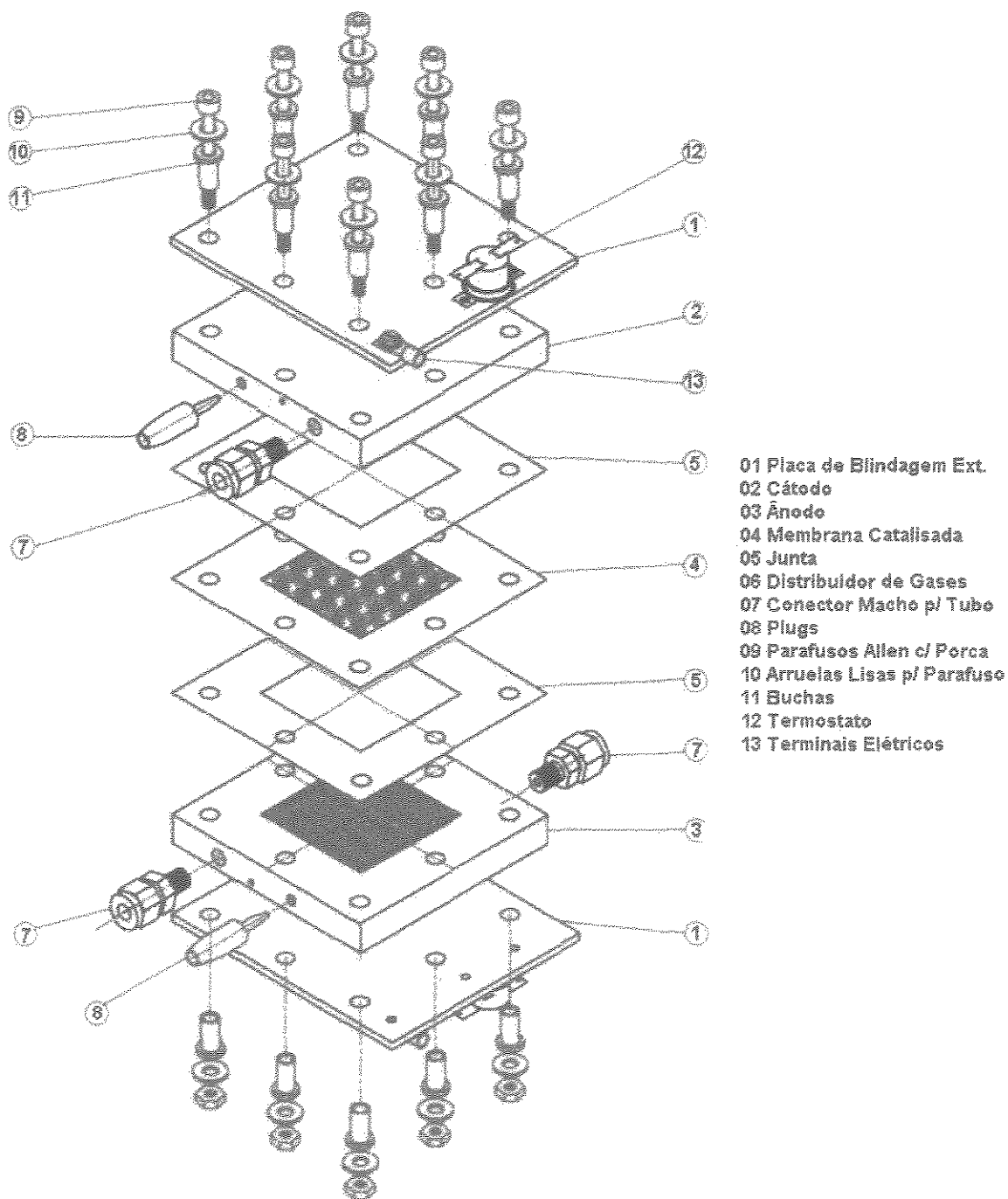


Figura 4.2: PEMFC simples expandida.

No Apêndice A deste trabalho descreve-se de maneira detalhada o Projeto Básico da

Célula de Combustível de Eletrólito Polimérico, mostrando a distribuição do conjunto, montagens, bem como os detalhes de cada um dos componentes principais da PEMFC.

4.2 – Variáveis de projeto e de processo

Uma célula de combustível tipo PEMFC, ou qualquer outro tipo, na realidade é um dispositivo eletroquímico, tipo reator, célula ou pilha, como o próprio nome designa, capaz de gerar energia elétrica a partir da energia química contida nas ligações dos reagentes, neste caso o hidrogênio e o oxigênio. Além da energia elétrica, liberam uma certa quantidade de energia térmica, por serem as reações exotérmicas. Dentre os diversos tipos de variáveis que constituem esse sistema, tem-se:

- variáveis especificadas pelo ambiente, cujos valores numéricos dependem dos critérios estabelecidos para o processo;
- variáveis de projeto, que devem ser definidas para cálculo do sistema; e,
- as variáveis a serem calculadas, quando do projeto do equipamento.

De um modo geral, considera-se para efeito de cálculo como sendo as variáveis definidas, as vazões dos fluxos gasosos de alimentação, as temperaturas das correntes de alimentação. Para facilidade dos cálculos, dentre as variáveis consideradas como aquelas que são definidas a priori, consideram-se as que variam de forma discreta, e dentre elas surgem as que estão relacionadas com o tipo e geometria dos constituintes da célula. Neste caso podem ser consideradas as placas coletoras com seus canais de fluxo de geometrias variadas, os tipos de eletrodos, com as diversas composições, e seus diferentes teores do eletrocatalisador. No tocante as variáveis a serem calculadas no projeto, pode-se chegar a definir a quantidade de calor gerado pela célula, a energia elétrica produzida. Todo esse conjunto de variáveis deve ser analisado com cuidado e juntamente com as equações integrantes do processo se chegar aos graus de liberdade que esse equipamento apresenta quando do seu projeto.

Na construção de uma PEMFC, um assunto de suma importância é o gerenciamento do fluxo de água na célula, e seu perfil de concentração na MEA. Para se tornar condutora de prótons, a membrana tem que permanecer hidratada. As reações postas em jogo na célula ocorrem na presença de uma fase sólida, que é a superfície do eletrodo. Este por sua vez está em contacto com uma fase líquida, a água contida na membrana polimérica, e que forma o eletrólito da célula. Completa-se o sistema com a presença da fase gasosa, formada

pela presença dos gases oriundos das alimentações, o hidrogênio e o oxigênio. Além da corrente elétrica gerada, as reações também produzem uma certa quantidade de água e energia térmica. Se por um lado existe uma certa exigência por parte do eletrólito de que se mantenha uma concentração ideal de água na membrana, por outro existem dois efeitos contraditórios no processo. Um deles é a formação de água a partir das reações, que tende a aumentar sua concentração na célula, e provocar o alagamento dos eletrodos. O outro é a tendência a diminuir a concentração da água por evaporação, devido ao aumento da temperatura do meio, causado pela exotermicidade das reações. Além disso, as regiões ativas dos eletrodos porosos também precisam ser hidratadas. Ao mesmo tempo, a água em excesso deve ser removida para minimizar a polarização por difusão devido a inundação dos eletrodos. Estas metas podem ser altamente conflitantes. A administração de água também está relacionada com o gerenciamento de calor na célula, visto que a temperatura afeta a evaporação e a condensação de água. A pressão de vapor de saturação dos gases da alimentação também varia fortemente em função da temperatura, enquanto afeta a magnitude do fluxo de água junto com os fluxos dos gases de saída.

4.2.1 - Gerenciamento dos gases da alimentação

Durante a operação da célula os fluxos dos gases desempenham papel importante no transporte da água, tanto do interior da célula para o exterior, como no sentido inverso. Isto acontece porque a água produzida no lado de cátodo deve ser arrastada para fora da célula pelo do fluxo gasoso de oxigênio inserido na célula. Gases inertes e impurezas também devem ser expulsas junto com a água. Os gases inertes, por exemplo, o nitrogênio que acompanha o ar, quando este é utilizado no lugar do oxigênio puro, altera as condições de operação da célula, diminuindo a concentração do reagente, ou seja a sua pressão parcial no processo. As impurezas podem causar envenenamento dos eletrocatalisadores, ou serem adsorvidas pelos sítios ativos da membrana polimérica, alterando a mobilidade efetiva dos prótons.

Para aplicações práticas, recorre-se uma razão estequiométrica baixa de ar para reduzir perdas de potência devido ao equipamento auxiliar de compressão dos gases. A taxa de fluxo típica de oxigênio é em torno de 2 a 3 vezes a razão estequiométrica mínima. Em muitos casos, o fluxo de oxigênio é frequentemente alcançado por convecção livre ou com

o auxílio de um pequeno soprador. Nestes casos, as razões estequiométricas não podem ser controladas diretamente.

No interior da célula, a fração molar do oxigênio diminui em direção à saída do canal de fluxo, a medida que a reação vai ocorrendo. O ajuste do fluxo estequiométrico do oxigênio também afeta o gerenciamento de água, desde que ele controla a fluxo de massa de vapor de água junto com o ar em uma determinada temperatura. A taxa de fluxo de oxigênio também afeta a remoção de água líquida dos canais de gás. Em medidas experimentais, o oxigênio alimentado na célula é freqüentemente umedecido para controlar a concentração da água frente a evaporação. A presença de vapor de água no oxigênio apresenta como desvantagem a redução da pressão parcial do oxigênio. Este efeito torna-se mais significativo quando a temperatura é aumentada e quando a célula é operada em pressão atmosférica.

No compartimento anódico, ou o lado do hidrogênio, a célula pode ser operada continuamente não tendo fluxo de saída, se hidrogênio puro é usado. A prática normal permite, entretanto, que parte do hidrogênio flua livremente no lado do ânodo para prevenir acúmulo de impurezas no ânodo. Dentre as equações básicas representativas dos processos que ocorrem na célula de combustível, deduz-se que o fluxo molar do oxigênio, bem como do hidrogênio que entra na célula é dado por

$$\varphi_G = \frac{\kappa i}{nF} \quad (4.1)$$

onde κ é a razão estequiométrica adotada, i é a densidade de corrente, F é a constante de Faraday, e n é o número de moles de elétrons envolvidos nas reações de redução e oxidação do oxigênio e hidrogênio, respectivamente. Quando o ar é usado, a taxa de fluxo é obtida multiplicando-se o valor de φ_G obtido pela Equação 4.1 pela fração molar do oxigênio no ar.

Um valor da taxa de fluxo superior à estequiométrica acaba por refletir diretamente na eficiência da célula. Verifica-se que o índice de conversão do hidrogênio é próximo de 70 %, sendo igual ao inverso da razão estequiométrica adotada.

Reduções na polarização por difusão de massa também podem ser alcançadas através da variação da razão estequiométrica adotada, visto que ela influi diretamente na pressurização da célula. Tal procedimento afeta principalmente a difusão gasosa no lado do cátodo. Valores de diferença de pressão entre os eletrodos induz tensão mecânica na

membrana, recorrendo-se a valores de pressão semelhantes em ambos lados. Alguns autores sugerem que uma diferença de pressão pode ajudar a equilibrar o transporte de água através da membrana, mas outros consideram esta evidência experimental questionável.

4.2.2 - Gerenciamento do equilíbrio de água

Os fatores que afetam de forma direta o gerenciamento de água podem ser classificados de acordo com os parâmetros de operação da célula e de modo indireto através de escolhas de parâmetros do projeto. Os parâmetros operacionais que afetam o estado de equilíbrio da água na célula são a temperatura de operação da célula, e as taxas de fluxo das alimentações gasosas, valores das pressões usadas no processo, e umidade dos gases da alimentação. O nível de controle disponível para cada um desses parâmetros varia de modo acentuado para diferentes células de combustível. Geralmente, a diminuição do tamanho do sistema reduz a praticabilidade dos controles diretos.

A temperatura de operação apresenta graves implicações especialmente na evaporação e absorção de água na célula, além de interferir na pressão de saturação de água dos fluxos gasosos. No caso de pilhas PEMFC, dispositivos de refrigeração freqüentemente são utilizados, sendo compostos geralmente de um circuito refrigerador utilizando água ou ar. No caso de células de eletrólito polimérico, o sistema é passivo de refrigeração realizada através dos gases inseridos ou através de perdas espontâneas de calor, desta forma a temperatura não é controlada de maneira rigorosa.

As taxas de fluxo dos gases da alimentação podem ser controladas por sensores de vazão. No caso do fluxo de entrada sob ação da pressão ambiente este controle não existe. Se o anodo é sem saída, a taxa de fluxo pode ser determinada através da corrente elétrica de aproveitamento da célula. A pressão da célula pode ser regulada através de controladores de pressão de retorno em sistemas onde se verificam configurações de fluxo livre. No caso de um anodo sem saída, um controlador de pressão pode ser colocado contra o fluxo da célula.

A umidade dos gases da alimentação pode ser controlada por umedecedores externos, sendo essa operação uma prática normal em laboratório. Quando se usa o gás umedecido que alimenta o compartimento catódico o fluxo de saída de cátodo está normalmente saturado, resultando, desta forma, na saída de água da célula num estado líquido. Quando a célula opera com oxigênio umedecido no lado de cátodo o problema básico passa a ser mais a prevenção de inundação dos eletrodos do que a prevenção contra

ressecamento do sistema. Para simplificar o processo normalmente procura-se eliminar a umidificação externa em aplicações práticas.

Em condições experimentais, é possível manter um estado de operação com corrente constante a partir do controle da taxa estequiométrica dos fluxos gasosos, o que deve facilitar a obtenção de um gerenciamento estável de água. A experiência prática apóia esta conclusão. Manter o corrente constante manterá a produção de água constante. Como a produção de água na célula é proporcional a densidade corrente, pode-se supor a seguinte equação para o fluxo de água gerado na célula:

$$\varphi_w = \frac{i}{2F} \quad (4.2)$$

Vale ressaltar, entretanto, que em aplicações práticas, a célula não pode operar sob a condição de corrente constante. Neste caso, o gerenciamento de água na célula se torna mais complexo do que o exposto anteriormente.

4.2.3 - Procedimentos experimentais

Como qualquer reator químico ou eletroquímico em fase de arranque, a célula no início da sua operação deve passar por uma série de etapas de tal modo a levá-la a uma condição operacional a partir da qual será conduzida para a etapa de operação em fase estável e contínua de produção. Dentre essas fases, citam-se algumas, consideradas importantes.

Procedimentos de purificação dos eletrodos também são freqüentemente utilizados em MEA novas ou quando há suspeitas de contaminação. O procedimento envolve alimentação da célula com gases H_2 e O_2 num período que vai de 5 a 10 minutos, repetindo-se tal operação com a alimentação trocada nos lados da célula. Isto é repetido de 4 a 5 vezes. Supõe-se que tal procedimento expulsa os gases voláteis, visto que a oxidação e a redução acontecem repetidamente na superfície catalisada. Este procedimento também é sugerido para melhorar a tensão de circuito aberto, indicar que a superfície catalisada foi purificada no processo.

