



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação  
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS DE  
CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO PEM UTILIZANDO GEOMETRIA  
DOS CANAIS DE DISTRIBUIÇÃO DOS GASES DIFERENTES NO ELETRODO  
CATÓDICO.**

**Mestranda: Luciana de Souza Freire**

**Orientador: Prof. Dr. Raimundo Ribeiro Passos**

2013  
Manaus-AM



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação  
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO PEM UTILIZANDO GEOMETRIA DOS CANAIS DE DISTRIBUIÇÃO DOS GASES DIFERENTES NO ELETRODO CATÓDICO.**

**Orientanda: LUCIANA DE SOUZA FREIRE**

**Bolsista FAPPEAM**

**Ingresso no Curso: Agosto 2010.**

**Orientador: Prof. Dr. Raimundo Ribeiros Passos**

**Área de concentração: Físico-Química**

2013  
Manaus-AM

## Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

F866e Freire, Luciana de Souza  
Estudo da influência dos parâmetros operacionais de células a combustível do tipo PEM utilizando geometria dos canais de distribuição dos gases diferentes no eletrodo catódico. / Luciana de Souza Freire. 2013  
73 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Raimundo Ribeiro Passos  
Dissertação (Química) - Universidade Federal do Amazonas.

1. célula a combustível. 2. PEMFC. 3. camada difusora. 4. canais catódicos. I. Passos, Raimundo Ribeiro II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

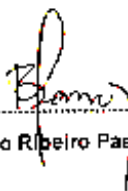
LUCIANA DE SOUZA FREIRE

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO PEM UTILIZANDO GEOMETRIA DOS CANAIS DE DISTRIBUIÇÃO DOS GASES DIFERENTES NO ELETRODO CATÓDICO.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, área de Físico-Química.

Aprovada em: 02 de agosto de 2013.

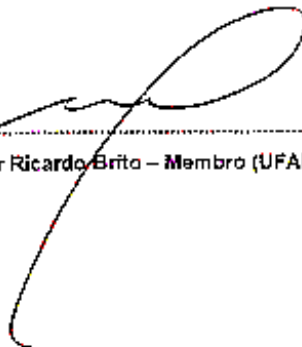
**BANCA EXAMINADORA:**



Prof. Dr. Raimundo Ribeiro Passos – Presidente (UFAM)



Prof. Dr. Leandro Aparecido Pocrifka – Membro (UFAM)



Prof. Dr. Walter Ricardo Brito – Membro (UFAM)

Para aquelas que sempre me apoiaram, minha mãe e minha avó  
e aos meus sobrinhos Isaque e Samuel que são a  
fonte da minha motivação.

“Eu não vim ate aqui pra desistir agora  
... Se depender de mim eu vou até o fim”  
*(Engenheiros do Hawaii)*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus pela força, garra e coragem a mim concedidas para vencer essa etapa.

A minha mãe, Lucimar Freire, que nunca colocou objeção alguma aos meus anseios pessoais e profissionais, proporcionando-me uma maravilhosa formação.

Ao Prof. Dr. Raimundo Ribeiro Passos pela orientação, credibilidade e apoio, além do espelho a ser seguido por mim como profissional.

À Dra. Elisabete Inácio Santiago pela ajuda em minha orientação, disponibilidade de equipamentos e confiança, contribuindo imensamente para minha formação profissional.

Aos meus companheiros de Laboratório, Sarah, Raquel, Vanessa, Yoram e Elson pelo companheirismo e principalmente pelo ambiente de trabalho proporcionado.

Aos meus colegas do CCCH/IPEN que me receberam com carinho e me incentivaram em todo trabalho: Roberta, Mauro, Neiva, André, Rodolfo, Rita, Júlio, Shayene, Sirlane, Dionísio e Lucas.

Aos meus amigos do Programa de Pós-graduação que tornaram meus dias mais alegres, Aimê Almeida, Andreia Montoia, Magno Perêa, Caroline Mathias, Igor Medeiros, Priscila Aquino, Diane Cabreira, Victor Freitas, João Vitor, Alfredo Souza Neto, Oneide Moraes, Kethellin Galeno, Rodrigo Cavalcanti e Dennis Castro.

Ao meu amigo João Carlos que durante todo o tempo se dispôs a ajudar-me na conclusão deste trabalho.

A todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

A FAPEAM pela bolsa concedida.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>IX</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>XI</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS .....</b>	<b>XII</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS.....</b>	<b>XIII</b>

<b>RESUMO .....</b>	<b>XIV</b>
---------------------	------------

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
<b>1.1 PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL .....</b>	<b>16</b>
1.1.1 TIPOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL .....	18
<b>1.2 ESTRUTURA E FUNCIONAMENTO DE UMA PEMFC.....</b>	<b>19</b>
1.2.1 ELETRODOS DE DIFUSÃO DE GÁS (EDG).....	22
1.2.2 MEMBRANA NAFION® .....	24
1.2.3 PLACA DE DISTRIBUIÇÃO DE GÁS.....	25
<b>1.3 O CÁTODO DE UMA PEMFC .....</b>	<b>29</b>
<b>1.4 QUEDA DE POTENCIAL EM UMA CÉLULA DO TIPO PEM.....</b>	<b>30</b>
1.4.1 SOBREPOTENCIAL DE ATIVAÇÃO .....	31
1.4.2 SOBREPOTENCIAL POR QUEDA ÔHMICA .....	32
1.4.3 SOBREPOTENCIAL POR TRANSPORTE DE MASSA.....	33
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>35</b>
<b>2.1 GERAL:.....</b>	<b>35</b>
<b>2.2 ESPECÍFICOS: .....</b>	<b>35</b>
<b>3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>36</b>
<b>3.1 PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS DE DIFUSÃO DE GÁS .....</b>	<b>36</b>
3.1.1 PREPARAÇÃO DA CAMADA DIFUSORA.....	36
3.1.2 PREPARAÇÃO DA CAMADA CATALISADORA .....	37
3.1.3 TRATAMENTO DA MEMBRANA POLIMÉRICA .....	37
3.1.4 PREPARAÇÃO DO CONJUNTO MEMBRANA-ELETRODO (MEA – MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY) .....	38
<b>3.2 PLACAS DE DISTRIBUIÇÃO DE GÁS .....</b>	<b>38</b>
<b>3.3 TESTES ELEROQUÍMICOS EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL UNITÁRIAS ....</b>	<b>39</b>



<b><u>4</u></b>	<b><u>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</u></b>	<b><u>40</u></b>
<b>4.1</b>	<b>EFEITO DA TEMPERATURA.....</b>	<b>40</b>
<b>4.2</b>	<b>EFEITO DA PRESSÃO .....</b>	<b>46</b>
<b>4.3</b>	<b>EFEITO DA CARGA DE TEFLON® (PTFE) NA CAMADA DIFUSORA .....</b>	<b>51</b>
<b>4.4</b>	<b>EFEITOS COMBINADOS.....</b>	<b>55</b>
<b><u>5</u></b>	<b><u>CONCLUSÃO .....</u></b>	<b><u>68</u></b>
<b><u>6</u></b>	<b><u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</u></b>	<b><u>70</u></b>

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Estrutura física básica de uma célula a combustível (Adaptado Linardi,2010)..... 17
- Figura 2 - Desenho esquemático da célula unitária de eletrólito polimérico sólido com seus componentes: 1) placa de alumínio; 2) entrada para parafuso; 3) entrada para aquecedores; 4) aquecedores; 5) placa de grafite; 6) distribuidor do fluxo de gás; 7) guia de ajuste; 8) espaçadores; 9) membrana; 10) eletrodo de difusão de gás; 11) termopar; 12) O-ring; 13) tubo de teflon; 14) conectores (PASSOS, 2001) ..... 19
- Figura 3 - Esquema simplificado de uma PEMFC (Adptado (LINARDI, 2010)..... 21
- Figura 4 - Esquema de um eletrodo de difusão de gás (TSAI & LIN, 2011)..... 22
- Figura 5 - Membrana Nafion® e sua estrutura química..... 24
- Figura 6 - Esquema da estrutura dos canais de distribuição de reagentes na PEMFC modelos serpentina e trapezoidal..... 26
- Figura 7 - Esquema da estrutura dos canais de distribuição de reagentes na PEMFC modelo interdígital..... 27
- Figura 8 - Curva de polarização de E vs. i numa célula a combustível, com suas principais perdas de voltagem..... 30
- Figura 9 - Sistema de uma célula unitária na estação de testes..... 39
- Figura 10 - Curva de polarização e potência utilizando eletrodos com camadas difusoras compostas com 15% de PTFE. Camada catalisadora 0,4 mgPt/cm<sup>2</sup>, e 1,1mgNafion/cm<sup>2</sup>. Membrana Nafion® 115. Campo de fluxo serpentina (□), interdígital (○) e trapezoidal (Δ). Temperatura 80/85/95 oC referente a célula unitária, oxigênio e hidrogênio, respectivamente. 41
- Figura 11 - Curva de polarização e potência utilizando eletrodos com camadas difusoras compostas com 15% de PTFE. Camada catalisadora 0,4mgPt/cm<sup>2</sup> e 1,1mgNafion/cm<sup>2</sup>. Membrana Nafion® 115. Campo de fluxo serpentina (□), interdígital (○) e trapezoidal (Δ). Temperatura 80/80/80 °C referente a célula unitária, oxigênio e hidrogênio, respectivamente.. 42

Figura 12 - Curva de polarização e potência utilizando eletrodos com camadas difusoras compostas com 15% de PTFE. Camada catalisadora 0,4 mgPt/cm<sup>2</sup>, e 1,1mgNafion/cm<sup>2</sup>. Membrana Nafion® 115. Campo de fluxo serpentina (□), interdigital (○) e trapezoidal (Δ). Temperatura da células e dos gases regentes igual a 85/85/85 °C ..... 44

Figura 13 - Curva de polarização e potência utilizando eletrodos com camadas difusoras compostas com 15% de PTFE. Camada catalisadora 0,4 mgPt/cm<sup>2</sup>, e 1,1mgNafion/cm<sup>2</sup>. Membrana Nafion® 115. Campo de fluxo serpentina (□), interdigital (○) e trapezoidal (Δ). Temperatura da células e dos gases regentes igual a 85/90/100 °C ..... 44

Figura 14 - Curva de Polarização do potencial vs densidade de corrente utilizando eletrodos com camada difusora composta com 15% de PTFE. Camada catalisadora 0,4 mgPt/cm<sup>2</sup> e 1,1mgNafion/cm<sup>2</sup>. Membrana Nafion 115. Temperatura 80/85/95 oC e 85/90/100 oC (Cel/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>). Pressão 1:1; 2:2 e 2:3 bar para ânodo e cátodo, respectivamente. (a) serpentine (b) interdigital e (c) trapezoidal..... 49

Figura 15 - Curva de polarização do potencial vs densidade de corrente utilizando eletrodos com camadas difusora com 15, 30 e 50% de PTFE . Camada catalisadora 0,4 mgPt/cm<sup>2</sup> e 1,1mgNafion/cm<sup>2</sup>. Membrana Nafion® 115. Temperatura 80/85/95 °C (cel/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>). Pressão 1:1 e 2:3 bar para ânodo e cátodo, respectivamente. (a) Serpentina (b) Interdigital (c) Trapezoidal.53

Figura 16- Curva de polarização do potencial vs densidade de corrente utilizando canais de fluxo modelo serpentina, interdigital e trapezoidal. Camada catalisadora 0,4 mgPt/cm<sup>2</sup> e 1,1mgNafion/cm<sup>2</sup>. Membrana Nafion® 115. Temperatura (i)80/80/80 e (ii) 85/85/85 (cel/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>). Pressão 1 atm. Eletrodos com camadas difusora com 15(a e d), 30 (b e e) 50(c e f)% de PTFE..... 56

Figura 17- Curva de polarizacao do potencial vs densidade de corrente para H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, 1 atm. Camada difusora catódica composta com: (a, d,g) 15%; (b, e,h) 30% e (c,f,j)50% de PTFE em diferentes campos de fluxo (a, b,c) serpentina, (d, e , f) interdigital e (g, h, i) trapezoidal. Temperatura 80/80/80, 85/85/85, 80/85/95 e 85/90/100..... 60

Figura 18 - Curva de polarização do potencial vs densidade de corrente para H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, 1 atm. Camada difusora catódica composta com: (a) 15%; (b) 30% e (c)50% de PTFE em diferentes campos de fluxo. Temperatura 80/80/80 °C..... 64

Figura 19 - Curva de polarização do potencial vs densidade de corrente para H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, 1 atm. Camada difusora catódica composta com: (a) 15%; (b) 30% e (c)50% de PTFE em diferentes campos de fluxo. Temperatura 85/85/85..... 66

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 - Tipos de células a combustível (WENDT et al., 2000) (LARMINE & DOCKS, 2000) (VILLULAS et al., 2002).....20
- Tabela 2 - Dados geométricos dos canais de distribuição de gases usinados em placas de grafite modelos serpentina, trapezoidal e interdigital.....38
- Tabela 3 - Densidades de corrente e resistência elétrica em 0,6V para eletrodos com 15% de PTFE em diferentes temperaturas para campo de fluxo serpentine, interdigital e trapezoidal. ....46
- Tabela 4 - Densidades de corrente e resistência elétrica em 0,6 a 0,7V para eletrodos com 15% de PTFE em diferentes temperaturas para campo de fluxo serpentina, interdigital e trapezoidal em pressões de 1:1, 2:2 e 2:3 bar para ânodo e cátodo, respectivamente .....50
- Tabela 5 - Densidades de corrente e resistência elétrica em 0,6 para eletrodos com 15, 30 e 50% de PTFE em diferentes temperaturas para campo de fluxo serpentina, interdigital e trapezoidal em pressões de 1:1, 2:3 bar para ânodo e cátodo, respectivamente .....55
- Tabela 6 - Resumo dos valores médios da potência máxima e respectiva densidade de corrente dos desempenhos da célula em diversas condições operacionais obtidos para placas com canais serpentina, interdigital e trapezoidal.....57
- Tabela 7 - Densidade de potência máxima e respectivas densidades de correntes dos eletrodos catódicos compostos com 15, 30 e 50% de PTFE para diferentes placas de distribuição de reagentes para células a combustível alimentada com H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>.....61

**LISTA DE ABREVIATURAS**

AFC	Alcaline Fuel Cell
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell
EDG	Eletrodo de Difusão de Gás
GDL	Gas Diffusion Layers
GDM	Gas diffusion medium
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell
MEA	Membrane-electrode Assembly
MPL	Micro Porous Layer
NASA	National Aeronautics and Space Administration
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
PTFE	Politetrafluoretileno
RRO	Reação de Redução de Oxigênio
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
VCO	Voltagem de circuito aberto

**LISTA DE SÍMBOLOS**

$E^{\circ}$	Potencial padrão	V
F	Constante de Faraday	C mol <sup>-1</sup>
i	Densidade de corrente	A cm <sup>-2</sup>
$i_0$	Densidade de corrente de troca	A cm <sup>-2</sup>
R	Resistencia ôhmica	$\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$
R	Constante dos gases	J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
$t_c$	Temperatura da célula	°C
$t_u$	Temperatura dos umidificadores	°C
$\eta$	Sobrepotencial	V
$\eta_a$	Sobrepotencial de ativação	V
$\eta_r$	Sobrepotencial de resistencia ôhmica	V

## RESUMO

A célula a combustível é um dispositivo eletroquímico que converte continuamente, e de forma direta, a energia química em energia elétrica e térmica. No sistema PEMFC, os reagentes são normalmente fornecidos umidificados, mas o excesso de água pode ser condensado e, conseqüentemente, diminuir o desempenho da célula, pois impede a difusão do gás. Este problema é mais crítico no cátodo, pois, além desta condensação, ocorre a formação de água como produto da reação eletroquímica. A água produzida deve ser removida a partir do cátodo, eliminando-a através da camada de difusão gasosa para os canais de fluxo e, em seguida, para fora da célula. Neste trabalho foi realizado o estudo comparativo entre diferentes campos de fluxo catódicos, utilizando placas de grafite para distribuição de gases modelos, interdígital e trapezoidal. Avaliou-se o desempenho das placas na célula a combustível através da comparação com o modelo convencional de distribuição de gases, serpentina. Considerando que o encharcamento do eletrodo é um dos principais limitadores de corrente, foi realizada também a comparação do desempenho destas placas para diferentes composições da camada difusora catódica, modificando a quantidade de PTFE incorporado, além das condições de temperatura e pressão dos gases reagentes. Observou-se que a temperatura dos umidificadores diferente da célula proporciona um aumento na eficiência devido o aumento de água presente no sistema. Os modelos estudados apresentaram semelhança na temperatura ótima de funcionamento, o modelo trapezoidal sobressai em correntes médias devido a melhor eficiência na retirada de água presente no cátodo. O aumento da pressão favoreceu toda a curva de polarização, porém efeitos combinados entre temperatura x pressão é mais pronunciado no modelo trapezoidal. Teor de 30% de politetrafluoretileno presente na camada difusora de gás apresentaram melhor resultados na maioria das temperaturas analisadas.

## ABSTRAT

A fuel cell is a device that converts chemical energy into electrical energy continuously and directly . In the PEMFC system, reagents are typically provided humidified but the excess water can be condensed and thereby reduce the cell performance because it prevents diffusion of the gas. This problem is most critical at the cathode, because besides this condensation occurs the formation of water as a product of the electrochemical reaction. The produced water must be removed from the cathode by removing it through the gas diffusion layer to the flow fields and then out of the cell. In this work, a comparative study of different flow fields cathode using plates for gas distribution models, interdigital and trapezoidal. We evaluated the performance of the fuel cell plates by comparison with the conventional model of gas distribution, serpentine. Whereas the flooding of the electrode is one of the main limiting current was also carried out to compare the performance of these plates for different compositions of cathode diffusion layer, changing the amount of PTFE incorporated in addition to the temperature and pressure of the reactant gases. It was observed that the temperature of dampers different cell provides an increase in efficiency due to increase of water present in cell. The models had a similar optimum temperature of operation, the trapezoidal model excels at medium currents due to better efficiency in the removal of water present in the cathode. Increased pressure favors the entire polarization curve, however the combined effects of temperature x pressure is more pronounced in the model trapezoidal. Containing 30% polytetrafluoroethylene present in the gas diffusion layer showed better results in most of the analyzed temperatures.



