

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

THIAGO LOPES

ESTUDO DOS EFEITOS DE
CONTAMINADORES SOBRE O DESEMPENHO
DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE
MEMBRANA DE ELETRÓLITO POLIMÉRICO

São Carlos

2010

THIAGO LOPES

Estudo dos efeitos de contaminadores sobre o
desempenho das células a combustível de
membrana de eletrólito polimérico

Tese apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos da
Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Doutor em
Ciências

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Rafael
Gonzalez

São Carlos

2010

DEDICATÓRIA / AGRADECIMENTOS (familiar)

À Deus primeiramente, por ter me guiado neste árduo caminho trilhado durante a elaboração deste trabalho. Meus pais pelo incondicional apoio em minha escolha profissional, pelos seus conselhos e dedicação, por me proporcionarem a possibilidade de cursar uma universidade, pelo afeto nos momentos de dificuldades etc. Também lhes sou grato pelo caráter com o qual sempre me educaram, do qual tirei muitos de meus exemplos para crescer como pessoa. Minha irmã, que durante meu curso pré-vestibular e minha entrada na universidade me deu apoio financeiro e pessoal, os quais, juntamente aos de meus pais, me possibilitaram trilhar este belo caminho científico.

À minha noiva, que mais recentemente em minha vida, me ajudou dando forças e apoio psicológico para poder cursar meu Doutorado Sanduiche no Los Alamos National Laboratory, Estados Unidos da América. Também por ter me ajudado em meu crescimento pessoal e conseqüentemente profissional durante estes poucos anos de convivência. Crescimento este que, juntamente com minha bagagem anterior, me fazem vislumbrar um futuro de realizações pessoais, conjugais e profissionais.

AGRADECIMENTOS (profissional)

Ao Prof. Dr. Ernesto R. Gonzalez, meu orientador no país, que durante os anos de convivência, me proporcionou aprendizado sobre diplomacia. Também lhe sou grato por ter me introduzido às técnicas de caracterização superficial de metais catalíticos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS. Através desta introdução, de meu esforço e da equipe do LNLS tomei conhecimento de cursos voltados a técnicas que envolvem luz síncrotron, fato que culminou em minha primeira viagem ao exterior, para cursar no *The Abdus Salam: International Centre for Theoretical Physics*, Trieste, Itália, em conjunto com o síncrotron italiano *ELETTRA*, o curso *School on Synchrotron and Free – Electron – Laser Sources: Their Multidisciplinary Applications*.

Ao Dr. Ermete Antolini, que durante o tempo de convivência, contribuiu para o meu aprendizado na escrita de trabalhos científicos. Além da parceria em trabalhos experimentais, que culminaram em três artigos publicados em revistas internacionais, através dos quais tive minha iniciação no aprendizado de como elaborar artigos científicos.

Aos Drs. Fernando H. Garzon e Francisco A. Uribe, orientadores durante meu Doutorado sanduiche, que durante o ano de convivência, muito me ensinaram, contribuindo para meu crescimento científico e intelectual.

Aos Drs. Jerzy Chlitanoff e Jesemari Sensinena, co-orientadores durante meu Doutorado sanduiche, que durante o ano de convivência, muito me ensinaram, contribuindo marcantemente para meu crescimento científico e intelectual.

Ao Dr. Valdecir A. Paganin, que durante os anos de convivência, muito me ensinou, contribuindo para meu crescimento científico, intelectual e pessoal.

Ao Dr. Thomas E. Springer, que durante o tempo de convivência, muito me ensinou, tendo sido, e continuará sendo para mim, um exemplo de cientista, o qual

juntamente com o Dr. Chlistunoff me fazem cada vez mais se apaixonar pela beleza da Ciência, vislumbrando um dia alcançar a posição de pesquisador.

À minha professora de história da oitava série do ensino fundamental, a quem não posso deixar de me referir, pois através de seus incentivos e constantes conselhos fui incentivado a cursar uma universidade e através de quem passei a admirar a beleza da função do educador em nossas carreiras, e por conseqüência a almejar um dia alcançar esta posição.

Ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, pela oportunidade de realização de toda minha carreira universitária.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pela concessão de bolsa de doutorado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pela concessão de bolsa de doutorado sanduiche, programa PDEE – Programa de Doutorado no País com Estágio no Exterior.

Ao Los Alamos National Laboratory, por me hospedarem durante meu doutorado sanduiche e por todo o apoio físico e financeiro a mim despendido.

À todos os colegas que de alguma forma contribuíram para meu crescimento profissional e pessoal.

RESUMO

LOPES, T. **Estudo dos efeitos de contaminadores sobre o desempenho das células a combustível de membrana de eletrólito polimérico**. 2010. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

Os componentes do conjunto membrana/eletrodos (MEA) das células a combustível de membrana de eletrólito polimérico/Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells (PEMFC) são sensíveis a impurezas, as quais podem vir do ar, do gás combustível e/ou da degradação dos componentes do módulo. Amônia, sulfeto de hidrogênio e monóxido de carbono são juntos os três principais subprodutos cotaminadores nos processos de geração de hidrogênio por reforma de combustíveis. Estes contaminadores afetam negativamente o desempenho das PEMFCs, assim é importante o entendimento destes efeitos para mitigá-los e introduzir a tecnologia das PEMFCs no mercado consumidor. Desta forma experimentos foram realizados visando diagnosticar os efeitos da amônia e do sulfeto de hidrogênio sobre os componentes do MEA das PEMFCs. Para a contaminação por sulfeto de hidrogênio foi provado, utilizando-se da técnica de cromatografia gasosa e de stripping, que a contaminação ocorre através da interação química e eletroquímica do contaminador com a superfície do catalisador de platina, e que estas interações ocorrem via um processo dissociativo e um processo oxidativos respectivamente. Estes processos de interação geram enxofre adsorvido sobre a superfície da platina, a qual é bloqueada para posterior oxidação de hidrogênio, gerando sobrepotenciais que reduzem a diferença de potencial da célula. Utilizando-se da técnica de cromatografia gasosa e agora de voltametria cíclica foi mostrado na PEMFC, que durante o processo de remoção do enxofre adsorvido a platina dióxido de enxofre é gerado. Ainda na PEMFC, foi mostrado utilizando-se da técnica de “air bleed” que maiores tolerâncias ao sulfeto de hidrogênio podem ser alcançadas, apesar de ser insignificante. Para o caso da contaminação da PEMFC por amônia, indiretamente foi mostrado, utilizando-se técnicas eletroquímicas solução de ácido perclórico, que amônia pode afetar a reação de redução de oxigênio pela sua adsorção sobre a superfície do catalisador, ou pelo bloqueio da mesma para posterior adsorção/redução de oxigênio. Em estudos de absorção de água e condutividade de membranas de NafionTM, sob diferentes frações catiônicas (prótons/amônio), em contato com água na fase vapor sob diferentes atividades, foi mostrado que quanto maior a concentração de íons contaminadores no eletrólito menor a quantidade de água absorvida e menor a condutividade da membrana. Também foi mostrado que se tais membranas fossem usadas como eletrólito em PEMFCs, o desempenho da célula seria afetado drasticamente por perdas ôhmicas. Também foi mostrado que sob contaminação por amônia, PEMFCs sofrem aumentos em resistências ôhmicas devido a reduções na condutividade do eletrólito, contudo foi provado que esta representa menos de dez por cento do total de perdas observadas no desempenho da célula. Desde estudo foi concluído que amônia afeta o desempenho das PEMFCs principalmente pela redução na atividade dos prótons na camada catalítica catódica, que causa reduções no potencial misto de equilíbrio da reação de redução de oxigênio, e portanto na diferença de potencial da célula. Finalmente foi provado indiretamente que amônia deixa a célula através do equilíbrio de amônio com água, o qual deslocado gera amônia, a qual deixa a célula junto com o fluxo de gás catódico.

Palavras-chave: Célula a Combustível de Membrana de Eletrólito Polimérico. Contaminadores. Amônia. Sulfeto de Hidrogênio. Reação de Redução e Oxigênio.

ABSTRACT

LOPES, T. **Diagnosing the effects contaminants have on Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells**. 2010. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2010.

The Membrane Electrode Assembly components of a PEMFC are sensitive to impurities, which can come with the air or hydrogen stream, or from the degradation of the stack components. Ammonia, hydrogen sulfide and carbon monoxide are together the main sub-products of fuel reforming processes for generating hydrogen. These contaminants negatively affect the PEMFC performance, so it is important to understand what those effects are in order to mitigate them and introduce PEMFC technology in the mass market. Therefore, experiments were carried out to diagnose the effects hydrogen sulfide and ammonia have on the *MEA* components of PEMFCs. For contamination by hydrogen sulfide it was proved utilizing EMS and stripping techniques that the poisoning process happens by chemical and electrochemical interactions of the contaminant with the Platinum catalyst surface, and that these interactions happen by a dissociative and oxidative process, respectively. Those processes generate sulfur adsorbed on the Platinum surface, which blocks it for further hydrogen oxidation, generating overpotentials, which reduce the cell potential. Utilizing the EMS and now the cyclic voltammetry technique it was shown that during the process of removing sulfur from the Platinum surface one generates sulfur dioxide. Using the Air Bleed technique it was shown that higher tolerances of the PEMFC against hydrogen sulfide can be reached, despite being insignificant. For contamination of the cell by ammonia it was indirectly proved utilizing electrochemical techniques in perchloric acid solutions that ammonia can affect the oxygen reduction reaction by adsorbing on the catalyst surface, or by blocking the surface for further oxygen adsorption/reduction. Studying water uptake and ionic conductivity of Nafion membranes under many different cation fractions (proton/ammonium) in contact with water vapor at different temperatures and water activities, it was proved that the more ammonium one has in the membrane the less will be the water uptake and ionic conductivity of it. It was also shown that if those membranes were used as electrolyte in PEMFC the cell performance would be severely affected by ohmic losses. It was also shown that under ammonia exposure PEMFCs suffer by ohmic resistance increases due to the lowering in the ionic conductivity of the electrolyte, however it was proved that it represent less than ten percent of the observed losses in the cell performance. From this study it was concluded that ammonia mainly affect the PEMFC performance by lowering the cathode catalyst layer proton activity, which lowers the oxygen reduction reaction equilibrium potential, and then the cell potential. Finally it was indirectly proved that ammonia leaves the cell by the equilibrium of ammonium and water, which dislocated generates ammonia that leaves the cell together with the cathode gas stream.

Keywords: Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. Contaminants. Ammonia. Hydrogen Sulfide. Oxygen Reduction Reaction.

Lista de Tabelas

| | |
|--|-----|
| Tabela 1 - Parâmetros termodinâmicos para uma célula a combustível de H_2/O_2 para considerando os dois estados físicos da água (reagentes e produtos estão no estado padrão) | 22 |
| Tabela 2 - Eficiência e diferença de potenciais máximos de células a combustível em função da temperatura de operação | 22 |
| Tabela 3 - Sumário dos dados das Figuras 11 a 14 | 55 |
| Tabela 4 - Dados extraídos das voltametrias para redução de oxigênio na presença e na ausência de $500ppm NH_4^+$ | 84 |
| Tabela 5 - Dados referentes às alterações em lambda na membrana da célula de $2,25 cm^2$ utilizada para as imagens de neutros, Figura 48. Dados calculados pelas equações 3.3.1, 3.4.2, e a primeira lei de Ohm. Os potenciais se referem à densidade de corrente de $0,4 A. cm^{-2}$, sendo x a espessura da membrana de Nafion TM , $m \leq x \leq n$ | 115 |

Lista de Figuras:

| | | |
|--------------------|--|----|
| Figura 01 - | Desenho esquemático de uma PEMFC em operação | 23 |
| Figura 02 - | Diagrama de Pourbaix | 29 |
| Figura 03 - | Célula eletroquímica para experimentos com eletrodo de difusão de gás em contato com solução aquosa de ácido sulfúrico..... | 32 |
| Figura 04 - | Sistema experimental para preparação de membranas de Nafion™ N117 em diferentes formas catônicas. Temperatura, 25°C | 37 |
| Figura 05 - | Variação da massa da membrana de Nafion™ N117, na forma protonada, a 40°C em função da umidade relativa, medida com a ajuda de um Analisador de Absorção de Vapor Simétrico | 41 |
| Figura 06 - | Desenho esquemático da célula utilizada para as medidas de condutividade iônica das membranas de Nafion™ nas diferentes formas catiônicas. (1) estrutura de Teflon™; (2) Parafusos; (3) Área para de contanto da membrana com a U.R. e temperatura desejada; (4) Peçaço de membrana; (5) Folhas de Platina; (6) Fio de Platina | 43 |
| Figura 07 - | Método de decalque para preparação de MEAs | 45 |
| Figura 08 - | Desenho esquemático do hardware da PEMFC utilizado na geração de imagens de nêutron do MEA/EDG. Dimensões em milímetros | 46 |
| Figura 09 - | Desenho esquemático do sistema e equações para aquisição das imagens de nêutron de PEMFCs | 47 |
| Figura 10 - | Exemplo da quantidade de água calculada da radiografia de nêutrons de alta resolução | 47 |
| Figura 11 - | Experimento de tempo de vida de uma PEMFC antes, durante e após (voltametrias cíclicas) contaminação por 1,78h de 8 ppm de H ₂ S no gás combustível. Densidade de corrente da célula, 0,65 A.cm ⁻² temperatura da célula, 80°C, Umidade Relativa (UR), 100%, catalisador, 20% Pt/C E – TEK, membrana, N117 | 49 |
| Figura 12 - | Perfil voltamétrico do ânodo de uma PEMFC após contaminação por 1,78h de 8 ppm de H ₂ S no gás combustível, Figura 11. Catalisador, 20% Pt/C E – TEK, velocidade de varredura, 20 mV.s ⁻¹ | 52 |

| | | |
|--------------------|---|----|
| Figura 13 - | Experimento de tempo de vida de uma PEMFC antes, durante e após (voltametrias cíclicas) contaminação por 2,78h de 8 ppm de H_2S no gás combustível. Densidade de corrente da célula, $0,38 A.cm^{-2}$ temperatura da célula, $80^{\circ}C$, Umidade Relativa (UR), 100%, catalisador, 20% Pt/C E – TEK, membrana, N117 | 54 |
| Figura 14 - | Perfil voltamétrico do ânodo de uma PEMFC após contaminação por 2,78h de 8 ppm de H_2S no gás combustível, Figura 09. Catalisador, 20% Pt/C E – TEK, velocidade de varredura, $10 mV.s^{-1}$ | 54 |
| Figura 15 - | Voltametrias para oxidação de hidrogênio, em eletrodos de difusão de gás com $0,4mg_{Pt}.cm^{-2}$ de 20% Pt/C, em contato com $0,5 M H_2SO_4$, antes, e após adsorção de 100ppm H_2S/N_2 por 2000 s em 16mV e 25mV vs ERH. Temperatura, $25^{\circ}C$, velocidade de varredura, $1 mV.s^{-1}$. Destaque: gráfico de Tafel | 56 |
| Figura 16 - | (a) corrente medida durante experimento de stripping de H_2S , adsorção de H_2S por 20min em $0,6V$ vs ERH e posterior varredura de potenciais, $0,6V$ a $0,0V$ vs ERH a $1 mV.s^{-1}$. (b) espectros de massa (EMS) e corrente medida durante experimento de stripping de H_2S , massas analisadas, $2/H_2$ (curva em vermelho) e $34/H_2S$ (curva em azul). Temperatura, $25^{\circ}C$ | 59 |
| Figura 17 - | Espectros do EMS referente as massa 2 (H_2 , em preto), 28 (N_2 , em verde), 34 (H_2S , em azul) e 64 (SO_2 , em amarelo escuro), analisados durante experimento de voltametrias cíclicas para oxidação de $S_{adsorvido}$ após contaminação da PEMFC por H_2S , Figura 12 | 60 |
| Figura 18 - | Curvas de polarização (símbolos cheios) e potência (símbolos vazios) de uma PEMFC antes e após ser sucessivamente contaminada por 8ppm de $H_2S/(80\%H_2 + 20\%N_2)$ por 1,78 h em $0,65 A.cm^{-2}$, N117, UR 100%, $80^{\circ}C$ | 62 |
| Figura 19 - | Experimento de tempo de vida de uma PEMFC antes e durante contaminação por 1,08h de 8 ppm de H_2S no gás combustível. Densidade de corrente da célula, $0,38 A.cm^{-2}$ temperatura da célula, $80^{\circ}C$, Umidade Relativa (UR), 100%, catalisador, 20% Pt/C E – TEK | 63 |
| Figura 20 - | Perfil voltamétrico da redução de oxigênio sobre o catalisador Pt-C em 0,1M $HClO_4$ saturado por O_2 a, $30^{\circ}C$, $5mVs^{-1}$ e 1600rpm de rotação | |

| | | |
|--------------------|---|----|
| | do eletrodo de disco anel. (a) correntes de redução de oxigênio, (b) % de H_2O_2 gerado na reação de redução de oxigênio. Potencial do anel, 1,2V vs ERH. Destaque: coeficientes de Tafel para RRO | 68 |
| Figura 21 - | Perfil voltamétrico, em presença de diferentes quantidades de íons amônio, da redução de oxigênio sobre o catalisador $Pt - C$ em 0,1M $HClO_4$ saturado por O_2 a 30°C, $1mV.s^{-1}$ e 1600rpm de rotação do eletrodo de disco anel | 70 |
| Figura 22 - | Perfil das correntes de perda na reação de redução de oxigênio em presença de diferentes quantidades de íons amônio, sobre o catalisador $Pt - C$ em 0,1M $HClO_4$ saturado por O_2 a 30°C, $1mV.s^{-1}$ e 1600rpm de rotação do eletrodo de disco anel. (a) perdas nas correntes de redução de oxigênio, (b) incrementos nas correntes medidas no anel. Varredura positiva de potenciais. Potencial do anel, 1,2V vs ERH | 71 |
| Figura 23 - | Porcentagem de H_2O_2 detectado no anel do eletrodo de disco anel rotatório, gerado na reação de redução de oxigênio sob $Pt - C$ em presença de diferentes quantidades de íons amônio, em 0,1M $HClO_4$ saturado por O_2 a 30°C, $1mV.s^{-1}$ e 1600rpm de rotação do eletrodo de disco anel. Varredura positiva de potenciais. Potencial do anel, 1,2V vs ERH | 72 |
| Figura 24 - | Perfil das correntes de perda na reação de redução de oxigênio em presença de diferentes quantidades de íons amônio, sobre o catalisador $Pt - C$ em 0,1M $HClO_4$ saturado por O_2 a 30°C, $1mV.s^{-1}$ e 1600rpm de rotação do eletrodo de disco anel. (a) perdas nas correntes de redução de oxigênio, (b) incrementos nas correntes medidas no anel. Varredura negativa de potenciais. Potencial do anel, 1,2V vs ERH | 73 |
| Figura 25 - | Frações de perdas/incrementos nas correntes detectadas no disco/anel decorrentes da reação de redução de oxigênio em presença de diferentes quantidades do sal perclorato de amônio, sob o catalisador $Pt - C$ em 0,1M $HClO_4$ saturado por O_2 a 30°C, $1mV.s^{-1}$ e 1600rpm de rotação do eletrodo de disco anel. (a) perdas nas correntes de redução de oxigênio, (b) incrementos nas correntes | |

| | | |
|--------------------|---|----|
| | medidas no anel. Varredura positiva de potenciais. Potencial do anel, 1,2V vs ERH | 74 |
| Figura 26 - | Frações de perdas/incrementos das correntes detectadas no disco/anel decorrentes da reação de redução de oxigênio em presença de diferentes quantidades de íons amônio, sobre o catalisador Pt – C em 0,1M HClO ₄ saturado por O ₂ a 30°C, 1mV.s ⁻¹ e 1600rpm de rotação do eletrodo de disco anel. (a) perdas nas correntes de redução de oxigênio, (b) incrementos nas correntes medidas no anel. Varredura negativa de potenciais. Potencial do anel, 1,2V vs ERH | 75 |
| Figura 27 - | Porcentagem de perdas de corrente da reação de redução de oxigênio, em presença de diferentes quantidades de NaClO ₄ , sob o catalisador Pt – C em 0,1M HClO ₄ saturado por O ₂ a 30°C, 1mV.s ⁻¹ e 1600rpm de rotação do eletrodo de disco anel. (a) perdas nas correntes de redução de oxigênio, (b) incrementos nas correntes medidas no anel. Varredura positiva de potenciais. Potencial do anel, 1,2V vs ERH | 77 |
| Figura 28 - | Porcentagem de H ₂ O ₂ detectado no anel do eletrodo de disco anel rotatório, gerados na reação de redução de oxigênio sob Pt – C, em diferentes concentrações do eletrólito, HClO ₄ , saturado por O ₂ a 30°C, 1mV.s ⁻¹ e 1600rpm de rotação do eletrodo de disco anel. Varredura positiva de potenciais. Potencial do anel, 1,2V vs ERH | 79 |
| Figura 29 - | Gráfico de Tafel da reação de redução de oxigênio sob Pt – C, em diferentes concentrações do eletrólito, HClO ₄ , saturado por O ₂ a 30°C, 1mV.s ⁻¹ e 1600rpm de rotação do eletrodo de disco anel. Varredura positiva de potenciais | 80 |
| Figura 30 - | Gráfico de barras comparando as médias aritméticas de perdas de correntes na redução de oxigênio e ganhos nas correntes detectadas no anel nas regiões de potenciais maiores que 0,700V vs ERH e menores que 0,400V vs ERH para os casos das adições de NH ₄ ClO ₄ e NaClO ₄ ao eletrólito de trabalho | 81 |
| Figura 31 - | Formula estrutural do Nafion TM | 87 |

| | | |
|--------------------|--|----|
| Figura 32 - | Representação esquemática das fontes e do transporte de água que determinam o perfil de concentração de água ao longo da membrana em uma PEMFC sob operação | 88 |
| Figura 33 - | Gráfico de Nyquist de uma membrana de Nafion TM , N117 na forma protonada. Temperatura, 40 ^o C e 20% de UR | 91 |
| Figura 34 - | Condutividade de membranas de Nafion TM N117 sob diferentes frações de H^+/NH_4^+ , URs e temperaturas. Dados sob UR de 100% se referem a água líquida. (—■—) 0% H^+ /100% NH_4^+ , (—○—) 25% H^+ /75% NH_4^+ , (—△—) 50% H^+ /50% NH_4^+ e (—✱—) 75% H^+ /25% NH_4^+ , (—★—) 100% H^+ /0% NH_4^+ | 92 |
| Figura 35 - | Condutividade de membranas de Nafio TM N117 sob diferentes frações de H^+/NH_4^+ , URs e temperaturas. Dados sob UR de 100% se referem a água líquida. (—■—) 0% H^+ /100% NH_4^+ , (—○—) 25% H^+ /75% NH_4^+ , (—△—) 50% H^+ /50% NH_4^+ e (—✱—) 75% H^+ /25% NH_4^+ , (—★—) 100% H^+ /0% NH_4^+ . Curvas em preto se referem a dados obtidos em temperatura de 40 ^o C, curvas em azul a dados obtidos em 60 ^o C e curvas em verde a dados obtidos em 80 ^o C | 93 |
| Figura 36 - | Espessura de membranas de Nafion TM N117 sob diferentes frações de H^+/NH_4^+ medidas a 25 ^o C com a ajuda de um micrometro | 94 |
| Figura 37 - | Absorção de água na fase vapor por membranas de Nafion TM (λ) sob diferentes frações catiônicas (H^+/NH_4^+) vs umidade relativa/atividade da água a 80 ^o C. | 95 |
| Figura 38 - | Variação de lambda com a umidade relativa e temperatura do compartimento experimental para membranas de Nafion TM sob as formas catiônicas de prótons (forma H^+ /símbolos preenchidos) e íons amônio (forma NH_4^+ /símbolos vazios). Quadrados 40 ^o C, circunferências 60 ^o C e triângulos 80 ^o C | 96 |
| Figura 39 - | Condutividade de membranas de Nafio TM sob diferentes frações de H^+/NH_4^+ em função da umidade relativa e lambda. (—■—) 0% H^+ /100% NH_4^+ , (—○—) 25% H^+ /75% NH_4^+ , (—△—) 50% H^+ /50% NH_4^+ e (—✱—) 75% H^+ /25% NH_4^+ , (—★—) 100% H^+ /0% NH_4^+ . Dados obtidos em 80 ^o C | 97 |
| Figura 40 - | Comparação da condutividade em função do grau de hidratação da | |

membrana (λ) de dados experimentais e calculados por equação empírica de Zawodzinski e colaboradores [72, 73] para diferentes frações catiônicas da membrana de Nafion™ N117 H^+/NH_4^+ . (a) 100% $H^+/0\% NH_4^+$; (b) 75% $H^+/25\% NH_4^+$; (c) 50% $H^+/50\% NH_4^+$; (d) 25% $H^+/75\% NH_4^+$; (e) 0% $H^+/100\% NH_4^+$ 99

- Figura 41 -** Curvas de polarização simuladas (100% H^+ dado real de referência) e sobrepotenciais que seriam observados em uma PEMFC sob diferentes graus de contaminação da membrana de Nafion™ por cátions amônio, (—■—) 0% $H^+/100\% NH_4^+$, (—○—) 25% $H^+/75\% NH_4^+$, (—△—) 50% $H^+/50\% NH_4^+$, (—✱—) 75% $H^+/25\% NH_4^+$ e (—★—) 100% $H^+/0\% NH_4^+$. Dados referentes a 80°C e 80% UR 102
- Figura 42 -** Efeitos da adição de 1ppm de NH_3 no gás catódico (ar), sobre o desempenho de uma PEMFC, ao longo do tempo de exposição. N117, 0,68 A.cm⁻², 30/30psi backpressure. Ânodo/Cátodo/Célula: 105°C/80°C/80°C 104
- Figura 43 -** Efeitos de 48ppm de NH_3 no ar de alimentação da célula sobre o desempenho de PEMFC, antes e após uma e duas horas de contaminação. Ânodo/Cátodo/Célula: 105°C/80°C/80°C 105
- Figura 44 -** Modelagem matemática da concentração dos prótons versus a distância fracionária do ânodo (esquerda) para o cátodo (direita), para o caso de uma membrana de Nafion™ inicialmente contaminada por NH_4^+ em 50%, em uma PEMFC sobre duas diferentes densidades de correntes. (gráfico cordialmente cedido por Thomas Springer, a ser publicado [72]) 107
- Figura 45 -** Oxidação de H_2 sobre Pt no ânodo e evolução de H_2 no cátodo de uma PEMFC alimentada em ambos os lados com H_2 . Inseto: resistências da membrana de Nafion™ medidas em diferentes potenciais/correntes 110
- Figura 46 -** Comparação do tamanho relativo da sessão de choque do espalhamento do raio-x e do nêutron térmico de alguns elementos 111
- Figura 47 -** Variação fracionária do volume de água ao longo da PEMFC, obtida durante experimento de tempo de vida da célula para recuperação do desempenho após contaminação por 48ppm NH_4^+ /ar por 27min..

| | | |
|--------------------|--|-----|
| | Célula em 80°C e 100% de UR | 113 |
| Figura 48 - | Varição de lambda no MEA (membrana de Nafion™) da PEMFC durante experimento de tempo de vida da célula para recuperação do desempenho após contaminação por 48ppm NH ₄ ⁺ /ar por 27min.. | |
| | Célula em 80°C e 100% de UR | 113 |
| Figura 49 - | Teste de tempo de vida e resistência em elevadas frequências de uma PEMFC alimentada com 48ppm de NH ₃ no gás catódico. 100% de umidade relativa e temperatura da célula 80°C, Nafion™ N212 | 116 |
| Figura 50 - | Tempo para recuperação do desempenho inicial de uma PEMFC exposta a 48ppm de NH ₃ . Membrana de Nafion™ series N117 e N212, 100% de umidade relativa e temperatura da célula 80°C | 117 |

Sumário

| | | |
|----------------------|---|-----|
| I - | INTRODUÇÃO e OBJETIVOS | 18 |
| II - | DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL | 31 |
| II.i - | Sulfeto de hidrogênio como contaminador | 31 |
| II.ii - | Estudos da reação de redução de oxigênio em solução aquosa de ácido perclórico | 33 |
| II.iii - | Propriedades de absorção de água em fase vapor e condutividade de membranas Nafion TM N117 em diferentes formas catiônicas (H^+ / NH_4^+) e umidades relativas | 36 |
| II.iv - | Amônia como contaminador da PEMFC | 44 |
| III - | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 48 |
| III.i - | Contaminação de PEMFCs por H_2S no gás combustível | 48 |
| | Conclusões | 63 |
| III.ii - | Reação de redução de oxigênio em presença de íons amônio | 64 |
| | Conclusões | 85 |
| III.iii - | Condutividade e propriedades de absorção de água em fase vapor, de membranas de Nafion TM 117 sob diferentes frações de prótons/amônio | 86 |
| | Conclusões | 102 |
| III.iv - | Efeitos do contaminador amônia sobre o desempenho de PEMFCs | 103 |
| | Conclusões | 118 |
| IV - | CONCLUSÕES GERAIS | 119 |
| REFERÊNCIAS - | | 121 |

I - INTRODUÇÃO:

Um dos maiores desafios enfrentados pela humanidade é a busca por soluções que diminuam os impactos causados ao meio ambiente pelo uso das diversas formas de energia. A energia é imprescindível a nossa sobrevivência, mas deve ser produzida e consumida sem comprometer as gerações futuras.

A maioria dos países tem como principal fonte de energia os combustíveis fósseis, como o petróleo, o carvão mineral e o gás natural. Contudo, além de não serem renováveis, eles são os responsáveis por grande parcela da poluição ambiental, pelo aquecimento do planeta e por impactos na mudança do nosso clima. Outras fontes de energia, como a hidrelétrica e a nuclear, se não forem adequadamente gerenciadas, podem vir a causar sérios danos ao meio ambiente, mostrando a necessidade de se desenvolver meios alternativos de geração de energia.

O Brasil é um dos poucos países com capacidade de ampliar suas alternativas energéticas, porque tem um vasto território e abundância de recursos naturais. Fontes alternativas de energia, como o etanol e o biodiesel, têm colocado o país em destaque no cenário mundial, mas ainda se necessitam mais estudos e pesquisas. Seguindo essa vocação, também devemos continuar a desenvolver e implantar em nosso país os novos sistemas alternativos de conversão de energia em desenvolvimento no cenário internacional.

Há vários desafios a vencer. Alguns dos temas que devem ser explorados neste sentido são: desenvolver sistemas alternativos de geração de energia que sejam menos poluentes e mais eficientes, explorar racionalmente os recursos energéticos, projetar prédios inteligentes, buscar tecnologias energéticas apropriadas ao uso e produção dos diversos nichos do mercado consumidor e estudar os impactos da geração de energia sobre os recursos biológicos e a biodiversidade.

Com um olhar global tem-se que esta necessidade de se desenvolver novos sistemas alternativos de geração de energia surge pelo fato de que no modelo capitalista em que vivem a grande maioria das economias mundiais a busca por crescimento econômico é uma obrigação constante, sendo que este crescimento é sustentado pelos combustíveis fósseis, especialmente o petróleo, os quais são fontes finitas que em algum momento de nosso futuro terão que ser substituídos. Estes combustíveis fósseis

sustentam as economias dos países através principalmente do aquecimento de casas, geração de eletricidade e do abastecimento dos diversos meios de transporte (automóveis, caminhões, ônibus, aviões, etc).

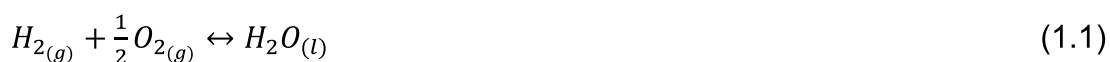
Este constante crescimento puxado pelo modelo capitalista de economia, tendo como base de sustentação os combustíveis fósseis, em especial o petróleo, está acarretando alterações climáticas em nosso planeta, as quais podem ser irreversíveis. Somado a tais alterações temos a tendência de alta nos preços do petróleo praticados no mercado internacional, uma vez que esta é uma fonte finita e presente em regiões específicas do planeta. Além destes, temos o fato de que muitos países buscam sua independência energética, uma vez que são poucos os países que detêm reservas petrolíferas. Ademais destes, tem-se o fato de que tal fonte energética terá fim em algum momento de nosso futuro, portanto necessita ser substituída. Estes efeitos colaterais de um planeta baseado no sistema capitalista de economia e de crescimento econômico sustentado pela queima de petróleo estão levando a pesquisa/desenvolvimento de novos sistemas de geração de energia, objetivando a busca de sistemas de conversão energética que substituam o petróleo e que sejam limpos, ou seja, que sustentem o desenvolvimento das economias mundiais sem degradarem/destruírem o planeta em que vivemos e que levem a independência energética dos países.

Ilustrativamente, podemos comparar a situação em que vivemos atualmente em nosso planeta (alterações climáticas) com os quartos das casas no início dos anos 1900, onde a iluminação das casas era feita através da queima de óleo. Tal processo acarretava em ambientes mal-cheirosos e enfumaçados. Poucos anos mais tarde a queima de óleo para iluminação de ambientes foi substituído pelas lâmpadas de bulbo, levando a ambientes mais claros, limpos e seguros. Nosso planeta atualmente esta como os quartos das casas nos anos 1900, necessita de uma fonte de energia limpa/renovável, ou seja, um mundo que possa sustentar-nos, ou que seja sustentável.

O desenvolvimento de um mundo sustentável requer a criação de sistemas de transformação de energia que também sejam sustentáveis, ou em outras palavras, que não agridam o meio ambiente, ou seja, que não gerem resíduos nocivos a fauna e a flora. Estes sistemas de transformação de energia, ao mesmo tempo em que devem ser ecologicamente corretos, devem fornecer de forma bastante eficiente energia para alimentar ou propulsionar os equipamentos utilizados no bastante desenvolvido mundo em que vivemos. Alguns sistemas têm sido desenvolvidos neste sentido, tais como painéis fotovoltaicos, sistemas eólicos e hidrelétricos, células a combustível etc.