O torque aplicado nos parafusos da célula é outro fator que pode alterar o desempenho das células. A pressão exercida pelos parafusos tem influência direta na pressão interna da célula, podendo alterar a porosidade dos eletrodos, fluxo livre dos gases,

e na estabilidade de funcionamento. O torque não deve ser muito elevado já que pode originar avarias mecânicas nos componentes da célula, principalmente em relação às placas coletoras de corrente, e à membrana. Utiliza-se freqüentemente um torque por parafuso da ordem de 2 a 15 Nm, sendo comum o uso de torques da ordem de 5 Nm.

Os gases da alimentação são inseridos na célula em contra corrente. Este método é adotado de modo a se obter um desempenho levemente maior que o fluxo paralelo, embora a diferença não seja muito grande.

4.2.4 - Efeitos de temperatura em desempenho

A medição e o controle da temperatura não são tarefas simples de se realizar visto que os sensores de temperatura não podem ser colocados em contato direto com os eletrodos onde as energias térmica e elétrica geradas. Os valores obtidos da temperatura devem ser interpretados com cuidado, isto porque sendo as reações exotérmicas, torna-se importante não só o local onde se instala o sensor para obtenção desse parâmetro, como também as dimensões do sensor. Sensores de temperatura podem ser instalados diretamente sobre as placas de grafite, os mesmo aproveitarem-se os bocais (8), da figura 4.2, para sua instalação. Saliente-se que neste caso está se medindo, na realidade a temperatura média num ponto da placa, e não a temperatura que se desenvolve junto ao eletrodo. Estudos experimentais mostram que quando o sensor de temperatura está localizado na placa terminal da célula, obtêm-se resultados instáveis especialmente em temperaturas elevadas.

Esta observação pode ser explicada considerando-se efeitos de umidificação na membrana. Em densidades altas de potência, quantias significativas de calor são produzidas. Um aumento na temperatura da MEA aumentará a evaporação da água e conseqüentemente a secagem excessiva da membrana polimérica. Ao operar com um teor de água não adequada a resistência da membrana, a condução iônica aumenta, dando origem a uma resistência adicional que se faz presente no dispositivo eletroquímico, ou seja uma maior contribuição para a parcela da polarização ôhmica. Esse aumento da polarização faz com que a temperatura tenda a se elevar, contribuindo deste modo para uma maior evaporação da água no sistema. Deste modo a localização do sensor de temperatura o mais próximo possível das zonas de reação torna-se ideal, para se poder acompanhar a evolução da temperatura junto da zona de reação, melhorando-se assim o acompanhamento das variações desse parâmetro tanto no tempo, como com a intensidade do processo.

O calor liberado na MEA é produzido principalmente no lado de cátodo. Como a condutibilidade térmica da membrana é baixa, o seu ressecamento pode causar uma diferença de temperatura significativa através de sua espessura. Isto sugere que numa célula unitária o sensor de temperatura deve ser colocado junto aos canais de fluxo do lado do cátodo, o que possibilita sua posição na região mais próxima possível do eletrodo, evitando superaquecimento, já que a temperatura medida é a de valor mais significativo.

No caso da célula, o controle da temperatura vai depender também da taxa de resfriamento que origina a trocar calor com o ambiente, ou da taxa de aquecimento da manta resistiva que se encontra em contato direto com as placas externas de vedação da célula, as placas de blindagem externas, além da inércia do sistema controlador da temperatura. Para tal pode-se recorrer a termo-resistências sensíveis, para indicação e controle da temperatura.

Ganhos adicionais podem ser alcançados quando temperatura é aumentada de 30 °C a 50 °C. Aumentos na temperatura além de 50 °C devem produzir melhorias na atividade catalítica e nos processos dependentes da difusão. Por outro lado, originam problemas de gerenciamento de água e nenhum ganho significativo de desempenho. A temperatura de operação da célula em princípio, pode afetar todas as formas de polarização, cada uma delas em maior ou menor grau. A análise das curvas de tensão-densidade de corrente revela que diferenças começam a surgir com a variação da temperatura já em baixas densidades de corrente, refletindo a dependência da polarização de ativação com a temperatura. A presença de corrente-limite, ou seja, do efeito significativo da polarização por concentração, dependente dos processos de transferência de matéria, da mobilidade das partículas eletrizadas em direção aos eletrodos, não são observadas muito claramente devido às altas taxas estequiométricas adotadas freqüentemente na operação das células. Resistências desse tipo parece se fazer presentes quando as células operam a temperaturas mais baixas que o valor da temperatura normal do processo.

4.3 - Componentes básicos

A seguir são descritos alguns dados referentes às dimensões e aos materiais mais comumente utilizados para a construção de uma PEMFC. As especificações destes materiais são mostrados em detalhes na parte final do projeto, sob a forma de anexos.

4.3.1. Membranas seletivas de prótons

A escolha da membrana no momento da montagem de uma PEMFC é muito importante, visto que vários parâmetros operacionais estão diretamente relacionados às membranas seletivas de prótons. Sendo a Nafion® a membrana mais estudada e a mais facilmente disponível no mercado, serão discutidas aqui apenas as propriedades dessas membranas.

Resultados mostram que a densidade de corrente desenvolvida pelas células de combustível tem seu valor significativamente aumentado quando se utilizam membranas com espessuras muito pequenas, por exemplo quando se passa de uma membrana de espessura 0,175 mm da Nafion® 117 para 0,050 mm da Nafion® 112. Aparentemente, a membrana Nafion® 112 é a que fornece o melhor desempenho em todo o intervalo de operação de uma PEMFC.

Para as membranas Nafion® 105, 112 e 115 a polarização por concentração, devido ao transporte de massa não se mostra significativa, mesmo para elevados valores de densidade de corrente. Porém, resultados constantes da literatura mostram que ao se utilizar a Nafion® 117 a curva tensão-densidade de corrente afasta-se ligeiramente da linearidade à altas densidades de corrente, indicando predominância dos efeitos da difusão de massa na célula, indicando a presença da polarização por concentração.

Esse processo é resultado dos mecanismos de transporte de água característicos de uma membrana. Em seu interior, uma certa quantia de água é carregada do ânodo ao cátodo junto com os prótons, que originam a corrente iônica através da membrana. Além disso, certa quantia de água é produzida no cátodo, originando uma concentração maior de água junto a esse eletrodo. Como consequência, surge um fluxo de retorno de água para o ânodo. Quando do uso de membranas mais finas, como a Nafion® 112, esse fluxo se dá de forma mais eficiente, pois as moléculas de água encontram um menor caminho a percorrer, menor resistência ao fluxo. Além disso, essas membranas apresentam uma elevada concentração de grupos ácidos sulfônicos, responsáveis pelo transporte de prótons e água na membrana. Como resultado, ocorre uma melhor hidratação nessas membranas, mesmo em altas densidades de corrente, o que aumenta o desempenho da célula.

Verifica-se que o uso de diferentes tipos de membranas, podem conduzir também a condições operacionais e resultados bem diferenciados. Parece claro que variações de espessura das membranas conduzem a valores diferentes da resistência ôhmica. Alguns

trabalhos mostram que a resistência elétrica das células operando com diferentes membranas Nafion® pode apresentar variações de mais de 300 %, por exemplo quando se usa a Nafion® 112 ou a Nafion®117. Esta variação na resistência ôhmica reflete diretamente na densidade de potência, que tem relação direta com o valor da resistência. A variação na densidade de potência pode ser ainda maior do que na verificada com relação a resistência ôhmica. CHU E JIANG (1999), por exemplo, mostraram uma variação maior que 400 % entre a Nafion® 112 e Nafion®117, apresentando a Nafion® 112 uma densidade de potência de 0,82 W/cm² a 1,2 A/cm².

Outras membranas frequentemente utilizadas nas operações das PEMFC são: a Flemion® (Asahi Glass), Aciplex® (Asahi Chemical), Dow Experimental (Dow), e Neosepta® (Tokuyama), desenvolvidas inicialmente para indústrias de cloro-alcalis. As propriedades físico-químicas de várias membranas perfluorosulfônicas, bem como da Nafion® estão descritas nos Anexos A1 e A2, respectivamente.

4.3.2. Composto Pt/C

A carga de platina nos eletrodos das PEMFC é um dos parâmetros mais importantes para o sucesso definitivo de aplicação dessas células em veículos automotores. Comercialmente se encontram compostos de Pt/C com 10 ou 20 % de Pt em massa. Além destes, compostos de ligas de platina em carbono também estão disponíveis e são geralmente destinados às células de combustível que utilizam hidrocarbonetos como combustível. Existem vários fabricantes do composto Pt/C, destacando-se entre eles as empresas Electrochem, e E-Tek. No Anexo B mostram-se algumas das principais características dos materiais constituintes dos eletrodos.

4.3.3. Carbono amorfo

Na constituição do composto Pt/C podem ser utilizados vários tipos de carbono, sendo os mais comuns os produtos Vulcan® XC 72R e o negro de acetileno Shawinigan®. As propriedades físico-químicas típicas destes materiais são descritas em detalhes no Anexo C. São formas particulares do carbono amorfo, sendo produzidos por craqueamento térmico ou decomposição de hidrocarbonetos e, apresentam um menor tamanho de partícula e, por isso sendo muito utilizados em processos de absorção de óleo, por exemplo. Na indústria, suas propriedades condutivas e anti-estáticas, são as que definem suas

principais aplicações.

Nos casos de construção de células de combustível tipo PEMFC, devido ao tamanho pequeno de suas partículas, o carbono amorfo proporciona uma elevada área disponível para a reação eletroquímica e, atua como um bom suporte às partículas de platina. Além disso, esse material promove uma distribuição bem uniforme dos gases de alimentação em direção aos sítios de reação, fazendo com que os fluxos gasosos atinjam com eficácia os locais eletrocatalíticos de platina ou suas ligas.

4.3.4. Carbono: papel e eletrodos

O papel carbono atua como difusor dos gases de alimentação situado entre o coletor de corrente com seus canais de fluxo e a membrana. É formado por uma camada porosa que possibilita a passagem livre dos gases da alimentação e, vapor de água para umedecer a membrana. É eletricamente condutivo, de forma que a corrente elétrica acaba por ser conduzida até os coletores de corrente constituídos por grafite.

Na grande maioria dos trabalhos de P&D que estudam os difusores de gás utiliza-se o papel carbono Toray® série TPG-H, sendo o material mais bem conhecido e o mais facilmente encontrado no mercado. Algumas das propriedades físicas típicas do papel carbono Avcarb® (Ballard) podem ser vistas no Anexo D. Além desse material, é comum encontrar em artigos especializados outros materiais fornecidos pelas empresas E-TeK, Carbel, Toray, Sigri, Stackpole, e Ballard. No Anexo E são descritas algumas propriedades de papéis carbono Toray® com eletrocatalisadores, além dos custos em função da quantidade e do teor de Pt no eletrodo.

4.3.5. Nafion® em solução

A Nafion® em solução é encontrada no mercado como um líquido diluído que tem a mesma composição química que a utilizada para a confecção das membranas Nafion®. Ela reduz em muito a quantidade de platina necessária a ser utilizada como catalisador e que entra na composição do eletrodo, por originar uma melhor distribuição desse eletrocatalisador nos eletrodos, tornando assim eficiente o seu contato com os gases reagentes. O Nafion® em solução também atua como um agente ligante entre a platina, membrana e aglomerados de carbono. É uma mistura com baixa concentração de água e álcoois alifáticos, resultando numa solução contendo 5% de Nafion®. O principal

fabricante dessa solução é a empresa Aldrich Chemicals. Seu custo varia de acordo com a quantidade requerida, sendo de US\$325 para um frasco com 250 ml e de US\$620 para um frasco de 500 ml, segundos dados obtidos frente a ELECTROCHEM INC. (2001). Especificações detalhadas da Nafion® em solução, bem como algumas informações acerca dos cuidados necessários para a sua manipulação são descritas no Anexo F.

4.3.6. Emulsão de Teflon®

O Teflon®, assim como a Nafion®, atua como um agente ligante entre a platina, membrana e papel carbono, e algumas vezes é escolhido como um substituto da Nafion® em solução, devido ao seu menor custo. O recobrimento do papel carbono com emulsão de Teflon®, previne que o papel fique saturado com água líquida, resultante das reações da célula, enquanto possibilita a passagem dos gases umedecidos de alimentação através dos poros, evitando assim condições de alagamento. Comercialmente, essa emulsão de fluoropolímero está disponível em duas formas, a Teflon® T-30 (DuPont) e a Hostaflon® 5032 (Hoechst). Seu custo varia de acordo com a quantidade requerida e aplicação. Segundo dados da ELECTROCHEM INC (2001), a emulsão de Teflon® podem ser obtida no mercado por US\$80 por frasco de 500 ml para atuar como agente ligante em eletrodos e, por US\$165 para um frasco de 500 ml para tratamento do papel carbono.

4.3.7. Juntas de vedação

A especificação dos materiais constituintes das juntas de vedação em uma PEMFC é muito importante para garantir uma vedação eficiente da célula quando da sua montagem. Isto se torna necessário por vários motivos. Primeiramente impossibilita a perda dos gases da alimentação pelas laterais da célula, mantendo, se necessário, uma pressão interna da célula maior que a ambiente quando assim for definido pelo processo. Além disso, os gases da alimentação devem percorrer, o interior da célula, caminhos pré-definidos, sob pena de diminuição do desempenho da célula ou mesmo haver o perigo de ocorrência de reação explosiva, caso os fluxos de alimentação se misturem. De modo a garantir estes parâmetros funcionais, são colocadas entre os difusores de gás e os coletores de corrente, juntas de silicone, de grafite expandido, ou de Teflon®. Essas juntas de vedação confeccionadas com materiais de elevada resistência mecânica e resistentes ao ataque químicos dos compostos presentes no sistema, devem apresentar espessura muito pequena, e garantir a

compressibilidade do sistema. De acordo com dados da ELECTROCHEM INC. (2001), o custo destes materiais independe do tamanho da célula, sendo o mesmo valor de US\$ 36 para células com eletrodos com área de 5, 25 ou 50 cm². A espessura das juntas de silicone é a mesma, 254 µm, para qualquer tamanho da célula.

