



DESENVOLVIMENTOS DE MEMBRANAS PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ELETRÓLITO POLIMÉRICO

EQUIPE LAPOL/UFRGS: Prof. Sandro Amico, Ph.D.
Prof. Madalena Forte, D.Sc.
Cristiane Becker, M.Sc.
Amanda Bertolo, IC
Michel Gugel, IC

SUMÁRIO

1. Introdução
2. Células a Combustível – *Fuel Cells*
3. Células a Combustível de Eletrólito Polimérico (*PEMFC*)
4. Polímeros e Membranas Poliméricas para PEMFC
5. Considerações Finais

1. INTRODUÇÃO

Dispositivos eletroquímicos que convertem a **energia química** de uma reação diretamente em **energia elétrica**.

**CÉLULAS A
COMBUSTÍVEL**

Motivação: Geração de energia limpa!

Alta eficiência

2. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL – *FUEL CELLS*

2.1. Histórico

- 1839: Concepção original de Willian Robert Grove, que reconheceu o processo inverso da eletrólise da água



Hidrogênio + Oxigênio → H₂O + Corrente elétrica

- 1889: Termo “Célula a combustível” foi definido por Ludwig Mond e Charles Lager.
- 1932: Primeiros experimentos bem sucedidos (Eng. Francis Bacon).
- 1959: Produção de 5 kW (suficiente para uma máquina de solda).
- Anos 50-80: Estudo e utilização pela NASA para geração de eletricidade em missões espaciais tripuladas.

2.2. O que são FC?

- Dispositivos eletroquímicos de conversão de energia.

Célula unitária:

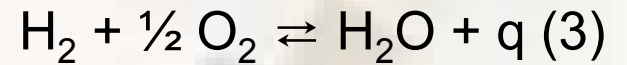
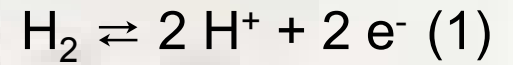
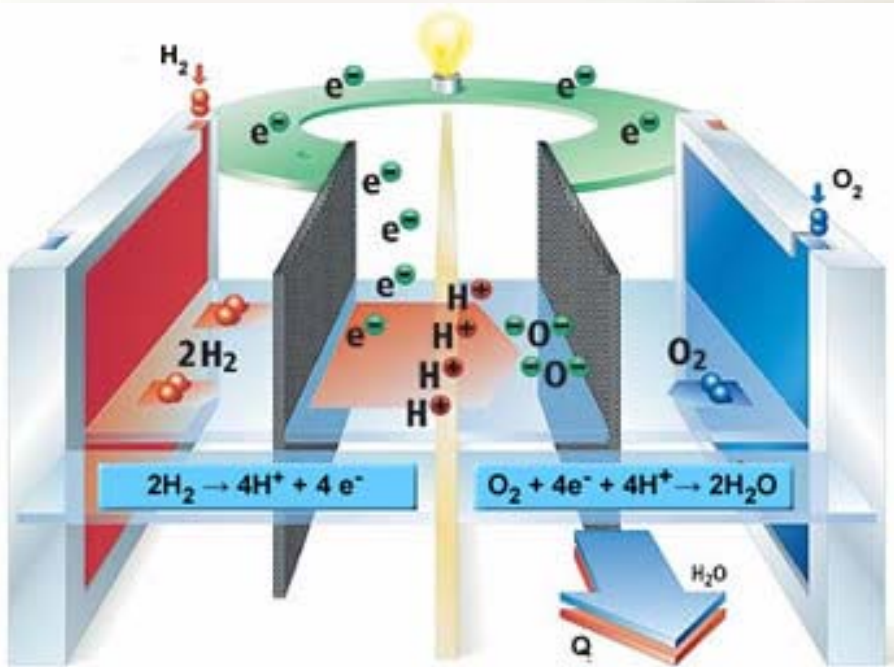
- 2 placas
- 2 eletrodos
- 2 finas camadas de catalisadores de Pt
- Membrana polimérica (PEM)



No ânodo: H_2 reage com o catalisador, formando prótons e elétrons.

Prótons passam pela membrana e os elétrons por um circuito externo, criando corrente elétrica contínua.

No cátodo: Prótons + elétrons + O_2 com o catalisador geram água e calor.



Energía química

Energía térmica

Energía eléctrica

2.3. Vantagens e Desvantagens



- Alta eficiência e confiabilidade;
- Excelente desempenho em cargas parciais;
- Baixas emissões;
- Intervalos longos entre falhas;
- Ausência de partes móveis;
- Silenciosas;
- Modularidade e operação remota;
- Flexibilidade de combustível.



- Vida útil limitada (vida útil real?);
- Eficiência elétrica decrescente em função da vida;
- Investimento inicial elevado;
- Baixa disponibilidade de demonstração;
- Poucos provedores da tecnologia;
- Desconhecimento da tecnologia (setor elétrico);
- Falta de infra-estrutura (combustível).

