

DESEMPENHO DE ELETRÓLITOS HÍBRIDOS NAFION-SiO₂, EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ETANOL DIRETO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E FLUXO DO COMBUSTÍVEL

M. A. Dresch¹, R. A. Isidoro¹, M. Linardi¹, F. C. Fonseca¹, E. I. Santiago¹.

¹ Centro de Células a Combustível e Hidrogênio – CCCH,
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN-SP, Brasil. madresch@ipen.br

RESUMO: O uso de membranas híbridas como eletrólitos em células a combustível de etanol direto (DEFC) tem despertado interesse uma vez que estes eletrólitos possibilitam a operação da célula em alta temperatura, além de serem eletrólitos mais eficientes no controle do cruzamento de etanol combustível (crossover), minimizando o potencial misto catódico, melhorando assim o desempenho destes dispositivos. Neste trabalho, eletrólitos poliméricos baseados em membranas híbridas Nafion-SiO₂ apresentam-se como alternativa para o uso em DEFC operantes em elevadas temperaturas (130°C). A síntese dos híbridos Nafion-SiO₂ ocorreu com a formação da componente inorgânica (SiO₂) por reações sol-gel, diretamente nos clusters hidrofílicos da matriz polimérica de Nafion. Os parâmetros de síntese dos híbridos foram avaliados e os híbridos Nafion-SiO₂ resultantes foram testados como eletrólitos protótipos de células de etanol direto nas temperaturas de operação de 80°C a 130°C em função do fluxo de entrada de etanol.

Palavras-chave: Eletrólito Polimérico, Células a Combustível, Membranas Híbridas, DEFC.

INTRODUÇÃO

As células a combustível de membrana de troca protônica (PEMFC) vêm atraindo grande interesse como dispositivos conversores de energia por apresentarem versatilidade quando ao seu uso, por não depender diretamente de fontes fósseis e emitirem baixa concentração de poluentes[1]. As PEMFC são dispositivos eletroquímicos que convertem energia química em energia elétrica e térmica, sendo compostas por dois eletrodos (ânodo e cátodo) separados por um eletrólito polimérico. Seu funcionamento é baseado na oxidação de um combustível no ânodo e a redução de um oxidante no cátodo. No ânodo são gerados prótons e elétrons, os elétrons são transportados por um circuito externo resultando numa corrente elétrica, os prótons são transportados através do eletrólito até o cátodo, onde ocorre a redução do oxigênio, formando água.

O principal combustível utilizado em células PEMFC é o Hidrogênio (H₂), entretanto problemas relacionados à segurança de transporte e armazenamento, bem como a pureza exigida para o uso em células PEMFC tornam o custo deste vetor energético impróprio para a inserção comercial em grande escala. Nesse sentido, o etanol é considerado um combustível promissor em células DEFC (do inglês *Direct Ethanol Fuel Cell*) devido à: *i*) baixa toxicidade; *ii*) renovabilidade; *iii*) elevada densidade de potência teórica e; *iv*) ser amigável ao meio ambiente. As células DEFC possuem tecnologia semelhante às células PEM, porém apresentam como principal diferencial a utilização direta do álcool como combustível. No entanto, em sistemas reais, o baixo desempenho energético resultante da incompleta oxidação dos alcoóis no ânodo, bem como a contaminação catódica por alcoóis que permeiam através da membrana inviabilizam, ainda, a aplicação comercial destes dispositivos.

