

# PILHAS DE COMBUSTÍVEL FUEL CELLS

## 1- INTRODUÇÃO:

A **Pilha de Combustível** (PC), assemelha-se a uma bateria. Gera electricidade combinando hidrogénio e oxigénio através de um processo electroquímico sem ocorrência de combustão.

A diferença entre uma pilha de combustível e uma bateria é que a PC não se esgota nem requer uma recarga. As pilhas de combustível produzem energia sob a forma de electricidade e calor, a partir do momento em que são alimentadas em hidrogénio e oxigénio, o único subproduto que se forma é a água.

O oxigénio necessário para as PC é muitas vezes obtido a partir do ar. No que respeita ao combustível, ela requer um gás rico em hidrogénio, no entanto, algumas PC funcionam a gás natural, biogás, metanol, propanol, ...

O uso destes combustíveis obriga muitas vezes a um pré-tratamento – *Process Reforming*- que leva à obtenção de hidrogénio puro que irá alimentar a pilha de combustível.

Estes combustíveis quando são utilizados não originam a formação dos óxidos de enxofre e azoto responsáveis pelas chuvas ácidas.

As PC podem ter diferentes tamanhos consoante o fim a que se destinam, podem produzir pequenas quantidades de potência eléctrica para alimentar computadores, rádios portáteis, ou então, grandes potências eléctricas destinadas a servir estações eléctricas.

## 2- DESENVOLVIMENTO DAS PILHAS DE COMBUSTÍVEL

### Apanhado Histórico

A descoberta da Pilha de Combustível é normalmente atribuída ao inglês “*Sir*” **William Grove**, no entanto “*Sir*” Humphry Davy foi o primeiro a produzir electricidade a partir de reacções químicas produzidas numa célula. A célula era constituída por um ânodo em carbono e como electrólito utilizou uma solução de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ). No entanto, a sua contribuição não teve o impacto suficiente para ser seguida.

Os trabalhos de William Grove tiveram um outro impacto. Na época (1830), a electrólise da água já era conhecida e Grove concebeu a ideia de gerar electricidade pela combinação de oxigénio e hidrogénio em oposição ao fenómeno que ocorre durante electrólise da água. A fim de testar a sua hipótese Grove construiu uma pilha constituída por 50 elementos que foi designada por **Pilha de Grove**.

Em 1889, **Mond e Langer** desenvolveram os trabalhos iniciados por Grove propondo a utilização do ar em vez do oxigénio e do carvão gaseificado em vez do hidrogénio.

No entanto, o mais notável avanço deve-se ao físico Alemão **Wilhem Ostwald** (1894), de acordo com os seus prognósticos, o desenvolvimento desta nova tecnologia iria processar-se em dois segmentos diferentes.

Um deles consistia no desenvolvimento de engenhos a combustão, ineficazes sujeitos às limitações do ciclo de Carnot na conversão de calor em energia mecânica, causando poluição atmosférica a níveis inaceitáveis.

A outra opção de desenvolvimento desta nova tecnologia, muito mais interessante, ia ao encontro das pilhas de combustível que deveriam trabalhar de forma eficiente, silenciosas, sem poluição com criação directa de electricidade.

Uma das mais interessantes contribuições foi a de **Jacques**. Este construiu uma estrutura em tijolo e no seu interior operava uma célula contendo um ânodo em carbono, enquanto o cátodo operava ao ar. A célula de Jacques funcionava com hidróxido de sódio fundido a uma tensão de  $\sim 1\text{V}$  para uma densidade de corrente de  $100\text{mA}/\text{cm}^2$ . O tempo de vida da célula era de cerca de 6 meses. Em 1896 Jacques publicou um artigo na revista Harpe’s sobre as pilhas de combustível.

Antes de entrarmos na era moderna do desenvolvimento das PC convém recordar as contribuições de **Bauer** e dos seus colaboradores. Esta equipa desenvolveu a pilha de Jacques, aumentando a temperatura de trabalho para  $1000^\circ\text{C}$ , utilizando para o efeito carbonatos fundidos como electrólito. O ânodo era de carbono e o cátodo de um óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Porém, a corrosão a que a pilha estava sujeita impediu a sua comercialização.

A era moderna das PC foi iniciada pelas contribuições notáveis de **Francis T. Bacon**, um engenheiro associado à *Universidade de Cambridge*. Bacon iniciou os seus trabalhos de pesquisa em 1932, na época trabalhava para *Parsons*, a bem conhecida indústria de turbinas Britânica.

Francis Bacon insistiu na importância de evitar a platina (Pt), apesar de nada conhecer sobre a electrocatálise, e de trabalhar a temperaturas elevadas ( $\sim 200^{\circ}\text{C}$ ) e altas pressões ( $\sim 40\text{atm}$ ) afim de se reduzir os fenómenos de polarização.

A chave do seu sucesso foi no emprego de eléctrodos ( de níquel) com duas camadas de poros de tamanhos diferentes. A camada de poros mais pequenos estaria em contacto com o electrólito e este seria introduzido no interior dos poros pelo fenómeno de capilaridade, chegando por esta via à vizinhança da camada de poros mais largos cheia de  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$ .

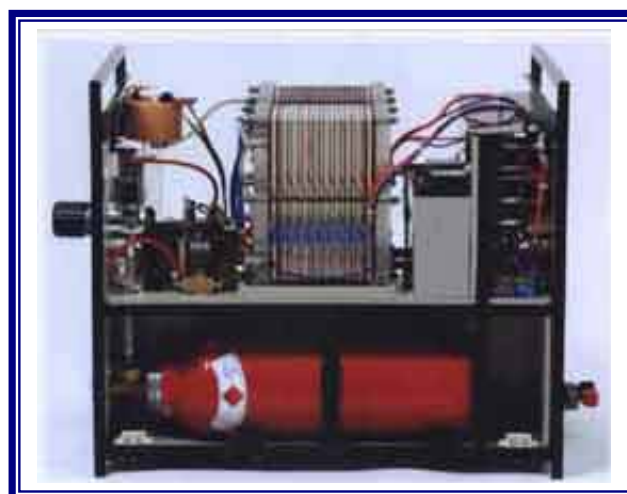
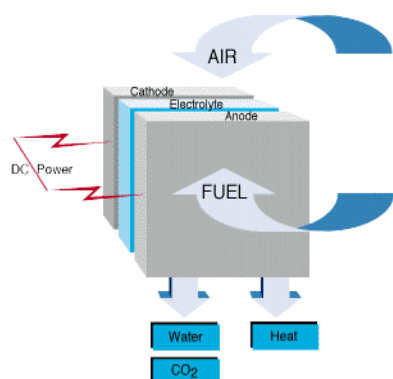
Em Agosto de 1959, Bacon foi capaz de fazer uma demonstração com um sistema de 5kW.