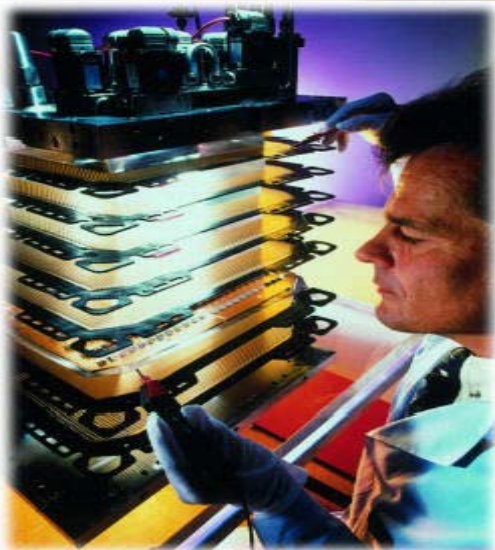
2.4. Aplicações

- **PROPULSÃO DE VEÍCULOS**

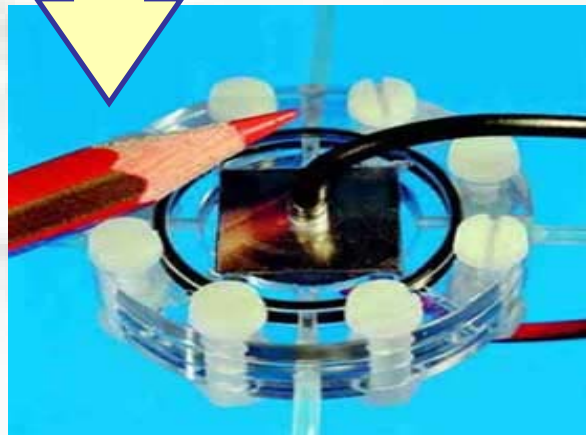
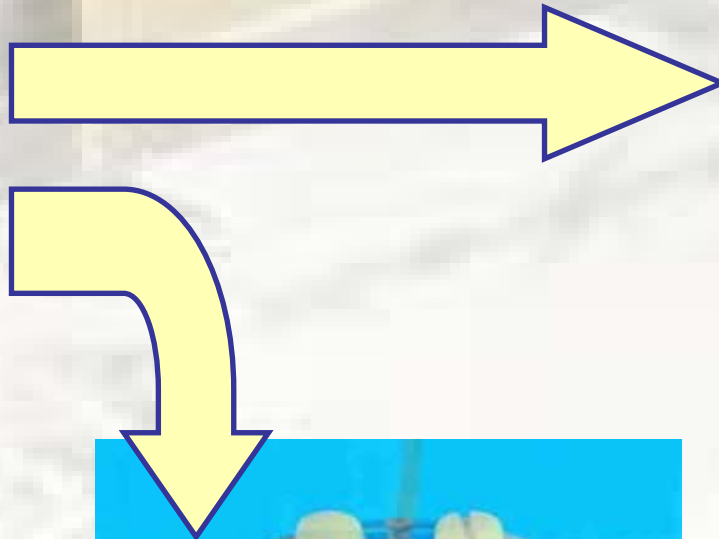
Obs. Vantagens sobre os motores de combustão interna:



- **GERAÇÃO DE ENERGIA**



Gerador



Em equipamentos portáteis (miniaturas)



**Em aplicações residenciais,
células (HGW/Heingas)**

• ALIMENTAÇÃO DE EQUIPAMENTOS
ELETRÔNICOS E DE COMUNICAÇÃO



2.5. Classificação

Tipo	Eletrólito	T _{uso} (°C)	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
PEMFC	Polímero condutor de prótons	20 - 120	Alta densidade de potência, alta eficiência (55%), baixa temperatura, eletrólito sólido	Custo da membrana, eletrodo de Platina, reação com Pt libera CO (T < 150°C), que contamina o catalisador	Veículos, espaçonaves, unidades estacionárias de baixa potência
PAFC	Ácido Fosfórico 90-100% (H ₃ PO ₄)	160 - 220	Maior desenvolvimento tecnológico, tolerância a CO	Vida útil limitada pela corrosão	Unidades estacionárias
AFC	KOH concentrado	70 - 80	Cinética de redução de oxigênio favorável	Vida útil limitada pela contaminação do eletrólito com CO ₂	Unidades estacionárias e veículos
MCFC	Carbonatos fundidos	550 - 660	Tolerância a CO/CO ₂ , eletrodos de Ni, reforma interna	Corrosão do cátodo, Interface trifásica de difícil controle	Unidades estacionárias, cogeração de eletricidade/calor

Outros tipos: SOFC, ITSOFC, TSOFC, DAFC (DMFC E DEFC), ZAFC...

3. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ELETRÓLITO POLIMÉRICO (PEMFC)

- **1959:** Concepção de William Grubbs.
- Atualmente é a célula com o menor custo de produção.
- Eletrólito imóvel (sólido) polimérico simplifica a selagem (produção), reduz a corrosão e aumenta a vida útil.
- O único líquido na célula é a água. Assim, a corrosão é minimizada.



Pilha PEMFC comercial (ZSW Ulm, Germany)

PEMFC: São as mais promissoras como alternativa para motores a combustão:



Fácil e rápido acionamento (T_{uso} baixa) e desligamento.

Alta eficiência com baixa emissão de poluentes.

Baixo peso e pequeno volume.

Robusta e resistente a choques e vibrações.

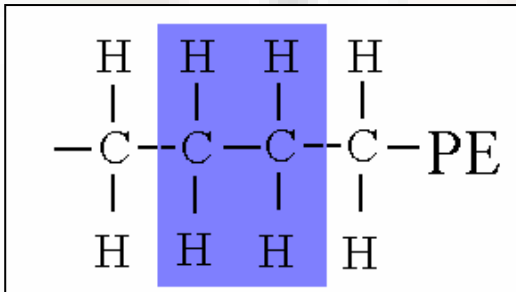
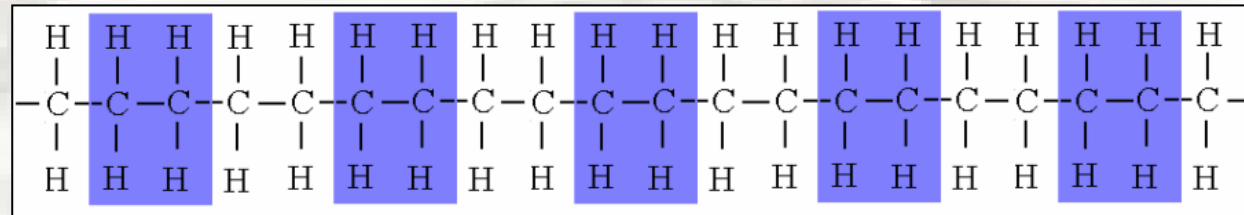
Fator ainda limitante para a sua entrada em larga escala no mercado: **Custo!**

Resposta imediata para mudanças de demanda de potência.

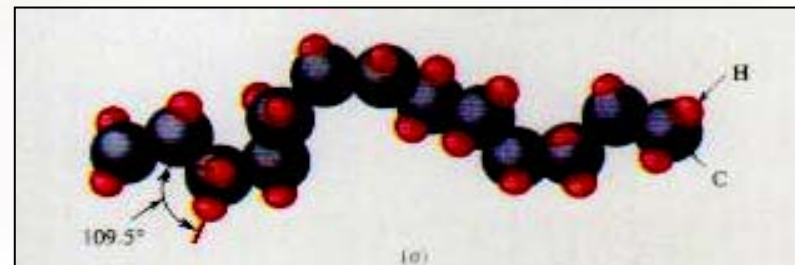
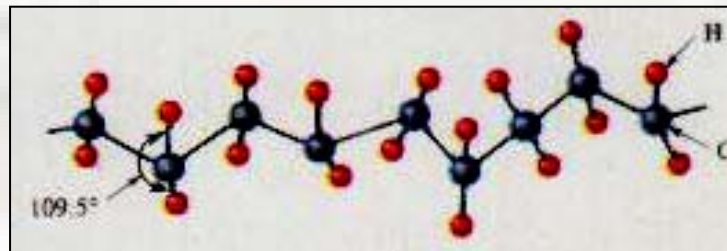
4. POLÍMEROS E MEMBRANAS POLIMÉRICAS PARA PEMFC