O eletrólito utilizado em células PEMFC e DEFC é o Nafion, que se destaca por oferecer alta estabilidade e condutividade protônica quando hidratadas[2]. Entretanto, as membranas Nafion apresentam restrições quanto à temperatura de operação, limitada em 85°C. O aumento da temperatura de operação das células DEFC é desejado, uma vez que os processos são termoativados, o que permite uma aceleração das reações, particularmente as cinéticas mais lentas e, por conseqüência, diminui os sobrepotenciais de ativação, além de um melhor gerenciamento de água e descontaminação catódica[3]. Nesse sentido, para o uso de células DEFC em elevadas temperaturas de operação, membranas híbridas baseadas em Nafion e óxidos higroscópicos são considerados eletrólitos promissores. O uso de tais eletrólitos permite o aumento da temperatura de operação, uma vez que a fase inorgânica garante a umidificação necessária para manter a condutividade protônica do Nafion em elevadas temperaturas. Além disso, as partículas inorgânicas inseridas no interior da matriz polimérica (Nafion) podem atuar como uma barreira física ao cruzamento de etanol, diminuindo a contaminação catódica e melhorando o desempenho destes dispositivos[4].

Neste trabalho, membranas híbridas Nafion-SiO₂ foram produzidas pela incorporação *in-situ* da fase inorgânica em membranas comerciais de Nafion por reações sol-gel. Esta técnica se destaca por possibilitar a síntese dos óxidos com distribuição homogênea pela membrana com a formação das nanopartículas de SiO₂ preferencialmente localizadas nos “clusters” hidrofílicos do Nafion, propiciando uma máxima interação entre a matriz polimérica e a fase inorgânica. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho consiste do estudo de diferentes parâmetros de síntese de membranas híbridas Nafion-SiO₂ e a avaliação do efeito do fluxo de etanol e temperatura de operação em DEFCs que utilizam tais membranas como eletrólito.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os híbridos Nafion-SiO₂ foram sintetizados usando membranas comerciais Nafion 115 (na forma ácida, 127µm de espessura) como matriz polimérica. As membranas foram previamente secas a 105°C/24h sob vácuo para obtenção de sua massa seca. Posteriormente, as membranas foram acondicionadas em solvente alcoólico por 30 minutos e, posteriormente, adicionado o precursor de silício (Tetraetil Ortosilicato, TEOS, Aldrich). A mistura TEOS-Solvente-Membrana foi mantida por 30 minutos em frasco hermeticamente fechado. A seguir, foi promovida a reação de hidrólise do TEOS via catálise ácida. Os híbridos sintetizados foram secos à 95°C/24h para condensação da fase inorgânica. Após a incorporação de SiO₂, os híbridos foram tratados em solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄ – 0,5mol.L⁻¹) a 80°C/1h, seguido de sucessivos banhos em água ultrapura nas mesmas condições para a eliminação de partículas superficiais e fases hidróxidas não estáveis passíveis de lixiviação. Nas reações sol-gel foram avaliados 3 (três) alcoóis distintos como solventes: etanol, metanol e iso-propanol. A concentração do precursor de silício TEOS foi variada entre 0,7mol.L⁻¹ e 2,0mol.L⁻¹ para cada solvente, e como catalisador da reação de hidrólise foi utilizado solução de ácido nítrico (HNO₃ – 0,5mol.L⁻¹). O tempo e a temperatura de ambiente sol-gel foram fixados em 30 minutos a 50°C, o tempo e temperatura de condensação e de estabilização dos óxidos-hidróxidos foram de 24 horas a 95°C para todos os solventes e concentrações de TEOS estudadas. Os híbridos foram caracterizados por análises gravimétricas para se determinar o percentual, em massa, de sílica incorporada à membrana, bem como a capacidade de absorção de água e álcool dos híbridos.

