GUSTAVO MARCATI ALEXANDRINO ALVES

MICROCÉLULAS A COMBUSTÍVEL A ETANOL DIRETO

SÃO PAULO
2012

GUSTAVO MARCATI ALEXANDRINO ALVES

MICROCÉLULAS A COMBUSTÍVEL A ETANOL DIRETO

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica.

SÃO PAULO
2012

GUSTAVO MARCATI ALEXANDRINO ALVES

MICROCÉLULAS A COMBUSTÍVEL A ETANOL DIRETO

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica.

Área de concentração:
Microeletrônica

Orientador:
Prof. Dr. Ronaldo Domingues Mansano

SÃO PAULO
2012

AGRADECIMENTOS

Sou grato ao Prof. Ronaldo Domingues Mansano por me acolher como aluno, orientando esse trabalho sempre com solicitude.

Ao Laboratório de Sistemas Integráveis, por permitir a utilização da infraestrutura e disponibilizar os materiais necessários para o trabalho na sala-limpa.

Aos técnicos do LSI Adir, Júlio, Nelson, Rubens e Alexandre pela assistência quando necessário.

Ao Prof. Luís da Silva Zambom, pela ajuda com o processo de oxidação e valiosas sugestões.

Aos colegas que trabalham ao meu lado: Sérgio, Zaira, Massaki, Fernando, Larissa e Rangel pelas contribuições e momentos de descontração.

Ao Dr. Henrique M. Peres pela ajuda com o equipamento HP 4156 A além de sugestões importantes ao trabalho.

À Escola Politécnica da USP, por acreditar nos seus funcionários, possibilitando que tenham a melhor qualificação possível.

À Cibele P. Nagano, pela amizade, apoio e paciência, além da ajuda com a gramática.

Aos meus pais, que sempre incentivaram e possibilitaram meus estudos.

Ao CnPq, pelo suporte financeiro em parte deste trabalho.

RESUMO

Microcélulas a combustível são dispositivos miniaturizados conversores de energia química em energia elétrica. Esse tipo de dispositivo tem sido amplamente estudado para atuar como substituto de baterias em dispositivos móveis, devido principalmente, a uma densidade de energia teoricamente maior se comparado às baterias. Nesse trabalho, foi desenvolvido um processo de fabricação de uma microcélula a combustível alimentada com etanol direto, de dimensões milimétricas utilizando técnicas de microfabricação em silício. Empregou-se corrosão anisotrópica com tetrametilhidróxido de amônia para a confecção de uma membrana de silício perfurada, que foi utilizada como placa bipolar e suporte para catalisador. Aplicou-se essa estrutura em silício de duas maneiras para a construção de uma célula a combustível: depositando-se polímero líquido nos orifícios, obtendo-se, assim, uma membrana polimérica de troca iônica integrada, ou prensando uma montagem membrana-eletrodo entre duas dessas placas bipolares. A caracterização dessas células foi realizada utilizando o método de curva de polarização, onde foi possível observar o efeito da variação da concentração de etanol, temperatura e o efeito do catodo aberto para o ar, ou com oxigênio puro. A célula com eletrólito integrado atingiu tensão de circuito aberto máxima de 150 mV e densidade de potência máxima da ordem de 18 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ a 275 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, enquanto em teste temporal com carga fixa obteve-se, operação estável por pelo menos 30 minutos. Nas células com eletrodos comerciais alcançaram-se densidades de potência da ordem de 5,13 mW/cm^2 a 25 mA/cm^2 , enquanto que com eletrodos fabricados no laboratório, obteve-se 1,23 mW/cm^2 a 8,8 mA/cm^2 aquecendo-se a célula a 45 °C.

ABSTRACT

Micro fuel cells are miniaturized devices that convert chemical energy into electrical energy and have been widely studied to actuate as battery replacements in mobile devices, mainly due to a theoretical greater energy density in comparison to batteries. In this work, it was developed a fabrication process of a direct ethanol micro fuel cell in the millimeter scale, using silicon microfabrication techniques. Anisotropic wet etch was used to build a perforated silicon membrane that was applied in two ways to fabricate a micro fuel cell: Depositing liquid polymer in the holes, resulting like this in an integrated polymeric ion exchange membrane, or pressing a membrane-electrode assembly between two silicon bipolar plates. Those electrodes were acquired commercially, also were fabricated in the laboratory, using adapted fabrication process from the existing fuel cell literature. The characterization of these fuel cells was done by means of the polarization curves, in which it was possible to observe the effect of ethanol concentration, temperature and the effect of cathode open for the air or with oxygen flow. The fuel cell with integrated membrane achieved open circuit potential of 150 mV and maximum power density of 18 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ at 275 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, while in a temporal test with a constant load was possible to observe stable operation for at least 30 minutes. In the cells with commercial MEAS was achieved maximum power densities in the order of 5,13 mW/cm^2 at 25 mA/cm^2 while with laboratory fabricated MEAS was achieved 1,23 mW/cm^2 at 8,8 mA/cm^2 heating the cell at 45 °C.

Lista de Figuras

Figura 1 - a) Esquema para realização de eletrólise da água; b) Esquema do experimento de Grove	20
Figura 2 - a) Esquema de uma célula moderna com eletrodos planos; b) Esquema de reações no anodo e catodo para uma célula movida a hidrogênio (PEM) e uma célula movida a metanol (DMFC).....	22
Figura 3 - Esquema da interface trifásica em eletrodos de células a combustível. Adaptado de	23
Figura 4 - a) Estrutura molecular do polietileno; b) estrutura do politetrafluoretileno; c) estrutura do tetrafluoretileno sulfonado.	24
Figura 5 - Esquema dos componentes de uma célula unitária e um stack com associação em série de várias células.	26
Figura 6 - Vários esquemas de canais de fluxo para células a combustível.	27
Figura 7 - Curva de polarização ideal e o efeito das diversas perdas.....	33
Figura 8 – Curvas de polarização levando em conta somente perdas devido à ativação para valores de i_0 de 100, 1 e 0,01	38
Figura 9 – Curva de polarização simulada de uma célula a hidrogênio.....	43
Figura 10 - Comparativo entre anisotropias de corrosão.....	48
Figura 11 - Corrosão anisotrópica úmida e planos cristalinos do silício.....	49
Figura 12 - Gráfico do volume em função do conteúdo de energia.	51
Figura 13 - Fluxo de processo proposto por Kelley; a) limpeza completa; b) deposição de nitreto de silício; c) litografia e corrosão do nitreto de silício; d) corrosão anisotrópica com KOH; e) deposição por PVD de ouro; f) Corrosão de orifícios por plasmas seguida por deposição de ouro por sputtering e eletrodeposição de platina; g) prensagem a quente do Nafion®.....	52
Figura 14 - Curva de polarização da micro célula a combustível fabricada por S.C. Kelley .	53
Figura 15 - Fluxo de processo utilizado por Aravamudhan; b) fluxo de processo utilizado por Yeom	53
Figura 16 - Processo para formação de membrana porosa: 1) deposição de nitreto de silício e litografia; 2) corrosão anisotrópica para formação de membrana de silício; 3) anodização para formação de silício poroso; corrosão a plasma para abertura de poros.	54

Figura 17 - Diagrama e foto do dispositivo proposto por S. Moghaddan. Em a) mostrando a difusão gasosa de água e em b) com o diafragma fechado em função da pressão que exerce o hidrogênio formado no interior.....	55
Figura 18 - Esquema proposto por L. Zhu de um gerador de hidrogênio.	56
Figura 19 - Células microfluídicas. a) Foto de uma célula microfluídica onde observamos a formação da interface entre os reagentes. b) Zonas de difusão e depleção em células microfluídicas.....	57
Figura 20 – Protótipos de carregadores utilizando tecnologia de células a combustível.....	58
Figura 21 - Etapas do processo de fabricação.	61
Figura 22 - Detalhe da estrutura formada após corrosão anisotrópica.	64
Figura 23 - Foto do reator utilizado para os experimentos de corrosão.....	65
Figura 24 – Gráfico de Taxa de Corrosão e rugosidade média em função da temperatura..	66
Figura 25 – Fotos das superfícies do silício após corrosão em solução aquosa de TMAH por uma hora.	67
Figura 26 - Acabamento da superfície do silício após corrosão em solução de TMAH + IPA.	67
Figura 27 - Micrografia eletrônica das corrosões efetuadas após a segunda adição de IPA à solução.	68
Figura 28 - Primeira máscara fabricada e suas dimensões.....	69
Figura 29 – Estrutura corroída finalizada.	70
Figura 30 - Segunda iteração de máscaras.....	71
Figura 31 - Fotos de MEV da estrutura com dimensões Lb= 170 um finalizada e medida das dimensões dos orifícios.	72
Figura 32- Fotos de MEV da estrutura com dimensões Lb= 255 um finalizada e medida das dimensões dos orifícios.	72
Figura 33 - <i>Underetch</i> que impossibilitou metalização contínua e medida da camada de titânio depositada por sputtering.	73
Figura 34 - Foto de microscopia óptica de transmissão da membrana de Nafion depositada nos orifícios. Nota-se no canto superior direito, orifício sem deposição.	75

Figura 35 – Bancada utilizada para a caracterização das micro células. O multímetro foi utilizado para a aferição da tensão de circuito aberto OCV, que deve ser informada ao programa de medida.....	77
Figura 36 - Tela do programa em LabVIEW utilizado para interface entre computador e HP4156.....	78
Figura 37 - Placa de PCB usinada para ser utilizada com encapsulamento de teste e célula de combustível já integrada ao encapsulamento.	79
Figura 38 - Curva de polarização da micro célula com eletrólito integrado para várias concentrações volumétricas de etanol.	80
Figura 39 - Gráfico da densidade de potência em função da densidade de corrente para várias concentrações de etanol da micro célula com eletrólito integrado.	81
Figura 40 - Teste temporal da micro célula com eletrólito integrado com carga constante...	81
Figura 41 - Estrutura de silício colada no encapsulamento de testes utilizado para medidas de MEAS tradicionais.....	83
Figura 42 - Curvas de polarização de três medidas subseqüentes do MEAS comercial.	83
Figura 43 -- Gráfico da densidade de potência em função da densidade de corrente para três medidas subseqüentes da célula a combustível com MEAS comercial.....	84
Figura 44 - Curvas de polarização subseqüentes com MEAS comercial para várias velocidades de varredura.....	85
Figura 45- Curvas de polarização do MEAS 1 para várias concentrações de etanol.....	88
Figura 46 - Gráfico da densidade de potência em função da densidade de corrente do MEAS 1 para várias concentrações de etanol.....	89
Figura 47 - Curva de polarização para diferentes MEAS.	90
Figura 48 - Gráfico da densidade de potência em função da densidade de corrente para várias MEAS.....	91
Figura 49 - Teste temporal da célula a combustível com MEAS 4	92
Figura 50 - Curva de polarização do MEAS 6 para várias temperaturas.	93
Figura 51 - Gráfico da densidade de potência em função da densidade de corrente do MEAS 6 para várias temperaturas.	93
Figura 52 - Curva de polarização do MEAS para a situação de catodo aberto para ar atmosférico e com fluxo de oxigênio puro.	94

Figura 53 - Gráfico da densidade de potência em função da densidade de corrente do MEAS para a situação de catodo aberto para o ar atmosférico e com fluxo de oxigênio puro. 95

Lista de tabelas

Tabela 1 - Densidade de Energia.....	18
Tabela 2 – Tipos de célula a combustível.	31
Tabela 3 - $\overline{\Delta g_f}$ para a reação $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$. em várias temperaturas.	34
Tabela 4 – Comparativo de desempenho de células a combustível.....	59
Tabela 5 - Dimensões das aberturas das máscaras.	71
Tabela 6 – Quantidade de catalisador em cada tinta fabricada.	76
Tabela 7 – Quantidade de catalisador depositado em cada um dos MEAS fabricados.	87

Lista de Siglas

PEMFC (*Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*) – Célula a combustível com membrana polimérica.

DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*) – Célula a combustível a metanol direto.

DEFC (*Direct Ethanol Fuel Cell*) – Célula a combustível a etanol direto.

GDL (*Gas Diffusion Layer*) – Camada difusora de gás.

MEAS (*Membrane-Electrode Assembly*) – Montagem membrana eletrodo.

KOH – Hidróxido de potássio.

YSZ – Zircônia ítrio estabilizada.

PTFE – Politetrafluoretileno.

AFC (*Alkaline Fuel Cell*) – Célula a combustível alcalina.

PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cell*) – Célula a combustível com eletrólito de ácido fosfórico.

MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*) – Célula a combustível com eletrólito de carbonato fundido.

SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*) – Célula a combustível com eletrólito de óxido sólido.

OCV (*Open Circuit Voltage*) – Tensão de circuito aberto.

ORR (*Oxygen Reduction Reaction*) – Reação de redução do oxigênio.

MEMS (*MicroElectroMechanical Systems*) – Sistemas microeletromecânicos.

CVD (*Chemical Vapour Deposition*) – Deposição química em estado vapor.

PDA (*Personal Digital Assistant*) – Assistente pessoal digital.

PMMA – Polimetilmetacrilato.

PDMS – Polidimetilsiloxano.

BOE (*Buffered Oxide Etch*) – Solução tamponada para corrosão de óxido.

CMOS (*Complementary Metal-Oxide-Semiconductor*) – Metal óxido semicondutor complementar.

TMAH – tetrametilhidróxido de amônia.

IPA (*IsoPropyl Alcohol*) – Álcool isopropílico.

SMU (*Source-Meter Unit*) – Unidade fonte-medidora.

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	17
2 – TEORIA E ESTADO DA ARTE	20
2.1 – Funcionamento e partes das células a combustível modernas	20
2.1.1 – Eletrodos	22
2.1.2 – Membranas de troca iônica	23
2.1.3 – Placas bipolares	25
2.1.4 – Tipos de célula a combustível	27
2.1.4.1 – Células alcalinas	27
2.1.4.2 – Células com membranas poliméricas	28
2.1.4.3 – Células a combustível a metanol/etanol direto	28
2.1.4.4 – Células de ácido fosfórico	29
2.1.4.5 – Células de carbonato fundido	30
2.1.4.6 – Célula de óxido sólido	30
2.2 – Caracterização de células a combustível	32
2.2.1 – Curva de polarização	32
2.2.1.1 – Potencial teórico de equilíbrio	33
2.2.1.2 – Sobrevoltagens e irreversibilidades	35
2.2.1.3 – Irreversibilidades devido à ativação	36
2.2.1.4 – Irreversibilidades devido à <i>crossover</i> e correntes internas	38
2.2.1.5 – Irreversibilidades devido à perdas ôhmicas	39
2.2.1.6 – Irreversibilidades devido à limitação por transporte de massa	40
2.2.1.7 – Combinando as irreversibilidades	42
2.2.2 – Outras técnicas de caracterização de células a combustível	43
2.3 – Sistemas microeletromecânicos	44
2.3.1 – Microusinagem	45
2.3.2 – Silício	45
2.3.3 – Deposição e crescimento de filmes finos	46
2.3.3.1 – Oxidação	46
2.3.3.2 – Sputtering	47
2.3.4 – Litografia	47
2.3.5 – Corrosão	48
2.3.5.1 – Corrosão anisotrópica de silício	49
2.4 – Microcélulas a combustível e seu estado da arte	50
3 – METODOLOGIA	60
3.1 – Processo de fabricação de estrutura em silício	60
3.1.1 – Etapas do processo de fabricação	61
4 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS	65
4.1 – Corrosão anisotrópica de silício	65
4.2 – Primeira máscara	69
4.3 – Segunda máscara	70
4.4 – Metalização	73
4.5 – Integração da membrana íon condutiva e eletrodos	74
4.5.1 – Deposição da membrana íon condutiva	74
4.5.2 – Preparação e deposição da tinta catalítica	75

4.6 – Caracterização de MDEFC com membrana integrada	76
4.7 – Utilização de MEAS tradicionais	82
4.7.1 – MEAS comercial	82
4.7.2 – Fabricação de MEAS	86
4.7.3 – Caracterização dos MEAS fabricados	87
5 - CONCLUSÃO	96
TRABALHOS FUTUROS	97
BIBLIOGRAFIA	98
ANEXO A – Publicações provenientes deste trabalho	103
ANEXO B – Código fonte do programa de controle HP4156 A	104

1- INTRODUÇÃO

Microcélulas a combustível são dispositivos conversores de energia química em energia elétrica com dimensões que vão da ordem de micrometros chegando a ordens de centímetros. Esse tipo de dispositivo recebeu bastante atenção nos últimos tempos, pois se mostrou promissor no papel de substituir as atuais baterias de íons de lítio que alimentam produtos eletrônicos portáteis, como celulares, computadores e *mp3-players*. Essas aplicações portáteis apresentam-se em uma curva ascendente tanto de popularidade como de funções, o que tem gerado um aumento de demanda pela obtenção de fontes de alimentação com maiores densidades de energia [1].