Após a importante contribuição de Bacon, a *NASA* passou a introduzir as PC nos programas espaciais como fonte auxiliar de energia para os veículos espaciais.

Nos anos noventa aparece o combinado *PC-Motor Eléctrico*, surgem no entanto dificuldades económicas nos E.U.A. para desenvolver esta tecnologia devido aos custos das primeiras PC.

No contexto do desenvolvimento de novas tecnologias, o progresso das PC tem sido muito lento. Se tivermos em conta a data da sua descoberta (1802) e a data do seu primeiro protótipo (1959), existe um percurso de cerca de século e meio. Uma vez que este protótipo foi utilizado pela NASA não se pode considerar como tendo sido comercializado. Regra geral para o desenvolvimento de uma tecnologia prevê-se um período entre 15 a 30 anos antes do protótipo estar acabado. As PC só começaram a ser comercializadas no início dos anos noventa.

Razões económicas estão ligadas a este facto, mas existem outras tais como a lentidão com que se desenvolveram ideias para resolver os problemas associados à sobretensão das PC, assim como na compreensão da cinética que envolve os fenómenos que ocorrem a nível dos eléctrodos.



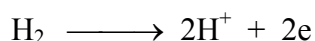
### 3- O FUNCIONAMENTO DE UMA PILHA DE COMBUTÍVEL

As pilhas de Combustíveis são dispositivos electroquímicos que produzem energia eléctrica (DC), a partir de reacções redox (de oxidação e redução), em que o oxigénio é o agente oxidante e o hidrogénio o agente redutor.

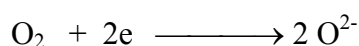
O princípio de funcionamento das PC baseia-se na conversão directa de energia química (acumulada nos reagentes) em energia eléctrica, através de um processo electroquímico.

O processo electroquímico processa-se basicamente em três etapas:

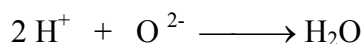
1. A reacção electroquímica ocorre quando o ânodo (eléctrodo negativo) de cada célula é exposto ao  $H_2$ . Junto ao ânodo ocorre a oxidação do  $H_2$  com formação de dois protões ( $2H^+$ ) que vão atravessar o electrólito, e dois electrões que se vão deslocar no circuito exterior.



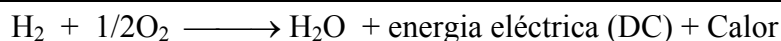
2. Junto ao cátodo (eléctrodo positivo) o oxigénio, que é absorvido do ar, sofre uma redução ao receber electrões por parte do eléctrodo vindos do circuito externo. Este movimento de cargas vai gerar a produção de corrente eléctrica.



3. A nível do electrólito existem iões positivos ( $H^+$ ) e negativos ( $O^{2-}$ ) provenientes das reacções que ocorrem a nível da interface dos eléctrodos. Estes iões ligam-se entre si, através de uma processo químico, para formar a água.



A reacção química global do processo é a seguinte:



A figura 3.1 representa o esquema simplificado dos processos que ocorrem no interior de uma célula de uma pilha de combustível.

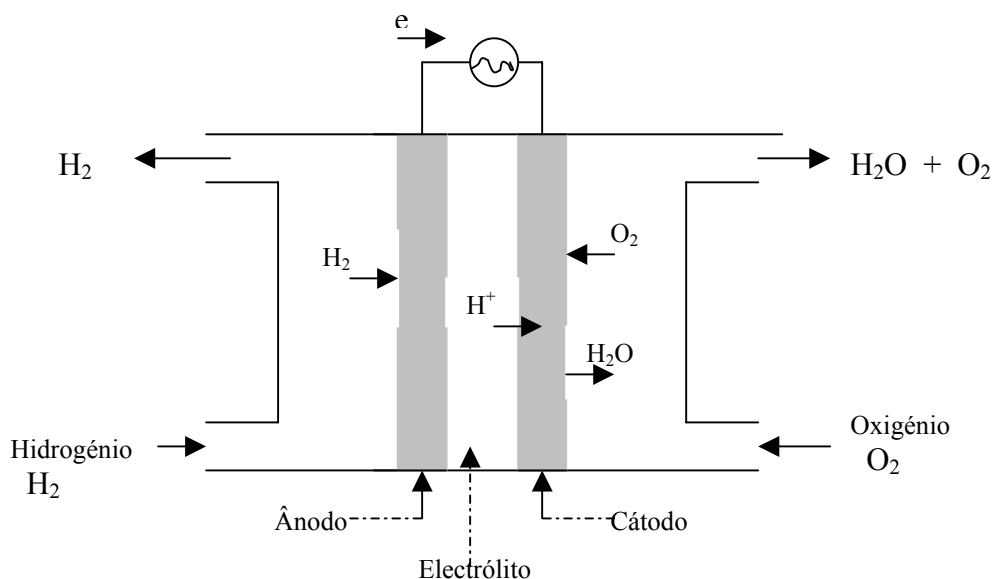


Figura 3.1: Processo electroquímico no interior das células

### 3.1- FUNCIONAMENTO EM SISTEMA INTEGRADO

O hidrogénio não se encontra no estado puro na natureza sendo necessário extraí-lo dos combustíveis ricos em hidrogénio numa unidade agregada à PC, designada por *Fuel Processor*. Este processo é normalmente designado, na literatura anglosaxónica, por *reforming*.