Com relação às células a combustível, seu princípio de funcionamento foi descoberto por Willian R. Groove, um físico amador inglês. Este sistema eletroquímico de conversão de energia se baseia na utilização de um combustível: hidrogênio, alcoóis, metano, etc; e oxigênio puro ou ar, para produzir, via reações catalisadas (oxidação de hidrogênio e redução de oxigênio), água, eletricidade e calor. Sua elevada eficiência e flexibilidade teóricas no combustível utilizado, ultra-reduzida emissão de poluentes, dentre outros fatores, levam as células a combustível a serem considerados os conversores de energia ou geradores de eletricidade do futuro para muitas aplicações, tais como veiculares, estacionárias etc.

A reação global da célula a combustível é um processo químico, separado em duas reações eletroquímicas. A mais simples e comum reação encontrada em células a combustível é;



O trabalho elétrico máximo obtido da reação 1.1 corresponde à alteração na energia livre (energia disponível em um processo exotérmico) da reação. Tal reação é espontânea ou termodinamicamente favorável, pois a energia livre dos produtos é menor que a dos reagentes. A variação na energia livre da reação da célula a combustível é representada pela equação 1.2,

$$\Delta G = -nFE_r = \Delta H - T\Delta S \quad (1.2)$$

onde ΔG é a alteração na energia livre, n é o número de mols de elétrons envolvidos, E_r é o potencial reversível, F é a constante de Faraday, ΔH representa o calor liberado pela reação da célula sob pressão constante, T é a temperatura na qual a reação ocorre e ΔS é a variação na entropia do sistema. Se produtos e reagentes estão em seus estados padrões, ou seja, a 25°C e 1 atm (sendo o produto da reação da célula a combustível (reação 1.1) água no estado líquido), $\Delta H = -285.840 J/mol$ e $\Delta S = -163,2 j/mol$. Desta

forma,

$$\Delta G^0 = -285.840 \text{ J/mol} - (298,15\text{K}) \cdot (-163,20 \text{ J/mol}) = -237.182\text{J} \quad (1.3)$$

A eficiência teórica de uma célula a combustível operando reversivelmente sob as condições especificadas no parágrafo anterior é,

$$\eta_{ideal} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{237.182 \text{ J/mol}}{285.840 \text{ J/mol}} = 0.83 \quad (1.4)$$

Água é o produto da reação 1.1, ou da reação das células a combustível, e pode existir na forma líquida ou gasosa. Se o produto da reação da célula a combustível (reação 1.1) for água na forma gasosa teremos alterações nos valores de ΔG e ΔH da reação e conseqüentemente na eficiência da célula, Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros termodinâmicos para uma célula a combustível de H_2/O_2 para considerando os dois estados físicos da água (reagentes e produtos estão no estado padrão). [1]

| Estado físico da água | Líquida | Gasosa |
|---------------------------------------|----------------|---------------|
| <i>Energia livre de Gibbs, kJ/mol</i> | -237 | -229 |
| <i>Entalpia, kJ/mol</i> | -286 | -242 |
| <i>Potencial reversível, Volts</i> | 1.23 | 1.18 |
| <i>Eficiência teórica, %</i> | 83 | 94 |

Também podemos avaliar estes parâmetros em termos da temperatura de

operação da célula, Tabela 2. Tal análise mostra que a eficiência máxima teórica diminui com a elevação da temperatura. Tais dados mostram que, dentre os tipos de células a combustível, as de baixa temperatura são as mais vantajosas em termos de eficiência máxima teórica. Como exemplos desta classe de células têm-se as Células a Combustível de Membrana de Eletrólito Polimérico, ou do inglês “Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell” (PEMFC), Figura 01.

Tabela 2 – Eficiência e diferença de potenciais máximos de células a combustível em função da temperatura de operação. [1]

| <i>Estado da água</i> | <i>T(°C)</i> | <i>$\Delta G(kJ/mol)$</i> | <i>$\Delta E(Volts)$</i> | <i>Eficiência máxima</i> |
|-----------------------|--------------|--------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|
| <i>Líquida</i> | <i>25</i> | <i>-237,2</i> | <i>1,23</i> | <i>83%</i> |
| <i>Líquida</i> | <i>80</i> | <i>-228,2</i> | <i>1,18</i> | <i>80%</i> |
| <i>Gasosa</i> | <i>100</i> | <i>-225,3</i> | <i>1,17</i> | <i>79%</i> |
| <i>Gasosa</i> | <i>200</i> | <i>-220,4</i> | <i>1,14</i> | <i>77%</i> |
| <i>Gasosa</i> | <i>400</i> | <i>-210,3</i> | <i>1,09</i> | <i>74%</i> |
| <i>Gasosa</i> | <i>600</i> | <i>-199,6</i> | <i>1,04</i> | <i>70%</i> |

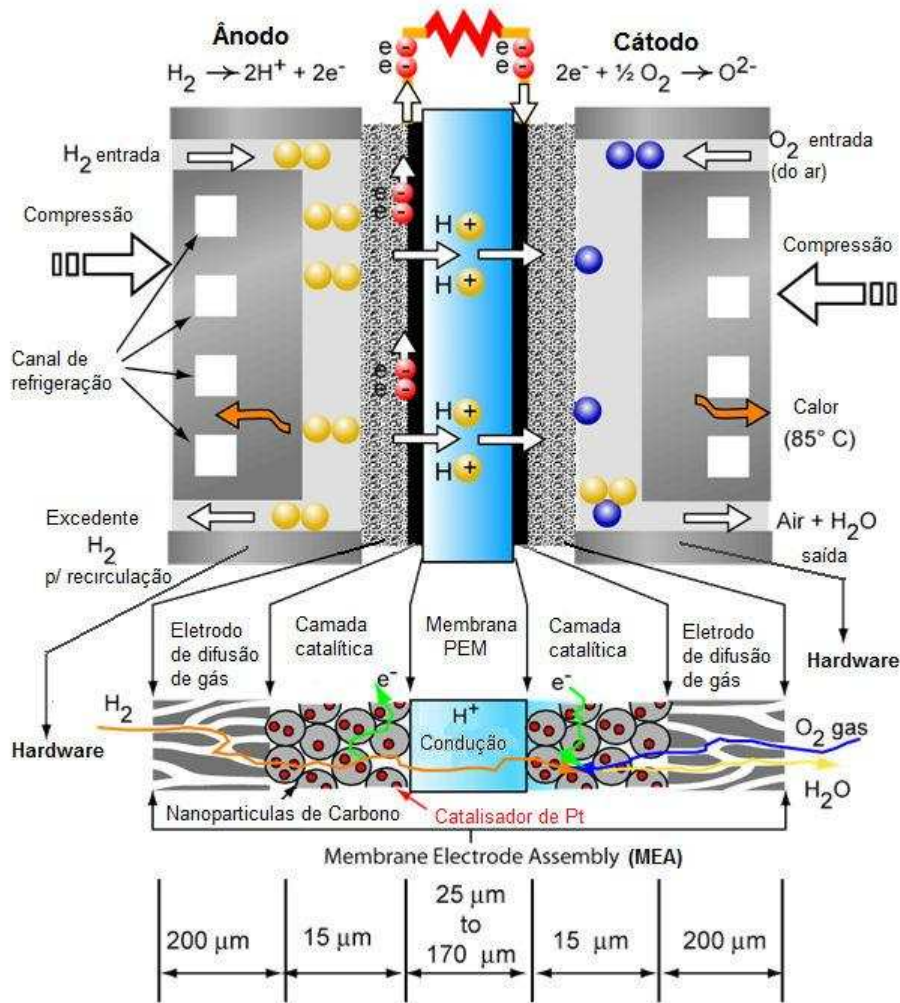


Figura 1 - Desenho esquemático de uma PEMFC em operação.

Trabalhos no desenvolvimento de PEMFCs tiveram início na empresa americana General Electric (G&E) em 1954, quando se iniciou a pesquisa em eletrólitos poliméricos trocadores de íons. A potencial aplicação deste tipo de tecnologia na área militar e espacial levou a G&E ao desenvolvimento de protótipos de diferentes tamanhos entre os anos de 1959 a 1964, elevando a área da célula de $12,9 \text{ cm}^2$ para 140 cm^2 , para atender as normas de um sistema de geração de energia para a Marinha dos Estados Unidos (US Navy). Entre os anos de 1961 a 1964 a G&E produziu módulos portáteis de PEMFC para o Exército dos Estados Unidos (US Army) com potências variando de 60 – 200 *Watts*. [1]

Nos projetos iniciais o eletrólito empregado era poliestirenosulfonato, contudo as baixas densidades de potência do sistema eram críticas. O último projeto de células da G&E utilizando tal membrana foi entre os anos de 1962-1966. Um módulo de três conjuntos de 32-células acopladas utilizando tal membrana fornecia uma densidade de

corrente máxima de $45 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Apesar da baixa densidade de corrente tal módulo serviu como conversor de energia a sete vôos espaciais tripulados, atingindo 850 *hs* de operação em vôo. Posteriormente a tecnologia da G&E se baseou em membranas de Nafion™, polímero desenvolvido pela empresa DuPont em 1966. Seus projetos para a Agência Espacial Americana (NASA - National Aeronautics and Space Administration) para ônibus espaciais com tecnologia de células a combustível (1972-1974) foram voltados para o desenvolvimento de módulos de 5 *KW* ($2 \times 2,5 \text{ kW conjuntos}$), atingindo densidade de corrente máxima de $185 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ em hidrogênio e oxigênio puros.

Durante os anos 1980 surgiram novas iniciativas no desenvolvimento de módulos e sistemas de PEMFCs. A aplicação de gases de reforma para o ânodo e ar para o cátodo, se tornaram o desafio na possível transferência das PEMFCs de aplicações espaciais para terrestres, ex. transporte e sistemas portáteis. Ainda podemos mencionar que as PEMFCs podem ser aplicadas em uma gama de equipamentos, visto sua ampla rampa de potência, 10^0 - 10^{15} Watts. No início dos anos 1990 seis empresas desenvolviam módulos de PEMFCs; Ballard (Canada), International Fuel Cells (USA), Hamilton Standard (USA, antiga G&E), Ergenics (USA), Treadwell Corporation (USA), Siemens (Germany). A partir de então pesquisas no desenvolvimento/melhora do sistema de PEMFCs, ex: placas de grafite com canais para os gases, redução na carga de Platina; foram conquistas que aos poucos foram fazendo das células a combustível tipo PEM um sistema cada vez mais próximo da aplicação/comercialização em larga escala. Algumas iniciativas foram concretizadas em escala demonstrativa, como o “Green Car” produzido pela Energy Partners (Florida/USA) em 1995 e os ônibus fabricados pela Ballard (Canada) na mesma época. [1]

Nos anos seguintes, ou nas últimas duas décadas, as PEMFCs têm sido desenvolvidas com o intuito de se atingir um sistema de conversão energética de elevada eficiência capaz de substituir as atuais tecnologias de conversão de energia, sendo ao mesmo tempo um sistema ecologicamente correto, ou sustentável (uma vez que, comparativamente, o petróleo é finito e portanto insustentável). No atual ponto de desenvolvimento as PEMFCs estão próximas de entrarem no mercado consumidor de forma abrangente. Estas já são vendidas, mas para aplicações específicas e ainda não estão completamente desenvolvidas. Como exemplos de células comercializadas têm-se, as PEMFCs produzidas pela Smart Fuel Cell (Brunnthal, Alemanha) para alimentação auxiliar em veículos recreativos e iates, e a PEMFC alimentada por hidrogênio de vários *kW* para aplicação como sistema de emergência, produzida pela ReliOn (Apokane, Wa,

USA).

Apesar de já serem comercializadas por algumas companhias e do progresso alcançado pela comunidade científica, elevando a durabilidade e reduzindo o custo das PEMFCs, mais estudos são necessários nestas áreas para que se possa considerar tal sistema economicamente viável. Esta necessidade surge, pois com o aumento da durabilidade surgem novos contaminadores e modos de falha que as PEMFC são expostas [1, 2]. Além deste efeito colateral causado pela elevação da durabilidade, as PEMFCs também precisam apresentar custos e tempos de vida/durabilidade compatíveis com os atuais sistemas de conversão de energia, como por exemplo, os motores de combustão interna.

Com relação á durabilidade, há muitos modos de degradação e falha do sistema que compõem uma PEMFC, contaminação do catalisador, degradação da membrana de NafionTM, furos no *MEA*, degradação das propriedades hidrofóbicas do Eletrodo de Difusão de Gás (*EDG*) etc. Estes modos de degradação e falha do sistema provêm de uma variedade de fontes, ex.: contaminadores dos gases reagentes, produtos da degradação dos componentes do módulo, como corrosão das partes metálicas, etc. [1, 2] Focando os contaminadores dos gases reagentes, têm-se como exemplos a amônia (NH_3), o sulfeto de hidrogênio (H_2S), o monóxido de carbono, dentre outros.

O contaminador monóxido de carbono (CO) pode estar presente no gás combustível (H_2), provindo da geração de hidrogênio através de processos de reforma de combustíveis, tais como alcoóis e combustíveis fósseis. [3] A contaminação de PEMFCs, ou do catalisador de Platina por CO tem sido vastamente estudada na literatura, [1, 2, 4-10], com diversas propostas de processos para recuperação e mitigação de seus efeitos sobre o *MEA*, tais como catalisadores mais tolerantes, camadas difusoras com filtros para promoção da reação de CO e água para formar CO_2 , etc. Ao contrário do caso do CO , os contaminadores sulfeto de hidrogênio e amônia têm sido pouco estudados na literatura, como se pode verificar na descrição que segue. Este fato acarreta em dificuldades no desenvolvimento/proposição de processos e/ou catalisadores tolerantes e/ou que removam tais contaminadores do conjunto membrana/eletrodos (*MEA*). Este tipo de lacuna de conhecimento retarda a entrada da tecnologia de PEMFCs no mercado consumidor de forma abrangente e competitiva.

O gás amônia pode estar presente tanto no ânodo como no cátodo de uma PEMFC. No ânodo a amônia provêm como subproduto na geração de hidrogênio através da reforma alcoóis, combustíveis fósseis etc. [3] Estes processos geram hidrogênio, na

presença de um catalisador e de ar, ou seja, abundância de nitrogênio, sendo que esta combinação de catalisador, hidrogênio e nitrogênio, somada às elevadas temperaturas do processo, levam a formação de amônia em concentrações que podem atingir 200ppm ou mais. Ressaltando que amônia junto com sulfeto de hidrogênio e monóxido de carbono, formam os três principais subprodutos do citado processo de reforma. [3] No lado do cátodo a presença e quantidade da amônia irão depender do local e/ou do ar que alimentará a PEMFC, como exemplo tem-se as fazendas agrícolas, um local em potencial para encontrar-se amônia.

O gás sulfeto de hidrogênio resulta como subproduto da geração de hidrogênio pela reforma de combustíveis fósseis [3], os quais naturalmente possuem em sua composição enxofre. Este contaminador causa danos severos e irreversíveis ao conjunto membrana/eletrodos (MEA - do inglês "Membrane Electrode Assembly") de PEMFCs. Uribe e Zawodzinski [11] encontraram que apenas um ppm de H_2S no gás combustível acarreta severas perdas de desempenho da célula durante apenas 20 h de contaminação, com o potencial da célula fixo em 0,7 V. A recuperação do desempenho da célula foi obtida apenas submetendo-se o ânodo a varredura de potenciais (Voltametrias Cíclicas), salientando que tal recuperação de desempenho foi alcançada apenas quando os potenciais varridos foram iguais ou superiores a 1,4 V, demonstrando a forte interação da espécie sulfurada com o catalisador de platina. Apesar de ter sido mostrado que a varredura de potenciais é um bom método para remoção de enxofre da superfície do catalisador, nunca foi demonstrado qual o produto deste processo eletroquímico de recuperação de desempenho, ex.: SO_2 , SO_3 , SO_4^- etc.

Chin e Howard [12] encontraram, para uma célula a combustível de ácido fosfórico, que a extensão do envenenamento por H_2S diminui com o aumento da temperatura e aumenta com o aumento do potencial do eletrodo. Heinzl e colaboradores [13] observaram que a perda de desempenho da célula a combustível do tipo PEM, aumenta com o aumento da concentração de H_2S , de 0,5 a 50 ppm.

Em estudos em solução aquosa, Contractor e Lal [14] demonstraram que há duas formas de enxofre adsorvidas sobre Platina, provenientes da interação do eletrodo com H_2S , uma mais e outra menos fortemente ligada, distinguidas pelo número de sítios de platina ocupados, dois e um respectivamente. Mathieu e Primet [15] investigaram a adsorção de H_2S sobre Pt/Al_2O_3 , tendo sido observado hidrogênio na fase gasosa, sugerindo que H_2S se adsorve a platina de forma dissociativa, ou seja, com liberação de

H_2 . Apesar desta comprovação com catalisadores de Platina suportados em alumina para catálise heterogênea, nunca se estudou como ocorre a interação de H_2S com o catalisador de Platina em PEMFCs, se quimicamente (adsorção dissociativa) ou eletroquimicamente (adsorção de S gerado pela oxidação de H_2S).

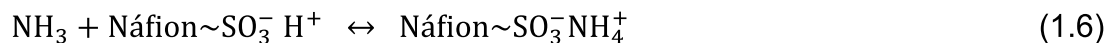
Em um estudo de simulação, Shi e colaboradores [16] procuraram modelar dados experimentais de células a combustível do tipo PEM alimentadas com hidrogênio contaminado com H_2S , entre 0 e 14,2 ppm, tendo sido necessárias algumas aproximações, devido ao fato de este tipo de contaminação ser pouco estudado na literatura. Este fato ilustra a necessidade de se estudar melhor os efeitos que tal contaminador acarreta aos componentes do MEA, além da necessidade de se demonstrar quais os processos químicos/eletroquímicos que ocorrem durante a contaminação (interação H_2S/Pt).

Para o caso da amônia, assim como para o caso do H_2S , poucos trabalhos têm sido endereçados ao entendimento do processo pelo qual tal contaminador afeta o desempenho de PEMFCs, ou especificamente os componentes do MEA. [17-20] Szymanski et al. [17] estudaram os efeitos da amônia sob o desempenho de uma célula a combustível de ácido fosfórico e concluíram que o contaminador afeta a condutividade do eletrólito e principalmente a taxa da reação de redução de oxigênio. Os pesquisadores também detectaram/observaram íons amônio no cátodo da célula, lembrando que amônia foi introduzida na célula através do fluxo de gás combustível. Contudo tal observação não foi associada ao processo físico-químico responsável por tal verificação, que na verdade é a difusão de cátions. Kienitz et al [21] estudaram o perfil da concentração de cátions ao longo de membranas de NáfionTM previamente contaminadas por diferentes relações H^+/B^{x+} , onde B^{x+} é o cátion contaminador. Tal estudo foi realizado em PEMFCs sob diferentes densidades de corrente, tendo sido verificado que o cátion contaminador concentra-se no lado catódico do conjunto membrana/eletrodos. Também verificou-se que a concentração do cátion contaminador aumenta no lado catódico do conjunto membrana/eletrodos juntamente com o aumento na densidade de corrente da célula. Fica claro destes trabalhos que amônia, mesmo sendo introduzida na célula pelo fluxo de gás anódico, cruzará o conjunto membrana/eletrodos atingindo o lado catódico do MEA.

Além do fato de amônia poder estar presente no ar, os resultados encontrados nos trabalhos citados, em especial por Szymanski et al. [17] e por Kienitz et al [21], motivaram o estudo dos efeitos da amônia como contaminador catódico sobre o desempenho de PEMFCs.

O contaminador amônia pode afetar os componentes do conjunto

membrana/eletrodos (*MEA*) de uma PEMFC, alimentada por hidrogênio-ar, de algumas formas; ao entrar em contato com o gás de alimentação da célula parte da amônia pode reagir com água e formar o cátion amônio (equação 1.5) e outra parte pode formar o mesmo produto, mas ao reagir com prótons do polímero condutor, Náfion™ (equação 1.6). Ambos os processos causam o intercâmbio dos prótons ligados aos grupos sulfônicos por íons amônio, levando a redução da condutividade do eletrólito e aumento do *pH* do polímero condutor de prótons, Nafion™. Outro possível impacto seria a oxidação da amônia sobre catalisador, no caso do estado da arte de PEMFCs nanopartículas de Platina ancoradas em carbono de elevada área superficial (equação 1.7) que por sua vez levaria a redução da área ativa do catalisador, visto que a oxidação da amônia sobre Pt em meio ácido é lenta. [22]



No caso das PEMFCs espera-se que tal sistema trabalhe por milhares de horas durante sua vida útil. Isto significa que um grupo sulfônico em uma membrana típica de PEMFCs, ácido perfluorosulfônico, irá se associar a vários milhares de prótons durante sua vida útil. Feita esta introdução podemos explicar melhor que a contaminação por cátions do sistema de PEMFCs ocorre quando outro cátion se associa a um grupo sulfônico removendo prótons do mesmo. Isto ocorre, pois o grupo sulfônico do Nafion™ tem uma maior afinidade química pela maioria dos outros cátions do que por prótons. [23] Este contaminador/cátion (diferente de próton) bloqueia o grupo sulfônico, ao qual está ligado, para associação com outro próton, interrompendo desta forma o transporte iônico que o eletrólito polimérico transporta. Tal efeito leva a elevação da resistência do eletrólito e redução de sua condutividade protônica, reduzindo desta forma, a eficiência global do sistema. A elevação da resistência do eletrólito acarreta perdas pela diminuição na

diferença de potencial da célula (primeira lei de Ohm, $U = R.i$). Já a redução na condutividade protônica do eletrólito pode causar o surgimento de uma corrente limite ou limitada pela difusão de prótons ao longo da membrana. [24] Uma vez contaminados os grupos sulfônicos, a maioria dos cátions não apresentam uma reação que no ambiente da célula seja favorável para sua remoção, ou seja, uma vez contaminado o eletrólito, a remoção do contaminador é bastante difícil. [25]

Com relação à redução na atividade dos prótons no eletrólito polimérico, tem-se que além das alterações na membrana também há alterações na camada catalítica, uma vez que utiliza-se NafionTM no preparo destas. A alteração da atividade dos prótons na camada catalítica catódica é ainda mais pronunciada, pois como verificado por Kienitz e colaboradores [21] cátions contaminadores se concentram no lado do cátodo de PEMFCs em modo de operação, fenômeno que alteraria a atividade local dos prótons. A Partir de uma visão simples do digrama de Pourbaix (Figura 02) já se pode inferir que alterando a atividade dos prótons também se altera o potencial de equilíbrio da reação de redução de oxigênio para valores menos positivos.

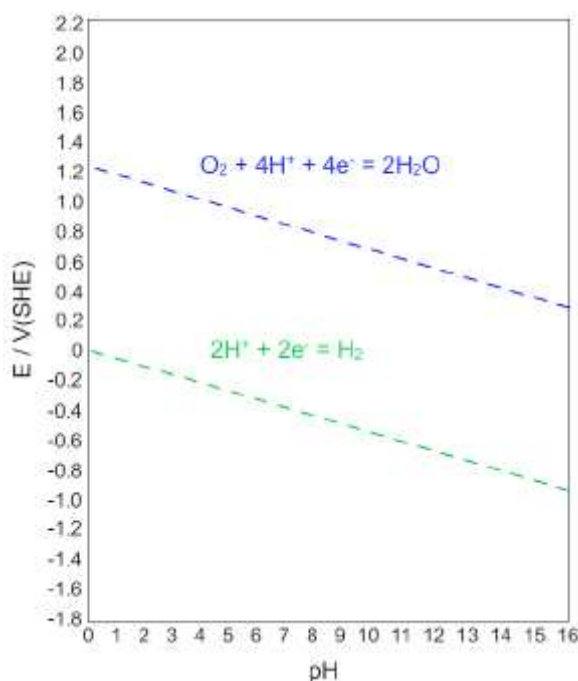


Figura 02 - Diagrama de Pourbaix.

O diagrama de Pourbaix apresentado na Figura 02 surge do tratamento das

reações de oxidação/desprendimento de hidrogênio e de redução/desprendimento de oxigênio, pela equação de Nernst. Partindo das reações em questão (equações 1.8 e 1.9):



Têm-se as referentes equações de Nernst, as quais descrevem os potenciais de equilíbrio das reações em função das atividades e fugacidades dos reagentes e produtos, e da temperatura na qual tais reações ocorrem. Assim,

$$E = E^0 - \frac{RT}{4F} \ln \frac{(\text{H}_2\text{O})^2}{(f_{\text{O}_2}/p^0)(a_{\text{H}^+})^4} \quad (1.10)$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{(f_{\text{H}_2}/p^0)}{(a_{\text{H}^+})^2} \quad (1.11)$$

Onde a pressão no estado padrão é, $P^0 \equiv 1 \text{ bar}$

Em soluções aquosas diluídas, por estar presente em abundância apresenta atividade unitária.

Tem-se estudado na literatura quais os principais efeitos da amônia sobre o *MEA* de PEMFCs, como já mencionado, contudo o principal mecanismo causador de perdas de desempenho ainda não foi diagnosticado. De trabalhos já publicados na literatura, [26] sabe-se que a resistência da membrana representa apenas uma pequena fração do total de perdas em desempenho verificadas em PEMFCs durante contaminação por amônia. Na descrição dos possíveis efeitos do contaminador amônia sobre o *MEA* de PEMFCs

mencionou-se a redução da atividade dos prótons, a qual acarretaria alterações no potencial misto de equilíbrio da reação de redução de oxigênio, este efeito ainda não foi estudado na literatura e pode representar a porcentagem que falta na explicação dos efeitos de tal contaminador sobre o desempenho de PEMFCs.

Assim os objetivos deste trabalho foram à determinação dos processos de interação do contaminador sulfeto de hidrogênio com o catalisador de platina, além da verificação da eficiência do método de varredura de potenciais como ferramenta de recuperação do desempenho de PEMFCs depois de contaminada. Também se objetivou a pesquisa de técnicas mitigadoras dos efeitos do contaminador sulfeto de hidrogênio sobre o desempenho da célula. Outro objetivo deste trabalho foi o entendimento dos efeitos contaminador amônia sobre o desempenho das PEMFCs, além da determinação do processo pelo qual tal molécula deixa a célula, após esta ter sido contaminada.

II - DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

II.i - Sulfeto de hidrogênio como contaminador

Para os estudos com o gás contaminador sulfeto de hidrogênio (H_2S) utilizou-se uma célula a combustível unitária do tipo PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) desenvolvida no laboratório de eletroquímica do Instituto de Química de São Carlos, com área de eletrodo de $4,6 \text{ cm}^2$. O conjunto membrana/eletrodos, (“membrane/electrode assembly”, MEA), foi confeccionado como descrito por Paganin et al., [27] ou seja, impregnação do catalisador com solução 5% Nafion™ ($0,4 \text{ mg}_{Pt} + 1,1 \text{ mg}_{Nafion\ 5\%}$) e posterior depósito desta mistura sobre a camada difusora (EDG). A camada catalítica foi composta de catalisador, Pt/C 20% em massa fornecido pela empresa E-TEK, a uma carga de $0,4 \text{ mg}_{Pt} \cdot \text{cm}^{-2}$. Separando os eletrodos e completando o circuito elétrico, teve-se uma membrana de Nafion™ N117. Para os experimentos de exposição a H_2S utilizaram-se como gases reagentes, no cátodo oxigênio (99,99% em O_2) e no ânodo um gás rico em hidrogênio contendo H_2 (99,999% em H_2) 80% vol. e N_2 (99,99% em N_2)

20% vol/vol ou $N_2/40\text{ ppm de } H_2S$ (99,5% em N_2) fornecidos pela empresa AGA. Para se obter o gás de alimentação da célula, utilizaram-se fluxímetros mássicos, MKS da empresa Alborg. Os experimentos de voltametria cíclica e tempo de vida, foram realizados com um potenciostato 1285 A Solartron conectado a um computador pessoal dispondo do software CorrWare para Windows. Os experimentos de voltametria cíclica decorreram-se em uma célula a combustível unitária, onde o ânodo foi purgado com N_2 servindo como eletrodo de trabalho e o cátodo alimentado com hidrogênio servindo como eletrodo de referência e contra eletrodo.

Para os experimentos onde se utilizou um eletrodo de difusão de gás catalisado com 20% Pt/C , em contato com 0,5M H_2SO_4 , a 25°C, utilizou-se uma célula de um compartimento confeccionada em Teflon como ilustrado na Figura 03 e descrito por Vielstich e colaboradores [34]. Através do eletrólito borbulhou-se nitrogênio ultra-puro para remoção de oxigênio dissolvido e pelo eletrodo de difusão de gás injetou-se nitrogênio ultra-puro para as voltametrias cíclicas, hidrogênio ultra-puro para os experimentos de oxidação de hidrogênio e uma mistura de nitrogênio mais 100ppm de H_2S para a contaminação do catalisador de Platina. A carga de catalisador utilizada foi $0,4\text{ mg}_{Pt}\cdot\text{cm}^{-2}$. Para os experimentos eletroquímicos utilizou-se um potenciostato 1285 A Solartron conectado a um computador pessoal dispondo do software CorrWare para Windows.

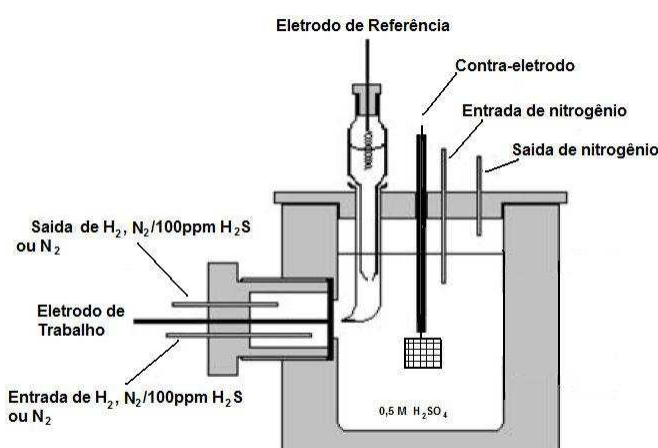


Figura 03 - Célula eletroquímica para experimentos com eletrodo de difusão de gás em contato com solução aquosa de ácido sulfúrico.

Nos experimentos onde se analisaram os produtos das reações, tanto na PEMFC quando na célula de três eletrodos, Figura 03, utilizou-se a técnica de análise em tempo real com um Espectrômetro de Massa Eletroquímico, ou do inglês Online Electrochemical Mass Spectroscopy (*EMS*). O espectrômetro foi um GSD 301 Omnistar da empresa Pfeiffer Vacuum. O sistema de análise de gás é formado por um quadrupolo (QMS 200, Prisma), tendo um tubo de Faraday e um multiplicador de elétrons como detector de íons. Deve-se salientar que o capilar por onde o gás entrava no EMS foi mantido a 105°C para evitar a condensação de água.

II.ii - Estudos da reação de redução de oxigênio em solução aquosa de ácido perclórico

Uma célula de vidro para eletrodo rotatório com jaqueta para banho térmico, fornecida pela empresa Pine Instrumens, foi utilizada para os experimentos em solução aquosa de ácido perclórico. As soluções diluídas de ácido perclórico ($HClO_4$) foram preparadas a partir de uma solução 70% ácido perclórico 99.999% de pureza em traços de metais, fornecida pela empresa Sigma-Aldrich, e de água deionizada, apresentando resistividade de 18,2 $M\Omega.cm$. Para tais experimentos utilizou-se um eletrodo de disco anel rotatório, fornecido pela empresa Pine Instrumens, série E6 de disco removível, diâmetro do disco 5mm (carbono vítreo), diâmetro do anel (Platina policristalina), 6,5mm interno e 7,5mm externo, com eficiência de coleção de 25%. Para aquisição de dados utilizou-se um potenciostado da empresa CH-Instrumens. Sobre o disco, do eletrodo de disco anel rotatório, utilizou-se como catalisador nanopartículas de Platina ancoradas em carbono black ($Pt - C$), 20% em massa de metal, catalisador fornecido pela empresa E-TEK.

Para a preparação do eletrodo de trabalho depositou-se sobre o substrato de carbono vítreo (disco) uma alíquota de 20 μ L de uma suspensão de água deionizada (18,2 $M\Omega.cm$) com $Pt - C$ 20% em massa, de concentração 1mg $Pt - C/mL$. Tal suspensão foi agitada em ultra-som por 2min. antes de cada deposição. Esperou-se que

a água secasse completamente durante a noite, sem choques mecânicos, para a obtenção de uma camada catalítica homogênea e fixada sobre o substrato de carbono vítreo. Não se utilizou solução de NafionTM como fixador mecânico do catalisador no substrato de carbono vítreo, [29] pois, como descrito anteriormente, íons amônio podem causar resistividades no eletrólito. Como contra-eletródo foi utilizada uma tela de Platina, separada do compartimento principal por, uma jaqueta de vidro, estando às soluções (compartimento principal e do contra-eletródo) conectadas por um conector de fibra de vidro. Como eletródo de referência foi utilizado um eletródo de Prata/Cloreto de Prata imerso em uma solução 3 M de Cloreto de Sódio, isolado do eletrólito de trabalho por duas jaquetas de vidro, estando todos os eletrólitos (do compartimento principal e das jaquetas em que o eletródo de referência foi imerso) conectados ionicamente através de membranas poliméricas transportadoras de íons. Todos os potenciais apresentados na sessão II.ii estão convertidos para se referirem ao Eletrodo Reversível de Hidrogênio (*ERH*).