Contrariamente às baterias que já se encontram estabelecidas no mercado, as células a combustível para aplicações móveis encontram-se essencialmente em estágio de desenvolvimento, porém, quando em estágio de fabricação em massa, seu valor de mercado deve ser equivalente ao das baterias atuais, mas apresentando densidades de energia maiores, podendo assim alimentar durante mais tempo os dispositivos que demandarão, gradativamente, mais energia. Além disso, o tempo de recarga das baterias é muito maior se comparado ao tempo de recarga de uma célula a combustível, podendo ser praticamente instantâneo caso o combustível seja estocado em cartuchos.

Há diferentes tipos de células a combustível, sendo o mais comum as células com eletrólito polimérico alimentadas com hidrogênio puro (PEMFC – *Polymer Exchange Membrane Fuel Cell*), porém os tipos mais propícios para a utilização em aplicações móveis são aquelas que utilizam combustíveis líquido direto, como as células a combustível alimentadas com metanol e etanol diretamente (DMFC e DEFC – *Direct Methanol/Ethanol Fuel Cell*), isso, por questões de armazenagem de combustível e densidade de energia.

Na tabela 1, é possível comparar as densidades de energia de baterias e combustíveis. Observa-se que, teoricamente, os combustíveis líquidos como etanol e metanol têm altas densidades de energia, o que justifica seu estudo como combustível para geração de energia elétrica para dispositivos portáteis. Entre o metanol e o etanol, o último mostra uma maior densidade de energia, além de ser

muito menos tóxico que o metanol, o que facilitaria ainda mais sua armazenagem e adoção como combustível.

O objetivo deste trabalho consiste no desenvolvimento de um processo de fabricação de microcélulas a combustível utilizando técnicas de microusinagem em silício e visando a utilização de etanol como combustível. A construção em silício habilitaria não só a utilização dessas fontes como substitutos de baterias, mas também, como alimentação *onboard* em microssistemas autônomos completamente fabricados em um substrato. Assim, o presente estudo se torna importante no sentido de possibilitar a absorção dos conhecimentos nos materiais e métodos utilizados na fabricação e teste de células a combustível e da possível junção dessas tecnologias, com a tecnologia de microfabricação em silício já presente no laboratório.

Tabela 1 - Densidade de Energia [2]		
Tecnologia	Densidade de Energia (Wh/L)	Energia Específica (Wh/Kg)
Baterias primárias (não recarregáveis)		
Alcalina	330	125
Zn-ar	1050	340
Li/SOCl ₂	700	320
Baterias secundárias (Recarregáveis)		
Chumbo ácido	70	35
Ni-cad	55	35
NiMH	175	50
Li-Íon	200	120
Li-Polímero	350	200
Hidrocarbonetos		
Metanol	4384	5600
Butano	7290	12600
Iso-octano	8680	12340
Etanol	6357	8010
Hidrogênio (300 bar)	1690	2805

O atual documento está dividido de forma a introduzir, no segundo capítulo, a teoria de funcionamento das células a combustível, suas partes, além de formas de caracterização. A curva de polarização é mostrada como principal método de teste de células a combustível, sendo descrito os principais fatores que influenciam no seu desempenho e o efeito na curva de polarização. Neste mesmo capítulo são resumidos alguns processos MEMS que serão utilizados na parte experimental do trabalho, conhecimento esse também necessário para o entendimento do estado da arte em microcélulas a combustível.

No capítulo 3 é descrita a metodologia utilizada na parte experimental do trabalho, detalhando-se os processos de fabricação, procedimentos e equipamentos utilizados para a construção de microcélulas a combustível

O capítulo 4 trata da aplicação da metodologia, onde se apresenta os resultados dos experimentos e da caracterização dos dispositivos construídos.

2 – TEORIA DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

2.1 – Funcionamento e componentes das células a combustível modernas

Em 1839, o cientista britânico William Grove descobriu o princípio de funcionamento do que viria a se chamar célula a combustível, quando reverteu a eletrólise da água, representada na figura 1 a, como tentativa para gerar energia. Desde então, manteve-se o princípio de funcionamento, porém significativos avanços foram alcançados nos materiais utilizados nas células a combustível modernas.

“Uma célula a combustível é um dispositivo que converte continuamente energia química em energia elétrica (e algum calor), enquanto combustível e oxidante sejam fornecidos.” [3]

De um modo geral, o experimento de Grove no qual resultou a descoberta da célula a combustível pode ser descrito pela figura 1 b, onde dois eletrodos de platina foram submersos em um béquer contendo um eletrólito de ácido sulfúrico. Tubos de ensaio foram colocados invertidos sobre cada um dos eletrodos, um contendo hidrogênio e outro contendo oxigênio.

Figura 1 - a) Esquema para realização de eletrólise da água; b) Esquema do experimento de Grove [4].

Grove observou que, ao submergir o tubo contendo os gases, havia uma deflexão da agulha do galvanômetro, indicando assim, passagem de elétrons de um eletrodo ao outro pelo medidor. Quando os tubos eram inseridos na solução, havia uma dispersão do eletrólito pela presença do gás. O eletrólito era pressionado para baixo, deixando assim, uma fina camada da solução nos eletrodos. Após a primeira deflexão, havia um decréscimo da magnitude da corrente, porém, voltava à taxa anterior ao se renovar a fina camada de eletrólito sobre os eletrodos. Isso evidenciava a necessidade de uma interação entre os três elementos, ou seja, que houvesse uma interface tripla entre o gás que difunde através da fina camada de eletrólito e chega até o eletrodo. Essa interface entre eletrodo, eletrólito e combustível – que nesse texto será chamada interface trifásica – mostra-se fundamental para o funcionamento das células a combustível.

As reações que ocorreram em cada eletrodo da experiência de Grove podem ser estudadas separadamente. No anodo, o gás hidrogênio ioniza, liberando elétrons e íons H^+ (prótons).

No catodo, oxigênio reage com elétrons e íons H^+ do eletrólito, formando água:

Esse experimento é uma amostra razoável do funcionamento de uma célula a combustível, porém, apresenta um baixo desempenho devido a duas razões principais:

- 1) Pequena área de contato entre o gás, eletrólito e eletrodo (interface trifásica), limitado pela fina camada de solução e pela difusão do oxigênio na solução;
- 2) Grande distância entre os eletrodos, aumentando assim, a resistência à corrente, pois o eletrólito age como um resistor.

Dessa maneira, as células a combustível atuais são, basicamente, fabricadas com o intuito de maximizar a interface trifásica e diminuir a resistência do eletrólito. Para isso, utilizam-se eletrodos planos e eletrólito fino, onde combustível e oxidante são alimentados de cada lado, como visto na figura 2 a. Na figura 2 b, podemos

observar as reações anódicas e catódicas para uma célula tanto movida a hidrogênio, quanto para uma célula movida a metanol.

Figura 2 - a) Esquema de uma célula moderna com eletrodos planos; b) Esquema de reações no anodo e catodo para uma célula movida a hidrogênio (PEM) e uma célula movida a metanol (DMFC) [4].

2.1.1 - Eletrodos

A estrutura dos eletrodos é constituída, atualmente, por um material poroso condutivo, chamado **GDL** (*Gas Diffusion Layer* – camada difusora de gás), composto normalmente por folhas de papel ou pano de carbono. Esse componente tem a função de distribuir o gás por todo o eletrólito, além de realizar o contato elétrico entre o catalisador – que é o eletrodo propriamente dito – e os pratos bipolares, que é outro componente importante da célula a combustível.

O GDL não tem função catalisadora, pois é feito de carbono. Por isso, ele é impregnado com pequenas partículas de platina ou outro metal catalisador, que são suportadas em partículas maiores de carbono. Dessa forma, há o contato elétrico do catalisador com o GDL, e ao mesmo tempo, contato com o eletrólito e com o gás, maximizando as interfaces trifásicas e diminuindo a utilização de platina na célula. Essas partículas podem ser ainda, depositadas envoltas em uma rede de eletrólito, como visto na figura 3, maximizando ainda mais as interfaces. Normalmente os GDL são prensados a quente um em cada lado do eletrólito plano, formando, assim, um **MEAS** (Membrane-Electrode Assembly – Montagem eletrodo-membrana).

Figura 3 - Esquema da interface trifásica em eletrodos de células a combustível. Adaptado de [5]

2.1.2 – Membranas de troca iônica

Para que as reações dos eletrodos aconteçam, os elétrons necessitam passar do anodo para o catodo. Isso acontece por um circuito elétrico, porém o íon H^+ gerado pela oxidação do hidrogênio necessita passar do anodo para o catodo por meio do eletrólito. O eletrólito deve ter a propriedade de alta condutividade para os íons H^+ e baixa para os elétrons. Materiais com essa propriedade são chamados **membranas de troca iônica**. Há vários tipos de membranas e isso pode diferenciar uma célula da outra. Como exemplos, podemos citar:

- Membranas Alcalinas são aquelas que utilizam um material poroso embebido em uma solução de KOH;
- Membranas Ácidas utilizam material poroso embebido em soluções ácidas como ácido fosfórico;
- Membranas Cerâmicas como YSZ (*Yttria stabilized zirconia* – Zircônia estabilizada com Ítrio);
- Membranas Poliméricas como o Tetrafluoroetileno Sulfonado ou Nafion®.

Dentre todos esses tipos de membranas de troca iônica, a mais apropriada para utilização em microcélulas são as membranas poliméricas, devido principalmente à sua baixa temperatura de operação e não volatilidade [6].

A membrana polimérica que apresenta melhor desempenho é o tetrafluoroetileno sulfonado ou Nafion®, o qual foi desenvolvido e fabricado pela Dupont®. Esse material apresenta a maior condutividade iônica se comparado a outros materiais que trabalham em baixas temperaturas, consistindo basicamente, em cadeias de politetrafluoroetileno (PTFE) formando seu *backbone* (espinha dorsal), com cadeias laterais possuindo terminações de ácido sulfônico (HSO_3), que possuem a função de transporte iônico.

Figura 4 - a) Estrutura molecular do polietileno; b) estrutura do politetrafluoretileno; c) estrutura do tetrafluoretileno sulfonado. [4]

A construção desse material parte do polietileno, no qual a estrutura molecular tem como base o etileno, como visto na figura 4 a. Esse polímero simples tem sua estrutura modificada, substituindo-se o hidrogênio pelo flúor em um processo chamado perfluoração. Esse novo composto, denominado politetrafluoretileno ou PTFE, tem propriedades importantes para o desenvolvimento das células a combustível: as ligações fortes entre flúor e carbono o tornam durável sendo resistente a ataques químicos, além de ser altamente hidrofóbico, o que também é útil em células a combustível para remoção do subproduto água da

membrana. Entretanto, para conduzir prótons, é necessário um estágio adicional, chamado sulfonação, onde uma cadeia lateral, terminada com ácido sulfônico (HSO_3), é adicionada ao PTFE. O grupo HSO_3 se liga ionicamente, de modo que o final da cadeia é um íon SO_3^- , assim, a presença de íons H^+ se dá pela atração natural das cargas dos íons.

Finalmente, as moléculas de ácido sulfônico tendem a formar *clusters* e essa molécula tem uma propriedade chave: a hidrofilia. Assim, como produto final, obtém-se *clusters* de material hidrofílico em uma cadeia hidrofóbica. Esses *clusters* podem receber grande quantidade de água formando, assim, o que seria essencialmente um ácido diluído, onde os íons H^+ podem se mover quase livremente, devido à ligação fraca com o íon SO_3^- .

Podemos, então, tirar algumas importantes informações sobre esse material baseado nesses dados:

- É necessário que esteja hidratado para funcionar como condutor de íons;
- Pode absorver grandes quantidades de água;
- É quimicamente resistente.

2.1.3 - Placas bipolares

Além dos eletrodos e eletrólito, outro componente importante de uma célula a combustível moderna são as placas bipolares. Esse componente tem duas funções principais: ligar diferentes células em série para aumentar a tensão disponível e distribuir o combustível de maneira uniforme por todo o eletrodo por meio de canais. Uma célula a combustível unitária gera uma tensão baixa, por volta de 700 mV, assim, para se obter uma tensão que seja utilizável, é importante associar diversas células em série, como visto na figura 5. Para isso, é importante que o material utilizado nas placas bipolares seja bom condutor elétrico, não havendo assim, quedas de tensões nessas placas, o que prejudicaria o desempenho da célula.

Figura 5 - Esquema dos componentes de uma célula unitária e uma pilha (*stack*) com associação em série de várias células. [7]

Normalmente, as placas bipolares são construídas a partir de placas de grafite que são usinadas com o formato dos canais de distribuição do combustível. A vantagem da grafite como material para pratos bipolares, é a estabilidade química além de boa condutividade elétrica. Porém, é um material complicado de ser usinado por ser mecanicamente frágil.

Vários autores [8, 9, 10] comparam os diferentes leiautes dos canais de distribuição para as placas bipolares. O mais básico, como os canais paralelos da figura 6 a, distribui o gás por todo o eletrodo, porém, a água gerada na reação pode entupir um desses canais, deixando uma parte da célula sem combustível. Uma solução para isso seria os canais em forma de serpentina, como na figura 6 b, onde qualquer obstrução seria empurrada pelo combustível. No entanto, esta apresenta como desvantagem, uma grande queda de pressão devido ao extenso caminho a ser percorrido pelo combustível, necessitando mais pressão na entrada. Na figura 6 c, visualiza-se um compromisso entre o paralelo e a serpentina. Na figura 6 d e 6 c apresenta-se variações do tipo paralelo. Apesar de todos os artigos comparando os diferentes leiautes, nenhuma conclusão pôde ser obtida de qual é o melhor, já que apresentam diferenças insignificantes entre as performances [4].

Figura 6 - Vários esquemas de canais de fluxo para células a combustível. [4]

2.1.4 - Tipos de célula a combustível

Outros combustíveis, gasosos ou líquidos, além de outros eletrólitos, podem ser utilizados em células a combustível. Como por exemplo, em uma célula DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell* - Célula a Combustível alimentada com Metanol diretamente) que utiliza diretamente o metanol líquido para gerar energia. Na tabela 2 são apresentados os diversos tipos de células a combustível e suas reações de anodo e catodo.

2.1.4.1 - Células alcalinas (AFC)

As células alcalinas foram as primeiras a serem utilizadas no espaço durante a missão Apolo da NASA. Os eletrólitos das células alcalinas consistem, normalmente, de hidróxido de potássio ou hidróxido de sódio com concentrações em torno de 30 a 45%. Há três tipos de AFC: com eletrólito móvel, onde o KOH circula entre os eletrodos, com eletrólito estático, onde o KOH é preso em uma matriz de

material poroso e com combustível dissolvido, onde o combustível como hidrazina é misturado ao eletrólito e ambos estão em contato tanto com o anodo, como com o catodo.

A principal vantagem das células alcalinas é o fato de apresentarem uma sobrevoltagem de ativação menor, que, como veremos, é a maior causa de perdas de desempenho nas células a combustível. Assim, as células alcalinas são as mais eficientes. Além disso, o eletrólito de KOH é um material de baixo custo, além de não necessitar de metais preciosos no catodo, diminuindo o custo do dispositivo [4].

Como desvantagem deste tipo de célula, podemos citar a necessidade de bombas para circular o eletrólito e a necessidade de pureza dos gases [11].

2.1.4.2 - Células com membrana polimérica (PEMFC)

Esse tipo de célula foi desenvolvida na década de 1960 pela General Electric para a utilização em veículos espaciais. Emprega-se um polímero íon condutor para transportar o próton H^+ gerado no anodo da célula para o catodo. Esses polímeros necessitam estar hidratados para funcionar, assim, a administração da água em uma PEMFC é um dos problemas que devem ser resolvidos para seu perfeito funcionamento. A principal vantagem desse tipo de célula é a baixa temperatura de operação [4].