Finalmente, as membranas foram avaliadas como eletrólitos em células DEFC em diferentes temperaturas de operação e fluxo de etanol. Para os testes de polarização em DEFC foram utilizados ânodos a base de PtSn/C (BASF) e cátodos a base de Pt/C (BASF) com carga de 1 mgPt.cm⁻² em ambos eletrodos. Os conjuntos eletrodos-membrana (MEA) foram formados utilizando eletrólitos Nafion e híbridos Nafion-SiO₂ dispostos entre os eletrodos com área geométrica de 5,0 cm², por prensagem a quente a 125 °C/5min. Medidas de polarização dos MEAs foram obtidas galvanostaticamente em células unitárias, nas temperaturas de 80 e 130°C com pressão de O₂ de 3 atm. As células unitárias foram alimentadas no ânodo com solução de etanol (2mol.L⁻¹ – Merck) em diversos fluxos (2 – 10mL.min⁻¹) e oxigênio no cátodo. Previamente às curvas de polarização com etanol, os MEAs foram ativados por meio de curvas de polarização utilizando H₂/O₂ como gases reagentes à 80°C com condições otimizadas de umidificação dos gases e pressão de H₂ e O₂ de 3 atm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A apresenta (falta um termo!!!!) o grau de incorporação de SiO₂ e percentual de absorção de água para o Nafion e híbridos Nafion-SiO₂ em função do solvente e concentração de TEOS utilizada na síntese. Os valores de incorporação de sílica obtidos mostram um aumento da concentração de sílica em função da concentração do TEOS, sendo os híbridos sintetizados em iso-propanol os que apresentam os maiores percentuais de incorporação de SiO₂.

Os percentuais de absorção de água para os híbridos Nafion-SiO₂ são maiores que os obtidos para o Nafion e seguem uma tendência de aumento em função do percentual de sílica inserida na matriz do Nafion, independente do solvente utilizado na síntese. Este resultado demonstra que a sílica inserida na matriz do Nafion atua na absorção de água pela membrana.

Tabela 1: Percentual de SiO₂ incorporada em membranas Nafion 115 em função do solvente e concentração do precursor (TEOS) e valores de absorção de água.

Membranas	Concentração de TEOS (mol.L ⁻¹)	Incorporação de SiO ₂ (%)	Absorção de Água (%)
Nafion 115	—	—	30
Híbridas em Metanol	0,7 2,0	4 12	37 38
Híbridas em Etanol	0,7 2,0	3 12	43 44
Híbridas em Iso-Propanol	0,7 2,0	6,5 13	38 40

A Figura 1 apresenta o desempenho de polarização e potência para células DEFC que utilizam como eletrólito Nafion e híbrido Nafion-SiO₂ sintetizado em meio de Metanol com concentração de TEOS de 2,0mol.L⁻¹ em função da temperatura de operação e fluxo de etanol combustível.