Os experimentos para análise dos efeitos do cátion amônio sob a reação de redução de oxigênio foram realizados utilizando-se a técnica de voltametria de varredura linear. As velocidades de varredura utilizadas foram 5 e 1 $mV \cdot s^{-1}$. A utilização de baixas velocidades de varredura em estudos da reação de redução de oxigênio em solução aquosa gera menores interferências de correntes capacitivas, mas maiores interferências da adsorção de *OH* e traços de impurezas no eletrólito, [30] ou como neste estudo da influência de íons/moléculas adsorvidos a superfície do catalisador. Desta forma a utilização de baixas velocidades de varredura no estudo do efeito de íons sobre a reação de redução de oxigênio facilita a visualização das alterações no potencial da reação, além de representarem a situação encontrada em PEMFCs, onde a reação de redução de oxigênio comumente se encontra em estado estacionário/equilíbrio. O potencial do anel foi mantido constante em 1,2V *vs ERH*, durante todos os experimentos, uma vez que neste potencial a oxidação de peróxido de hidrogênio em Platina ocorre sob regime controlado por transporte de massa. Durante os experimentos, oxigênio puro foi borbulhado continuamente pelo eletrólito para manter a solução saturada do gás, sob as condições em estudo, temperatura e pressão. Para manter a temperatura em 30°C, um banho térmico foi utilizado. O cátion amônio foi introduzido na solução de 0,1M $HClO_4$, através do sal perclorato de amônio (NH_4ClO_4), fornecido pela empresa Sigma-Aldrich, 99,999% de pureza sem traços de metais. Para os experimentos comparativos com

diferente cátion, sódio, se utilizou o sal perclorato de sódio ($NaClO_4$), fornecido pela empresa Sigma-Aldrich, 99,999% de pureza sem traços de metais. Fixou-se a força iônica (“concentração”) da solução em todos os casos (NH_4ClO_4 e $NaClO_4$). O contra ânion perclorato foi escolhido, pois este apresenta fraca adsorção em Platina, desta forma possíveis efeitos da adsorção do contra ânion poderiam ser minimizadas.

As porcentagens de peróxido de hidrogênio geradas pela reação de redução de oxigênio foram calculadas da seguinte forma: [31] levando em consideração que as correntes medidas pelo eletrodo de trabalho é a soma das correntes de redução de oxigênio via quatro elétrons, ou indo à água, I_{H_2O} , e via dois elétrons, ou indo a peróxido de hidrogênio, $I_{H_2O_2}$, tem-se:

$$I_{disco} = I_{H_2O} + I_{H_2O_2} \quad \text{com,} \quad I_{H_2O_2} = \frac{I_{anel}}{N} \quad (2.1.1)$$

Onde N é o fator de eficiência de coleção, [32] equação 2.1.2, e I_{anel} e I_{disco} referem-se respectivamente, as correntes detectadas no anel e no disco do eletrodo de disco anel rotatório.

$$N = \frac{I_{anel}}{I_{disco}} \quad (2.1.2)$$

A fração de H_2O_2 formada na reação de redução de oxigênio, $X_{H_2O_2}$, é calculada através dos fluxos molares de elétrons m , considerando os dois caminhos da reação de redução de oxigênio, via $4e^-$ ou água, $m_{O_2(4e^-)}$, e via $2e^-$ ou peróxido de hidrogênio, $m_{O_2(2e^-)}$, tem-se;

$$m_{O_2(4e^-)} = \frac{I_{H_2O}}{4F} \quad \text{e} \quad m_{O_2(2e^-)} = \frac{I_{H_2O_2}}{2F} \quad (2.1.3)$$

Desta forma,

$$X_{H_2O_2} = \frac{m_{O_2(2e^-)}}{m_{O_2(2e^-)} + m_{O_2(4e^-)}} = \frac{2I_{H_2O_2}}{I_{H_2O_2} + I_{H_2O} + I_{H_2O_2}} = \frac{2I_{anel}/N}{I_{disco} + I_{anel}/N} \quad (2.1.14)$$

Ou em porcentagens,

$$X_{H_2O_2} (\%) = 100 \cdot \left(\frac{2I_{anel}/N}{I_{disco} + I_{anel}/N} \right) \quad (2.1.5)$$

II.iii - Propriedades de absorção de água em fase vapor e condutividade da membranas Nafion™ N117 em diferentes formas catiônicas (H^+/NH_4^+) e umidades relativas

Membranas de Nafion™ série N117 foram preparadas em diferentes formas catiônicas, ou diferentes proporções de prótons/amônio seguindo metodologia descrita na literatura. [33] Para preparar-se estas membranas sob diferentes frações catiônicas, cortaram-se pedaços da membrana em dimensões $1 \times 4\text{cm}$ imergiu-as em uma solução contendo prótons e íons amônio em um frasco hermeticamente vedado sob agitação constante, sendo que a solução conteve pré-determinadas [33] quantidades de NH_4^+ e H^+ , Figura 04. Para o preparo das soluções utilizou-se uma solução estoque 70% ácido perclórico 99.999% sem traços de metais, fornecida pela empresa Sigma-Aldrich, o sal perclorato de amônio (NH_4ClO_4), fornecido pela empresa Sigma-Aldrich, 99.999% de pureza sem traços de metais e água deionizada, apresentando resistividade de $18,2\text{ M}\Omega.\text{cm}$.

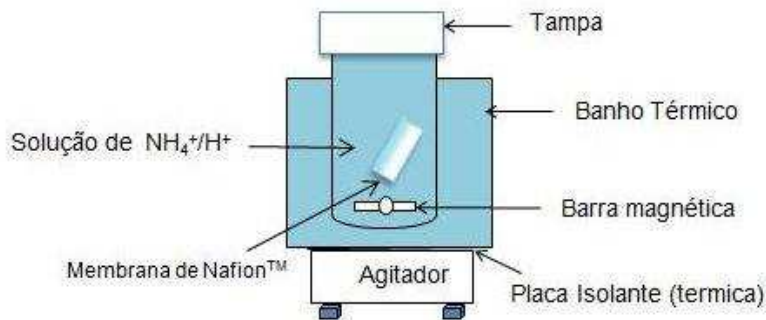


Figura 04 - Sistema experimental para preparação de membranas de Nafion™ N117 em diferentes formas catônicas. Temperatura, 25°C.

A membrana de Nafion™ e a solução na qual esta estava imersa constituem duas soluções inicialmente com potenciais químicos das espécies diferentes, ou seja, fora do equilíbrio termodinâmico. Ao se imergir o pedaço da membrana na forma protonada em uma solução contendo uma fração de íons amônio e prótons têm-se que após seis dias em equilíbrio térmico e de pressão, os potenciais químicos das duas soluções se igualam e tem-se a desejada fração de íons amônio ligadas aos grupos sulfônicos da membrana.

Considerando duas fases em contato, sendo a *Fase 01* a membrana de Nafion™ e a *Fase 02* a solução aquosa, para um sistema aberto tem-se;

$$dG \equiv -SdT + VdP + \sum_i \mu_i \cdot dn_i \quad (2.4.1)$$

Onde μ_i é o potencial químico da espécie i e dn_i a variação do número de mols da espécie i .

Para um sistema fechado (Temperatura e Pressão constantes) e apenas uma fase, a equação 2.4.1 se torna;

$$dG \equiv \sum_i \mu_i \cdot dn_i \quad (2.4.2)$$

Para α fases,

$$dG \equiv \sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} \cdot dn_i^{\alpha} \quad (2.4.3)$$

Ao se atingir o equilíbrio ($dG = 0$) entre as fases, em um processo reversível, tendo apenas trabalho PV , sob temperatura e pressão constantes, tem-se;

$$\sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} \cdot dn_i^{\alpha} \equiv 0 \quad (2.4.4)$$

Para o caso do equilíbrio entre as *Fases 01 e 02* tem-se;

$$\left(\mu_{NH_4^+}^1 \cdot dn_{NH_4^+}^1 \right) + \left(\mu_{H^+}^1 \cdot dn_{H^+}^1 \right) + \left(\mu_{NH_4^+}^2 \cdot dn_{NH_4^+}^2 \right) + \left(\mu_{H^+}^2 \cdot dn_{H^+}^2 \right) = 0 \quad (2.4.5)$$

O que está ocorrendo entre os sistemas é a migração de íons amônio da *Fase 01* para a *Fase 02* e a migração de prótons da *Fase 02* para a *Fase 01*;

$$\begin{aligned} dn_{NH_4^+}^1 &= -dn_{NH_4^+}^2; \quad dn_{H^+}^1 = +dn_{H^+}^2; \quad dn_{NH_4^+}^2 = +dn_{NH_4^+}^1; \\ dn_{H^+}^2 &= -dn_{H^+}^1 \end{aligned} \quad (2.4.6)$$

Assim a equação 2.4.5 se torna na equação 2.4.7;

$$\left(-\mu_{NH_4^+}^1 \cdot dn_{NH_4^+}\right) + \left(\mu_{H^+}^1 \cdot dn_{H^+}\right) + \left(\mu_{NH_4^+}^2 \cdot dn_{NH_4^+}\right) + \left(-\mu_{H^+}^2 \cdot dn_{H^+}\right) = 0 \quad (2.4.7)$$

$$\left(\mu_{NH_4^+}^2 - \mu_{NH_4^+}^1\right) dn_{NH_4^+} + \left(\mu_{H^+}^1 - \mu_{H^+}^2\right) dn_{H^+} = 0 \quad (2.4.8)$$

Sendo $dn_{NH_4^+} \neq 0$ e $dn_{H^+} \neq 0$, tem-se;

$$\left(\mu_{NH_4^+}^2 - \mu_{NH_4^+}^1\right) = 0 \quad \text{e} \quad \left(\mu_{H^+}^1 - \mu_{H^+}^2\right) = 0 \quad (2.4.9)$$

Ou seja, no equilíbrio,

$$\mu_{NH_4^+}^2 = \mu_{NH_4^+}^1 \quad \text{e} \quad \mu_{H^+}^1 = \mu_{H^+}^2 \quad (2.4.10)$$

Como mencionado anteriormente, já se determinou [33] para o caso de íons amônio, as concentrações de íons NH_4^+ em solução ($\mu_{NH_4^+}^2$) necessárias para se obter determinadas frações de íons NH_4^+ , ($y_{NH_4^+}$) na membrana de NafionTM.

Uma vez obtidas as membranas de NafionTM nas diferentes formas catiônicas, analisaram-se suas propriedades de absorção de água, (λ) quando em contato com diferentes umidades relativas (UR) e a condutividade iônica do eletrólito em cada condição.

Utilizaram-se umidades relativas, pois vapor de água próximo da pressão atmosférica (1atm) se aproxima em comportamento a um gás ideal e desta forma a umidade relativa nestas condições é a medida da atividade da água (a_{H_2O}).

Tem-se que a atividade do vapor de água é a razão entre a pressão parcial da água, p_{H_2O} e a pressão de vapor da água, p_{vapor} que existiria se tivessem vapor de água em equilíbrio com água líquida na temperatura do experimento, ou seja, a umidade

relativa do ambiente;

$$a_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}}{P_{vapor}} \quad (2.4.11)$$

Sendo que a pressão de vapor da água P_{vapor} em função da temperatura pode ser calculada, em atmosferas, pela equação de Aintoine;

$$P_{vapor} = 10^{\left(5,1905 - \frac{1.730,63}{233,426+T}\right)} \quad (2.4.12)$$

Para se obter a quantidade de água absorvida pelo pedaço de NafionTM N117, ou os valores de λ em função da temperatura e atividade da água, utilizou-se um Analisador de Absorção de Vapor Simétrico (SGA-100, VTI Scientific Instruments, Florida, USA). O gráfico experimental obtido por tal medida, diretamente obtido do equipamento, é ilustrado na Figura 05.

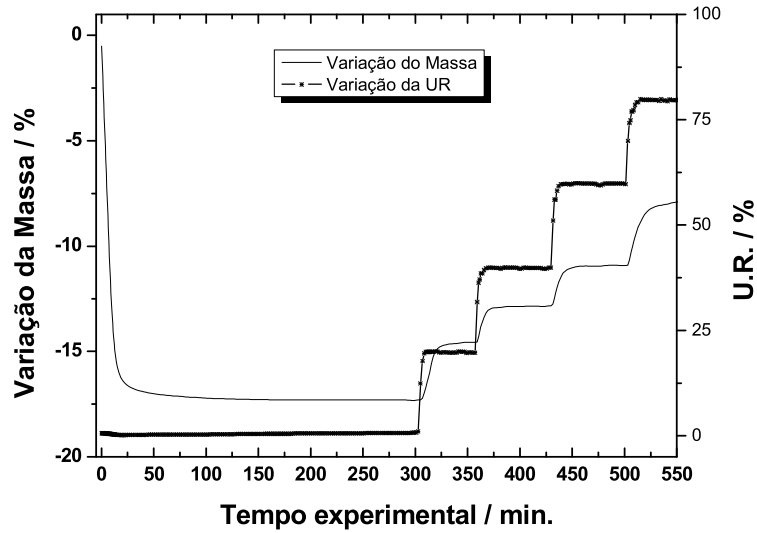


Figura 05 - Variação da massa da membrana de Nafion™ N117, na forma protonada, a 40°C em função da umidade relativa, medida com a ajuda de um Analisador de Absorção de Vapor Simétrico.

Para o cálculo de λ utiliza-se a seguinte equação;

$$\lambda = \frac{(M_{UR} - M_{seca})}{MM_{H_2O} \cdot P_{seca}} \cdot PE \quad (2.4.13)$$

Mas,

$$\frac{(M_{UR} - M_{seca})}{P_{seca}} = VM_{membrana} \quad (2.4.14)$$

Assim tem-se;

$$\lambda = \frac{VM_{membrana}}{MM_{H_2O}} \cdot PE \quad (2.4.15)$$

onde, λ é o número de moléculas de água absorvidas pela membrana de NafionTM por mols de grupos sulfônicos, sob a Umidade Relativa e temperatura em estudo, M_{UR} é o peso da membrana na temperatura e Umidade Relativa em estudo, M_{seca} é o peso da membrana sob Umidade relativa zero, PE o peso equivalente da membrana de NafionTM em estudo (para o caso estudado, $N117 PE = 1100 \text{ gr/mol}_{SO_3^-}$), $VM_{membrana}$ é a variação do peso da membrana quando sob determinada UR e temperatura e 18 é o peso molecular da água.

Para a determinação da condutividade do eletrólito/membrana sob as diferentes frações de H^+/NH_4^+ , ($y_{NH_4^+}$) foi utilizada a técnica de Espectroscopia de Impedancia de Corrente Alternada, realizada com a ajuda do potenciostato Solartron 1260 acoplado a um analisador de resposta em freqüência fornecido pela mesma empresa. As impedâncias foram realizadas em $DC = 0,0V$, $rms = 10mV$, $F = 10^7 \text{ Hz a } 10 \text{ Hz}$ e dez pontos por década.

A condutividade k de uma solução eletrolítica ($S.m^{-1}$) depende da concentração de íons na fase, c_{\pm} , do número de carga dos íons, z_{\pm} , e de suas mobilidades elétricas $u_{\pm}(m^2/V.s)$;

$$k = z_+ \cdot F \cdot c_+ (u_+ + u_-) \quad (2.4.16)$$

Onde, F é constante de *Faraday*, sendo $z_+ = z_-$ e $c_+ = c_-$.

Condutividade iônica é a condutividade de uma espécie iônica em particular, em uma fase. Usualmente utiliza-se tal medida em eletrólitos sólidos, onde geralmente apenas um ou mais tipos de íons apresenta mobilidade ao campo elétrico. Tal movimentação ocorre neste caso, devido à (i) presença de íons ou grupo de íons fracamente ligados a vizinhança; (ii) existência de uma rede de posições disponíveis para que o íon pule de uma posição a outra, como no transporte de corrente. No caso de membranas de NafionTM apenas o cátion ligado ao grupo sulfônico é móvel, desta forma o que se mede em membranas de NafionTM é a condutividade iônica do cátion, ex. próton, amônio, sódio etc.

A condutividade iônica, ϵ ($S.cm^{-1}$) de membranas de Nafion™ pode ser medida utilizando-se quatro, [34] ou dois [35-37] pontos de contato, feitos por eletrodos de Platina policristalina. O primeiro caso é feito na espessura da membrana enquanto que o segundo no comprimento, Figura 06, quando uma maior distância entre os eletrodos pode ser obtida. Se aumentarmos o comprimento de um material, também aumentamos sua resistência elétrica (no caso do Nafion™, resistência ao transporte de íons), uma vez que a última é diretamente proporcional a primeira. Tal metodologia faz com que um semicírculo seja visualizado no gráfico de Nyquist visto o elevado valor da resistência medida, lembrando que a dupla camada na interface eletrodo/membrana sempre existe. Para o caso de medidas na espessura da membrana valores pequenos de resistência são obtidos, gerando imprecisões na determinação da condutividade iônica do meio. Assim a resistência da parte real refere-se à resistência de mobilidade do cátion, ou a dificuldade que tal íon encontra ao se movimentar no meio em que se encontra.

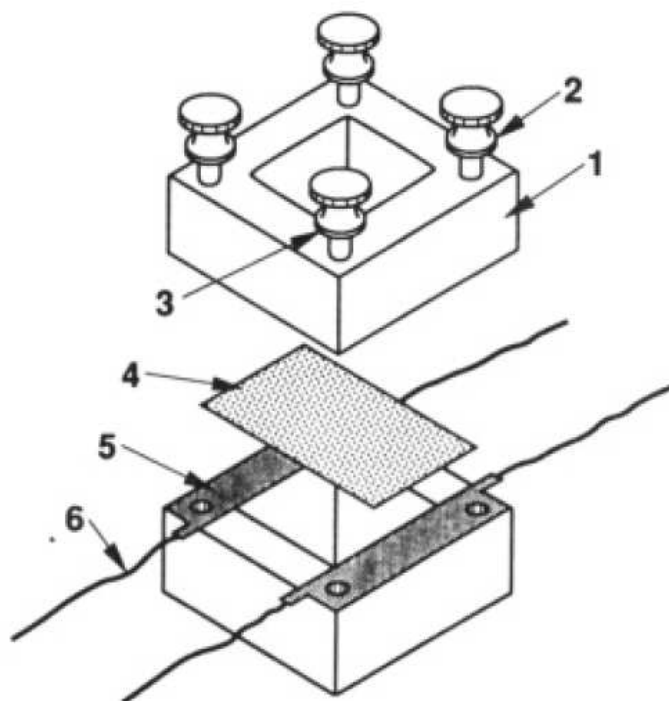


Figura 06 - Desenho esquemático da célula utilizada para as medidas de condutividade iônica das membranas de Nafion™ nas diferentes formas catiônicas. (1) estrutura de Teflon™; (2) Parafusos; (3) Área para de contato da membrana com a U.R. e temperatura desejada; (4) Peça de membrana; (5) Folhas de Platina; (6) Fio de Platina.

A condutividade iônica, ε ($S.cm^{-1}$) da membrana de NafionTM é obtida pela seguinte equação;

$$\varepsilon = \frac{D}{R.E.L} \quad (2.4.17)$$

Onde D é a distancia entre os eletrodos de platina, E é a espessura da membrana, medida com a ajuda de um micrometro, L é a largura da membrana e R é a resistência referente ao diâmetro do semi-circulo obtido no plano complexo de impedância (gráfico de Nyquist).

II.iv - Amônia como Contaminador da PEMFC

Para os testes com amônia em PEMFCs, utilizou-se um célula de 5 cm^2 de área do eletrodo, membranas de NafionTM de diferentes espessuras, $N117$ e $N212$ ($\sim 0,160\text{mm}$ e $\sim 0,050\text{mm}$ respectivamente). Os conjuntos membrana/eletrodos foram preparados segundo método desenvolvido pelo grupo MPA-11 do Los Alamos National Laboratory [38, 39]. Sendo o método baseado na deposição (decalque) da camada catalítica sobre a membrana de NafionTM (na forma catiônica de Sódio) através de prensagem a quente, 210°C , Figura 07. Seguindo de tratamento químico em ácido sulfúrico $0,5M$ á 90°C por uma hora, para re-protonar o polímero condutor (trazê-lo novamente a forma catiônica de próton).

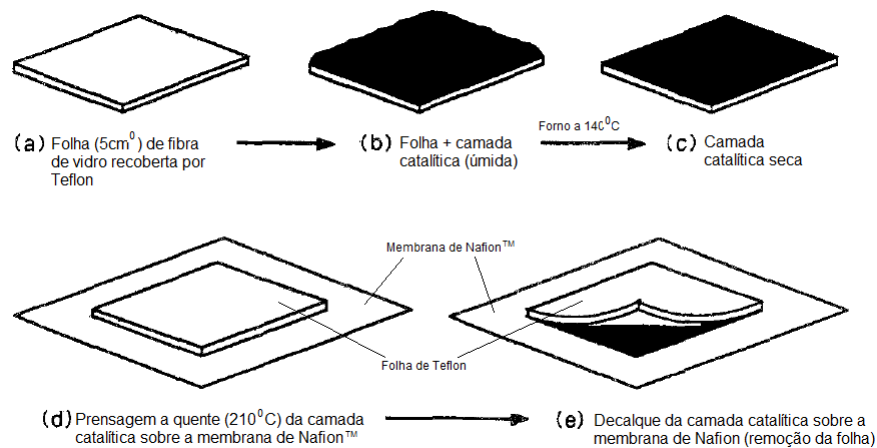


Figura 07 - Método de decalque para preparação de MEAs. [38, 39]

A camada catalítica foi composta de nanopartículas de Platina ancoradas em carbono black de elevada área superficial, 20% em massa de metal. A camada catalítica foi preparada pela mistura do pó do catalisador (m_{Pt}), solução de Nafion 5% em peso ($0,2857 m_{Pt}$) e glicerina (mesma massa de Nafion™ 5%), esta mistura foi deixada sob agitação por doze horas com agitador magnético em temperatura ambiente. Após este tempo de agitação depositou-se uma quantidade da mistura sobre uma folha de fibra de vidro recoberta por Teflon sob uma desejada carga de $Pt - C$ ($0,2 mg_{Pt} \cdot cm_{eletrodo}^{-2}$), na seqüência colocou-se a folha de Teflon mais camada catalítica para secar em um forno a 140°C por pelo menos duas horas, Figura 07. O catalisador foi fornecido pela empresa E-TEK. Como camada difusora foram utilizados tecidos de carbono recobertos em ambos os lados por carbono/Teflon, fornecidos pela empresa E-TEK, PEMEAS.

Os gases utilizados para alimentação da célula foram hidrogênio e ar sob um fluxo constante de $224 mL min^{-1}$ e $770 mL min^{-1}$ respectivamente. Utilizou-se backpressures de $30 psi$ ($\sim 2 atms$) tanto no ânodo como no cátodo da célula. A temperatura da célula e dos gases de umidificação foi 80°C, gerando 100% de Umidade Relativa (UR). Para aquisição de dados e operação da PEMFC foi utilizado uma estação de testes fornecida pela empresa Fuel Cell Technologies acoplada a um computador de mesa. O gás contaminador amônia foi introduzido na célula a seco e em concentrações variáveis, um e quarenta e oito ppms. Tal mistura foi realizada através da injeção de um fluxo de 10% do total ($77 mL min^{-1}$) de uma mistura de $10 ppm NH_3$ ou $480 ppm NH_3$ em ar, assim o gás de alimentação foi ar sob fluxo de $770 mL min^{-1}$ puro ou contaminado por $1 ppm NH_3$ ou $48 ppm NH_3$ ($693 mL min_{ar}^{-1} puro + 77 mL min_{ar}^{-1} / 10 ppm NH_3$ ou $480 ppm NH_3$), respectivamente.

As imagens de difração de nêutrons foram geradas com uma célula especialmente desenhada para esta finalidade, Figura 08, tendo área ativa do eletrodo de $2,25 \text{ cm}^2$, o MEA foi preparado pelo método de decalque, como previamente descrito, Figura 07. O fluxo dos gases foram de $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}_{\text{H}_2}$ e $550 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}_{\text{O}_2}$, nestes experimentos não se utilizou backpressures. A análise da contaminação da célula decorreu utilizando-se a técnica de tempo de vida da célula, mesma metodologia descrita para o caso do hardware de área ativa de eletrodo de 5 cm^2 , descrita previamente para o caso da contaminação do fluxo de ar por 1 ou 48ppm de NH_3 . Para este experimento aqui descrito o fluxo de gás contaminado (ar/48ppm NH_3) foi mantido por 27 min. ao invés dos 60min. utilizados anteriormente, devido a menor área ativa do eletrodo ($2,25 \text{ cm}^2$) comparada ao caso descrito anteriormente (5 cm^2), ou seja, manteve-se a mesma quantidade de amônia passada pelo eletrodo por área do mesmo.

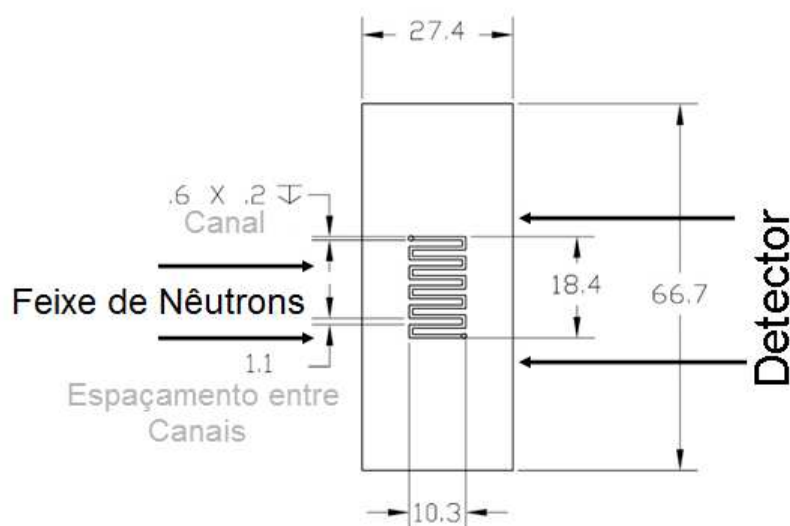


Figura 08 - Desenho esquemático do hardware da PEMFC utilizado na geração de imagens de nêutron do MEA/EDG. Dimensões em milímetros.

As imagens de difração de nêutrons de alta resolução foram realizadas no “The National Institute of Standards and Technology” (NIST)/Washington – USA, utilizou-se um detector MCP com $14,7 \mu\text{m}$ de distância entre pixels e resolução de $25 \mu\text{m}$ operado em -5675 V para aquisição de imagens. O tempo de exposição para aquisição de cada

imagem foi de 5 *min.* e 9 imagens foram gravadas para cada espectro. O experimento transcorre como ilustrado na Figura 09, que também apresenta a equação utilizada para a obtenção da atenuação do feixe/intensidade de nêutrons. Um exemplo de imagem gerada da PEMFC pela radiografia de nêutrons de alta resolução é ilustrado na Figura 10.

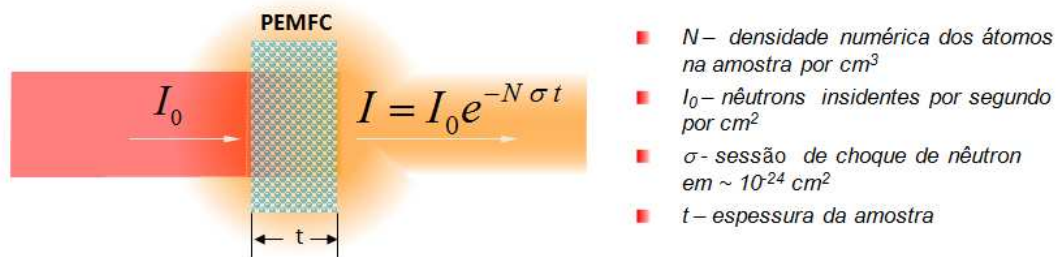


Figura 09 - Desenho esquemático do sistema e equações para aquisição das imagens de nêutron de PEMFCs.

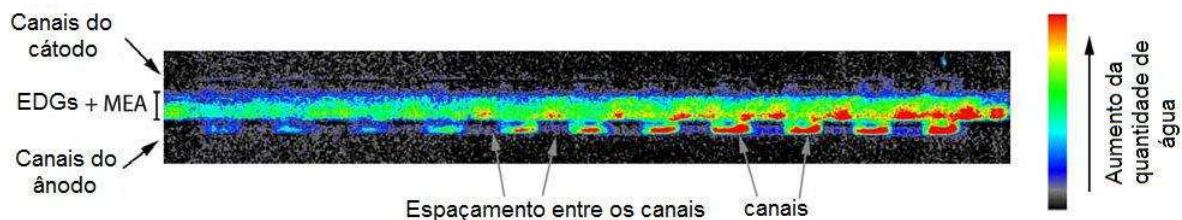


Figura 10 - Exemplo da quantidade de água calculada da radiografia de nêutrons de alta resolução.

A quantidade de água é calculada da seguinte forma; as imagens são obtidas em pixels ou em $mm \times mm$, considerando apenas uma dimensão temos a escala milimétrica, sendo a imagem obtida no comprimento da célula, Figura 10, a quantidade de água medida em mm representa a concentração total de água ao longo do *MEA*, cuja largura foi de $12mm$ (área do eletrodo $2,25 cm^2$). Assim calculou-se a variação fracionária do volume de água ao longo do *MEA* (e PEMFC) pela seguinte equação,

$$\delta_{H_2O}(\%) = \frac{x}{12} \quad (2.4.1)$$

Onde x é o valor medido pelo equipamento.

Além da variação fracionária da quantidade de água ao longo do *MEA* a radiografia de nêutrons também pode ser utilizado para calcular a variação de lambda da membrana pela seguinte equação;

$$\lambda_{Rad\ Nêutrons} = \frac{\left[(\delta_{H_2O} + 0,06) \cdot \left(\frac{d_{H_2O}}{MM_{H_2O}} \right) \right]}{\left\{ [1 - (\delta_{H_2O} + 0,06)] \cdot \left(\frac{d_{Nafion}}{PE_{Nafion}} \right) \right\}} \quad (2.4.2)$$

Onde d_{H_2O} é a densidade da água, MM_{H_2O} é a massa molecular da água, d_{Nafion} é a densidade do NafionTM (igual a dois) e PE_{Nafion} é o peso equivalente do NafionTM (1100g/grupo sulfônico). Adiciona-se 6% a δ_{H_2O} , pois a imagem de referência (*MEA* seco) contem uma quantidade de água que não é possível de ser removida por secagem com gás a seco.

III - RESULTADOS e DISCUSSÃO

III i - Contaminação de PEMFCs por H_2S no gás combustível

Estudaram-se os efeitos do contaminador sulfeto de hidrogênio (H_2S) sobre o desempenho de células a combustível do tipo PEM ou PEMFCs. Para tal alimentou-se a célula com gás contaminado por oito ppms (do fluxo total) de H_2S . Em um dos experimentos, Figura 11, procedeu-se um experimento de tempo de vida da célula alimentada com hidrogênio puro e após algumas horas iniciou-se a alimentação da célula com gás hidrogênio contaminado por 8 ppms de H_2S . Tal experimento resume-se em fixar-

se a densidade de corrente da célula, através de uma fonte de corrente, e gravar o potencial da célula ao longo do tempo. Assim manteve-se a célula sob densidade de corrente de $0,65 \text{ A.cm}^{-2}$, e monitorou-se a variável potencial da célula versus tempo de experimento, Figura 11. Durante o tempo em que a célula foi alimentada com gás não contaminado o potencial da mesma manteve-se constante, contudo ao alimentar-se a célula com gás contaminado por $8 \text{ ppm de } H_2S$ o potencial da mesma caiu quase que exponencialmente, 224 mV em apenas $1,78 \text{ horas}$ de contaminação, Figura 11.

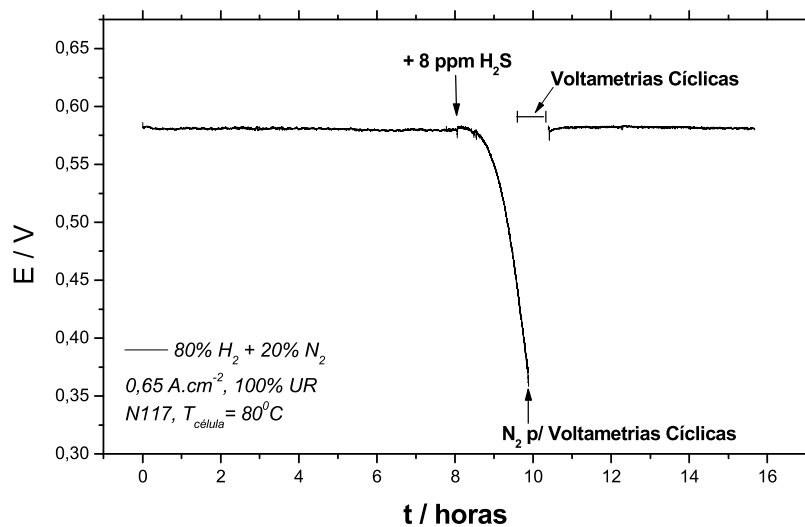


Figura 11 - Experimento de tempo de vida de uma PEMFC antes, durante e após (voltametrias cíclicas) contaminação por $1,78h$ de $8 \text{ ppm de } H_2S$ no gás combustível. Densidade de corrente da célula, $0,65 \text{ A.cm}^{-2}$ temperatura da célula, $80^\circ C$, Umidade Relativa (UR), 100% , catalisador, $20\% Pt/C$ E – TEK, membrana, N117.

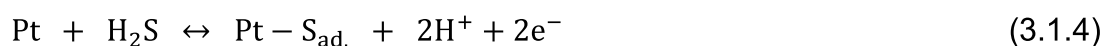
O severo e negativo efeito do contaminador H_2S sobre o desempenho de PEMFCs também foi relatado por Borup et al. [40], que em experimentos semelhantes aos descritos anteriormente, contudo sob potencial constante ao invés de densidade de corrente constante, os autores verificaram que com apenas $1 \text{ ppm de } H_2S$ no fluxo de gás combustível e com o potencial da célula em $0,5V$, o desempenho da mesma atingiu valores inviáveis em apenas $21 h$ de contaminação.

A perda de desempenho da célula transcorre pelo envenenamento do eletrocatalisador de platina por H_2S , o qual bloqueia os sítios ativos dos nanocristais de platina. Este bloqueio decorre pela formação de enxofre, gerado pela interação do H_2S com a superfície do metal, [41, 42] sendo que este enxofre adsorve-se a superfície do metal catalítico bloqueando-o para a reação de oxidação de hidrogênio. O eletrocatalisador de platina sendo recoberto por enxofre, é passivado levando a uma redução da área superficial disponível para a reação de oxidação de hidrogênio, o qual leva a um aumento no potencial do eletrodo, ou seja, um sobrepotencial por transporte de massa. Este aumento no potencial do ânodo da célula leva a redução na diferença de potencial ânodo/cátodo, Figura 11.