A maior parte dos combustíveis utilizados como o gás natural, metanol, biogás (proveniente da biomassa), etc, necessitam de um pré-tratamento antes de se obter o hidrogénio. O processo *reforming* é, normalmente, o primeiro passo através do qual se obtém um gás rico em hidrogénio mas, eventualmente, com altos teores em monóxido e dióxido de carbono. Numa segunda fase, designada por *water-shift reaction*, o monóxido de carbono reage com o vapor de água resultando a formação de hidrogénio e dióxido de carbono. Estes processos necessitam de elevadas temperaturas e a tendência geral é de integrá-los no sistema principal onde funciona a PC.

O termo *internal reforming* designa os casos em que este processo ocorre na região dos eléctrodos quase em simultâneo com as reacções electroquímicas da pilha.

Outra configuração é a chamada *indirect internal reforming*, em que o processo se dá na pilha mas separadamente dos eléctrodos.

Após o pré-tratamento do combustível e obtenção do hidrogénio é possível, através da PC, obter energia eléctrica na forma DC, água, vapor de água e energia térmica. Nesta fase não há libertação de gases poluentes. Finalmente recorre-se à electrónica de

potência de modo a obter energia eléctrica na forma AC através de um conversor DC/AC.

A figura 3.2 ilustra o sistema base de funcionamento de um pilha de combustível.

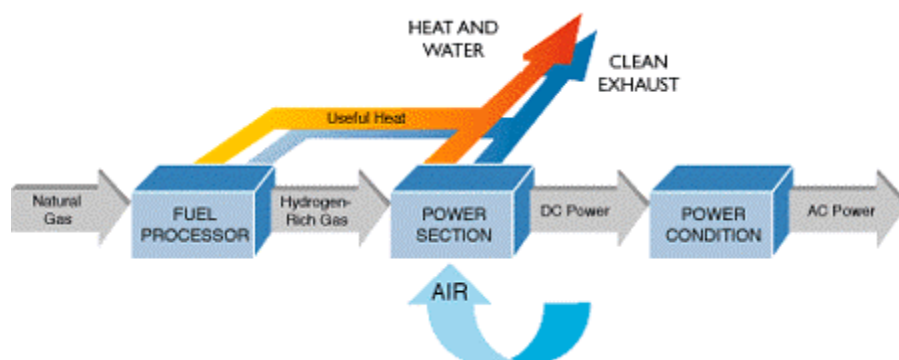


Figura 3.2- Sistema base de funcionamento de uma pilha de combustível

#### 4- OS DIFERENTES TIPOS DE PILHAS DE COMBUSTÍVEL

As pilhas de combustível alcalinas (AFC – Alkaline Fuel Cell ) foram as primeiras a serem desenvolvidas por Grove, e 150 anos após, continuam a ser as primeiras PC com maior potencial. A pesquisa nesta área tem vindo a desenvolver-se na última década, e vários tipos de pilhas de combustível têm vindo a serem propostos como alternativa, consoante as aplicações a que se destinam.

Neste momento destacam-se as seguintes pilhas de combustível:

- A. Pilha de Combustível Alcalina**
- B. Pilha de Combustível de Carbonatos Fundidos**
- C. Pilha de Combustível de Ácido Fosfórico**
- D. Pilha de Combustível de Óxidos Sólidos**
- E. Pilha de Combustível com Membrana Permutadora de protões**
- F. Pilha de Combustível com Alimentação Directa a Metanol**

Vamos então passar a analisar as características e os potenciais mercados das diferentes PC acima mencionadas.

## **4.1- Pilha de Combustível Alcalina** *(Alkaline Fuel Cell – AFC)*

### **a) Características das AFC**

Estas pilhas podem trabalhar a frio, funcionando a 1/4 da potência normal que corresponde a uma temperatura de trabalho de 80°C.

O funcionamento destas PC a baixas temperaturas minimiza os problemas ligados à corrosão dos elementos que constituem a pilha, o que se torna numa vantagem.

Estas pilhas são mais populares na Europa do que nos E.U.A. apesar de serem largamente utilizadas pela NASA nos programas espaciais.

Neste tipo de PC o electrólito utilizado é uma solução de hidróxido de potássio (KHO). Na composição dos eléctrodos entram quantidades elevadas de platina (Pt), afim de se obterem potências elevadas, mas este material torna as AFC economicamente dispendiosas.

Outro problema associado às AFC está ligado com o electrólito – KHO – que reage facilmente com o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) para formar carbonatos de sódio que para além de degradarem gradualmente o electrólito provoca a obstrução dos poros dos eléctrodos.

No caso de se usar como combustível o gás natural, este terá de ser em 1º lugar transformado por um processo que se designa em inglês por – *reforming process* – que ocorre a temperaturas superiores a 100°C de modo a obter-se um gás rico em hidrogénio. Neste processo de *reforming* forma-se o CO<sub>2</sub> havendo por conseguinte necessidade de o remover pelas razões acima indicadas. Um processo de o remover consiste na sua absorção usando o éter monometilpolietileno glicol.

O rendimento energético das AFC é da ordem dos 70%, possuem uma elevada densidade de potência para uma temperatura de trabalho entre 40°C – 90°C. Esta tecnologia requer que as reacções químicas ocorram em presença de gases com elevado grau de pureza.

Apesar de todos estes requisitos, os custos das AFC parecem ser marginalmente melhores do que os encontrados para as pilhas de combustível de ácido fosfórico, de acordo com as estimativas de Lindstrom.

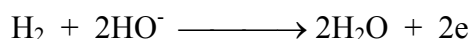
### **b) Reacções Electroquímicas que ocorrem no interior da AFC**

No ânodo, polo negativo da pilha, ocorrem as reacções de oxidação que se traduzem numa perda de electrões por parte das substâncias activas, e/ou num desgaste do eléctrodo no caso de se tratar de um ânodo de sacrifício.

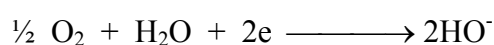
No cátodo, polo positivo da pilha, dão-se as reacções de redução que se traduzem num ganho de electrões por parte das substâncias activas e/ou num aumento do peso dos eléctrodos caso ocorram deposições de matéria – eléctrodos activos.