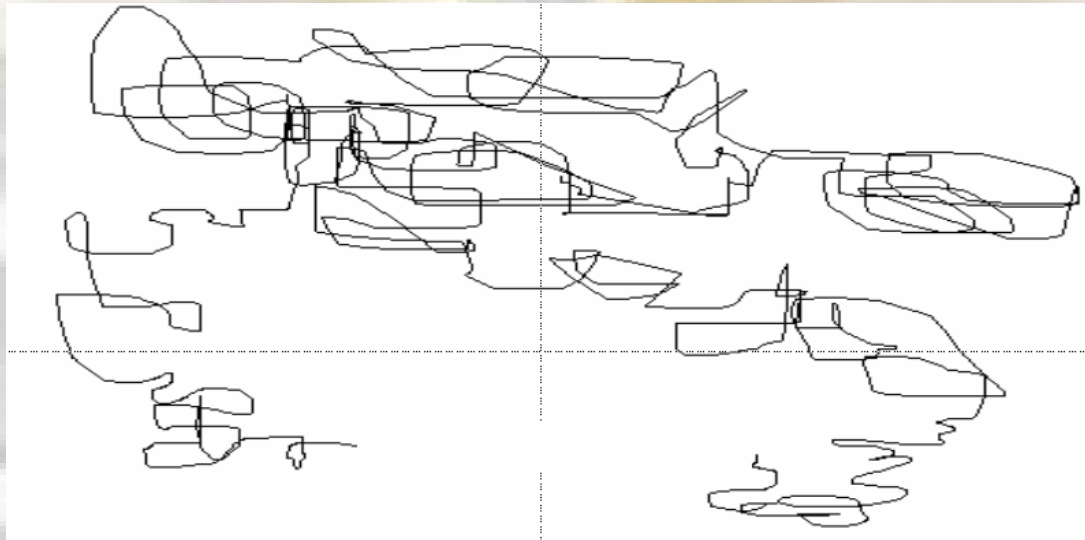
4.1. Conceitos Básicos de Polímeros

• **Polímeros** (*do grego, poli = muitos*): São macromoléculas (elevado peso molecular) constituídas por um grande número (100-10.000) de moléculas pequenas que se repetem na sua estrutura, denominadas de **meros**.



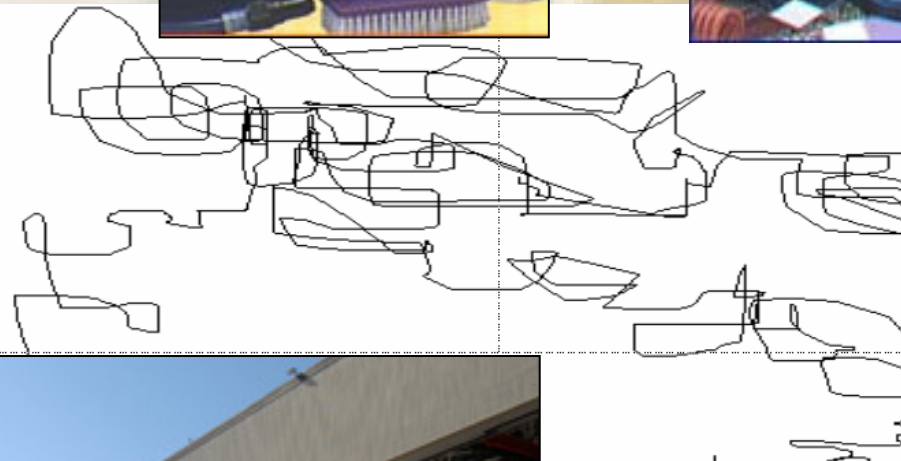
Polietileno

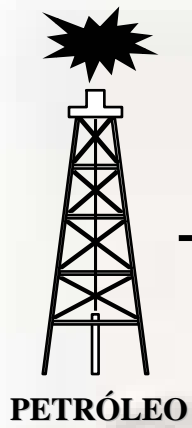




Arranjo popularmente descrito como uma massa de espaguete ou um novelo de lã!