Mathieu e Primet [15] sugeriram algumas reações superficiais para a interação do contaminador H_2S com a Platina, as quais foram semelhantes às reações propostas por Mohtadi et al. [42];



Considerando o ambiente eletroquímico, durante o processo de contaminação, Figura 11, podemos considerar as seguintes reações ocorrendo paralelamente;



Considerando a presença de óxidos superficiais nos nanocristais de Platina, outras reações devem ser consideradas;



Uma vez adsorvido a superfície do metal, enxofre é removido apenas varrendo-se o potencial do eletrodo a potenciais iguais ou superiores a $1,4V$ vs *ERH*, [40]. Tal procedimento foi utilizado no experimento ilustrado na Figura 12, onde após o período de contaminação despolarizou-se a célula, e alterou-se o gás de alimentação do ânodo para nitrogênio ultra-puro e do cátodo para hidrogênio ultra-puro. Nesta configuração decorreu-se voltametrias cíclicas do eletrodo contaminado por H_2S (ânodo), sendo observado o bloqueio de 94% da área do eletrodo de Platina e dois picos característicos da oxidação de enxofre adsorvido sobre Platina, Figura 12. [14, 41]

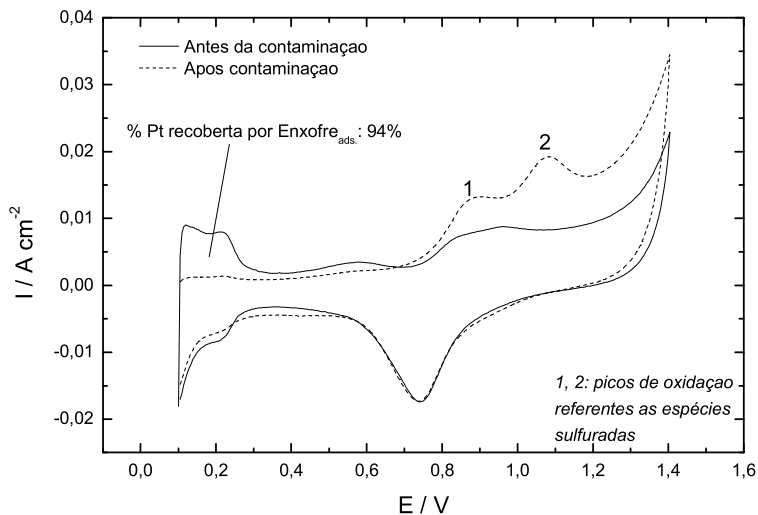
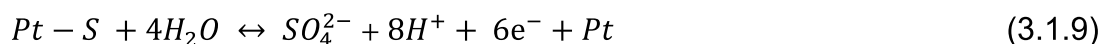
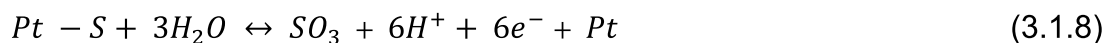
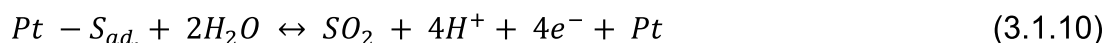


Figura 12 - Perfil voltamétrico do ânodo de uma PEMFC após contaminação por 1,78h de 8 ppm de H_2S no gás combustível, Figura 11. Catalisador, 20% Pt/C E – TEK, velocidade de varredura, $20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

A observação de dois picos de oxidação, referentes a duas espécies de enxofre adsorvidas a Platina, também foi relatada na literatura [14, 41], sendo que tais picos se referem a duas diferentes formas de enxofre adsorvido, [14] linear e ponte. Algumas possíveis reações da eletrooxidação do enxofre adsorvido à superfície do catalisador de Platina, picos 1 e 2 indicados na Figura 12, foram propostas por Loučka [43] para meio aquoso;



Contudo também pode-se propor a formação de SO_2 como um dos possíveis produtos da oxidação de S sobre Platina (fato confirmado experimentalmente neste trabalho);



A forte adsorção de enxofre a superfície da Platina é evidenciada pela área de Platina recoberta por enxofre, 94%, Figura 12, pelos elevados potenciais onde os picos de oxidação ocorrem ($> 0,8 V$ a 80^0C) e também pela necessidade de se submeter o eletrodo a vários ciclos voltamétricos (4 a 5 ciclos) até 1,4 V, para se recuperar a área de hidrogênio do catalisador de Platina nas voltametrias cíclicas.

Como comparação no processo de contaminação do eletrodo de Platina, outro experimento de tempo de vida foi realizado, alterando-se apenas a densidade de corrente da célula para $0,38 A.cm^{-2}$, Figura 13. Esta alteração em densidade de corrente extraída da célula, levou a uma alteração no potencial inicial da célula de $\sim 0,580V$ para $\sim 0,690V$ sendo que esta alteração em potencial levou a uma alteração no processo de contaminação. A queda em potencial da célula, ou o sobrepotencial do ânodo, neste caso foi de $194 mV$ em $2,78 h$ de contaminação, Figura 13, e a área de Platina recoberta por enxofre adsorvido foi de 78% neste caso, Figura 14.

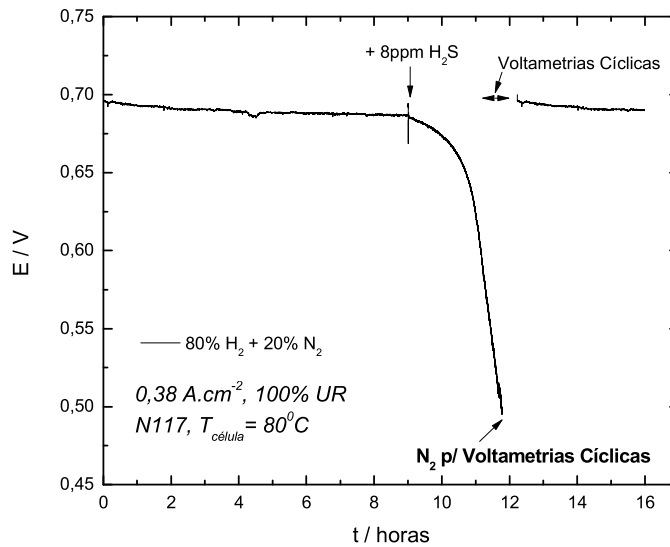


Figura 13 - Experimento de tempo de vida de uma PEMFC antes, durante e após (voltametrias cíclicas) contaminação por 2,78h de 8 ppm de H_2S no gás combustível. Densidade de corrente da célula, $0,38 A.cm^{-2}$ temperatura da célula, $80^{\circ}C$, Umidade Relativa (UR), 100%, catalisador, 20% Pt/C E – TEK, membrana, N117.

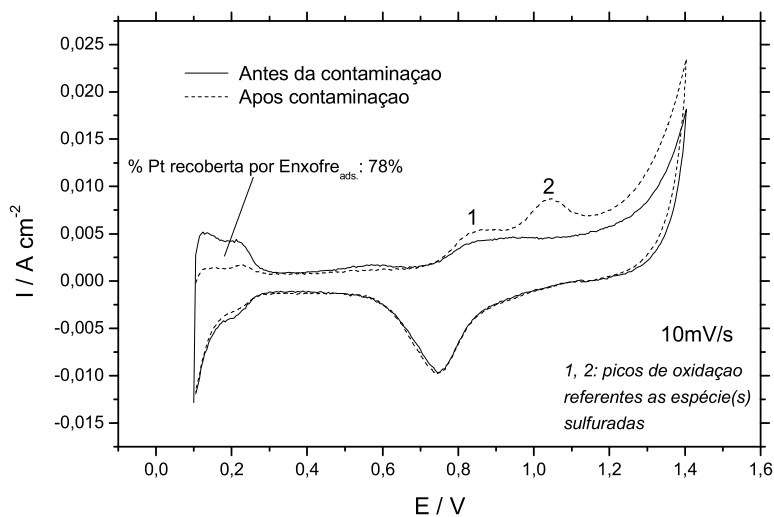


Figura 14 - Perfil voltamétrico do ânodo de uma PEMFC após contaminação por 2,78h de 8 ppm de H_2S no gás combustível, Figura 09. Catalisador, 20% Pt/C E – TEK, velocidade de varredura, $10 mV.s^{-1}$.

A partir das Figuras 11 a 14, foi elaborada a Tabela 3, onde os dados mostram que mesmo expondo a célula a um período de contaminação maior em um $E_{inicial}$ maior, a perda de potencial (ΔE) foi menor que no caso onde $E_{inicial}$ foi menor, ou seja, aumentando-se a densidade de corrente da célula aumenta-se a contaminação do eletrodo por enxofre adsorvido, fato confirmado pela fração da superfície de Platina bloqueada, 78% e 94% respectivamente.

Tabela 3 - Sumário dos dados das Figuras 11 a 14.

| Condição ($A.cm^{-2}$) | $t_{contaminação}$ (h) | $E_{inicial}$ (mV) | E_{final} (mV) | ΔE (mV) | Pt bloqueada (%) | Carga associada aos picos de oxidação de Enxofre ($Q_{01}+Q_{02}$) (Coulombs) |
|------------------------------------|---------------------------|-----------------------|---------------------|--------------------|--------------------------------------|--|
| 0,65 | 1,78 | 582 | 358 | - 224 | 94 | 7,575E-5 |
| 0,38 | 2,78 | 692 | 498 | - 194 | 78 | 6,523E-5 |

Sabendo que o cruzamento de H_2S do anodo para o cátodo é muito pequeno [44] em membranas de NafionTM N117, tal resultado é uma evidência indireta de que o sobrepotencial sentido pelo ânodo é alterado, uma vez que como verificado por Chin e Howard [12] em solução aquosa com eletrodos de Platina policristalina, a extensão do envenenamento por H_2S aumenta com o aumento do potencial do eletrodo. Assim para comprovação deste fenômeno em eletrodos de difusão de gás realizaram-se experimentos de oxidação de hidrogênio sobre Platina sem contaminação por H_2S e previamente contaminado por H_2S sob diferentes potenciais de adsorção, lembrando um experimento de stripping de CO , contudo variando-se o potencial de adsorção do contaminador. Este experimento foi transcrito em uma célula de Teflon, tendo como eletrodo de trabalho um eletrodo de difusão de gás catalisado com $Pt - C$, como descrito na seção II.i e na referência [28]. A Figura 15 mostra as voltametrias para oxidação de hidrogênio sobre Platina antes e após prévia adsorção de 100ppm de H_2S por 1200 segundos em dois diferentes potenciais, 16mV e 25mV versus ERH. Como se pode observar na Figura 15, após expor o eletrodo ao contaminador, sobrepotenciais para

reação de oxidação de hidrogênio são verificados e que estes sobrepotenciais aumentam com o aumento do potencial de adsorção de H_2S , refletindo um maior grau de bloqueio da superfície do metal. Pela análise do inserto da Figura 15, pode-se observar que quanto maior o potencial de adsorção de H_2S maiores são as limitações em corrente, decorrentes de transporte de massa, ou menores são as áreas superficiais do catalisador livres para oxidar hidrogênio.

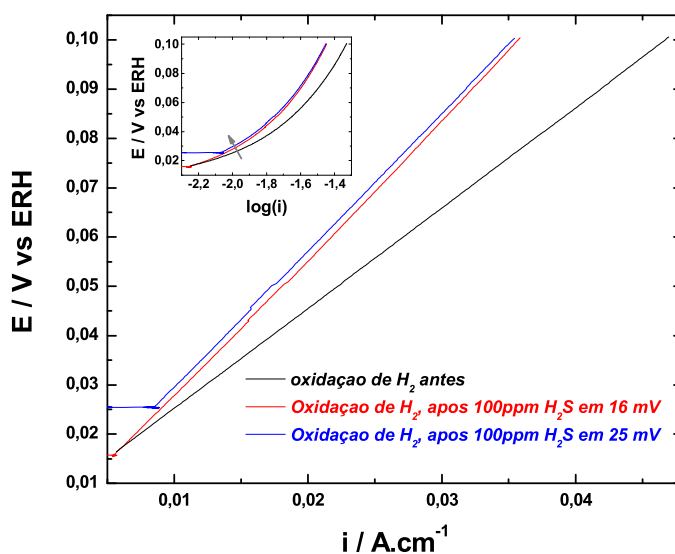


Figura 15 - Voltametrias para oxidação de hidrogênio, em eletrodos de difusão de gás com $0,4mg_{Pt}.cm^{-2}$ de 20% Pt/C, em contato com $0,5 M H_2SO_4$, antes, e após adsorção de $100ppm H_2S/N_2$ por $2000 s$ em $16mV$ e $25mV vs ERH$. Temperatura, $25^\circ C$, velocidade de varredura, $1 mV. s^{-1}$. Destaque: gráfico de Tafel.

Estes dados confirmam o efeito observado nos experimentos realizados em PEMFCs, onde aumentando-se a densidade de corrente da célula durante os experimentos de tempo de vida para contaminação por H_2S , aumentou-se a área de Platina recoberta por enxofre, ou seja, reduziu-se a área de Platina disponível para a reação de oxidação de hidrogênio. Também confirma-se para eletrodos de difusão de gás, que aumentando-se o potencial de adsorção de H_2S aumenta-se o grau de contaminação da superfície do

catalisador de Platina ancorada em carbono, fato verificado anteriormente apenas em solução aquosa e com eletrodo de Platina policristalina [12].

Com o objetivo de se detectar os produtos gasosos da adsorção de H_2S sobre o catalisador de Platina durante a contaminação do eletrodo por este gás, como descrito no experimento de tempo de vida da célula, Figura 11, acoplou-se a saída de gás da célula eletroquímica, Figura 03, [28] a um Espectrômetro de Massa Eletroquímico, em um experimento de análise em tempo real dos gases de saída da célula (produtos das reações). Tal técnica é conhecida como Espectroscopia de Massa Eletroquímica em Tempo Real ou do inglês Online Electrochemical Mass Spectroscopy (EMS). Neste experimento passou-se um fluxo de 40 mL min^{-1} de $N_2/100 \text{ ppm } H_2S$ pelo eletrodo de difusão de gás polarizado em 600 mV vs ERH durante vinte minutos, em um procedimento semelhante a adsorção de CO para experimentos de stripping de CO . Após o período de contaminação do eletrodo trocou-se o gás para nitrogênio ultra-puro e após quinze minutos passando N_2 varreu-se o potencial do eletrodo de trabalho a até 0 V vs ERH a 1 mV s^{-1} . Durante este experimento foram analisadas as massas 2 e 34 (H_2 e H_2S respectivamente), com o objetivo de se determinar a forma de interação do contaminador com o catalisador. Ao se injetar o gás contaminador no gás de alimentação da célula a intensidade da linha referente à massa 34 ou H_2S começa a crescer (Figura 16) como esperado, referindo-se a detecção de H_2S . Contudo a intensidade da linha referente à massa 2, ou H_2 , também começa a crescer, embora que uma fração deste H_2 gerado deve estar sendo oxidado sobre o eletrodo de Pt que está em $0,6 \text{ V vs ERH}$, outra parte atinge o capilar do EMS, sendo este dado um indício de adsorção dissociativa de H_2S sobre Platina (reações 3.1.1 e 3.1.3). Este fato foi verificado por Mathieu e Primet, [15] contudo para catalisadores de $Pt - Alumina$, e nunca se havia detectado tal processo em eletrodos de células a combustível. Também observa-se na Figura 16 a presença de dois picos de desorção de H_2S , o primeiro ocorreu ao se alterar o gás de alimentação da célula para nitrogênio puro (UHP). Ao se alterar a concentração de H_2S na fase gasosa altera-se o equilíbrio dinâmico de adsorção/desorção de H_2S sobre o metal, pela alteração do potencial químico do contaminador na fase gasosa. Tal alteração levou a desorção de parte do $H_2S/S_{adsorvido}$ sobre a superfície da Platina, evidenciado pelo pico positivo na massa 34. Contudo juntamente com este pico positivo de H_2S ocorreu um pico negativo na massa 2 ou de H_2 , fato que leva a conclusão de que uma fração de H_2S que se adsorve sobre Platina o faz de forma dissociativa (equações 3.1.1 e/ou 3.1.3), ou seja,

gera-se enxofre pela liberação de H_2 em uma reação química, ou gera-se H_2S pelo consumo de H_2 e $S_{adsorvido}$. O segundo pico de desorção de H_2S mais uma vez ocorre juntamente com um pico, desta vez positivo, na massa 2 ou de H_2 . Neste caso o pico positivo de H_2 se refere ao desprendimento de H_2 sobre Pt , uma vez que o potencial do eletrodo de trabalho foi varrido a até $0 V vs ERH$, onde a reação de desprendimento de H_2 ocorre. Este segundo pico também confirma que uma fração do H_2S interage com a superfície do metal de forma dissociativa, ou formando H_2 e $S_{adsorvido}$, uma vez que próximo a $0 V vs ERH$ tem-se uma grande quantidade de H/H_2 fracamente ligado a Platina ($Pt - H$) e desta forma há um deslocamento das reações 3.1.1 e/ou 3.1.3 no sentido da formação de H_2S pelo consumo de $S_{adsorvido}$ e $H/H_2 (Pt - H)$.

Analisando a parte eletroquímica da Figura 16, parte (a), pode-se observar que durante o processo de contaminação ou adsorção de H_2S em $0,6 V vs ERH$, correntes positivas de oxidação foram detectadas, refletindo a oxidação de H_2S à $S_{adsorvido}$ e H^+ , reação 3.1.4. E que durante a varredura de potenciais, correntes negativas foram detectadas, especialmente considerando a região entre $0,6 V$ a $0,3 V vs ERH$ onde estamos na região da dupla camada elétrica, correntes estas que refletem a redução de $S_{adsorvido}$ para formação de H_2S , equação 3.1.4 no sentido da formação de reagentes.

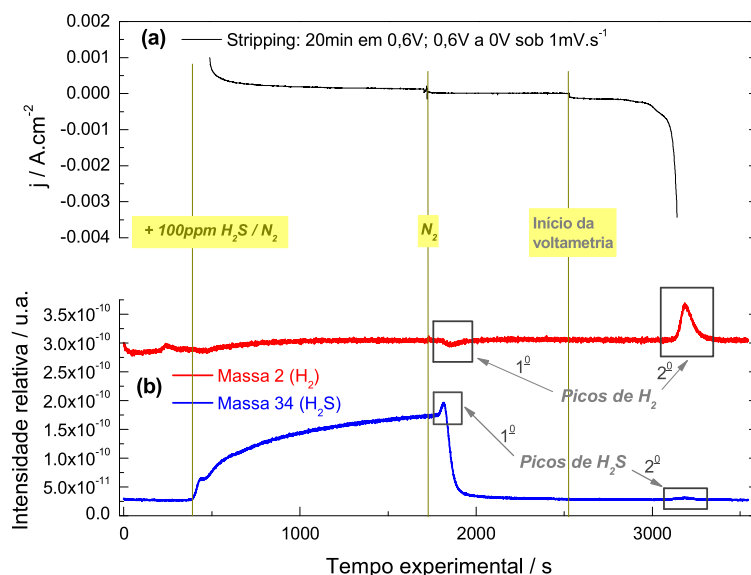


Figura 16 - (a) corrente medida durante experimento de stripping de H_2S , adsorção de H_2S por 20min em $0,6V$ vs ERH e posterior varredura de potenciais, $0,6V$ a $0,0V$ vs ERH a $1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. (b) espectros de massa (EMS) e corrente medida durante experimento de stripping de H_2S , massas analisadas, $2/H_2$ (curva em vermelho) e $34/H_2S$ (curva em azul). Temperatura, 25°C .

Também há interesse na elucidação do processo ou reação eletroquímica que ocorre durante as voltametrias para oxidação de $S_{\text{adsorvido}}$, durante o procedimento de recuperação da área de hidrogênio, ou do desbloqueio da superfície do catalisador, após contaminação por H_2S (voltametrias cíclicas). Assim experimento semelhante ao realizado para a Figura 16, foi transcrito com uma PEMFC, com o objetivo de se analisar o produto gasoso da reação de oxidação de $S_{\text{adsorvido}}$ sobre Pt . Para esta análise acoplou-se a saída de gás da célula a um Espectrômetro de Massa Eletroquímico (EMS) durante as voltametrias cíclicas, analisando as alterações na intensidade das massas 2 (H_2), 28 (N_2), 34 (H_2S) e 64 (SO_2), Figura 17. Foi verificado que ao interromper-se o fluxo de $H_2/8\text{ppm } H_2S$ e iniciar-se o fluxo de N_2 , como esperado, a intensidade a massa 2 vai à zero, da massa 28 aumenta, da massa 34 diminui, contudo a intensidade da massa 64 aumenta durante as voltametrias cíclicas. Este dado do aumento da intensidade da massa 64 mostra que parte do enxofre adsorvido sobre Platina foi oxidado, durante as varreduras de potenciais, à SO_2 , reação 3.1.1 e/ou 3.1.3, sendo este um dado inédito, uma vez que

as únicas propostas feitas na literatura foram à formação de SO_3 e SO_4^{-2} como produtos da oxidação de $S_{adsorvido}$ sobre Pt . [43] Como não se monitorou a massa referente à SO_3 , devido à falta de sensibilidade do equipamento por interferência de SO_2 , nem por cromatografia o íon SO_4^{-2} , e considerando a presença de água no meio reacional, deve-se considerar estes como outros possíveis produtos da oxidação de $S_{adsorvido}$ sobre Pt . Outro dado observado na Figura 17, que também confirma que H_2S se adsorve a Platina via reação química dissociativa, neste caso na PEMFC, é o pico positivo na massa 34 associado com o início do fluxo de H_2 , reação 3.1.10.

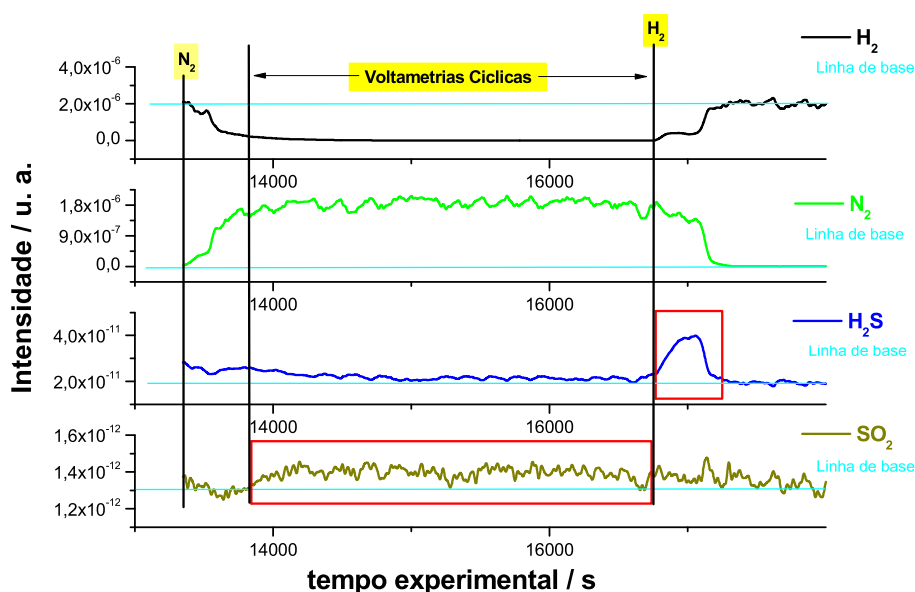


Figura 17 - Espectros do EMS referente as massa 2 (H_2 , em preto), 28 (N_2 , em verde), 34 (H_2S , em azul) e 64 (SO_2 , em amarelo escuro), analisados durante experimento de voltametrias cíclicas para oxidação de $S_{adsorvido}$ após contaminação da PEMFC por H_2S , Figura 12.

Apesar de o método de varredura de potenciais ou voltametrias cíclicas do eletrodo da célula ter se mostrado um método eficaz para a remoção de $S_{adsorvido}$ sobre Pt , após contaminação por H_2S , observa-se pelas curvas de polarização da célula antes e após sucessivas contaminações, Figura 18, que tal procedimento leva a perdas de desempenho da célula. Sethuraman e colaboradores [41] também verificaram recuperações incompletas na área de Pt após contaminações por H_2S . Esta recuperação

incompleta pode estar associada à fração de enxofre que penetra a nanopartícula do catalisador e que desta forma pode ter permanecido ligada aos átomos das camadas internas do catalisador. Esta proposta se fundamenta nas observações experimentais e no trabalho de Bernardi e colaboradores [45], os quais utilizando técnicas de espectroscopia de absorção de raios-x e de fotoelétrons excitados por raios-x encontraram que ao se expor o catalisador a H_2S , há um rearranjo da superfície do metal, tendo sido encontrado enxofre nas camadas internas da nanopartícula. Outro fato que se poderia considerar é a dissolução do catalisador por varreduras de potenciais, contudo devido ao reduzido número de varreduras realizadas, quatro ciclos voltamétricos por processo de descontaminação da PEMFC, considera-se que este não seria suficiente para representar as perdas observadas nas curvas de polarização da célula, Figura 18, especialmente considerando a reação de oxidação de hidrogênio. No entanto a oxidação do carbono do catalisador ocorre nos potenciais varridos, este poderia acarretar em; (i) perda de contato elétrico do catalisador com o suporte e (ii) perda de hidrofobicidade da camada catalítica, acarretando no encharcamento do ânodo. A primeira hipótese é bastante plausível uma vez que as perdas em desempenho da célula são observadas apenas em elevadas densidades de corrente, Figura 18. Ao passo que a segunda hipótese é menos provável estar ocorrendo, uma vez que em elevadas densidades de corrente a quantidade de água no ânodo é bastante reduzida. Este dado mostra a necessidade de se desenvolver novos catalisadores capazes de tolerar o contaminador H_2S sem sofrer apreciáveis perdas de desempenho ou novos métodos capazes de remover completamente tal contaminador do catalisador.

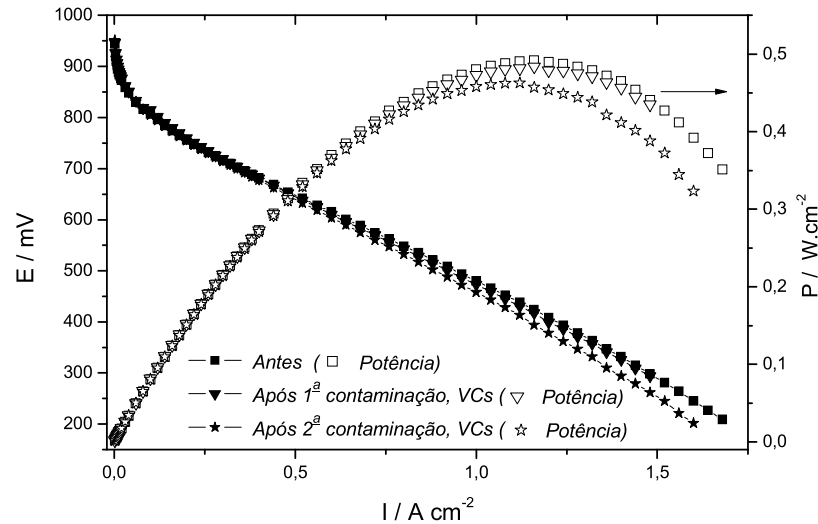


Figura 18 - Curvas de polarização (símbolos cheios) e potência (símbolos vazios) de uma PEMFC antes e após ser sucessivamente contaminada por 8ppm de $H_2S/(80\%H_2 + 20\%N_2)$ por 1,78 h em $0,65 A.cm^{-2}$, N117, UR 100%, 80°C.

Com o objetivo de desenvolver novas metodologias capazes de reduzir os efeitos negativos do contaminador H_2S sobre o catalisador de Pt , empregou-se o conhecido método de “*air bleed*”, desenvolvido e bastante utilizado para estudos de contaminação por CO . [1] Este método consiste na injeção de uma determinada porcentagem de ar no fluxo de gás combustível, por exemplo, tendo-se um fluxo f_{H_2} adiciona-se um fluxo $0,05f_{H_2}$ de ar. Sendo ar composto basicamente de N_2 e O_2 , esta última molécula promove a oxidação de parte do CO a CO_2 , levando a PEMFC a tolerar maiores concentrações de tal contaminador no fluxo de gás combustível. Como se mostrou através da técnica de Espectrometria de Massa Eletroquímica, a oxidação de $S_{adsorvido}$ a Pt tem como um de seus produtos SO_2 , ou seja, necessita-se de oxigênio para que a reação ocorra. Assim foram realizados experimentos de tempo de vida da PEMFC sob contaminação por 8ppm H_2S no fluxo de gás combustível, sem e com injeção de 5% ar neste fluxo, ou seja, teve-se uma mistura de sulfeto de hidrogênio, hidrogênio, nitrogênio e ar ($8ppm H_2S + 77,5\% H_2 + 17,5\% N_2 + 5\% ar(80\% N_2 + 20\% O_2)$). O método de “*air bleed*” promoveu uma maior tolerância da PEMFC ao contaminador H_2S , Figura 19, contudo a melhora foi tímida comparada à obtida para contaminação por CO . [1]

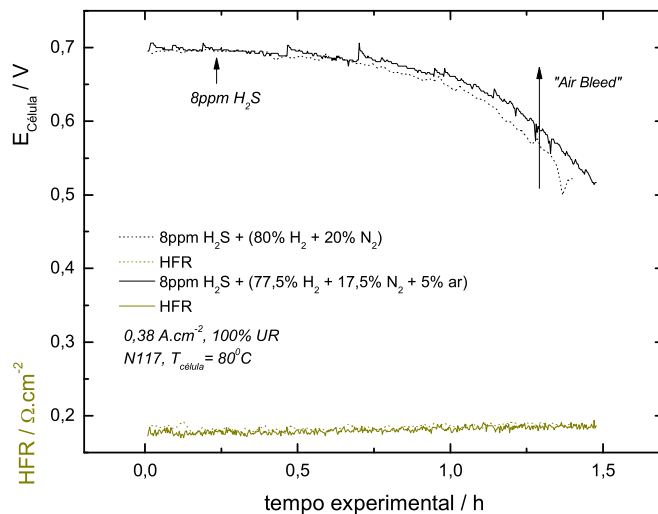


Figura 19 - Experimento de tempo de vida de uma PEMFC antes e durante contaminação por 1,08h de 8 ppm de H_2S no gás combustível. Densidade de corrente da célula, $0,38 A.cm^{-2}$ temperatura da célula, $80^{\circ}C$, Umidade Relativa (UR), 100%, catalisador, 20% Pt/C E – TEK.

Conclusões

Os resultados apresentados mostram o efeito negativo que o contaminador do gás combustível H_2S causa ao ânodo de PEMFCs. Em apenas 1,78 h de exposição a 8 ppm de H_2S no fluxo de gás combustível, sob densidade de corrente de $0,65 A.cm^{-2}$, a célula perde 224mV em potencial, e para o caso de exposição por 2,78 h, sob densidade de corrente de $0,38 A.cm^{-2}$, perde 194mV. O bloqueio da superfície do catalisador e o aumento da contaminação com o aumento do potencial do eletrodo foram confirmados em experimentos com célula de três eletrodos, com eletrodo de difusão de gás catalisado por Pt, onde se mostrou que elevando-se o potencial de adsorção de H_2S , aumenta-se o sobrepotencial para a reação de oxidação de hidrogênio sobre o metal. Verificou-se também que a contaminação do eletrodo da PEMFC foi apenas revertida ao se submeter o eletrodo a varreduras de potencial até 1,4V versus ERH. Provou-se, utilizando a técnica de Espectroscopia de Massa Eletroquímica em Tempo Real, que a adsorção de H_2S sobre

o catalisador de Platina ocorre de forma dissociativa, em uma reação química, reação 3.1.1 e/ou 3.1.3, e em experimentos eletroquímicos que esta adsorção também ocorre pela oxidação de H_2S sobre o eletrodo de Pt , reação 3.1.4. Utilizando-se da mesma técnica espectroscópica (EMS), mostrou-se que durante as varreduras de potenciais/voltametrias cíclicas, empregadas no processo de recuperação do desempenho da célula ou de oxidação de $S_{adsorvido}$ a Pt , um dos produtos da reação foi SO_2 , reação 3.1.10. Contudo também se mostrou que a recuperação de desempenho promovido pelo método de voltametrias cíclicas é parcial, uma vez que perdas de desempenho da PEMFC são observadas quando sucessivos processos de contaminação/recuperação são realizados. Atribuiu-se esta degradação de desempenho a remoção incompleta do contaminador das nanopartículas de Pt e/ou a oxidação do suporte de carbono/perda de contato suporte platina. Com o objetivo de propor um novo método de remoção/tolerância da PEMFC a H_2S utilizou-se o método de “*air bleed*”, tendo sido observado reduções na contaminação da célula por H_2S quando ar estava presente no fluxo de gás combustível. Contudo observou-se que tal metodologia não apresenta melhoras significativas comparadas as observadas no caso para o qual esta técnica foi desenvolvida, contaminação por CO . [1]

III.ii - Reação de Redução de Oxigênio em presença de íons Amônio

Como descrito na seção I desta tese, amônia é um contaminador do *MEA* de PEMFCs que pode estar presente tanto no ânodo como no cátodo, sendo que seu efeito sobre a célula se concentra sobre a membrana e o ionômero de NafionTM, sobre o catalisador e sobre a reação de redução de oxigênio. Com o objetivo de se entender isoladamente os efeitos do contaminador amônia sobre o desempenho de PEMFCs, estudos fundamentais da reação de redução de oxigênio em meio aquoso em presença de íons amônio foram realizados. Este estudo se fundamenta no fato de que, como descrito anteriormente, amônia ao atingir o ambiente da célula gera cátions amônio, reações 1.5 a 1.7, os quais cruzam a membrana de NafionTM atingindo o cátodo, [21] (em PEMFCs em modo de operação, sob densidade de corrente), ou seja, cátions amônio poderiam afetar a reação de redução de oxigênio, reação 1.7. Assim estudaram-se os

efeitos de adições de íons amônio à solução de ácido perclórico em estudos em solução aquosa da reação de redução de oxigênio sobre nanopartículas de Pt/C, utilizando-se o eletrodo de camada ultra-fina, [47] exceto pela utilização do filme de Nafion™ como fixador mecânico, uma vez que problemas de resistividade poderiam surgir pela alteração na condutividade iônica do polímero condutor.