No caso das AFC as reacções que ocorrem na vizinhança dos eléctrodos são as seguintes:

**Ânodo:**



**Cátodo:**



### ***c) Potenciais Mercados***

Tal como já se fez referência este tipo de PC é utilizada pela NASA nos voos espaciais. Num futuro a longo prazo, prevê-se a sua aplicação em transportes terrestres (autocarros urbanos de transporte público) e aplicações de tracção eléctrica (locomotivas).

O investimento neste tipo de pilha a curto e a longo prazo não se revela promissor devido aos problemas associados a esta tecnologia.

## **4.2- Pilhas de Combustível de Carbonatos Fundidos (*Molten Carbonate Fuel Cell – MCFC*)**

### ***a) Características das MCFC***

Estas PC pelo facto de funcionarem a uma temperatura de 650°C têm a vantagem de requererem uma menor electrocatálise e por outro lado permite a utilização do gás natural directamente sem *pré-reforming*.

Os ânodos são de níquel e os cátodo porosos constituídos por um material à base de óxido de níquel e lítio.

Estas PC podem funcionar a partir do gás proveniente directamente do carvão gaseificado, tal como indica a figura 4.1.

A eficácia desta pilha ronda os 65% , o seu tempo de vida útil ronda as 40 000 horas. Outra particularidade desta pilha é a sua necessidade em CO<sub>2</sub> (existente no ar) para funcionar. Ela necessita igualmente de um dispositivo (bateria auxiliar) para a fusão dos carbonatos.



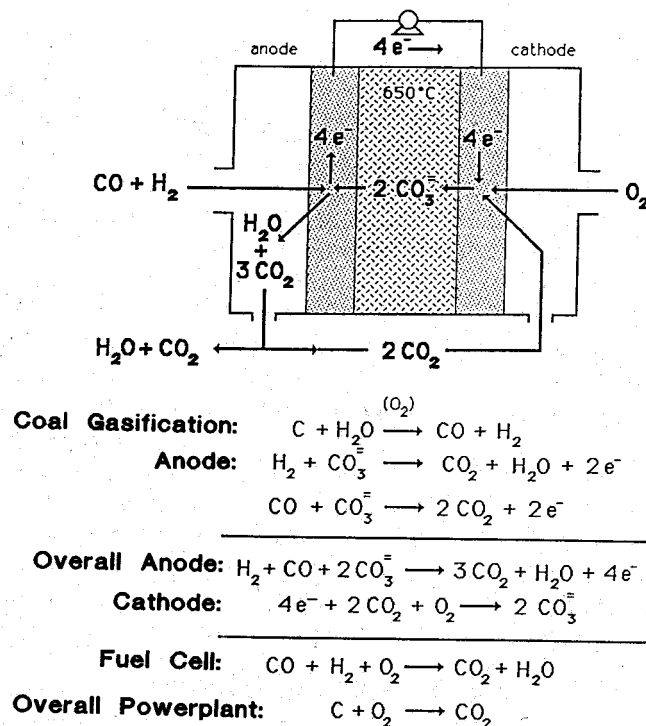


Figura 4.1: Esquema simplificado da Pilha de Combustível de Carbonato Fundido (Cópia tirada de Appleby and Foulkes)

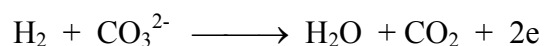
Este tipo de tecnologia, devido às altas temperaturas geradas, possibilita a integração de turbinas de gás/vapor (cogeração) nos sistemas MCFC elevando o rendimento global do sistema para 70-80% quando alimentados a gás natural.

A cogeração industrial de calor e a produção de energia eléctrica em larga escala parecem ser a chave do mercado para este tipo de pilha.

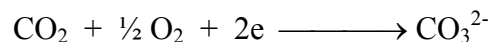
### b) Reacções electroquímicas em jogo

O oxigénio absorvido reage com o dióxido de carbono do ar para formar os iões carbonato ( $CO_3^{2-}$ ), estes por sua vez, migram através do electrólito para reagirem com o hidrogénio do ânodo produzindo água, dióxido de carbono e energia.

**Ânodo:**



**Cátodo:**



### *c) Problemas a resolver*

Os principais problemas a resolver nas MCFC estão relacionados com a rápida degradação dos eléctrodos pelo facto de a pilha funcionar a temperaturas elevadas e num meio muito corrosivo, assim como às perdas de electrólito por evaporação e pelo próprio processo de corrosão. Estes obstáculos poderão ser um factor limitativo no que respeita o tempo de vida útil destas PC.

Alguns dos parâmetros a melhorar nas MCFC são os seguintes:

- a dissolução do cátodo, se a pilha funcionar sob pressão;
- a gestão das perdas do electrólito por evaporação;
- a eficiência e a fiabilidade de selagem das MCFC;
- a corrosão não controlada dos componentes da célula a longo prazo ;
- a tolerância a contaminantes;
- a densidade energética da PC;
- técnicas de industrialização.

### *d) Potenciais mercados*

O funcionamento das MCFC requer altas temperaturas e pressões, o que tem retardado o avanço desta tecnologia.

As aplicações encontradas para as MCFC vão ao encontro dos sistemas de produção de energia eléctrica e cogeração. Um exemplo significativo foi a instalação desde 1996 na cidade de S<sup>ta</sup> Clara – Califórnia – de uma MCFC num centro de produção de energia eléctrica a funcionar com uma potência de 1,8 MW.