2.1.4.3 - Células a combustível alimentadas metanol/etanol diretamente (DMFC/DEFC)

As DMFC's são muito similares às PEMFC, pois também utilizam eletrólito polimérico, porém com combustível líquido. Há sérios problemas em se utilizar a membrana polimérica dessa maneira, pois, apesar do combustível líquido manter a membrana hidratada, há a permeação desse combustível até o catodo da célula, em um efeito chamado **crossover** [4, 12]. A inexistência de uma membrana de troca iônica específica para utilização com líquidos, influencia diretamente o desempenho dessas células, onde observa-se menores densidades de corrente e menores

densidades de potência se comparado a células alimentadas com hidrogênio puro. Outro fator que degrada o desempenho das células que utilizam combustível direto é a reação anódica muito mais lenta se comparado a um anodo que utiliza hidrogênio puro [4]. A reação com hidrogênio ocorre prontamente, enquanto a oxidação do metanol ou etanol é muito mais complexa, sendo assim mais lenta. Durante a oxidação do metanol pode acontecer, também, a criação de espécies intermediárias que podem envenenar o anodo, adsorvendo em um sitio catalítico, inutilizando-o [13].

Uma das maneiras de se diminuir o efeito de *crossover* é utilizar baixas concentrações de combustível líquido [12], normalmente concentrações de 1 a 3 Molar, correspondendo de 4 a 15% em concentração volumétrica. Para contornar o problema da baixa cinética da reação, as células DMFC e DEFC utilizam uma carga catalítica muito mais alta que as células a hidrogênio. Enquanto essas utilizam em torno de 0,5 g/cm² de platina no anodo, as DMFC usuais utilizam em torno de 4 g/cm² de uma mistura de platina e rutênio. O rutênio tem sido utilizado em DMFC 's por aumentar a atividade catalítica, melhorando o desempenho [14], enquanto tem sido bastante estudado, também, misturas de platina e estanho para a utilização em DEFC's [15].

2.1.4.4 - Célula de ácido fosfórico (PAFC)

Esse tipo de célula utiliza ácido fosfórico concentrado como eletrólito e platina como catalisador. Suas vantagens são: simplicidade da construção, estabilidade química e térmica e a baixa volatilidade do eletrólito em temperaturas entre 150 a 200 °C [4, 11]. O ácido fosfórico puro tem um ponto de fusão de 42 °C, sendo que para evitar o stress causado pelo congelamento/descongelamento, esse tipo de célula é sempre mantida em altas temperaturas. Devido também a alta temperatura de funcionamento, esse tipo de célula mostra um bom desempenho e pouca sensibilidade a envenenamento do catalisador.

2.1.4.5 - Células de carbonato fundido (MCFC)

O eletrólito desse tipo de célula é uma mistura de carbonatos de metais alcalinos que é retido em uma matriz cerâmica de LiAlO_2 . Os metais utilizados na membrana de troca iônica são, usualmente, misturas binárias de carbonatos de lítio e potássio ou lítio e sódio que, em temperaturas em torno de 600 a 700 °C são altamente condutores do íon CO_3^{2+} . Como catalisador esse tipo de célula utiliza níquel e óxido de níquel, porém o combustível utilizado nesse tipo de célula é o CO_2 . O combustível deve ser alimentado tanto no catodo com oxigênio, como puro no anodo, sendo que também funciona com monóxido de carbono. A alta temperatura de funcionamento desse tipo de célula garante uma grande eficiência e oferece grande flexibilidade na escolha do combustível, porém a alta temperatura também demanda alta estabilidade à corrosão dos materiais utilizados [4].

2.1.4.6 - Célula de óxido sólido (SOFC)

As células do tipo SOFC também apresentam excelente desempenho, uma vez que seu eletrólito sólido cerâmico necessita ser aquecido a temperaturas superiores a 800 °C para conduzir íons, fator que aumenta muito a cinética da reação dos eletrodos. Esse tipo de célula é mais simples se comparado a outras células que funcionam em alta temperatura, pois, é um sistema de duas fases: sólido e gasoso, evitando problemas de administração de água na membrana ou recirculação de eletrólito. No anodo, normalmente, utiliza-se níquel metálico em um esqueleto de YSZ (zircônia ítrio estabilizada), mesmo material utilizado como eletrólito. Esse material consiste em zircônia dopada com 8 a 10 % de ítrio, tendo propriedade de possuir muita estabilidade, tanto em ambientes redutores, como oxidantes presentes no anodo e catodos de células a combustível [4]. No material do catodo é normalmente utilizado manganita de estrôncio dopada com lantânio ($(\text{La}_{0,84}\text{Sr}_{0,16})\text{MnO}_3$).

Tabela 2 – Tipos de célula a combustível.

	Tipo de eletrólito	Reação no anodo	Reação no catodo	Temp. (°C)
PEMFC (Polymer Exchange Membrane)	Polímero	$2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$	$O_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$	80-110
DMFC (Direct Methanol)	Polímero	$CH_3O + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$	$\frac{3}{2}O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$	80-110
AFC (Alkaline)	Solução de KOH	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	60-90
PAFC (Phosphoric Acid)	Solução de ácido fosfórico	$2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$	$O_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$	160-200
MCFC (Molten Carbonate)	Composto de carbonato fundido	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	600-800
SOFC (Solid Oxide)	Cerâmica	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$	800-1000

2.2 – Caracterização de células a combustível

Há diversos métodos para se caracterizar células a combustível, os quais podem ser divididos em: métodos eletroquímicos e métodos físico-químicos. Métodos eletroquímicos são aqueles normalmente utilizados em células eletroquímicas para estudar a corrente e potencial das células em diversas situações. Entre os métodos eletroquímicos, podemos citar:

- Espectroscopia de impedância AC;
- Interrupção de corrente;
- Curva de polarização.

Os métodos físico/químicos são aqueles que estudam variáveis físicas e químicas envolvidas no funcionamento das células a combustível. Entre eles, temos:

- Medidas de queda de pressão;
- Cromatografia gasosa;
- Ressonância magnética;
- Célula a combustível opticamente transparente.

2.2.1 - Curva de polarização

Dentre todas essas técnicas, a mais utilizada na caracterização de células a combustível é a curva de polarização. Esse método consiste na obtenção de um gráfico do potencial da célula (em volts) em função da densidade de corrente (em mA/cm²), rendendo informações sobre perdas de performance em situações de operação, onde parâmetros como os efeitos da composição gasosa, taxa de fluxo, temperatura e umidade relativa dos reagentes podem ser caracterizados e comparados sistematicamente. Uma curva de polarização pode ser obtida por meio de uma carga eletrônica, um potenciostato ou mesmo uma fonte controlada.

Na figura 7, é mostrada uma curva de polarização típica de uma célula a combustível a hidrogênio. É possível observar o potencial teórico de equilíbrio e a curva real, resultado da soma de diversas perdas que acontecem em uma célula a combustível prática. Um ponto importante na curva de polarização é o potencial de

circuito aberto (OCV – *Open circuit voltage*), sendo definido no ponto onde a densidade de corrente é zero.

Figura 7 - Curva de polarização ideal e o efeito das diversas perdas. [4]

2.2.1.1 - Potencial teórico de equilíbrio

O potencial teórico expresso na figura 7 é dado pela equação que relaciona a mudança da energia livre dos reagentes, pela energia livre dos produtos.

$$E_{stp} = \frac{-\overline{\Delta g_f}}{2F} \quad (1)$$

Onde: $\overline{\Delta g_f}$ é corresponde a energia livre de formação, sendo a diferença entre energia livre de Gibbs dos produtos e a energia livre de Gibbs dos reagentes em kJ mol^{-1} ; F é a constante de Faraday, que vale 96485 C, equivalente a quantidade de carga em 1 mol de elétrons.

O valor de $\overline{\Delta g_f}$ varia com a temperatura e com o estado da matéria (líquido ou gasoso). Na referência [4] é dado o método de cálculo de $\overline{\Delta g_f}$ e na tabela 3,

pode-se visualizar o valor para diversas condições. Para uma célula operando a 25°C o potencial teórico de equilíbrio é 1,2 V.

Tabela 3 - $\overline{\Delta g_f}$ para a reação $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ em várias temperaturas.

Forma do produto água	Temperatura (°C)	$\overline{\Delta g_f}$ (kJ mol ⁻¹)
Líquido	25	-237,2
Líquido	80	-228,2
Líquido	80	-226,1
Gás	100	-225,2
Gás	200	-220,4
Gás	400	-210,3
Gás	600	-199,6
Gás	800	-188,6
Gás	1000	-177,4

Nota-se que o valor de $\overline{\Delta g_f}$ é negativo, pois a reação libera energia. O valor do potencial obtido pela equação 1 é um valor que não assume irreversibilidades e leva em conta hidrogênio e oxigênio em pressões padrão, por isso, o potencial obtido pela equação 1 também é chamado tensão de circuito aberto reversível ou E_{stp} .

A equação 2 é chamada equação de Nernst, e relaciona o valor de $\overline{\Delta g_f}$ com temperatura e pressão.

$$E_{oc} = E_{STP} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{H_2} a_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{H_2O}} \right) \quad (2)$$

Onde E_{oc} é o potencial teórico em temperatura e pressões padrão, calculado por meio da equação 1, R é a constante universal dos gases perfeitos, T é a temperatura absoluta e a_i é a atividade de espécie i, sendo definida conforme a equação 3.

$$a_i = \frac{P_i}{P^0} \quad (3)$$

Onde P_i é a pressão parcial da espécie i e P^0 é a pressão padrão ou 0,1 Mpa. Se aplicarmos a equação 2 em 3 e assumirmos que os vapores de água agem como um gás ideal, teremos a equação 4 que relaciona $\Delta \overline{g}_f$ com as pressões parciais.

$$E_{oc} = E_{STP} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}} \right) \quad (4)$$

2.2.1.2 - Sobrevoltagens e irreversibilidades

Irreversibilidade é um termo termodinâmico que pode ser definido, no contexto de células a combustível, como a parcela de energia proveniente da reação química na qual não poderá ser utilizada para a geração de trabalho útil. No caso do sistema célula a combustível as irreversibilidades são as causas do desvio da curva de polarização da célula em relação ao potencial teórico. As quedas de tensão devido às irreversibilidades são chamadas sobrevoltagens.

A forma da curva de polarização de uma célula a combustível real como descrita na figura 7, é resultado da combinação de principalmente 4 irreversibilidades [4]:

-**Sobrevoltagem devido à irreversibilidade de ativação**; ocorre na região da tensão de circuito aberto e baixas densidades de corrente. É devida, principalmente, a lentidão das reações que ocorrem nos eletrodos.

-**Sobrevoltagem devido à irreversibilidade de *crossover* de combustível e perdas internas**; ocorrem devido à passagem de combustível pela membrana, causando potencial cruzado. Essa perda pode ser desprezível para uma célula a hidrogênio, porém se torna importante em células a combustível líquido direto.

- **Sobrevoltagem devido à irreversibilidade de perdas ôhmicas**; é possível observar seu efeito na região de correntes intermediárias, onde nota-se uma

dependência linear da corrente com a tensão. É devido a perdas ôhmicas dos diversos componentes da célula, como placas bipolares, membranas e eletrodos.

- **Sobrevoltagem devido à irreversibilidade de limitação do transporte de massa**; em regimes de alta corrente, há a limitação de transporte de massa, ou seja, não há reagentes suficientes chegando aos eletrodos para que ocorra a reação em sua taxa máxima.

2.2.1.3 - Irreversibilidades devido à ativação

Uma das principais fontes de perda de tensão está relacionada com a irreversibilidade devido à cinética lenta da reação de catálise que ocorre nos eletrodos, principalmente no catodo, onde a reação de redução do oxigênio se torna a etapa mais lenta, sendo a limitante.

Um modelo para as sobrevoltagens devido à ativação é dado pela equação de Tafel, sendo esta uma equação empírica:

$$\Delta V_{ati} = A \ln \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad (5)$$

Onde ΔV_{ati} é o valor de sobrevoltagem para uma reação eletroquímica; A é uma constante que é maior quando a reação é mais rápida; i é a densidade de corrente e i_0 é chamada densidade de corrente de troca. A constante A da equação 5 é dada por:

$$A = \frac{RT}{2\alpha F} \quad (6)$$

Onde α é chamado coeficiente de transferência de carga e está relacionada à proporção de energia elétrica que é aproveitada na variação da taxa de uma reação eletroquímica. Esse coeficiente tem valor entre 0 e 1, e seu valor depende basicamente da reação e o do material do eletrodo que ocorre a reação.

A densidade de corrente de troca i_0 é um dos principais fatores que contribuem para um valor de sobrevoltagem devido à ativação alto, principalmente em células que funcionam a baixa temperatura. Essa corrente pode ser visualizada observando a cinética da reação que ocorre no catodo:

Essa reação de redução do oxigênio (ORR – *Oxygen Reduction Reaction*) ocorre mesmo caso os eletrodos da célula estejam em aberto, sem carga. Consequentemente haverá um equilíbrio dado por:

Assim, é possível observar que há um fluxo de elétrons indo e vindo do eletrólito, sendo esse fluxo a densidade de corrente de troca. Podemos então, afirmar que quanto maior essa corrente, maior a atividade do eletrodo e também que, quanto maior a taxa da reação da direita para esquerda, maior é a sobrevoltagem.

Esse tipo de sobrevoltagem ocorre também na oxidação do combustível, embora, o efeito no anodo da célula de hidrogênio é muito menor se comparado ao catodo. Constituindo, esse, um fator mais impactante no desempenho de células com anodos alimentados com metanol ou etanol.

Desta forma, é possível então equacionar um modelo para uma célula com perdas exclusivamente devido à ativação:

$$V = E_{sp} - A \ln \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad (7)$$

Na figura 8, pode-se observar curvas de polarização para diversos valores de i_0 e seu efeito degradante do desempenho.

Figura 8 – Curvas de polarização levando em conta somente perdas devido à ativação para valores de i_0 de 100, 1 e 0,01 [4].

Há quatro maneiras principais de diminuir essa sobrevoltagem:

- Aumentando a temperatura da célula;
- Utilizando catalisadores mais eficientes;
- Aumentando a superfície real do eletrodo;
- Aumentando a pressão dos reagentes.

2.2.1.4 - Irreversibilidades devido ao *crossover* e correntes internas

Mesmo que o eletrólito seja fabricado com a intenção de ter alta condutividade somente para íons, ainda assim, ele permite a passagem de elétrons, além disso, há também a possibilidade de ocorrer a difusão de combustível do anodo para o catodo pelo eletrólito, efeito chamado *crossover*.

O *crossover* de combustível é difícil de ser medido, sendo necessário, assim, a utilização de técnicas indiretas, como medida do fluxo de combustível em tensão de circuito aberto. Esse efeito não somente aumenta o consumo de combustível, como também diminui o potencial da célula, pois o combustível que passou pela célula pode reagir no catodo em um efeito que é chamado potencial cruzado (*mixed potential*).

Podemos ajustar esse efeito no modelo anterior com a adição de um fator de corrente, que equivale a corrente que seria gerada pelo combustível que permeou pela membrana. A equação que relaciona a utilização do gás em mols/s com a corrente é dada por:

$$U_H = \frac{I}{2F} \quad (8)$$

Onde U_H é a utilização do gás em mols/s, I é a corrente gerada. Com o termo de densidade de corrente interna a equação de potencial em função da densidade ficaria:

$$V_{cross} = E - A \ln \left(\frac{i + i_n}{i_0} \right) \quad (9)$$

Onde i_n é a densidade de corrente interna. Essa equação não considera o efeito do potencial cruzado, cujo efeito em uma célula a hidrogênio é irrelevante, porém seu efeito é bastante pronunciado em células a combustível líquido direto, baixando sensivelmente os valores de tensão. Um modelo mais avançado que leva em conta tais efeitos pode ser visto no trabalho de Kulykovsky [16].

2.2.1.5 - Irreversibilidades devido a perdas ôhmicas

Na região de correntes intermediárias, as perdas são chamadas ôhmicas e são principalmente devido à resistência dos eletrodos e a resistência aos íons no eletrólito. A queda de tensão devido a esse efeito pode ser equacionada segundo a lei de ohm:

$$\Delta V_{ohm} = ir \quad (10)$$

Três maneiras de reduzir essa sobrevoltagem:

- Uso de eletrodos com a condutividade maior possível;

- Uso de materiais apropriados nos pratos bipolares;
- Fazendo o eletrólito mais fino possível.