Prévias voltametrias para o estudo da reação de redução de oxigênio em solução de ácido perclórico, na ausência de íons amônio, foram realizadas para comparação com a literatura [31, 46, 47]. Na Figura 20 são apresentadas curvas para redução de oxigênio, e no inserto os coeficientes de Tafel de tal reação. Os coeficientes de Tafel foram calculados da seguinte forma; considerando $\approx 100\%$ de utilização do catalisador, plausível para a espessura da camada catalítica utilizada, e a transferência de carga como a etapa determinante do processo, começamos com a equação de Butler-Volmer para um passo e um elétron ($O + e^- \leftrightarrow R^-$);

$$i = K^\ominus F \left[-c_0(x=0) e^{-\frac{\beta \cdot F(E-E^\ominus)}{RT}} + c_R(x=0) e^{\frac{(1-\beta)F(E-E^\ominus)}{RT}} \right] \quad (3.2.1)$$

Para n elétrons tem-se,

$$i = K^\ominus F \left[-\frac{c_0(x=0)}{c_O^*} e^{-\frac{\beta \cdot F(E-E^\ominus)}{RT}} + \frac{c_R(x=0)}{c_R^*} e^{\frac{(1-\beta)F(E-E^\ominus)}{RT}} \right] \quad (3.2.2)$$

Onde i é a corrente, K^\ominus é a constante de velocidade padrão (facilidade cinética de um par redox); F é a constante de Faraday, $c_0(x=0)$ e $c_R(x=0)$ são as concentrações das espécies oxidadas e reduzidas, no sítio de reação (na superfície do eletrodo) envolvidas no processo de transferência de elétrons, c_O^* ou c_R^* são as concentrações das espécies O e R no interior da solução, R é a constante dos gases, T é a temperatura, E é o potencial do eletrodo e E^\ominus é o potencial formal da reação.

Considerando a equação de Nernst, equação 3.2.3, a definição de sobrepotencial, equação 3.2.4, e a relação entre a corrente de intercâmbio e a constante de velocidade padrão, equação 3.2.5;

$$e^{\frac{nF}{RT}(E_{eq}-E^{\ominus})} = \frac{c_O^*}{c_R^*} \equiv E_{eq} = E^{\ominus} + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_O^*}{c_R^*} \quad (3.2.3)$$

$$\eta = E - E_e \quad (3.2.4)$$

$$i_0 = k^{\ominus} F c_0^* e^{-\frac{\alpha_c n F (E_{eq} - E^{\ominus})}{RT}} \quad (3.2.5)$$

E ainda considerando que a concentração das espécies no sítio de reação (superfície do eletrodo), $c_0(x=0)$ ou $c_R(x=0)$, comparada a da do interior da solução, c_O^* ou c_R^* , é menor que 10%, tem-se;

$$i = i_0 \left[e^{\frac{\alpha_c n F \eta}{RT}} + e^{\frac{\alpha_a n F \eta}{RT}} \right] \quad (3.2.6)$$

Em condições experimentais comumente tem-se efeitos de transporte de massa, assim pode-se escrever uma relação mais completa de i vs η levando em consideração a corrente limite;

$$\frac{i}{i_0} = \left(1 - \frac{i}{i_{l,c}} \right) e^{-\frac{\alpha_c n F \eta}{RT}} - \left(1 - \frac{i}{i_{l,a}} \right) e^{\frac{\alpha_a n F \eta}{RT}} \quad (3.2.7)$$

Onde o termo referente ao transporte de massa vem da equação 3.2.8;

$$\frac{c_{O/R}(x=0)}{c_{O/R}^*} = 1 - \frac{i}{i_{l,c/a}} \quad (3.2.8)$$

Mais ainda, se considerarmos o lado catódico da reação em um potencial suficientemente elevado, a contribuição anódica para a corrente total será desprezível, assim tem-se;

$$\frac{i}{i_0} = \left(1 - \frac{i}{i_{l,c}}\right) e^{-\frac{\alpha_c n F \eta}{RT}} \quad (3.2.9)$$

Ou na base logarítmica,

$$\log i = \log i_0 - \frac{\alpha_c n F \eta}{2.303 RT} \log \left(1 - \frac{i}{i_{l,c}}\right) \quad (3.2.10)$$

Colocando a equação 3.2.10 em função do sobrepotencial da reação tem-se;

$$\eta = 2.303 \frac{RT}{\alpha_c n F} \lg \frac{i_0}{i_{l,c}} - 2.303 \frac{RT}{\alpha_c n F} \lg \frac{i}{(i_{l,c} - i)} \quad (3.2.11)$$

Onde $-2.303 \frac{RT}{\alpha_c n F}$ é o coeficiente de Tafel.

Para a reação de redução de oxigênio sobre Platina, utiliza-se o potencial do eletrodo versus o potencial do eletrodo de referência ao invés de se corrigi-lo versus o potencial de equilíbrio da reação. Este procedimento é tomado, pois o potencial de equilíbrio da reação de redução de oxigênio sobre Platina na verdade é um potencial misto, resultante de outras reações paralelas que ocorrem no metal. No potencial de equilíbrio da reação de redução de oxigênio sobre Platina, há o equilíbrio entre as formas oxidada e reduzida da Platina ($Pt \leftrightarrow PtO$) além da própria reação de redução/desprendimento de oxigênio, resultando que o potencial de circuito aberto observado na verdade é a mistura do potencial de duas reações ocorrendo paralelamente. Assim ao se preparar gráficos para se determinar o coeficiente de Tafel, gráfica-se $E_{vs\ ERH}$ vs $\log\left(\frac{i_{limite}^-}{i}\right)$. De tais gráficos obtêm-se dois coeficientes, $-60mV.dec^{-1}$ e $-120mV.dec^{-1}$, os quais correspondem respectivamente a reação de redução de oxigênio sobre uma superfície de Platina parcialmente recoberta por óxidos e outra livre de óxidos. [54]

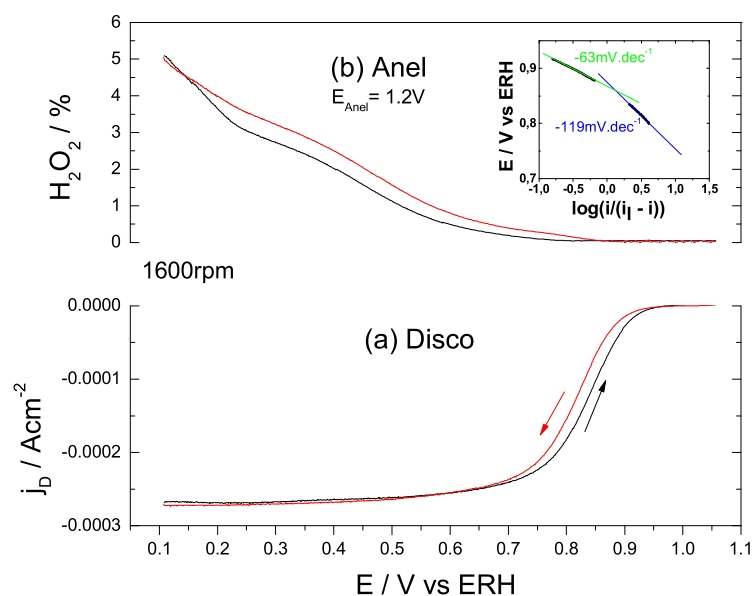


Figura 20 - Perfil voltamétrico da redução de oxigênio sobre o catalisador Pt-C em 0,1M HClO_4 saturado por O_2 a, 30°C , 5mVs^{-1} e 1600rpm de rotação do eletrodo de disco anel. (a) correntes de redução de oxigênio, (b) % de H_2O_2 gerado na reação de redução de oxigênio. Potencial do anel, 1,2V vs ERH. Destaque: coeficientes de Tafel para RRO.

Experimentos para redução de oxigênio em presença de íons amônio (NH_4ClO_4) foram realizados em ambos os sentidos de varredura de potenciais, positivo e negativo. A princípio foi verificado que ao adicionar-se o sal perclorato de amônio à solução de trabalho, ocorre uma redução nas correntes catódicas de redução de oxigênio, sendo esta redução em correntes diretamente proporcional as quantidade de íons amônio adicionados, Figura 21. Estudos dos efeitos de íons sobre a reação de redução de oxigênio tem sido relatados na literatura, [47-49] mostrando que mesmo em concentrações tão baixas quanto 100ppm (10^{-4}M) de Cl^- ou Br^- perdas expressivas nas correntes de redução de oxigênio são verificadas. Isso ocorre, pois ânions adsorvem-se ao eletrodo de Platina na região de potenciais positivos, onde o metal está positivamente carregado, numa interação eletrostática. Embora cátions amônio não são esperados adsorverem-se em um eletrodo positivamente carregado (região de potenciais onde a reação de redução de oxigênio é estudada), a molécula amônia ($\text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$) sim é esperada adsorver-se sobre Pt causando perdas de correntes catódicas a reação de redução. Como contra ânion utilizou-se íons perclorato, uma vez que este está

fracamente adsorvido a superfície de Pt comparado a outros contra ânions, como sulfato.

[49]

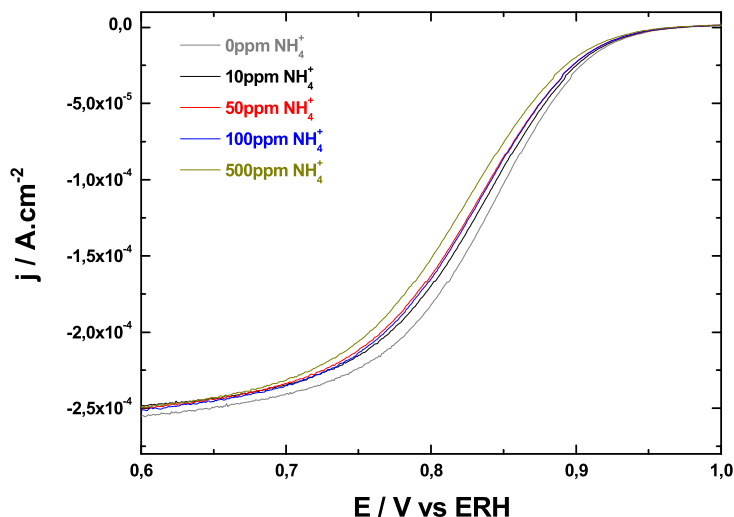


Figura 21 - Perfil voltamétrico, em presença de diferentes quantidades de íons amônio, da redução de oxigênio sobre o catalisador $Pt - C$ em $0,1M HClO_4$ saturado por O_2 a $30^\circ C$, $1mV \cdot s^{-1}$ e $1600rpm$ de rotação do eletrodo de disco anel.

Para uma melhor visualização dos negativos efeitos que as adições de cátions amônio causam à reação de redução de oxigênio, novas curvas foram graficadas levando-se em conta apenas as perdas em correntes catódicas, ou seja, graficou-se apenas as correntes referentes ao efeito do cátion amônio sobre a reação de redução de oxigênio, obtendo-se desta forma uma melhor visualização das regiões de potenciais onde as adições de íons afetam a reação, Figura 22. As perdas em correntes catódicas de redução de oxigênio e ganhos nas correntes de oxidação medidas no anel foram calculadas levando-se em consideração as seguintes equações;

$$i_{RRO}(perdas) = i_{RRO}^{NH_4^+} - i_{RRO} \quad (3.2.12)$$

$$i_{anel}(incrementos) = i_{anel}^{NH_4^+} - i_{anel} \quad (3.2.13)$$

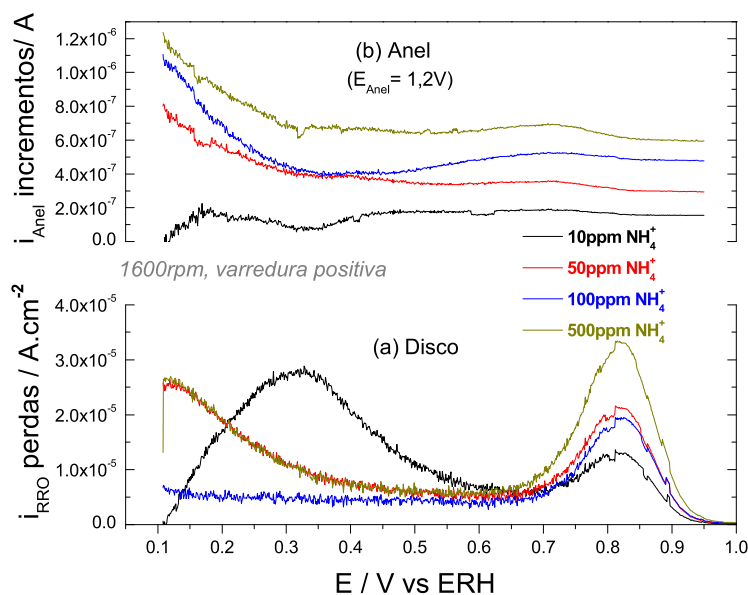


Figura 22 - Perfil das correntes de perda na reação de redução de oxigênio em presença de diferentes quantidades de íons amônio, sobre o catalisador $Pt - C$ em $0,1M HClO_4$ saturado por O_2 a $30^\circ C$, $1mV \cdot s^{-1}$ e $1600rpm$ de rotação do eletrodo de disco anel. (a) perdas nas correntes de redução de oxigênio, (b) incrementos nas correntes medidas no anel. Varredura positiva de potenciais. Potencial do anel, $1,2V$ vs ERH.

As perdas nas correntes catódicas de redução de oxigênio foram acompanhadas por um aumento na quantidade de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) gerado, Figura 22, ou seja, da reação global uma maior porcentagem foi levada pelo caminho via dois elétrons, equação 3.2.14, em detrimento do caminho via quatro elétrons, equação 3.2.15;

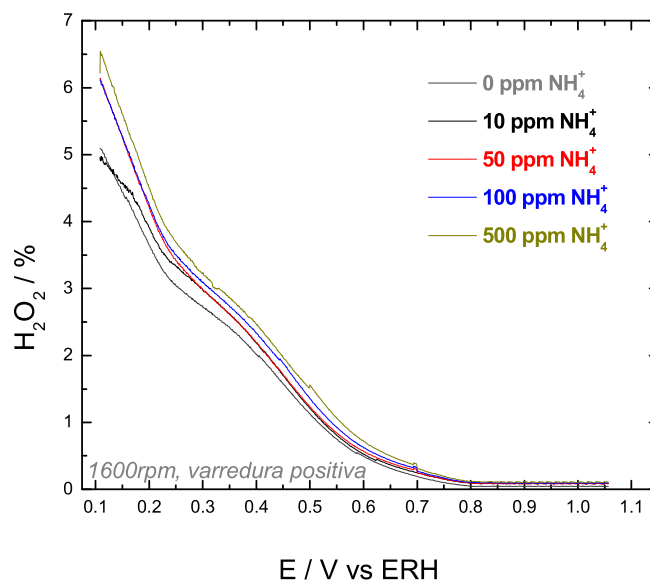
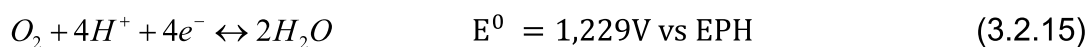
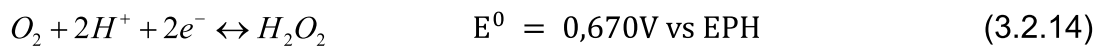


Figura 23 - Porcentagem de H_2O_2 detectado no anel do eletrodo de disco anel rotatório, gerado na reação de redução de oxigênio sob $Pt - C$ em presença de diferentes quantidades de íons amônio, em $0,1M HClO_4$ saturado por O_2 a $30^\circ C$, $1mV \cdot s^{-1}$ e $1600rpm$ de rotação do eletrodo de disco anel. Varredura positiva de potenciais. Potencial do anel, $1,2V$ vs ERH .

Assim como para as varreduras positivas, perdas nas correntes de redução de oxigênio foram verificadas nas varreduras negativas de potenciais, Figura 24, as quais também foram acompanhadas por incrementos nas quantidades de H_2O_2 gerados.

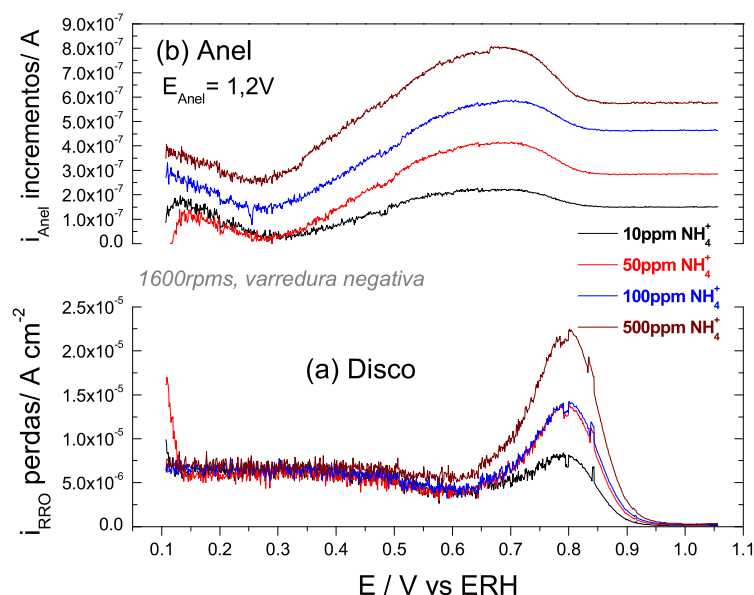


Figura 24 - Perfil das correntes de perda na reação de redução de oxigênio em presença de diferentes quantidades de íons amônio, sobre o catalisador $Pt - C$ em $0,1M HClO_4$ saturado por O_2 a $30^\circ C$, $1mV \cdot s^{-1}$ e $1600rpm$ de rotação do eletrodo de disco anel. (a) perdas nas correntes de redução de oxigênio, (b) incrementos nas correntes medidas no anel. Varredura negativa de potenciais. Potencial do anel, $1,2V vs ERH$.

Das Figuras 22 e 24 pode-se observar que em presença de íons amônio a reação de redução de oxigênio apresenta perdas especialmente na região de potenciais menos positivos, menores que $0,4V vs ERH$, e na região de potenciais entre $0,7V$ e $0,9V vs ERH$. Tais efeitos se tornam mais visíveis ou mais evidenciados se forem analisadas as perdas/ganhos de correntes de redução de oxigênio e de oxidação no anel em termos de frações (f), ou seja, em quais regiões de potenciais a adição do sal perclorato de amônio mais afeta a redução de oxigênio, Figuras 25 e 26. Para o cálculo

das frações de perdas/ganhos em correntes, as seguintes equações foram utilizadas;

$$f_{RRO}^{perdas} = \frac{i_{RRO}^{NH_4^+} - i_{RRO}}{i_{RRO}} \quad (3.2.16)$$

$$f_{anel}^{incrementos} = \frac{i_{anel}^{NH_4^+} - i_{anel}}{i_{anel}} \quad (3.2.17)$$

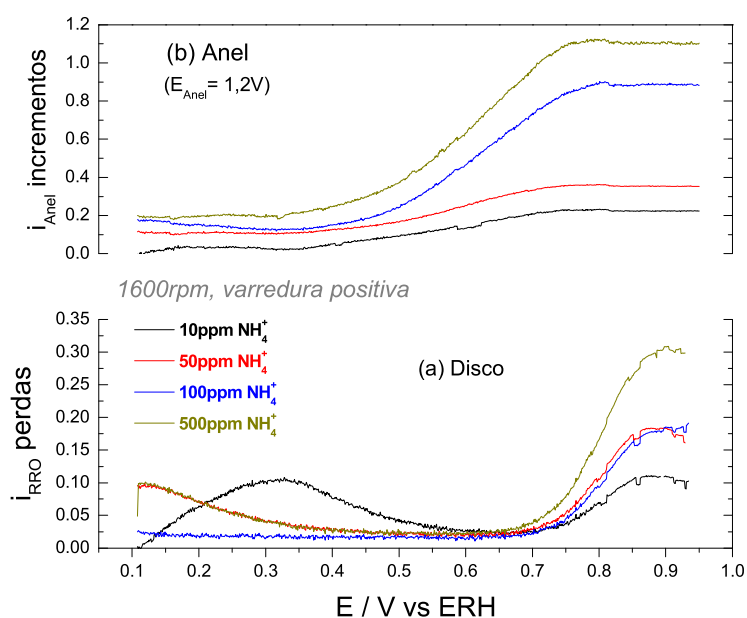


Figura 25 - Frações de perdas/incrementos nas correntes detectadas no disco/anel decorrentes da reação de redução de oxigênio em presença de diferentes quantidades do sal perclorato de amônio, sob o catalisador $Pt - C$ em $0,1M HClO_4$ saturado por O_2 a $30^\circ C$, $1mV.s^{-1}$ e $1600rpm$ de rotação do eletrodo de disco anel. (a) perdas nas correntes de redução de oxigênio, (b) incrementos nas correntes medidas no anel. Varredura positiva de potenciais. Potencial do anel, $1,2V vs ERH$.

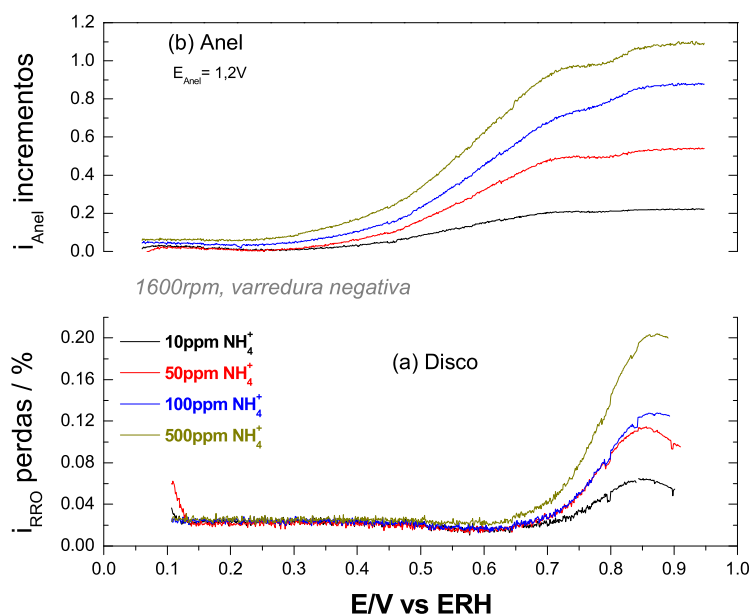


Figura 26 - Frações de perdas/incrementos das correntes detectadas no disco/anel decorrentes da reação de redução de oxigênio em presença de diferentes quantidades de íons amônio, sobre o catalisador $Pt - C$ em $0,1M HClO_4$ saturado por O_2 a $30^\circ C$, $1mV.s^{-1}$ e $1600rpm$ de rotação do eletrodo de disco anel. (a) perdas nas correntes de redução de oxigênio, (b) incrementos nas correntes medidas no anel. Varredura negativa de potenciais. Potencial do anel, $1,2V vs ERH$.

Devido à amônia poder ser oxidada sobre catalisadores de Platina em meio ácido, [22, 50] esta molécula poderia afetar a reação de redução de oxigênio pelo bloqueio dos sítios do catalisador, ou seja, reduzindo o número de sítios de Platina disponíveis para a reação de redução de oxigênio, desta forma levando a sobrepotenciais por efeitos de transporte de massa. Assim sendo, tal efeito deveria ser evidente nos potenciais onde a oxidação da amônia toma lugar, ou seja, potenciais maiores que $0,7V vs ERH$ [22, 50]. Os

efeitos negativos dos cátions amônio na reação de redução de oxigênio também poderiam ocorrer em potenciais menos positivos, onde uma maior quantidade de peróxido de hidrogênio é formada, uma vez que a última molécula pode reagir com a primeira para formar monóxido de nitrogênio [51, 52], reação 3.2.18, o qual adsorve-se fortemente ao metal catalítico. [50]



A partir dos dados até aqui apresentados e dos possíveis efeitos que o íon amônio poderia acarretar à reação de redução de oxigênio sobre o catalisador em estudo, 20% Pt – C, poder-se-ia entender que em potenciais menos positivos, onde uma maior quantidade de H₂O₂ é gerada, amônia estaria reagindo quimicamente com peróxido de hidrogênio para gerar monóxido de nitrogênio (NO) [51, 52], reação 3.2.18, o qual seria adsorvido à superfície da Platina, bloqueando desta forma parte da superfície do metal para a reação de redução de oxigênio. Este fato explicaria as reduções nas correntes catódicas na região de potenciais menos positivos (0,4V *versus* ERH), Figuras 22(a), 24-26(a). Este efeito seria confirmado pelo fato de que NO adsorve-se fortemente sobre Platina, sendo necessário elevados potenciais anódicos para a oxidação de tal molécula, iguais ou mais positivos que 1,2V *vs* RHE [50]. Já na região de potenciais mais positivos, 0,7 – 0,9V *vs* ERH, poder-se-ia entender que amônia estaria sendo oxidada sobre o catalisador de Platina [22, 50] e desta forma sítios do catalisador estariam sendo bloqueados ou não acessíveis para a reação de redução de oxigênio, levando desta forma a perdas em correntes catódicas por transporte de massa.

Seguindo esta linha de raciocínio e agora analisando as alterações nas correntes detectadas no anel, indiretamente poder-se-ia ter um indicativo de que estas hipóteses seriam plausíveis, uma vez que os incrementos em corrente do anel são observados nos mesmos potenciais onde a reação de redução de oxigênio sofre perdas. Ou seja, estes incrementos em correntes detectados no anel poderiam refletir a oxidação de monóxido de nitrogênio, uma vez que parte do NO formado na reação química, reação 3.2.18 e na reação eletroquímica, reação 1.3, poderia atingir o anel e ser oxidado, visto que o potencial de tal eletrodo foi mantido a 1,2V *vs* ERH, e seria suficientemente elevado para

oxidar tal molécula. [50]

Contudo mais experimentos seriam necessários para a confirmação de tais hipóteses, uma vez que ânions perclorato estão adsorvidos a Platina e, portanto poderiam interferir na reação de redução de oxigênio. Desta forma foram realizados experimentos onde se adicionou outro sal, semelhante ao de amônio, perclorato de sódio à solução de trabalho, mantendo-se a concentração de íons perclorato constante para ambos os casos ou sais. As curvas obtidas para a redução de oxigênio em presença de diferentes quantidades de perclorato de sódio são apresentadas a Figura 27.

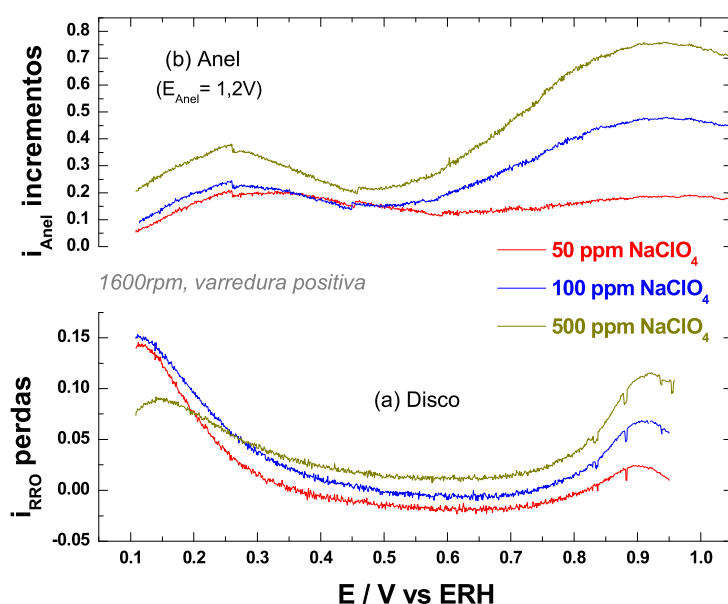


Figura 27 - Porcentagem de perdas de corrente da reação de redução de oxigênio, em presença de diferentes quantidades de $NaClO_4$, sob o catalisador $Pt - C$ em $0,1M HClO_4$ saturado por O_2 a, $30^\circ C$, $1mV.s^{-1}$ e $1600rpm$ de rotação do eletrodo de disco anel. (a) perdas nas correntes de redução de oxigênio, (b) incrementos nas correntes medidas no anel. Varredura positiva de potenciais. Potencial do anel, $1,2V vs ERH$.

Semelhantes tendências foram verificadas para as varreduras negativas de potenciais.

Em ambos os casos, perclorato de sódio ou amônio, semelhantes perfis nas curvas

de perdas de corrente catódica foram verificados na região de potenciais entre 0,7V e 0,9V vs ERH e de potenciais menos positivos, menores que 0,4V vs ERH. Da mesma forma, semelhantes perfis nas curvas de incrementos de correntes detectadas no anel, foram observados em ambos os casos e nas mesmas regiões de potenciais. Estes resultados nos levaram a considerar que o ânion perclorato fosse o causador de parte dos efeitos observados, uma vez que estudos [47-49, 53] mostram que a adsorção de ânions e oxigênio sobre sítios de Platina ocorre de forma competitiva, sendo que a região da superfície do metal onde ânions estão adsorvidos se torna inacessível a moléculas de oxigênio assim como a pequenas moléculas orgânicas. [53] Embora as quantidades de íons perclorato adicionados nestes experimentos foram pequenas comparadas às quantidades já existentes no meio reacional (eletrólito, $HClO_4$), as tendências de perdas em correntes catódicas de redução de oxigênio foram diretamente ligadas/relacionadas às adições dos sais, e como citado [47-49] ânions afetam a reação de redução de oxigênio por sua adsorção sobre o metal, mesmo em concentrações tão baixas quanto 100ppm ou $10^{-4}M$. Para verificar se o ânion perclorato afeta a reação de redução de oxigênio mais experimentos foram realizados, onde a concentração do ânion perclorato foi alterada pela alteração da concentração do eletrólito, Figura 28. Nestes experimentos as concentrações de ClO_4^- foram alteradas em saltos superiores aos utilizados nos experimentos anteriores, pois alterando-se a concentração do eletrólito ($HClO_4$) altera-se a atividade/concentração dos prótons em solução, fato que altera o potencial misto de equilíbrio da reação de redução de oxigênio para valores mais positivos, ou seja, ter-se-ia um efeito levando o potencial misto de equilíbrio da reação para valores menos positivos (adsorção de ClO_4^- sobre Pt) e outro para valores mais positivos (aumento da atividade dos prótons). Assim utilizaram-se saltos suficientemente elevados capazes de evidenciar os efeitos da adsorção de ClO_4^- em Pt sobre a reação de redução de oxigênio sobre o mesmo metal, Figura 29.

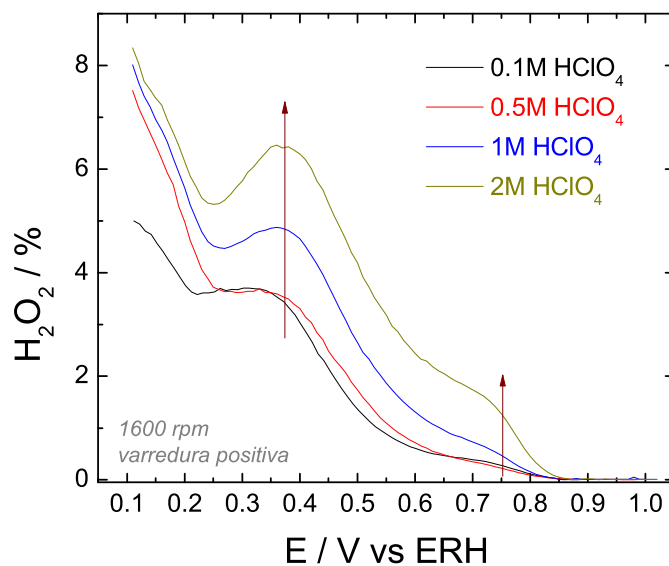


Figura 28 - Porcentagem de H_2O_2 detectado no anel do eletrodo de disco anel rotatório, gerados na reação de redução de oxigênio sob $Pt - C$, em diferentes concentrações do eletrólito, $HClO_4$, saturado por O_2 a $30^\circ C$, $1mV.s^{-1}$ e $1600rpm$ de rotação do eletrodo de disco anel. Varredura positiva de potenciais. Potencial do anel, $1,2V$ vs ERH .

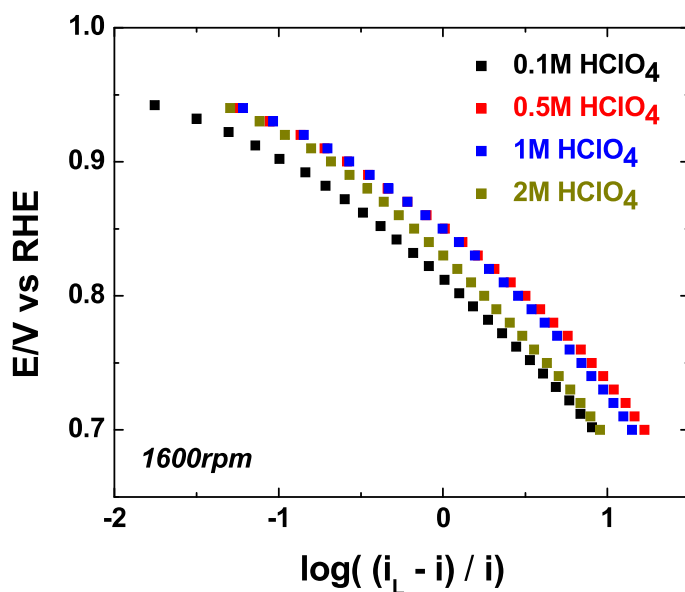


Figura 29 - Gráfico de Tafel da reação de redução de oxigênio sob $Pt - C$, em diferentes concentrações do eletrólito, $HClO_4$, saturado por O_2 a $30^\circ C$, $1mV.s^{-1}$ e $1600rpm$ de rotação do eletrodo de disco anel. Varredura positiva de potenciais.