Ou ainda um balde de vermes... **dos grandes!!!**

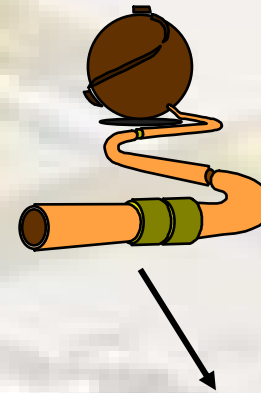




REFINO



NAFTA



Petroquímica
3ª geração



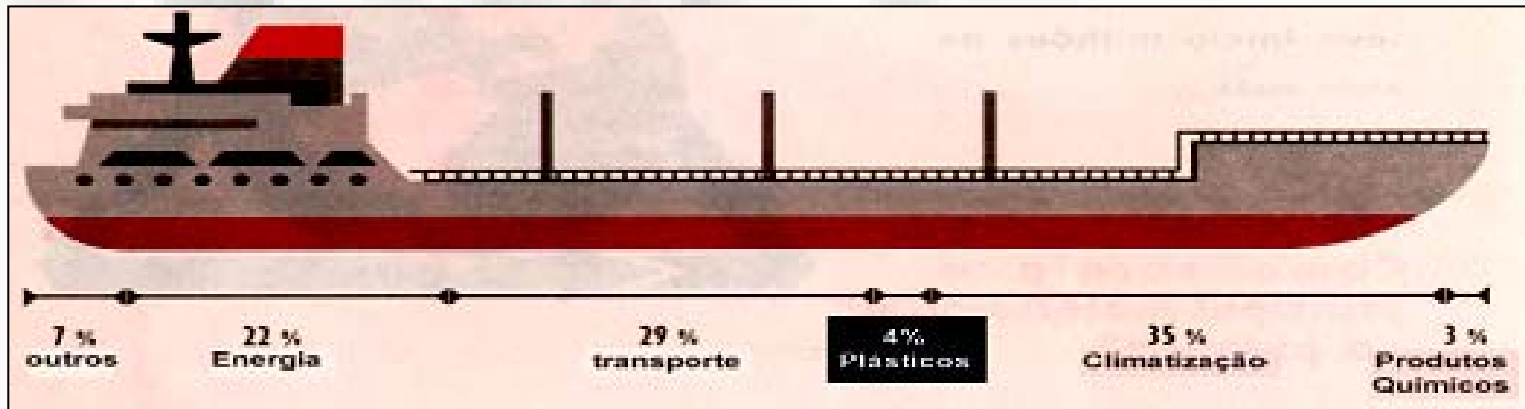
POLIETILENO

Petroquímica
2ª geração



ETENO

Petroquímica
1ª geração

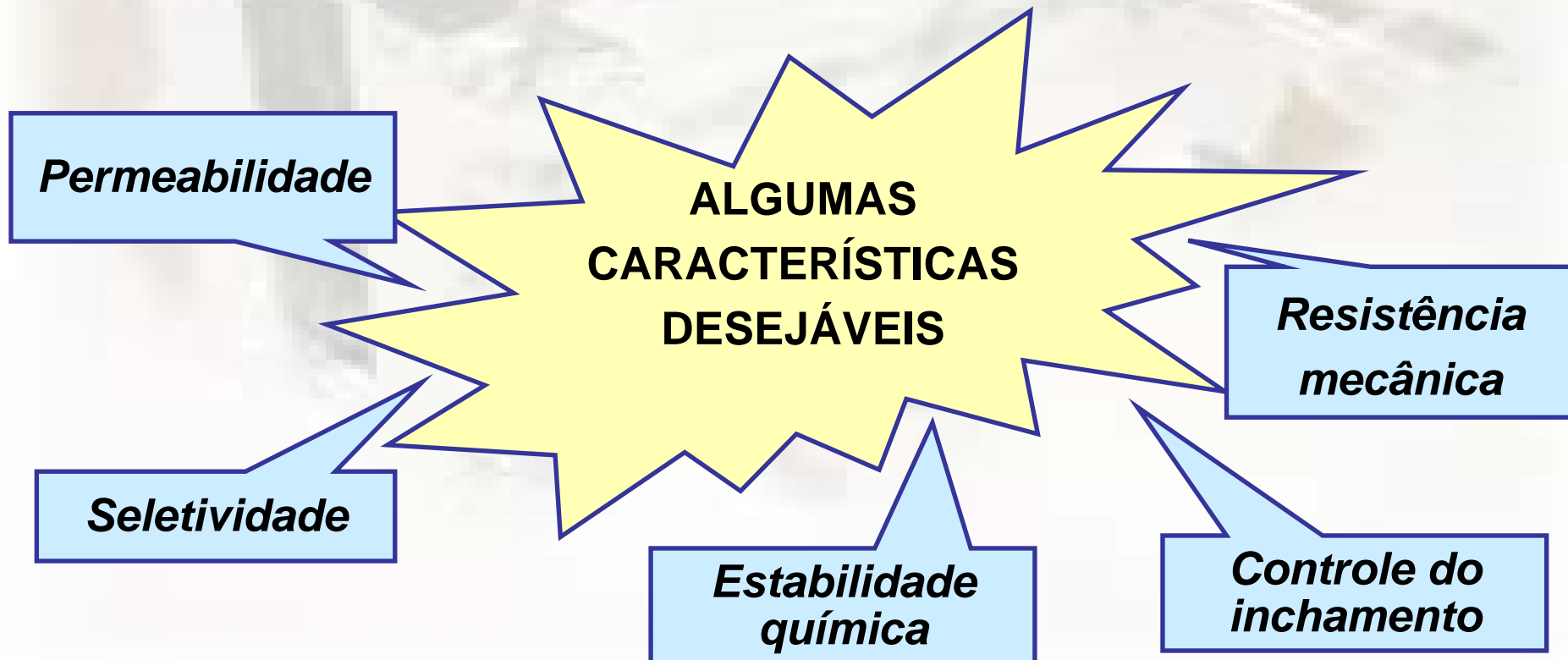


4.2. Membranas de PEMFC

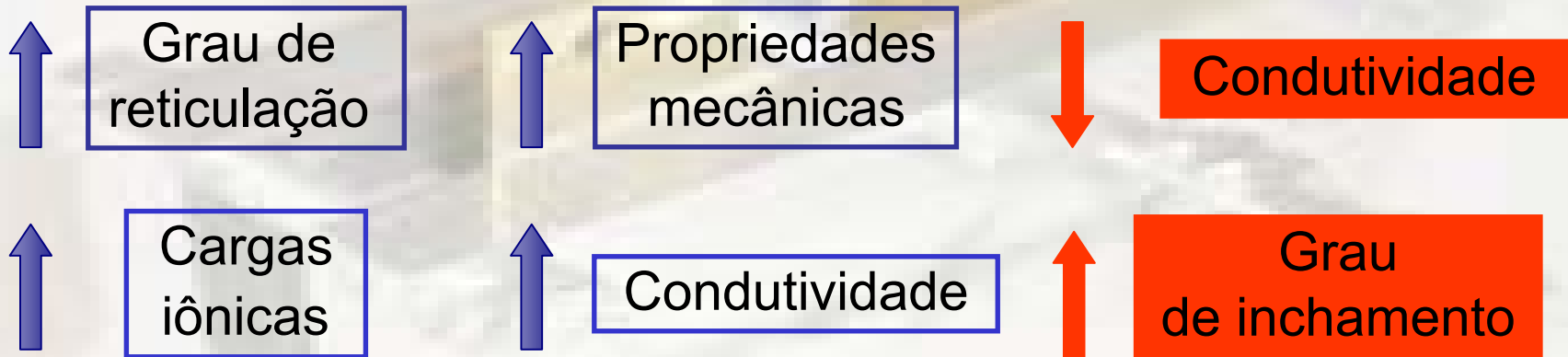
- **Função:** Promover uma barreira condutiva iônica ao gás, i.e. o transporte de íons (prótons) na célula.



Importância vital nas PEMFC



- **Dificuldade Encontrada:** *Otimizar todas as propriedades de interesse das membranas de troca iônica*



- **Alternativa:** Modificar e/ou combinar polímeros.

Blendas,

IPNs

Copolimerização



Polímeros contendo
grupos iônicos
(funcionalizados)



Ionômeros

• **Classificação das membranas poliméricas íon-seletivas:**

a) Membranas homogêneas:

Resina de troca iônica

- - Polimerização dos monômeros funcionalizados
- - Funcionalização do polímero

Boas propriedades mecânicas e condutoras

**FILMES
(membranas)**

b) Membranas heterogêneas:

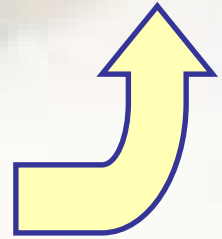
Resina de troca iônica

+

Matriz polimérica
(↑ resistência)




- Fusão
- Compressão
- Uso de solvente




Obs: A fase condutora deve propiciar um caminho condutor de um lado a outro da membrana

4.3. Funcionalização de polímeros para a obtenção de ionômeros



→ Introdução de grupos iônicos nas cadeias de um polímero



→ Em variadas proporções



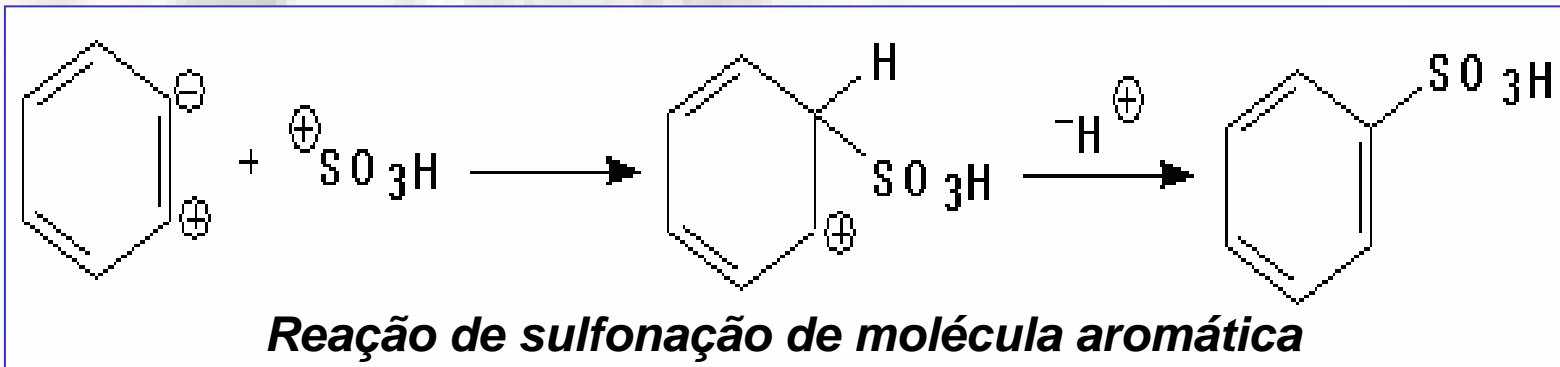
→ Controle das propriedades do material
(*tailor-made*)

• SULFONAÇÃO:

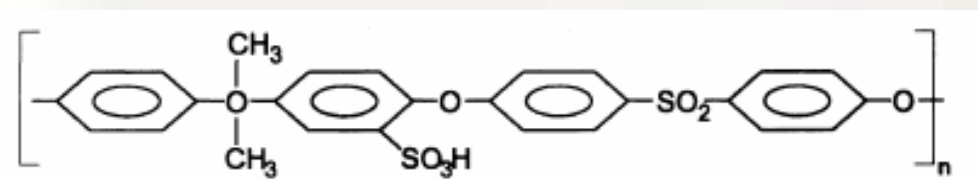
→ A sulfonação de polímeros tem se mostrado uma maneira eficiente e versátil para a obtenção de polímeros polieletrólitos.