2.2.1.6 - Irreversibilidade devido à limitação por transporte de massa

Na região de alta densidade de corrente, as perdas devido à limitação por transporte de massa são as mais acentuadas. Se o oxigênio no catodo é fornecido em forma de gás, então, ao ser consumido durante a operação haverá uma redução da concentração de oxigênio no eletrodo. A exata quantidade dessa redução dependerá da corrente drenada da célula, de fatores físicos que regulam a eficiência da circulação do gás nos eletrodos e de quão rápido o oxigênio pode ser substituído. Essa mudança na concentração ocasiona uma redução na pressão parcial do oxigênio. O mesmo acontece no anodo, onde haverá uma queda de pressão se o hidrogênio for consumido como resultado da corrente fluindo da célula.

Em ambos os casos, a redução na pressão do gás resultará em reduções na voltagem. Esse tipo de sobrevoltagem é particularmente importante em sistemas de células a combustível que utilizam algum tipo de gerador de hidrogênio integrado, onde pode ser difícil aumentar a taxa de fornecimento de combustível rapidamente para responder à demanda e também em células com o catodo aberto ao ar atmosférico.

É possível calcular a sobrevoltagem devido a transporte de massa utilizando a equação de Nernst, levando em conta a queda de pressão devido à reação. Caso o combustível utilizado seja hidrogênio puro e a pressão parcial da água e do oxigênio se mantenham inalteradas, a equação 4 se simplifica para:

$$\Delta V = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \quad (11)$$

Onde P_1 é a pressão inicial e P_2 a pressão final. A mudança na pressão pode ser calculada fazendo uma extrapolação linear da corrente em condição de pressão inicial, quando não há nenhuma reação, com a pressão final, onde a corrente utiliza todo o gás sendo a pressão parcial do zero. Resultando na seguinte expressão:

$$P_2 = P_1 \left(1 - \frac{i}{i_{\max}} \right) \quad (12)$$

Onde $i_{\max}$ é a corrente na qual todo gás reagente é utilizado e sua pressão parcial é zero. Substituindo a equação 12 na equação 11 obtemos:

$$\Delta V_{\text{mass}} = -\frac{RT}{2F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_{\max}} \right) \quad (13)$$

Observando o sinal de negativo na equação 13, pois exprime uma perda de potencial. O termo $\frac{RT}{2F}$ também varia conforme o reagente, assim uma maneira mais genérica do termo é dado por:

$$\Delta V_{\text{mass}} = -B \ln \left(1 - \frac{i}{i_{\max}} \right) \quad (14)$$

Onde B é uma constante que depende da célula e seu estado de operação. Uma outra abordagem é a utilização de um termo genérico empírico muito utilizado na literatura sobre células a combustível [4].

$$\Delta V_{\text{mass}} = m \cdot \exp(ni) \quad (15)$$

Onde, o termo m equivale a aproximadamente $3 \cdot 10^{-5}$ V, n equivale a aproximadamente $3 \cdot 10^{-3}$ cm²/mA. Apesar das equações 14 e 15 parecerem diferentes, caso as constantes m e n sejam escolhidas apropriadamente, os resultados serão bem ajustados.

2.2.1.7 - Combinando as irreversibilidades

As irreversibilidades citadas podem ser unidas em uma só equação para simular o seu efeito na curva de polarização e no potencial teórico de equilíbrio, Assim, o potencial é dado por:

$$E = E_{stp} - \Delta V_{ohm} - \Delta V_{cross} - \Delta V_{mass} \quad (16)$$

$$E = E_{stp} - ir - A \ln \left(\frac{i + i_n}{i_0} \right) + m \cdot \exp(ni) \quad (17)$$

A equação 17 é um modelo simples do comportamento da curva de polarização de uma célula a combustível a hidrogênio. Para uma célula a metanol ou etanol direto, os termos para a sobrevoltagem devido à ativação no anodo, devem ser adicionados, pois são reações mais lentas que a oxidação do hidrogênio.

Para uma célula a hidrogênio, o termo referente à sobrevoltagem devido à ativação na equação 17 pode ser simplificado, assumindo que a perda de corrente devido à crossover i_n é muito menor que i , assim:

$$\Delta V_{ati} = A \ln \left(\frac{i}{i_0} \right) = A \ln(i) - A \ln(i_0) \quad (18)$$

O termo $A \ln(i_0)$ da equação 17 é uma constante. Podemos utilizá-lo conjuntamente com a tensão de circuito aberto real para elimina-lo:

$$E_{oc} = E_{stp} - A \ln(i_0) \quad (19)$$

Substituindo o termo da tensão de ativação na equação 16, obtemos:

$$V = E_{oc} - ir - A \ln(i) + m \exp(ni) \quad (20)$$

Alguns valores típicos das constantes para uma célula a hidrogênio PEMFC: $E_{oc} = 1,03 \text{ V}$; $r = 2,45 \cdot 10^{-4} \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$; $A = 0,03 \text{ V}$, $m = 2,11 \cdot 10^{-5} \text{ V}$ e $n = 8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{mA}$. O gráfico da figura 9 foi traçado utilizando o modelo expresso na equação 20 com as constantes típicas para uma célula a hidrogênio.

Esse modelo é correto para o entendimento inicial do fenômeno que ocorre em células a combustível, porém, falha em descrever o funcionamento para correntes baixas, principalmente com densidades de corrente em zero.

Figura 9 – Curva de polarização simulada de uma célula a hidrogênio traçado com a equação 20.

2.2.2 - Outras técnicas de caracterização de células a combustível

Como visto, as curvas de polarização geram importantes informações sobre o funcionamento geral da célula. Enquanto ela é útil como indicador de desempenho sobre condições específicas, falha em fornecer o desempenho de componentes individuais. Além disso, essas curvas não podem ser extraídas durante a operação.

Outras técnicas eletroquímicas podem ser utilizadas onde a curva de polarização falha, por exemplo: o método de interrupção de corrente pode ser utilizado para se avaliar as perdas ôhmicas. A espectroscopia de impedância é utilizada para a geração de modelos das quedas de tensões no eletrólito, perdas

devido a limitações do transporte de massa e para se avaliar as quedas ôhmicas no eletrodo. Apesar de ser uma técnica que rende muitas informações, ela depende de equipamentos caros.

As técnicas de caracterização físico/químicas se concentram em medidas de quedas de pressão para se estudar, por exemplo, o comportamento dos eletrodos quando bloqueados por água ou para se estudar o comportamento de determinado leiaute de canal de fluxo. Há também as medidas cromatográficas, onde estudam-se as composições dos gases de saída, observando-se as melhores concentrações e grau de umidificação.

O trabalho de Wu [17] descreve detalhadamente as técnicas de caracterização eletroquímicas e físico/químicas.

2.3 – Sistemas microeletromecânicos

Sistemas microeletromecânicos ou MEMS podem tanto ser definidos como um produto físico especializado para uma aplicação, como pode também ser definido como um conjunto de técnicas e processos para o projeto e fabricação de dispositivos miniaturizados [18].

Os dispositivos MEMS têm algumas características distintas:

- São sistemas embarcados que envolvem um ou vários componentes ou estruturas **microfabricados**;

- Possibilitam funções de alto nível, mesmo que sozinhos tenham função limitada. Ex: Sensor de pressão microfabricado utilizado no controle da mistura ar/combustível de um motor;

- Frequentemente integram funções em um só encapsulamento ou substrato: Sensor e circuito de condicionamento de sinal.

Atualmente as principais utilizações dos MEMS focam-se no sensoriamento de pressão e inerciais, cabeças de impressão a jato de tinta e displays digitais de alta resolução. Aplicações futuras incluem eletrônica RF, componentes de fibra óptica e dispositivos fluídicos para análises químicas, diagnóstico médico e *drug delivery*, por exemplo.

2.3.1 - Microusinagem

Microusinagem ou microfabricação é o conjunto de ferramentas que possibilita a fabricação de MEMS. A grande maioria dessas ferramentas foi desenvolvida na indústria de circuito integrado, a qual teve o papel de criação de um ambiente favorável para o desenvolvimento da microusinagem. Sendo muitos dos processos e materiais para a fabricação de MEMS “emprestados” da indústria de circuitos integrados, não deve ser surpresa que a microusinagem tenha como material primário o silício.

Há dois tipos principais de microusinagem:

- Microusinagem de substrato: onde os elementos estruturais do dispositivo são construídos com o material do próprio substrato;

- Microusinagem de superfície: onde os elementos são construídos a partir de materiais depositados ou crescidos (filmes finos) na superfície do substrato.

Qualquer que seja o tipo de microusinagem, há basicamente 3 tipos de processos que são repetidos ciclicamente até a obtenção dos dispositivos:

- Deposição ou crescimento de filmes finos;
- Litografia;
- Corrosão.

2.3.2 - Silício

O silício é um dos poucos materiais cuja fabricação na forma cristalina tornou-se economicamente viável devido, principalmente, à indústria de circuitos integrados [18]. A cristalinidade o dota de propriedades elétricas e estruturais muito interessantes para a fabricação de dispositivos mecânicos e microestruturas.

Esse material tem estrutura cristalina cúbica do tipo diamante. Sendo assim, sua estrutura pode ser estudada resumindo sua unidade primitiva a um cubo e utilizando os índices de Miller;

- Direções cristalográficas são especificadas por colchetes; ex: [100] é um vetor na direção x que se refere aos três principais eixos do cubo [x,y,z].

- <XYZ> especifica um grupo de direções.

-Índices de Miller entre parênteses, especificam um plano que é perpendicular à direção de um vetor mesmo números.

Eletricamente, sua condutividade pode ser modulada com a adição de dopantes. Mecanicamente, é duro e frágil, deformando elasticamente até o ponto do limite de escoamento (7 GPa). Seu módulo de Young é dependente da orientação cristalina sendo 169 GPa na direção $\langle 110 \rangle$ e 130 GPa na direção $\langle 100 \rangle$.

2.3.3 - Deposição e crescimento de filmes finos

Há diversas técnicas para a obtenção de um filme fino na superfície de substratos. Nesse texto, serão discutidos, principalmente, a oxidação que será utilizada para a obtenção do filme fino de óxido de silício e do sputtering que será utilizado para a deposição de um filme metálico.

2.3.3.1 - Oxidação

O óxido de silício é utilizado na microusinagem devido principalmente a sua excelente resistência química e propriedades isolantes. É geralmente utilizado como camadas sacrificiais, pois são facilmente corroídos com ácido fluorídrico observando-se alta seletividade em relação ao silício. Por isso também são utilizados como máscaras em processo de corrosão.

Filmes finos de dióxido de silício de alta qualidade são obtidos oxidando-se o silício, seja em ambiente de oxigênio seco, seja em vapor d'água a elevadas temperaturas (850 – 1150 °C). O mecanismo da oxidação do silício foi extensamente estudado e modelado, sendo que hoje é possível encontrar simuladores que prevêm com certa exatidão o tempo necessário de oxidação. Esses filmes também podem ser obtidos por outros processos, como PECVD ou sputtering, porém com qualidades bem inferiores.

2.3.3.2 - Sputtering

No processo de sputtering virtualmente qualquer tipo de material pode ser depositado. Nesse processo um alvo feito com o material que se deseja obter o filme é fisicamente bombardeado por um fluxo de íons gerados via plasma. Átomos ou moléculas do alvo são então depositados na superfície do substrato. As vantagens do processo de sputtering é a baixa temperatura de deposição, em torno de 180 °C e boa cobertura de degrau. As variáveis de processo estão relacionadas com a pressão, vazão do gás inerte, potência do plasma e temperatura.

2.3.4 - Litografia

A litografia é a gravação de padrões, utilizando resinas orgânicas fotossensíveis depositadas na superfície do substrato. Usualmente é realizada repetindo-se os seguintes passos:

- Aplicação de fotorresiste utilizando *spinner*;
- Exposição à luz UV utilizando máscara;
- Revelação utilizando solução aquosa própria para esse fim;
- Cura em prato quente para evaporação do solvente

Fotorresistes podem ser de dois tipos: positivos e negativos. Nas resinas positivas, a região do fotorresiste exposta previamente a radiação UV é diluída na solução reveladora, mantendo-se a região que estava sombreada pela máscara, enquanto na negativa, ocorre o inverso.

Depois de curado, o fotorresiste torna-se muito resistente quimicamente, principalmente ao ácido fluorídrico, o que possibilita a gravação de padrões em filmes de óxido de silício. A maior parte dos fotorresistes não é resistente a bases, por isso, não podem ser utilizados em corrosões utilizando esse tipo de reagente.

2.3.5 - Corrosão

Na corrosão, o principal objetivo é retirar seletivamente os materiais. Para isso, utiliza-se a litografia gravando os padrões no fotorresiste que servirá de máscara para a corrosão. Um fator importante no processo de corrosão é a seletividade entre máscara e material a ser corroído, ou seja, a taxa temporal de corrosão do material de máscara deve ser significativamente menor do que a do material que se deseja corroer.

As corrosões podem ser anisotrópicas ou isotrópicas. Em uma corrosão isotrópica, a taxa de corrosão é a mesma em todas as direções, o que gera perfis circulares, enquanto na corrosão anisotrópica, a taxa de corrosão tem uma direção preferencial, gerando perfis quadrados ou piramidais.

As corrosões em microfabricação podem ser divididas em dois tipos de processos diferentes:

- Corrosão seca, onde se utiliza plasma em um reator para gerar espécies reativas que corroem o material;

- Corrosão úmida, que utiliza uma solução química aquosa para realizar a corrosão.

Tanto a corrosão seca como úmida, podem ser anisotrópicas ou isotrópicas, gerando perfis como o da figura 10.

Figura 10 - Comparativo entre anisotropias de corrosão [18].

2.3.5.1 - Corrosão anisotrópica úmida de silício

A corrosão anisotrópica de silício úmida é realizada usualmente com soluções alcalinas como KOH, NaOH, LiOH, CsOH, RbOH, NH₄OH, TMAH etc. Dentre esses, a solução mais utilizada é o KOH, pois, é um produto químico de baixo custo que pode ser encontrado com facilidade e que gera excelentes resultados na corrosão.

Nas corrosões com KOH, o plano cristalino {110} é corroído aproximadamente duas vezes mais rápido que os planos {100}, enquanto os planos {111} são corroídos a uma taxa 100 vezes mais lenta que a dos planos {100}. Isso gera perfis piramidais invertidos em silício cristalino com orientação <100> na superfície, como visto na figura 11.

Figura 11 - Corrosão anisotrópica úmida e planos cristalinos do silício [18].

A reação geral da corrosão de silício com bases fortes consiste, primeiramente, em uma redução de oxidação e após uma reação de redução:

2.4 – Microcélulas a combustível e seu estado da arte

A miniaturização de células a combustível exibe grande potencialidade na substituição de pilhas e baterias utilizadas em dispositivos móveis, como celulares, computadores portáteis, PDA's e, também, na utilização em microssistemas autônomos, ou seja, *chips* que incorporam no mesmo substrato - ou encapsulamento - os dispositivos para gerar sua energia. Isso porque, dispositivos que convertem diretamente a energia química em eletricidade tem vantagens inerentes como alta eficiência, alta densidade de energia volumétrica. Adicionalmente, se for possível a fabricação desses dispositivos em um tamanho compatível com aplicações móveis com o combustível disponível em forma de cartuchos que podem ser trocados imediatamente, o tempo de recarga não será mais um problema, como acontece com as baterias recarregáveis.

C.K. Dyer discutiu a utilização de células a combustível em aplicações portáteis [19]. Segundo seus estudos, a célula a combustível leva vantagem em relação às baterias em aplicações que requerem maiores quantidades de energia. Baterias recarregáveis de íons de lítio somente levam vantagem em aplicações de baixa quantidade de energia, onde o volume da célula a combustível e da bateria são próximos, como visto na figura 12. As vantagens em termos de energia volumétrica da célula a combustível ainda aumenta se for levado em conta o volume de acessórios, como carregadores e fios, que são necessários em baterias e que são dispensáveis em células a combustível.

Uma microcélula a combustível pode ser confeccionada utilizando-se técnicas de deposição de filmes finos e técnicas de microfabricação, que são normalmente utilizadas em fabricação de circuitos integrados e dispositivos microeletromecânicos (MEMS), tendo o silício como o principal material empregado como substrato. O silício exibe propriedades interessantes para a fabricação de micro células.