Estes resultados são uma evidência indireta de que as perdas de corrente catódica na reação de redução de oxigênio, verificadas no caso em que íons amônio foram adicionados a solução de trabalho, em parte se devem ao efeito da adsorção do ânion perclorato à superfície do catalisador de Platina. Com o objetivo de se analisar comparativamente as perdas fracionárias em correntes de redução de oxigênio e incrementos nas correntes de oxidação detectadas no anel do conjunto disco anel rotatório, referentes às adições de NH_4ClO_4 e $NaClO_4$ ao eletrólito de trabalho, graficaram-se as médias aritméticas das porcentagens de alterações nestas correntes nas duas regiões de potenciais, maiores que $0,700V vs ERH$ e menores que $0,400V vs ERH$, Figura 30. Como se pode observar neste gráfico, Figura 30, na região de potenciais mais positivos, $> 0,700V vs ERH$, as alterações em correntes detectadas no eletrodo de disco anel rotatório são sempre maiores para o caso do sal NH_4ClO_4 comparadas com as alterações referentes ao sal $NaClO_4$. Este dado indiretamente prova que parte das alterações nas correntes detectadas no disco/anel para o caso das adições de NH_4ClO_4 ao eletrólito de trabalho está ligada a adsorção de amônia ($NH_4^+ \leftrightarrow NH_3 + H^+$) a superfície

do catalisador de Platina. Já na região de potenciais menos positivos $< 0,400V$ vs *ERH* as alterações nas correntes são similares para ambos os casos ou sais.

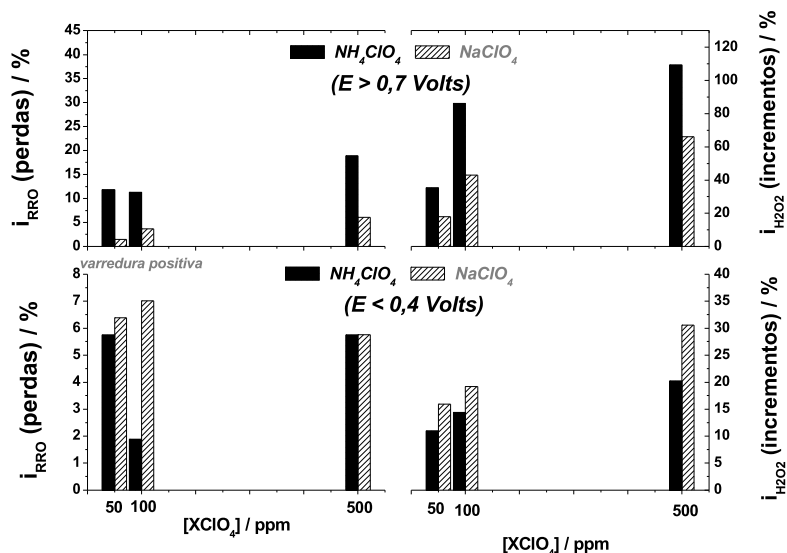


Figura 30 - Gráfico de barras comparando as médias aritméticas de perdas de correntes na redução de oxigênio e ganhos nas correntes detectadas no anel nas regiões de potenciais maiores que $0,700V$ vs *ERH* e menores que $0,400V$ vs *ERH* para os casos das adições de NH_4ClO_4 e $NaClO_4$ ao eletrólito de trabalho.

Por este gráfico, Figura 30, a hipótese de que íons amônio afetam a reação de redução de oxigênio na região de potenciais mais positivos que $0,700V$ vs *ERH* devido ao bloqueio de parte da superfície da *Pt* pela oxidação de amônia é indiretamente confirmada, ao passo que a hipótese de formação de *NO* pela reação entre amônia e peróxido de hidrogênio, na região de potenciais menores que $0,4V$ vs *ERH*, não pode ser confirmada. A região de potenciais menores que $0,4V$ vs *ERH* é uma região mais complicada de se extrair conclusões visto que nesta região há adsorção de prótons [47, 48] e início da adsorção de cátions [30] os quais afetam a adsorção de oxigênio sobre a superfície do catalisador e conseqüentemente a redução de oxigênio (adsorção competitiva).

Estes resultados, além de fundamentar a explicação de que as reduções nas

correntes de redução de oxigênio em parte se devem ao bloqueio de parte da superfície do metal por íons/amônia adsorvidos, também explica os aumentos nas correntes detectados no anel, visto que para que a redução de oxigênio prossiga via quatro elétrons, ou a água, são necessários dois sítios de Platina adjacentes [54], ou seja, diminuindo-se a quantidade de sítios de Platina adjacentes diminui-se a quantidade de oxigênio reduzido via quatro elétrons e aumenta-se a quantidade reduzida via dois elétrons, levando a H_2O_2 .

Devido ao baixo pH da solução estudada ($0,1 M HClO_4$), assim como a do eletrólito de uma PEMFC (semelhante a $1 M H_2SO_4$), a quantidade de amônia livre com relação à quantidade de íons amônio em solução é bastante pequena, $k_a^{30^{\circ}C} = 8,07235E - 10$, [55] ou $8,07235E - 9 \cdot [NH_4^+]$, para $0,1 M HClO_4$, ou seja, a quantidade de amônia livre para adsorver sobre o metal é bastante pequena. Apesar de estes números serem pequenos, observou-se experimentalmente (de forma indireta) neste trabalho que amônia afeta a reação de redução de oxigênio, provavelmente por adsorver-se a superfície do catalisador. Esta hipótese é em parte fundamentada pelo fato de que ânions afetam fortemente a reação de redução de oxigênio quando presentes em concentrações de $10^{-4} M$, [47-49] ou seja, as pequenas perdas observadas para o caso de íons amônio se referem a concentrações bem menores que $10^{-4} M$ de amônia.

Contudo outro efeito causado pela adição de sais à solução e de trabalho deve ser levado em consideração; alteração da atividade dos prótons na camada de reação, devido à alteração na composição do eletrólito. Teoricamente, a partir da equação de Nernst, podem-se estimar as perdas que alterações nas concentrações de prótons em solução podem acarretar ao potencial de equilíbrio da reação de redução de oxigênio.

Partindo-se da equação 1.6 tem-se;

$$E_{eq.} = E^0 - \frac{RT}{4F} \ln \frac{(H_2O)^2}{(f_{O_2})(a_{H^+})^4} = E^0 - \frac{RT}{4F} \ln \frac{(H_2O)^2}{(f_{O_2})} + \frac{RT}{4F} \ln (a_{H^+})^4 \quad (3.2.19)$$

Ou,

$$E_{eq.} = E^0 - \frac{RT}{4F} \ln \frac{(H_2O)^2}{(f_{O_2})} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = E^0 - \frac{RT}{4F} \ln \frac{(H_2O)^2}{(f_{O_2})} + 2.303 \frac{RT}{F} \log a_{H^+} \quad (3.2.20)$$

Considerando 30°C e lembrando que $\log a_{H^+} = -pH$, tem-se;

$$E_{eq.} = E^0 - \frac{RT}{4F} \ln \frac{(H_2O)^2}{(f_{O_2})} - 0.0591 pH \quad (3.2.21)$$

Considerando todas as variáveis da equação 3.2.21 constantes, exceto pela a_{H^+} , pode-se estimar que a alteração de uma unidade de pH ou de dez vezes em a_{H^+} , levaria a uma alteração de $-59,1mV$ no potencial de equilíbrio da reação de redução de oxigênio. Contudo nos experimentos onde íons amônio foram adicionados a solução, pequenas alterações na composição do eletrólito foram acarretadas, assim, deve-se analisar as perdas a partir das diferenças no potencial de equilíbrio e estimar alterações percentuais na a_{H^+} , ao invés de decimais.

Considerando os potenciais antes e depois da alteração da composição do eletrólito, ($E_{inicial}$ e E_{final}) tem-se;

$$E_{final} - E_{inicial} = \Delta E = (E^0 - E^0) - \frac{RT}{4F} \ln_{(final)} \frac{(H_2O)^2}{(f_{O_2})(a_{H^+})^4} + \frac{RT}{4F} \ln_{(final)} \frac{(H_2O)^2}{(f_{O_2})(a_{H^+})^4} \quad (3.2.22)$$

Rearranjando a equação 3.2.22 chega-se à equação 3.2.23;

$$\Delta E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{final}}{a_{inicial}} \quad (3.2.23)$$

Considerando 30°C tem-se;

$$\Delta E \approx 0,026 \ln \frac{a_{final}}{a_{inicial}} \quad (3.2.24)$$

Utilizando-se da equação 3.2.24 tem-se que uma alteração de 10% na atividade dos prótons acarretaria em uma redução de aproximadamente $-3mV$ no potencial de equilíbrio da reação de redução de oxigênio, e de 20% aproximadamente $-6mV$, etc. Desta forma pequenas alterações na atividade do próton levam a pequenas alterações no $E_{eq.}$, as quais pelos resultados aqui apresentados não refletiriam sozinhas as grandes perdas em correntes catódicas observadas quando perclorato de amônio ou sódio foram adicionados ao eletrólito de trabalho, Figura 30 e Tabela 4.

Tabela 4 - Dados extraídos das voltametrias para redução de oxigênio na presença e na ausência de **500ppm NH_4^+** .

| $j (\sim)$ ($A. cm^{-2}$) | $E_{eq ORR}$ (mV) | $E_{eq ORR}^{500ppm NH_4^+}$ (mV) | ΔE (mV) |
|--------------------------------|--------------------------|--|------------------------|
| $-2.63E - 5$ | 902 | 891 | -11 |
| $-1.77E - 4$ | 804 | 780 | -24 |
| $-2.40E - 4$ | 703 | 666 | -36 |
| $-2.53E - 4$ | 619 | 551 | -68 |

Estes resultados de certa forma são confirmados pelos trabalhos de Halseid e colaboradores, [56, 57] os quais pelo conhecimento dos autores desta tese, são os únicos trabalhos publicados na literatura explorando tal tema. Embora nestes trabalhos [56, 57] os autores tenham atribuído as perdas em correntes catódicas da reação de redução de oxigênio à adição de íons amônio, tais adições foram feitas em conjunto com alterações das atividades dos íons em solução. Em um de seus trabalhos, [56] os autores mantiveram constante o pH do eletrólito, através de alterações na concentração de ácido

sulfúrico, uma vez que amônia/amônio foi adicionada à solução na forma de hidróxido de amônio. Alterando-se a concentração de ácido sulfúrico altera-se a quantidade de íons bisulfato, o qual sabidamente adsorve-se fortemente a Platina e na mesma região de potenciais onde amônia é oxidada, [50, 58] ou seja, as superiores reduções observadas nas correntes de redução de oxigênio podem estar em parte ligadas a adsorção de ânions à superfície da Platina, sendo tal argumento indiretamente confirmado pelo fato de os autores terem verificado um maior efeito, ou perdas de correntes de redução de oxigênio, quando o eletrólito foi ácido sulfúrico em comparação ao mesmo estudo em ácido perclórico, cujo ânion adsorve-se mais fracamente sobre Platina. Em seu outro trabalho, [57] os autores alteraram tanto a composição quando o *pH* do eletrólito. Como já discutido e descrito matematicamente neste trabalho, alterações no *pH* da solução acarretam em perdas no potencial de equilíbrio da reação de redução de oxigênio, a qual pode ser severa, $-59,1\text{ mV}$, se considerarmos uma unidade de *pH*. No entanto neste trabalho [57] os autores também assinalaram a presença de *NO* e *NH₃* adsorvidos a superfície da Platina na região de potencial onde amônia é oxidada sobre Pt, [50] dado obtido utilizando-se a técnica de *FTIR in situ*. Este resultado confirma os dados obtidos neste trabalho, Figura 30, onde somente uma fração das perdas em correntes de redução de oxigênio pôde ser correlacionada à adsorção do ânion perclorato, sendo a porção restante atribuída a adsorção/oxidação de amônia sobre Platina na região de potenciais mais positivos que $0,700\text{V vs ERH}$.

Conclusões:

A partir dos resultados aqui apresentados pôde-se entender que a reação de redução de oxigênio sofre perdas em correntes quando íons amônio (*NH₄ClO₄*) são adicionados ao eletrólito, principalmente devido à adsorção/oxidação de amônia e em partes devido à adsorção de ânions perclorato a superfície da Platina. O bloqueio de sítios ativos leva a um aumento na quantidade de peróxido de hidrogênio formado, uma vez que a adsorção de espécies sobre sítios de Platina também causa a redução na quantidade de sítios adjacentes, os quais são necessários para que a reação prossiga via quatro elétrons.

Outro efeito, menos importantes que o primeiro, também foi considerado neste trabalho, que é a alteração da atividade dos prótons na camada de reação, devido à

alteração na composição do eletrólito. Para este caso mostrou-se que uma alteração de uma unidade de pH da solução leva a uma redução de $-59mV$ no potencial de equilíbrio da reação de redução de oxigênio, e que uma alteração de 10% na atividade do próton leva a uma redução de $-3mV$ no potencial. Levando em consideração que as alterações na atividade dos prótons foram bastante pequenas neste trabalho, considerou-se que tal efeito não foi o principal causador das perdas de correntes catódicas observadas, fato atribuído a adsorção/oxidação de amônia e adsorção de íons perclorato a superfície do catalisador de Platina.

III.iii - Condutividade e propriedades de absorção de água em fase vapor, de membranas de NafionTM 117 sob diferentes frações de prótons/amônio

Historicamente uma variedade de materiais foi aplicada em PEMFCs [1]. Inicialmente membranas de ácido poli-estirenosulfônico e de phenol-formaldeído sulfonado foram usadas, mas a vida útil destes materiais era limitada, devido à tendência destas membranas degradarem nas condições de operação das PEMFCs. Uma descoberta revolucionária ocorreu com a introdução do NafionTM, um polímero perfluorosulfonado com cadeias terminando em grupos sulfônicos/ácido sulfônico, Figura 31, sendo que este material é atualmente o estado da arte em membranas para aplicação em PEMFCs. As membranas deste polímero satisfazem importantes requisitos requeridos para aplicação nas células, elevada condutividade protônica, elevada estabilidade química nas condições de operação da célula e baixa permeabilidade a gases. O principal fabricante de membranas baseadas no ácido perfluorosulfônico é a DuPont (USA), onde este material foi descoberto nos anos 1960 e transformado em um produto comercial para a indústria de Cloro-Soda. Apesar de suas características físico-químicas serem superiores aos demais materiais, as membranas de NafionTM apresentam alguns pontos fracos, como a perda de sua elevada condutividade quando na forma não protônica, ou seja, tendo como contra íon outro cátion diferente de próton. [26] Outro ponto fraco é seu elevado preço de mercado, fato que tem incentivado a pesquisa por materiais mais baratos e que preencham os requisitos de uma membrana para aplicação em PEMFCs.

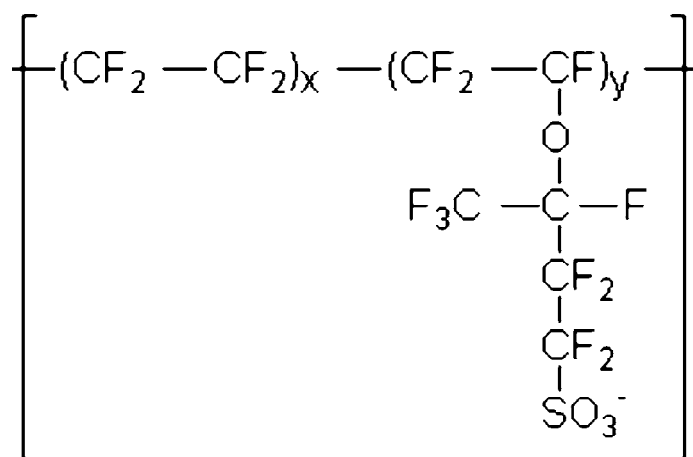


Figura 31 - Formula estrutural do Nafion™.

A condutividade protônica da membrana de Nafion™ é fortemente dependente de sua estrutura e quantidade de água/hidratação, assim a caracterização de tais membranas tem sido realizada através do estudo de suas características estruturais, condutividade iônica e absorção de água. Os primeiros parâmetros a serem determinados para a caracterização das propriedades de membranas para aplicação em PEMFCs é a determinação de sua absorção de água (λ) versus a atividade da água no ambiente em estudo (umidade relativa) e em função da temperatura. A partir deste dado é analisado como λ afeta a condutividade protônica da membrana (em Nafion™ quanto maior λ maior será a condutividade protônica), uma vez que prótons devem cruzar a membrana no sentido ânodo-cátodo o mais rapidamente possível para que limitações por transporte de prótons (massa) não surjam (resistência ôhmica). A caracterização de membranas para aplicação em PEMFCs é de fundamental importância para a descrição físico-química do sistema, uma vez que a relação entre λ , umidade relativa e condutividade protônica irá determinar, junto com o catalisador, o desempenho da célula, pois como mencionado baixa condutividade protônica da membrana pode levar a perdas por transporte de massa na PEMFC. Sob um olhar mais fundamental, a caracterização das propriedades da membrana fornece dados para o desenvolvimento de modelos físico-químicos e matemáticos para a descrição do desempenho de PEMFCs, pois estas características fornecem parâmetros de contorno além de expressões matemáticas mais completas que melhor representam a realidade do sistema das PEMFCs. Especificamente com relação à condutividade protônica do eletrólito polimérico tem-se que este parâmetro

varia em cada ponto da espessura do *MEA* devido às diferentes concentrações de água. Isso ocorre, pois o perfil de concentração de água ao longo da espessura da membrana, que é uma função da densidade de corrente e condição de umidificação da célula, afetará a condutividade protônica do eletrólito (membrana e camada catalíticas). [59] Este perfil de concentração de água ao longo da espessura da membrana pode variar bastante, sendo dependente do transporte de água na membrana e da densidade de corrente a qual a célula é submetida. As fontes de água e suas várias formas de transporte, as quais distribuem água ao longo da célula, são ilustrados na Figura 32.

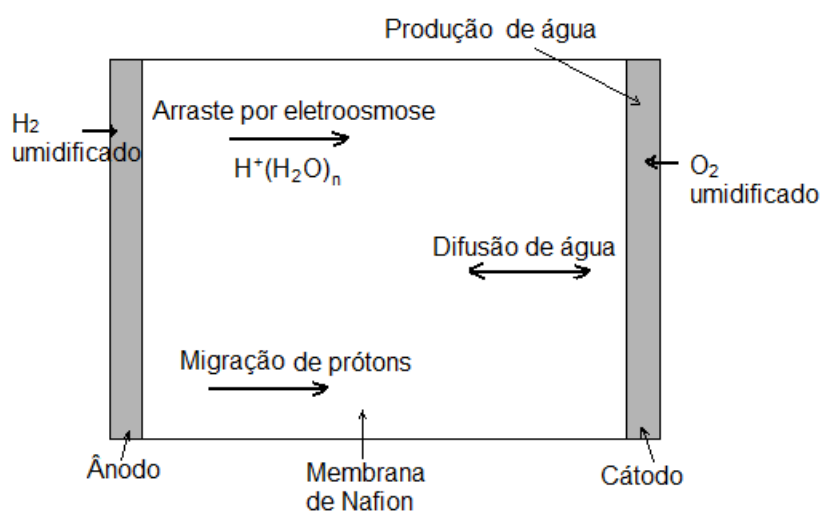


Figura 32 - Representação esquemática das fontes e do transporte de água que determinam o perfil de concentração de água ao longo da membrana em uma PEMFC sob operação.

Prótons são transportados em membranas de NafionTM por migração, por moléculas de água e por difusão. A migração é a movimentação de partículas carregadas em um meio sob uma diferença de potencial elétrico, como em PEMFCs. A força motriz deste processo de transporte é o campo elétrico, que em PEMFCs, ou em qualquer célula galvânica, transporta cátions no sentido cátodo ânodo, ou seja, no sentido oposto ao fluxo dos prótons na membrana de NafionTM. Tal fenômeno contraditório, ou seja, migração levando prótons do cátodo para o ânodo da célula, mas tendo-se um fluxo efetivo de prótons no sentido ânodo-cátodo, é descrito pela equação de Nernst-Planck. O transporte

de prótons por moléculas de água ocorre devido ao fenômeno de eletroosmose, responsável pelo arraste por eletroosmose ou arraste eletroosmótico de água em PEMFCs. Por definição eletroosmose é a movimentação de um eletrólito ou líquido polar (água) em um tubo capilar ou em um sólido poroso (NafionTM), tendo como força motriz uma diferença de potencial elétrico. Em células a combustível do tipo PEM, ou PEMFC, a eletroosmose causa a movimentação de moléculas de água através do eletrólito polimérico arrastando-as de um lado da célula (ânodo) para o outro (cátodo), levando junto com estas prótons, uma vez que água transporta prótons e estes transportam água. A difusão de prótons ocorre a partir do instante em que surge um gradiente de concentração de prótons ao longo da membrana de NafionTM, sendo um processo difusional por natureza. Por definição difusão é o transporte de partículas em um meio físico tendo como força motriz uma diferença de potencial químico/gradiente de concentração (gradiente de prótons/cátions em membranas contaminadas por cátions). Mais detalhadamente o que ocorre em uma PEMFC é, ao se aplicar uma densidade de corrente j_i na célula, a partir de zero, instantaneamente após esta alteração prótons movem-se do ânodo para o cátodo por difusão e por arraste eletroosmótico (para uma membrana hidratada).

Todos os três fenômenos de transporte de prótons descritos, migração, eletroosmose e transporte/difusão, causam o arraste de moléculas de água do ânodo para o cátodo, onde água também é produzida pela reação global da célula, assim tem-se o surgimento de outro gradiente de concentração, agora associado à água. [60] Desta forma surge o transporte/difusão de moléculas de água do cátodo para o ânodo, chamado difusão de retorno. Ainda há um último processo que é a permeação hidráulica de água que surge quando a célula está pressurizada em diferentes valores no ânodo e no cátodo, sendo que as moléculas de água fluem no sentido da região de menor pressão. Estes são os processos pelos quais água e cátions são transportados em uma PEMFC. Esta descrição ilustra a importância da distribuição de água no *MEA* para a descrição do desempenho de PEMFCs, ou seja, a importância de se determinar a condutividade da membrana em função de λ .

Membranas de NafionTM absorvem água tanto do estado líquido quanto da fase de vapor/gás, sendo que há diferenças nesta absorção dependendo do estado físico da água. [1] A caracterização do comportamento da membrana em equilíbrio com água líquida é mais conveniente do ponto de vista experimental, mas a necessidade de se analisar a absorção de água na fase vapor vem do fato de que em PEMFC, em modo de

operação, água pode ser encontrada nos estados físicos, líquido e vapor.

O número de moléculas de água absorvidas por grupo sulfônico da membrana, ($\lambda = H_2O/SO_3H$) varia de acordo com a forma catiônica da membrana de NafionTM. Steck e Yeager [61] estudaram as propriedades de absorção de água de membranas de NafionTM série 112 equilibradas em água líquida a 25°C encontrando os valores de 16,5 moléculas de água por grupo sulfônico para a forma protonada. Os pesquisadores também estudaram outras formas catiônicas da membrana, tendo sido mostrada uma substancial diminuição nos valores de λ para as formas não protonadas. Para as formas catiônicas da família dos metais alcalinos e alcalino terrosos, λ diminui com o aumento do tamanho do cátion, com Li^+ apresentando 14,3 H_2O/SO_3H mas Cs^+ somente 6,6 H_2O/SO_3H . Para contra cátions divalentes a absorção de água não apresentou estreita relação com o tipo de íon, variando de 11,6 para Ba^{2+} á 14,1 H_2O/SO_3H para Zn^{2+} . Okada e colaboradores [62-66] também estudaram as propriedades de membranas de NafionTM em diferentes formas catiônicas e encontraram, assim como Steck e Yeager [61], menores valores de λ . No entanto os autores também caracterizaram as membranas quanto a sua condutividade protônica, mostrando que este parâmetro diminui com o aumento da concentração do cátion (diferente de próton) na membrana. Esta redução nos valores de λ leva a uma redução na condutividade protônica do polímero condutor devido à maioria dos cátions apresentarem menor mobilidade iônica que prótons. [26]

Como descrito anteriormente, a caracterização das propriedades físico-químicas de membranas de NafionTM é de fundamental importância no desenvolvimento de modelos matemáticos para a descrição do desempenho de PEMFCs. Também se descreveu que a condutividade protônica do NafionTM é diretamente proporcional a λ e que a concentração de água varia ao longo do *MEA* em PEMFC sob modo de operação. Pelos trabalhos de Steck e Yeager [61] e Okada e de colaboradores [62-66] observou-se também que membranas de NafionTM absorvem mais água (λ maior) quando na forma protonada em comparação a outras formas catiônicas da membrana, e que estas diferentes formas catiônicas do eletrólito apresentam menores condutividades protônicas. Assim classifica-se como contaminador catiônico da membrana de NafionTM qualquer cátion diferente de prótons, ex. $Fe^{2+/3+}$, Na^+ , NH_4^+ etc, uma vez que estes acarretam perda de condutividade protônica na membrana e portanto resistências ôhmicas na célula. Contaminadores iônicos podem provir de uma variedade de fontes, como a corrosão do sistema que compõem a PEMFC, soluções descongelantes (em países com neve), do gás reagente

etc. [2] Como exemplo de contaminador do gás reagente tem-se a amônia, um gás proveniente de alguns processos de produção de hidrogênio, [3] que no ambiente da célula, ácido e sob umidificação, forma o cátion amônio, NH_4^+ , equações 1.5 e 1.6. Apesar de na literatura haver um número de publicações sobre as propriedades de membranas de NafionTM em diferentes formas catiônicas, [61-69] tais dados se referem ao equilíbrio da membrana com água na fase líquida, não havendo estudos de tais propriedades, absorção de água e condutividade iônica, para o caso de equilíbrio com água na fase vapor. Tais dados são de fundamental importância para o entendimento dos efeitos de tais contaminadores sobre o desempenho de PEMFCs, uma vez que como mencionado anteriormente, em modo de operação tal sistema apresenta água nas formas líquida e vapor.

Desta forma experimentos foram realizados para se determinar as propriedades de membranas de NafionTM, condutividade e absorção de água na fase vapor, nas formas protonadas, mista (prótons e cátions amônio) e com 100% dos cátions sendo amônio.

A Figura 33 ilustra o gráfico de Nyquist obtido durante os experimentos de impedância eletroquímica realizados para se calcular a condutividade iônica das membranas de NafionTM. Tal medida foi repetida para cada forma catiônica da membrana sob diferentes temperaturas e umidades relativas.

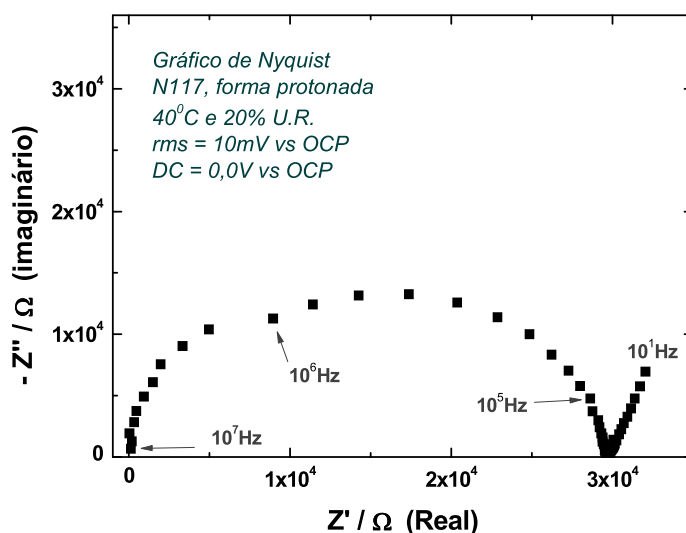


Figura 33 - Gráfico de Nyquist de uma membrana de NafionTM, N117 na forma protonada. Temperatura, 40°C e 20% de UR.

Utilizando-se a equação 2.4.17 e os diâmetros dos semi-círculos, como ilustrado na Figura 33, calcularam-se as condutividades iônicas de membranas de NafionTM N117 sob as seguintes frações catiônicas, 100% H^+ ; 75% H^+ /25% NH_4^+ ; 50% H^+ /50% NH_4^+ ; 25% H^+ /75% NH_4^+ e 100% NH_4^+ (ou 0% H^+), sob diferentes umidades relativas (UR)/atividade da água e diferentes temperaturas, sendo que os dados para UR de 100% se referem a condutividade da membrana equilibrada em água líquida. Na Figura 34 são apresentadas as condutividades iônicas de membranas de NafionTM sob diferentes frações H^+/NH_4^+ em diferentes umidades relativas (UR) a 40°C. Como se pode observar aumentado-se a atividade da água aumenta-se a condutividade iônica da membrana, devido ao maior grau de hidratação da mesma. [1] Também se encontrou que aumentado-se a fração de cátions amônio na membrana diminui-se a condutividade iônica do eletrólito, como esperado uma vez que cátions amônio apresentam uma menor condutividade iônica em NafionTM comparado a prótons. [26]

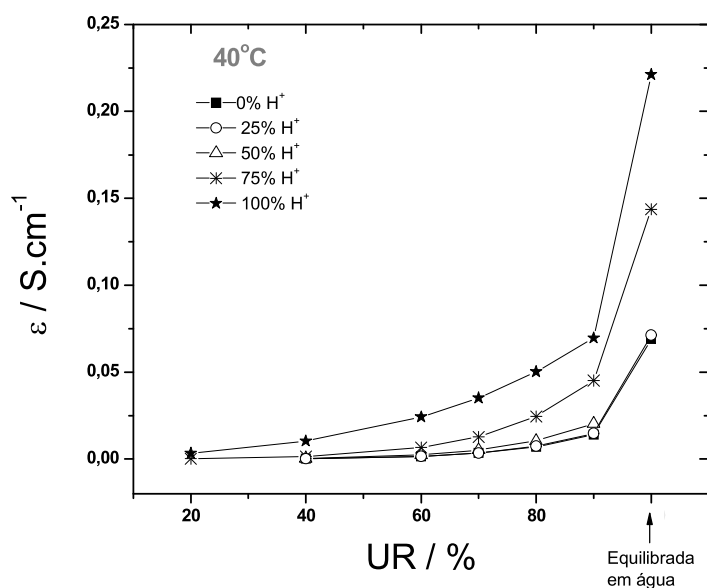


Figura 34 - Condutividade de membranas de NafionTM N117 sob diferentes frações de H^+/NH_4^+ , URs e a 40°C. Dados sob UR de 100% se referem à água líquida. (■) 0% H^+ /100% NH_4^+ , (○) 25% H^+ /75% NH_4^+ , (△) 50% H^+ /50% NH_4^+ e (*) 75% H^+ /25% NH_4^+ , (★) 100% H^+ /0% NH_4^+ .

Experimentos semelhantes ao da Figura 34 foram realizados sob diferentes temperaturas, Figura 35. Como se pode observar dos dados graficados na Figura 35, a condutividade aumenta com a temperatura e UR, e diminui com a concentração de cátions amônio na membrana em todas as condições (temperatura e URs). Dados semelhantes aos relatados neste trabalho, referentes a membranas equilibradas em água líquida, foram encontrados por Okada e colaboradores e por Halseid e colaboradores [67-69].

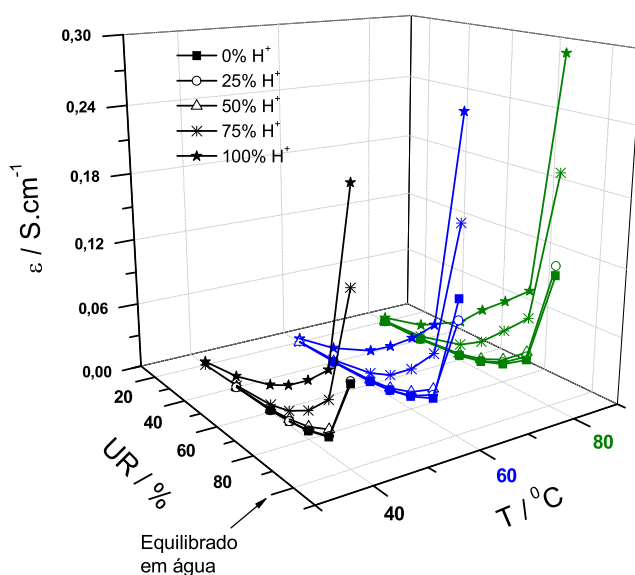


Figura 35 - Condutividade de membranas de Nafion™ N117 sob diferentes frações de H^+/NH_4^+ , URs e temperaturas. Dados sob UR de 100% se referem a água líquida. (—■—) 0% H^+ /100% NH_4^+ , (—○—) 25% H^+ /75% NH_4^+ , (—△—) 50% H^+ /50% NH_4^+ e (—*—) 75% H^+ /25% NH_4^+ , (—★—) 100% H^+ /0% NH_4^+ . Curvas em preto se referem a dados obtidos em temperatura de 40°C, curvas em azul a dados obtidos em 60°C e curvas em verde a dados obtidos em 80°C.

Para se calcular a condutividade das membranas de Nafion™ utiliza-se da equação 2.4.17, bem como da medida da espessura das membranas sob as diferentes formas catiônicas. Assim graficou-se a variação da espessura da membrana em função da

concentração de cátions amônio, Figura 36. Como se pode observar aumentando-se a concentração de cátions amônio na membrana diminui-se a espessura da mesma, representando a redução na absorção de água, ou menor λ , como também observado por Halseid e colaboradores [69] em estudos das propriedades de membranas de Nafion™ N117 equilibradas em água líquida sob diferentes frações H^+/NH_4^+ .