### 4.3- Pilha de Combustível de Ácido Fosfórico ( *Phosphoric Acid Cell – PAC* )

#### a) Características das PAC

A grande vantagem destas PC está ligada ao seu elevado grau de desenvolvimento. Esta pilha foi desenvolvida pela *General Electric Company*, a sua configuração é dada pela figura 4.2:

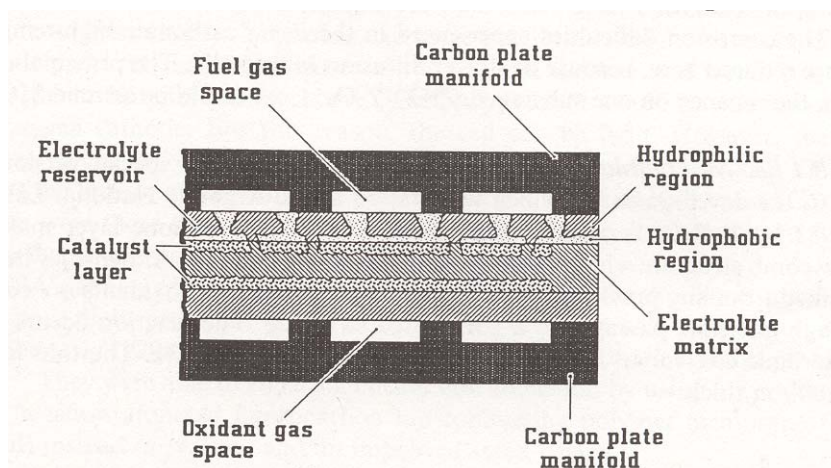


Figura 4.2: Esquema simplificado da Pilha de Combustível de Ácido Fosfórico  
(Cópia tirada de Bockris and Srinivasan)

Ela requer o uso de um electrocatalisador como a platina ou outro metal nobre e utiliza-se o ácido fosfórico como electrólito.

A pobre condutibilidade do electrólito, o baixo coeficiente de difusão do  $O_2$  leva à necessidade de se utilizarem temperaturas entre 190-220°C.

O rendimento da PAC eleva-se a 85% se usada em sistemas de cogeração devido ao aproveitamento térmico.

Estas PC quando alimentadas com gás natural requer que este seja transformado num gás rico em hidrogénio, posteriormente usado como combustível.

Outros combustíveis podem ser utilizados, tais como o metanol, etanol, biogás, implicando todavia cuidados adicionais, afim, de evitar a corrosão do ânodo pelo monóxido de carbono e os hidrogenossulfatos que podem estar presentes nestes combustíveis.

Em termos técnicos existem ainda parâmetros a afinar tais como:

- fiabilidade das PAC (tempo de vida útil, taxa de avarias, etc);
- manutenção (necessidades, custos a considerar, disponibilidade,...);
- prétratamento do combustível (optimização, ...)
- descoberta de novas aplicações e de enquadramentos economicamente viáveis.

Numa perspectiva a médio e longo prazo, os desenvolvimentos previstos para esta tecnologia específica enquadra-se na viabilidade económica, deste tipo de PC, através da redução de custos de produção e materiais nos diversos campos de aplicação.

### ***b) Principais mercados***

Actualmente as PAC são as únicas PC que se encontram na fase inicial de comercialização, no segmento de mercado de pequenas potências até 200kW, tendo como combustível o gás natural devido ao seu baixo custo ou como alternativa o gás propano. A tecnologia utilizada é a **CHP – Combined Heat and Power** – que permite através da temperatura desenvolvida, ~200°C, obter simultaneamente calor que poderá ser usado em aplicações domésticas (aquecimento de água e ambiente), quer industriais (vapor de processo, pré-aquecimento de caldeiras, etc).

As PAC estão a ser utilizadas em alguns sistemas de produção de energia distribuída de pequena e média dimensão até 11 MW com vista a servir hospitais, hotéis, escolas e terminais de aeroportos.

Algumas empresas dos E.U.A. lideram este sector como a **International Fuel Cells Corporation** e a **ONSI**. Na Europa aparece como líder a empresa italiana **Ansaldo**.

O custo de instalação ainda não é competitivo face às energias renováveis, no entanto, esta tecnologia começa a ser vendida por todo o mundo devido ao sistema de participações de entidades governamentais.

#### 4.4- Pilha de Combustível de Óxidos Sólidos (Solid Oxide Fuel Cell – SOFC)

##### a) Características Tecnológicas

O desenvolvimento das SOFC começou no início dos anos sessenta pela companhia americana *Westinghouse*.

A figura 4.4 representa uma pilha deste tipo, os seus componentes são à base de materiais cerâmicos.

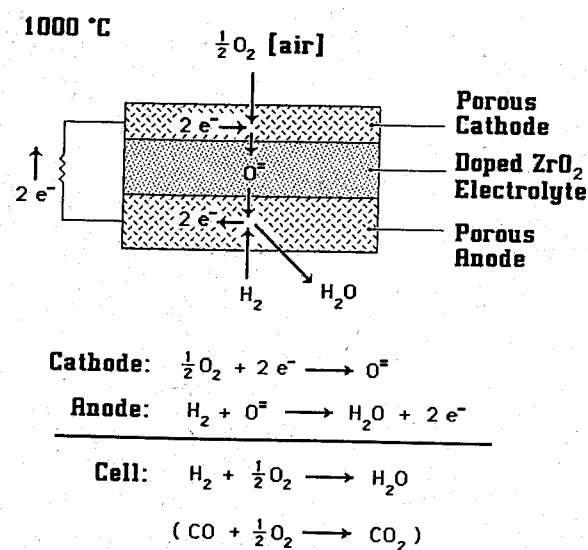


Figura 4.4: Pilha de Combustível de óxidos sólidos  
(Cópia de Appleby and Foulkes)

O cátodo poroso é feito de  $\text{LaMnO}_3$ , e o ânodo de  $\text{Ni/ZrO}_2$ . O electrólito  $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$  encontra-se no estado sólido e o seu material é conhecido pela sua grande capacidade de transportar os iões  $\text{O}^{2-}$  entre os eléctrodos. Os gases  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$  atingem as interfaces através dos poros dos eléctrodos.

Estas pilhas trabalham a temperaturas elevadas da ordem dos  $1000^\circ\text{C}$  podendo atingir temperaturas superiores a  $1500^\circ\text{C}$ . As elevadas temperaturas em jogo permitem a associação de uma turbina a vapor o que faz com que os rendimentos subam de 50% para 70%.

Os problemas de corrosão nas SOFC é reduzido pelo facto de a difusão ser muito lenta num sólido.

Estas PC podem ser alimentadas com diversos tipos de combustível como o gás natural, carvão gaseificado, metanol, diesel, nafta e jet fuel.

As elevadas temperaturas permitem o uso do gás natural sem que haja necessidade de uma unidade de transformação, este é convertido internamente.