## **1 INTRODUÇÃO**

Com a crescente preocupação de esgotamento das atuais fontes energéticas, a baixa eficiência dos combustíveis utilizados e dos impactos ambientais provocados, buscam-se novas alternativas de geração de energia, capazes de suprir necessidades de forma eficaz, limpa e silenciosa. São pesquisadas neste contexto, as células a combustível, as quais se apresentam como candidatas promissoras ao suprimento de parte da demanda do consumo de energia por apresentarem alta eficiência energética, elevada densidade de potência e por serem ambientalmente “amigáveis”, quando comparados às fontes fósseis, além de funcionar a partir de fontes alternativas e renováveis (FULLER & PERRY, 2002).

O princípio de funcionamento das células a combustível foi descoberto há mais de 150 anos por William Robert Grove, através de reações químicas de caráter simples em uma pilha galvânica baseada na eletrólise reversível da água.

Entretanto, cerca de 100 anos após os experimentos de Grove é que Francis T. Bacon (1937), demonstrou experimentalmente a viabilidade destes sistemas. Mas, somente após a segunda Guerra Mundial é que de fato estes sistemas foram comercialmente aplicados, quando a NASA (National Aeronautics and Space Administration) desenvolveu versões desta tecnologia para suprir a energia utilizada nos Programas espaciais Gemini e Apollo.

### **1.1 PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL**

Uma célula a combustível consiste basicamente de um eletrólito faceado em ambos os lados por eletrodos, um ânodo e um cátodo. Na Figura 1 é representado um esquema geral de funcionamento das células a combustível.

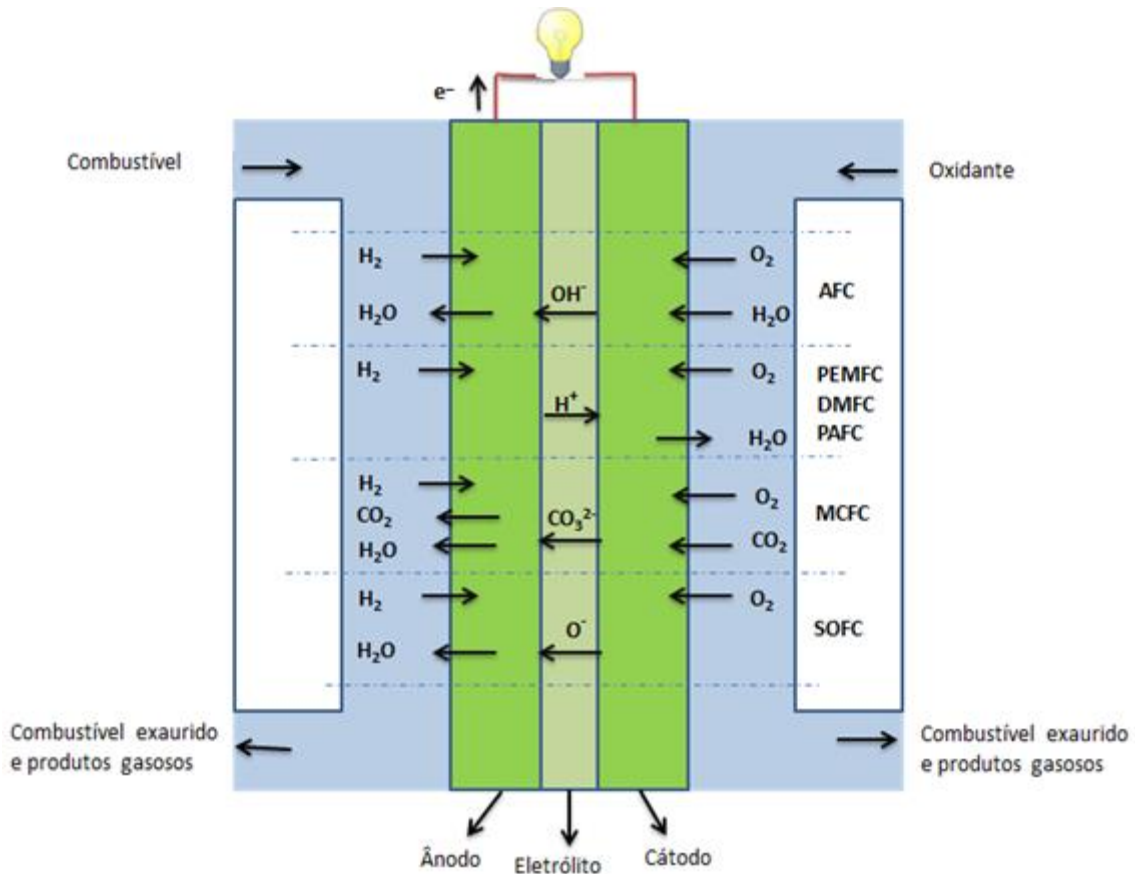
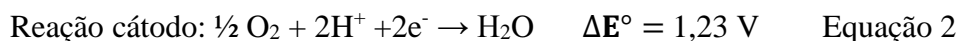


Figura 1 - Estrutura física básica de uma célula a combustível (Adaptado Linardi,2010).

As células a combustível são alimentadas geralmente utilizando o hidrogênio puro como combustível, porém podem ser abastecidas por compostos que apresentam hidrogênio em sua estrutura, como: gás natural, propano, metanol ou etanol, etc. O combustível no ânodo é oxidado e o agente oxidante (comumente ar ou oxigênio puro), no cátodo é reduzido. Os elétrons liberados na reação anódica passam por um circuito externo, constituindo um fluxo de corrente elétrica. O eletrólito participa no processo global, fundamentalmente, conduzindo os íons produzidos no ânodo para o cátodo, onde ocorre a redução catódica com a consequente formação de água. O dispositivo é capaz de operar continuamente em função da alimentação ininterrupta do combustível e do agente oxidante (CARRETE et al., 2001).

As reações (equações 1-3) que ocorrem no sistema eletroquímico podem ser escritas de forma genérica (KIRUBAKARAN et al, 2009), como



As células a combustível são muito mais eficientes na conversão da energia em trabalho na reação de combustão por não sofrerem as limitações impostas pelo “ciclo de Carnot”. O cálculo de eficiência termodinâmica teórica é fundamental para as aplicações práticas destes dispositivos. Na reação de formação da água líquida para uma célula a combustível  $\text{H}_2/\text{O}_2$  a  $25^\circ\text{C}$ , a eficiência teórica da reação é em torno de 83%. Entretanto, diferente da eficiência teórica, ao circular corrente, a voltagem da célula a combustível é menor que o potencial de equilíbrio termodinâmico (1,23 V). Na prática, uma célula opera com um potencial em torno de 0,7 V, portanto esta célula apresentará uma eficiência de conversão de energia química em elétrica próxima a 50%.

### 1.1.1 TIPOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

No estado atual de desenvolvimento, a classificação das células a combustível é feita em função do eletrólito utilizado e a temperatura de operação. Existem seis tipos diferentes de célula, a saber: célula a combustível alcalina (**AFC** – Alkaline Fuel Cell), célula a combustível de membrana de troca protônica (**PEMFC** – Proton Exchange Membrane Fuel Cell), célula a combustível a metanol direto (**DMFC** – Direct Methanol Fuel Cell), célula a combustível de carbonato fundido (**MCFC** – Molten Carbonate Fuel Cell), célula a combustível de ácido fosfórico (**PAFC** – Phosphoric Acid Fuel Cell) e, por fim, célula a combustível de óxido sólido (**SOFC** – Solide Oxide Fuel Cell). Contudo, a

DMFC constitui uma exceção à classificação das células baseadas no tipo de eletrólito utilizado. Nesse caso, a denominação da célula deve-se ao fato do combustível utilizado ser o metanol.

Cada tipo de célula a combustível existente é fabricada com materiais distintos e técnicas de construção diversas, ou seja, envolvem tecnologia diferente de fabricação dos eletrodos bem como de operação e manutenção dos sistemas.

Na Tabela 1 são representadas os diferentes tipos de células a combustível, bem como suas características. Neste trabalho, o tipo de célula utilizado será a PEMFC.

## 1.2 ESTRUTURA E FUNCIONAMENTO DE UMA PEMFC

O funcionamento de uma célula a combustível do tipo PEMFC é simples. Fisicamente, uma célula unitária PEMFC é constituída pelo conjunto membrana/eletrodos (MEA– Membrane Electrode Assembly) o qual é composto pela membrana polimérica sólida faceada por dois eletrodos de difusão de gás e placas de grafite, responsáveis pela distribuição dos gases reagentes, funcionando também como coletores de corrente.

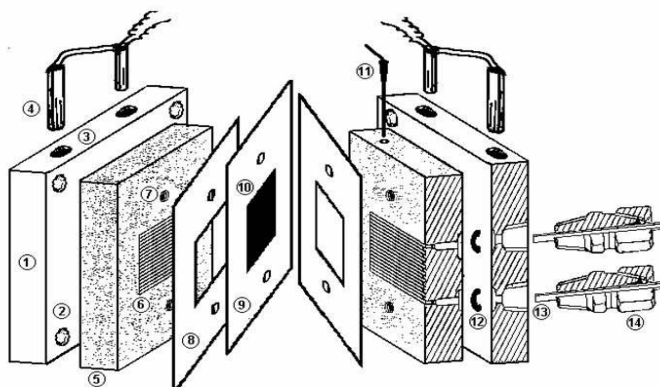


Figura 2 - Desenho esquemático da célula unitária de eletrólito polimérico sólido com seus componentes: 1) placa de alumínio; 2) entrada para parafuso; 3) entrada para aquecedores; 4) aquecedores; 5) placa de grafite; 6) distribuidor do fluxo de gás; 7) guia de ajuste; 8) espaçadores; 9) membrana; 10) eletrodo de difusão de gás; 11) termopar; 12) O-ring; 13) tubo de teflon; 14) conectores (PASSOS, 2001)

**Tabela 1 - Tipos de células a combustível (WENDT et al., 2000) (LARMINE & DOCKS, 2000) (VILLULAS et al., 2002)**

<b>Tipo</b>	<b>Eletrólito (Espécie transportada)</b>	<b>Faixa de Temperatura (°C)</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>	<b>Aplicações</b>
<b>Alcalina AFC</b>	KOH (OH <sup>-</sup> )	<100	-Alta eficiência	-Sensível a CO <sub>2</sub> -Gases ultra puros, sem reforma do combustível	-Espaçonaves -Aplicações militares
<b>Eletrólito Polimérico PEMFC</b>	Membrana polimérica (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )	60-120	-Altas densidades de potência e eficiência -Operação flexível	-Custo da membrana e catalisador -Contaminação do catalisador com CO	-Veículos automotores -Espaçonaves -Unidades Estacionárias
<b>Metanol Direto DMFC</b>	Membrana polimérica (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )	60-120	-Combustível relativamente barato -Substituição da bateria íon-lítio	-Alta quantidade de catalisador	-Veículos automotores - Aplicações portáteis
<b>Ácido Fosfórico PAFC</b>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )	160-220	-Maior desenvolvimento tecnológico	-Controle da porosidade do eletrodo -Sensibilidade a CO -Eficiência limitada pela corrosão	-Unidades Estacionárias (100kW a alguns MW) -Cogeração eletricidade/calor
<b>Carbonato Fundido MCFC</b>	Carbonatos Fundidos (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	600-800	-Tolerância a CO/CO <sub>2</sub> -Eletrodos à base de Ni	-Problemas de materiais Necessidade de reciclagem CO <sub>2</sub> Interface trifásica de difícil controle	-Unidades estacionárias de algumas centenas de kW -Cogeração eletricidade/calor
<b>Cerâmicas SOFC</b>	ZrO <sub>2</sub> (O <sup>2-</sup> )	800-1000	-Alta eficiência (cinética favorável) -A reforma do combustível pode ser feita na célula	-Problemas de materiais -Expansão térmica -Necessidade de pré-reforma	-Unidades estacionárias de 10 a algumas centenas de kW -Cogeração eletricidade/calor

Cada eletrodo de difusão de gás é composto por duas camadas distintas, a camada difusora e a camada catalisadora. A membrana polimérica, geralmente Nafion® (DuPont) é o eletrólito, que é responsável pelo transporte de prótons gerados no ânodo da célula. Na figura 3 é mostrado o funcionamento de uma célula a combustível a baixa temperatura (PEMFC) operando com hidrogênio e oxigênio. O combustível entra na célula pelo ânodo, penetra a camada difusora (GDL, do inglês "Gas Diffusion Layer") atingindo a camada catalisadora onde são gerados elétrons (que escoam pelo circuito elétrico gerando trabalho elétrico) e os prótons atravessam a membrana de Nafion®, atingindo o cátodo da célula. O agente oxidante entra na célula pelo cátodo, penetra a GDL atingindo a camada catalisadora onde é reduzido com posterior formação de água como produto final.

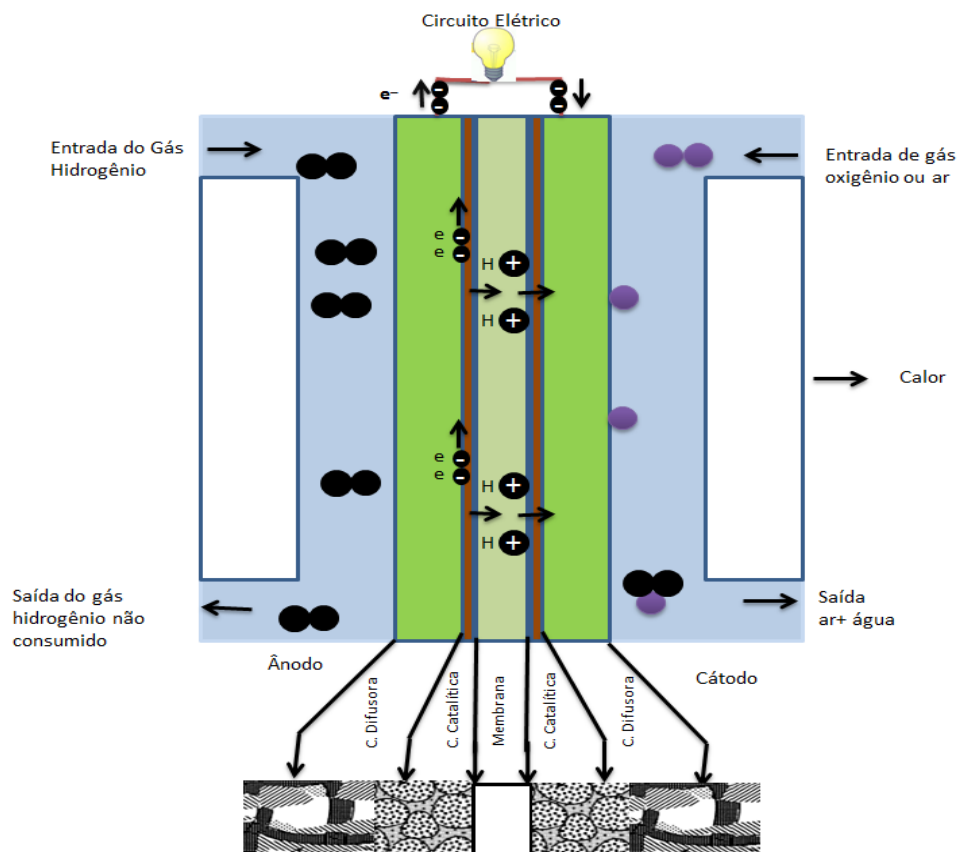


Figura 3 - Esquema simplificado de uma PEMFC (Adptado (LINARDI, 2010)).

## 1.2.1 ELETRODOS DE DIFUSÃO DE GÁS (EDG)

Os eletrodos de difusão de gás (EDG) são camadas de alta porosidade constituídas pelas camadas difusora e catalisadora (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**), com objetivo de proporcionar uma grande zona reacional com o mínimo de resistência, além de facilitar o acesso dos gases reagentes e retirada dos produtos e excedentes.

Os eletrodos de difusão de gás associados à membrana recebem o nome de MEA, membrane electrode assembly, ou conjunto membrana-eletrodo. O objetivo técnico do EDG é aperfeiçoar a tripla fase reacional, aumentando a eficiência da camada eletroativa e morfologia dos poros com as condições de operação.

### 1.2.1.1 CAMADA DIFUSORA

A GDL ou, simplesmente, camada difusora, fica localizada entre a placa de grafite e a camada catalisadora, sendo responsável por distribuir os gases reagentes, gerenciar a quantidade de água presente na célula, conectar eletricamente a camada catalisadora aos circuitos elétricos (Figura 4) e atuar como suporte mecânico do eletrodo. Esta camada é composta por outras duas: (a) camada macro porosa (GDM- gas diffusion medium), formada pelo substrato de tecido ou papel de carbono; e (b) camada micro porosa (MPL- micro porous layer), constituída de uma pasta formada a partir de carbono e PTFE. (TSAI & LIN, 2011).

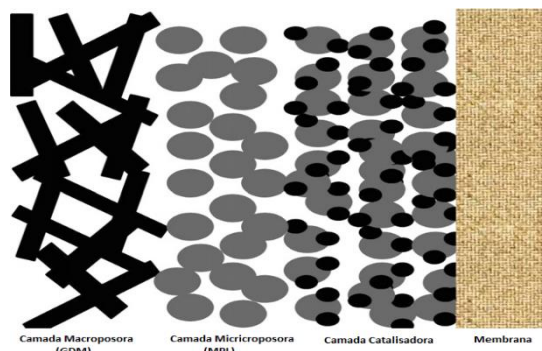


Figura 4 - Esquema de um eletrodo de difusão de gás (TSAI & LIN, 2011).

A camada de difusão de gás é um componente chave que pode afetar significativamente o desempenho de uma célula a combustível de eletrólito polimérico sólido. Em particular, a quantidade de agentes hidrofóbicos, tais como politetrafluoroetileno (PTFE) na GDL influencia diretamente na estrutura dos poros e afeta a resistência do transporte de reagentes através do GDL e MPL. Porém sua presença é um fator importante nas propriedades da GDL em relação ao transporte de água e também o equilíbrio de água no interior do conjunto membrana-eletrólito (MEA), como também a aderência entre os componentes do MEA (CHANG et al., 2011) (NEERGAT & SHUKLA, 2002) (PAGANIN et al, 1996) (PAGANIN, 1997) (ANTOLINI et al 2002) (QI & KAUFMAN, 2002) (KONG et al, 2002).