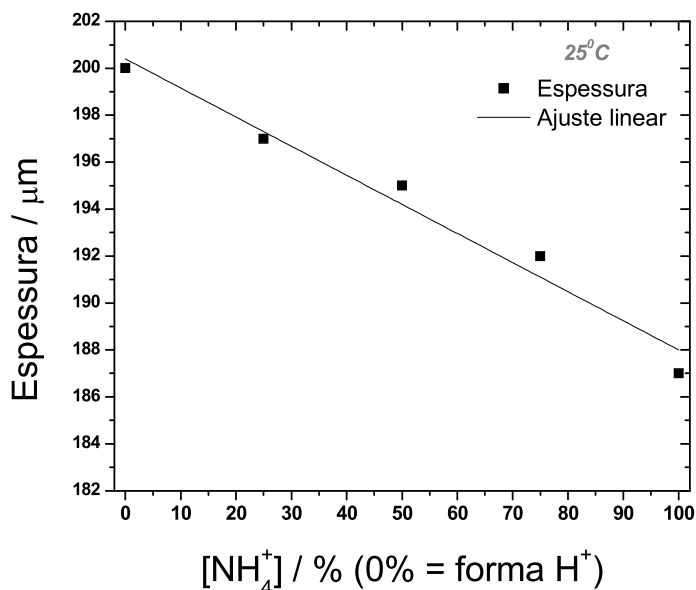


Figura 36 - Espessura de membranas de Nafion™ N117 sob diferentes frações de H^+/NH_4^+ medidas a 25°C com a ajuda de um micrometro.

Utilizando-se de um Analisador de Absorção de Vapor Simétrico calculou-se via equação 2.4.15, a quantidade de moléculas de água por grupo sulfônico da membrana de Nafion™, sob as diferentes frações catiônicas, Figura 37. Assim como verificado para membranas equilibradas em água sob diferentes frações catiônicas de prótons e cátions amônio, [69] a absorção de água da fase gasosa diminui com o aumento da quantidade de cátions NH_4^+ no eletrólito.

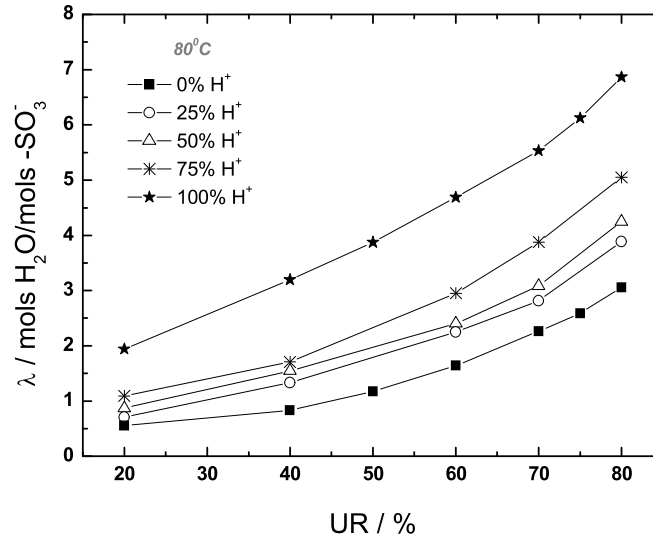


Figura 37 - Absorção de água na fase vapor por membranas de Nafion™ (λ) sob diferentes frações catiônicas (H^+/NH_4^+) vs umidade relativa/atividade da água a 80°C.

Zawodzinski e colaboradores [1] estudaram a absorção de água na fase vapor por membranas de Nafion™ na forma protonada em função da temperatura e verificaram que aumentando-se a temperatura diminui-se λ , contudo não há registros na literatura sobre dados de λ de membranas de Nafion™ sob diferentes frações de cátions em equilíbrio com água na fase vapor. Assim estudou-se a variação de λ com a temperatura e a forma catiônica da membrana, Figura 38, tendo sido observado que aumentando-se a temperatura para 80°C há uma diminuição pequena na absorção de água pela membrana (λ) e que quando se analisa esta variável para a forma de cátions amônio da membrana esta diminuição em λ é ainda mais acentuada. Este dado pode explicar perdas de desempenho observados em PEMFC quando sob contaminação por amônia, uma vez que diminuindo-se a quantidade de água na membrana diminui-se sua condutividade, ou seja, perdas ôhmicas serão observadas na PEMFC.

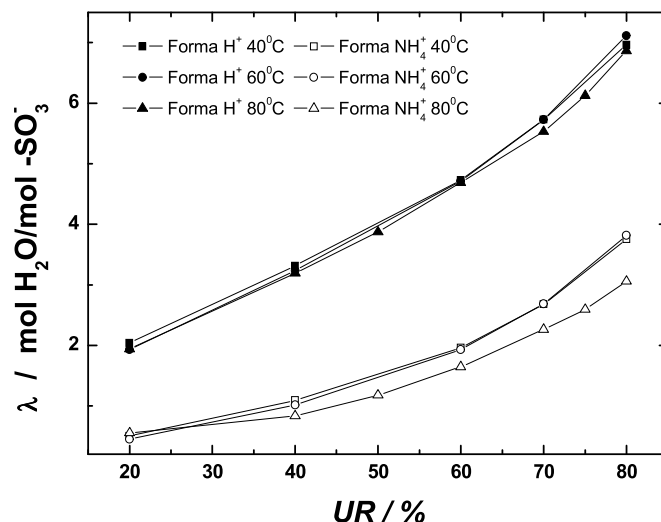


Figura 38 - Variação de λ com a umidade relativa e temperatura do compartimento experimental para membranas de NafionTM sob as formas catiônicas de prótons (forma H^+ /símbolos preenchidos) e íons amônio (forma NH_4^+ /símbolos vazios). Quadrados 40°C, circunferências 60°C e triângulos 80°C.

Outra análise que pode ser feita com as variáveis λ e UR é como estas afetam a condutividade da membrana nas diferentes frações H^+/NH_4^+ , Figura 39. Como se pode observar dos dados graficados na Figura 39, a condutividade da membrana aumenta tanto com λ quanto com UR , ou seja, quanto maior a UR maior a quantidade de água absorvida pela membrana por grupo sulfônico e conseqüentemente maior a condutividade iônica do eletrólito.

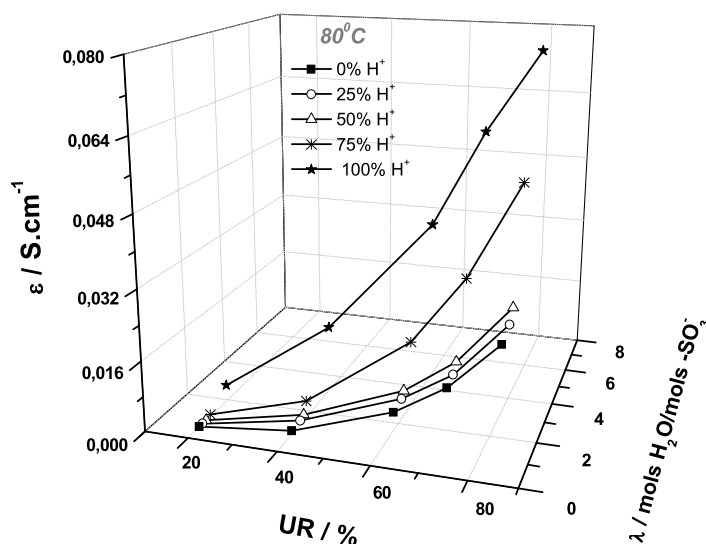


Figura 39 - Condutividade de membranas de Nafion™ sob diferentes frações de H^+/NH_4^+ em função da umidade relativa e lambda. (—■—) $0\% H^+/100\% NH_4^+$, (—○—) $25\% H^+/75\% NH_4^+$, (—△—) $50\% H^+/50\% NH_4^+$ e (—*—) $75\% H^+/25\% NH_4^+$, (—★—) $100\% H^+/0\% NH_4^+$. Dados obtidos em $80^\circ C$.

A quantidade de água absorvida pela membrana de Nafion™ ocorre pela interação eletrostática cátion/grupo funcional com H_2O , formando um(a) cluster/camada de solvatação cujo tamanho (número de moléculas de água no cluster) dependerá da hidrofiliidade da cátion (ligado ao grupo sulfônico). A hidrofiliidade do cátion é uma variável diretamente ligada à energia de interação do cátion com moléculas de H_2O , a qual diminui com o aumento do diâmetro do cátion, [70, 71] conseqüentemente lambda diminui com o aumento do diâmetro do cátion. [61] Exceto para o caso do Li^+ , cátions apresentam uma menor energia de interação com água que prótons [70] resultando em uma menor absorção de água pela membrana de Nafion™ quando em diferentes formas catiônicas, como mostrado neste trabalho para o caso de cátions amônio. Esta redução em lambda por conseqüência leva á reduções na condutividade iônica da membrana, uma vez que esta variável é diretamente proporcional ao grau de hidratação do polímero (para $\lambda \leq 25$). [1]

O transporte de prótons em membranas de Nafion™ ocorre por dois mecanismos: Grotthuss e veículo, [71] sendo que este transporte de prótons depende do grau de

conectividade entre as moléculas de H_2O (distância $H_2O - H_2O$) no polímero. A mobilidade dos prótons dentro do poro do polímero das membranas de NafionTM sob seu maior grau de hidratação, é comparável a mobilidade de prótons em água líquida. [1] O líquido nos nanoporos da membrana polimérica nada mais é do que uma solução ácida concentrada na qual o grau de interação *íon – água* assim como *íon – íon* terá influência direta na mobilidade da água e íons (especialmente cátions/ H^+) dentro do eletrólito, assim reduções na quantidade de água da membrana de NafionTM (λ) resultam em reduções na condutividade do eletrólito e na difusão de água ao longo da membrana. Ambos os parâmetros, condutividade do eletrólito e difusão de água ao longo da membrana acarretam perdas ôhmicas em PEMFCs sob operação, especialmente sob densidades de corrente elevadas, onde um maior gradiente de concentração de água e cátions (quando mais de um cátion está presente na composição do NafionTM) surge ao longo do polímero condutor. As perdas associadas à menor condutividade iônica do polímero decorrem do aumento na resistência da membrana (transporte de prótons), já as alterações na concentração de água ao longo do NafionTM influenciam na hidratação da membrana que por sua vez influencia na condutividade protônica do polímero, levando também a perdas ôhmicas na célula devido a transporte de massa (prótons).

Zawodzinski e colaboradores [72, 73] estudaram a condutividade protônica de membranas de NafionTM em função de λ e da temperatura (em Kelvin) tendo sido proposta uma equação empírica para descrever os resultados obtidos, equação 3.3.1;

$$\varepsilon_{H^+} = \exp \left[1268 \cdot \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T_K} \right) \right] \cdot (0,005139 \cdot \lambda - 0,00326) \quad (3.3.1)$$

Para comparação dos dados experimentais obtidos neste trabalho graficaram-se a condutividade iônica experimental calculada pela equação 3.3.1 da membrana de NafionTM em função das diferentes formas catiônicas de H^+/NH_4^+ versus λ , Figura 40. Como pode ser observado nas curvas, a equação de Zawodzinski se aproxima dos dados experimentais para a forma protonada e $75H^+/25\%NH_4^+$ da membrana, mas difere substancialmente dos valores obtidos experimentalmente para as demais formas catiônicas, ou para maiores concentrações de cátions amônio. Esta é uma evidência indireta de que em elevadas freqüências mede-se uma média das condutividades iônicas

de próton e cátions amônio na membrana, uma vez que a diminuição da condutividade iônica da membrana ocorre devido a prótons apresentam uma maior mobilidade iônica comparada a vários outros cátions, [26].

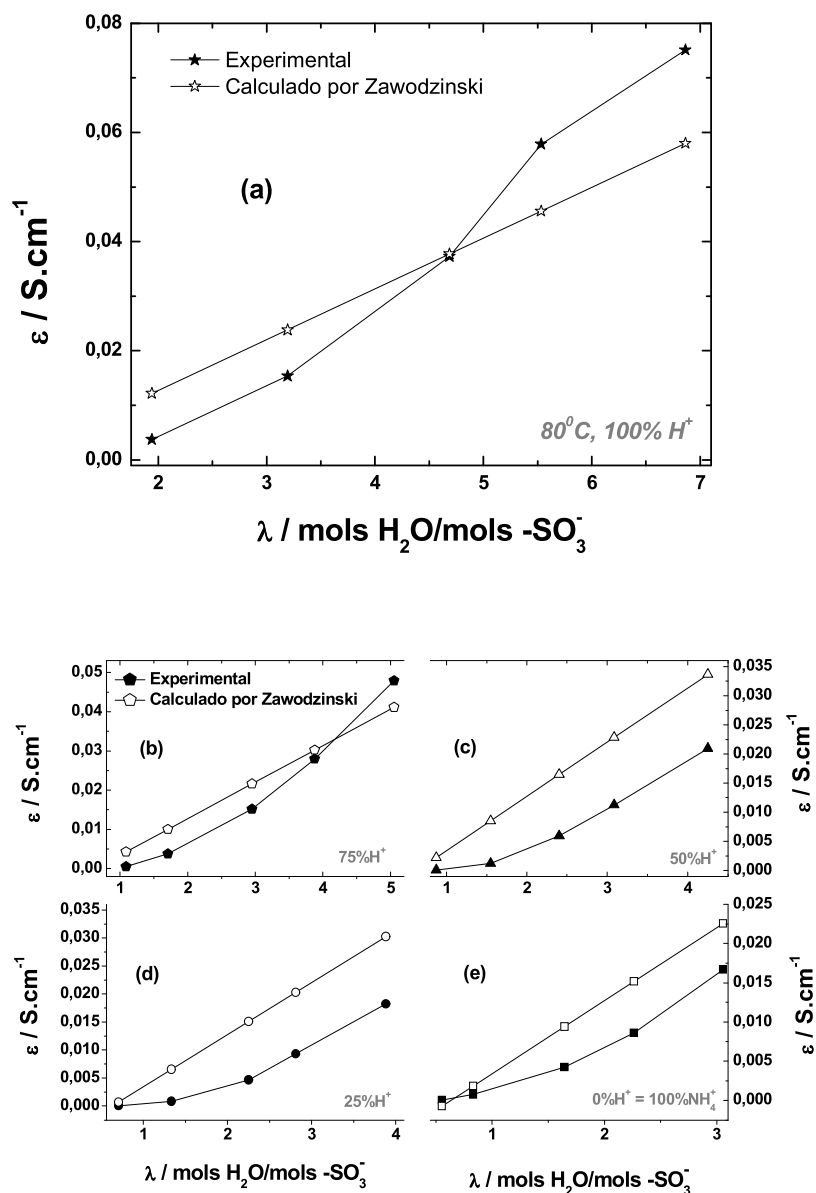


Figura 40 - Comparação da condutividade em função do grau de hidratação da membrana (λ) de dados experimentais e calculados por equação empírica de Zawodzinski e colaboradores [72, 73] para diferentes frações catiônicas da membrana de NafionTM N117 H^+/NH_4^+ . (a) 100% H^+ / 0% NH_4^+ ; (b) 75% H^+ / 25% NH_4^+ ; (c) 50% H^+ / 50% NH_4^+ ; (d) 25% H^+ / 75% NH_4^+ ; (e) 0% H^+ / 100% NH_4^+ .

Considerando a equação 3.3.1, que descreve a condutividade iônica da membrana em função de lambda, e que a resistência de um material é;

$$R = \frac{L \cdot \rho}{A} \quad (3.3.2)$$

Onde L é a largura do material, ρ é a resistividade do meio e A a área da sessão cruzada do material (ou área do eletrodo da célula).

E sabendo que condutividade é o inverso da resistividade tem-se que a equação 3.3.2 se torna;

$$R = \frac{L \cdot (1/\varepsilon)}{A} = \frac{L}{A \cdot \varepsilon} \quad (3.3.3)$$

Onde ε é a condutividade do meio (ou condutividade iônica da membrana de Nafion™).

Tanto na PEMFC quanto nas medidas realizadas nesta sessão a condutividade do eletrólito é a mesma, ou seja, constante uma vez que estamos tratando do mesmo material, assim utilizando-se da equação 3.3.3 tem-se que;

$$\varepsilon_{Nafion}^{fundamental} = \varepsilon_{Nafion}^{PEMFC} \quad (3.3.4)$$

$$\frac{L_{memb}}{(R.A)_{memb}} = \frac{L_{MEA}}{(R.A)_{MEA}} \rightarrow (R.A)_{MEA} = \frac{L_{MEA}}{L_{memb}} \cdot (R.A)_{memb} \rightarrow (R.A)_{MEA} = \frac{L_{MEA}}{\varepsilon_{Nafion}} \quad (3.3.5)$$

Desta forma tem-se que $(R.A)_{MEA}$ nada mais é do que a resistência em altas

freqüências (HFR) medidas em PEMFCs, ou seja, pode-se corrigir o potencial da célula ou calcular-se o sobrepotencial da célula associado à perdas ôhmicas devido à menor condutividade do NafionTM sob contaminação por cátions.

Assim calcularam-se os sobrepotenciais em *Volts* causados por alterações na condutividade do eletrólito devido à contaminação da membrana por cátions amônio, Figura 45. Para os cálculos utilizaram-se dos dados da Figura 43 ($UR = 80\%$), das equações 3.3.3 a 3.3.5 e da primeira lei de Ohm ($U = R \cdot i$). Para estes cálculos não foram consideradas alterações na concentração de água ao longo do *MEA* causadas pela alteração na densidade de corrente da célula. Considerou-se o valor de λ da membrana na forma protônica (e portanto ε_{H^+}) como valor de referência para o cálculo dos sobrepotenciais da célula, ou seja, considerou-se apenas as perdas em condutividade relacionadas à presença do cátions contaminador amônio na membrana (subtraiu-se da resistência associada a condutividade das forma $75\% H^+ / 25\% NH_4^+$, $50\% H^+ / 50\% NH_4^+$, $25\% H^+ / 75\% NH_4^+$ e $0\% H^+ / 100\% NH_4^+$ a resistência associada a membrana na forma protonada).

Como se pode observar na Figura 45, uma célula sob contaminação de apenas 25% dos grupos sulfônicos do NafionTM por cátions amônio já apresenta perdas consideráveis em potencial, sendo que se considerarem-se 50% de contaminação já se tem uma célula sem utilidade prática, ou seja, os sobrepotenciais associados a perdas de condutividade são tão elevados que a diferença de potencial da célula seria muito pequena para que possa ser utilizada como fonte de eletricidade.

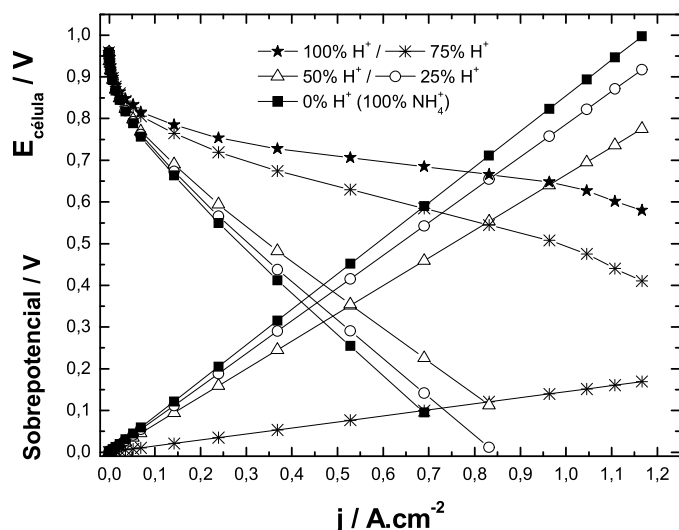


Figura 41 - Curvas de polarização simuladas ($100\% H^+$ dado real de referência) e sobrepotenciais que seriam observados em uma PEMFC sob diferentes graus de contaminação da membrana de NafionTM por cátions amônio, (\blacksquare) $0\% H^+/100\% NH_4^+$, (\circ) $25\% H^+/75\% NH_4^+$, (\triangle) $50\% H^+/50\% NH_4^+$, (\ast) $75\% H^+/25\% NH_4^+$ e (\star) $100\% H^+/0\% NH_4^+$. Dados referentes a $80^\circ C$ e $80\% UR$.

Conclusões:

Dos resultados obtidos para os efeitos do cátion amônio sobre as propriedades de membranas de NafionTM série N117 encontrou-se que tanto a condutividade quanto os valores de λ da membrana são levados a valores menos positivos quando sob formas catiônicas mistas e sob menores atividade da água na fase vapor. Mostrou-se que equações empíricas que descrevem a condutividade iônica do NafionTM não são capazes de prever a condutividade iônica do eletrólito quando sob diferentes forma catiônicas, como esperado uma vez que cátions contaminadores possuem menor condutividade iônica que prótons. Encontrou-se que as variações em λ da membrana também variam com a umidade relativa do ambiente, indicando que em sistemas reais, onde o cátodo da célula opera sob umidade relativa de 50% , as perdas de desempenho na célula podem ser ainda maiores devido à maior redução da condutividade iônica do eletrólito.

Mostrou-se que para uma PEMFC sob contaminação por cátions, as perdas em

potencial (sobrepotenciais da célula) são expressivas, sendo que para uma célula operando com uma membrana sob a forma 50% H^+ / 50% NH_4^+ já se teria um sistema sem aplicação prática. Deve-se salientar que em um sistema real, ter-se-ia além das perdas ôhmicas, perdas no potencial de redução de oxigênio devido a adsorção de amônia ao catalisador de Platina, como mostrado na sessão iii.ii. Outros efeitos que serão mostrados na sessão seguinte, iii.iv, que afetam o potencial da célula são, a alteração da concentração de prótons no lado catódico da célula e as limitações difusionais de prótons através da membrana de NafionTM.

III.iv - Efeitos do contaminador amônia sobre o desempenho de PEMFCs

Como já descrito na introdução desta tese, amônia é uma das espécies de compostos de nitrogênio que afetam o desempenho de PEMFCs, sendo seus principais efeitos sobre o conjunto membrana/eletrodos (MEA); redução da condutividade e *pH* (atividade dos prótons) do polímero condutor de prótons, NafionTM, e redução da área ativa do catalisador, visto que a oxidação da amônia sobre Pt em meio ácido é lenta. [22] Na seção III.ii desta tese encontrou-se que amônia pode afetar negativamente a reação de redução de oxigênio na região de potenciais onde a oxidação de NH_3 ocorre, provavelmente devido a esta estar adsorvida sobre o catalisador de Platina, ou seja, confirmou-se que a reação de redução de oxigênio sofre perdas em correntes devido a amônia. Na seção III.iii encontrou-se que tanto a quantidade de água (λ) na membrana de NafionTM quanto a condutividade iônica do eletrólito diminuem com o aumento da concentração de íons amônio na membrana, ou seja, quanto maior a concentração do contaminador maiores serão as perdas de desempenho observadas na PEMFC, associadas a resistências ôhmicas. Entendidos os efeitos da amônia sobre os componentes do MEA (catalisador e membrana) estudaram-se os efeitos deste contaminador sobre o desempenho de PEMFCs, através a alimentação da célula com gás contaminado com diferentes concentrações de NH_3 . Nestes experimentos a célula foi alimentada com fluxos de hidrogênio puro no ânodo e ar contaminado por diferentes concentrações/ppm de NH_3 no cátodo. Os estudos foram realizados através de experimentos de tempo de vida da célula, como descrito na seção III.i, e de curvas de

polarização. Na Figura 42 são apresentados os negativos efeitos que apenas 1ppm de amônia causa sobre o desempenho de uma PEMFC alimentada com hidrogênio-ar/amônia em função do tempo de contaminação.

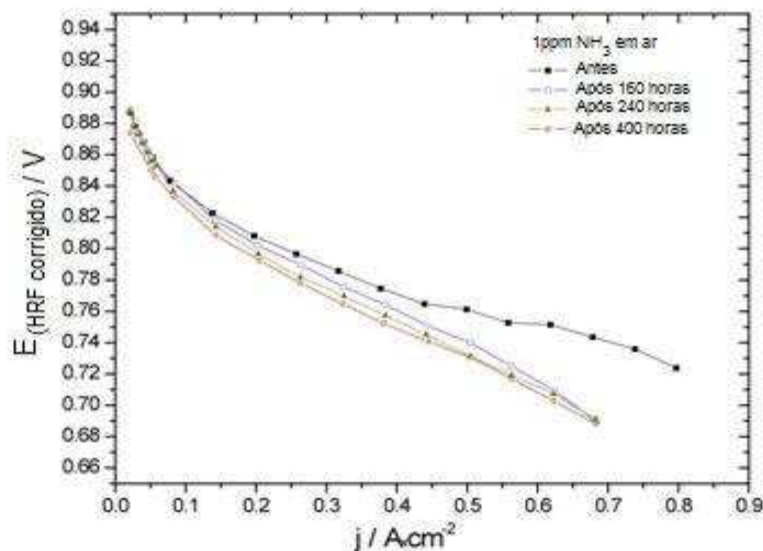


Figura 42 - Efeitos da adição de 1ppm de NH_3 no gás catódico (ar), sobre o desempenho de uma PEMFC, ao longo do tempo de exposição. N117, $0,68 A \cdot cm^{-2}$, 30/30psi backpressure. Ânodo/Cátodo/Célula: $105^{\circ}C/80^{\circ}C/80^{\circ}C$.

Com o objetivo de acelerar o processo de contaminação e de verificar se as perdas de desempenho aumentariam com o aumento da concentração do contaminador, alterou-se a quantidade de amônia adicionada ao fluxo de ar para 48ppm, Figura 43. Este aumento em concentração levou a maiores perdas de desempenho, mostrando que quanto maior a concentração de NH_3 no fluxo de ar maiores são as perdas de desempenho na célula.

As curvas de polarização, Figuras 42, 43, foram elaboradas desconsiderando resistências ôhmicas do sistema, ou seja, contatos e principalmente da membrana de NafionTM (condutividade iônica do eletrólito), desta forma os potenciais apresentados nestas Figuras representam o potencial medido (E_{medido}) adicionado do potencial associado à resistência ôhmica medida através de oscilações em corrente em frequências iguais ou superiores a 8 kHz ($E_{\hat{o}mico} = j_i \cdot R_{\hat{o}mico}$), ou seja, os potenciais graficados

representam “apenas” os potenciais das reações de oxidação de hidrogênio e redução de oxigênio (resistências na camada catalítica estão embutidas neste potencial). Este tipo de análise da curva de polarização é utilizado para examinar o desempenho de PEMFCs apenas em função do comportamento das camadas catalíticas anódica e catódica. Obviamente que a contaminação do *MEA* por amônia acarreta perdas de desempenho a PEMFC que não se resumem apenas à redução na condutividade iônica da membrana de NafionTM, como observado nas Figuras 42 e 43 e na seção III.ii desta tese, e como descrito no início desta seção. Em termos quantitativos, as perdas em potencial da célula associadas à redução da condutividade iônica da membrana de NafionTM ou à resistência ôhmica do sistema, representaram não mais do que 10% do total de perdas em potencial registrados. Fato também verificado por outros pesquisadores [20, 26] em estudos de contaminação de PEMFCs por amônia e outros cátions. Estes dados salientam a necessidade de se quantificar cada efeito da amônia sobre o desempenho de PEMFCs quando sob contaminação por amônia para que se possa trabalhar em processos e/ou catalisadores que mitiguem os efeitos de tal contaminador sobre o desempenho da célula.

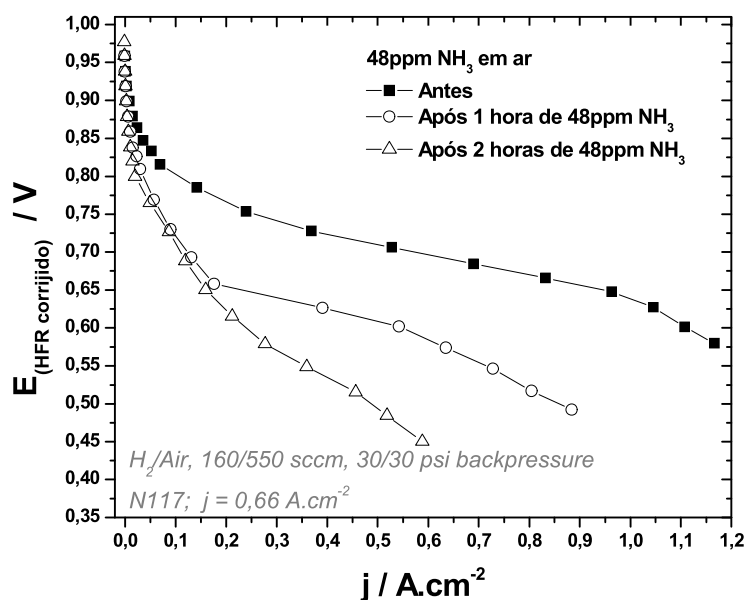


Figura 43 - Efeitos de 48ppm de NH_3 no ar de alimentação da célula sobre o desempenho de PEMFC, antes e após uma e duas horas de contaminação. Ânodo/Cátodo/Célula: 105°C/80°C/80°C.

Na seção III.ii desta tese calcularam-se os efeitos da atividade do próton sobre o potencial de equilíbrio da reação de redução de oxigênio (lembrando-se que em PEMFC tem-se na verdade o potencial misto de equilíbrio), onde mostrou-se que a alteração em uma unidade de pH leva a uma alteração de $-59,1\text{ mV}$ no potencial de equilíbrio desta reação. Devido às alterações na atividade do próton terem sido bastante reduzidas, desconsiderou-se este efeito naquela situação, contudo em PEMFCs sob modo de operação o comportamento do cátions amônio não é tão simples, ou seja, sua concentração não é constante ao longo da solução eletrolítica (NafionTM).

No caso de um *MEA* tendo como eletrólito uma membrana de NafionTM com uma fração y_A de cátions *A* e y_B de cátions *B*, ocorre que ao se extrair/aplicar uma densidade de corrente/uma diferença de potencial através da PEMFC tem-se inicialmente que os cátions se movem na direção do cátodo por diferenças em potencial químico. Após alguns segundos [72] da aplicação da densidade de corrente a movimentação dos prótons ao longo da membrana passa a ter uma maior contribuição difusional, devido ao surgimento de um maior gradiente de concentração de prótons (maior no ânodo que no cátodo). Este maior gradiente de concentração de prótons ao longo da membrana contaminada surge devido ao fato de que prótons reagem para formarem moléculas de água e deixam a célula através da camada catalítica catódica, ao passo que o cátion contaminador não. Se o cátion *A* for próton e *B* for um cátion monovalente qualquer que não próton, ocorrerá que ao longo do tempo a concentração do cátion *B*, que não pode deixar a membrana, irá aumentar no lado catódico da membrana, Figura 44, levando a diminuição local da concentração/atividade dos prótons e, portanto a reduções no potencial misto de equilíbrio da reação de redução de oxigênio. Desta forma, reduções no potencial misto de equilíbrio da reação de redução de oxigênio devem ser reconsideradas para este caso, uma vez que dependendo do grau de contaminação do *MEA* por amônia pode-se ter uma elevada alteração na concentração local de prótons na camada catalítica catódica, e desta forma no potencial misto de equilíbrio da reação de redução de oxigênio.

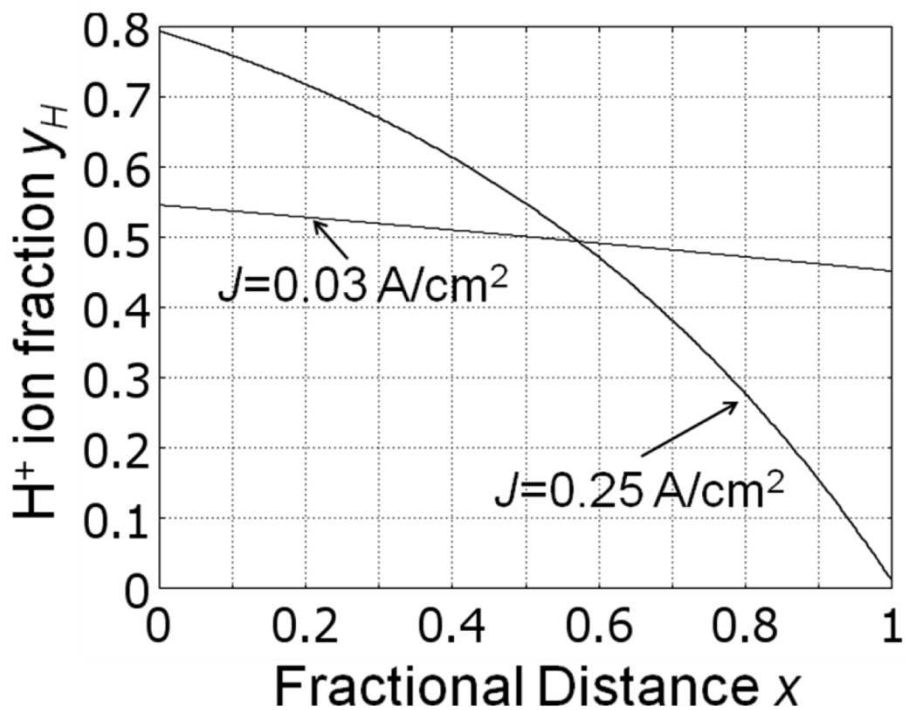


Figura 44 - Modelagem matemática da concentração dos prótons versus a distância fracionária do ânodo (esquerda) para o cátodo (direita), para o caso de uma membrana de NafionTM inicialmente contaminada por NH_4^+ em 50%, em uma PEMFC sobre duas diferentes densidades de correntes. (gráfico cordialmente cedido por Thomas Springer, a ser publicado [72]).

Outra consequência da redução da concentração de prótons na membrana, ou elevação da concentração do cátion B , é a redução da condutividade iônica do eletrólito, ou aumento da resistência, uma vez que prótons apresentam uma maior mobilidade comparada a vários outros cátions. [26] Basicamente o que ocorre é: ambos os cátions (A e B) contribuem para a condutividade do eletrólito, através de suas mobilidades elétricas (u_i) individuais (velocidade com que um íon se move em um meio sob uma diferença de potencial elétrico), na região da membrana onde a concentração do cátion contaminador é maior a condutividade iônica local é menor, pois $u_{H^+} > u_{B^+}$, já na região onde a concentração de prótons é maior a condutividade local é maior, pelo mesmo motivo $u_{H^+} > u_{B^+}$. Sendo a condutividade global do eletrólito a soma de todas as regiões da membrana, ocorre que na região da membrana onde $[H^+] > [B^+]$ há um aumento da condutividade, contudo este é mais do que compensado pela redução em condutividade

na região onde $[H^+] < [B^+]$ devido à $u_{H^+} \gg u_{B^+}$, levando a redução da condutividade iônica total da membrana de NafionTM, ou aumento da resistência ôhmica do sistema. [72] Sabendo que a concentração de cátions B^+ no lado catódico da célula aumenta com o aumento da densidade de corrente da célula, Figura 44, tem-se que a condutividade iônica da membrana diminui com a redução do potencial da célula, ou mais precisamente, a resistência ôhmica do eletrólito aumenta com o aumento da densidade de corrente aplicada na PEMFC. Para observar este fenômeno realizaram-se experimentos de impedância eletroquímica em uma PEMFC tendo a membrana contaminada por cátions sódio sob a fração de 50%, ou seja, uma membrana composta pela seguinte fração de cátions 50% Na^+ /50% H^+ , sendo que a PEMFC foi alimentada com H_2 em ambos os lados (ânodo e cátodo). O objetivo deste experimento foi medir alterações na resistência do sistema em elevadas frequências (aproximadamente a resistência da membrana) em função do potencial da célula, inserto Figura 45, tendo sido observado que, como esperado a resistência da membrana aumenta com o aumento da densidade de corrente da célula.