Figura 12 - Gráfico do volume em função do conteúdo de energia. [19]

Uma delas é a facilidade de fabricar, em paralelo, vários dispositivos em uma só lâmina; outra consiste na resistividade, que pode ser modulada por meio da introdução de dopantes, possibilitando obter baixíssimas resistividades e, finalmente, a presença, já bem estabelecida, de processos de fabricação utilizando esse material, como corrosões anisotrópicas, oxidação, deposição de filmes finos, etc. Recentes avanços na microfabricação polimérica têm permitido a fabricação de micro células utilizando polímeros. Materiais como PMMA (polimetilmetacrilato) e PDMS (polidimetilsiloxano) têm sido utilizados em experimentos como substratos para a construção de dispositivos [19].

Diversas microcélulas já foram demonstradas através de artigos internacionais e há também protótipos de produtos comerciais de diversas companhias. A grande maioria das microcélulas desenvolvidas até o momento utiliza metanol como combustível, isso porque o combustível líquido é repostado mais facilmente em forma de cartuchos. A grande maioria dos eletrólitos utilizados é do tipo polimérico, pela possibilidade de se trabalhar em baixas temperaturas.

Figura 13 - Fluxo de processo proposto por Kelley; a) limpeza completa; b) deposição de nitreto de silício; c) litografia e corrosão do nitreto de silício; d) corrosão anisotrópica com KOH; e) deposição por PVD de ouro; f) Corrosão de orifícios por plasmas seguida por deposição de ouro por sputtering e eletrodeposição de platina; g) prensagem a quente do Nafion®. [20]

Uma das primeiras microcélulas a combustível reportada, foi fabricada por S.C. Kelley em 2000 [20]. Nesse dispositivo, o autor utilizou corrosão anisotrópica de silício com KOH para formar uma fina membrana de silício e nitreto de silício, realizando fotogração de orifícios nessa membrana, como descrito na figura 13. Após a fabricação dessa estrutura, foram eletrodepositados catalisadores de platina com rutênio, obtendo-se, assim, um eletrodo final. Entre dois desses eletrodos foi prensado a quente, uma membrana de Nafion que serve como eletrólito. O combustível utilizado nos testes foi metanol diluído.

Não foi divulgada a potência máxima obtida pelas células, porém, a temperatura ambiente observou-se OCV de aproximadamente 400 mV e densidade de corrente de aproximadamente 60 mA/cm² a 200 mV, de acordo com a curva de polarização da figura 14.

Figura 14 - Curva de polarização da micro célula a combustível fabricada por S.C. Kelley [20].

Utilizando esse mesmo conceito, porém com processos diferentes, podemos citar os trabalhos de J. Yeom e S. Aravamudhan. Yeom utilizou DRIE (*Deep Reactive Ion Etching* – Corrosão Iônica Reativa Profunda)[21], enquanto Aravamudhan utilizou silício poroso para obter os dispositivos [22]. Os processos podem ser comparados na figura 15.

Aravamudhan foi o único autor que utilizou etanol para testar sua célula. A concentração utilizada foi de 8.5M ou aproximadamente 14% em concentração volumétrica, obtendo uma tensão de circuito aberto OCV de 260 mV e densidade de potência máxima em torno de 8,1 mW/cm². Yeom testou sua célula com metanol e obteve tensão de circuito aberto de 400 mV e potência máxima de 0,38 mW/cm².

Figura 15 - Fluxo de processo utilizado por Aravamudhan [21]; b) fluxo de processo utilizado por Yeom [22].

Vários outros pesquisadores utilizaram silício poroso em seus dispositivos. O silício poroso é um material que pode ser obtido a partir da corrosão eletroquímica do silício em soluções de HF. Esse material pode ser utilizado em uma célula a combustível como camada difusora de gases [23], suporte para os catalisadores [24] e também como eletrólito [25, 26].

Para utilizar o silício poroso como eletrólito, é necessário preencher seus poros com algum material condutor de íons, pois somente o silício poroso não possui propriedades de membrana seletiva de íons. No trabalho de Pichonat, o silício poroso foi funcionalizado com uma solução líquida de Nafion [26] e no trabalho de Gold foi funcionalizado com ácido sulfúrico. A vantagem do silício poroso é que os processos de fabricação dessa membrana porosa, como o da figura 16, podem ser integrados aos processos de microfabricação tradicionais, pois utilizam-se os mesmos materiais, evitando-se, assim, a utilização de malhas ou papéis de carbono como camada difusora, além de ser possível a variação dos parâmetros dos poros, como tamanho e distribuição.

Figura 16 - Processo para formação de membrana porosa: 1) deposição de nitreto de silício e litografia; 2) corrosão anisotrópica para formação de membrana de silício; 3) anodização para formação de silício poroso; corrosão a plasma para abertura de poros [26].

As microcélulas mostradas até o momento funcionam com hidrogênio ou metanol. O hidrogênio é o combustível ideal para o funcionamento, pois é mais facilmente oxidável que o metanol, necessitando menos catalisadores e, também, apresenta menor contaminação cruzada de combustível pela membrana, aumentando o rendimento da célula. Porém, o problema em se utilizar o hidrogênio

em microcélulas se encontra no armazenamento do gás, já que este é altamente inflamável. Assim, alguns autores reportaram a utilização de geradores de hidrogênio integrados às células. Esses geradores utilizam hidrogênio armazenado em compostos que podem ser, por exemplo, de paládio puro, o qual possui a capacidade de reter hidrogênio, ou em forma de hidretos metálicos que, em contato com água, reagem e liberam hidrogênio.

G. Edler demonstrou uma microcélula com depósito de hidrogênio integrado [27]. O depósito de hidrogênio feito em uma cavidade de silício com paládio eletrodepositado é colocado por baixo de uma montagem membrana-eletrodo, e com a dessorção do hidrogênio adsorvido no paládio, há a geração de energia. O depósito de hidrogênio pode ser recarregado utilizando-se hidrogênio em fase gasosa ou uma reação eletroquímica.

S. Moghaddan fabricou uma microcélula com gerador de hidrogênio associado que utiliza hidretos metálicos como meio de armazenamento [28]. Os hidretos não liberam o hidrogênio automaticamente como o paládio, eles dependem de uma reação com água. Nesse dispositivo, foi implementada uma microválvula passiva que é acionada pela pressão do hidrogênio gerado na reação do vapor de água com o hidreto. Assim, a geração de combustível é regulada pela utilização do hidrogênio na célula a combustível. Esse gerador pode ser visto na figura 17.

Figura 17 - Diagrama e foto do dispositivo proposto por S. Moghaddan. Em a) mostrando a difusão gasosa de água e em b) com o diafragma fechado em função da pressão que exerce o hidrogênio formado no interior. [28]

L. Zhu apresentou conceito de micro célula semelhante, utilizando um gerador com hidreto de cálcio [29], porém, o mecanismo de regulação do gerador foi realizado utilizando um micro canal hidrofóbico e uma membrana porosa também hidrofóbica, conforme ilustrado na figura 18. No caso da célula necessitar pouca quantidade de hidrogênio, a pressão exercida pelo gás gerado afasta a interface água-gás da membrana hidrofóbica, que possui a propriedade de permitir a passagem de gases exclusivamente. Um grande problema relacionado ao uso de microgeradores, é que os hidretos são compostos altamente higroscópicos, podendo causar a desidratação da membrana de troca iônica resultando, assim, em perda de desempenho.

Figura 18 - Esquema proposto por L. Zhu de um gerador de hidrogênio. [29]

Outros materiais, como polímeros e metais, também foram utilizados para se construir microcélulas. PDMS (polidimetilsiloxano) foi utilizado por Shah [30] e Mitrovski [31]. PMMA foi utilizado por Chan [32], que estruturou os canais utilizando microfabricação a laser. A grande vantagem desses polímeros é a possibilidade de processos de fabricação de baixo custo, como por exemplo, moldagem. Porém,

devido a sua natureza isolante, sua utilização em células a combustível se torna limitada, uma vez que apresenta baixa adesão a filmes finos metálico. Apesar dessa limitação, o PDMS já é um material consagrado para a fabricação de dispositivos microfluídicos devido às já citadas facilidades de fabricação com esse material.

Uma célula microfluídica, também chamada células de fluxo laminar, pode ser definida como uma célula onde eletrodos, locais de reação e entrega de fluidos acontecem em um microcanal fluídico. Essas células funcionam sem separação física como uma membrana de troca iônica entre o catodo e o anodo. Ao invés disso, aproveitam o fluxo laminar que ocorre em microcanais para colocar o combustível e o oxidante em contato e não haver mistura, formando assim, uma interface entre os dois fluidos que dispensa o uso de membranas, efeito ilustrado na figura 19 a. Um desenho usual deste tipo de microcélulas é o de canais em forma de Y ou T com as paredes metalizadas, como no trabalho de Choban [33].

Figura 19 - Células microfluídicas. a) Foto de uma célula microfluídica onde observamos a formação da interface entre os reagentes. b) Zonas de difusão e depleção em células microfluídicas. [33]

Observa-se, na figura 15 b, que há a formação de uma zona de difusão que ocorre devido à mistura dos dois reagentes. É importante frisar que a figura não está em escala, e o tamanho dessa região vai depender da taxa de fluxo que pode ser muito bem controlada. A zona de depleção mostrada na figura 19 b ocorre frente à reação presente nos eletrodos, resultando em um gradiente de concentração dos reagentes. A principal vantagem das células microfluídicas é que não necessitam

membranas de troca iônica, diminuindo muito seu custo; porém, são necessários equipamentos adicionais para um controle estável do fluxo dos reagentes.

Comercialmente, observa-se a produção de protótipos de recarregadores de baterias utilizando esse tipo de tecnologia. Recentemente, uma empresa americana, a MTI micro, começou testes com usuários finais para um carregador de celulares e outros dispositivos baseados em microcélulas a combustível. Ambos podem ser vistos na figura 16. Outras empresas, como SONY, Panasonic e Casio, também lançaram protótipos.

Figura 20 – Protótipos de carregadores utilizando tecnologia de células a combustível [34, 35].

Tabela 4 – Comparativo de desempenho de microcélulas a combustível.

Referência	Autor	Combustível/ Oxidante	Pmax (mW/cm²)	OCV (mV)
[20]	Kelley	Metanol/Ar	~ 15	400
[22]	Aravamudhan	Etanol/Ar	8,1	260
[21]	Yeom	Metanol/Ar	0,38	400
[26]	Pichonat	Hidrogênio/Ar	18	470
[25]	Gold	AcidoFórmico/H ₂ SO	~0,75	500
[27]	Edler	H ₂ em Pd/ Ar	ND	533
[28]	Moghaddan	Hidretos/Ar	~4,5	900
[29]	Zhu	Hidretos/Ar	17	900
[30]	Shah	H ₂ /Ar	0,3	790
[31]	Mitrovski	H ₂ /O ₂	0,7	1000
[32]	Chan	H ₂ /O ₂	315	1000
[33]	Choban	AcidoFórmico/ KMnO ₄	2,5	1000
[36]	Blum	Metanol/Ar	12,5	800
[37]	Jiang	Metanol/Ar	4	500
[38]	Motokawa	Metanol/O ₂	0,8	400
[39]	Lu	Metanol/Ar	100	600

3- METODOLOGIA

A metodologia utilizada nesse trabalho para a obtenção de uma microcélula a combustível a etanol direto, baseou-se, primeiramente, no desenvolvimento de uma sequência de fabricação de uma estrutura milimétrica que tenha o papel de placa bipolar, ou seja, tem a função tanto de recolher a corrente gerada, como de suporte mecânico e distribuição dos reagentes. No processo de fabricação dessa estrutura em silício, utilizaram-se técnicas de microusinagem em silício devido às vantagens já citadas, para a obtenção de uma membrana de silício com orifícios passantes.

Dois tipos distintos de técnicas foram empregadas para a confecção de microcélulas com essa estrutura obtida:

1 - Depositando polímero nos orifícios micrométricos corroídos na membrana de silício, sendo que este terá a função de membrana íon condutora integrada ao dispositivo;

2 - Utilizando duas estruturas como placas bipolares de uma célula tradicional, prensando um MEAS entre elas.

Em ambos os casos, o eletrodo propriamente dito, baseou-se na produção e deposição de tintas catalíticas com micro partículas de platina e platina/rutênio suportadas em carbono em pó. Para a produção de eletrodos em células com a membrana íon condutora integrada, a tinta foi depositada diretamente na estrutura em silício, no outro caso, foram fabricados MEAS, utilizando-se papel carbono e folhas de Nafion.

Para a caracterização das células a combustível, foram traçadas curvas de polarização utilizando-se o equipamento HP4156A. Para isso, foi desenvolvido um VI em *LabVIEW* que possibilitou comandar o equipamento remotamente, agilizando, assim, o processo de caracterização.

3.1 - Processo de fabricação de estrutura em silício

Objetivou-se a construção de uma estrutura macro-porosa em membranas de silício para a utilização em uma célula a combustível passiva. Para isso, foram

utilizadas técnicas de micro fabricação como: litografia, corrosão anisotrópica com TMAH e deposição de filmes finos.

3.1.1 - Etapas do processo de fabricação

Foram utilizadas lâminas de silício de 380 um de espessura tipo p, com as duas faces polidas e orientação <100> na superfície. Um resumo das etapas de processo de fabricação pode ser visto na figura 21.

Figura 21 - Etapas do processo de fabricação.

Na **primeira etapa**, foi realizada uma limpeza completa tipo RCA, onde a lâmina de silício é colocada sequencialmente nas seguintes soluções químicas:

- 1) $4 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ H}_2\text{O}_2$ durante 10 minutos para remover resíduos orgânicos.

- 2) 1 NH_4OH + 1 H_2O_2 + 4 H_2O durante 10 minutos, para remoção de metais e resíduos orgânicos.
- 3) 1 HCl + 1 H_2O_2 + 4 H_2O durante 10 minutos, para a remoção de compostos alcalinos e íons metálicos.
- 4) 1 HF + 10 H_2O durante 15 minutos, para remoção do óxido de silício.

As soluções são alternadas por etapas de enxágue em água DI, com exceção da última etapa, na qual, as lâminas devem ser secas e levadas diretamente ao forno de oxidação.

Na **etapa 2** está ilustrada a oxidação úmida de silício com vapor de água a 1150 °C, durante 8 horas, objetivando o crescimento de 2 um de óxido de silício. Essa etapa é realizada no forno de oxidação, onde borbulha-se oxigênio puro a 2,5 L/min em água DI contida num recipiente aquecido a 100 °C. Esse oxigênio saturado é levado ao forno quando a temperatura estabilizar em 1150 °C, sendo que após o tempo programado de oxidação, desliga-se o fluxo de oxigênio, ligando o fluxo de N_2 para evitar a entrada de ar atmosférico no forno. Retiram-se as lâminas após resfriamento do forno até a temperatura ambiente. Após a oxidação, a medida da espessura do óxido é realizada com o interferômetro de luz visível FILMETRICS F40, que utiliza o espectro de refletância da luz incidente na superfície da amostra, conjuntamente com o índice de refração, para realizar a medida, caracterizando-se assim uma medida sem contato. Após 8 horas de oxidação úmida, obtém-se $1,96 \pm 0,02$ um de óxido de silício.

A **terceira e quarta etapas** compreendem etapas de litografia óptica em ambas as faces da lâmina, utilizando a solução BOE (*Buffered Oxide Etch*) para a corrosão do óxido de silício. A etapa litográfica pode ser realizada com duas abordagens:

- 1- Litografia com corrosão do óxido de silício da face superior, utilizando proteção de fotorresiste nas costas e, posteriormente, realização da litografia das costas com corrosão do óxido de silício, protegendo-se a face superior;
- 2- Litografia das duas faces, uma após a outra, e corrosão simultânea, de ambos os lados da lâmina de silício com óxido.

A etapa litográfica utilizando-se abordagem 1 é ilustrada na figura 21 e tem, como vantagem, a obtenção de resultados mais repetitivos, pois, ao proteger as costas da lâmina com fotorresiste, evita-se colocar qualquer região já litografada em

contato com *hot plate* e spinner, como aconteceria com a abordagem 2. Essa apresenta como vantagem a rapidez na operação.

O procedimento para a deposição de fotorresiste inicia-se girando no *spinner* a lâmina com álcool isopropílico a 3500 RPM durante 30 segundos, etapa essa com o intuito de remover partículas da superfície. Segue com a deposição do promotor de aderência HMDS (HexaMetilDiSilazana) com a mesma rotação e tempo, seguindo o mais rapidamente possível com a deposição do fotorresiste AZ1518 nas mesmas condições de rotação. É necessária uma etapa de pré-cura em *hot plate* a 100 °C durante 1 minuto para evaporação de parte do solvente. Segue-se, então, com o alinhamento e exposição à luz UV, na alinhadora, durante 12 segundos e revelação em solução AZ 716MIF, durante aproximadamente 10 segundos. Após a revelação é feita uma cura a 115 °C durante 6 minutos, de forma que após a lâmina está pronta para a etapa de corrosão úmida de óxido de silício com BOE, consistindo em uma solução tamponada de HF. Essa solução apresenta taxa de corrosão de aproximadamente 100 nm/minuto para o óxido de silício obtido a partir de oxidação úmida com vapor de água.