A geometria do campo de fluxo na placa de grafite é fator importante para o gerenciamento de água no interior da célula. Pois, as configurações adequadas da placa de grafite devem ajudar a remover parte do vapor de água condensada nos poros dos eletrodos de difusão de gás, eliminando-a através dos canais de fluxo e, em seguida, para fora da célula.

### **1.2.1.2 CAMADA CATALISADORA**

A camada catalisadora cumpre a função de promover eficientemente as reações eletroquímicas. Esta camada fica localizada entre a camada difusora e a membrana. A camada catalisadora pode ser fixada na membrana ou na camada difusora. Nesta camada é onde está a região eletroquimicamente ativa chamada de zona trifásica de reação. Esta região é formada pela presença do eletrólito, do catalisador e do gás reagente, sendo a única região eletroquimicamente ativa (TICIANELLI,1998).



### 1.2.2 MEMBRANA Nafion®

A estrutura do Nafion® é composta, basicamente, por três regiões: uma cadeia hidrofóbica de fluorcarbono, cuja composição é semelhante ao politetrafluorcabono (PTFE); sítios hidrofílicos de clusters iônicos de grupos sulfonato, e uma região interfacial entre estas duas regiões (Figura 5). Nessas regiões hidrofílicas, devido a hidratação da membrana, ocorrem mudanças morfológicas e dimensionais, propiciando formação de canais que são conseqüentemente preenchidos por água, tornando-se responsáveis pelo mecanismo de transporte iônico e molecular. Portanto, a condutividade protônica através da membrana é uma das mais importantes propriedades nas PEMFCs, pois a interrupção do fluxo de prótons através da membrana faria com que o circuito elétrico da célula fosse interrompido, e com isso a célula deixaria de funcionar, ou seja, a densidade de corrente ( $A \cdot cm^{-2}$ ) é diretamente proporcional a taxa de fluxo de  $H^+$  através da membrana (ZAWODZINSKI Jr. et al., 1993).

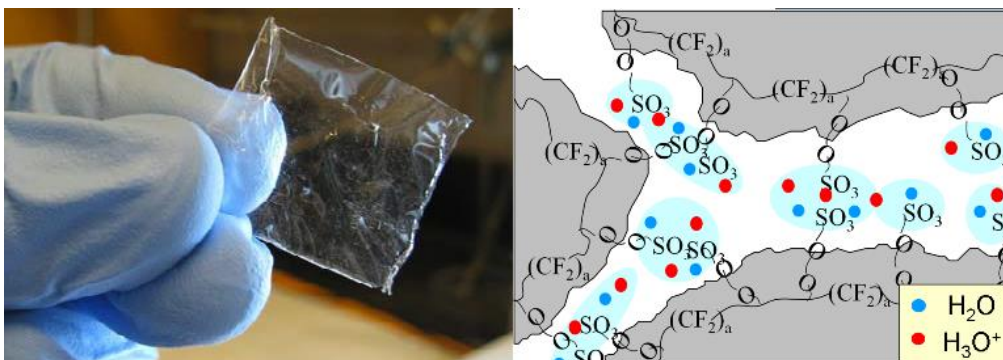


Figura 5 - Membrana Nafion® e sua estrutura química.

A membrana de Nafion® apresenta espessura geralmente entre 12 e 210  $\mu m$ . Sendo que as mais comercializadas são as membranas 112, 115 e 117 com espessuras 50, 125 e 175  $\mu m$ , respectivamente.

### 1.2.3 PLACA DE DISTRIBUIÇÃO DE GÁS

Outros componentes existentes na PEMFC são as placas de distribuição de gás, também chamadas de placas separadoras ou placa de campo de fluxo. Os requisitos para a fabricação deste material são: boa condutividade elétrica e térmica, alta densidade, resistência mecânica, estabilidade química (tanto em ambiente oxidante como redutor), baixo custo, fácil manuseio e fabricação (MÉRIDA et al. 2001). A placa feita de grafite é a que mais atende estes requisitos.

Quando a aplicação se dá em um módulo (stack), além das características acima, outra bem importante é sua espessura. Neste caso, deve-se usar placas bastante delgadas, por esse motivo são utilizados também na fabricação compósitos de carbono com resina com a finalidade de facilitar a usinagem dos canais.

As placas de distribuição possuem duas faces: a primeira, onde são usinados canais de fluxos para os reagentes e a segunda face para entrada e saída de produtos e reagentes. Além destas, são usinados furos para a coleta do potencial, corrente e controladores de temperatura. Apesar de um dos requisitos das placas de grafite ser a baixa espessura, as placas de campo de fluxo ocupam cerca de 80% do peso e volume da estrutura de suporte da célula (MURPHY et al, 1998). Como essas placas são porosas, necessitam de certa espessura para evitar o cruzamento dos gases reagentes, além da usinagem dos canais de fluxo e refrigeração.

A geometria dos canais de fluxo afeta significativamente a eficácia do transporte de massa dentro da PEMFC (OWEJAN et al,2007) (ZHU,2002). Os canais de fluxo desenhados na placa de grafite devem distribuir os gases reagentes efetivamente para a região ativa do eletrodo. Neste trabalho, foram modificados apenas os canais de fluxo catódico, pois o cátodo é o lado mais crítico da célula devido ao manejo e distribuição de

água produzida, assim como o problema de transporte de massa, dificultando pela baixa difusibilidade do oxigênio em relação ao hidrogênio (ânodo).

Existem diversas variantes dos canais de fluxo. As topologias do campo de fluxo podem ser paralelo, serpentina, ou interdigital. Os canais de fluxo são, geralmente, retangulares em secção transversal quadrada, apesar de existem em outras configurações, tais como trapezoidal, triangular, semi-circular, etc. (SUN et al., 2006) (LI & SABIR, 2005). Todavia, o desenho ideal deve ser buscado, pois não há um consenso de qual é o melhor e mais eficiente.

As figuras 6 e 7 mostram o desenho e as dimensões das placas utilizadas neste trabalho. O texto em seguida apresenta as características principais de cada sistema.

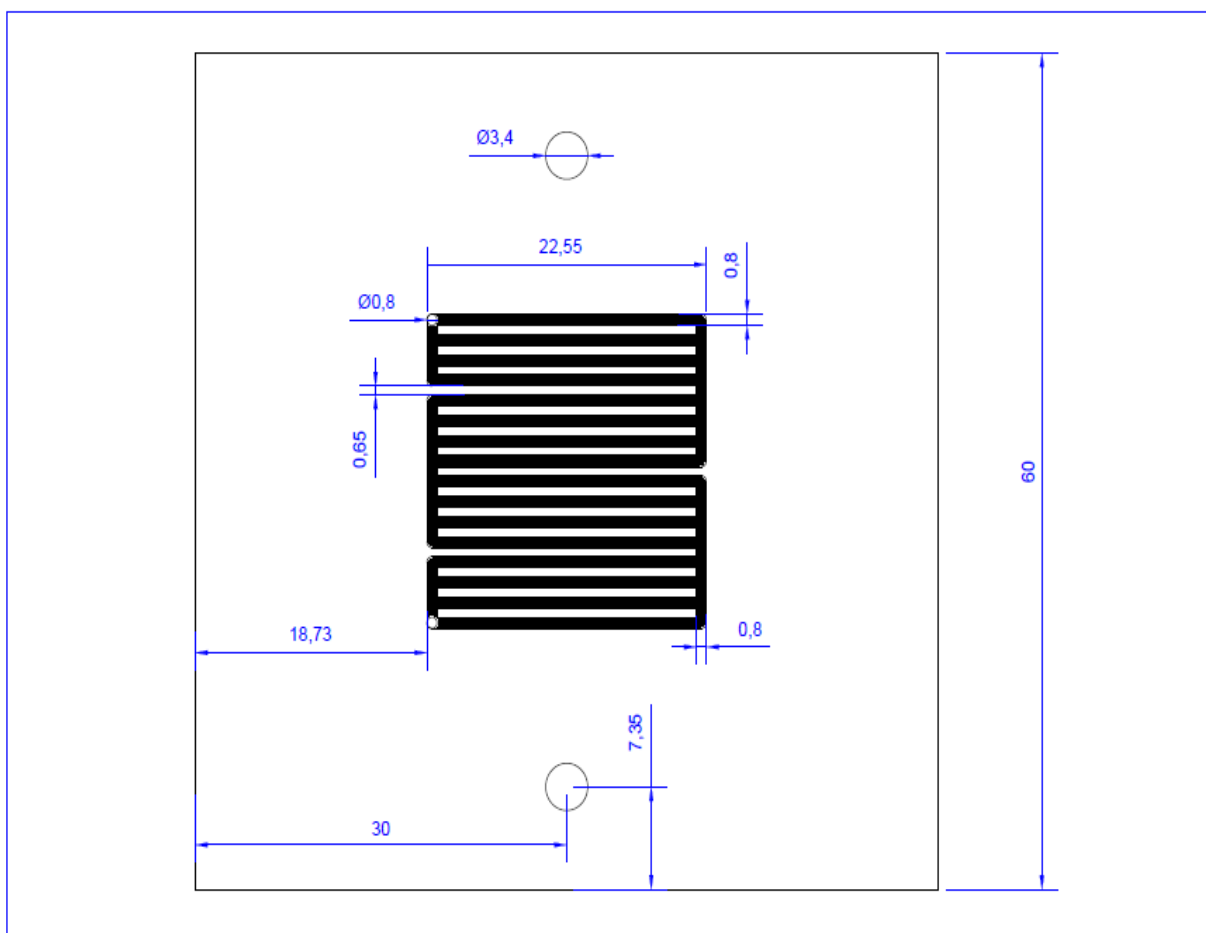


Figura 6 - Esquema da estrutura dos canais de distribuição de reagentes na PEMFC modelos serpentina e trapezoidal.

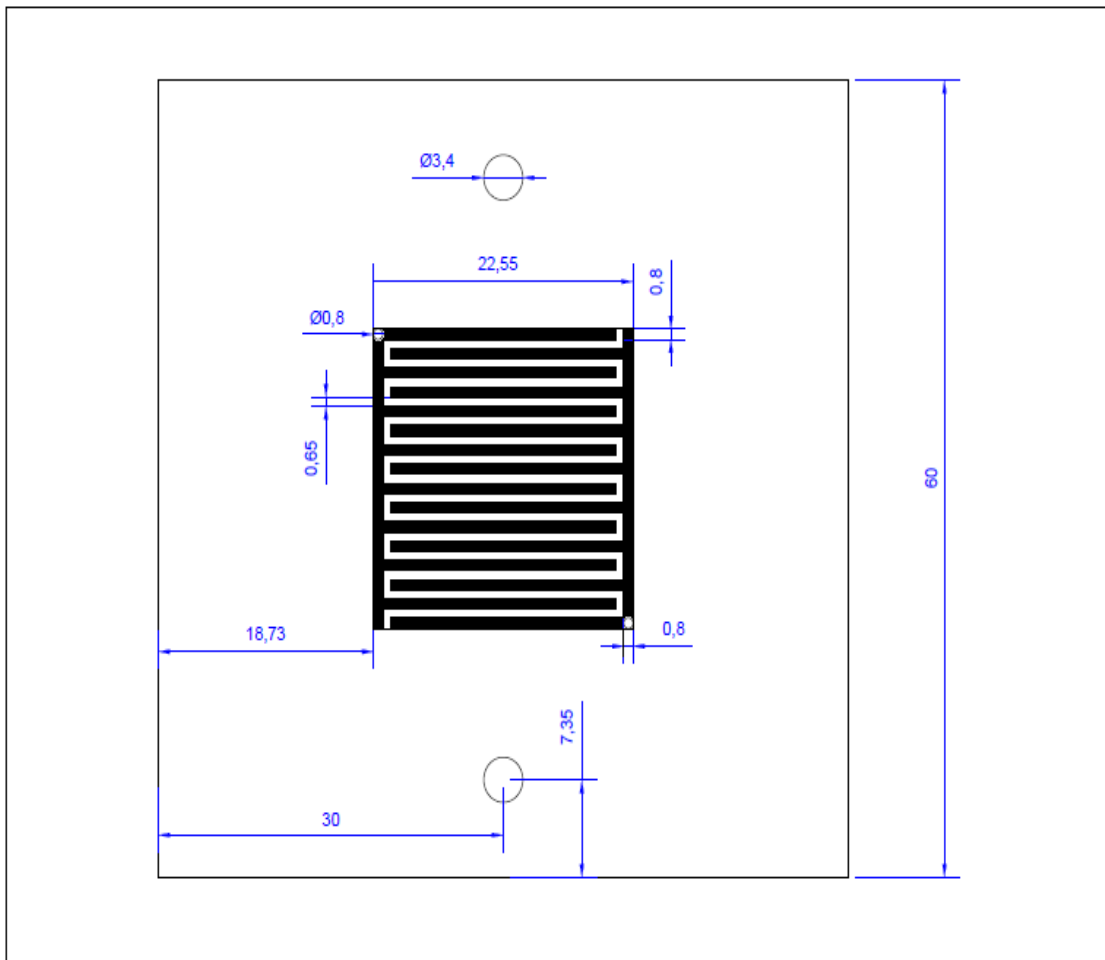


Figura 7 - Esquema da estrutura dos canais de distribuição de reagentes na PEMFC modelo interdigital.

No sistema serpentina, os canais em serpentina são divididos em várias seções, com entrada e saída separadas. Cada setor de fluxo tem canais em paralelo que são ainda subdivididos em três e quatro conjuntos de canais ligados entre si. Neste modelo, o bloqueio ocasionado pela formação de água é minimizado, pois os fluídos são obrigados a passar ao longo de todo caminho deste tipo de geometria. O problema deste sistema é o seu comprimento e o número de voltas, que ocasiona a redução da pressão dos gases reagentes, e, conseqüentemente, um aumento no consumo dos gases maior para impulsioná-los através do sistema.

O sistema trapezoidal utilizado neste trabalho consiste de canais similares aos da placa modelo serpentina, porém sua secção transversal é trapezoidal, no qual garante a redução na queda de pressão (SUN et al, 2006), problema encontrado nas placas de secção transversal quadrada.

Na estrutura Interdigital, os canais de entrada e saída não se comunicam, assim o fluxo do gás é direcionado para o interior dos eletrodos para, posteriormente, ser coletado nos canais de saída. Comparando este perfil de escoamento com o modelo serpentina, nota-se a mudança dos efeitos de transporte, de um mecanismo de difusão para um mecanismo de convecção forçada (de SOUZA, 2003).

É reconhecido que um eletrodo de difusão de gás para ser considerado de alto rendimento deve permitir o acesso dos gases reagentes até a área eletroquimicamente ativa do MEA. Em particular, a quantidade do agente hidrofóbico (PTFE) no GDL é um fator importante para as propriedades de transporte de água na GDL, como também o equilíbrio de água no interior do MEA. A quantidade ideal de PTFE, especialmente no lado do cátodo, não só evita a inundação do eletrodo em umidade elevada, como também o ressecamento do MEA em baixa umidade. Contudo, é necessário atentar-se à quantidade de PTFE, pois um teor elevado de Teflon® pode levar a efeitos resistivos, já que o polímero apresenta propriedades não condutoras (CHANG et al, 2011).

Geometrias de canal de fluxo diferentes são estudadas com a finalidade de obter uma resposta para solução do encharcamento provocado nos eletrodos de difusão de gás. Akhtar et al (2009), verificaram o comportamento do gerenciamento de água em diferentes geometrias de canais, concluindo que a combinação da umidificação, do fluxo de ar e da queda de pressão ocasionados pelo tipo de canal, têm fortes influências no desempenho da célula a combustível. Spornjak et al (2010), fizeram a comparação da dinâmica e do teor de água utilizando câmaras digitais em placas de modelos paralelo,

serpentina e interdigital. Spornjak, através das câmaras pode analisar profundamente a formação de água em estado líquido, distribuição e remoção tendo como resposta que os modelos serpentinados e interdigitais administram de forma eficaz o gerenciamento de água em relação ao modelo mais simples, paralelo.

De Souza & Gonzalez (2003) observaram em seu estudo que modelos interdigitais sobressaem comparados com modelos serpentina e que combinado com determinada quantidade de cargas de PTFE na camada difusora há uma combinação adequada que melhora o processo de manejo de água no eletrodo.

A geometria do canal tem uma forte influência no desempenho da célula a combustível, devido ao seu impacto sobre o gerenciamento de água no interior da célula, sendo que o comprimento, a largura e a profundidade do canal de nervura são os principais parâmetros para um perfeito escoamento. Além do critério geométrico, os parâmetros operacionais, como temperatura, pressão, componentes da camada difusora e catalisadora é de grande interesse para um perfeito desempenho de uma célula a combustível. Assim, este trabalho tem como objetivo determinar o comportamento de diferentes placas de campo geométrico em diferentes processos experimentais.

### **1.3 O CÁTODO DE UMA PEMFC**

O cátodo, de fato, é quem governa o desempenho de uma PEMFC, pois a reação de redução de oxigênio (RRO) é crítica. Além disso, a umidade no cátodo é outro problema e tende a aumentar devido a água transportada pelo gás, pela água produzida na reação e pelo processo de arraste eletro-osmótico a partir do ânodo. Assim considerando que a alimentação do cátodo é realizada através do fluxo constante de gás oxigênio ou ar umidificado, a lentidão da difusão de oxigênio e gerenciamento de calor e água são as

questões cruciais neste contexto.

Portanto, uma das maiores preocupações com as limitações da corrente de uma PEMFC é a inundação da célula (FRIESS & HOORFAR, 2012). Em essência, a quantidade de água na célula deve ser suficiente para manter a membrana hidratada, mas as quantidades em excesso de água pode evitar que os reagentes atinjam a zona reativa.

#### 1.4 QUEDA DE POTENCIAL EM UMA CÉLULA DO TIPO PEM

Para uma célula a combustível do tipo PEMFC operando a 80°C, o potencial ou voltagem de circuito aberto (VCO) é de cerca 1,18 Volts. No entanto, ao se exigir uma corrente do sistema, o potencial da célula diminui consideravelmente. A Figura 8, a qual apresenta a forma de uma curva experimental de uma célula do tipo PEMFC operando a 80°C.