4.3.8. Coletores de corrente

Um componente importante que contribui por um lado para o alto custo e por outro para baixos valores da densidade de potência das células e pilhas de combustível é a placa coletora de corrente. Fica conectada eletricamente entre eletrodos, no caso de uma simples célula, ou à células adjacentes, no caso de uma pilha, proporcionando o fornecimento uniforme dos gases de alimentação para as superfícies anódicas e catódicas. O material mais comumente utilizado na atualidade para as denominadas placas bipolares é a grafite. Placas bipolares constituídas de materiais alternativos devem satisfazer os seguintes requisitos, em ordem decrescente de importância, para serem comercialmente viáveis quando aplicados na construção de pilhas de combustível:

- baixo custo;
- material fácil de trabalhar ou modelar;
- baixa densidade;
- originarem pequeno volume frente as dimensões da célula;
- estável quimicamente e mecanicamente;
- e elevada condutividade elétrica.

Considerando essas propriedades, levantou-se uma série de dados relativos a diversos materiais, que apresentam as características exigidas pelos coletores de corrente em uma PEMFC. São apresentadas nos Anexos G e H as propriedades de materiais em grafite, e metálicos, respectivamente.

4.4. Componentes acessórios

Além dos componentes básicos já citados e descritos anteriormente neste trabalho, existem outros componentes adicionais, essenciais para o bom funcionamento de uma PEMFC e que são descritos a seguir.

4.4.1. Manta aquecedora

Uma PEMFC pode funcionar a temperatura ambiente. Contudo, apresenta uma máxima eficiência quando operada a uma temperatura pouco menor que 100 °C. Deve-se tomar cuidado para mantê-la em funcionamento abaixo da 100 °C, visto que acima desta temperatura, a membrana sofre ressecamento devido à evaporação da água, perdendo sua eficiência como boa condutora de prótons. Para o controle da temperatura, recorre-se ao uso de uma manta de aquecimento, acoplada a um termostato de precisão com variação de $\pm 1^\circ\text{C}$, como o desenhado na Figura 4.2.

A manta aquecedora geralmente é feita a base de silicone, com fio resistivo que é conectado à placa terminal da célula. O custo da manta aquecedora de 50 W (120V) para uma PEMFC de 5 ou de 25 cm², segundo a ELECTROCHEM INC. (2001), é de US\$ 80.

4.4.2. Cilindros de hidrogênio

A maioria das pesquisas atualmente desenvolvidas com PEMFC utiliza hidrogênio de pureza elevada como combustível, obtido de unidades de estocagem com hidretos metálicos. A empresa Ergenics é um fabricante destas unidades. Segundo a ELECTROCHEM INC. (2001), as unidades de hidretos metálicos da Ergenics são seguras, compactas e de baixo peso. Armazenam o hidrogênio em uma liga metálica porosa que atua como uma esponja para absorver e reter esse gás. A vantagem deste método de estocagem é que a pressão do tanque não se altera significativamente a medida que o gás é consumido, tornando assim a estocagem muito mais segura. Estes dispositivos apresentam uma vantagem de poderem ser reabastecidos à pressões relativamente baixas, cerca de 20 atmosferas e, além disso, a pureza do hidrogênio aumenta após a estocagem, já que apenas o hidrogênio é absorvido pela liga metálica e, a esponja atua como purificador do gás.

O custo destes cilindros depende do volume de hidrogênio estocado. Todos os dispositivos fornecidos pela ELECTROCHEM INC. (2001) apresentam pressão máxima de descarga de 17 atmosferas e cilindros de alumínio. Os custos variam de acordo com o volume de hidrogênio e peso do cilindro. Na Tabela 4.1 são fornecidos dados sobre esses sistemas de estocagem.

Tabela 4.1¹: Especificações dos cilindros com hidrogênio da empresa Ergenics.

Volume (dm ³)	Peso (kg)	Custo (US\$)
50	0,86	490
325	6,1	1450
925	16,8	2425
1300	24	9900
2550	36,3	11999

4.4.3. Umidificadores dos gases de alimentação

Os gases de alimentação das PEMFC necessitam transportar água para a célula, a fim de facilitar o transporte de prótons pela membrana polimérica, umidificando-a. Existem dois métodos para se fazer a umidificação dos gases: o método do borbulhamento e o método da passagem do gás através de membrana.

O umidificador do tipo borbulhamento é formado por um tanque contendo água, com uma entrada superior por onde o gás é bombeado para seu interior. À medida que o contato entre as bolhas e a água aumenta, elas se tornam saturadas com água. A temperatura da mistura determina a quantidade de umidade absorvida, sendo o gás alimentado à célula. Uma armadilha para capturar a umidade pode ser instalada à saída da célula, retirando o excesso de umidade antes da realimentação do gás, por recirculação no processo. A ELECTROCHEM INC. (2001) fornece estes dois dispositivos e seus custos são de US\$ 5.695 para o umidificador e de US\$ 275 para a armadilha de condensado.

Uma outra forma de umedecer os gases da alimentação de uma PEMFC é através do uso de uma membrana. O dispositivo utiliza a mesma membrana Nafion® utilizada na PEMFC. O processo se dá pela passagem de água de um lado da membrana e do gás da alimentação, pelo outro. Levando em conta que a membrana possibilita a passagem de uma pequena quantidade de água pelo seu interior, ocorre a umidificação dos gases que fluem em direção a célula. Mesmo sendo um método mais caro, tem a vantagem de ser um método extremamente limpo e mais estável no que diz respeito a umidificação. O custo deste umidificador, segundo a ELECTROCHEM INC. (2001), é de US\$ 6.895.

4.4.4. Dispositivos de automação e controle

Um sistema completamente integrado de automação e controle inclui um módulo de umidificação de gases de alimentação, controle de fluxo dos gases que alimentam a célula,

¹ Dados da ELECTROCHEM INC. (2001).

para o compartimento anódico e para o catódico, controle da temperatura da célula, controle da carga dinâmica, coleta e armazenamento de dados experimentais de modo contínuo e automático, mecanismos de segurança e inter-travamentos do processo com desligamento do sistema, além de mecanismos automáticos para coleta de água, produto das reações, com controle contínuo da pressão no interior da célula.

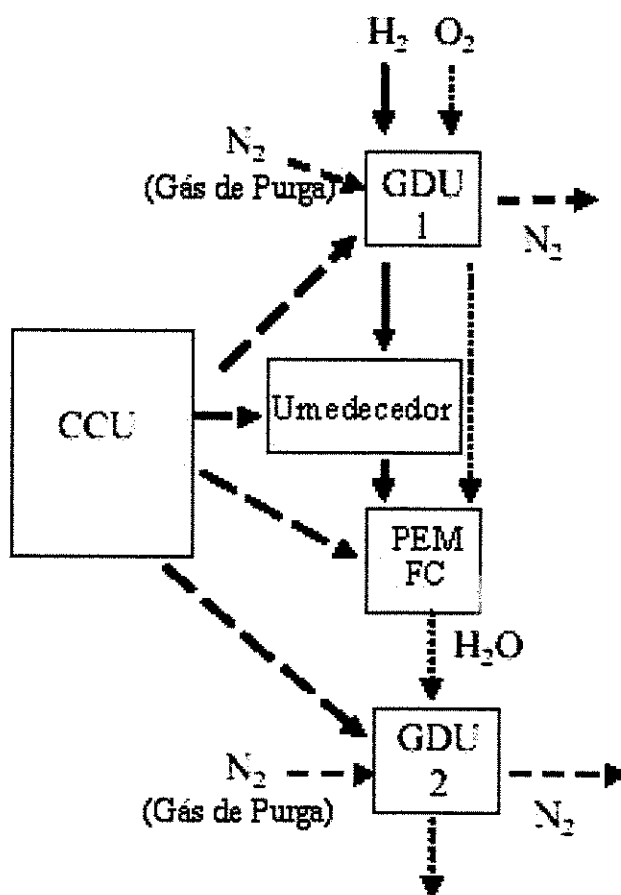


Figura 4.3²: Diagrama esquemático de uma bancada de testes.

A Figura 4.3 mostra um diagrama esquemático de um equipamento para os testes de bancada. Permite a implementação de uma Unidade de Controle por Computador (CCU) para controle de todas as partes integrantes do sistema. Os gases de alimentação atravessam a primeira unidade, a Unidade de Distribuição de Gás (GDU 1), onde o fluxo das alimentações são devidamente ajustados, monitorados e controlados. Nitrogênio é usado como gás de purga, quando a unidade é desligada. O hidrogênio circula pelo umidificador.

² Adaptada da página da ELECTROCHEM INC. (2001) da internet.

A água produzida pelas reações no interior da célula atravessa uma segunda unidade GDU e deixa o sistema. A unidade CCU monitora as reações, controla as temperaturas, registra os dados críticos do processo, e pode acionar os sistemas de inter-travamento, paralisando do sistema quando houver necessidade. De acordo com a ELECTROCHEM INC. (2001), uma unidade completa CCU (FCT® 2000) com duas unidades de distribuição de gases (GDUs) para PEMFC de até 100 W (20 V e 50 A máximos) tem um custo de US\$36.450,00.

4.5. Avaliação dos custos de montagem de uma PEMFC

Os grandes avanços tecnológicos em relação ao desenvolvimento das PEMFC foram a obtenção de densidades de corrente mais elevadas, e diminuição dos custos dos eletrodos, como consequência da diminuição dos teores de platina em suas constituições. Além disso, os custos das membranas e materiais das placas bipolares declinaram notavelmente durante os anos 90. Os eletrodos atuais apresentam concentrações relativamente mais baixas de platina, tornando seus custos mais baixos, fato resultante da incorporação de novos métodos experimentais de produção dos eletrodos pela indústria. Entretanto, a pesquisa de eletrodos mais eficientes e ainda mais baratos não pára, sendo para pesquisadores da área, um campo bastante promissor. Esta consideração também é válida para vários outros componentes de uma PEMFC, destacando-se principalmente o desenvolvimento de novas PEM e coletores de corrente.

Contribuíram para a diminuição dos custos a disponibilidade comercial fácil de materiais básicos para a construção das PEMFC. Hoje, já podem ser encomendados materiais com propriedades específicas para a construção e montagem de células, tais como eletrocatalisadores, emulsões de Teflon®, Nafion® em solução, papel ou pano de carbono, membranas poliméricas, e placas de grafite, além dos outros materiais que constituem os componentes secundários do processo, e também dos processos de controle e automação. Há pouco tempo atrás, os materiais específicos para uso nas PEMFC praticamente não estavam disponíveis no mercado, e deviam na maioria dos casos ser adaptados as condições do projeto.

Na medida em que os materiais de construção para as PEMFC forem se tornando disponíveis no mercado, a estimativa de custos sobre tais equipamentos vai se tornando mais realista. Apresenta-se a seguir um resumo de informações referentes ao custo

envolvidos para a obtenção de pequenas células PEMFC, incluindo os custos dos componentes individuais, e de alguns acessórios periféricos. As informações apresentadas aqui foram obtidas da literatura especializada. Devido ao rápido desenvolvimento atual das PEMFC, é possível que essas informações estejam desatualizadas, não excedendo erros de no máximo 15%, de forma que os dados apresentados na Tabela 4.2 devem servir apenas como uma referência. A descrição de todos os equipamentos necessários para a construção de PEMFC, bem como dos sistemas de controle, automação e análise dos dados não é uma tarefa simples. Levando em conta a instalação de uma PEMFC, deve-se considerar a existência da infra-estrutura experimental básica, no local da montagem dessa unidade.

Tabela 4.2³: Análise de custos dos componentes básicos de uma PEMFC.

Descrição	Custo (US\$)
Componentes Básicos	
Nafion® 115, 30 cm x 30 cm	190
Pt/Vulcan XC-72R, 20 % Pt/C, 100 m ² /g	210
Nafion® em solução, 5 %, 250 ml	325
Emulsão de Teflon®, PTFE 30, 500 ml	80
Junta de silicone (par), 5 cm ² , 254µm	72
Coletor de Corrente (par), 5 cm ² , c/ eletrodo de ref. (fluxo serpentinado)	890
Conectores (parafusos, porcas, arruelas, terminais, plugs, fios)	60
Papel carbono Toray® (par), 19 cm x 19 cm	66
MEA, 5 cm ² , Nafion® 115, c/ eletrodo de ref., 1 mg-Pt/cm ² , 20 % Pt/C	175
PEMFC (MEA, Nafion® 115, 20% Pt/C) (CC, aquecedores, conectores)	
PEMFC estrutural, 5 cm ² (sem MEA)	1.200
PEMFC, 5 cm ² , 0,9-1,4 W (c/ eletrodo de referência) (fluxo serpentinado)	1.930
PEMFC, 25 cm ² , 4,5-7 W (fluxo serpentinado)	1.835
PEMFC, 50 cm ² , 9-14 W (fluxo de difusão forçada)	2.245
Pilha PEMFC, 50 cm ² , 50 W, 7 MEA 8 CC, conectores	5.230
Acessórios	
Manta Aquecedora (par), 50 W (120V) p/ PEMFC de 5 cm ²	160
Cilindro de Hidrogênio, 50 L, 0,86kg	490
Captador de Umidade	275
Umidificador de borbulhamento, HSS	5.695
Umidificador de membrana, GH-500	6.985
CCU, FCT 2000-CompuCell	36.450

Levando-se em conta as diversas concentrações de platina, uso de Teflon®, e de Nafion® em solução, estima-se o custos pela Tabela 4.2, sendo seu valor para os materiais básicos e para a construção de uma PEMFC de 5 cm², cerca de US\$ 1.893,00. Somando-se

³ Dados da ELECTROCHEM INC. (2001).

a este valor o custo de um par de mantas aquecedoras, obtém-se um valor de US\$ 2.053,00, valor próximo do custo de US\$ 1.930,00 de uma PEMFC montada de 5 cm² com características semelhantes. Se a pesquisa é direcionada para o estudo das condições operacionais da célula, pode-se optar pela compra em separado da MEA, do papel carbono, da emulsão de Teflon®, e da PEMFC estrutural. Neste caso, obtém-se um custo de US\$ 1.521,00, custo 27 % menor que uma PEMFC montada. Entretanto, soma-se a esse valor o custo do tratamento do papel carbono, montagem e laminação da MEA.

Várias estimativas de custos podem ser feitas utilizando-se os dados da Tabela 4.2. Muitas considerações experimentais não foram citadas aqui, dentre elas incluem-se os equipamentos de controle da temperatura, da tensão e corrente, dentre muitos outros instrumentos e equipamentos, para a montagem de um laboratório para estudo das PEMFC. Outras informações com relação a custos de outras membranas, eletrodos comerciais, papéis carbono, bem como características diversas de alguns dos componentes citados acima podem ser encontradas nos Anexos de A a H deste trabalho.