O principal inconveniente está ligado à substância que constitui o electrólito ( $ZrO_2 - Y_2O_3$ ) extremamente cara, os custos rondam \$1000/kW.

### ***b) Potenciais mercados***

Dadas as elevadas temperaturas de funcionamento, este tipo de PC será principalmente utilizada em aplicações de produção descentralizada de energia eléctrica. Há quem admita a sua aplicação na indústria automóvel, porém, há que ter em conta a evolução dos materiais de modo garantir a segurança das aplicações em automóveis.

Actualmente existem diversos protótipos laboratoriais e pequenas unidades de ensaio das SOFC de 3kW. Encontra-se em fase de ensaio um protótipo de uma central de 20kW da Companhia ***Westinghouse***.

## 4.5- Pilha de Combustível com Membrana Permutadora de Protões (Proton Exchange Membrane Fuel Cell – PEMFC)

### a) Características das PEMFC

As PEMFC também designadas por “ Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell – SPEFC), são bastante promissoras no sector dos transportes.

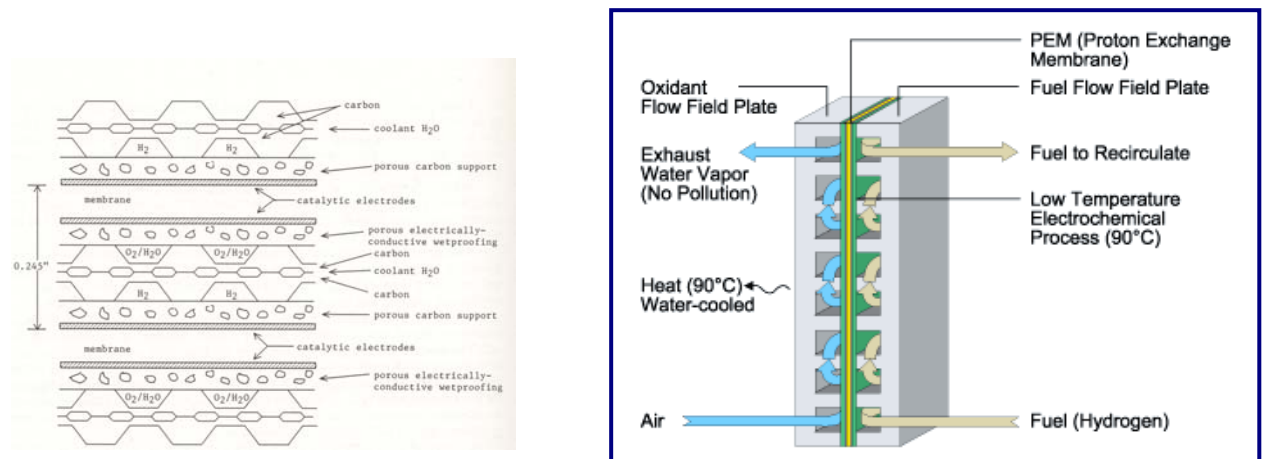


Figura 4.5: Esquema da estrutura de uma PEMFC  
(Cópia de Appleby and Yeager)

O uso de membranas feitas de polímeros permite a permuta de prótons (H<sup>+</sup>) entre a região anódica e a região catódica da célula.

O combustível base é o hidrogénio, que pode ser obtido pelo processo reforming a partir de combustíveis ricos em hidrocarbonetos como o gás natural e o metanol. Por sua vez, o oxigénio pode ser obtido directamente do ar. Os únicos produtos que se obtêm são a água e energia, por isso as PEMFC podem ser leves.

O electrólito é um ácido o que torna necessário o uso de platina como catalisador. Estas PC funcionam a baixas temperaturas entre 60-90°C e os rendimentos eléctricos são da ordem dos 40-50%.

No que respeita as membranas, a 1ª geração de polímeros (tipo hidrocarbonetos) usada no seu fabrico degradava-se facilmente por oxidação. Passou-se então a usar polímeros do tipo poliestireno. Estes aumentaram significativamente o tempo de vida da pilha, mas a temperatura de funcionamento não deveria ultrapassar os 80°C.

A grande inovação surgiu com o desenvolvimento do Naftion 117 realizado pelo grupo Dupont & Nemours. O Naftion 117, permitiu que as PEMFC pudessem funcionar a temperaturas da ordem dos 100°C.

Dados experimentais de 1990 apresentam os seguintes valores para as PEMFC com membranas de Naftion 117: 0,75V de tensão para uma densidade de corrente de 0,6A/cm<sup>2</sup> em presença de cargas de platina (3mg Pt/cm<sup>2</sup>).

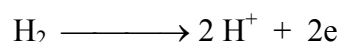
Estas pilhas têm um tempo de vida longo devido à sua tolerância ao dióxido de carbono.

O uso de várias estratégias para reduzir a contaminação do ânodo pelo monóxido de carbono, torna estas PC possíveis candidatas à utilização directa do metanol como combustível.

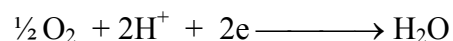
Os resultados obtidos são prometedores, mas resta trabalho a desenvolver no que respeita à eficiência das pilhas.

### ***b) Reacções electroquímicas em jogo***

**Ânodo:**



**Cátodo:**



### ***c) Vantagens das membranas poliméricas permutadoras de iões***

As principais vantagens no uso de membranas nas PC são as seguintes:

- diminuição significativa dos problemas de corrosão;
- operam a baixas temperaturas;
- tolerância ao dióxido de carbono;
- funcionamento possível quer com H<sub>2</sub> quer com outros combustíveis após prétratamento;
- densidade eléctrica elevada;
- possibilidade de construir pilhas leves;
- simplicidade de produção das pilhas



#### ***d) Potenciais mercados***

A NASA escolheu este tipo de pilha para a missão Apollo como alternativa à pilha de combustível alcalina.

Estas PC têm tido uma grande evolução tecnológica, o facto de apresentarem um elevado rendimento energético assim como uma elevada densidade energética ( $>1\text{W}/\text{cm}^2$ ), torna-as interessantes em aplicações no sector automóvel.