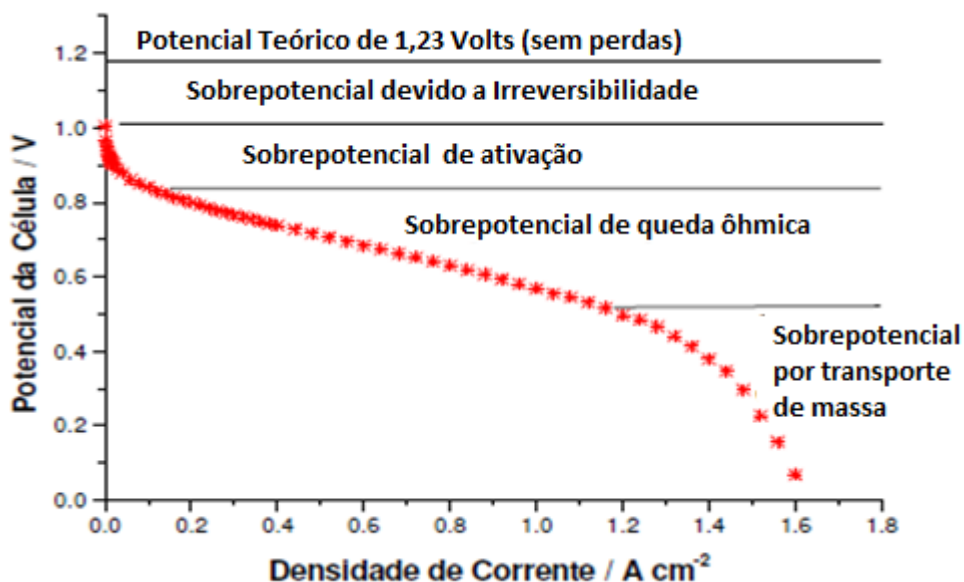


Figura 8 - Curva de polarização de E vs. i numa célula a combustível, com suas principais perdas de voltagem.

### 1.4.1 SOBREPOTENCIAL DE ATIVAÇÃO

O sobrepotencial de ativação corresponde à situação em que a etapa determinante de velocidade do processo eletroquímico é a reação de transferência de carga, ou seja, decorre de limitações cinéticas. Em geral, esta é a etapa determinante da reação global, em que se deve superar uma barreira energética (barreira de ativação).

A relação entre a diminuição de potencial (sobrepotencial de ativação) e a densidade de corrente é conhecida como Equação de Butler-Volmer, válida para uma etapa de transferência de carga simples:

$$i = i_0 \left( \exp - \frac{\alpha_a F \eta_a}{RT} - \exp \frac{(1-\alpha) F \eta_a}{RT} \right), \quad \text{Equação 4}$$

Sendo  $\eta_a = (E - E^r)$  o sobrepotencial de ativação do eletrodo;

$i_0$  = densidade de corrente de troca

$\alpha$  = é o fator de simetria

F = constante de Faraday (carga de um mol de elétrons, 96480 C);

R = constante dos gases

T = temperatura

Para altos valores de sobrepotenciais, a densidade de corrente está relacionada com o sobrepotencial através da Equação de Tafel:

$$\eta_a = A \ln \left( \frac{i}{i_0} \right) \quad \text{onde } A = \frac{RT}{\alpha_a n F} \quad \text{Equação 5}$$

Onde,  $\alpha_a$  é a fração do sobrepotencial assistindo a reação anódica.

Em densidade de corrente zero poderia se supor que não há atividade no eletrodo, o que não é verdade, já que a reação ocorre todo o tempo, estando em equilíbrio com uma velocidade diferente para cada eletrodo.





Portanto há um fluxo contínuo de elétrons denominado de densidade de corrente de troca ( $i_0$ ), sendo o seu valor crucial para o desempenho da célula, pois quanto maior for ( $i_0$ ) menor será a queda de potencial por ativação.

Em uma célula a combustível, há a influência de  $i_0$  para os dois eletrodos, sendo  $i_0$  muito maior para a reação anódica (7) do que para a reação catódica (8). Para baixas temperaturas, uma célula operando com H<sub>2</sub> e ar, à pressão ambiente apresenta valores de  $i_0$  em torno de 0,1 mA cm<sup>-2</sup> no cátodo e 200 mA cm<sup>-2</sup> para o ânodo (LARMINE & DOCKS, 2000). A partir destes valores, considera-se que toda a contribuição de perda de potencial de uma célula PEMFC alimentada com H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> ou ar refere-se ao cátodo. No entanto, para células alimentadas com outro combustível como, por exemplo, metanol direto, o sobrepotencial do ânodo não pode ser desprezado.

#### 1.4.2 SOBREPOTENCIAL POR QUEDA ÔHMICA

O sobrepotencial por queda ôhmica é devido aos efeitos resistivos que no eletrodo, placas bipolares e outros conectores, além das resistências de transporte de prótons na membrana. Esta variação de potencial é correlacionada simplesmente pela Lei de Ohm (Equação 9).

$$\eta_r = R * i \quad \text{Equação 8}$$

Sendo  $i$  a densidade de corrente e R a resistência específica.

As resistências elétricas e iônicas diferem em relação às suas velocidades de transferência de carga, sendo a relação de cerca de 100:1. Portanto, para as células PEMFC a maior perda de voltagem em uma célula unitária refere-se ao eletrólito (membrana). Estas perdas relacionam-se à sua espessura e principalmente ao grau de umidificação da membrana.

### 1.4.3 SOBREPOTENCIAL POR TRANSPORTE DE MASSA

Verifica-se o sobrepotencial por transporte de massa (difusão) quando o consumo de reagente pela reação eletroquímica é alto (em altas densidades de corrente), levando ao esgotamento do reagente na superfície catalítica e promovendo uma queda acentuada no potencial, como ilustrado na Figura 8.

Este efeito torna-se mais pronunciado ao se utilizar ar no cátodo em lugar de oxigênio, devido à baixa disponibilidade de  $O_2$  (21%). Durante a operação da célula há uma redução da concentração de oxigênio (diminuição da pressão parcial de oxigênio) na região do eletrodo em função do consumo do reagente. A extensão da variação de concentração dependerá da densidade de corrente e fatores físicos como, por exemplo, a circulação e distribuição de gás no cátodo. Neste aspecto, o desenho das placas de distribuição de gás é extremamente importante, pois pode facilitar o gerenciamento de água no eletrodo, diminuindo os efeitos indesejáveis na difusão de gás.

Os fenômenos difusionais apresentados pelos eletrodos de difusão de gás são bastante complexos e têm sido abordados por diversos (SRINIVASAN & HURWITZ, 1967) (GINER & HUNTER, 1969). O modelo apresentado por Springer e Raistrick (SPRINGER & RAISTRICK, 1989) corresponde à aproximação mais avançada e mostra-se adequado ao tipo de eletrodo e condições operacionais utilizadas numa PEMFC em operação.

Durante a operação da célula, o desempenho do cátodo é altamente dependente da taxa de transporte de oxigênio para os sítios ativos. Este transporte é fortemente afetado pela taxa de remoção de água na superfície catalítica e pelas limitações advindas da presença de água líquida nos poros da camada difusora. O excesso de vapor d'água pode

condensar promovendo a inundação do cátodo, que resulta em altas perdas de eficiência das células PEMFC.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 GERAL:**

Desenvolver pesquisas com placas de distribuição de gás em Células a combustível unitária do tipo PEM , variando a geometria dos canais de fluxo e os parâmetros físico-químicos como temperatura e pressão, e a carga de PTFE na camada difusora.

### **2.2 ESPECÍFICOS:**

Produzir e caracterizar camadas difusoras com diferentes cargas de PTFE

Avaliar o efeito da estrutura geométrica da camada difusora com diferentes teores de PTFE

Avaliar e comparar o desempenho das placas de grafite usinadas com diferentes canais de distribuição de gás, a saber, serpentina, trapezoidal e interdigital.

### **3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

#### **3.1 PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS DE DIFUSÃO DE GÁS**

Os eletrodos de difusão de gás são constituídos de duas camadas distintas: a camada difusora, a qual foi fabricada pelo método de deposição por filtração a vácuo e a camada catalisadora, que foi formada por meio de processo de pintura (pintura). Os materiais utilizados foram tecido de carbono (no wet proofing, Etek), pó de carbono (Vulcan XC-72R, Cabot), emulsão de Teflon (60% em massa de PTFE – TE-306A, DuPont), pó de carbono com platina (Etek), solução de Nafion (Aldrich) e isopropanol (Synth).

##### **3.1.1 PREPARAÇÃO DA CAMADA DIFUSORA**

Para eliminação da umidade e possíveis contaminantes, o tecido de carbono foi tratado em mufla a 450°C por 1 h. Posteriormente, foi realizado tratamento ácido para redução da hidrofobicidade do tecido de carbono, que consiste na imersão numa solução 25% de HNO<sub>3</sub> à temperatura de 80°C por uma hora. Em seguida, foram realizadas três lavagens do tecido com água purificada a 80°C/hora (PAGANIN et al, 1996).

A camada difusora foi formada por uma suspensão homogênea composta por PTFE e pó de carbono em água. A suspensão foi depositada em ambas as faces do tecido de carbono. Este compósito foi secado nas rampas de 280 °C por 30 min, para remoção dos agentes dispersantes contido na solução de PTFE e sinterizado a 330°C por mais 30 min.

Para todas as medidas, os ânodos foram padronizados com uma camada difusora de 15% de PTFE nas duas faces do tecido. Nos cátodos, os teores de PTFE tiveram variações de 15, 30 e 50% m/m. Em todos os casos, em ambos os eletrodos, a quantidade escolhida de carbono e PTFE foi de  $3\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  (PASSOS, 2001).

### **3.1.2 PREPARAÇÃO DA CAMADA CATALISADORA**

A tinta catalítica foi fabricada tanto para o ânodo quanto para o cátodo tendo Pt/C (20%) como catalisador. Para preparação da camada catalisadora, uma dispersão homogênea contendo  $0,4\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  de Pt e 35% m/m de Nafion em isopropanol foi preparada em banho ultrassônico. O solvente foi evaporado completamente e o material foi disperso em isopropanol, sendo então depositado, quantitativamente, por pintura sobre uma das faces da camada difusora para a formação do ânodo e cátodo. Os eletrodos resultantes foram curados a  $80^{\circ}\text{C}$  por 1 hora (PAGANIN et al 1996).

### **3.1.3 TRATAMENTO DA MEMBRANA POLIMÉRICA**

As membranas de Nafion® (115 para todas as condições) foram imersas em solução 3% de peróxido de hidrogênio a  $80^{\circ}\text{C}$  por 1h, com a finalidade de eliminar traços de impurezas orgânicas, seguido de uma série de banhos em água ultra-pura a  $80^{\circ}\text{C}$ . Em seguida, as membranas de Nafion foram tratadas em solução de ácido sulfúrico  $0,5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  a  $80^{\circ}\text{C}/1\text{h}$  para eliminar traços de impurezas metálicas, sendo, posteriormente, exaustivamente lavadas com água ultra-pura  $80^{\circ}\text{C}$  para eliminação de ácido residual. Por fim, as membranas foram armazenada num frasco fechado com água destilada até o momento de sua utilização.

### 3.1.4 PREPARAÇÃO DO CONJUNTO MEMBRANA-ELETRODO (MEA – membrane Electrode Assembly)

A preparação do MEA foi realizada por meio de prensagem a quente, onde a membrana de Nafion® foi faceada de ambos os lados pelos eletrodos, formando um “sanduíche”, e prensadas a 125°C sobre pressão de 5MPa durante 5 minutos.

### 3.2 PLACAS DE DISTRIBUIÇÃO DE GÁS

As dimensões geométricas dos canais das placas de distribuição de gás que foram estudadas estão descritas na Tabela 2. Para todas as situações, o modelo serpentina sempre foi o usado para o ânodo, variando-se, portanto, somente o cátodo.

Os tipos de canais afetam diretamente a eficácia do transporte de massa, principalmente no cátodo, devido à água produzida pela reação e/ou trazida pelo gás umidificado, e/ou pelo arraste eletro-osmótico. Por esse motivo, para estudar os efeitos do canal de fluxo catódico, foram usados três tipos de placas com desenhos diferentes: serpentina, interdigital e trapezoidal.

**Tabela 2 - Dados geométricos dos canais de distribuição de gases usados em placas de grafite modelos serpentina, trapezoidal e interdigital.**

Configurações das placas de grafite	Altura do Canal (mm)	Largura do Canal (mm)	Espaçamento entre canais (mm)	Número de canais Ent/Saída (mm)	Área de contato Gás/Eletrodo (mm <sup>2</sup> )
Serpentina	0,8	0,8	0,65	16	302,08
Trapezoidal	0,8	0,8	0,65	16	297,98
Interdigital	0,8	0,8	0,65	8/8	295,92

### 3.3 TESTES ELEROQUÍMICOS EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL UNITÁRIAS

As curvas de polarização em estado estacionário nas células a combustível unitárias foram obtidas galvanostaticamente utilizando uma estação de testes de célula a combustível, modelo ETC-500 (ELETROCELL), mostrada na Figura 9. Esta estação é composta de um sistema de umidificação para os gases e controladores de temperatura, de pressão e fluxo dos gases. As correntes são aplicadas por uma carga dinâmica HP 6033A 0-20V/0-30A, 200W e as leituras dos potenciais e das correntes aplicadas foram feitas em um multímetro.

As temperaturas de testes foram: 80/80/80, 85/85/85, 80/85/95, 85/90/100 °C que corresponde a Célula/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>. Para cada conjunto de temperatura analisado foi aplicada pressão dos gases reagentes H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> de 1|1, 2|2 e 2|3. O fluxo de gases (H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>) reagentes usado nos experimentos foi de 148 e 200mL/min. Após se atingir as temperaturas desejadas, a célula passou por um processo de ciclagem da corrente, variando entre o maior e menor valor. Em seguida, o sistema foi pré-condicionado em 0,7V, por 2 horas, para posterior construção da curva de polarização. Para cada mudança de pressão, foi realizado o mesmo procedimento de pré-condicionamento.



Figura 9 - Sistema de uma célula unitária na estação de testes



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 EFEITO DA TEMPERATURA

Parâmetros, tais como, pressão, umidificação e temperatura têm forte influência no desempenho das células a combustível. A temperatura de operação usual de uma PEMFC é 80°C. Essa temperatura é imposta ao se utilizar membrana Nafion<sup>®</sup>, uma vez que a condutividade desta membrana pode variar de acordo com a temperatura. Temperaturas superiores a 90°C acarreta em severa desidratação da membrana, e, conseqüentemente, piora o desempenho da PEMFC (PERLES, 2008). Por outro lado, o aumento da temperatura da PEMFC poderia trazer benefícios para a célula a combustível, devido à diminuição de sobrepotenciais de polarização, resultantes do aumento da cinética das reações eletroquímicas, além do melhor gerenciamento de água e calor. Paganin et al (2006) demonstraram que a temperatura ótima para conseguir um bom desempenho da PEMFC é 80°C para célula, 85°C e 95°C para os umidificadores de oxigênio e hidrogênio, e que altas temperaturas da célula provocam severa perda de água por evaporação.

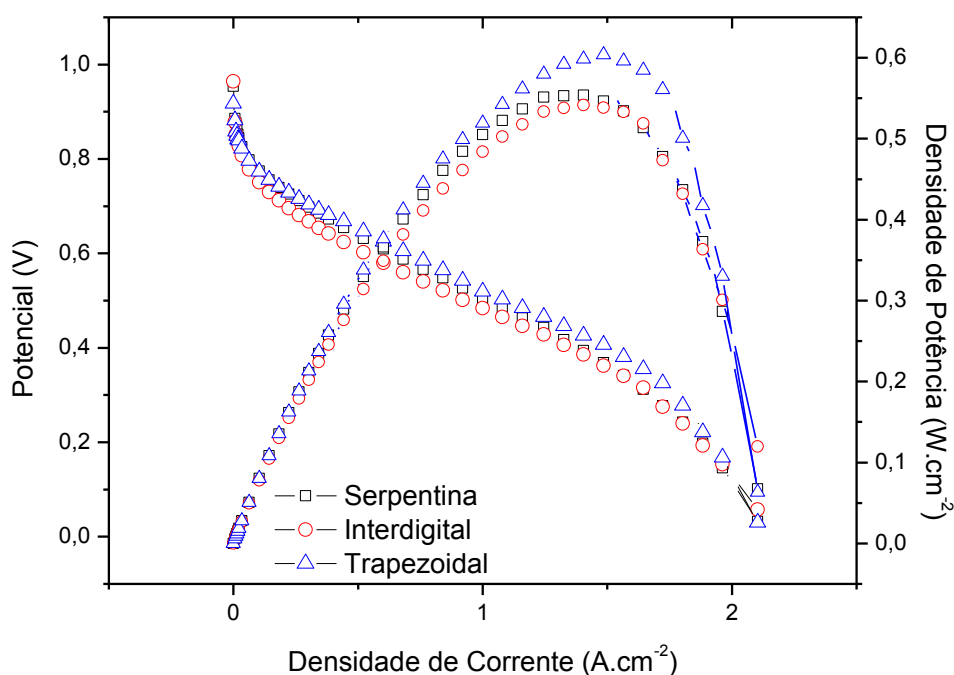
Inicialmente foi comparado o efeito das placas na temperatura ótima de funcionamento segundo Paganin et al (2006), no qual a temperatura da célula foi mantida em 80 °C e a temperatura de entrada dos gases reagentes umidificados foram 85°C e 95°C para oxigênio e hidrogênio, respectivamente.

A figura 10 exhibe o efeito da temperatura sobre as curvas de polarização em estado-estacionário obtidas para células unitárias utilizando diferentes modelos de campos de fluxo, serpentina, interdigital e trapezoidal. A camada difusora foi elaborada com 15% de PTFE e a camada catalisadora com 0,4 mgPt/cm<sup>2</sup> e 1,1mgNafion/cm<sup>2</sup>.