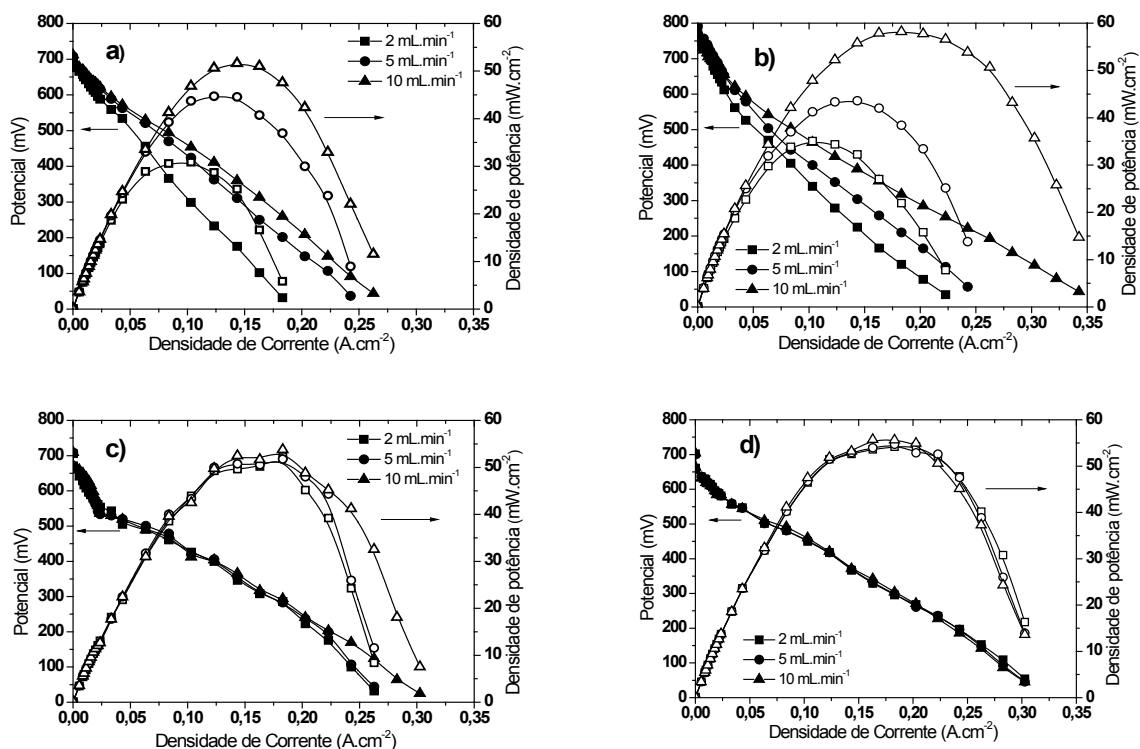


Figura 1: Curvas de polarização e potência em função do fluxo de combustível para células DEFC com eletrólitos Nafion a 80°C e 130°C (a, b) e o híbrido Nafion-SiO₂ sintetizado em meio de Metanol com concentração de TEOS de 2,0mol.L⁻¹ a 80°C e 130°C (c, d) em função do fluxo de etanol.

Pode-se observar que o MEA que utiliza Nafion como eletrólito apresenta um aumento de desempenho em função do fluxo de entrada do combustível para ambas as temperaturas de operação, obtendo a potência máxima de ~50mW.cm⁻² para a medida realizada com fluxo de etanol de 10mL.min⁻¹ a 80°C e 58mW.cm⁻² para a medida realizada com fluxo de etanol de 10mL.min⁻¹ a 130°C. Diferente do comportamento da célula que utiliza Nafion como eletrólito, o desempenho de polarização para o híbrido Nafion-SiO₂ independe do fluxo de entrada de etanol, obtendo assim ~55mW.cm⁻² de potencia máxima para todas as medidas realizadas tanto à 80°C quanto à 130°C, indicando que a sílica inserida na matriz polimérica do Nafion auxilia na condução protônica no híbrido em elevadas temperaturas, além de atuar na diminuição do crossover em ambas temperaturas de operação, uma vez que o desempenho de polarização independe do fluxo de alimentação da célula.

CONCLUSÕES

O uso de eletrólitos híbridos Nafion-SiO₂ em células DEFC é bastante promissor uma vez que tais eletrólitos atuam minimizando o crossover e, consequentemente, diminuem a contaminação catódica destes dispositivos, além de permitir o aumento da temperatura de operação da célula sem o comprometimento da condutividade protônica, auxiliando a atividade de ambos catalisadores, aumentando o desempenho energético e melhorando o gerenciamento de água e calor destes dispositivos.

AGRADECIMENTOS: OS AUTORES AGRADECEM AO IPEN, A CAPES E A FINEP.

REFERÊNCIAS

- [1] LINARDI, M; Introdução à Ciência e Tecnologia de Células a Combustível, Artliber, São Paulo, 2010.
- [2] MAURITZ, K.A.; MOORE, R.B., “State of understanding of Nafion”, *Chem. Rev.*, v. 104, p. 4535-4585, 2004.
- [3] WATANABE, M.; HAGIHARA, H.; UCHIDA, H., “Preparation of highly dispersed SiO₂ and Pt particles in Nafion 112 for self-humidifying electrolyte membranes in fuel cells”, *Electrochimica Acta*, v. 51, p. 3979-3985, 2006.
- [4] JAMES, D. D., PICKUP, P.G., “Effects of crossover on product yields measured for direct ethanol fuel cells” *Electrochimica Acta*, v. 55, p. 3824-3829, 2010.