Após a corrosão, é efetuada a retirada do fotorresiste com acetona e *stripper* na **quinta etapa**, estando assim, a amostra pronta para a etapa de corrosão anisotrópica úmida de silício.

A solução mais conhecida para a corrosão anisotrópica de silício é a solução aquosa de KOH. Essa solução tem a propriedade de apresentar taxas de corrosão diferentes para os diversos planos cristalográficos do silício, com taxas altas para alguns planos e menores para outros, formando cavidades do tipo pirâmide invertida, onde as paredes são compostas pelo plano (111). Porém, nesse processo a solução para corrosão anisotrópica utilizada será uma solução de TMAH (tetrametilhidróxido de amônia). O TMAH tem algumas vantagens em relação ao KOH, como:

- Compatibilidade com processos CMOS, permitindo pós-processamento em ambiente de sala limpa [40];
- Maior seletividade do silício em relação ao óxido de silício, dispensando o uso de nitreto de silício como material de máscara e possibilitando o uso de máscaras de óxido de silício com menor espessura [40].

A corrosão deve ser realizada mantendo-se a temperatura constante durante todo o processo, para que, assim, se obtenha uma taxa de corrosão também constante. Outro cuidado a se tomar em corrosões com TMAH, é uma prévia corrosão do óxido de silício nativo com breve imersão em solução BOE, pois o óxido nativo pode retardar o início da corrosão.

Após a corrosão, obtém-se um perfil como na **etapa 6** da figura 21, que é configurado por uma membrana de silício perfurada. Uma visão ampliada da estrutura formada pode ser vista na figura 22

Figura 22 - Detalhe da estrutura formada após corrosão anisotrópica.

O tamanho dos orifícios pode ser controlado pela espessura da membrana, já que esses são compostos por pirâmides invertidas que são corroídas a partir do topo. Essa estrutura se forma dessa maneira, pois a corrosão tem como característica a baixa taxa de corrosão, quando se dá o encontro dos planos (111), formando pequenas pirâmides invertidas nas costas, as quais são confeccionadas pelas aberturas na máscara menores do que as aberturas da face superior, enquanto a corrosão da face superior deve ser interrompida na espessura desejada da membrana.

Após a corrosão, é realizada a metalização da estrutura utilizando a técnica de *sputtering* com alvo de titânio, metal escolhido, pois apresenta grande estabilidade química e mecânica.

Para a utilização dessa estrutura com MEAS, a metalização deve ser feita em ambas as faces da estrutura, de maneira que estejam conectadas eletricamente, exemplificado na figura 21 **etapa 8 e 9** itens a. Enquanto que, para a utilização com membrana integrada, somente é necessária a metalização de uma das faces. Nesse caso a membrana será depositada nos orifícios utilizando-se uma solução de Nafion líquido a 10% de concentração em peso.

4 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1 - Corrosão anisotrópica com TMAH

Para os experimentos com corrosões utilizando TMAH, empregaram-se reatores de paredes duplas, os quais podem ser vistos na figura 23. Esse reator foi neutralizado e limpo para a utilização com TMAH, associado a um circulador de água, tendo este, a capacidade de aquecer água até 100 °C por meio de um controlador digital.

Foi utilizada uma solução comercial de 25% de TMAH diluído em água, sendo, posteriormente, diluído a uma concentração de 12,5%. Optou-se por diminuir a concentração, pois de acordo com a literatura, a taxa de corrosão aumenta com a diminuição da concentração, isso sendo válido, pelo menos, na faixa de 5% a 25%, porém, observa-se também, aumento da rugosidade com a diminuição da concentração da solução [41]. Assim, considerou-se 12,5% de concentração um bom ponto de partida para o desenvolvimento da etapa. Realizaram-se três experimentos com duração de uma hora cada, com três diferentes temperaturas: 70, 80 e 90 °C. Utilizaram-se lâminas previamente limpas com limpeza RCA e oxidadas em ambiente de oxigênio seco.

Figura 23 - Foto do reator utilizado para os experimentos de corrosão.

Obteve-se assim, aproximadamente 1 micrometro de óxido de silício, sendo aferido, nesse caso, com o elipsômetro (*AutoEl III Rudolph Scientific*). Foi utilizado um padrão litografado de quadrados e retângulos de diversos tamanhos, que após serem submetidos ao processo corrosão, apresentaram degraus formados no silício, sendo a altura destes, medidos por meio do perfilômetro, para obtenção assim, da taxa de corrosão e rugosidade. Os resultados podem ser vistos na figura 24.

Como esperado, observou-se aumento da taxa de corrosão com o aumento da temperatura, onde 1,075 micrometros por hora foram alcançados a 90 °C. Porém, de maneira geral, observaram-se superfícies com alta rugosidade para as amostras corroídas, como pode ser visto na figura 25.

A rugosidade em superfícies de silício corroídas por bases fortes pode ter diversas causas, sendo as mais prováveis: formação de bolhas de hidrogênio durante a corrosão que ficam presas à superfície, impurezas nas soluções, condições de limpeza da superfície e de defeitos na estrutura do silício. Além disso, a rugosidade depende da orientação cristalográfica da superfície [41].

Figura 24 – Gráfico de Taxa de Corrosão e rugosidade média em função da temperatura

Há diversos trabalhos que discutem como melhorar a rugosidade da superfície na corrosão anisotrópica [42, 43], seja variando diversos tipos de agitação

como também, diversas concentrações e combinações de temperaturas das soluções.

Os estudos que mostram os melhores resultados [44, 45] estão baseados na adição de surfactantes, como álcoois ou hidrocarbonetos, que agem diminuindo a tensão superficial e melhorando a molhabilidade da solução. Dentre os compostos utilizados, o álcool isopropílico (IPA) utilizado no trabalho de Zubel et al. [44] é o mais acessível mostrando bons resultados.

Figura 25 – Fotos das superfícies do silício após corrosão em solução aquosa de TMAH por uma hora.

Assim, com o intuito de diminuir a rugosidade da superfície corroída, foram adicionados 100 ml iniciais de álcool isopropílico ao reator, o qual já somava 500 ml de solução de TMAH aquosa. Para observar o efeito da adição de IPA, realizou-se mais uma etapa de corrosão com tempo de uma hora a 80 °C, obtendo-se uma superfície mais suave, como pode ser visto na figura 26, porém, nota-se ainda a presença de algumas estruturas em forma de pirâmide. Notou-se também queda da taxa de corrosão, para 0,4 micrometros por minuto.

Figura 26 - Acabamento da superfície do silício após corrosão em solução de 1 TMAH + 1/5 IPA.

Foi adicionado mais 100 ml de álcool isopropílico no reator, que agora somava 700 ml de volume. Procedeu-se então com a corrosão de outra amostra por uma hora a 80 °C, obtendo-se uma taxa de corrosão de 0,35 micrometros por minuto. Na observação da superfície corroída com o microscópio óptico não foi possível observar nenhuma estrutura em forma de pirâmide, obtendo-se uma superfície completamente lisa na escala observada. Executou-se, então, uma observação com microscópio eletrônico. As imagens podem ser vistas na figura 27.

Figura 27 - Micrografia eletrônica das corrosões efetuadas após a segunda adição de IPA à solução.

Foi comprovada a taxa de corrosão, realizando-se outro experimento com os mesmos parâmetros, obteve-se também, as mesmas condições de superfície. Assim, a corrosão utilizando a solução de TMAH aquosa + IPA se mostrou eficiente, porém, tem como desvantagem a diminuição do volume total da solução, devido à alta volatilidade do álcool isopropílico, podendo alterar a taxa de corrosão e o acabamento superficial. Dessa maneira, é necessário retornar o volume inicial da solução, abastecendo o reator com o IPA necessário e caracterizando a taxa de corrosão regularmente, para monitorar mudanças.

4.2 - Primeira máscara

As máscaras para litografia utilizadas nesse trabalho foram desenhadas no programa CorelDraw, sendo impressas em fotolito monocromático. Na figura 28 é possível observar o desenho da máscara e suas dimensões.

Realizou-se então, o processo descrito no capítulo anterior, utilizando-se essas máscaras. Foi utilizado o processo litográfico padrão, com o resiste AZ1518 (*Clariant*). O tempo total de corrosão em solução de TMAH foi calculado em 14,2 horas, porém, pode ser controlado visualmente ao se aproximar do tempo estimado, observando a abertura dos furos dentro das cavidades maiores. A corrosão totalizou um tempo de 13,5 horas.

Figura 28 - Primeira máscara fabricada e suas dimensões.

Na figura 29, podemos observar as estruturas obtidas. Não foi possível realizar a medida de profundidade da cavidade, pois, o perfilômetro DEKTAK disponível no laboratório não possui o fundo de escala necessário para a medida de tais profundidades.

De maneira geral, obteve-se a estrutura pretendida, porém, a utilização desta estrutura em uma microcélula a combustível foi impedida, visto a inviabilidade da separação individual de cada chip pelo método de clivagem.

Figura 29 – Estrutura corroída finalizada.

4.3 - Segunda máscara

Na reformulação da máscara, foi utilizada a mesma impressão em fotolito, porém, foram adicionadas canaletas de separação entre os chips, com o intuito de serem corroídas ao mesmo tempo e obtendo-se as mesmas profundidades das cavidades maiores. A corrosão de tais canaletas, visa facilitar a separação dos chips individuais, seja pelo método de clivagem, ou mesmo, manualmente.

Várias dimensões de cavidades maiores foram desenhadas, mantendo-se a dimensão total do chip constante. A cavidade maior da estrutura deve ser maximizada, pois, assim será também maximizada a área ativa do dispositivo em relação à área total do dispositivo. Porém, quanto maior a cavidade, mais frágil o chip, pois, terá menor quantidade disponível de material para sustentar a membrana, dificultando a separação do chip da lâmina.

Foram também desenhadas diferentes máscaras para as aberturas menores. Esse, também é um parâmetro importante, pois, vai determinar qual a espessura final da membrana de silício restante, sendo que, não deve ser muito fina para possuir uma resistência mecânica suficiente para a prensagem e expansão dos MEAS. No total, foram impressas 4 máscaras para a fabricação dos orifícios menores, cada uma com as dimensões do lado do quadrado (L_b) diferente, com seus valores na tabela 5 enquanto a distância entre os quadrados se manteve fixa em 75 μm .

Figura 30 - Segunda iteração de máscaras.

Utilizou-se o mesmo processo de fabricação realizado anteriormente, onde fabricou-se primeiramente uma amostra utilizando máscara com dimensões de Lb de 170 um, a qual pode ser vista na figura 31.

Tabela 5 - Dimensões das aberturas das máscaras.

Dimensões de La (mm)	Dimensões de Lb (um)
2,5	170
3	255
3,5	280
4	355
4,5

Figura 31 - Fotos de MEV da estrutura com dimensões $L_b = 170$ um finalizada e medida das dimensões dos orifícios.

Observou-se uma rugosidade muito acentuada, que pode ser atribuída principalmente a contaminações na solução de TMAH.

Com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura, foi possível realizar medidas de dimensões dos orifícios, e por meio destas medidas, calcular a espessura da membrana de silício restante. Obtendo-se nessa primeira amostra aproximadamente 22 um de espessura.

Foi possível a separação manual, com sucesso, de todos os chips, exceto aqueles com dimensões L_a de 4,5 mm. Adicionalmente, foi fabricada uma amostra com dimensões de orifícios menores $L_b = 255$ um, que podem ser vistos na figura 32. Esse processo resultou em orifícios de 30 um e uma membrana restante de 132 um aproximadamente.

Figura 32- Fotos de MEV da estrutura com dimensões $L_b = 255$ um finalizada e medida das dimensões dos orifícios.

4.4 - Metalização

Para a etapa de metalização, utilizou-se a técnica de sputtering para a deposição de aproximadamente 50 nm de titânio sobre a superfície do óxido de silício sobre a região do contato, e no silício da parte ativa do dispositivo. Os parâmetros do processo foram: plasma com 200 W durante 2 horas, a pressão de 100 mTorr.

Após a metalização, efetuou-se um teste de continuidade elétrica entre a área ativa do dispositivo e contato, notando-se que essas duas áreas eram descontínuas. Uma imagem de microscopia eletrônica de varredura revelou que a descontinuidade era devido ao *underetch* abaixo do óxido de silício utilizado como máscara. Essa camada de óxido não seria retirada no projeto original, pois seria utilizada como dielétrico entre as placas bipolares, porém, esse revelou-se desnecessário, visto que a membrana polimérica isolava as duas placas razoavelmente. Na figura 33, pode-se observar a camada de óxido de silício na região onde houve *underetch* e fotos da medida da camada de Ti com aproximadamente 41 nm e óxido de silício com 577 nm.

Figura 33 - *Underetch* que impossibilitou metalização contínua e medida da camada de titânio depositada por sputtering.

Assim, repetiu-se o processo, retirando a camada de óxido de silício com solução de BOE e realizando a metalização diretamente sobre o silício. Foi possível observar continuidade de corrente entre a área ativa e área de contato do

dispositivo, sendo resistência de folha do filme de titânio depositado por sputtering medida por meio de uma sonda de quatro pontas, resultando em $2,78 \Omega/\square$.

4.5 - Integração da membrana íon condutiva e eletrodos

4.5.1 - Deposição da membrana íon condutiva

Dentre os materiais adquiridos para o projeto, está incluída uma solução de Nafion® líquido em concentração de 10% diluído em água e álcool. Esse produto é normalmente utilizado misturando-se com os sólidos catalisadores para a produção da tinta catalítica para os eletrodos ou MEAS. Porém, também pode ser utilizado para a deposição de filmes finos de Nafion.

Utilizou-se esse material para preencher os orifícios microusinados no silício, formando assim, a membrana íon condutiva integrada ao dispositivo. Nesse caso, é importante que a deposição do Nafion ocorra em todos os orifícios, para que assim, não haja vazamentos de combustível do anodo para o catodo.

Os primeiros experimentos de deposição foram realizados utilizando um pincel, aplicando-se o Nafion líquido sobre os substratos utilizando um volume padrão de 20 microlitros por chip, medidos por meio de uma pipeta. Após a deposição houve secagem dos solventes em *hot plate* durante 5 minutos, a 50 °C, seguido por cura durante 1 minuto, a 100 °C. A caracterização da deposição pode ser efetuada por meio de um microscópio óptico de transmissão, onde, na figura 34 podemos observar uma foto de uma região na qual foi realizada a deposição. Nota-se, no canto superior direito, um orifício no qual não houve deposição. Observou-se, assim, que é necessário repetir a etapa pelo menos duas vezes, para a completa deposição do polímero nos furos.

Figura 34 - Foto de microscopia óptica de transmissão da membrana de Nafion depositada nos orifícios. Nota-se no canto superior direito, orifício sem deposição.

O polímero também foi usado para agregar duas placas bipolares, formando uma só peça. Isso é feito após a deposição em duas placas e cura a 50 °C, onde é realizada mais uma aplicação, colocando-se as duas peças em contato e procedendo com a cura a 100 °C. Para a obtenção de uma célula a combustível funcional, o próximo passo é a deposição da tinta catalítica sobre a área ativa do dispositivo.

4.5.2 Preparação e deposição da tinta catalítica

A receita para a obtenção de tinta catalítica utilizada nesse trabalho pode ser vista a seguir, adaptada de [46]:

- 1 – Pesagem do catalisador e Nafion líquido, onde 30% da massa seca do eletrodo devem ser de Nafion;
- 2 – Adição de água DI ao catalisador, na proporção de 20:1 em massa;
- 3 – Mistura em ultrassom durante 5 minutos;
- 4 – Adição da solução de Nafion;
- 5 – Para controle da densidade pode-se adicionar álcool isopropílico;
- 6 – Mistura em ultrassom durante 10 minutos.

Os catalisadores utilizados nesse trabalho foram adquiridos na loja “*Fuel cell store*”, sendo compostos por 20 % Pt:Ru e outra unidade com 20 % Pt, ambas

dispersas em Vulcan®, enquanto o Nafion líquido utilizado foi o DE1020, da “Ion Power”.