5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Muitos estudos têm sido realizados considerando a complexidade extrema para a introdução de novos sistemas geradores de energia, quer seja no mercado de automóveis, quer seja no mercado de fontes estacionárias. Dentre eles surgem as células e as pilhas de combustível do tipo PEMFC. Além de esforços contínuos nos processos de fabricação e preparação de componentes de uma célula, é importante lembrar que, tendo as PEMFC atingido níveis satisfatórios quanto a custo, densidade de potência e estabilidade em operação contínua, mudanças na estrutura de distribuição de combustíveis, adaptação do mercado de peças e acessórios para automóveis, atividades de manutenção, e um aumento significativo na produção de alguns materiais de construção para as células, surgirão como novos desafios à incorporação em definitivo desses dispositivos no mercado. Entretanto, como mostrado anteriormente, existem muitas vantagens na substituição dos atuais dispositivos de geração de energia por células de combustível que justificam as ações conjuntas recentemente adotadas de P&D a nível mundial. Dentre as principais vantagens destacam-se:

- menor impacto ambiental na geração de energia;
- utilização de fontes alternativas de energia a partir do hidrogênio;
- melhoria na qualidade de vida, principalmente nas áreas urbanas;
- possibilidade de desenvolvimento de materiais recicláveis para PEMFC;
- aumento na eficiência de geração global de energia;
- produção de dispositivos compactos de geração de energia, de baixo ruído, e de fácil instalação.

Muitas outras vantagens podem ser apresentadas, que se tornarão claras à medida que as células de combustível forem inseridas no contexto sócio-econômico da sociedade atual. Diminuição dos custos e/ou melhoria dos materiais constituintes das células são ainda o principal empecilho para a aplicação prática desses dispositivos eletroquímicos. No caso das PEMFC, em especial, destacam-se os materiais constituintes das membranas poliméricas, dos coletores de corrente, e dos eletrodos. A seguir são apresentadas algumas propriedades e dos materiais atualmente disponíveis para a construção das PEMFC. São indicadas também algumas sugestões que podem vir a ser adotadas para a melhoria ou mesmo a substituição desses materiais.

A redução do custo das membranas poliméricas seletivas de prótons, cujo preço

atual é próximo de 0,2 US\$/cm², é esperada com o aumento da demanda das PEM para células de combustível. Entretanto, enquanto esta redução não acontece, muitas atividades em P&D têm sido desenvolvidas com o objetivo de se encontrar materiais poliméricos de baixo custo que contenham pouco ou nenhum radical fluorado. Estes esforços parecem possuir algum sucesso, contudo, ainda não há dados suficientes que confirmem o desempenho e estabilidade destes novos materiais como adequados para aplicações automobilísticas.

De um modo geral, as membranas poliméricas condutoras têm que satisfazer, as condições de altos desempenhos das PEMFC, e as seguintes exigências que são importantes para aplicações em veículos elétricos:

- materiais de construção de baixo custo;
- alta condutividade de prótons a mais de 100°C e abaixo de 0°C;
- durabilidade de pelo menos 10 anos em operação.

Se por um lado a operação das PEMFC fica limitada pelo valor de uma de temperatura inferior de operação na qual a água é líquida, o seu funcionamento também apresenta limites superiores da temperatura de operação que não podem exceder 100°C que alteram tanto as taxas de corrosão como de evaporação da água e encurtam a vida útil da célula. Frente a isso, uma alternativa que vem sendo adotada por muitos pesquisadores da área é a produção de novas membranas não limitadas pela gama de temperatura que mantêm a água no estado líquido. Muitas pesquisas sugerem a dopagem das membranas poliméricas atuais com co-polímeros, ou com compostos inorgânicos, além do desenvolvimento de membranas seletivas de prótons inorgânicas.

O gerenciamento da água no interior das membranas também é um assunto preocupante. Manter a membrana bem umedecida quando a célula está operando em alta temperatura e/ou com elevada densidade de corrente, não é tarefa fácil, principalmente se a membrana é espessa. A ineficiência no transporte de água implica em baixa condutividade iônica, e aumento da temperatura da célula, que pode causar danos irreversíveis à célula. Desta forma, o desenvolvimento de membranas que possibilitem um melhor gerenciamento da água é muito importante.

Estudos em P&D sobre as PEM também devem evoluir para solucionar problemas de seletividade protônica, visto que as membranas atualmente disponíveis são adaptadas das indústrias de cloro-álcalis, e muitas delas são mais seletivas a íons Na⁺ do que aos íons H⁺. Outro ponto importante é o desenvolvimento de novas membranas com maior

capacidade de transporte iônico, ou seja, maior quantidade de grupos de troca iônica por massa de polímero equivalente. Tal modificação conduziria a uma maior condutividade de prótons e menores problemas com o transporte de água.

No que diz respeito aos eletrodos das PEMFC, várias técnicas desenvolvidas recentemente vem contribuindo para melhorias na utilização da platina como eletrocatalisador, e no melhor gerenciamento da água no interior das células. Tais melhorias estão relacionadas com um melhor arranjo do eletrocatalisador na estrutura do eletrodo, bem como na otimização da porosidade do eletrodo. Vários fatores têm influência significativa na porosidade do eletrodo: o conteúdo de Teflon® e de Nafion® em solução, composição do carbono utilizado, e sinterização a 350 °C. A espessura da camada difusora também é um parâmetro importante peso no momento da construção do eletrodo. Ela deve ser espessa o suficiente de modo a estabelecer uma boa separação entre o papel carbono e a camada catalisadora, contudo fina o bastante para que a difusão gasosa se dê com facilidade, e ainda apresente baixa resistência elétrica.

A quantidade de Teflon® diminui a quantidade de macro-poros e a sinterização da camada promove uma cobertura mais homogênea de Teflon®, tornando-a mais hidrofóbica e ausente em regiões preferenciais para a difusão. Além disso, a morfologia do carbono contribui de modo significativo para a porosidade final da camada. A seguir listam-se as propriedades que o carbono utilizado da confecção dos eletrodos deve ter:

- grande área superficial, para que seja possível a formação de uma grande quantidade de locais ativos de reação catalítica;
- e grande quantidade de micro-poros, com raio entre 10 e 100 µm.

O pequeno volume dos poros faz-se necessário para manter a água líquida no interior da célula, mas deve permitir a passagem livre dos gases da alimentação e de vapor de água até a camada ativa do eletrodo, além de permitir a saída de componentes gasosos para fora do eletrodo. Pesquisas em materiais compostos de carbono, em forma de esponja, apresentam-se promissoras neste campo.

Estudos das camadas catalisadoras também são muito comuns em pesquisas envolvendo PEMFC. Sendo as camadas catalisadoras as regiões onde a energia elétrica é gerada, o desempenho da célula depende em grande parte da otimização dos processos que aí ocorrem. As perdas irreversíveis mais altas em tensão da célula acontecem na camada catalisadora do cátodo, à densidades de corrente muito baixas, sendo as perdas na camada catalisadora do ânodo relativamente pequenas se levadas em comparação com as do cátodo.

Conseqüentemente, o desempenho da camada catalisadora do cátodo, em uma PEMFC tem impacto significativo no desempenho global da célula. Desta forma, o desenvolvimento de novos electrocatalisadores que apresentam maior reatividade como o oxigênio torna-se, fundamental no desenvolvimento de PEMFC mais eficientes.

Atualmente o que tem sido feito para minimizar os efeitos da polarização por ativação no lado do cátodo, é a incorporação de Nafion® em solução na camada ativa do eletrodo. O efeito primário da adição de solução de Nafion® é a redução da resistência de transferência de massa, resultado de um aumento na área de superfície electroquimicamente ativa. Entretanto, a concentração elevada de Nafion® em solução conduz à formação de filmes finos de polímero ao redor de aglomerados de carbono na camada catalisadora. Este fenômeno contribui para as variações lineares na região de polarização ôhmica devido ao aumento da resistência elétrica e da resistência à difusão gasosa. A quantidade de solução de Nafion® que maximiza a atividade electroquímica é de aproximadamente 26 % na camada catalisadora.

Impurezas freqüentemente presentes no fluxo de combustível H_2 impedem a ação da Pt na superfície da camada catalisadora do ânodo, impossibilitando a oxidação do H_2 . Assim, verifica-se como uma alternativa para este problema, a produção de electrocatalisadores alternativos que podem oxidar H_2 , mas que não são afetados pelas impurezas contidas no combustível, principalmente o CO, e deste modo melhorando o desempenho global da PEMFC. Este efeito é muito comum em PEMFC que utilizam hidrocarbonetos reformados. No caso de aplicações envolvendo alimentação de H_2 com alta pureza, a obtenção de novos electrocatalisadores não é tão importante. Entretanto, em aplicações que exigem um consumo intenso de combustível, obtido de uma infraestrutura diversificada de fornecimento de combustível, como no caso de aplicações em automóveis, o uso de novos electrocatalisadores será indispensável.

As PEMFC são vistas como um dos sistemas mais ambientalmente corretos para a propulsão veicular. Entretanto, mesmo que esta tecnologia esteja sendo testada com sucesso em vários carros e ônibus experimentais, ou mesmo comerciais como o Classe A, por exemplo, seu custo permanece ainda demasiado caro para a sua comercialização a nível mundial. Uma pilha de combustível típica custa hoje entre 2000 e 5000 US\$/kW, quando a meta final para a substituição dos sistemas à combustão interna é de 25 a 50 US\$/kW. Como foi demonstrado anteriormente, além do elevado custo das membranas, e dos

eletrocatalisadores, os coletores de corrente (ou placas bipolares) são ainda o principal fator do alto custo das PEMFC.

Presentemente, o material do coletor de corrente mais geralmente usado é a grafite. Como já descrito, as principais vantagens da grafita são a sua excelente resistência à corrosão, e sua baixa resistência elétrica de contato com os materiais que servem de suporte aos eletrodos. As principais desvantagens da grafita são seu alto custo, a dificuldade de produção de folhas finas, e por ser altamente quebradiça. Como é quebradiça, a grafite exige placas muito mais grossas em relação às placas metálicas o que torna uma pilha de combustível muito volumosa e pesada.

Os materiais alternativos para coletores de corrente devem cumprir as seguintes exigências básicas a fim se tornarem aplicáveis: baixo custo, facilidade de corte e impressão de canais de fluxo, baixo volume e peso, suficientemente estável mecanicamente e quimicamente, e apresenta elevada condutividade elétrica. Diversos autores têm investigado materiais alternativos para os coletores de corrente: metais com elevada pureza, e aços inoxidáveis com ou sem um revestimento protetor e condutor, e também materiais compostos do carbono.

Estudos têm mostrado que, além das propriedades básicas, os materiais alternativos para coletores de corrente devem satisfazer, ainda, às seguintes condições: os seus produtos de corrosão não produzam o envenenamento dos eletrocatalisadores, nem sejam adsorvidos preferencialmente em relação aos prótons na membrana eletrolítica. Embora muitos metais e ligas possam satisfazer tais exigências, alguns autores consideram que uma boa solução é a utilização de polímeros eletricamente condutores, pelo menos na parte que os coletores estão em contato com a MEA, já que são materiais extremamente caros no momento. Além disso, um polímero condutor eletricamente ideal seria aquele que liberasse dióxido de carbono como seus subprodutos da corrosão eliminando, assim, todas as reações de troca iônica da membrana e de envenenamento do catalisador.

Como demonstrado, a tecnologia das PEMFC apresenta uma gama enorme de oportunidades de pesquisa, tanto em materiais, como relacionadas ao processo de implementação das PEMFC no mercado mundial de fontes móveis e estacionárias. As PEMFC são dispositivos que apresentam mecanismos simples de funcionamento, exigem pouca manutenção, e podem ter aplicações das mais diversas possíveis. Além de tudo é um gerador de energia limpo: produzem água como subproduto, e são silenciosas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKHTAR, M., KROLL, F. E. K., GANI, D. Solid-phase synthesis on functionalised fluoropolymer resins. Part 1: Nafion resin sulfonamide-immobilised carboxylic acid derivatives and aryl vinyl sulfones. **Tetrahedron Letters**, v. 41, p. 4487-4491, 2000.

ALLEGHENY TECHNOLOGIES, INC., 1999. **Properties of Titanium And Other Structural Metals**. [internet] [Acessado em 28/02/2002] Avaliável em: <URL:<http://www.alleghenytechnologies.com/titanium/pages/help/table1.htm>>

AMERICAN SEAL & PACKING, 2001. **Typical Grafoil® Sheet Properties**. [internet] [Acessado em 28/02/2002] Avaliável em: <URL:<http://www.usseal.com/grafailspecs.htm>>

ATANASSOVA, P., NAPOLITANO, P., BHATIA, R., ATANASSOV, P., KODAS, T., HAMPDEN-SMITH, M. Structural and electrochemical characterization of ultra-low platinum, carbon supported electrocatalysts for PEMFC. **Superior Micro Powders LLC**, 2000.

BALLARD POWER SYSTEMS, INC., 2002. **Carbon Fiber Products**. [internet] [Acessado em 28/02/2002] Avaliável em: <URL: http://www.ballard.com/carbon_fiber.asp>

BESMANN, T. M.; KLETT, J. W.; HENRY, J. J. **Carbon Composite Bipolar Plate for PEM Fuel Cells**. Pacific Northwest National Laboratory, 2000.

BÜCHI, F. N., GUPTA, B., HAAS O., SCHERER, G. G. Study of radiation-grafted FEP-g-polystyrene membranes as polymer electrolytes in fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 40, p. 345, 1995.

CABOT (1998). **Carbon Black User's Guide**. [internet] [Acessado em 20/08/2002] Avaliável em: <URL: <http://www.cabot-corp.com/cws/corporate.nsf/Pages/>>

CPCHEM (2001). **Technical Data Sheet**. [internet] [Acessado em 20/08/2002] Avaliável em: <URL: <http://www.cpchem.com/acetyleneblack/index.asp>>

CHALK, S. G., MILLER, J. F., WAGNER, F. W. Challenges for fuel cells in transport applications. **Journal of Power Sources**, v. 86, p. 40–51, 2000.

CHOI, K. H.; KIM, H. S.; LEE, T. H. Electrode fabrication for proton exchange membrane fuel cells by pulse electrodeposition. **Journal of Power Sources**, v.75, p.230-235, 1998.

CHOI, K. H.; PARK, D.J.; RHO, Y.W.; KHO, Y. T.; LEE, T. H. A study of the internal humidification of an integrated PEMFC stack. **Journal of Power Sources**, v.74, p.146-150, 1998.

CHU, D.; JIANG, R.. Comparative studies of polymer electrolyte membrane fuel cell stack and single cell. **Journal of Power Sources**, v.80, p.226-234, 1999.

CHUN, Y. G.; KIM, C. S.; PECK, D. H.; SHIN, D. R.. Performance of a polymer electrolyte membrane fuel cell with thin film catalyst electrodes. **Journal of Power Sources**, v.71, p.174-178, 1998.

COLELLA, W. G. Market prospects, design features, and performance of a fuel cell-powered scooter. **Journal of Power Sources**, v. 86, p. 255–260, 2000.