### **4.6- Pilha de Combustível com Alimentação Directa a Metanol (*Direct Methanol Fuel Cells - DMFC*)**

#### ***a) Características Tecnológicas***

Este tipo de tecnologia permite a utilização do metanol sem que haja o prétratamento do combustível.

A tecnologia DMFC permite a introdução directa do metanol à superfície dos eléctrodos resultando a formação de dióxido de carbono, água e produção de energia eléctrica.

As DMFC, podem operar quer com electrólitos ácidos quer com electrólitos alcalinos.

O problema da acumulação de carbonatos leva a optar-se pelos meios ácidos.

O estado actual desta tecnologia reduz-se a alguns protótipos à escala laboratorial com células unitárias, contudo os resultados obtidos são encorajadores.

Uma das etapas a atingir reside na compreensão dos fenómenos químicos que se processam no interior da pilha. A próxima etapa reside na escolha de catalisadores apropriados à especificidade de cada solução de forma a otimizar o processo, quer em eficácia, quer em rendimento.

De notar que o mecanismo inerente à reacção de oxidação electroquímica do metanol é na hora actual parcialmente conhecido, a sua compreensão torna-se vital para a optimização desta tecnologia.

#### ***b) Potenciais Mercados***

Este tipo de PC poderá ter grandes aplicações nos transportes (quer pesados, quer ligeiros), bem como em aplicações de produção distribuída de energia eléctrica.

## 5 - Uso de Electrocatalisadores nas Pilhas de Combustível

A diferença entre uma PC ideal considerada por OSTWALD em 1890 a trabalhar a 85-92% de eficácia e as actuais PC que trabalham a uma eficácia de 55 – 65% depende muito do grau de electrocatálise envolvido no processo.

A platina é bastante utilizada em electroquímica como agente catalisador em determinadas reacções. Todavia, há uma necessidade de moderar o seu uso e eventualmente procurar-se novos catalisadores para a substituir uma vez que a produção massiça de PC deverá esgotar as reservas deste metal e elevar o seu preço.

Pode-se utilizar o ouro como electrocatalisador, em meio ácido, este favorece a redução do oxigénio, mas do ponto de vista cinético é uma reacção lenta. Em meio alcalino, o processo envolve um passo adicional de adsorção do electrólito e formação de uma ligação fraca com o metal (M) do tipo M-HO, o que torna o ouro num bom catalisador.

Outros materiais estão a ser testados como o tungsténio bronzado ( $\text{Na}_x\text{WO}_3$ ), que é um bom catalisador para a redução do oxigénio em meio ácido. No entanto, descobriu-se que a sua aparente actividade é devido à presença de traços de platina introduzidas durante a sua síntese. A actividade da platina depositada sobre o tungsténio bronzador revela ser cerca de mil vezes superior à verificada quando se utiliza Pt massiça.

## 6- Corrosão dos Suportes das Pilhas de Combustível

As pilhas de combustível envolvem sistemas em que a “base” do material dos eléctrodos cataliticamente activo é normalmente constituído por carbono nas suas diferentes formas, com a platina a actuar como “site” catódico.

O carbono pode eventualmente deteriorar-se, e, em presença de uma corrosão contínua, a área dos “sites” diminui, em consequência, a actividade da pilha entra em declínio. Assim sendo, as reacções de corrosão estão sujeitas a diferentes variáveis, tal como a pressão de vapor da água em equilíbrio com o ácido. No entanto, a variável chave deste processo de corrosão dos suportes à base de carbono, está ligada ao tipo de carbono usado para o fabrico dos eléctrodos.

Um dos tratamentos possíveis para diminuir este tipo de corrosão consiste no aquecimento preliminar, em vapor, do eléctrodo. Este tratamento tem como finalidade a remoção da parte mais corrosiva do carbono, o que conduz também ao aumento da superfície disponível.

## 7- Perda de actividade com o tempo

O uso em contínuo das PC durante meses e anos, conduz a uma gradual perda de actividade por parte das pilhas. Em grande parte, este facto está ligado à diminuição da superfície disponível da platina que funciona como catalisador. Em presença de ácido fosfórico, verifica-se uma perda de actividade por parte da platina ( $12\text{mg}/\text{cm}^2$ ) da ordem dos 40% a 85%, quando a tensão é de 0.5V. A actividade da pilha pode ser restaurada por reciclagem electroquímica do eléctrodo através de uma voltametria realizada com um varrimento de 100V/s.

Este tipo de reactivação proposta por *Srinivasan e O'Grady*, parece ser uma promessa de futuro.

No entanto, parte da perda de actividade do eléctrodo é devida à adsorção de impurezas, como a formação de cristais agregados que se ligam ao metal(Pt) diminuindo assim a superfície activa disponível.

Verificou-se que a formação de amalgamas, do tipo Pt com Ru, proporciona um aumento da estabilidade do eléctrodo por endurecer os grãos, reduzindo a corrente anódica, responsável pela corrosão do material, para além de funcionar como catalisador no sentido de favorecer a redução do oxigénio.

## 8- Importância dos Poros dos Eléctrodos

Em presença de uma solução aquosa em equilíbrio com o ar e à temperatura ambiente, a densidade de corrente limite ( $i_L$ ) necessária à redução do oxigénio, é da ordem dos  $10^{-4} \text{ A}/\text{cm}^2$ , quando se utilizam eléctrodos planos.

Numa PC que contenha um electrólito aquoso e cujo potencial de trabalho se situe na região dos 0.7V, quando as células que a constituem operam a cerca de 100°C, o limite da densidade de potência poderá ser da ordem dos  $0.1\text{mW}/\text{cm}^2$ .

Recorrendo à electrocatálise pode-se aumentar o potencial e a eficácia da PC, mas o desejado aumento em densidade de potência de  $0.1\text{mW}/\text{cm}^2$  para  $1\text{W}/\text{cm}^2$  não pode ocorrer sem o inevitável aumento da densidade de corrente limite.

*Westphal* em 1880, foi o primeiro a sugerir a utilização de poros nos eléctrodos de modo a proporcionar um aumento da área efectiva do eléctrodo por unidade geométrica externa.

O uso de uma matriz porosa deve, na realidade, aumentar a corrente e em consequência a densidade de potência.