Observou-se que para a temperatura de 80/85/95 °C, respectivamente,

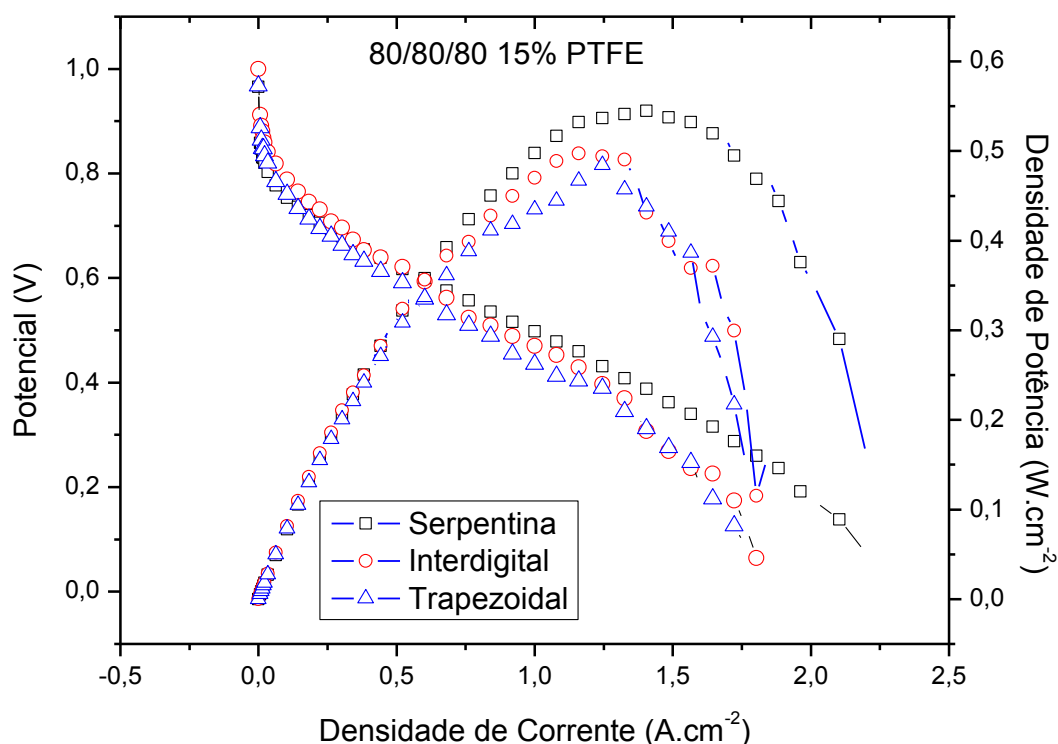
célula/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, para todos os canais o desempenho é semelhante em baixas e altas correntes, atingindo os mesmos valores de correntes limites. Entretanto, em correntes médias há uma ligeira diferença positiva para o modelo trapezoidal que pode ser atribuída eficiência retirada de água presente no cátodo. Neste caso, o formato dos canais permite o melhor escoamento de água dentro das placas e do eletrodo, principalmente neste intervalo de correntes, onde a produção de água é mais devido ao processo reacional e devido ao arraste eletrosmótico.

No caso do sistema interdigital, o processo convectivo no interior do eletrodo parece promover um maior encharcamento do mesmo. Entretanto, para todas as placas observa-se que no intervalo de correntes entre 1,5 e 2,0 A.cm<sup>-2</sup> o efeito do encharcamento do eletrodo parece ser mais uma queda significativa no potencial. Por outro lado, o perfil da curva pode indicar uma baixa concentração dos reagentes.



**Figura 10 - Curva de polarização e potência utilizando eletrodos com camadas difusoras compostas com 15% de PTFE. Camada catalisadora 0,4 mgPt/cm<sup>2</sup>, e 1,1mgNafion/cm<sup>2</sup>. Membrana Nafion® 115. Campo de fluxo serpentina (□), interdigital (○) e trapezoidal (Δ). Temperatura 80/85/95 oC referente a célula unitária, oxigênio e hidrogênio, respectivamente.**

Ao se modificar a temperatura de umidificação dos gases reagentes para a mesma temperatura da célula, 80°C, (Figura 11) diminui-se a umidade relativa do sistema e se observa também a semelhança da curva até a aproximadamente 1 A.cm<sup>-2</sup>, indicando que a cinética das reações bem como a resistência da membrana não são afetadas pelas condições de umidificação dos gases. Porém, em altas correntes o modelo serpentina apresenta melhor performance, podendo ser justificado pelo formato do canal que deve acumular mais água e, neste caso, o benefício é maior para o equilíbrio de água no interior do eletrodo que os efeitos difusionais negativos no transporte do gás (WANG, 2003).



**Figura 11 - Curva de polarização e potência utilizando eletrodos com camadas difusoras compostas com 15% de PTFE. Camada catalisadora 0,4mgPt/cm<sup>2</sup> e 1,1mgNafion/cm<sup>2</sup>. Membrana Nafion<sup>®</sup> 115. Campo de fluxo serpentina (□), interdigital (○) e trapezoidal (Δ). Temperatura 80/80/80 °C referente a célula unitária, oxigênio e hidrogênio, respectivamente.**

As Figuras 12 e 13 mostram a curva de polarização quando a temperatura da célula é de 85°C. Na figura 12, os gases reagentes são mantidos na mesma temperatura da célula,

85°C.

Para temperatura dos umidificadores iguais ao da célula, observa-se que o modelo interdigital e trapezoidal possuem características parecidas ao longo da curva, que parece ser como no caso anterior, mas aliada a uma maior taxa de evaporação pelo aumento da temperatura da célula. No modelo serpentina é observado um melhor desempenho nessas condições.

A água introduzida e produzida no cátodo parece não ser suficiente para manter a hidratação da membrana. Entretanto, há um perceptível ganho para o modelo interdigital quando se aumenta a temperatura de umidificação dos gases reagentes, pois nesse caso, a forma convectiva de transporte de reagente e água, aliados ao aumento da pressão de vapor no interior dos canais leva ao ganho observado. O mesmo efeito não é observado para o modelo trapezoidal, pois, neste caso o efeito de evaporação provocado pelo aumento da temperatura é somado a maior saída de água da célula pelos canais trapezoidal e pela maior pressão que empurra a mistura gás/água para fora da célula.

As densidades de corrente e resistência elétrica em 0,6V para os dados experimentais das figuras 10 a 1 são apresentados na tabela 3. A tabela mostra que o valor de R, na maioria dos casos, diminui com o aumento da temperatura da célula. Esta diminuição se explica principalmente pela ativação térmica dos processos envolvidos na célula, como ativação (cinética) e transporte de massa (difusividade de massa), além da condução protônica da membrana que é favorecida (AMIRINEJAD, 2006).

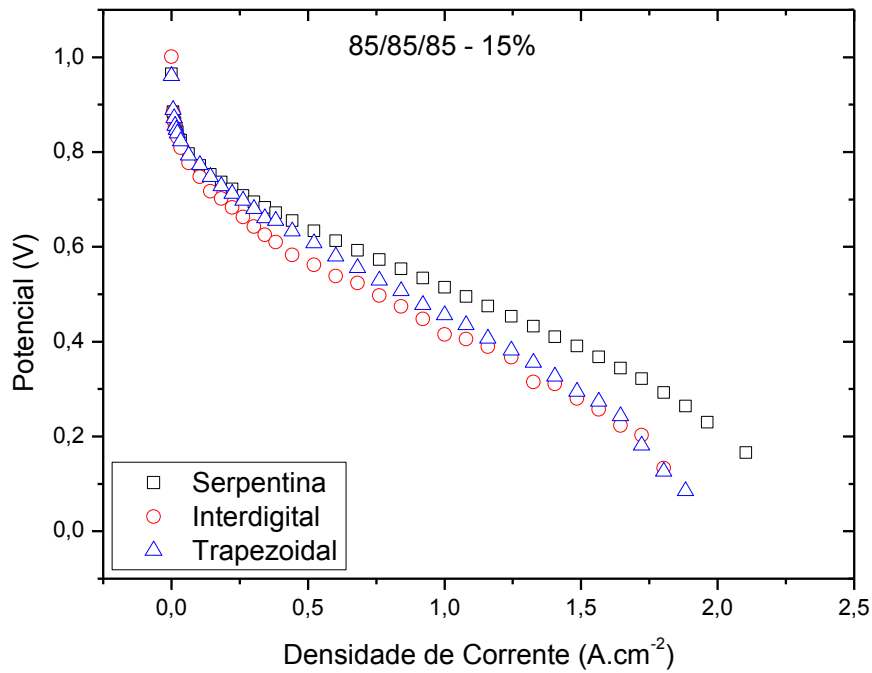


Figura 12 - Curva de polarização e potência utilizando eletrodos com camadas difusoras compostas com 15% de PTFE. Camada catalisadora 0,4 mgPt/cm<sup>2</sup>, e 1,1mgNafion/cm<sup>2</sup>. Membrana Nafion® 115. Campo de fluxo serpentina (□), interdigital (○) e trapezoidal (△). Temperatura da células e dos gases regentes igual a 85/85/85 °C

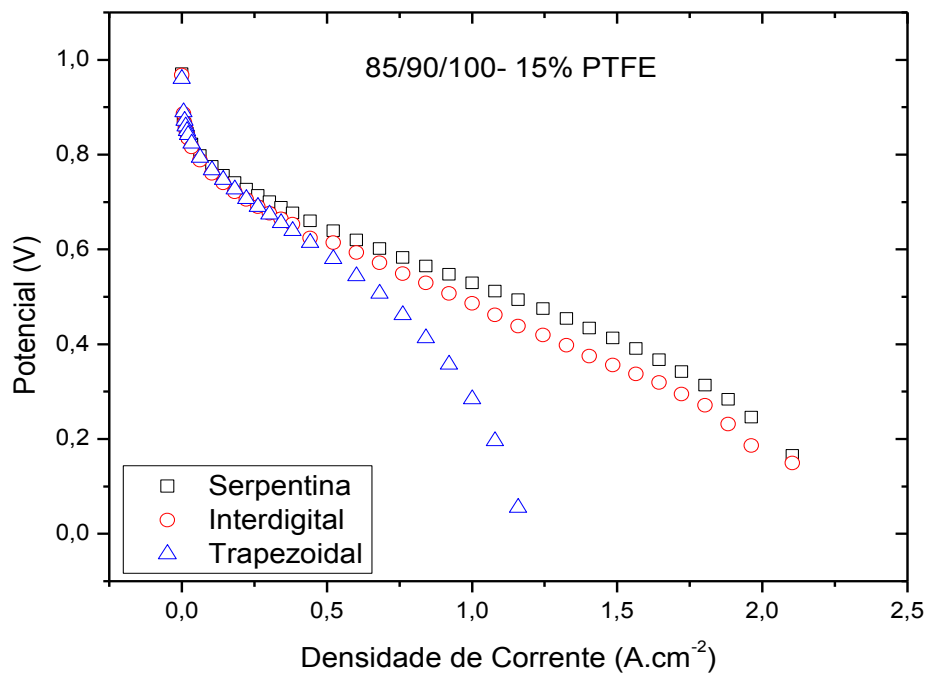


Figura 13 - Curva de polarização e potência utilizando eletrodos com camadas difusoras compostas com 15% de PTFE. Camada catalisadora 0,4 mgPt/cm<sup>2</sup>, e 1,1mgNafion/cm<sup>2</sup>. Membrana Nafion® 115. Campo de fluxo serpentina (□), interdigital (○) e trapezoidal (△). Temperatura da células e dos gases regentes igual a 85/90/100 °C .

Quando os valores de R para placas interdigital são comparados em relação à temperatura da célula operando com os umidificadores na mesma temperatura ( $T_c=T_u$ ), nota-se que há um aumento no valor de R, mostrando que para esse tipo de placa a taxa de evaporação, ocasionada pelo aumento da temperatura da célula, sobressai sobre os efeitos de ativação térmica. Consequentemente, há um ressecamento na célula que leva a queda de desempenho da mesma, provocado pelo aumento da resistência do eletrólito, como pode ser observado nas figuras 11 e 12. Porém, esse efeito é minimizado ao aumentarmos a temperatura de umidificação, pois há maior introdução de água na célula, o que contribui para um aumento no grau de umidificação do eletrólito, consequentemente, o aumento da condutividade protônica.

Observa-se ainda que o efeito do aumento de temperatura dos umidificadores sobre a resistência do sistema (eletrólito principalmente) mostra que tanto para os modelos serpentina quanto interdigital há uma diminuição do efeito resistivo e que para trapezoidal a resistência aumenta quase 40%. Como observado anteriormente, neste caso, o formato dos canais deve levar a saída de água mais efetivamente e a célula seca mais facilmente, aumentando a resistência.

**Tabela 3 - Densidades de corrente e resistência elétrica em 0,6V para eletrodos com 15% de PTFE em diferentes temperaturas para campo de fluxo serpentine, interdigital e trapezoidal.**

Campo de fluxo	Temperatura de operação da célula	15% PTFE			
		T <sub>c</sub> = T <sub>u</sub>	T <sub>c</sub> ≠ T <sub>u</sub>	T <sub>c</sub> = T <sub>u</sub>	T <sub>c</sub> ≠ T <sub>u</sub>
		A.cm <sup>-2</sup>	A.cm <sup>-2</sup>	Ω.cm <sup>-2</sup>	Ω.cm <sup>-2</sup>
Serpentina	80 °C	0,5616	0,6014	1,0790	1,0128
	85 °C	0,6416	0,6816	0,9392	0,8821
Interdigital	80 °C	0,5616	0,5218	0,9860	1,1540
	85 °C	0,4022	0,5616	1,4967	1,0737
Trapezoidal	80 °C	0,4820	0,6816	1,2551	0,8873
	85 °C	0,5218	0,4820	1,1650	1,2365

## 4.2 EFEITO DA PRESSÃO

A pressão afeta o desempenho de uma célula de combustível PEM sob diferentes densidades de corrente, este efeito é verificado ao longo de toda a gama de densidades de corrente apresenta na curva de polarização. De forma geral, uma pressão mais elevada conduz a um melhor desempenho da célula a combustível. Isto ocorre porque os fluxos de alta pressão podem trazer mais água para o interior da célula. Como resultado, o eletrólito é mais bem hidratado e a condutividade aumenta. Portanto, células a combustível podem gerar mais energia em alta pressão, devido o efeito positivo deste aumento.

Para avaliar o efeito da pressão e o desempenho da célula utilizando placas modelos serpentina, uma célula de 5 cm<sup>2</sup> foi operada a 1:1, 2:2, e 2:3 bar aplicados no

ânodo e cátodo, respectivamente nas temperaturas 80/85/95 e 85/90/100. As curvas de polarização são dadas nas Figuras 14 e 15, respectivamente.

Nota-se que nos experimento ao aumentarmos a pressão há uma melhora nos resultados, pois este parâmetro além de mudar o valor de  $\Delta G$  da reação, diminui as perdas apresentadas no eletrodo. A tensão de circuito aberto é superior a pressões mais elevadas, podendo ser justificada pela equação de Nernst. O aumento de pressão do ar faz com que uma maior parte dos gases reagentes que estão sendo transportados nos canais de fluxo da placa de grafite seja transferida para o interior do eletrodo (camada difusora/catalisadora) melhorando a remoção dos produtos e a distribuição do reagente no eletrodo e proporcionando maior desempenho e melhora em toda a curva.

Ao aumentarmos a pressão do cátodo para 3 bar, observa-se melhora em todos os modelos devido ao arraste de água formada no cátodo, melhorando as condições de difusão de oxigênio até os sítios ativos.

Porém, o efeito da pressão em 2:2 bar é similar ao aumentarmos a pressão do cátodo para 3 bar (pressão 2:3 bar), isso não é desejável, uma vez que ao pressurizarmos o sistema há um aumento no custo da célula, além da perda de energia.

Na tabela 4 são mostrados os valor de R para os testes em célula a combustível em diferentes campos geométricos: serpentina, interdigital e trapezoidal. Os resultados obtidos foram calculados a partir dos parâmetros operacionais, temperaturas de operação 80/85/95 e 85/90/100 (cel/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>), pressão de 1:1, 2:2 e 2,3 bar para ânodo e cátodo respectivamente.

De todos os experimentos presentes, o experimento apresentado na Figura 14 (c) foi o que apresentou maior efeito benéfico com o aumento da pressão. Já foi discutido que para esta temperatura o modelo trapezoidal não apresenta melhoras no desempenho, entretanto, ao elevar a pressão do sistema o desempenho da célula aumenta



satisfatoriamente. Esse efeito é justificado pela maior quantidade de água inserida no sistema, além da pressão que auxilia no escoamento da água em excesso. (OLIVEIRA, 2003).