CGEE (2002). **Programa Brasileiro de Células a Combustível**. [internet] [24/07/2002] Avaliável em: <<http://www.mct.gov.br/Temas/Desenv/>>

DAVIES, D. P., ADCOCK, P. L., TURPIN, M., ROWEN, S. J. Stainless steel as a bipolar plate material for solid polymer fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 86, p. 237–242, 2000.

DHATHATHREYAN, K. S.; SRIDHAR, P.; SASIKUMAR, G.; GHOSH, K. K.; VELAYUTHAN, G.; RAJALAKSMI, N.; SUBRAMANIAM, C.K.; RAJA, M.;

- RAMYA, K. Development of polymer electrolyte membrane fuel cell stack. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.24, p.1107-115, 1999.
- DIVISEK, J., OETJEN, H. F., PEINECKE, V., SCHMIDT, V. M., STIMMING, U. Components for PEM fuel cell systems using hydrogen and CO containing fuels. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 24, p. 3811-3815, 1998.
- DUDFIELD, C. D.; CHEN, R.; ADCOCK, P. L.. A compact CO selective oxidation reactor for solid polymer fuel cell powered vehicle application. **Journal of Power Sources**, v.86, p.214-222, 2000.
- ELECTROCHEM INC., 2001. **Product Catalog 2001**. [internet] [Acessado em 28/02/2002] Avaliável em: <URL:http://www.fuelcell.com/>
- ESCRIBANO, S., ALDEBERT, P., PINERI, M. Volumic electrodes of fuel cells with polymer electrolyte membranes: electrochemical performances and structural analysis by thermoporometry. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 14-15, p. 2195-2202, 1998.
- E-TEK INC. (2000). **Catalogue**. [internet] [Acessado em 28/02/2002] Avaliável em: <URL:http://www.etek-inc.com/about.html >
- FINSTERWALDER, F., HAMBITZER, G. Proton conductive thin films prepared by plasma polymerization. **Journal of Membrane Science**, v. 185, p. 105-124, 2001.
- FREIRE, T. J. P., GONZALEZ E. R. Effect of membrane characteristics and humidification conditions on the impedance response of polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 503, p. 57-68, 2001.
- FUEL CELLS (2001). **Origins**. [internet] [Acessado em 15/06/2001] Avaliável em: <URL:http://www.fuelcells.si.edu/origins/origi.htm>
- GIERKE, T. D., HSU, W. S. The cluster-network model of ion clustering in perfluorosulfonated membranes. In: EISENBERG, A., YEAGER, H. L. (Eds.).

Perfluorinated Ionomer Membranes, American Chemical Society, Washington, 1982.

GIORGI, L., ANTOLINI, E., POZIO, A., PASSALACQUA, E. Influence of the PTFE content in the diffusion layer of low-Pt loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 24, p. 3675-3680, 1998.

HEITNER-WIRGUIN, C. Recent advances in perfluorinated ionomers membranes: structure, properties and applications. **Journal of Membrane Science**, v. 120, p. 1-33, 1996.

HENTALL, P. L., LAKEMAN, J. B., MEPSTED, G. O., ADCOCK, P. L., MOORE, J. M. New materials for polymer electrolyte membrane fuel cell current collectors. **Journal of Power Sources**, v. 80, p. 235–241, 1999.

HIETALA, S., SKOU, E., SUNDHOLM, F. Gas permeation properties of radiation grafted and sulfonated poly (vinylidene fluoride) membranes. **Polymer**, v. 40, p. 5567–5573, 1999.

HIRANO, S.; KIM, J.;SRINIVASAN, S.. High performance proton exchange membrane fuel cells with sputter-deposited Pt layer electrodes. **Electrochimica Acta**, v.4, n.10, p. 1587-1593, 1996.

HODGSON, D. R., MAY, B., ADCOCK, P. L., DAVIES, D. P. New lightweight bipolar plate system for polymer electrolyte membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 96, p. 233–235, 2001.

HOHLEIN, B.; ANDRIAN, S. V.; GRUBE, TH. MENZER, R.. Critical assessment of power train with fuel-cell systems and different fuels. **Journal of Power Sources**, v.86, p.243-249, 2000.

HOHLEIN, B.; BIEDERMANN,P.; GRUBE, T.; MENZER, R.. Fuel cell power trains for road traffic. **Journal of Power Sources**, v.84, p.203-213, 1999.

- HONTAÑÓN, E.; ESCUDERO, M. J.; BAUTISTA, C.; GARCIA-Y. P.L.; DAZA, L. Optimization of flow-field in polymer electrolyte membrane fuel cells using computational fluid dynamics techniques. *Journal of Power Sources*, v.86, p.363-368, 1999.
- HWANG, G. J.; OHYA, H.; NAGAI, TOSHIYUKI. Ion exchange membrane based on block copolymer. Part III: preparation of cation exchange membrane. *Journal of Membrane Science*, v. 156, p. 61-65, 1999.
- ION POWER, INC., 2001. **Nafion® Technical Information on Membranes N-111, N-112, N-1135, NE-1035, N-115, NE-105 N-117.** [internet] [Acessado em 28/02/2002] Avaliável em: <URL:<http://www.ion-power.com/nafiction/naf-101.html>>
- JARVIS, L. P., ATWATER, T. B., PLITCHTA, E. J., CYGAN, P. J. Power assisted fuel cell. *Journal of Power Sources*, v. 70, p. 253-257, 1998.
- JORDAN, L. R., SHUKLA, A. K., BEHRSING, T., AVERY, N. R., MUDDLE, B. C., FORSYTH, M. Diffusion layer parameters influencing optimal fuel cell performance. *Journal of Power Sources*, v. 86, p. 250–254, 2000.
- KALHAMMER, F. R. Polymer electrolytes and the electric vehicle. *Solid State Ionics*, v. 135, p. 315–323, 2000.
- KETELAAR, J. A. A. History. In: BLOMEN, J. M. J., MUGERWA, M. N. (Eds.). **Fuel Cell Systems**. New York: Plenum Press, 1993, 535 p.
- KIMBLE, M. C., WOODMAN, A. S., ANDERSON, E. B. Characterization of corrosion-protective methods for electrically conductive coatings on aluminum. **American Electroplaters and Surface Finishers Society, AESF SUR/FIN Proceedings**, 6/21-24, 1999.

KOROTKIKH, O.; FARRAUTO, R. Selective catalytic oxidation of CO in H₂: fuel cell applications. **Catalysis Today**, v.62, p.249-254, 2000.

KREUER, K. D. The development of proton conducting materials for technological applications. **Solid State Ionics**, v. 97, p. 1-15, 1997.

KWANGJU INSTITUTE OF SCIENCE & TECHNOLOGY, 1999. **Ion-exchange membranes**. [internet] [Acessado em 28/02/2002] Avaliável em: <URL:<http://phychem.kjist.ac.kr/312.pdf>>

LANL (2000). **Fuel Cells**. [internet] [Acessado em 01/03/2000] Avaliável em: <URL:<http://www.Education.lanl.gov/resources/fuelcells>>

LEE, S.J.; MUKERJEE, S.; MCBREEN, J.; RHO, Y.W.; KHO, Y. T.; LEE, T. H. Effects of Nafion impregnation on performances of PEMFC electrodes. **Electrochimica Acta**, v.43, n. 24, p. 3693-3701, 1998.

LEE, W. K.; HO, C. H.; ZEE, J. W., MURTHY, M. The effects of compression and gas diffusion layers on the performance of a PEM fuel cell. **Journal of Power Sources**, v.84, p.45-51, 1999.

LEHTINEN, T., SUNDHOLM, G., HOLMBERG, S., SUNDHOLM, F., BJORNBOM, P., BURSELL, M. Electrochemical characterization of PVDF-based proton conducting membranes for fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 12-13, p. 1881-1890, 1998.

MAKKUS, R. C., JANSSEN, A. H. H., DE BRUIJN, F. A., MALLANT, R. K. A. M. Use of stainless steel for cost competitive bipolar plates in the SPFC. **Journal of Power Sources**, v. 86, p. 274–282, 2000.

MARR, C., LI, X. Composition and performance modelling of catalyst layer in a proton exchange membrane fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 77, pág. 17–27, 1999.

MENNOLA, T. **Design and experimental characterization of polymer electrolyte membrane fuel cells.** Helsinki University of Technology. Department of Engineering Physics and Mathematics, 2000. Dissertação de Mestrado.

METANOL INSTITUTE, 2002. **DaimlerChrysler Unveils Methanol-Powered NECAR 5 Fuel Cell Vehicle.** [internet] [Acessado em 05/05/2002] Avaliável em: <URL:<http://www.methanol.org/fuelcell/press/pr001107.html>>

MURPHY, O. J., CISAR, A., CLARKE, E. Low-cost light weight high power density PEM fuel cell stack. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 24, p. 3829-3840, 1998.

PAGANIN, V. A., TICIANELLI, E. A., GONZALEZ, E. R. Development and electrochemical studies of gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 26, p. 297–304, 1996.

POCO GRAPHITE, INC., 2001. **PyroCell® Bipolar Plates for Fuel Cell Industry.** [internet] [Acessado em 28/02/2002] Avaliável em: <URL:<http://www.poco.com/industrial/fuelcell.html>>

RIKUKAWA, M., SANUI, K. Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 25, p. 1463-1502, 2000.

ROHLAND, B.; PLZAK, V.. The PEMFC-integrated CO oxidation – a novel method of simplifying the fuel cell plant. **Journal of Power Sources**, v.84, p.183-186, 1999.

SAFETY SOCKET SCREW CORPORATION, 2000. **Chemical Mechanical Properties Of Corrosion Resistant And High Strength Alloys.** [internet] [Acessado em 28/02/2002] Avaliável em: <URL:<http://www.safetysocket.com/bd/Products/cmp.pdf>>

SATTLER, G. Fuel cells going on-board. **Journal of Power Sources**, v. 86, p. 61–67, 2000.

- SRINIVASAN, S., DAVÉ, B. B., MURUGESAMOORTHY, K. A., PARTHASARATHY, A., APPLEBY, A. J. Overview of fuel cell technology. In: BLOMEN, J. M. J., MUGERWA, M. N. (Eds.). **Fuel Cell Systems**. New York: Plenum Press, 1993, 535 p.
- STASCHEWSKI, D., MAO, Z. Q. Hydrogen-air PEMFC operation with extraordinarily low gas pressures and internal humidification-conception and experimental prototype stack. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 24, p. 543-548, 1999.
- THAMPAN, T.; MALHOTRA, S.; ZHANG, J.; DATTAS, R. PEM fuel cell as a membrane reactor. **Catalyst Today**, v.47, p.15-32, 2001.
- THOMAS, S., ZALBOWITZ, M. **Fuel Cells – Green Power**. Los Alamos: Los Alamos National Laboratory, 1999, 36 p.
- TICIANELLI, E. A., GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica – Princípios e Aplicações**. São Paulo: Edusp, 1998.
- WATKINS, D. S. Research, development, and demonstration of solid polymer fuel cell systems. In: BLOMEN, J. M. J., MUGERWA, M. N. (Eds.). **Fuel Cell Systems**. New York: Plenum Press, 1993, 535 p.
- WILD, P. J.; VERHAAK, M. J. F. M.. Catalytic production of hydrogen from methanol. **Catalysis Today**, v.60, p.3-10, 2000
- WILSON, M. S., GOTTESFELD, S. High Performance Catalyzed Membranes of Ultra-low Pt Loadings for Polymer Electrolyte Fuel Cells. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 22, p. 1-7, 1992.
- WILSON, M. S., VALERIO, J. A., GOTTESFELD, S. Low platinum loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells fabricated using thermoplastic ionomers. **Electrochimica Acta**, v. 40, p. 355-363, 1995.

WOOD, D. L., YI, J. S., NGUYEN, T. V. Effect of direct liquid water injection and interdigitated flow field on the performance of proton exchange membrane fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 24, p. 3795-3809, 1998.

YOSHIDA, N., ISHISAKI, T., WATAKABE, A., YOSHITAKE, M. Characterization of Flemion® membranes for PEFC. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 24, p. 3749-3754, 1998.

ZHIGANG, S. BAOLIAN, Y. MING, H. Bifunctional electrodes with a thin catalyst layer for unitized proton exchange membrane regenerative fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 79, p. 82-85, 1999.

ANEXOS

Apresenta-se nos anexos seguintes dados específicos sobre os materiais que compõem as PEMFC. Os anexos foram organizados obedecendo a ordem em que esses dados foram citados neste trabalho, ou seja, relativos as membranas de troca catiônica, compostos de platina para eletrodos, carbono, papel carbono, Nafion® em solução, grafite, e ligas metálicas. As especificações constantes do trabalho foram retiradas dos domínios da internet, dos fabricantes e/ou fornecedores desses produtos. Deu-se preferência para as propriedades físicas típicas e custos dos materiais, e que podem ser úteis para melhor escolha e uso dos materiais que entram no projeto de uma PEMFC.

ANEXO A1 - MEMBRANAS DE TROCA CATIONICA

As membranas de troca iônica são largamente utilizadas em processos de eletrodialise, na dessalinização da água do mar, na produção de sal, na recuperação de metais nobres dos efluentes das indústrias eletroquímicas, em células de combustível, além de muitas outras aplicações.

Para uso nas células de combustível sob condições de processo, tais como frente a temperaturas limites e ambiente corrosivo, novas membranas de troca iônica têm sido desenvolvidas com o objetivo de se obterem materiais de menor custo, mas que também apresentem boas propriedades eletroquímicas (seletividade elevada aos prótons) e excelente resistência à degradação tanto pelo calor e como pelo ataque químico.

Na Tabela A1 mostram-se algumas propriedades físicas, típicas, de algumas membranas de troca cationica, utilizadas em aplicações diversas e, que apresentam características interessantes para aplicações em PEMFC.

Tabela A1¹: Propriedades físicas típicas das membranas de troca cationica.

Nome	Forma	Espessura (mm)	Resist. Fratura (Kgf/cm ²)	Cap. troca Iônica (meq/g)	Conteúdo de Água (%)	Resistência Elétrica (Ω·cm ²)	Número de Transporte		
							Na ⁺	Ca ⁺	Cl ⁻
Aciplex® K101	Na ⁺	0,24	-	1,2	-	2,1	0,91	-	-
AMF® C60	K ⁺	0,3	-	1,6	35	5	0,92	-	-
Flemion® S	H ⁺	0,08	-	1,0	35	0,1	-	-	-
Ionac® MC3470	Na ⁺	0,6	-	1,5	-	6-10	0,68	-	-
Ionics® AZL386	Na ⁺	0,5	-	2,3	-	6	-	-	-
Nafion® 117	H ⁺	0,2	-	0,9	-	1,5	-	-	-
Neosepta® CMX	Na ⁺	0,17-0,19	5-6	1,5-1,8	25-30	2,5-3,5	0,70	0,28	0,02
Raipore® R4010	K ⁺	0,10-0,13	-	1,5	25	1	0,86	-	-
Rhone® CRP	Na ⁺	0,6	-	2,6	-	6,3	-	-	-
Selemion® CMV	Na ⁺	0,13-0,15	3-5	-	-	2,0- 3,5	0,91	-	-

¹ Dados da página do KWANGJU INSTITUTE OF SCIENCE & TECHNOLOGY (1999) da internet.