Um modo de se caracterizar a tinta catalítica, relacionando o volume com a carga catalítica, é utilizando uma pipeta para depositar um volume fixo no papel filtro e pesar a diferença após a evaporação do solvente. Foram produzidas 4 tintas catalíticas com diferentes densidades que foram reguladas com a adição de IPA, suas características estão resumidas na tabela 6.

Tabela 6 – Quantidade de catalisador em cada tinta fabricada.

Tinta	Massa de 10 ul seco (mg)	Massa de pó catalisador (mg)	Massa catalisador (mg) de
PtRu1	6	3,6	0,72
PtRu2	8	4,8	0,96
Pt1	10	6	1,2
Pt2	7	4,2	0,84

A deposição da tinta na área ativa do dispositivo é feita com o auxílio da pipeta, procedendo-se então com a secagem do solvente da tinta, a 80 °C no *hot plate*, durante 1 hora. Na célula a combustível com a membrana integrada, foram adicionados 5 microlitros da tinta PtRu2 no anodo e 5 microlitros de Pt2 no catodo. A área útil da célula utilizada foi de 0,09 cm², assim, a carga catalítica total depositada foi de aproximadamente 5 mg/cm² de PtRu no anodo e 4,5 mg/cm² de Pt no catodo.

4.6 - Caracterização MDEFC com membrana integrada

Para a caracterização das células a combustível desenvolvidas nesse trabalho, empregou-se a técnica de curva de polarização. Essas curvas foram extraídas com o auxílio do equipamento HP 4156 A, sendo este, um analisador de parâmetros de semicondutores. O equipamento é utilizado, normalmente, para a caracterização de semicondutores e células solares, apresentando algumas características que o habilita a testar, também, células a combustível. A principal, é a

habilidade de trabalhar nos 4 quadrantes da curva $I \times V$, podendo assim, funcionar como carga para um gerador de energia elétrica. Na figura 35, podemos observar os equipamentos e montagem para medidas.

Figura 35 – Bancada utilizada para a caracterização das micro células. O multímetro foi utilizado para a aferição da tensão de circuito aberto OCV, que deve ser informada ao programa de medida.

Normalmente, os dados salvos no equipamento devem ser recuperados com a ajuda de um disquete de 3,5", sendo que os parâmetros de medida devem ser mudados nos menus do equipamento. Essas operações podem levar um tempo considerável, caso necessitem ser executadas repetidamente. Para contornar isso, foi desenvolvido um software para em linguagem *LabVIEW*, tanto para armazenamento dos dados diretamente no computador, como para a entrada de parâmetros de medidas por meio do teclado e mouse. Na figura 36 é possível observar a tela de usuário do programa e no anexo A, é possível observar seu código fonte.

Figura 36 - Tela do programa em LabVIEW desenvolvido para interface entre computador e HP4156.

O objetivo do programa é entrar com os dados, para o equipamento realizar uma rampa de voltagem da tensão de circuito aberto (VOC) até a tensão final, em passos e tempo determinados, enquanto é medida a corrente drenada da célula. Esta estará em série com duas unidades fonte-medidores SMU's (*Source Meter Unit*) que desempenharão a função de fonte, aplicando a tensão, enquanto outra estará com tensão fixa igual à zero, emulando um terra. Na prática, essa montagem equivale a uma fonte em paralelo com a célula, com um amperímetro de resistência nula em série.

Para executar os testes das células, foi necessário desenvolver um encapsulamento de teste, no qual houvesse a possibilidade de conectar ao cabeamento do equipamento. Para isso, optou-se como material uma placa de circuito impresso de dupla face, na qual, foi feito um orifício passante quadrado no centro com as mesmas dimensões do lado da célula. Posicionou-se a microcélula nesse orifício e utilizou-se cola epóxi para isolar cada lado da célula no centro da placa de PCB. O contato elétrico foi realizado utilizando cola condutiva com partículas de prata. A placa de circuito impresso usinada e uma célula já montada, além do esquemático, podem ser vistos na figura 37.

Figura 37 - Placa de PCB usinada para ser utilizada com encapsulamento de teste e célula de combustível já integrada ao encapsulamento e esquemático da montagem.

Para a alimentação do combustível, foi fixado um reservatório de plástico ao anodo da célula com capacidade para 500 microlitros. O protocolo para a realização das curvas de polarização apresenta as seguintes etapas:

- 1- Abastecer o reservatório com 100 microlitros de água a 25 °C e aguardar de 20 a 30 minutos para hidratação da membrana.
- 2- Retirar a água.
- 3- Abastecer o reservatório com o combustível e aguardar estabilização da tensão de circuito aberto (VOC) que pode demorar em torno de 5 minutos, observando o multímetro.
- 4 - Entrar com o valor de VOC medido com o multímetro no programa e iniciar a medida.

Como combustível, utilizou-se etanol de pureza analítica dissolvido em água DI, sendo realizada a variação volumétrica com uma pipeta. Foram testadas várias concentrações de combustível e seu efeito na curva de polarização da célula com o eletrólito depositado. A velocidade de varredura foi de 5 mV/s, obtendo-se o gráfico da figura 38.

Figura 38 - Curva de polarização da micro célula com eletrólito integrado para várias concentrações volumétricas de etanol.

É possível observar desempenho semelhante nas concentrações de 10 a 40 %, com densidades de corrente na ordem de centenas de $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. A partir de 50% é possível observar degradação do desempenho, possivelmente, devido a *crossover* do combustível pela membrana. Na figura 39, observa-se a curva de densidade de potência em função da densidade de corrente. Têm-se densidades de potência maiores para concentrações entre 30 e 40 % de etanol, com valores na ordem de 18 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$.

A partir dessas duas curvas, é possível concluir que o desempenho da célula com eletrólito depositado é muito baixo se comparado com resultados obtidos na bibliografia, onde encontramos 8 mW/cm^2 [22] para microcélula a etanol direto e de dezenas a centenas de mW/cm^2 para micro células a metanol direto [36, 37, 38].

A causa provável de tal diferença no desempenho deve ser atribuída a uma alta resistência no eletrólito, causada principalmente por descontinuidades ou grande espessura do filme de Nafion® depositado nos orifícios.

Figura 39 - Gráfico da densidade de potência em função da densidade de corrente para várias concentrações de etanol da microcélula com eletrólito integrado.

Foi realizado um teste temporal complementar, onde uma carga fixa foi conectada em série com a célula a combustível, registrando-se durante 30 minutos o potencial da célula e a corrente do circuito, obtendo-se o gráfico da figura 40.

Figura 40 - Teste temporal da microcélula com eletrólito integrado com carga constante.

Observa-se que a célula a combustível é capaz de alimentar a carga constante durante o tempo do teste, sem perda de desempenho, com densidade de corrente em torno de 90 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e potencial em torno de 100 mV. É possível, ainda, observar ganho de desempenho nos dez minutos finais do teste, com aumento da potência, que pode ser atribuído a uma melhor hidratação da membrana.

4.7 - Utilização de MEAS tradicionais

4.7.1 - MEAS comercial

O MEAS comercial utilizado foi obtido na loja "*Fuel Cell Store*", sendo composto de 5 camadas, ou seja, além das camadas catalisadoras, contém também, uma camada difusora de gás. Esse MEAS tem 10 cm^2 de área e carga de 4 mg/cm^2 de PtRu suportado em Vulcan no anodo e 4 mg/cm^2 de Pt suportado em carbono no catodo.

Para a utilização dos MEAS tradicionais com a estrutura em silício previamente fabricada, ela deve ser metalizada em ambos os lados, realizando o processo de metalização uma vez para cada lado. O encapsulamento de testes também deve ser modificado para uma versão que permita a prensagem do MEAS entre duas das placas bipolares de silício. Duas estruturas em PCB, similares às utilizadas anteriormente foram confeccionadas, porém, com furos passantes para que sejam parafusadas, permitindo a prensagem do MEAS entre elas. Utilizando cola condutiva de prata, foi efetuado tanto o contato elétrico, como a vedação de cada uma das estruturas de silício nas placas de PCB. Essas estruturas em PCB que apresentam placas bipolares fixadas com cola condutiva podem ser vistas na figura 41.

Figura 41 - Estrutura de silício colada no encapsulamento de testes utilizado para medidas de MEAS tradicionais.

Foram executadas 3 medidas preliminares, com os mesmos procedimentos descritos no capítulo 4.6. Utilizando como combustível 50% de etanol em água DI, velocidade de varredura de 2,5 mV/segundo, obteve-se as curvas de polarização exibidas na figura 42.

Figura 42 - Curvas de polarização de três medidas subseqüentes do MEAS comercial.

As medições foram realizadas em sequência, com intervalo de 15 minutos entre si, para retorno do potencial de circuito aberto. É possível observar alta

degradação do desempenho ao se comparar medidas subsequentes. Os principais motivos para tal queda podem ser atribuídos provavelmente a dois fatores:

- *Crossover* de combustível pela membrana íon condutora;
- Envenenamento do catalisador devido à formação de subprodutos.

Ambos os efeitos estão descritos na literatura como as principais causas de degradação do desempenho em células a metanol e etanol direto [4]. A curva de densidade de potência em função da densidade de corrente pode ser observada na figura 43. A 1ª medida alcançou densidade de potência máxima de 5,13 mW/cm² a 25,6 mA/cm². A segunda medida alcançou 1,92 mW/cm² a 13,2 mA/cm² e a terceira 1,67 mW/cm² a 10,8 mA/cm².

Figura 43 -- Gráfico da densidade de potência em função da densidade de corrente para três medidas subsequentes da célula a combustível com MEAS comercial.

A velocidade da varredura do potencial é um parâmetro importante nas curvas de polarização, pois, deve ser semi-estática, ou seja, deve ser lenta o suficiente para que cada ponto equivalha a uma situação real estática, naquela situação de tensão. Para isso, foram realizadas várias curvas de polarização da célula a combustível

com MEAS comercial, com velocidades de varredura variando de 0,7 mV/s até 5 mV/s. O gráfico pode ser visto na figura 44.

Além da velocidade de varredura, foi também registrada a ordem na qual cada medida foi efetuada, isso para se descartar possíveis efeitos de degradação da célula na curva de polarização. Pode-se notar que não houve mudanças significativas na curva de polarização da célula dentro da escala de tempo estudada. As diferenças entre as curvas que se notam, são devido a efeitos de degradação, pois as curvas que mostram um pior desempenho como a curva medida a 0,83 mV/s medida 10, foi realizada com a mesma velocidade da medida 4, a qual mostra o melhor desempenho. Assim convencionou-se, nesse trabalho, usar a velocidade de 5 mV/s em todas as medidas subsequentes.

Figura 44 - Curvas de polarização subsequentes com MEAS comercial para várias velocidades de varredura.

4.7.2 - Fabricação de MEAS

A fabricação de MEAS para a utilização nas microcélulas a combustível a etanol direto, foi realizado seguindo as etapas adaptadas da literatura [46].

- Produção da tinta catalítica;
- Recorte do papel ou pano de carbono que servirá de GDL;
- Aplicação da tinta catalítica e secagem do solvente em *hot plate*;
- Montagem do MEAS e prensagem a quente (80 °C, 2 ton, 3 minutos).

As tintas catalíticas utilizadas foram as mesmas mostradas na tabela 6, enquanto o GDL utilizado foi papel carbono (*Spectracarb 2050-A*), no qual o tamanho médio do poro é de 28 micrometros. A aplicação da tinta catalítica no papel carbono foi realizada com a pipeta, sendo possível o ajuste do volume da tinta catalítica. Após a deposição, o solvente da tinta era seco em *hot plate* a 80 °C. As montagens dos MEAS foram realizadas prensando-se o GDL do catodo e anodo com o catalisador depositado, entre uma folha de Nafion® 117 a 80 °C durante 5 minutos em uma prensa.

Fabricaram-se 6 MEAS, onde se objetivou variar a carga de catalisador do anodo. Essa tarefa foi dificultada em razão da área de papel carbono na qual se deve depositar a tinta catalítica, sendo esta, da ordem da área ativa da célula a combustível (0,09 cm²). As grandezas de peso para se verificar a carga efetiva do eletrodo, também são de difícil aferição nos equipamentos disponíveis, já que é necessária precisão da ordem de frações de mg. Assim, um modo de variar a carga do catalisador, além do volume de tinta, é variando-se, também, a quantidade de deposições. Como pode ser visto na tabela 7, os catodos de todos os MEAS receberam duas deposições de 5 microlitros cada, com secagem em *hot plate* a 80 °C entre as deposições. Nota-se que não é possível alcançar altas cargas catalíticas por esse método, devido à dispersão do líquido depositado na superfície do papel de carbono. Uma solução para esse problema seria a adoção de outros métodos de deposição de tinta catalítica na superfície do GDL, como o emprego de um aerógrafo ou deposição por meio de silk-screen. A desvantagem desses métodos é a necessidade de grande quantidade de material para serem executados.

Tabela 7 – Quantidade de catalisador depositado em cada um dos MEAS fabricados.

# MEAS	Volume de tinta Pt1 no catodo (microlitros)	Volume de tinta PtRu2 no anodo (microlitros)	Carga efetiva de Pt no catodo (mg/cm ²)	Carga efetiva de PtRu no anodo (mg/cm ²)
1	2x5	5	0,4	0,13
2	2x5	10	0,4	0,52
3	2x5	20	0,4	0,26
4	2x5	2x5	0,4	0,8
5	2x5	4x5	0,4	0,94
6	2x5	2x10	0,4	0,39

4.7.3 - Caracterização dos MEAS fabricados

Para se caracterizar os MEAS fabricados no laboratório foi empregado o mesmo protocolo utilizado anteriormente, porém, com uma alteração: os MEAS necessitavam ser hidratados antes da prensagem. Isso, porque, ao se adicionar combustível a um MEAS seco, pressionado entre duas placas bipolares de silício, o MEAS se expandia, rompendo a membrana de silício. A hidratação prévia à prensagem do MEAS entre as placas evitava esse efeito. Com o MEAS comercial esse efeito não ocorria, pois, foi construído com um GDL mais espesso, de tecido de carbono, sendo que esse material consegue absorver essa expansão.

No primeiro teste efetuado com o MEAS número 1, utilizaram-se diferentes concentrações de etanol em água, variando de 15% a 100% em volume. Antes de cada reabastecimento com as soluções, o reservatório era esvaziado e limpo com água DI. Ainda assim, foram feitas duas medidas para cada concentração. No gráfico da figura 45, é exibida somente a segunda medida de cada concentração.

Figura 45- Curvas de polarização do MEAS 1 para várias concentrações de etanol.

As densidades de correntes obtidas para o MEAS 1 foram da ordem de unidades de mA/cm^2 e a tensão de circuito aberto (OCV) da ordem de 400 mV. Observa-se queda no desempenho com o aumento da concentração volumétrica de combustível, devido, principalmente, ao *crossover* de combustível pela membrana. A densidade de potência máxima foi de $0,38 \text{ mW}/\text{cm}^2$ a $2,6 \text{ mA}/\text{cm}^2$ para a concentração de 15 % de etanol em água. Na figura 46, são exibidas as curvas de densidade de potência em função da densidade de corrente.

Caracterizaram-se os outros MEAS com 50% etanol, extraíndo duas curvas a cada vez, com intervalo de 15 minutos entre elas para retorno da OCV. No gráfico da figura 47, é possível observar as curvas de polarização da segunda medida. Os testes seguiram o mesmo protocolo de medidas utilizado anteriormente. Durante a medida do MEAS número 5, observou-se vazamento de combustível do reservatório devido à fixação insuficiente dos parafusos, levando a contaminação do catodo com combustível diminuindo sensivelmente o desempenho desse MEAS. O MEAS que apresentou melhor desempenho foi o de número 6, onde se depositou duas vezes 10 microlitros da tinta PtRu2 com carga efetiva de $0,39 \text{ mg}/\text{cm}^2$ de PtRu com tensão

de circuito aberto OCV da ordem de 400 mV e densidade de corrente da ordem de unidades de mA/cm².

Figura 46 - Gráfico da densidade de potência em função da densidade de corrente do MEAS 1 para várias concentrações de etanol.