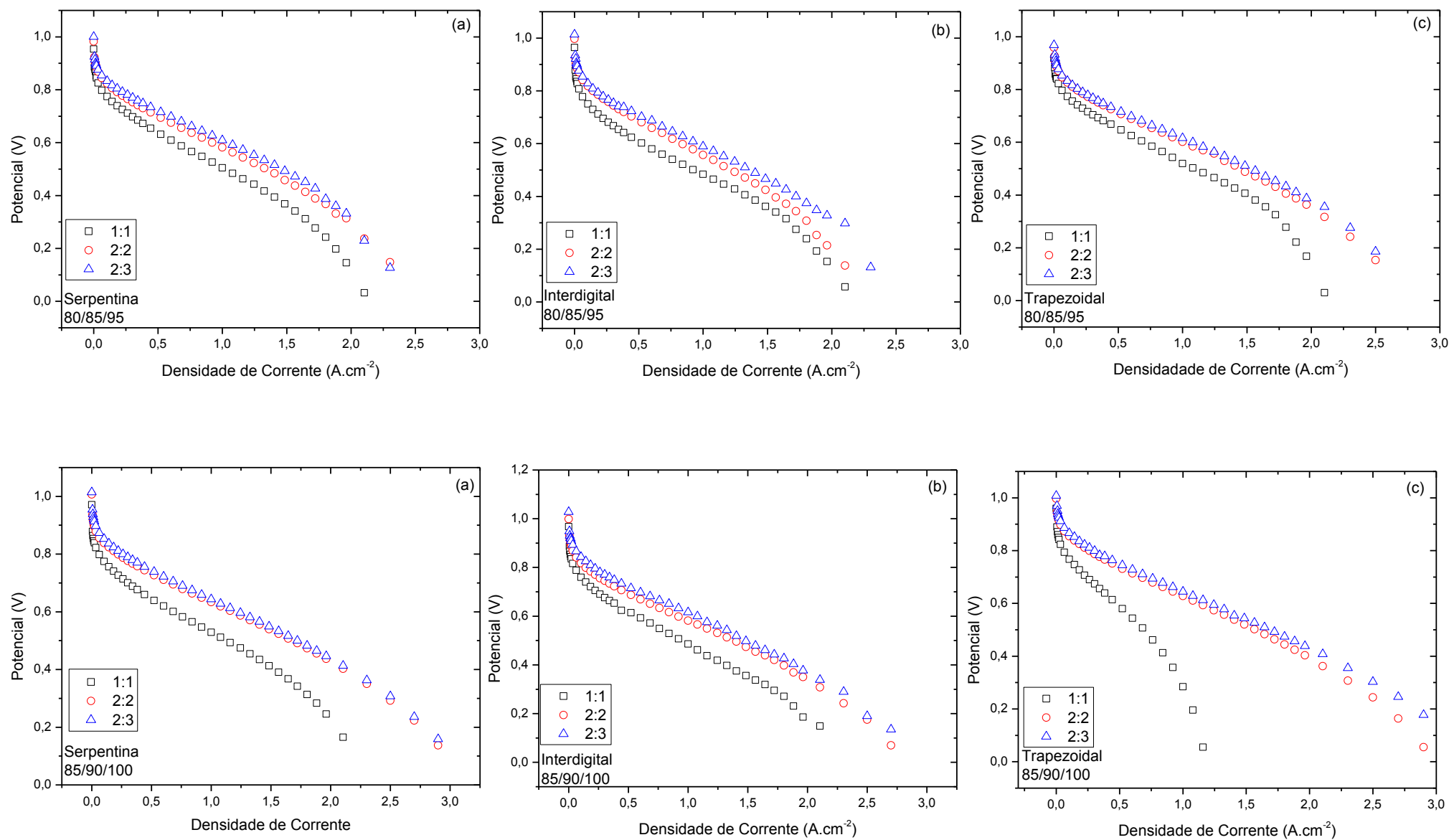


Figura 14 - Curva de Polarização do potencial vs densidade de corrente utilizando eletrodos com camada difusora composta com 15% de PTFE. Camada catalisadora 0,4 mgPt/cm<sup>2</sup> e 1,1mgNafion/cm<sup>2</sup>. Membrana Nafion 115. Temperatura 80/85/95 oC e 85/90/100 oC (Cel/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>). Pressão 1:1; 2:2 e 2:3 bar para ânodo e cátodo, respectivamente. (a) serpentine (b) interdigital e (c) trapezoidal

**Tabela 4 - Densidades de corrente e resistência elétrica em 0,6 a 0,7V para eletrodos com 15% de PTFE em diferentes temperaturas para campo de fluxo serpentina, interdigital e trapezoidal em pressões de 1:1, 2:2 e 2:3 bar para ânodo e cátodo, respectivamente**

Campo de fluxo	Temperatura de operação da célula	Potencial (V)	Resistencia ( $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ )		
			1:1 bar	2:2 bar	2:3 bar
Serpentina	80 °C	0,6	1,0128	0,6523	0,5771
		0,7	2,4936	1,4614	1,2594
	85 °C	0,6	0,8821	0,5207	0,5024
		0,7	2,3159	1,0947	1,0357
Interdigital	80 °C	0,6	1,1540	0,7959	0,6251
		0,7	3,4728	1,5902	1,3457
	85 °C	0,6	1,0737	0,6894	0,5558
		0,7	3,1642	1,5988	1,2589
Trapezoidal	80 °C	0,6	0,8873	0,6013	0,5558
		0,7	2,3261	1,3545	1,2583
	85 °C	0,6	1,2365	0,5378	0,5008
		0,7	3,1732	1,0988	0,9747

Em todos os modelos de campo de fluxo, ao aumentarmos a corrente aplicada na célula o potencial diminui junto o valor de R. Isso ocorre devido ao aumento de água produzida pela reação entre os reagentes e consequentemente a resistência ocasionada pela desidratação da membrana é diminuída.

Verifica-se também que ao aumentarmos a pressão dos gases reagentes, há uma diminuição nos valores de R. O efeito combinado entre a alta temperatura e pressão

mostrou-se satisfatório em todas as placas, revelando que a combinação desses dois parâmetros melhora a performance da PEMFC.

É visto que há um aumento de  $E^0$ , podendo ser justificado devido a elevação da pressão na qual causa aumento da cinética da reação de redução do oxigênio (FERNANDES, 2009). Para todas as placas, o valor de R diminui com aumento da pressão, sendo atribuído ao maior fluxo de oxigênio aos sítios catalíticos. É interessante notar que em todos os valores para placa trapezoidal na temperatura ótima de operação, os valores de R são menores comparados aos modelos serpentina e interdigital, confirmando uma melhor hidratação do eletrólito.

#### **4.3 EFEITO DA CARGA DE TEFLON® (PTFE) NA CAMADA DIFUSORA**

O Teflon é utilizado na camada difusora dos eletrodos de difusão de gás com a finalidade de criar canais para o transporte dos gases reagentes, vincular as partículas de carbono e evitar o encharcamento do eletrodo. Deve-se atentar que quantidades muito grandes deste polímero podem levar ao aumento da resistência elétrica, pois este polímero não apresenta propriedades condutoras.

O Teflon® utilizado neste trabalho mostra-se como uma dispersão aquosa hidrofóbica de aspecto leitoso, configurado de pequenas partículas de tetrafluoretileno suspensas em água.

O desenho das placas de difusão de gás catódicas pode determinar as taxas de transporte do gás à camada catalisadora e de remoção de água da célula. Para estudar os efeitos do canal de fluxo catódico, placas com desenhos serpentina, interdigital e trapezoidal foram testadas e comparadas entre si com diferentes teores de PTFE (Figura 16).

A figura 16 mostra as características potencial-corrente obtidas com a célula a 80°C e umidificadores em 85 °C para oxigênio e 95°C para hidrogênio. Os resultados obtidos foram pra situações em que o conteúdo de Teflon presente na camada difusora catódica foi de 15, 30 e 50% , enquanto para camada difusora anódica permaneceu em 15% de PTFE em todos os testes, em ambas as camadas a carga de carbono foi mantida em 3,0 mg cm<sup>-2</sup>.

Pode-se observar que comportamentos similares entre as placas, sendo que modelo interdigital apresentou desempenho pouco inferior às demais. Deve-se considerar que este desempenho está relacionado, por exemplo, a capacidade de expelir água dos eletrodos. A função básica do PTFE é criar canais para isto, mas um conteúdo maior de PTFE aumenta os efeitos resistivos da célula. Neste aspecto, observa-se que o desempenho para 30% de PTFE é o que apresenta o melhor resultado em toda faixa de corrente. Somado a isto, o desenho das placas contribui para a administração do conteúdo de água participando dos fenômenos de difusão e convecção dentro da célula, particularmente no MEA.

Neste sentido, modelo trapezoidal sobressai aos demais principalmente para 30% de PTFE. Mas, com um conteúdo maior de teflon o efeito resistivo torna-se mais pronunciado e o desempenho é menor.

Quando se observa o efeito da pressão do oxidante, nota-se que em baixas densidades de corrente, o modelo serpentina sobressai-se ligeiramente. Entretanto, o aumento de corrente revela o modelo trapezoidal mais eficiente. Isto pode ser devido ao efeito de diminuição da queda de pressão interna na célula, pois o acúmulo de água no eletrodo provoca este efeito. Além disso, no caso da serpentina, os canais de passagem do gás são mais longos e o efeito é maior, quanto mais água é acumulada.

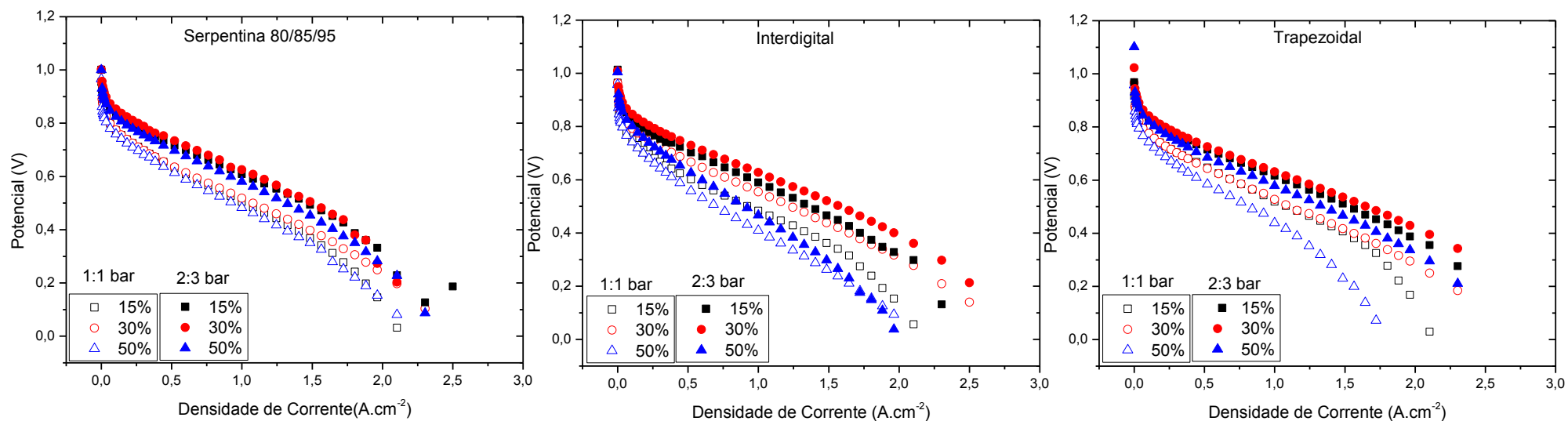


Figura 15 - Curva de polarização do potencial vs densidade de corrente utilizando eletrodos com camadas difusora com 15, 30 e 50% de PTFE . Camada catalisadora 0,4 mgPt/cm<sup>2</sup> e 1,1mgNafion/cm<sup>2</sup>. Membrana Nafion® 115. Temperatura 80/85/95 °C (cel/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>). Pressão 1:1 e 2:3 bar para ânodo e cátodo, respectivamente. (a) Serpentina (b) Interdigital (c) Trapezoidal.

Observa-se, em todos os modelos de campo de fluxo, que o aumento do conteúdo de PTFE na camada difusora catódica diminui o desempenho da célula, neste caso a presença de uma carga maior de PTFE causa uma diminuição na porosidade da camada que dificulta a passagem do gás reagente, prejudicando o desempenho do eletrodo.

Nota-se que o desempenho em altas correntes dos eletrodos com maior teor de PTFE é drasticamente diminuído no modelo interdigital e trapezoidal, o que é atribuído ao agravamento dos problemas difusionais do suprimento do oxigênio aos sítios catalíticos devido à diminuição dos poros, além do gerenciamento de água, que nestas condições há um aumento da resistividade, provocado não só pelo PTFE, mas também pela hidratação do eletrólito.

Os valores de R calculados para os experimentos da figura 15 são apresentados na tabela 5. A tabela mostra que o valor de R aumenta com o aumento do teor de PTFE na camada difusora, independente do tipo de campo de fluxo. Este aumento pode estar relacionado com um aumento da resistência elétrica. Podendo ser justificado pela diminuição do contato elétrico entre as partículas de carbono e/ou por aumento da resistência do eletrólito devido a hidrofobicidade do PTFE, que impede a entrada de água para umidificação do eletrólito.

Quando valores de R para diferentes placas são comparados observa-se que à pressão atmosférica o teor ótimo de PTFE é 30% na camada difusora catódica. A placa trapezoidal apresenta menor valor R, confirmando os dados da curva de polarização, justificado pelo desempenho desta placa no quesito distribuição de água dentro da célula nestas condições experimentais.

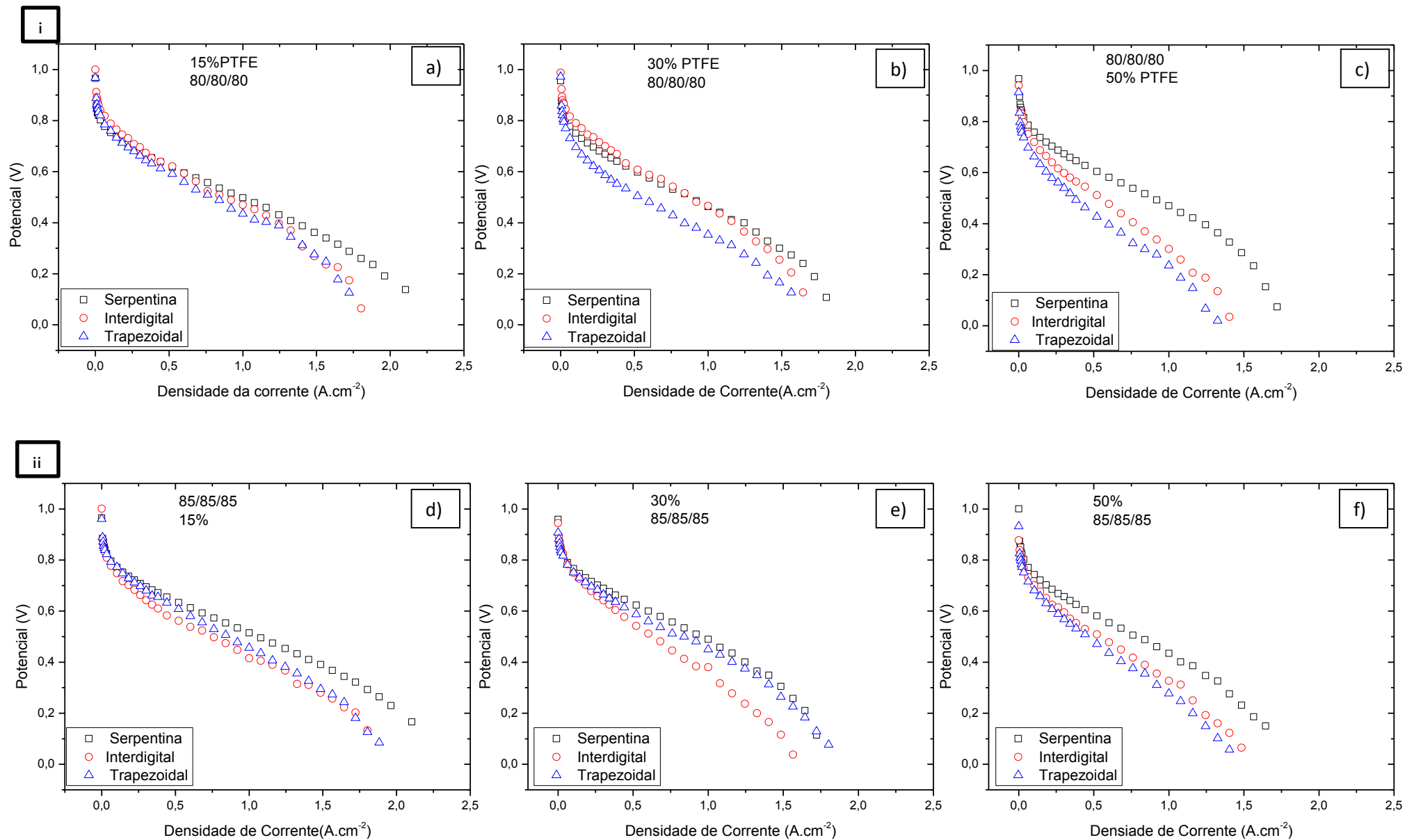
**Tabela 5 - Densidades de corrente e resistência elétrica em 0,6 para eletrodos com 15, 30 e 50% de PTFE em diferentes temperaturas para campo de fluxo serpentina, interdigital e trapezoidal em pressões de 1:1, 2:3 bar para ânodo e cátodo, respectivamente**

Campo de fluxo	Temperatura de operação da célula	PTFE	Densidade de Resistencia ( $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ )	
			1:1 Bar	2:3 bar
Serpentina	80 °C	15	1,0128	0,5771
		30	0,9412	0,56309
		50	1,0683	0,6520
Interdigital	80 °C	15	1,1540	0,6251
		30	0,9092	0,5364
		50	1,4997	0,9960
Trapezoidal	80 °C	15	0,8873	0,5414
		30	0,8864	0,5188
		50	1,3783	0,6883

#### 4.4 EFEITOS COMBINADOS

A partir dos experimentos verificou-se que o modelo trapezoidal apresentou melhor desempenho nas condições de temperatura 80/85/95 (Cel/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>). No entanto para uma comparação mais elaborada com o modelo serpentina e interdigital estudaram-se as sete variáveis (pressão de H<sub>2</sub> e pressão de O<sub>2</sub>, temperatura da célula, temperatura do H<sub>2</sub> e temperatura do ar e porcentagem de PTFE na camada difusora).





**Figura 16-** Curva de polarização do potencial vs densidade de corrente utilizando canais de fluxo modelo serpentina, interdigital e trapezoidal. Camada catalisadora  $0,4 \text{ mgPt/cm}^2$  e  $1,1 \text{ mgNafion/cm}^2$ . Membrana Nafion® 115. Temperatura (i) 80/80/80 e (ii) 85/85/85 (cel/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>). Pressão 1 atm. Eletrodos com camadas difusora com 15(a e d), 30 (b e e) 50(c e f)% de PTFE

Tabela 6 - Resumo dos valores médios da potência máxima e respectiva densidade de corrente dos desempenhos da célula em diversas condições operacionais obtidos para placas com canais serpentina, interdigital e trapezoidal.