→ É a reação de substituição na qual um grupamento $-HSO_3$ reage com um composto orgânico.

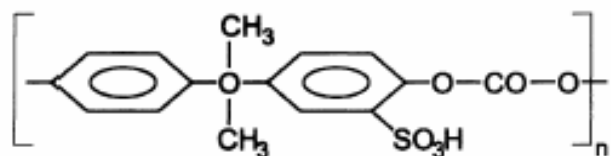
→ *Reagentes:* H_2SO_4 , SO_3 e seus derivados (e.g. sulfato de acetila, ácido clorosulfônico).



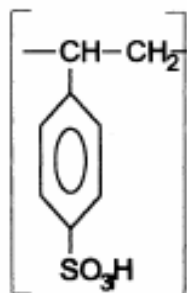
→ Exemplos de polímeros funcionalizados:



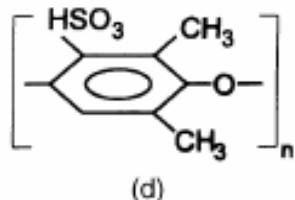
Polisulfona (PSf) (a)



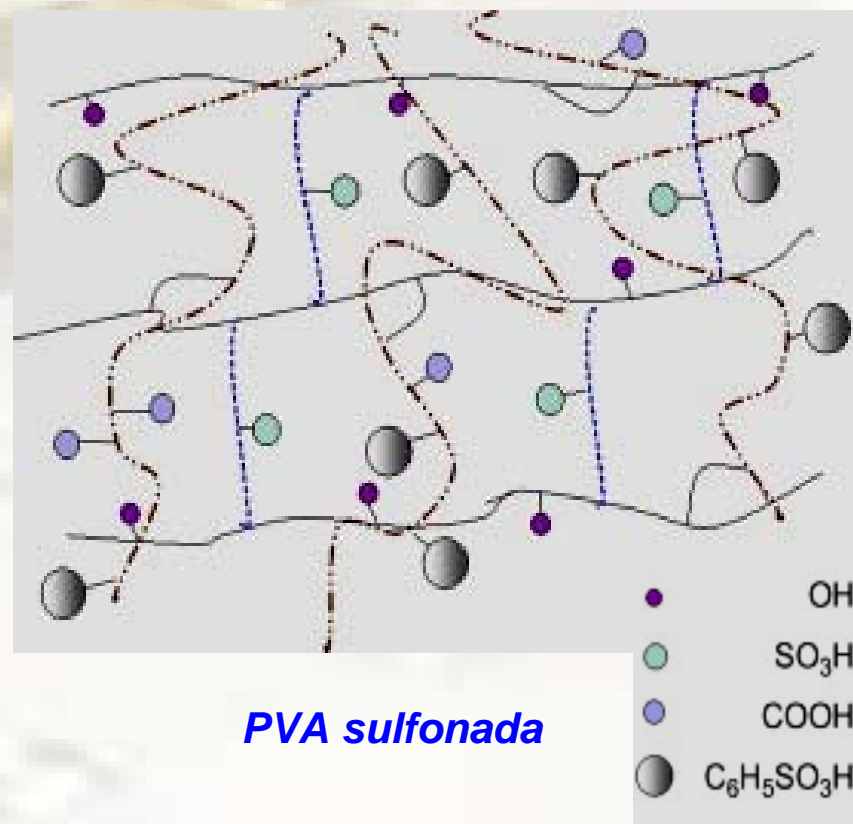
Policarbonato (PC) (b)



Poliestireno (PS) **Poli(óxido de fenileno) (PPO)**



(d)



PVA sulfonada

→ É possível controlar o grau de sulfonação de um polímero de forma a maximizar a condutividade protônica das membranas e a hidrofiliicidade.