De maneira geral, observa-se que a estratégia de várias deposições de pequenos volumes apresenta melhor resultado do que uma única deposição de volume maior, devido ao método de deposição, no qual o volume de tinta é colocado na superfície do papel carbono e dependendo da densidade da tinta e do volume depositado a tinta pode extravasar a área do papel. Assim, os MEAS que tiveram pior desempenho foram o 2 e 3 nos quais foram depositados 10 e 20 microlitros em uma só vez, enquanto o MEAS 6, de melhor desempenho, foi depositado em duas etapas de 10 microlitros cada.

Figura 47 - Curva de polarização para diferentes MEAS.

A potência máxima alcançada foi de $0,72 \text{ mW/cm}^2$ a $4,7 \text{ mA/cm}^2$, utilizando o MEAS número 6, como pode ser visto no gráfico de densidade de potência em função da densidade de corrente da figura 48. A menor densidade de potência obtida com os MEAS fabricados no laboratório se comparado ao MEAS comercial, pode ser atribuída à menor carga de catalítica presente nos eletrodos fabricados. A utilização de combustíveis líquidos, na camada difusora de gás do eletrodo comercial apresenta maior eficiência se comparada ao papel carbono, pois conta com um tratamento que possibilita uma superfície hidrofóbica, aumentando o desempenho frente ao efeito de *crossover*.

Figura 48 - Gráfico da densidade de potência em função da densidade de corrente para várias MEAS.

Em um teste temporal, empregou-se uma microcélula com o MEAS 4 durante 42 minutos, mantendo-se tensão constante de 200 mV, utilizando 50% de etanol em água como combustível.

Para a realização desse teste foi necessária uma pequena modificação no programa de aquisição de dados do equipamento HP 4156, no qual, era necessário instruir o equipamento para utilizar a função *sampling*, onde era possível entrar com a quantidade de amostras que necessárias e o tempo entre as amostras.

Observa-se, de acordo com a figura 49, declínio da densidade de corrente nos primeiros minutos de operação, devido a fatores de degradação. Após os primeiros 10 minutos obtém-se regime estável de operação, com densidade de corrente em torno de 2 mA/cm².

Figura 49 - Teste temporal da célula a combustível com MEAS 4 para 200 mV constantes.

Caracterizou-se, ainda, o efeito da temperatura sobre a curva de polarização do MEAS 6. Para isso, uma cinta de aquecimento foi colocada em volta da célula, empregando-se um termopar para aferição da temperatura. Na figura 50, visualiza-se as curvas de polarização da célula com o MEAS 6 para 3 temperaturas diferentes: 25, 35 e 45 °C. O termopar foi inserido o mais próximo possível da região dos eletrodos, sendo que a variação de temperatura durante a medida não foi maior que 2 °C.

O elevamento da temperatura aumenta a taxa de reação, exacerbando o desempenho geral da célula, com densidades de corrente chegando a dezenas de mA/cm² para 45 °C. Obteve-se como resultado, densidade de potência máxima aquecendo a célula a 45 °C com 1,23 mW/cm² a 8,8 mA/cm², como pode ser visto no gráfico da figura 51.

Figura 50 - Curva de polarização do MEAS 6 para várias temperaturas.

Figura 51 - Gráfico da densidade de potência em função da densidade de corrente do MEAS 6 para várias temperaturas.

O conjunto de testes realizados com as microcélulas até o momento, utilizou o catodo aberto para o ar atmosférico com o intuito de alimentar a célula com o oxigênio necessário. No último teste, aplicou-se fluxo de oxigênio puro na região do catodo da célula com o intuito de analisar o impacto da utilização do oxigênio do ar atmosférico no desempenho da célula. Obteve-se o gráfico da figura 52, para o MEAS 6 com 50% de etanol.

Figura 52 - Curva de polarização do MEAS para a situação de catodo aberto para ar atmosférico e com fluxo de oxigênio puro.

Com o fluxo de oxigênio no catodo, notou-se aumento de 21% na densidade de potência máxima, da célula a combustível com MEAS 6, como pode ser visto no gráfico de densidade de potência em função da densidade de corrente da figura 53. Porém, por questões de armazenamento a utilização de oxigênio puro no catodo seria uma solução problemática para aplicações móveis.

É possível afirmar, também, que o fluxo de oxigênio melhora o desempenho, pois ajuda a retirar a água gerada no catodo, além do combustível que possa ter permeado pela membrana.

Figura 53 - Gráfico da densidade de potência em função da densidade de corrente do MEAS para a situação de catodo aberto para o ar atmosférico e com fluxo de oxigênio puro.

Os MEAS fabricados no laboratório mostraram-se funcionais, no entanto apresentaram desempenho abaixo do MEAS comercial, o que pode ser explicado frente à menor carga catalítica e diferenças químicas e estruturais do material de GDL. O MEAS comercial utiliza pano de carbono com tratamento hidrofóbico como suporte para o eletrodo, o que tende a melhorar a degradação por *crossover*.

As microcélulas fabricadas com MEAS mostraram-se de montagem e manuseio mais complicados, principalmente, pela necessidade de controle da pressão entre as placas de silício. Em caso de situação de pressão elevada, havia o rompimento da membrana de silício, ocasionado pela expansão do MEAS. Em caso de pressão insuficiente, observava-se vazamento de combustível. Além disso, essas células necessitaram de um volume maior, pois utilizam duas placas de PCB para sua montagem. O desenvolvimento de microcélulas com MEAS, se mostrou interessante no intuito da obtenção de maiores densidades de corrente, utilizando a mesma estrutura de silício, empregada anteriormente na célula com membrana integrada.

5 - CONCLUSÃO

Foi desenvolvido um processo de fabricação de microcélulas a combustível alimentadas com etanol direto. Utilizaram-se processos de micro fabricação em silício para a obtenção de placas bipolares de tamanho milimétrico, com orifícios de tamanho micrométrico. Para isso, fez-se uso de corrosão anisotrópica de silício com TMAH, evitando-se assim, processos de corrosão anisotrópica a plasma que exigem equipamentos complexos e de alto custo.

Essa estrutura em silício foi aplicada na construção de dois tipos de células a combustível: uma com membrana de troca iônica integrada e outra com MEAS tradicionais.

A célula de membrana integrada mostrou um desempenho abaixo das células reportadas na literatura, a principal hipótese levantada é descontinuidade ou alta espessura do eletrólito depositado, o que pode aumentar a resistência interna da célula.

Ao empregar a estrutura em silício com MEAS tradicionais observou-se aumento notável do desempenho, alcançando-se densidades de potência de 5,13 mW/cm² a 25 mA/cm² com MEAS comercial em medida antes de qualquer degradação e 1,67 mW/cm² a 10,8 mA/cm² após atingir o estado estacionário.

O desempenho dos MEAS fabricados no laboratório apresentou-se menor se comparado ao MEAS comercial, onde se atingiu 0,72 mW/cm² a 4,7 mA/cm² com o MEAS 6 em temperatura de 25 °C chegando a 1,23 mW/cm² a 8,8 mA/cm² com temperatura de 45 °C. A diferença no desempenho pode ser explicada pela diferença na carga de catalisador entre o MEAS comercial e o fabricado no laboratório e também aos fatores de degradação da célula, aos quais o eletrodo confeccionado no laboratório se mostrou mais susceptível. O desempenho inferior aos 8 mW/cm² reportados por Aramudhvan [22], pode ser explicado frente à alta resistência do titânio além, da resistência do contato entre a cola condutiva de prata e o cobre da placa de PCB.

TRABALHOS FUTUROS

Como continuação direta desse trabalho é possível propor como uma melhoria nas resistências parasitárias da placa bipolar de silício, utilizando uma lâmina de silício altamente dopada como substrato e também utilizando outros metais para contato, como cobre, ouro ou níquel.

Outra proposta seria a prensagem a quente de duas estruturas de silício com uma camada de Nafion entre elas, o que poderia gerar uma estrutura independente de um encapsulamento para a prensagem dos MEAS.

Métodos mais eficientes de deposição de tinta catalítica em MEAS também devem ser pesquisados, visando aperfeiçoar a utilização do material de alto custo.

A deposição de nanopartículas de platina tem sido estudada pelo grupo e pode ser utilizada em microcélulas a combustível.

Seria de grande valia o desenvolvimento de um processo de fabricação de uma célula unitária que tenha a espessura de uma só lâmina de silício (350 um) com eletrólito de Nafion integrado, visto que possibilitaria uma grande integração.

O desenvolvimento de reformadores de combustível para a geração de hidrogênio também é uma tendência da literatura sendo também, possível sua fabricação utilizando-se microusinagem em silício.

BIBLIOGRAFIA

- [1] ZHAO, T. S.; **Micro Fuel Cell Principles and Applications**. Elsevier, 2009.
- [2] MORSE, J. D.; **Micro Fuel Cell Power Sources**. Int. Journal of Energy Resources, 2007, 31:576-602.
- [3] HOOGERS, G. I. **Fuel cell technology handbook**. CRC Press LLC, 2003.
- [4] LARMINIE, J.; DICKS, A. **Fuel cell systems explained**. 2° ed, Wiley & Sons, Inglaterra, 2003.
- [5] LITSTER, S.; MCLEAN, G. **PEM fuel cell electrodes**. Journal of Power Sources 130 61 -76, 2004.
- [6] BILLINGS, R.E.; SANCHEZ, M. S. **Solid polymer fuel cells: an alternative to batteries in electric vehicles – an overview**. Int. J. Hydrogen Energy, Vol 20, N° 7, 521-529, 1995.
- [7] http://www.jhfc.jp/e/beginner/about_fc/index.html, visitado em 10/03/2011
- [8] LI, X; SABIR, I; **Review of bipolar plates in PEM fuel cell: Flow Field designs**. Int. Journal of Hydrogen Energy, 30, 359-371, 2005.
- [9] ARICO, A.S.; *Et. Al.* **Influence of flow field design on the performance of a direct methanol fuel cell**. Journal of Power Sources, 91, 202-209, 2000.
- [10] KUMAR A.; REDDY, R.G. **Effect of channel dimensions and shape in the flow field distributor on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cell**. Journal of Power Sources, 113, 11-18, 2003.

- [11] ALAM, S.B.; **Single Compartment Micro Direct Glucose Fuel Cell**. Master Thesis
- [12] LIU, J.G.; ZHAO, T.S.; *Et Al*. **The Effect of Methanol Concentration on the performance of a passive DMFC** . *Electrochemistry Communications* 7, 2005, 288-294.
- [13] SEILER, T; *Et Al*. **Poisoning of PtRu/C catalysts in the anode of a direct methanol fuel cell: a DEMS study**, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 3927–3936.
- [14] ROLISON, D. R.; *Et Al*.; **Role of Hydrous Ruthenium Oxide in Pt-Ru Direct Methanol Fuel Cell Anode Electrocatalysts: The Importance of Mixed Electron/Proton Conductivity**. *Langmuir* 1999, 15, 774-779.
- [15] ZHOU, W.J., *Et Al*.; **Direct ethanol fuel cells based on PtSn anodes: the effect of Sn content on the fuel cell performance**. *Journal of Power Sources* 140 (2005) 50–58.
- [16] KULIKWOSKY, A. A.; **On the Nature of Mixed Potential in a DMFC**, *Journal of The Electrochemical Society*, **152** , A1121-A1127, 2005.
- [17] WU J.; *Et Al*. **Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part I Electrochemical techniques**. *Int. Journal of Hydrogen Energy*, 1-12, 2003.
- [18] MALUF, N; WILLIAMS, K; **An Introduction to Microelectromechanical Systems Engineering**. Artech House, 2004.
- [19] DYER, C.K. **Fuel cells for portable applications**. *Journal of Power Sources*, 106, 31-34, 2002.
- [20] KELLEY, S.C. **A miniature methanol/air polymer electrolyte fuel cell**. *Electrochemical and solid state letters*, 3, 407-409, 2000.

- [21] YEOM, J.; Et. Al. **Microfabrication and characterization of a silicon based millimeter scales PEM fuel cell operation with hydrogen, methanol or formic acid.** Sensors and Actuators, 107, 882-891, 2005.
- [22] ARAVAMUDHAN, S.; Et. Al. **Porous silicon based orientation independent, self priming micro DMFC.** Sensors and Actuators, 123, 497-504, 2005.
- [23] LEE, S.J. **Design and fabrication of a micro fuel cell array with flip flop interconnection.** Journal of power sources, 410-418 , 2002.
- [24] ARRIGO, G.D. **Fabrication of miniaturized Si-based Electrocatalytic membranes.** Materials science and engineering. 2008.
- [25] GOLD, S. **Acid loaded porous silicon as a proton exchange membrane for micro fuel cells.** Journal of power sources, 2004.
- [26] PICHONAT, T. **New proton conduction porous silicon membrane for small fuel cells.** Fuel cells bulletin, 2004.
- [27] EDLER, G. **Chip integrated fuel cell.** Sensors and Actuators, 132, 2006.
- [28] MOGHADDAM, S.; Et. AL. **Milimeter-scale fuel cell with onboard fuel and passive control system.** Journal of microelectromechanical systems, vol 17, 2008.
- [29] ZHU, L.; Et. AL. **An onboard hydrogen generation method based on hydrides and water recovery for micro fuel cells.** Journal of power sources, 192, 2009.
- [30] SHAH, K.; Et. Al. **A PDMS micro proton exchange membrane fuel cell by conventional and non conventional microfabrication techniques.** Sensors and actuators, 97, 2004.

- [31] MITROVSKI, S. M.; Et. Al. **Microfluidic devices for energy conversion : planar integration and performance of a passive, fully imersed H₂-O₂ Fuel cell.** Laangmuir, 20, 2004.
- [32] CHAN S. H.; Et. Al. **Development of a polymeric micro fuel cell containing laser micromachined flow channels.** J. Micromech Microeng. 15, 2005.
- [33] CHOBAN, E. R.; Et. Al. **Microfluidic fuel cell based on laminar flow.** J. of power sources. 128, 2004.
- [34] <http://www.mtimicrofuelcells.com/> Visitado em 11/01/2012
- [35] <http://www.engadget.com/2009/02/25/sony-shows-off-its-latest-fuel-cells-and-cola-powered-batteries/> Visitado em 11/01/2012
- [36] BLUM, A.; *Et Al.* **Water-neutral micro direct-methanol fuel cell (DMFC) for portable applications.** Journal of Power Sources 117 (2003) 22–25
- [37] JIANG, Y; *Et Al.* **A Micro Direct Methanol Fuel Cell Using PDMS Assembly Technology,** The 13th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems, Seoul, Korea, June 5-9,2005.
- [38] MOTOKAWA, S. *Et Al.*; **MEMS-based design and fabrication of a new concept micro direct methanol fuel cell (I-DMFC).** Electrochemistry Communications 6 (2004) 562–565.
- [39] LU, G.Q., *Et Al.*; **Development of micro direct methanol fuel cells for high power applications.** Journal of Power Sources 144 (2005) 141–145.
- [40] MADOU, M.J. **Fundamentals of microfabrication,** CRC Press, 2002.

- [41] ZUBEL, I. **The effect of isopropyl alcohol on etching rate and roughness of (100) Si surface etched in KOH and TMAH solutions**, Sensors and actuators, 2001.
- [42] PALIK, E. D. **Etching roughness for (100) silicon surfaces in aqueous KOH**, J. Appl. Phys. 70, 1991.
- [43] BAUM, T. **AFM study of surface finish improvement by ultrasound in the anisotropic etching of SI 100 in KOH for micromachining applications**. J. Micromech. Microeng. 7 (1997) 338–342
- [44] ZUBEL, I. **Analysis of interaction of surfactant molecules with Si planes on the basis of anisotropic etching in alkaline solutions**. Proc. Of the III national Cconference on nanotechnology, 2009.
- [45] MAYER, K.; **New sufactants for combined cleaning and texturing of mono crystalline silicon wafers after wire sawing**. European photovoltaic solar energy conference, 2008.
- [46] ANDRADE, A. B. **Desenvolvimento de Conjunto Membrana-Eletrodo-Membrana para Células a Combustíveis a Membrana Trocadora de Prótons (PEMFC) por Impressão a Tela**. Tese de Doutorado, IPEN, São Paulo, 2008.

Anexo A – Publicações provenientes deste trabalho

ALVES, G. M. A.; MANSANO, R. D.; **Fabricação de placas bipolares em silício para utilização em micro células a combustível.**; XVII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2011, Bento Gonçalves. p. 71-73

ALVES, G. M. A.; MANSANO, R. D.; **Micro direct ethanol fuel cells.**; XXXII CBRAVIC Latin Display 2011, 2011, Itajubá.

ANEXO B – Código fonte do programa LabVIEW para controle de equipamento HP4156A