Experimentos	Serpentina		Interdigital		Trapezoidal		
	A.cm <sup>-2</sup>	W cm <sup>-2</sup>	A.cm <sup>-2</sup>	W cm <sup>-2</sup>	A.cm <sup>-2</sup>	W cm <sup>-2</sup>	
15%	80	1,4434	0,5465	1,3250	0,4902	1,2448	0,4842
	85	1,4850	0,5799	1,2834	0,4582	1,2834	0,4884
30%	80	1,159	0,4717	1,2448	0,3436	1,2448	0,4973
	85	1,206	0,513	0,9600	0,3581	1,206	0,4752
50%	80	1,2448	0,4924	0,8408	0,3111	0,9202	0,2567
	85	1,159	0,4468	1,0396	0,3379	0,8408	0,2985

A figura 16 apresentando a curva de polarização para células e umidificadores operando em 80 e 85°C. O teor de PTFE presente na camada catódica é de 15, 30 e 50%. A Figura 17 mostra a melhor eficiência no aumento de temperatura utilizando 15% para modelos serpentina e trapezoidal nestas temperaturas. Neste caso, desempenho da célula aumenta com o aumento da temperatura, sendo atribuída a diminuição da queda ôhmica devido à diminuição da resistência do eletrólito. Além disso, há um acréscimo na corrente limite, indicando que os problemas de difusão são menos relevantes em elevadas temperaturas. O modelo interdigital teve uma perda no desempenho da célula unitária ocasionada pela maior taxa de evaporação, prejudicando a condução protônica da membrana. Isso é observado em todos os teores de PTFE com canais de fluxo interdigital.

A tabela 6 apresenta os valores de potência máxima e sua respectiva densidade de corrente. Observa-se que o efeito combinado são diferentes nas 3 placas analisados. O modelo serpentina teve um aumento na corrente limite em 15 e 30% de PTFE com o

aumento da temperatura, porém com 50% de PTFE teve uma queda no seu desempenho de 7%. Por outro lado, o modelo interdigital apresentou uma com aumento da temperatura apenas quando a camada é composta de 50% de PTFE. Este efeito está intimamente ligado com a capacidade da placa de retirar a água do sistema, como já foi mostrado anteriormente, a placa modelo interdigital apresenta mais eficácia na retirada da água quando comparada com modelo serpentina, portanto seu rendimento é aumentado com esta quantidade de PTFE devido ao acúmulo de água ocasionado pelo agente hidrofóbico o que faz melhorar o transporte protônico do eletrólito.

A figura 17 exibe a curva de polarização para as diferentes placas (serpentina, interdigital e trapezoidal) em temperaturas de Estudos sobre o efeito da temperatura de funcionamento da célula combustível foi realizado em condições de entrada dos gases, H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, umidificados na mesma temperatura da célula, 80 e 85°C, atuando em pressão atmosférica. Outro procedimento realizado neste trabalho foi a mudança da temperatura de umidificação, no qual foi permanecida as temperaturas da célula (80 e 85°C), porém utilizando oxigênio com a variação em 5 °C e hidrogênio com variação em 15°C em relação a célula. Os teores de PTFE utilizando na camada difusora foram 15, 30 e 50%.

Para modelos serpentina e trapezoidal é observado que com o aumento da temperatura da célula também temos o aumento na tensão da célula na mesma densidade de corrente quando utilizamos os teores de PTFE estudados. Como já foi abordado, ao variarmos a temperatura da célula de 80 para 85°C, mantendo os outros parâmetros constantes, observa-se uma melhora ao longo de toda a curva de polarização com o aumento da temperatura. Esse fato se explica pela ativação térmica dos processos envolvidos na célula, como ativação (cinética) e transporte de massa (difusividade de massa), além da condução protônica da membrana que é favorecida (AMIRINEJAD et al, 2006).

A partir do estudo das condições de umidificação dos gases, pode-se observar um impacto positivo nos fluxos com modelo serpentina, além da semelhança da curva até a aproximada de  $1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , indicando que a cinética das reações bem como a resistência da membrana não são afetadas pelas condições de umidificação dos gases. Ao analisarmos a curva, verificamos que quando a temperatura de entrada do fluxo é aumentada produz um maior potencial de célula. Este resultado é atribuído principalmente ao fato de que o fluxo de alta temperatura apresenta mais água para o canal e diminui a resistência da membrana devido à hidratação (ZONG et al, 2006). À temperatura de entrada baixa, o gás transporta pouco de água, e o transporte de próton pela membrana é desfavorecido, consequentemente a velocidade de reação eletroquímica é lenta. Seguindo este raciocínio, o gás oxigênio é consumido lentamente e a pressão parcial aumenta. Por outro lado, o aumento da temperatura faz com que o gás arraste água suficiente na fase inicial e a velocidade de reação eletroquímica é rápida. Como resultado, mais oxigênio é consumido e a pressão parcial de oxigênio diminui rapidamente. Em altas correntes, a temperatura da célula a  $80^\circ\text{C}$  com a alta temperatura de umidificação do cátodo e pressão ambiente do ar, mostra nitidamente um decréscimo de rendimento, que se deve provavelmente ao efeito de encharcamento (condensação de vapor de água) do eletrodo ao usar as placas com canais serpentina. Problema não encontrado nas células operando em  $85^\circ\text{C}$ , pois nesta temperatura há uma taxa de evaporação maior.

Vale ressaltar que, em todas as variações de PTFE (15, 30 e 50%), é observado que a baixas densidades de corrente, até por volta de  $400 \text{ mA}/\text{cm}^{-2}$ , a influência da temperatura da célula é muito pequena. Isso pode indicar que a temperatura tem um efeito marginal sobre a região de polarização por ativação nos modelos serpentina.

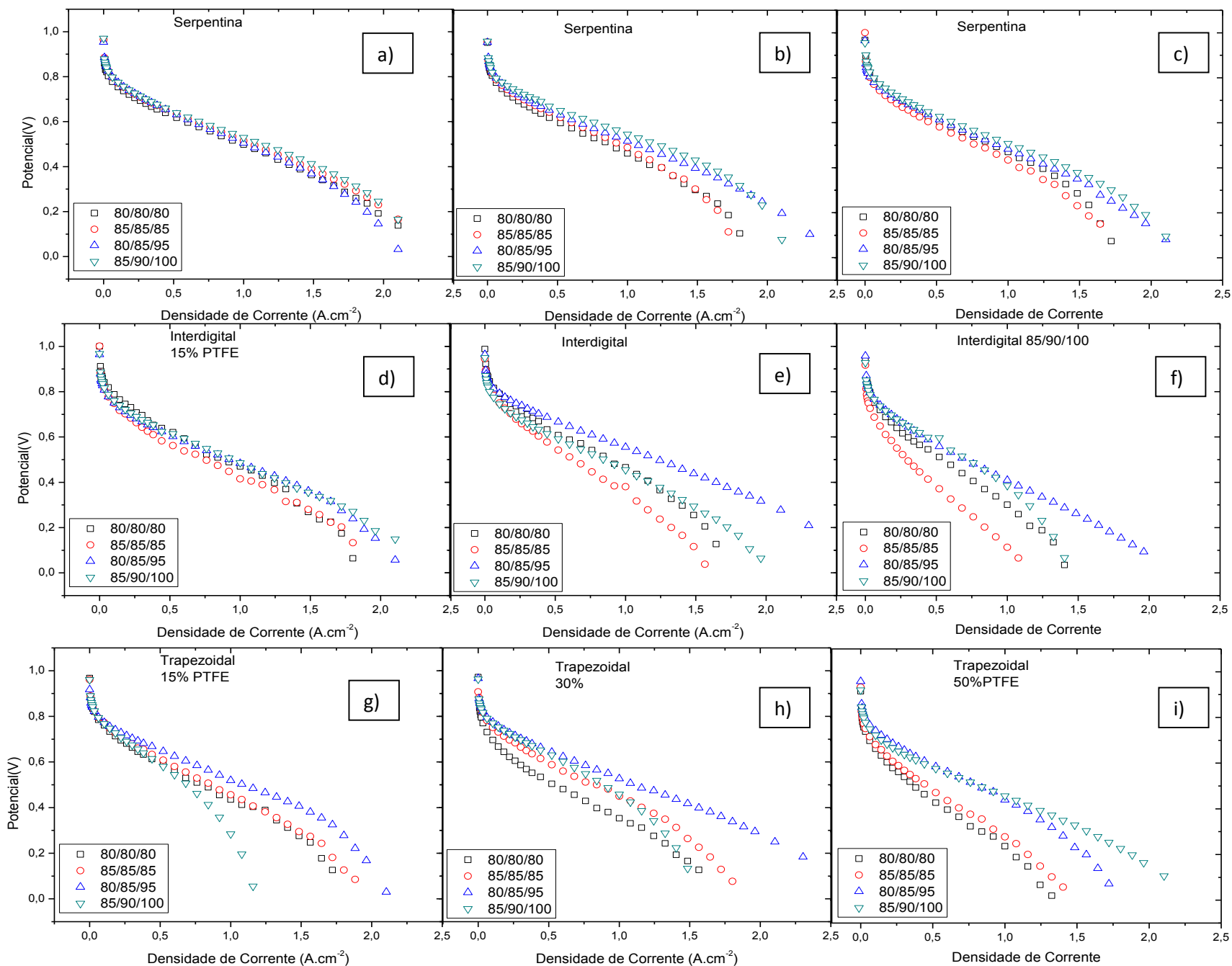


Figura 17- Curva de polarizacao do potencial vs densidade de corrente para H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, 1 atm. Camada difusora catódica composta com: (a, d,g) 15%; (b, e,h) 30% e (c,f,i)50% de PTFE em diferentes campos de fluxo (a, b,c) serpentina, (d, e , f) interdigital e (g, h, i) trapezoidal. Temperatura 80/80/80, 85/85/85, 80/85/95 e 85/90/100

Para o modelo interdigital, os resultados exibem que ao aumentarmos a temperatura da célula de 80 para 85°C, há uma perda no desempenho da célula unitária ocasionada pela maior taxa de evaporação, prejudicando a condução protônica da membrana. Isso é observado em todos os teores de PTFE com canais de fluxo interdigital. Nota-se que a voltagem da célula possui uma distribuição mais uniforme com umidade mais elevada. A modificação da temperatura com relação a célula afeta o fluxo de massa da água de entrada. Neste caso, o aumento da temperatura de umidificação dos gases é benéfico na polarização ôhmica devido a uma maior introdução de água para dentro da célula, o que contribui para um aumento no grau de umidificação da membrana, consequentemente, o aumento da condutividade protônica.

**Tabela 7 - Densidade de potência máxima e respectivas densidades de correntes dos eletrodos catódicos compostos com 15, 30 e 50% de PTFE para diferentes placas de distribuição de reagentes para células a combustível alimentada com H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>**

Temperatura de operação	15% PTFE		30% PTFE		50% PTFE	
	W.cm <sup>-2</sup>	A.cm <sup>-2</sup>	W.cm <sup>2</sup>	A.cm <sup>-2</sup>	W.cm <sup>-2</sup>	A.cm <sup>-2</sup>
80/80/80	0,5041	1,206	0,4734	1,1192	0,3111	0,8408
85/85/85	0,4581	1,2834	0,3800	1,000	0,3379	1,0396
80/85/95	0,5435	1,4434	0,6577	1,6836	0,4219	1,206
85/90/100	0,5311	1,4434	0,4650	1,325	0,3874	0,9202

Na Tabela 7, observamos que ao aumentarmos o teor de PTFE, mantendo a temperatura dos umidificadores iguais a da célula, há uma queda no desempenho justificado pela limitação difusional ocasionada pela diminuição da porosidade. A difusão do oxigênio através do vapor de água é em várias ordens maior do que a água em estado líquido. (ZHANG, et al., 2006). Por conseguinte, o funcionamento em alta temperatura de umidificação facilita o transporte de oxigênio através das camadas de difusão de gás

até a camada catalisadora do cátodo. A camada difusora tem como objetivo fornecer uma barreira à penetração de água líquida, enquanto, que as espécies gasosas passem através dela. Neste sentido, a presença de PTFE torna a camada difusora mais hidrofóbica, o que minimiza o encharcamento do cátodo e facilita a distribuição do gás. Quantidade menor de PTFE resulta em maior quantidade de água na camada catalisadora, conseqüentemente, a hidratação do nafion é eficiente proporcionando uma melhora na condutividade iônica, e como consequência uma menor perda de voltagem na célula. Portanto, um teor de 30 % de PTFE no cátodo proporciona uma melhor performance no gerenciamento de água no modelo de placa interdigital.

Em todos os experimentos, ao utilizarmos o campo de fluxo interdigital, a melhor temperatura de operação da célula e umidificadores é 80/85/95, podendo ser facilmente identificado que a temperatura de umidificação dos gases tem efeitos positivos sobre as distribuições com campos de fluxo interdigital.

No modelo trapezoidal ao avaliarmos o desempenho para todas as temperaturas nota-se que, o desempenho da célula aumenta com o aumento da temperatura, sendo atribuída a diminuição da queda ôhmica devido à diminuição da resistência do eletrólito. Além disso, há um acréscimo na corrente limite, indicando que os problemas de difusão são menos relevantes em elevadas temperaturas. Tem-se ainda o decréscimo na inundação das camadas catalítica e difusora pela água. Entretanto, outro fator que deve ser levado em consideração é a umidade relativa, ao condicionarmos o sistema nas temperaturas 85/90/100, observa-se que para este tipo de canal, o aumento da temperatura de saturação do gás junto com o aumento da temperatura da célula provoca um efeito significativo para o desempenho de toda a célula. Provando que nestas condições, a cinética das reações e a difusibilidade do oxigênio são prejudicados pela possível bloqueio ocasionado pelo encharcamento do eletrodo.

De acordo com os dados obtidos, para teores de 50% de PTFE observa-se, com o aumento da temperatura, há uma melhora no desempenho da célula, verificada pelo o sobrepotencial da célula para uma mesma corrente. Outra discussão relevante é a análise dos diferentes teores de PTFE (15, 30 e 50%) para as temperaturas 85/95/100, mostrada na figura 18, indicando que a quantidade de PTFE tem grande influencia na difusibilidade no cátodo. Os o mecanismos de transporte da água na membrana mais evidenciados são a difusão e o arraste eletro-osmótico, ambos são dependentes da temperatura, densidade de corrente e do teor de água na membrana (HASSAN et al, 2009). A melhor performance da célula ocorre quando um equilíbrio entre o arraste e a difusão ocorre, o que justifica o melhor desempenho para este teor de PTFE.

Para teores de 15 e 30% ocorre a piora sendo justificado pela predominância do arraste eletro-osmótico sobre a difusão da água, conseqüentemente, há uma desidratação na membrana, o que leva a diminuição dos seus poros, dificultando a chegada do oxigênio a camada catalisadora .

As Figura 18 mostram as curvas de polarização para os desenhos convencionais, e interdigital e trapezoidal com a célula e umidificadores a 80°C. Para as voltagens de operação mais elevada do que 0,7 V, os modelos trapezoidal e serpentina têm quase o mesmo desempenho com a camada difusora composta com 15% de PTFE. Porém o modelo interdigital apresenta uma melhora nos teores 15 e 30% de PTFE, mostrando que o modelo de fluxo convectivo proporciona o contato, entre o oxigênio e o MEA, suficiente para atingir o máximo de sítios catalíticos ativos que estão nas proximidades da membrana, incidindo diretamente na tripla fase reacional. Com teores de 50% de PTFE não se observa o mesmo, podendo ser justificado pela menor quantidade de poros formados, no qual prejudica a passagem do gás, afetando a resistência ao transporte de reagentes através do eletrodo.