ANEXO A2 - MEMBRANAS NAFION®

As membranas Nafion® são filmes não-reforçados, obtidas tendo por base as resinas Nafion®, um copolímero de ácido perfluorosulfônico/PTFE na forma ácida (H⁺). As membranas Nafion® são extensamente usadas nas PEMFC e em eletrolizadores. Na Tabela A2 são especificadas algumas das principais características físico-químicas dessas membranas.

Tabela A2²: Propriedades típicas das membranas Nafion®

Tipo de membrana	Espessura (µm)	Densidade (g/m²)	
N-111	25	50	
NE-112	51	100	
NE-1135	89	190	
N-115	127	250	
N-117	183	360	
Propriedades físico-químicas	23 °C (50%UR)	23°C (H₂O Sat.)	100°C (H₂O Sat.)
Módulo elástico (Mpa)	249	114	64
Resistência à tração (Mpa)	43	34	25
Fratura a alongamento (%)	225	200	180
Resistência ao rasgo (g/mm)	6000	3500	3000
Condutividade (S/cm)	-	0,083	-
Densidade específica (g/cm ³)	1,98	-	-
Cap. troca iônica (meq/g)	-	0,89	-
Conteúdo de água (%)	5	-	38
Aumento na espessura (%)	-	10	14
Aumento no comprimento (%)	-	10	15

As dimensões padrão do produto seco, especificado pelo fabricante e sob a forma de placas planas, encontradas no mercado para venda, são de 0,30 m de largura e 1,22 m de comprimento. Para pequenos pedaços as membranas podem ser fornecidas sob a forma de placas planas, já recortadas, enquanto que para grandes quantidades é fornecida sob a forma de rolos. As dimensões padrão do produto seco, em rolo, são de 0,30 m ou 0,60 m de largura, com 50 m em comprimento.

Um fornecedor, a empresa Electrochem, apresenta cotação para diversos tipos de membranas seletivas de prótons, tipo Nafion®. São disponibilizadas folhas de 30 cm x 30 cm para três tipos diferentes de membranas, com os seguintes preços de mercado: Nafion® 112, US\$ 160; Nafion® 115, US\$ 190; Nafion® 117, US\$ 230.

² Dados da página da ION POWER, INC (2001) da internet.

ANEXO B – ELETROCALISADORES

A habilidade de se confeccionar os eletrocatalisadores, bem dispersados na estrutura dos eletrodos, e apresentando uma elevada área superficial, são os requisitos básicos para apresentarem uma boa eficiência frente aos processos eletroquímicos. Normalmente são à base de platina (ou outros metais nobres). A empresa E-Tek, por exemplo, tem preparado eletrodos de Pt/C de elevada área superficial desde 1970, para aplicações em sistemas geradores de eletricidade com pilhas de combustível de ácido fosfórico. Com o passar dos anos, novos métodos de fabricação de eletrodos foram desenvolvidos e otimizados, para se alcançarem novas eficiências nos processos, e conseqüentemente aumentar os valores da densidade de corrente elétrica do sistema.

Eletrodos comerciais de Pt/C podem ser encontrados geralmente em duas formas básicas: contendo o carbono Vulcan® XC-72R, em concentrações que variam de 10 a 80 % em massa, e contendo o negro de acetileno Shawinigan®, em concentrações de 10 a 40 % em massa. À medida que a concentração da platina no carbono aumenta, o tamanho dos aglomerados de platina cresce, reduzindo-se assim a sua área superficial ativa disponível. A Tabela A3 ilustra esta tendência para a platina em Vulcan® XC-72R:

Tabela A3³: Propriedades físicas dos eletrodos de Pt/Vulcan® XC-72.

Eletrodo	Tamanho médio Pt (Å)	Área superficial de Pt (m ² /g)	Densidade aparente (g/cm ³)
Vulcan® XC-72R	-	250 (só carbono)	0,230
10% Pt em Vulcan® XC-72R	20	140	0,225
20% Pt em Vulcan® XC-72R	25	112	0,257
30% Pt em Vulcan® XC-72R	32	88	0,304
40% Pt em Vulcan® XC-72R	39	72	0,346
60% Pt em Vulcan® XC-72R	88	32	0,445
80% Pt em Vulcan® XC-72R	250	11	0,590
Eletrodo de Pt	100	28	0,900

Na Figura A1 mostrada-se a distribuição do tamanho das partículas de Pt em um eletrodo de Pt/Vulcan® XC-72R contendo 10% de Pt em peso.

Os preços dos compostos de Pt/C variam de acordo com o teor de platina. Segundo dados da Electrochem, compostos Pt/Vulcan® XC-72R contendo 10 % e 20 % de Pt custam, respectivamente US\$195 e US\$210.

³ Adaptada da página da E-TEK INC. (2000) da internet.

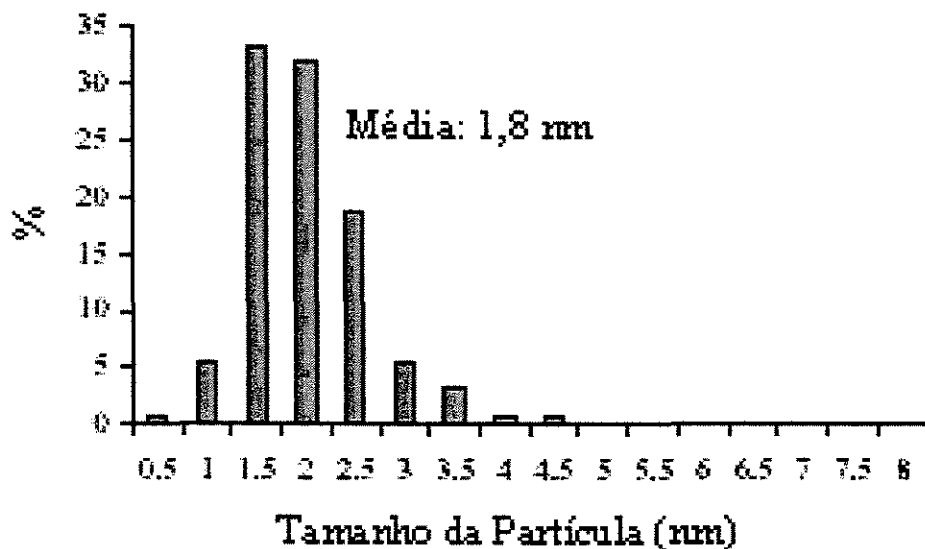


Figura A1⁴: Distribuição do tamanho de partículas de Pt no eletrodo 10% Pt/Vulcan XC-72R.

A empresa E-Tek, disponibiliza vários tipos de eletrocatalisadores em recipientes de 5, 10, 25, 50 e 100 gramas. São compostos de metais nobres (Pt, Pd, Au, Ag, Ru, Rh, Ir) ou ligas de Pt/(Pd, Ru, Rh, Ir) sustentadas em carbono (Vulcan®, Shawinigan®, ou Black Pearls®), com concentração variando de 10 a 80 % no metal/liga nobre em carbono. Quantidades maiores são disponíveis para alguns dos eletrocatalisadores mais populares (10% ou 20 % Pt/C, por exemplo).

⁴ Adaptada de ATANASSOVA & OUTROS (2000), p. 1.

ANEXO C – CARBONO AMORFO

De modo a aumentar a área superficial ativa do eletrodo de uma PEMFC, o eletrocatalisador é depositado sobre um suporte de carbono. Comercialmente, dois tipos de carbono são utilizados, o Vulcan® XC-72R e negro de acetileno, Shawinigan®. Comumente esses materiais são designados por carbono amorfo, e apresentam em geral as especificações como as mostradas na Tabela A4.

Tabela A4⁵: Especificações do carbono Shawinigan® AB 100%.

Propriedades	
Aspecto	Pó preto e inodoro
Pureza (%)	> 99,9
Tamanho de partícula (nm)	42
Área superficial (m ² /g)	75
Massa molecular (g/mol)	12
Densidade aparente (g/cm ³)	0,21
Densidade (g/cm ³)	1,75
pH (50g/L, 20 °C)	>7
Absorção DBP (cm ³ /g)	1,99

A empresa CABOT (1998), fabricante do material Vulcan® XC 72R, fornece algumas propriedades deste material muito próximas das descritas na Tabela A4 para o carbono Shawinigan®. A empresa fornece também algumas informações importantes para o melhor manuseio desses materiais. Segundo a empresa, o Vulcan® XC 72R pode sofrer combustão (com ou sem presença de chamas) à temperaturas superiores a 300 °C. Produtos perigosos da decomposição incluem o monóxido e o dióxido de carbono, e óxidos sulfúricos. Esses produtos podem causar irritação dos olhos e desconforto respiratório temporário a concentrações superiores à exposição ocupacional limite, que depende da legislação em vigor em cada país, variável entre 3 a 4 mg/m³.

⁵ Dados da página da CPCHEM (2001) da internet.

ANEXO D – ELETRODOS DE DIFUSÃO GASOSA

Os eletrodos de difusão gasosa são usados em ampla gama de aplicações, na área da eletroquímica, por exemplo, em pilhas de combustível, baterias, processos eletrolíticos industriais, sensores de gás, bem como em atividades de pesquisa e desenvolvimento em geral.

As características e custos dos diversos tipos de eletrodos descritos a seguir dizem respeito aos comumente utilizados nas PEMFC, bem como em aplicações eletrolíticas em geral. Foram encontrados dois fornecedores desses eletrodos, a E-Tek e a Electrochem, que colocam à disposição eletrodos produzidos pela empresa E-Lat®. As características básicas dos eletrodos E-Lat® são descritas na Tabela A5 a seguir.

Tabela A5⁶: Características básicas dos eletrodos E-Lat®.

Especificações		
Dimensões	10 cm x 10 cm (min.)	133 cm x 66 cm (max.)
Pano de carbono	densidade: 116 g/m ²	
Espessura	0,45 mm (min.)	0,50 mm (max.)
Emulsão de PTFE/C em um lado do eletrodo		
Camada catalisadora em um lado do eletrodo		
Carga de Pt		
Padrão	10% ou 20% Pt/Vulcan® XC-72R (0,35-0,50 mg/cm ²)	
Elevado	20%, 30% ou 40% Pt/Vulcan® XC-72R (0,60-2,0 mg/cm ²)	
Super Elevado	40%, 60% ou 80% Pt/Vulcan® XC-72R (2,1-5,0 mg/cm ²)	

Os custos dos eletrodos E-Lat® com as características descritas na Tabela A5 são descritos na Tabela A6 a seguir.

Os custos dos eletrodos E-Lat® segundo a empresa E-Tek, com electrocatalisadores de Pt/Ru, Pt/V, Pt/Cr e Pt/Co são 5 % maiores que os indicados na Tabela A6. Já os eletrodos com electrocatalisador contendo Au apresentam um preço 15 % maior. A adição nos eletrodos de solução de Nafion® também está disponível no mercado, em concentrações padrão de 0,6 a 0,8 mg/cm², e apresentam um custo de 0,10 US\$/cm² relativos aos preços indicados na Tabela A6.

⁶ Dados da página da E-TEK INC. (2000) da internet.

Tabela A6⁷: Custos dos eletrodos E-Lat®.

Área do Eletrodo (cm ²)	Sem Metal (US\$/cm ²)	Carga Padrão (US\$/cm ²)	Carga Elevada (US\$/cm ²)	Carga Super (US\$/cm ²)
1 - 99	1,88	2,05	2,40	3,17
100 - 199	1,64	1,80	2,05	2,74
200 - 299	1,48	1,63	1,80	2,40
300 - 399	1,32	1,46	1,63	2,05
400 - 599	1,16	1,28	1,46	1,80
600 - 799	1,00	1,11	1,28	1,63
800 - 999	0,84	0,94	1,11	1,46
1.000 - 1.999	0,68	0,77	0,94	1,28
2.000 - 2.999	0,52	0,60	0,77	1,11
3.000 - 3.999	0,44	0,51	0,68	0,94
4.000 - 4.999	0,36	0,43	0,60	0,77
5.000 - 7.999	0,32	0,39	0,51	0,68

⁷ Adaptada da página da E-TEK INC. (2000) da internet.

ANEXO E – PAPEL CARBONO

Pode-se encontrar o papel carbono tratado ou não com Teflon®. O material com tratamento de Teflon® apresenta características hidrofóbicas e pode ser usado como suporte para deposição do eletrocatalisador. Propriedades físicas típicas dos diferentes tipos de papel carbono Toray® podem ser vistas na Tabela A7. O custo do material varia de acordo com a quantidade pedida, tamanho, e tratamento, como mostra a Tabela A8. Propriedades estruturais do papel carbono Avcarb® são mostradas na Tabela A9 a seguir.

Tabela A7⁸: Características dos difusores de gás Toray®.

Material	TGPH-120	TGPH-090	TGPH-060	TGPH-030
Espessura típica (mm)	0,35	0,26	0,17	0,09
Densidade típica (g/cm ³)	0,49	0,49	0,49	0,42

Tabela A8⁹: Custos dos difusores de gás Toray®.

Número de Peças	Tamanho (cm x cm)	Sem Tratamento (US\$)	Com Tratamento (US\$)
1 - 12	10 x 10	12,50	16,50
1 - 8	12,5 x 12,5	16,00	21,25
1 - 6	15 x 15	21,25	26,50
1 - 6	20 x 20	35,75	43,00
1 - 5	25 x 25	46,50	54,75
1 - 4	30 x 30	58,50	68,75
1 - 4	35 x 35	78,50	93,00

Tabela A9¹⁰: Propriedades físicas típicas do papel carbono Avcarb®.

Propriedades	
Aparência	Preta
Diâmetro médio da fibra (µm)	7
Resistência à tensão (MPa)	1898
Mód. comp. de Young (Gpa)	262
Densidade da fibra (g/cm ³)	1,75
Resistividade elétrica (Ω·cm)	1,5·10 ³
Contúdo de carbono (%)	99
Estabilidade térmica (perda de peso a 500 °C em ar) (%)	<1,0
Impureza (%)	<1,0

⁸ Adaptada da página da E-TEK INC. (2000) da internet.

⁹ Adaptada da página da E-TEK INC. (2000) da internet.

¹⁰ Adaptada da página da BALLARD POWER SYSTEMS, INC. (2002) da internet.