Uma consideração detalhada da forma dos poros dos eléctrodos, revela uma natureza fundamentalmente comprometedora, eles são longos e resistentes, promovem uma queda óhmica (IR) significativa.

Porém, ter simplesmente em conta a área interna do eléctrodo não explica o aumento da densidade de potência trazida pela presença dos poros.

*Carl Wagner*, no início dos anos sessenta, explicou que em cada poro deverá existir um "site" favorável para que o electrólito ou o gás se instale. Isto ocorre precisamente no interior de cada capilaridade. Na parte interior, onde se infiltram os primeiros

microns de solução, há uma região na qual o menisco de líquido varia com o diâmetro molecular da água e da capilaridade do “tubo”. Na região trifásica, o gás impregnado no líquido encontrará regiões com dimensões apropriadas à espessura da camada de difusão( $\delta$ ) obtendo-se o valor da densidade de corrente limite ( $i_L$ ) a partir da equação:

$$i_L = + \frac{DnFCi}{\delta}$$

D: cte de difusão

n: nº de electrões em jogo

F: cte de Faraday (96 500C)

Ci: concentração inicial

$\delta$ : espessura da camada de difusão

Assim, em presença de um eléctrodo plano, consegue-se ter uma espessura da camada de difusão da ordem dos  $10^{-2}$ cm, porém, num poro esta espessura é muito mais pequena ela é de cerca de  $\delta \approx 10^{-7}$ cm a  $10^{-4}$  cm. Assim sendo, na região trifásica, a corrente limite local deverá ser, em média, cerca de 1000 a 10 000 vezes superior à verificada num eléctrodo plano, em consequência desta subida, há um aumento da potência por unidade geométrica de área externa o que tornam as PC viáveis. A ausência de poros nos eléctrodos poriam em risco a não viabilidade das pilhas de combustível.

## 9- Eficiência das PC na Conversão de Energia

A eficiência máxima que é possível obter para uma PC ideal é dada pela equação:

$$\epsilon_{\max} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{nFV_{eq}}{\Delta H}$$

$\epsilon$ : Eficiência

$\Delta G$ : Energia livre de Gibbs

$\Delta H$ : Entalpia

n: nº de electrões em jogo

F: c<sup>te</sup> de Faraday (96 500C)

$V_{eq}$ : potencial (tensão) equivalente da célula

Na realidade, a eficiência na conversão de energia electroquímica é dada pela expressão:

$$\epsilon_{\text{real}} = \frac{-nF(V_{\text{rev}} - \sum |\eta|)}{\Delta H}$$

$\eta$ : sobretensão ( $\eta = E - E_{\text{eq}}$ )

$V_{\text{rev}}$ : potencial termodinâmico reversível da célula

A eficiência real depende do somatório das sobretensões dos eléctrodos e da solução. Na prática este termo é denominado por sobretensão do cátodo na redução do oxigénio.

Quando  $|\eta|$  aumenta numericamente com o aumento da densidade de corrente passa a haver uma queda de potencial da PC, o que significa que a eficiência diminui com o aumento da densidade de corrente.

Comparando a gama de valores de eficiência de uma PC com a eficiência de uma máquina convencional, a relação mostra que a conversão numa PC é sempre mais eficaz (cerca de um factor 2) comparada com todas as alternativas existentes actualmente.

$$\frac{\text{Eficiência de conversão de uma PC}}{\text{Eficiência de conversão de uma máquina convencional}} \approx 2$$

Para pequenas conversões (10-100kW) a vantagem de uma PC ronda os 2, se for utilizado hidrogénio puro como combustível a vantagem para pequenos engenhos pode ir até aos 3.

## 10- Conclusão

O aumento crescente do consumo de energia, as limitações dos combustíveis fósseis, a crise do petróleo, os problemas ambientais relacionados com a poluição causada pelo uso das fontes energéticas convencionais, levaram à procura de novos recursos energéticos de preferência renováveis e não poluentes.

As pilhas de combustível inserem-se neste contexto e o seu desenvolvimento foi significativo na última década.

O grande interesse das pilhas de combustível reside: na sua eficiência em converter energia química em eléctrica em ser cerca de duas vezes superior ao de uma máquina convencional na conversão de energia calorífica em mecânica; na possibilidade de funcionarem em cogeração; serem silenciosas; reduzirem consideravelmente a contaminação do ar urbano; reduzirem as importações de petróleo dos países produtores reduzindo assim o défice comercial e criar empregos.

O Departamento de Energia (DOE) dos EUA prevê que se somente 10% dos automóveis do país fossem movidos a PC, os contaminantes do ar seriam reduzidos em cerca de 1 milhão de toneladas por ano e que 60 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub> (um dos gases responsáveis pelo efeito de estufa) seriam completamente eliminados.

O DOE prevê para o mesmo número de veículos a funcionarem com PC, uma redução na importação de petróleo, nos EUA, de cerca de 800 000 barris diários cerca de 13% do total das importações.

Em função dos novos mercados que se abrem ao uso das PC, um estudo estatístico realizado nos EUA, estimou até ao ano 2007 que o pedido global em PC seria da ordem dos \$9 biliões de dólares ou mais.

## BIBLIOGRAFIA

- 1- Industrial Electrochemistry; Pletcher and Wash; Second ed. 1990; Blackie Academic & Professional; Chap. 11
- 2- Surfaces Electrochemistry; Bockris and Khans; 1993; Plenum Press-New York; Chap. 9
- 3- Handbook of Batteries; David Linden; Second ed.; Chap. 1

## SITES DA INTERNET

“Fuel Cells 2000” - <http://www.fuelcells.org>

“Electro-Chem-Technic” - <http://i-way.co.uk>

“DOD Fuel Cell Demonstration Program” - <http://www.dodfuelcell.com>

“National Fuel Cells Research Center” - <http://www.nfcrc.uic.edu>

“Ballard” - <http://www.ballard.com>

“Ansaldo” - <http://www.ansaldo.it>

“Programa Energia” - <http://www.cordis.lu>

“Fuel Cell Information Sources”  
<http://www.wam.umd.edu/~sperry/webship/sources1.htm>