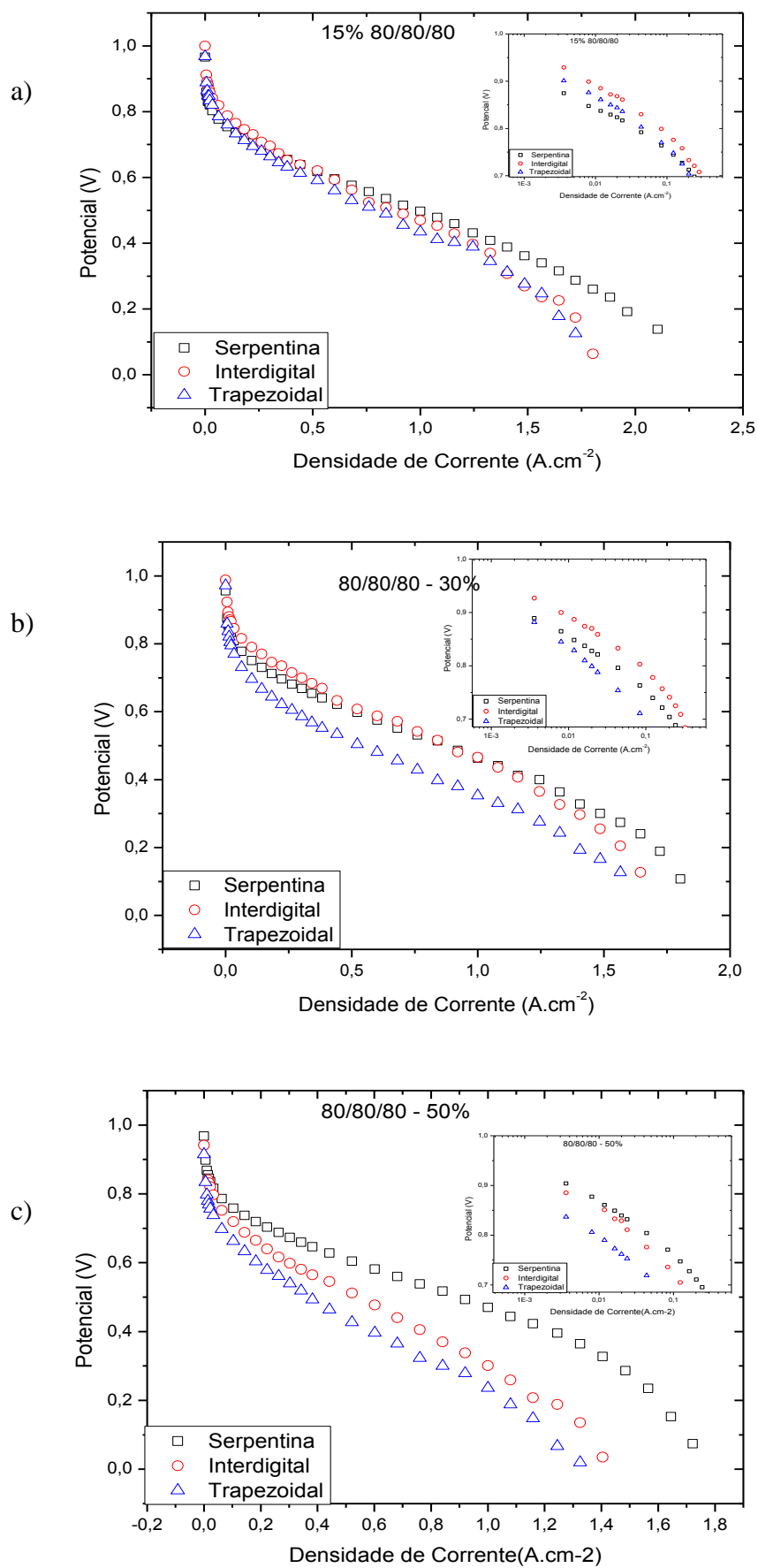
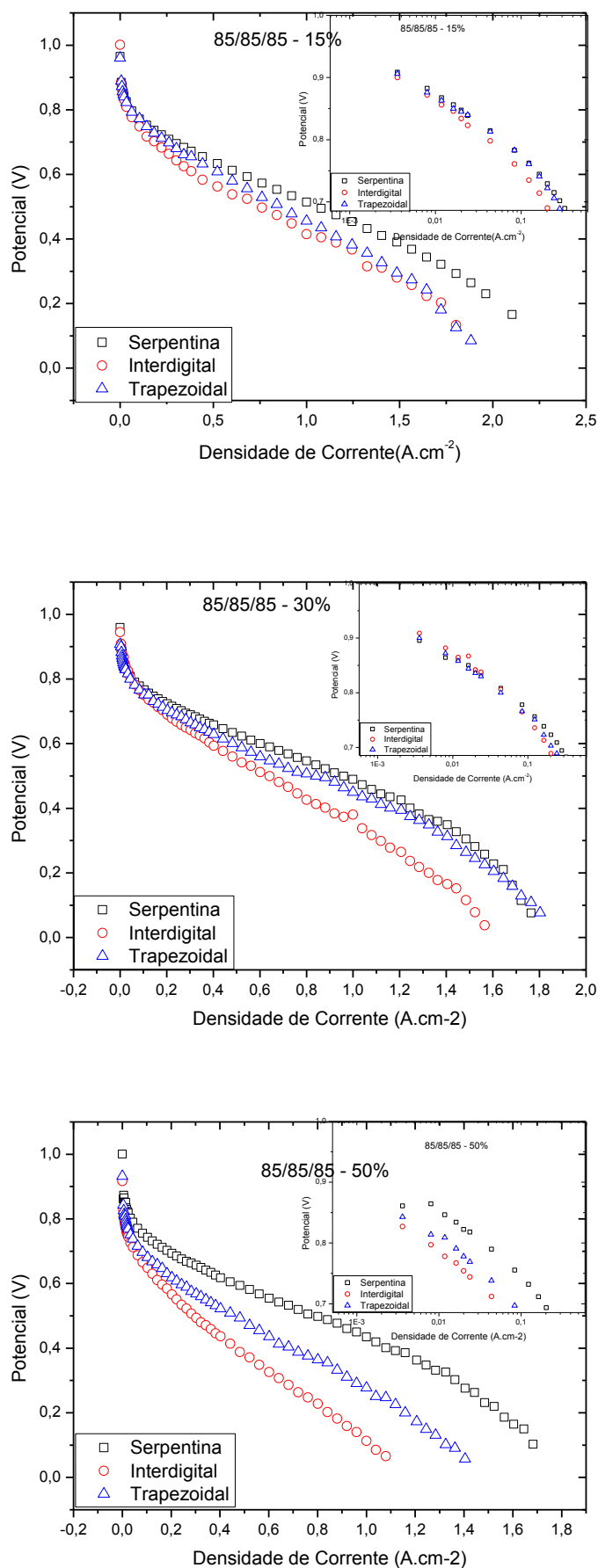


Figura 18 - Curva de polarização do potencial vs densidade de corrente para  $H_2/O_2$ , 1 atm. Camada difusora catódica composta com: (a) 15%; (b) 30% e (c) 50% de PTFE em diferentes campos de fluxo. Temperatura 80/80/80 °C

No entanto, para as voltagens de operação mais baixa do que 0,7 V, as placas de testes tem um pior desempenho comparadas ao campo de fluxo convencional. À medida que a tensão de funcionamento diminui as taxas de reação eletroquímica aumentar gradualmente, porém por apresentarem diferentes taxas remoção de água líquida no cátodo, a performance são diferentes, o que justifica que nestas temperaturas de operação a campo de fluxo modelo serpentina apresenta melhor gerenciamento de remoção de água.

Os campos de fluxos interdigital, trapezoidal e serpentina possuem as mesmas dimensões fluxo de canal, nota-se que o desempenho das células de fluxo com desenhos serpentina é superior as demais. (Figura 18). Nesta temperatura, a difusão em canais de fluxo serpentina não só aumenta a taxa de transporte de combustível, como também melhora a taxa de remoção de água líquida.

Aumentando a temperatura de todo o sistema para 85oC (Figura 19), há uma piora no modelo conectivo, podendo ser justificado pela ineficiência do gerenciamento de água, uma vez que ao aumentarmos a temperatura da célula e de umidificação, como visto anteriormente (Figura 16), provoca uma piora na polarização neste modelo de campo de fluxo. Madeira et al. explica que o desenho interdigital proporciona um abastecimento de reagente mais uniforme, com uma elevada taxa reativa comparada com modelos difusionais, porém os campos de fluxo interdigitais retém mais água no cátodo comparado com o modelo convencional. (MADEIRA, YI, & NGUYEN, 1998) .



**Figura 19 - Curva de polarização do potencial vs densidade de corrente para H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, 1 atm. Camada difusora catódica composta com: (a) 15%; (b) 30% e (c) 50% de PTFE em diferentes campos de fluxo. Temperatura 85/85/85**

**Tabela 8-- Densidade de potência máxima e respectiva densidade de corrente obtidas para eletrodos com diferentes cargas de PTFE em diferentes geométrica de placas catódicas.**

Configuração das placas de grafite	15%		30%		50%	
	Wcm-2	Acm-2	Wcm-2	Acm-2	Wcm-2	Acm-2
Serpentina	0,5799	1,4850	0,5130	1,2060	0,4468	1,159
Interdigital	0,4472	1,3634	0,3800	1,000	0,197	0,6416
Trapezoidal	0,4662	1,4434	0,4752	1,2060	0,2985	0,8408

A partir das curvas de polarização Figura 20 e da Tabela 8, verifica-se que o melhor desempenho da célula em todas as composições da camada difusora estudada deve-se a placa de distribuição serpentina, seguida pelo modelo trapezoidal. Os piores resultados são os correspondentes aos canais interdigitais.

No entanto, nota-se que para todos os teores de PTFE houve uma inversão de comportamento das curvas de polarização ao compararmos a temperatura 80/80/80 e 85/85/85, em todos os casos o modelo trapezoidal supera o modelo interdigital. A partir da Tabela 8-8 pode-se verificar que o aumento do conteúdo de PTFE presente na camada difusora ocasiona a piora no desempenho da célula unitária em todos os tipos de geometria de canal, porém esse conteúdo tem um efeito significativo principalmente no modelo trapezoidal, ocasionando uma piora de até 60% comparando sua densidade de potencia

## 5 Conclusão

As conclusões aqui apresentadas fundamentam-se dos vários efeitos analisados nos experimentos realizados. A importância deste trabalho é mostrar o efeito das placas de fluxo de gás no gerenciamento de água, levando-se em consideração a temperatura da célula e umidificadores, pressão, conteúdo de Teflon na camada difusora.

Quando é analisada a temperatura ótima de funcionamento da célula, os canais possuem desempenhos semelhantes. Porém o modelo trapezoidal sobressai em correntes médias devido a melhor eficiência na retirada de água presente no cátodo, evitando, portanto, o encharcamento do eletrodo de difusão de gás.

Observa-se que na maioria dos casos, quando a camada difusora é composta de 15% de PTFE, ao aumentarmos a umidade relativa do sistema, há uma melhora em toda curva, justificado pela diminuição da resistência do eletrólito. Porém, para o modelo trapezoidal, a temperatura do sistema em 85/90/100 há uma queda no sistema, podendo ser justificada pelo encharcamento do eletrodo, uma vez que nessas condições há uma maior inserção de água no sistema, e os canais demonstram ineficiência no gerenciamento de água. Todavia, ao aumentarmos a pressão deste sistema, observamos uma melhora em toda curva, justificando que o tipo de usinagem retém água e em pressões mais elevadas, o encharcamento devido a retenção de água nos canais é reduzido. A melhora obtida pela pressão é observada em todos os modelos de canais de fluxo, porém o modelo trapezoidal demonstrou melhor resposta no efeito combinado pressão-temperatura. .

Verificou-se também que a estrutura do eletrodo afeta diretamente o desempenho da célula. O conteúdo de Teflon presente na camada difusora pode melhorar o sistema

devido o acúmulo de água ocasionado por este agente, em todos os modelos de placas à temperatura ótima, o melhor conteúdo utilizado foi de 30% de PTFE.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKHTAR, N., QURESHI, A., SCHOLTA, S., HARTNIG, C., MESSERSCHMIDT, M., & LEHNERT, W. (2009). Investigation of water droplet kinetics and optimization of channel geometry for PEM fuel cell cathodes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(7), 2104-3111.
- ANTOLINI, E.; PASSOS, R.R.; TICIANELLI, E.A. Effects of the carbon powder characteristics in the cathode gas diffusion layer on the performance of polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 109, p. 477-482, 2002.
- ANTOLINI E.; PASSOS, R.R.; TICIANELLI, E.A. Effects of the cathode gas diffusion layer characteristics on the performance of polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 32, p.383-388, 2002.
- AMIRINEJAD, M., ROWSHANZAMIR, S., & EIKANI, M. H. (2006). Effects of operating parameters on performance of a proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 2, 872-975.
- BACON, F. (1969). Fuel Cell, past, present and future. *Electrochimica Acta*, 14, 569-585.
- CARRETE, L., FRIEDRICH, K., & STIMMING, U. (2001). *Fuel Cell - Fundamentals and Applications*. Fuel Cells.
- CHANG, H., LINA, C., CHANG, M., SHIU, H., CHANG, W., & TSAU, F. (2011). Optimization of polytetrafluoroethylene content in cathode gas diffusion layer by the evaluation of compression effect on the performance of a proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 196, 3773–3780.
- de SOUZA, A. (2003). *Estudo da geometria dos canais de distribuicao dos gases em células a combustivel de membrana trocadora de prótons*. São Carlos: Universidade de São Paulo.
- de SOUZA, A., & GONZALEZ, E. R. (2003). Influence of the operational parameters on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells with different flow fields. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 7, 651-657.
- FERNANDES, A.C.; TICIANELLI, E. A. (2009). A performance and degradation study of Nafion 212 membrane for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Source*, 193, 547-554.
- FRIESS, B., & HOORFAR, M. (2012). Development of a novel radial cathode flow field for PEMFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 7719-7729.
- FULLER, T. F.; PERRY, M.L. (2002). Historical perspective of fuel cell technology in the 20th century. *Journoul of the Electrochemical Society*, 149, S59.
- GINER, J., & HUNTER, C. (1969). Mechanism of operation of Teflon-bonded gas diffusion electrode – A mathematical model. *Journal of the Electrochemical Society*, 116, 1124.

- HASSAN, N. S., DAUD, W. R., SOPIAN, K., & SAHARI, J. (2009). Water management in a single cell proton exchange membrane fuel cells with a serpentine flow field. *Journal of Power Sources*, 193(1), 249-257.
- KIRUBAKARAN, U., JAIN, S., & NEMA, R. (2009). A review on fuel cell technologies and power electronic interface. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(9), 2430-2440.
- KONG, C.S.; KIM, D.Y.; LEE, H.K.; SHUL, Y.G, LEE, T.H. Influence of pore-size distribution layer on mass-transport problems of proton exchange membrane fuel cell. *Journal Power Sources*, v. 108, 185-191, 2002.
- LARMINE, J., & DOCKS, A. (2000). *Fuel Cell Systems Explained*. Chichester: John Wiley & Sons.
- LI, X., & SABIR, I. (2005). Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, 359-371.
- LINARDI, M. (2010). *Introdução a ciência e tecnologia de célula a combustível* (1 ed.). ArtLiber.
- MADEIRA, D., YI, J. S., & NGUYEN, T. (1998). Effect of direct liquid water injection and interdigitated flow field on the performance of proton exchange membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*, 43(24), 3.795-3.809.
- MÉRIDA, W. R., MCLEAN, G., & DJILALI, N. (2001). Non-planar architecture for proton exchange membrane fuel cells. *Journal Power Sources*, 102, 178-185.
- MURPHY, O., CISAR, A., & CLARKE, E. (1998). Low cost light weight high power density PEM fuel stack. *Electrochimica Acta*, 43, 3829-3840.
- NEERGAT, M.; SHUKLA, A.K. Effect of diffusion-layer morphology on the performance of solid-polymer-electrolyte direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 104, p.289- 294, 2002.
- OLIVEIRA NETO, A.; SANTORO, T.A.B.; FRANFO, E.G.; BRANDÃO, S. R.; SPINACÉ, E.; ARICO, E. ; LINARDI, M.: Métodos de preparação de letrocatalisadores contendo nanopartículas dispersas em carbono de alta área superficial para aplicação em células a combustível do tipo PEM. *Revista Mackenzie de Engenharia e Computação*, v. 4, p. 23-44, 2003.
- OWEJAN, J.P.; TRABOLD, T.A., JACOBSON, D.L.; ARIF, M.; KANDLIKAR, S.G. (2007). Effects of flow field and diffusion layer properties on water accumulation in a PEM fuel cell, *Int J Hydrogen Energy*, 32, 4489-4502
- PAGANIN, V. (1997). *Desenvolvimento e caracterização de eletrodos de difusão de gás para células a combustível contendo Nafion como eletrólito* (Tese de Doutorado - Instituto de Química de São Carlos ed.). São Carlos: Universidade de São Paulo.
- PAGANIN, V. A., FREIRE, J., TICIANELLI, E. A., & GONZALEZ, E. R. (1997). A test station facility for research and development on fuel cell components and



- materials. *Review of Scientific Instruments*, 68, 3540-3543.
- PAGANIN, V., TICIANELLI, E., & GONZALEZ, E. (1996). Development and electrochemical studies of gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cell. *Journal of Applied Electrochemistry*, 26, 297-304.
- PASSOS, R. R. (2001). *Estudos teóricos e experimentais do transporte de água na membrana em células a combustível de eletrólito polimérico sólido*. (Dissertação de Mestrado-Instituto de Química de São Carlos ed.). São Carlos: Universidade de São Paulo.
- PERLES, C. (2008). Propriedades físico-químicas relacionadas ao desenvolvimento de membranas de Nafion para aplicações em células a combustível do tipo PEMFC. *Polímeros: Ciências e Tecnologia*, 18(4), 281-288.
- QI, Z.; KAUFMAN, A. Improvement of water management by a microporous sublayer for PEM fuel cells. *Journal Power Sources*, v.109, 38-46, 2002.
- RAISTRICK, I. (24 de outubro de 1988). *Patente Nº 4.876.113*.
- SPERNJAK, D., PRASAD, A., & ADVANI, S. (2010). In situ comparison of water content and dynamics in parallel, single-serpentine, and interdigitated flow fields of polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 195(1), 3553-3568.
- SPRINGER, T., & RAISTRICK, I. (1989). Electrical impedance of a pore wall for the flooded-agglomerate model of porous gas-diffusion electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 136, 1594-1603.
- SRINIVASAN, S., & HURWITZ, H. (1967). Theory of a thin film of porous gas-diffusion electrodes. *Electrochimica Acta*, 12, 495.
- SRINIVASAN, S., HURWITZ, H., & BOCKRIS, J. O. (1967). Fundamental equations of electrochemical kinetics at porous gas-diffusion electrodes. *Journal of Chemical Physics*, 46, 3108-3122.
- SUN, L., OOSTHUIZEN, P. H., & McAULEY, K. (2006). A numerical study of channel-to-channel flow cross-over through the gas diffusion layer in a PEM-fuel-cell flow system using a serpentine channel with a trapezoidal cross-sectional shape. *International Journal of Thermal Sciences*, 45, 1021-1026.
- TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. *Eletroquímica : Princípios e Aplicações*. São Paulo, EDUSP, 1998, 224 p.
- TSAI, J., & LIN, C. (2011). Effect of PTFE content in gas diffusion layer based on Nafion/PTFE membrane for low humidity proton exchange membrane fuel cell. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42, 945-951.
- VILLULAS, H., TICIANELLI, E., & GONZALEZ, E. (2002). Células a combustível: Energia limpa a partir de fontes renováveis. *Química Nova na Escola*, 15, 28-34.
- WANG, L.; HUSAR, A.; ZHOU, T. ; LIU, H. (2003). A parametric study of pem fuel cell performances . *Internacional Journal of Hydrogen Energy*. 28 (11), 1263-

1272.

- WENDT, H., GOTZ, M., & LINARDI, M. (2000). Tecnologias de células a combustível. *Química Nova*, 23, 538-546.
- ZAWODZINSKI Jr., T., SPRINGER, T., URIBE, F., & GOTTESFELD, S. (1993). Characterization of polymer electrolytes for fuel cell applications. *Solid State Ionics*, 60, 199-221.
- ZHANG, J., XIE, Z., ZHANG, J., TANG, Y., SONG, C., NAVESSIN, T., et al. (2006). High temperature PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 160(2), 972-891.
- ZHU, X., LIAO, Q., SUI, P.C., DJILALI, N. (2010) Numerical investigation of water droplet dynamics in a low temperature fuel cell microchannel: effect of channel geometry. *J Power Sources*, 195, 801-812
- ZONG, Y. Z. (2006). Water and thermal management in a single PEM fuel cell with non-uniform stack temperature. *Journal of Power Sources*, 161, 143-159.
- ZONG, Y., ZHOU, B., & SOBIESIAK, A. (2006). Water and thermal management in a single PEM fuel cell with non-uniform stack temperature. *Journal of Power Sources*, 161, 143-159.