ANEXO F – NAFION® EM SOLUÇÃO

A adição de Nafion® em solução aos eletrodos, para aplicações nas PEMFC, é importante para se obter uma melhor eficiência do uso do eletrocatalisador através da melhor disposição das regiões trifásicas de reação, envolvendo os aglomerados de carbono e a platina, gases do processo, e água líquida. Sem a presença do ionômero, os prótons resultantes da reação catalítica do gás hidrogênio, não teriam como alcançar o eletrólito, o que aumentaria a resistência ao transporte de carga através da célula de combustível. Na Tabela A10 encontram-se descritas algumas informações técnicas relacionadas à solução de Nafion®.

Tabela A10¹¹: Informações técnicas da Nafion® em solução.

Composição	%
Ácido perfluorosulfônico/TFE	15
Água	50 – 80
N-Propanol	0 – 10
Iso-Propanol	0 – 15
Metanol	< 1
Éteres misturados e outros voc	< 1
Dados Físicos-Químicos	
% de voláteis	85
Solubilidade em água	Completa
Odor	Alcoólico
Forma	Líquida
Cor	de incolor a amarelado
Densidade específica	1,0 g/cm ³
Ponto de vapor	105 °F
Estabilidade Química	
Estabilidade	temperaturas e condições de armazenamento normais (25°C, 1 atm).
Incompatibilidade	cloreto de acetil e ácido nítrico.
Exposição ao calor	produção de vapores inflamáveis: fluoreto de carbonil, fluoreto de hidrogênio (HF), e fluoretos ácidos.

Alguns perigos da manipulação inadequada do material são descritos na Tabela A11. As informações apresentadas aqui não são completas e servem apenas como alerta aos perigos do produto. Qualquer informação adicional deve ser obtida com o fabricante.

¹¹ Dados da página da ION POWER, INC (2001) da internet.

Tabela A11¹²: Perigos da exposição prolongada à Nafion® em solução.

Substância	Perigos
TFE	<p>O contato prolongado pode causar a irritação da pele. O contato com olhos pode causar a opacidade reversível da córnea. A inalação de emanções da Nafion® em solução causadas por superaquecimento, ou da fumaça de cigarro contaminada com o polímero, pode causar a febre. Os sintomas não devem persistir por muitas horas após a exposição e devem desaparecer após um período de 24 a 48 horas na ausência de um tratamento adequado.</p>
N-Propanol /Isopropanol	<p>A inalação do álcool n-propil/isopropil pode causar irritação do nariz e da garganta. O contato repetido e/ou prolongado da pele com o álcool n-propil/isopropil pode causar ressecamento da pele. O contato do álcool n-propil/isopropil com o olho pode causar a irritação do olho, dor ou visão embaçada. A ingestão do álcool n-propil/isopropil pode causar a irritação do sistema digestivo com dor ou diarreia. Um perigo principal da ingestão é a aspiração (líquido que entra nos pulmões durante o ingestão) que pode resultar "numa pneumonia química". Os sintomas incluem falta de ar, descoloração da pele, a taxa rápida de respiração e batimento cardíaco, e febre. Edema pulmonar ou um sangramento, convulsão, e coma podem ocorrer em uns casos mais sérios. Os sintomas podem aparecer imediatamente ou tão tarde quanto 24 horas após a exposição, dependendo de quanto o produto químico foi incorporado nos pulmões. A inalação, a ingestão, ou o contato da pele com o álcool n-propil/isopropil pode causar efeitos não específicos tais como dor de cabeça, náusea e fraqueza, e alterações no sistema nervoso central tais como confusão, falta de coordenação, ou inconsciência. A susceptibilidade aumentada aos efeitos do álcool n-propil/isopropil pode ser observada em pessoas com doença pré-existentes na pele.</p>
Metanol	<p>A dose fatal do álcool metil por ingestão é de 60 a 250 ml. A inalação do álcool metil pode causar a irritação do nariz e da garganta. O contato da pele com álcool metil pode causar a irritação, queima, inchamento, ou ressecamento. O contato com o olho do álcool metil pode causar a irritação do olho, causando dor ou visão embaçada. A ingestão do álcool metil pode causar a irritação do sistema digestivo com dor no estômago, náusea, vômito, ou diarreia. A inalação, a ingestão ou o contato da pele com álcool metil pode causar alterações no sistema nervoso central tais como confusão, falta de coordenação, ou inconsciência, seguido por um período assintomático que varia geralmente de 12 a 24 horas. A exposição elevada ao produto pode causar mudanças patológicas no fígado e nos rins; danos nos nervos, fraqueza ou rigidez do músculo; tremores; convulsões; e fatalidade. A susceptibilidade aumentada aos efeitos do álcool metil pode ser observada em pessoas com doenças pré-existentes relacionadas ao sistema nervoso ou visual, ao fígado, aos rins, e ao sistema cardiovascular. Não há informação de efeitos cancerígenos de nenhum dos componentes presentes na Nafion® em solução em concentrações menores ou iguais a 0,1 % em volume.</p>

¹² Dados da página da ION POWER, INC (2001) da internet.

ANEXO G – COMPONENTES DE GRAFITE

A grafite, é o único material encontrado atualmente como constituinte dos coletores de corrente não metálicos, e industrialmente disponíveis, apresenta área total de canais de fluxo compreendida entre 5 e 50 cm² quando integrante da célula de combustível. O custo e demais especificações dos coletores de grafite, foram obtidos através de catálogo da ELECTROCHEM INC. (2001). Na Tabela A12 mostram-se os custos dos coletores de corrente de grafite disponíveis comercialmente para diferentes tamanhos de células.

Tabela A12¹³: Custo dos coletores de corrente de grafite comerciais.

Especificações	
PEMFC de 5 cm ² com canais de fluxo em serpentina	US\$445
PEMFC de 5 cm ² com canais de fluxo em serpentina e eletrodo de referência	US\$605
PEMFC de 25 cm ² com canais de fluxo paralelos	US\$540
PEMFC de 25 cm ² com canais de fluxo em serpentina	US\$540
PEMFC de 50 cm ² com canais de fluxo de convecção forçada	US\$675
PEMFC de 50 cm ² com canais de fluxo de convecção forçada	US\$850

A empresa Poco produz uma variedade de tipos de grafite, que podem ser usados como coletores de corrente. As grafites da Poco são altamente resistentes, isotrópicas e de microestrutura consistente. São materiais altamente condutivos e, devido à boa consistência de sua microestrutura, originam uma passagem eficiente da corrente elétrica pela superfície inteira da placa coletora. Devido a apresentarem uma boa resistência mecânica e microestrutura uniforme e pequena, tornam possível a impressão de canais de fluxo complexos em sua superfície, de modo a satisfazer as exigências necessárias para a construção de uma PEMFC.

O material grafitado mais conhecido da empresa Poco é o PyroCell®. As placas de PyroCell® são produzidas sujeitando-as a um tratamento com carbono que sela completamente a superfície. Suas propriedades físicas mais importantes estão descritas na Tabela A13.

¹³ Adaptada da página da ELECTROCHEM INC. (2001) da internet.

Tabela A13¹⁴: Propriedades típicas da grafite PyroCell®

Propriedades	
Densidade aparente (g/cm ³)	1,82
Pureza (%)	99,99995
Resistência à compressão (Mpa)	152
Resistividade elétrica (Ω·cm)	1,35
Coef. de expansão térmica (in/in·K)	8,4·10 ⁻⁶

Além da grafite Pirocell®, também têm sido realizadas pesquisas em PEMFC envolvendo a grafite tipo Grafoil®, que acabaram por mostrarem bons resultados. São descritas na Tabela A14 algumas propriedades da grafite Grafoil®.

Tabela A14¹⁵: Propriedades físicas típicas da grafite Grafoil®.

Propriedades	
Densidade aparente (g/cm ³)	1,12
Conteúdo de carbono (%)	99,9
Compressibilidade (%)	43
Recuperação (%)	15
Condutividade gasosa (ml/hr)	0,5
Resistência à tração (comprimento, largura) (MPa)	4,4
Resistência à compressão (espessura) (MPa)	240
Módulo de comp. de Young (espessura) (MPa)	186
Condutividade térmica (espessura) (W/m·K)	5
Coef. de expansão térmica (espessura) (m/m·°C)	27·10 ⁻⁶

Analisando-se os dados contidos nas Tabelas A13 e A14 vê-se que a grafite Grafoil® é menos densa, mais possui maior resistência à compressão, o que deve proporcionar uma menor resistência global à uma PEMFC, quando possui coletores de corrente feitos com este material.

¹⁴ Adaptada da página da POCO GRAPHITE, INC. (2001) da internet.

¹⁵ Adaptada da página da AMERICAN SEAL & PACKING (2001) da internet.

ANEXO H – MATERIAIS METÁLICOS

Além dos coletores constituídos por carbono, têm-se também coletores metálicos. Na Tabela A15 mostra-se a composição química de algumas ligas metálicas freqüentemente utilizadas para a construção de coletores metálicos ou de placas terminais das células.

Tabela A15¹⁶: Composição química de algumas ligas metálicas.

Nome	Composição Química (%)									Outros	
	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	Cu	Fe	Al	Ti	% máximo	
Aço Inox 316L	16-18	10-14	<2	<1,0	2-3	-	>62	-	-	0,2 (N)	0,08 (C)
Alumínio 7075	0,18-0,4	-	<0,3	<0,5	-	1,2-2	0,7	>84,4	-	6,1 (Zn)	2,9 (Mg)
Titânio 4-4	0,15	-	3-5	-	-	-	0,5	3-5	>89,3	0,07 (N)	0,13 (H)

Na Tabela A16 mostram-se algumas propriedades de algumas ligas metálicas utilizadas em coletores de corrente.

Tabela A16¹⁷: Propriedades de ligas metálicas utilizadas em PEMFCs.

Propriedade	Titânio	Aço Inoxidável	Alumínio
	4-4	316L	7075
Densidade (g/cm ³)	4,43	7,75	2,77
Resistência à tração (MPa)	552	621	83
Mód. compres. de Young (GPa)	110	207	69
Coef. de expansão linear (10 ⁻⁶ /°K)	2,8	5	7,2
Cond. térmica (W/mK)	4,6	5,1	36,9

Além dos dados mostrados na Tabela A16, KIMBLE E OUTROS (1999) mostraram que o alumínio apresenta maior taxa de corrosão quando em contato com o ambiente de processo de uma PEMFC. Essa taxa atinge 0,54 µm/ano, e é elevada, quando comparada com a de 0,38 µm/ano para o aço inoxidável. Apesar do titânio ser usado na confecção das PEMFC, não foram encontrados na literatura dados sobre a sua taxa de corrosão, frente aos processos eletroquímicos reinantes nas pilhas.

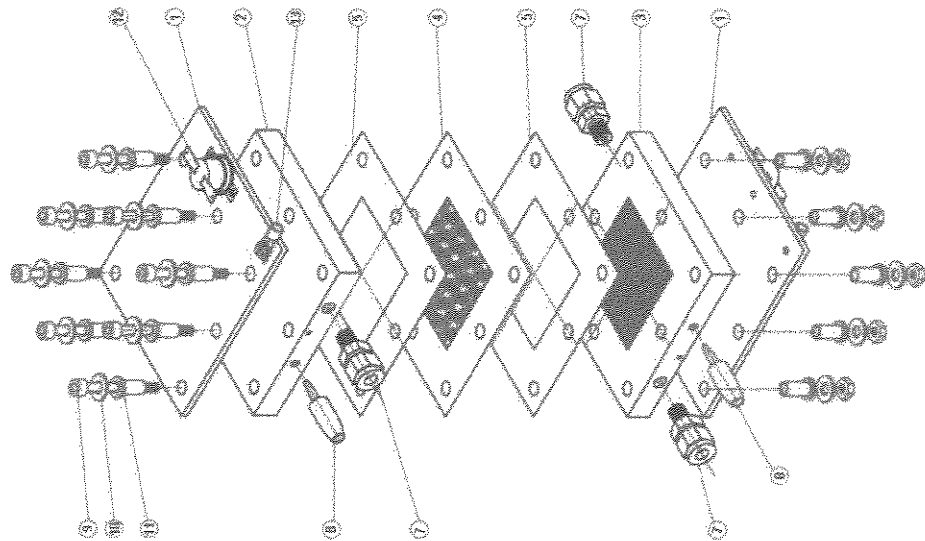
¹⁶ Adaptada da página da SAFETY SOCKET SCREW CORPORATION (2000) da internet.

¹⁷ Adaptada da página da ALLEGHENY TECHNOLOGIES, INC. (1999) da internet.