• **Polímeros mais utilizados para membranas:**

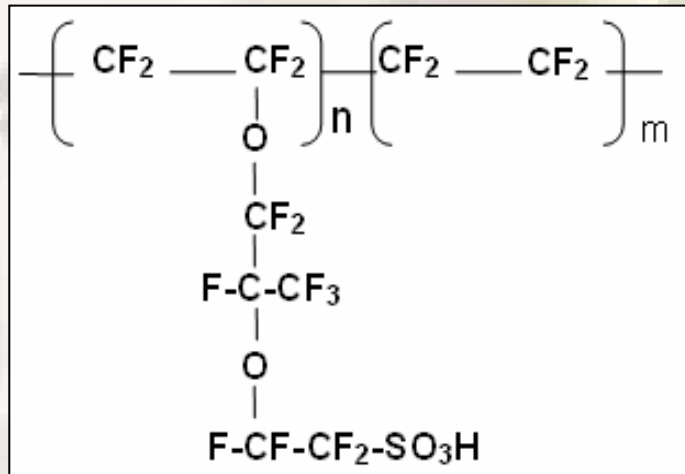
- 1) Ionômeros perfluorados.
- 2) Polímeros parcialmente fluorados.
- 3) Membranas não fluoradas com estrutura principal aromática.
- 4) Hidrocarbonetos não fluorados.
- 5) Blendas poliméricas ácido-base.

Inúmeros trabalhos na literatura descrevem a utilização de polímeros aromáticos sulfonados para utilização como membranas para PEMFC.

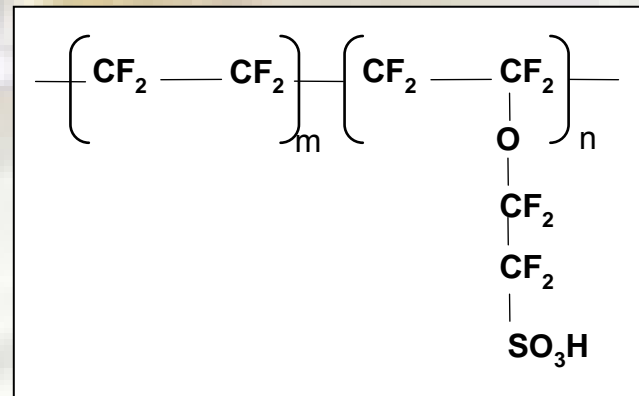
Atualmente os ionômeros perfluorados são os que apresentam as melhores propriedades para aplicação em membranas para PEMFC.

- **Membranas comerciais mais conhecidas:** Desenvolvidas na década de 60.

NAFION®



DOW MEMBRANE®



→ Copolímeros de tetrafluoretileno e perfluoroalquilvinileter sulfonados

Estrutura quimicamente estável

Boa condutividade iônica

Temperatura de uso limitada (até $\approx 80^\circ\text{C}$)

Alto custo (700 US\$/m²)

- Membranas LAPOL/UFRGS: Começo em 2006.



Obtenção de filmes sulfonados

Resultados Promissores em testes na UFPR



Micrografias de MEV das membranas resina/PVDF 50/50. BS 25 (a), BS 33 (b) (aumento de 800x)

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

- No contexto do crescimento da demanda energética, aliado à ameaça de esgotamento dos combustíveis fósseis e às exigências internacionais de baixas emissões de poluentes, a tecnologia de células a combustível se destaca por virtualmente não emitir poluentes e pela alta eficiência na conversão de energia química em elétrica.
- Um dos componentes vitais para o bom desempenho de células é o eletrólito, que pode ser uma membrana polimérica.
- A membrana polimérica trocadora de prótons mais utilizada atualmente é a Nafion[®], com uma estrutura quimicamente estável e durável, que apresenta boa condutividade iônica. Porém, o **alto custo desta membrana**, a **baixa temperatura de operação** e a **necessidade estratégica de domínio desta tecnologia** têm estimulado o desenvolvimento de outras membranas.

- LAPOL: A rota de sulfonação adotada para a funcionalização das resinas escolhidas já se mostrou eficiente para a introdução de grupos sulfônicos na cadeia polimérica.
- As propriedades como grau de sulfonação, capacidade de troca iônica e condutividade das resinas sulfonadas podem ser otimizadas pelo ajuste dos parâmetros de sulfonação.
- Testes (impedância eletroquímica) demonstraram que a sulfonação confere capacidade de troca iônica às resinas funcionalizadas. No entanto, os resultados de condutividade ainda estão abaixo daqueles apresentados pelas membranas disponíveis comercialmente.
- O desenvolvimento continua ocorrendo, em parceria com a UFPR.

AGRADECIMENTOS

- **EQUIPE LAPOL/UFRGS**
 - Prof. Madalena Forte, D.Sc.
 - Prof. Sandro Amico, Ph.D.
 - Cristiane Becker, M.Sc.
 - Amanda Bertolo, IC
 - Michel Gugel, IC

- **Prof. José Vargas (UFPR)**

INFORMAÇÕES

- <http://www.ufrgs.br/lapol/>



- Prof. Sandro C. Amico, Ph.D. - amico@ufrgs.br

Email

Campus Vale - Setor IV - Prédio 74 - Sala 119
Departamento de Materiais - UFRGS.
Porto Alegre/RS
Tel. (51) 3308-9419

MUITO OBRIGADO!