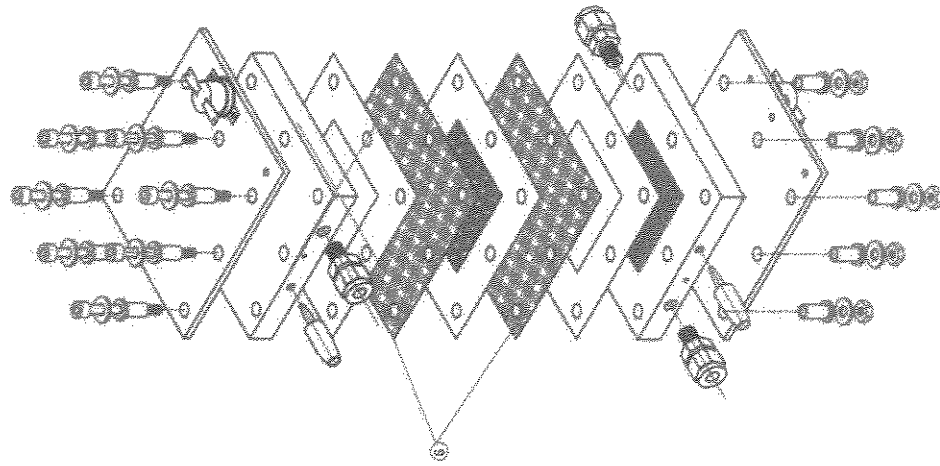
APÊNDICE A

PROJETO DETALHADO DA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL DE ELETRÓLITO POLIMÉRICO

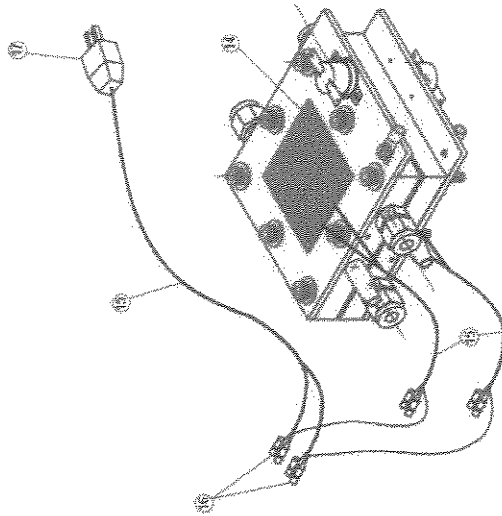
1 - CONJUNTO E MONTAGENS



MONTAGEM - 1

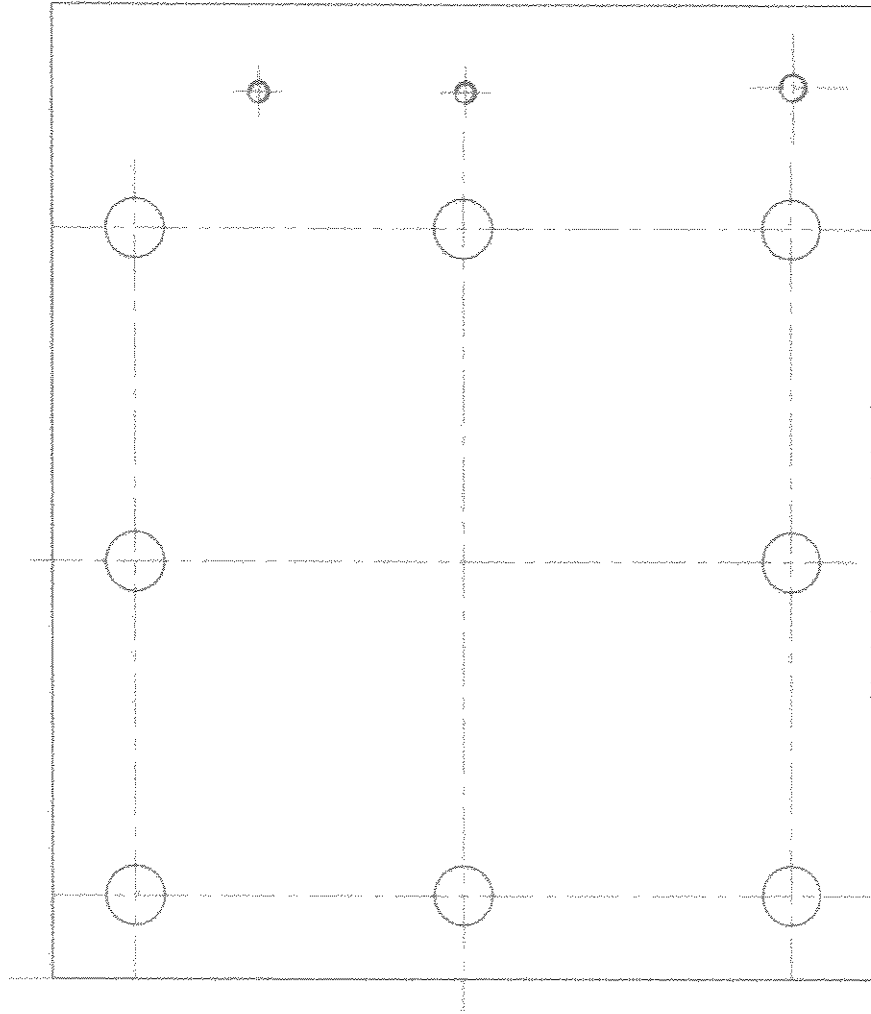


MONTAGEM - 2



- 01 Placa de Blindagem Ext.
- 02 Cátodo
- 03 Ânodo
- 04 Membrana Catalisada
- 05 Junta
- 06 Distribuidor de Gases
- 07 Conector Macho p/ Tubo
- 08 Plugs
- 09 Parafusos Allen c/ Porca
- 10 Arruelas Lisas p/ Parafuso
- 11 Buchtas
- 12 Termosiatos
- 13 Terminais Elétricos
- 14 Manta Aquecedora
- 15 Fio
- 16 Terminal de Encaixe
- 17 Plug

2-PLACA DE BLINDAGEM

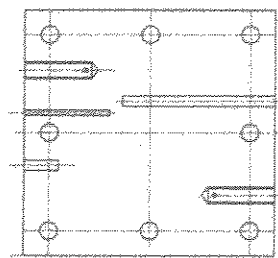


3 - ANODO

DETALHE DA FURACAO DO ITEM 1 E 2



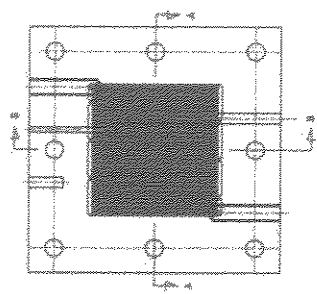
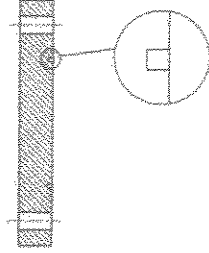
FACE INDEBILITADA



FACE ENFRACADA

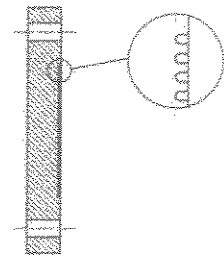


CORTE B



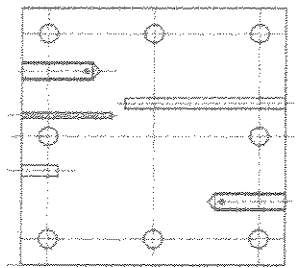
CANAL DE FLUXO - ANODO

CORTE A

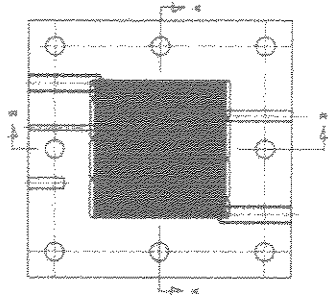
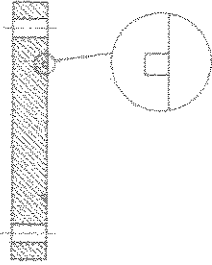


4 - CÁTODO

DETALHE DA FURAÇÃO DO ITEM 1.1.2

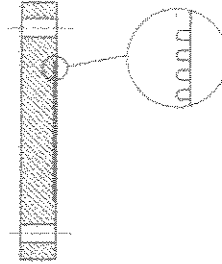


CORTE B

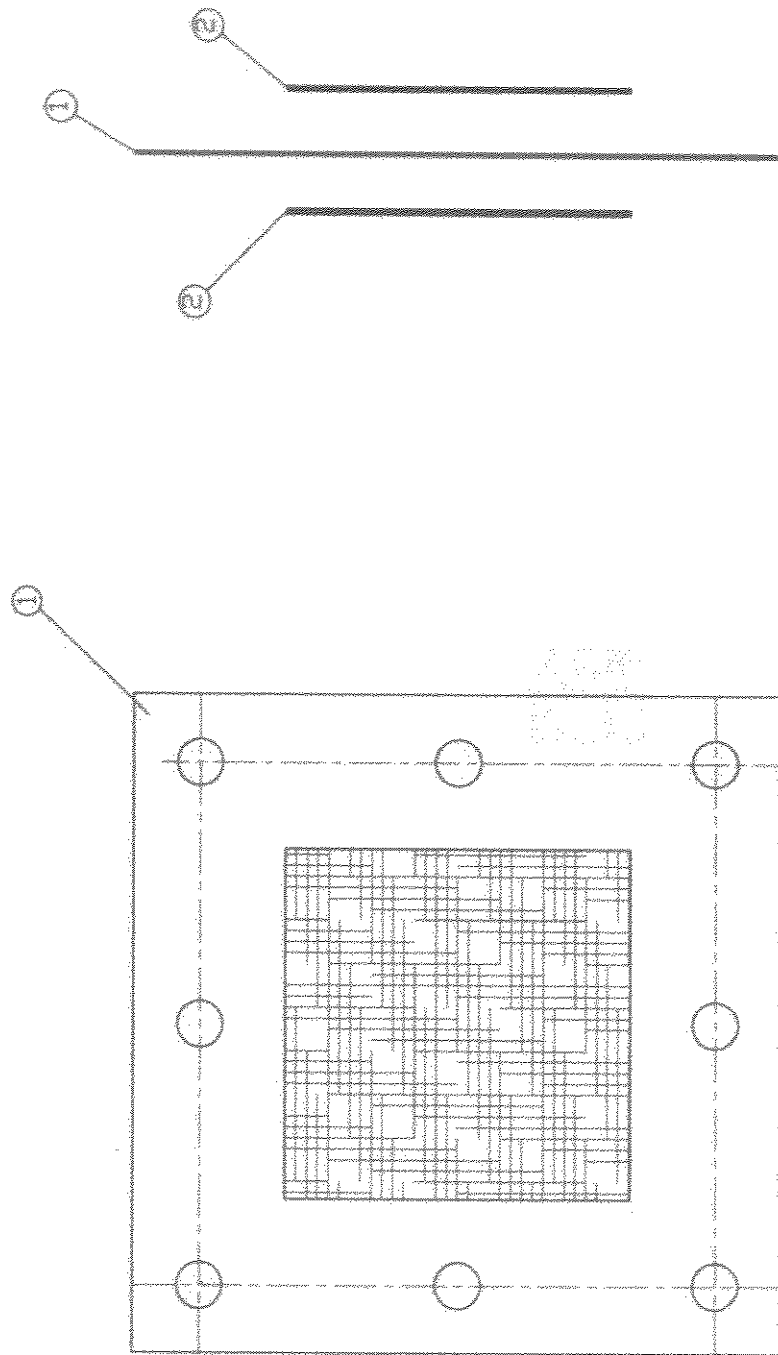


CANAL DE FLUXO - CÁTODO

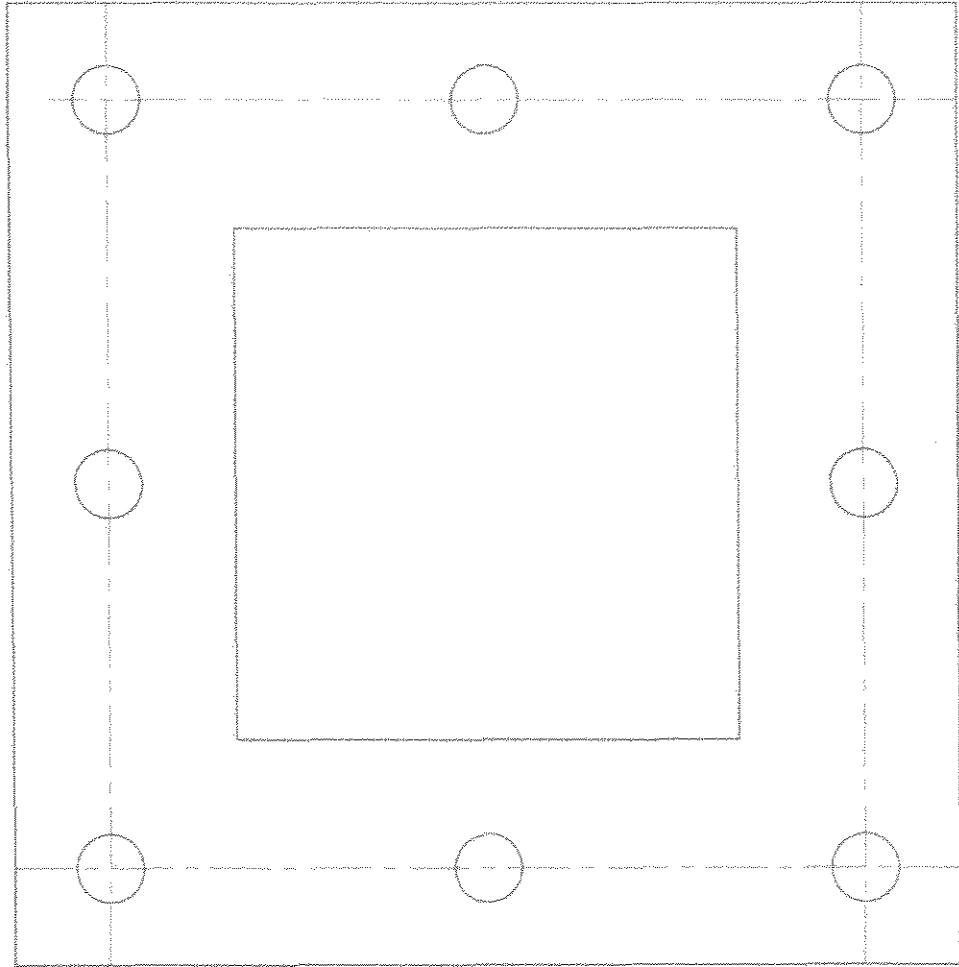
CORTE A-A



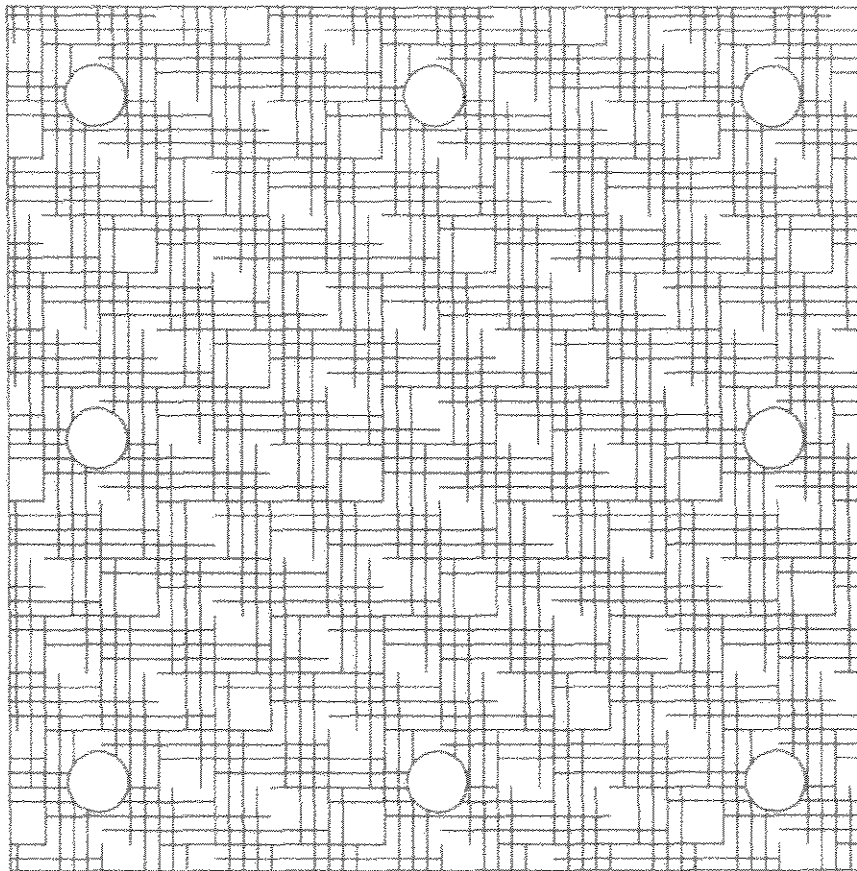
5 - MEMBRANA E ELETRODOS



6 - JUNTA



7 - DISTRIBUIDOR DE GASES



8 - BUCHA