Há ainda outra consequência da elevação da concentração de cátions B no lado catódico do *MEA* da célula, que é a alteração ou redução na velocidade de transporte de prótons ao longo da membrana de NafionTM. Desconsiderando o transporte de cátions por moléculas de água, a movimentação de cátions em membranas de NafionTM em PEMFCs ocorre por migração e difusão. Como descrito anteriormente nesta sessão, quando analisamos uma PEMFC sob uma densidade de corrente qualquer, tendo sua membrana contaminada por cátions, ocorre um expressivo aumento no gradiente de concentração dos cátions ao longo da membrana. Também se explicou que aumentando-se a densidade de corrente da célula aumenta-se a concentração do cátion contaminador no lado catódico do *MEA*, diminuindo-se a de prótons (eletroneutralidade), ou seja, aumenta-se ainda mais o gradiente de concentração de prótons ao longo da membrana e por consequência diminui-se a difusão de prótons (repulsão eletrostática). Agora, considerando as situações onde há um gradiente de atividade de água (ex. λ maior no cátodo que no ânodo) ao longo da membrana/eletrólito, ocorre que a difusão das moléculas de água para o ânodo (difusão de retorno) afeta a difusão de prótons para o cátodo (prótons movimentam moléculas de água e estas movimentam prótons), levando a uma diminuição na movimentação de prótons para o lado catódico da PEMFC. Assim temos dois efeitos afetando a difusão de prótons para o cátodo, o aumento da

concentração de cátions contaminadores no lado catódico do *MEA* e a difusão de retorno de água para o ânodo, lembrando que ambos aumentam com o aumento da densidade de corrente da célula, ou seja, quanto maior a densidade de corrente da célula menor será a difusão de prótons ao longo da membrana de NafionTM. Assim ocorre que em PEMFCs tendo como eletrólito uma membrana contaminada por cátions, ao se elevar a densidade de corrente da célula diminui-se a difusão de prótons através da membrana, sendo que a partir de uma determinada densidade de corrente surgirá um platô no potencial da célula, ou seja, surgirá uma corrente limite na célula, a qual é limitada pela difusão de prótons (corrente limite difusional). Para observar este fenômeno realizou-se o experimento de *hydrogen pump* com uma PEMFC, onde a membrana foi previamente contaminada por cátions sódio sob a fração de 50%, ou seja, uma membrana composta por 50% de Na^+ e 50% de H^+ . O experimento de *hydrogen pump* consiste na realização de uma curva de polarização tradicional, mas com uma PEMFC alimentada com H_2 em ambos os lados (ânodo e cátodo), ou seja, no ânodo continua-se oxidando H_2 , contudo no cátodo haverá o desprendimento de H_2 . Este experimento é utilizado para visualizar resistências ôhmicas no sistema (ex: condutividade protônica do eletrólito), uma vez que a oxidação de H_2 sobre Platina sempre ocorre sob controle difusional ou controlada por transporte de massa. Como pode ser observado na Figura 45, para uma célula com elevado grau de contaminação (50%), a difusão de prótons ao longo da membrana pode limitar a densidade de corrente da célula em aproximadamente $0,25 A.cm^{-2}$, confirmando modelagens matemáticas. [72] Este resultado nos mostra que este fenômeno, dependendo do grau de contaminação do *MEA* por cátions, pode ser bastante importante e desta forma deve ser levado em consideração para uma descrição detalhada das perdas de desempenho de uma PEMFC quando sob contaminação por cátions, ou amônio, como é o caso em estudo.

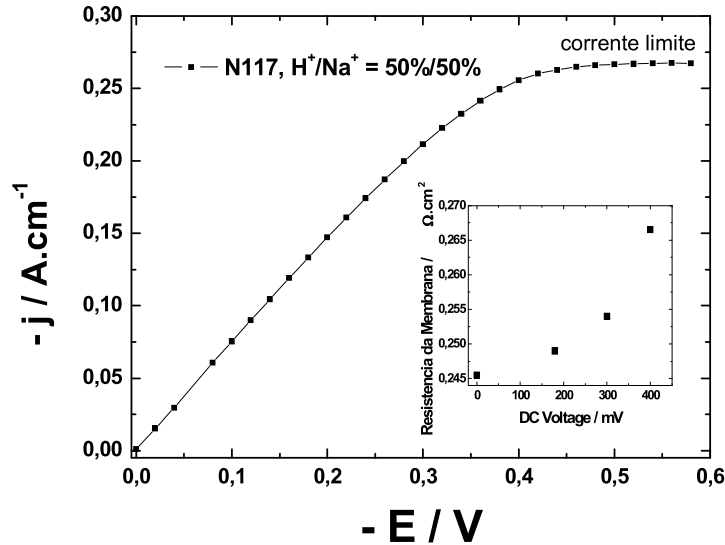


Figura 45 - Oxidação de H₂ sobre Pt no ânodo e evolução de H₂ no cátodo de uma PEMFC alimentada em ambos os lados com H₂. Inseto: resistências da membrana de NafionTM medidas em diferentes potenciais/correntes.

Outro efeito que amônia, assim como outros cátions, pode causar a PEMFC é a alteração das propriedades hidrofóbicas do eletrodo de difusão de gás (*EDG*) e/ou a quantidade de água no lado catódico da célula (camada catalítica/*EDG*). Alterações na concentração de água no *EDG* leva a alterações na difusão do gás oxigênio através do eletrodo e, portanto a alterações na pressão parcial do gás. Reduções na pressão parcial de oxigênio levam o potencial misto de equilíbrio da reação de redução de oxigênio para valores menos positivos, ou o potencial da célula para valores também menos positivos, equação 3.2.19. Para verificar este efeito realizaram-se imagens de difração de nêutrons (radiografia de nêutrons) do *MEA* da PEMFC após contaminação por NH₃ e do mesmo *MEA* não contaminado, como imagem padrão.

Imagens difração de nêutrons é uma técnica utilizada atualmente para a determinação do perfil de concentração de água ao longo da PEMFC, [74-77] devido a esta ser uma técnica não destrutiva, e poder ser realizada em tempo real, dentre outras características. Também conhecida como Radiografia de Nêutrons, esta técnica funciona como uma radiografia de raios-x, comumente utilizada para fazer imagens do corpo humano, neste caso um feixe de nêutrons incide na amostra e é espalhado, desta forma

tem-se a imagem da região espalhadora projetada no detector. O que ocorre é que nêutrons podem interagir com o núcleo de átomos tanto por espalhamento quanto por absorção, levando a uma atenuação na intensidade do fluxo incidente de nêutrons, sendo que o fluxo transmitido é utilizado para gerar imagens. No caso de hidrogênio ligado a outros átomos, em especial tomamos o caso da água, ocorre que a atenuação do fluxo de nêutrons incidentes é muito maior comparada aos outros elementos da tabela periódica, devido a sua maior seção de choque. [77] Esta característica faz da Radiografia de Nêutrons uma excelente ferramenta para analisar o perfil da concentração de água em PEMFCs, uma vez que o “hardware” da célula, que é de metal, é praticamente invisível aos nêutrons (comparado à água), Figura 46, devido à seção de choque do nêutron em hidrogênio ligado a água ser pelo menos dez vezes maior do que a de qualquer outro material do hardware da célula. [74, 77]

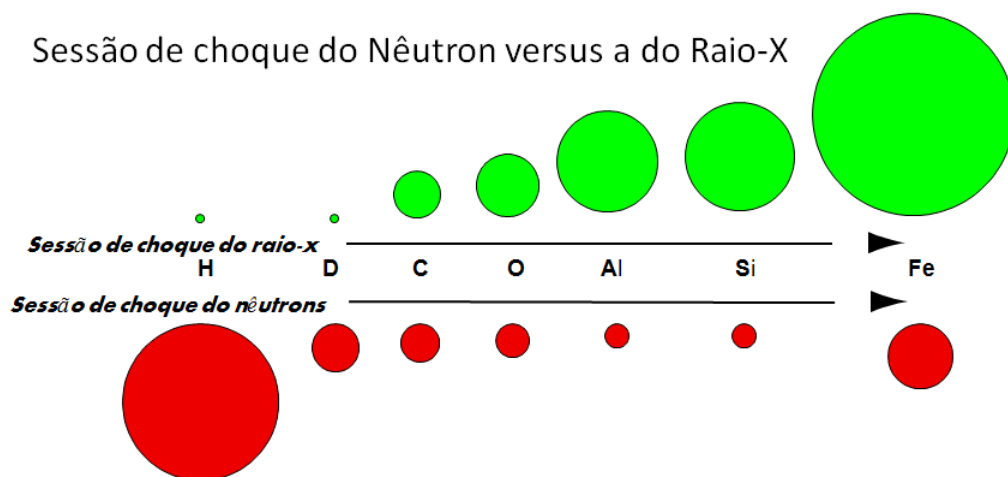


Figura 46 - Comparação do tamanho relativo da seção de choque do espalhamento do raio-x e do nêutron térmico de alguns elementos.

O experimento para determinação do perfil de concentração de água ao longo da célula e MEA foi realizado seguindo o mesmo procedimento utilizado anteriormente para a célula de área de eletrodo de 5 cm^2 , ou seja, procedeu-se um experimento de tempo de vida da célula com a densidade de corrente fixa. Durante o experimento de tempo de vida alimentou-se a célula, por 27 min. , com um fluxo de ar contaminado com 48 ppm NH_3 . Após este período de contaminação desligou-se a fonte de corrente e interrompeu-se o fluxo de hidrogênio e ar, na seqüência, a célula foi purgada com nitrogênio a seco, para

remoção dos gases reagentes, e então lacrada para ser deslocada ao local de realização das radiografias de nêutrons. No local de realização das imagens de difração de nêutrons acoplou-se a célula a estação de testes e deu-se continuidade ao experimento de tempo de vida, sob a mesma densidade de corrente utilizada no período de contaminação. As imagens foram obtidas durante o processo de recuperação do desempenho da célula, em um processo semelhante ao ilustrado na Figura 49.

Utilizando-se da equação 2.4.1 calcularam-se as variações fracionárias do volume de água ao longo da PEMFC, Figura 47, e da equação 2.4.2 a variação de lambda ao longo do MEA, Figura 48, durante experimento de tempo de vida da célula após contaminação por $48ppm NH_4^+/ar$. Os dados obtidos mostram que as variações na quantidade de água ao longo, especialmente, do MEA não são significativas, ou seja, representariam perdas pouco significantivas no desempenho da PEMFC quando sob contaminação por NH_3 , Tabela 5. Contudo deve-se salientar que as imagens de nêutrons não foram realizadas durante o processo de contaminação da célula por amônia, desta forma as alterações observadas em lambda, Figura 48, podem não representar fielmente o que ocorre com a concentração de água ao longo do MEA, ou seja, de lambda. No entanto podemos considerar o experimento realizado e os dados obtidos uma boa aproximação do que ocorre realmente na PEMFC sob contaminação por amônia.

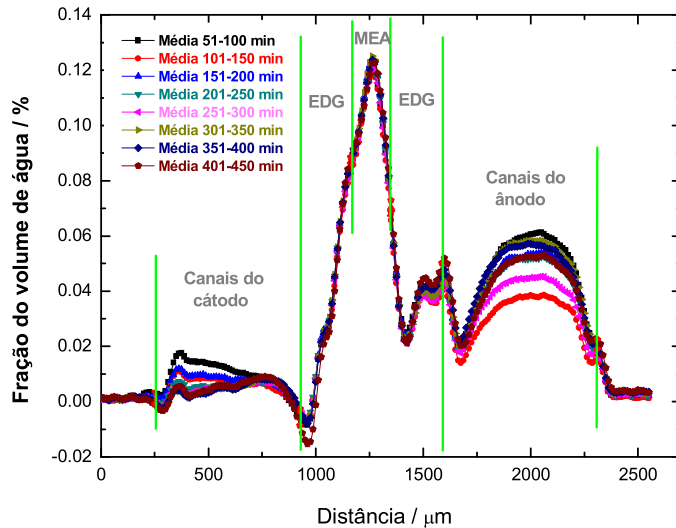


Figura 47 - Variação fracionária do volume de água ao longo da PEMFC, obtida durante experimento de tempo de vida da célula para recuperação do desempenho após contaminação por $48ppm NH_4^+/ar$ por $27min..$ Célula em $80^\circ C$ e 100% de UR.

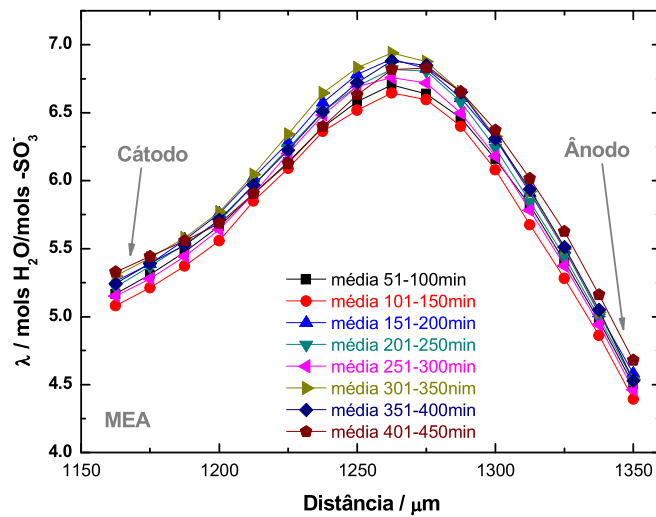


Figura 48 - Variação de lambda no MEA (membrana de NafionTM) da PEMFC durante experimento de tempo de vida da célula para recuperação do desempenho após contaminação por $48ppm NH_4^+/ar$ por $27min..$ Célula em $80^\circ C$ e 100% de UR.

Considerando a equação 3.3.1, que descreve a condutividade iônica da membrana em função de lambda, e que a resistência de um material é,

$$R = \frac{L \cdot \rho}{A} \quad (3.4.1)$$

Onde L é a largura do material (ou espessura do *MEA*), ρ é a resistividade do meio e A a área da sessão cruzada do material (ou área do eletrodo da célula).

E sabendo que condutividade é o inverso da resistividade temos que a equação 3.4.1 se torna,

$$R = \frac{L \cdot (1/\kappa)}{A} \quad (3.4.2)$$

Onde κ é a condutividade do meio (ou condutividade iônica da membrana de Nafion™).

Assim calcularam-se as perdas em Volts causadas por alterações em lambda no *MEA* ($2,25 \text{ cm}^2$ e $200 \mu\text{m}$ de espessura), utilizando-se dados extraídos da Figura 48, e considerando a primeira lei de Ohm ($U = R \cdot i$), Tabela 5.

Tabela 5 - Dados referentes às alterações em lambda na membrana da célula de $2,25 \text{ cm}^2$ utilizada para as imagens de neutros, Figura 48. Dados calculados pelas equações 3.3.1, 3.4.2, e a primeira lei de Ohm. Os potenciais se referem à densidade de corrente de $0,4 \text{ A. cm}^{-2}$, sendo x a espessura da membrana de NafionTM, $m \leq x \leq n$.

| | <i>Condutividade ($S. \text{ cm}^{-1}$)</i> | <i>Resistência ($\Omega. \text{ cm}^2$)</i> |
|--|--|--|
| $\frac{\sum_{i=m}^n \text{Média } 401 - 450 \text{ min.}}{m - n}$ | 0,04951 | 0,40396 |
| $\frac{\sum_{i=m}^n \text{Média } 101 - 150 \text{ min.}}{m - n}$ | 0,04761 | 0,42008 |
| <i>Aumento da resistência</i> | ----- | 0,01612 |
| <i>Perda em potencia (mV)</i> (devido à alteração em λ) | ----- | 14,5 |
| <i>Perda em potencia (mV)</i> (durante contaminação por NH_3) | | 127,0 |

Resumidamente podemos escrever que amônia afeta o desempenho de PEMFCs pela redução na condutividade iônica do polímero condutor de prótons (resistência ôhmica), pela redução na velocidade de transporte de prótons ao longo da membrana (transporte de massa), pela alteração da atividade dos prótons no lado catódico do *MEA* e como previsto na seção III.ii, pela adsorção de amônia no catalisador de Platina (transporte de massa), o que leva a redução dos sítios ativos do catalisador, além de alterar o processo de adsorção de oxigênio sobre o metal catalítico. [47-48] Com relação à condutividade do eletrólito pode-se afirmar que esta representa uma pequena fração das perdas ($\leq \sim 10\%$), Figura 43 e Tabela 5; referente a reduções nas velocidades de transporte de prótons ao longo da membrana, pode-se afirmar observando a Figura 43, que este também não é um fator importante na descrição dos efeitos da amônia sobre o *MEA*, uma vez que não se observam correntes limitadas por transporte de massa ao final da curva de polarização; contudo pode-se claramente entender das curvas de polarização graficadas na Figura 43, que reduções em potencial existem e são bastante pronunciadas. Levando em consideração a Figura 44, pode-se concluir destes resultados que as perdas em desempenho da célula observadas na Figura 43 são devido a alterações na atividade do próton no lado catódico do *MEA* e como previsto na seção III.ii, a adsorção de amônia no catalisador de Platina, o que leva a redução dos sítios ativos do catalisador, além de alterar o processo de adsorção de oxigênio sobre o metal catalítico.

[47-48]

Durante os experimentos de tempo de vida da célula observou-se que ao se interromper o fluxo do gás contaminador, mantendo uma densidade de corrente fixa, a célula recupera seu desempenho inicial após algum tempo, Figura 49. Nesta figura pode-se observar que durante a exposição da célula à 48ppm de NH_3 , a resistência medida em elevadas frequências aumentou continuamente, mostrando com isso que a membrana teve sua condutividade afetada pelo gás contaminador, como esperado, equação 1.6. Contudo tais incrementos na resistência da membrana refletiram em menos de 10% das perdas observadas, mostrando que este não é o principal efeito pelo qual amônia afeta o desempenho das PEMFCs, como já explicado.

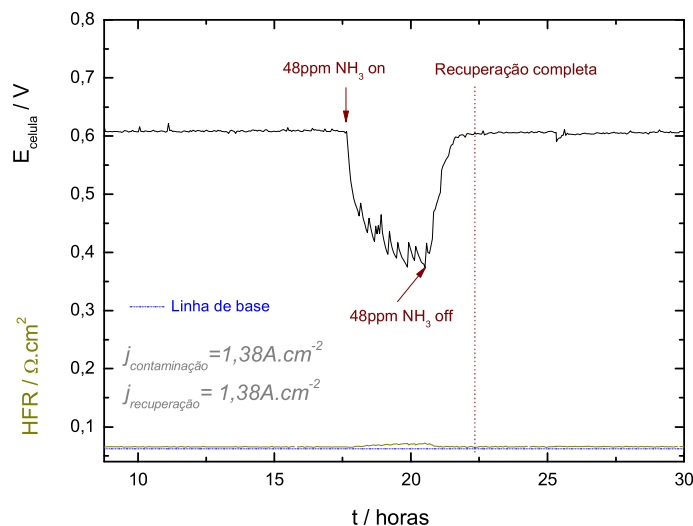


Figura 49 - Teste de tempo de vida e resistência em elevadas frequências de uma PEMFC alimentada com 48ppm de NH_3 no gás catódico. 100% de umidade relativa e temperatura da célula $80^{\circ}C$, NafionTM N212.

Outros experimentos semelhantes ao mostrado na Figura 49, foram realizados, contudo alterando-se a densidade de corrente para recuperação do desempenho da célula. A partir destes resultados graficou-se a Figura 50, onde se pode verificar que o tempo para remoção de amônia ou para recuperação do desempenho inicial da célula, varia com a densidade de corrente.

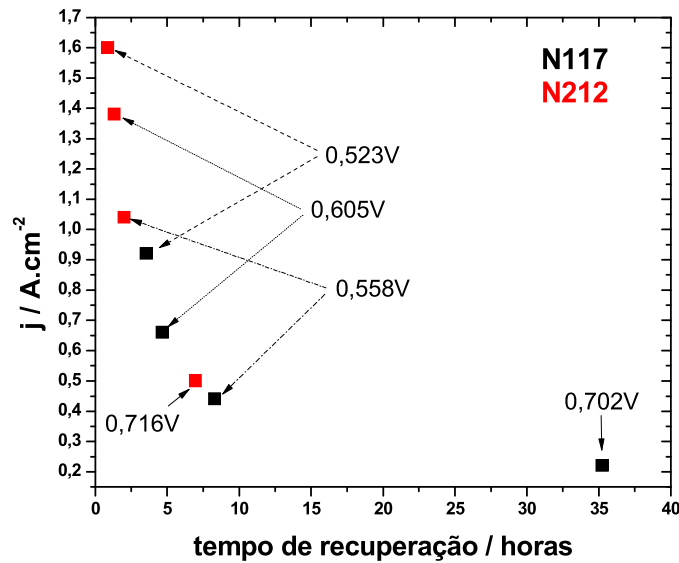


Figura 50 - Tempo para recuperação do desempenho inicial de uma PEMFC exposta a 48ppm de NH₃. Membrana de Nafion™ series N117 e N212, 100% de umidade relativa e temperatura da célula 80°C.

Estes dados mostram que o tempo para recuperação do desempenho da célula é proporcional a densidade de corrente aplicada durante o processo de recuperação, ou seja, quanto maior a densidade de corrente aplicada na célula durante a recuperação, menor o tempo despendido para a célula retomar ao seu desempenho inicial. Outra conclusão que se pode tirar da Figura 50 é que o tempo de recuperação independe do potencial da célula, e praticamente independe da espessura da membrana. Estas conclusões nos dão pistas na descrição do processo pelo qual amônio/amônia deixa a célula, ou qual é o processo transcorrido durante a recuperação do desempenho da célula após contaminação por amônia. Dois processos são prováveis de ocorrerem durante a recuperação do desempenho da célula após contaminação por amônia; oxidação de amônia sobre o catalisador de Platina e formação de amônia a partir do equilíbrio químico de íons amônio com água, equação 3.4.1. Assim cátions amônio poderiam deixar o MEA através da oxidação de amônia sobre Platina ou através do deslocamento no equilíbrio da reação 3.4.1, uma vez que aumentando-se a densidade de corrente da célula aumenta-se

a concentração de íons amônio no lado catódico do *MEA* e conseqüentemente desloca-se a reação 3.4.1 no sentido da formação de amônia, a qual deixa a célula junto com o fluxo excedente de gás catódico. Retomando a Figura 50, observou-se que o tempo de recuperação está diretamente ligado a densidade de corrente da célula e é independente do potencial da mesma, ou seja, oxidação de amônia sobre Platina não é importante no processo de remoção dos cátions amônio do conjunto membrana/eletrodos. Assim pode-se afirmar que amônia deixa a célula provavelmente como gás, pelo seu equilíbrio com água, equação 3.4.1.



Dos resultados anteriores concluiu-se que amônia afeta o desempenho de PEMFCs principalmente por alterar a atividade dos prótons no lado catódico do MEA e possivelmente por adsorver-se sobre o catalisador de Platina. Da Figura 50 concluiu-se que a oxidação de amônia não é um processo importante no complexo efeito do contaminador amônia sobre o desempenho de PEMFCs. Assim de todos os resultados apresentados nesta tese, referentes aos efeitos do contaminador amônia sobre o sistema da PEMFC, pode-se concluir que o principal efeito do contaminador amônia sobre o desempenho da célula é a alteração da atividade do próton no lado catódico do MEA, fato que afeta o potencial misto de equilíbrio da reação de redução de oxigênio, cessão III.ii.

Conclusões

Amônia afeta negativamente o desempenho de PEMFCs quando presente no gás combustível, sendo que as perdas em desempenho aumentam com o aumento na concentração do contaminador no gás de alimentação da célula. Os aumentos nas resistências medidas em elevadas frequências, resistência da membrana de NafionTM, causada pela troca de prótons por amônio, representam uma pequena parte da perda de desempenho observada quando amônia foi adicionada na corrente de ar, ($\leq \sim 10\%$). A

mesma conclusão foi obtida em experimentos de imagens de difração de nêutrons onde se quantificou as alterações em λ da membrana após contaminação por amônia. Efeitos relacionados à adsorção de amônia sobre Platina foram considerados pouco importantes, como mostrado na Figura 50. Propôs-se que a redução na atividade dos prótons no lado catódico do *MEA* e conseqüentemente o potencial misto de equilíbrio da reação de redução de oxigênio, é o principal responsável pelas perdas em desempenho causadas pelo contaminador amônia sobre a PEMFC. Mostrou-se também que após a célula ser contaminada por amônia, os cátions amônio deixam a célula através do seu equilíbrio com água, que gera amônia gasosa.

IV - CONCLUSÕES GERAIS

Os resultados mostraram o efeito negativo que o contaminador do gás combustível H_2S causa ao ânodo de PEMFCs, provando que o bloqueio da superfície do catalisador aumenta com o aumento do potencial do eletrodo. Verificou-se também que a contaminação do eletrodo da PEMFC foi apenas revertida ao se submeter o eletrodo a varreduras de potencial até $1,4V$ versus *ERH*. Provou-se, utilizando a técnica de Espectroscopia de Massa Eletroquímica em Tempo Real, que a adsorção de H_2S sobre o catalisador de Platina ocorre de forma dissociativa, em uma reação química (reação 3.1.1 e/ou 3.1.3) e em experimentos eletroquímicos que esta adsorção também ocorre pela oxidação de H_2S sobre o eletrodo de *Pt* (reação 3.1.4). Utilizando-se da mesma técnica espectroscópica (EMS), mostrou-se que durante as varreduras de potenciais/voltametrias cíclicas, empregadas no processo de recuperação do desempenho da célula ou de oxidação de $S_{adsorvido}$ a *Pt*, um dos produtos da reação de oxidação é SO_2 (reação 3.1.10). Contudo também se mostrou que a recuperação de desempenho promovido pelo método de voltametrias cíclicas é parcial, uma vez que perdas de desempenho da PEMFC são observadas quando sucessivos processos de contaminação/recuperação são realizados. Com o objetivo de propor um novo método de remoção/tolerância da PEMFC a H_2S utilizou-se o método de “*air bleed*”, tendo sido observado reduções na contaminação da célula por H_2S quando ar foi injetado no fluxo de gás combustível. Contudo observou-se que tal metodologia não apresenta melhoras significativas

comparadas as observadas no caso para o qual esta técnica foi desenvolvida, contaminação por CO . [1]

A partir dos resultados aqui apresentados, em eletrodo de disco anel rotatórios, pôde-se entender que a reação de redução de oxigênio sofre perdas em correntes quando íons amônio (NH_4ClO_4) são adicionados ao eletrólito, principalmente devido à adsorção/oxidação de amônia e em partes devido à adsorção de ânions perclorato a superfície da Platina. O bloqueio de sítios ativos leva a um aumento na quantidade de peróxido de hidrogênio formado, uma vez que a adsorção de espécies sobre sítios de Platina também causa a redução na quantidade de sítios adjacentes, os quais são necessários para que a reação prossiga via quatro elétrons.

Dos resultados obtidos para os efeitos do cátion amônio sobre as propriedades de membranas de NafionTM série N117 encontrou-se que tanto a condutividade quanto a variável λ da membrana são levados a valores menos positivos quando sob formas catiônicas mistas. Encontrou-se que as variações em λ da membrana também variam com a umidade relativa do ambiente, indicando que em sistemas reais, onde o cátodo da célula opera sob umidade relativa de 50%, as perdas de desempenho na célula podem ser ainda maiores devido à maior redução da condutividade iônica do eletrólito.

Mostrou-se que para uma PEMFC sob contaminação por cátions, as perdas em potencial (sobrepotenciais da célula) são expressivas, sendo que para uma célula operando com uma membrana sob a forma 50% H^+ / 50% NH_4^+ já se teria um sistema sem aplicação prática. Deve-se salientar que em um sistema real, ter-se-ia além das perdas ôhmicas, perdas no potencial de redução de oxigênio devido a adsorção de amônia ao catalisador de Platina, como mostrado na sessão iii.ii.

Foi mostrado que amônia afeta negativamente o desempenho de PEMFCs quando presente no gás combustível, sendo que as perdas em desempenho aumentam com o aumento na concentração do contaminador no gás de alimentação da célula. Os aumentos nas resistências medidas em elevadas frequências, resistência da membrana de NafionTM, causada pela troca de prótons por amônio, representam uma pequena parte da perda de desempenho observada quando amônia foi adicionada na corrente de ar, ($\leq \sim 10\%$). A mesma conclusão foi obtida em experimentos de imagens de difração de nêutrons onde se quantificou as alterações em λ da membrana após contaminação por amônia. Efeitos relacionados à adsorção de amônia sobre Platina foram considerados pouco importantes, como mostrado na Figura 50. Propôs-se que a redução na atividade dos prótons no lado catódico do *MEA* e conseqüentemente o potencial misto de equilíbrio

da reação de redução de oxigênio, é o principal responsável pelas perdas em desempenho causadas pelo contaminador amônia sobre a PEMFC. Mostrou-se também que após a célula ser contaminada por amônia, os cátions amônio deixam a célula através do seu equilíbrio com água, que gera amônia gasosa.

REFERÊNCIAS:

1. Gottesfeld, S.; Zawodzinski, T. A. Polymer Electrolyte Fuel Cells. In: Alkire, R. C.; Gerischer, H.; Kolb, D. M.; Tobias, C. W. (Eds). **Advances in Electrochemical Science and Engineering**. John Wiley, 1998, v. 5, p. 195-301.
2. Pierre, J. St. Air Impurities. In: Büchi, F. N.; Inaba, M.; Schmidt, T. J. (Eds) **Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability**, Springer New York, New York, NY, 2009. cap. II.1, p. 289-320.
3. US FreedomCar fuel specification sheet and report provided to DOE working group-12. Disponível em:
http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress06/vii_2_ohi.pdf. Acesso em: 10 June 2009.
4. Ruth, K.; Vogt, M.; Zuber, R. Development of CO-tolerant catalysts. In: Vielstich, W.; Yokkawa, H.; Gateiger, H. A. (Eds). **Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications**. John Wiley, 2003, v. 3, n. 3, p. 489-496.
5. Wilkinson, D. P.; St-Pierre, J. Durability. In: Vielstich, W.; Yokkawa, H.; Gateiger, H. A. (Eds). **Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications**. John Wiley, 2003, v. 3, n. 3, p. 611-626.
6. Iwasita, T.; Ciapina, E. G. Mechanistic aspects of carbon monoxide oxidation. In: Vielstich, W.; Yokkawa, H.; Gateiger, H. A. (Eds). **Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications**. John Wiley, 2009, v. 5, n. 1, p. 224-240.
7. Garzon, F. H.; Uribe, F. A. Effects of contaminants on activity. In: Vielstich,

- W.; Yokkawa, H.; Gateiger, H. A. (Eds). **Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications**. John Wiley, 2009, v. 5, n. 1, p. 264-278.
8. Madden, T.; Perry, M.; Protsailo, L.; Gummalla, M.; Burlatsky, S.; Cipollini, N.; Motupally, S.; Jarvi, T. Proton exchange membrane fuel cell degradation: mechanisms and recent progress. In: Vielstich, W.; Yokkawa, H.; Gateiger, H. A. (Eds). **Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications**. John Wiley, 2009, v. 6, n. 5, p. 861-879.
 9. Du, B.; Pollard, R.; Elter, J. F.; Ramani, M. Performance and Durability of a Polymer Electrolyte Fuel Cell Operating with Reformate: Effects of CO, CO₂, and Other Trace Impurities. In: Büchi, F. N.; Inaba, M.; Schmidt, T. J. (Eds) **Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability**. Springer Science, 2009, p. 341-366.
 10. Pereira L. G. S.; Pereira, M. E.; Ticianelli, E. A. Influência de M/C (M=Mo,Cu, Fe e W) Incorporado à Camada Difusora do Eletrodo de Difusão de Gás Frente à Reação de Oxidação de Hidrogênio na Presença de CO. **Química Nova**, v. 30, p. 1644-1648, 2007.
 11. Uribe, F. A.; Zawodzinski A. Jr. , **200th Meeting of The Electrochemistry Society**, San Antonio, Texas, USA, abstract n. 339, 2001.
 12. Chin, D. T.; Howard, P. D. Hydrogen Sulfide Poisoning of Platinum Anode in Phosphoric Acid Fuel Cell Electrolyte. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 133, p. 2447, 1986.
 13. Heinzl, A.; Benz, W.; Mahlendorf, F.; Niemzig, O.; Roes, J. In: **Fuel Cell Seminar 2002 Extended Abstracts**, 2002, Palm Springs, CA, USA, p. 149.
 14. Contractor, A. Q.; Lal H. Two forms of chemisorbed sulphur on platinum and related studies. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 96, p. 175, 1979.
 15. Mathieu, M. V.; Primet, M. Sulfurization and regeneration of platinum. **Applied Catalysis**, v. 9, p. 361, 1984.
 16. Shi, Z.; Song. D.; Zhang, J.; Liu, Z.-S.; Knights, S.; Vohra, R.; Jia, N.-Y.; Harvey, D. Transient Analysis of Hydrogen Sulfide Contamination on the Performance of a PEM Fuel Cell. **Journal of the Electrochemical Society**,

v. 154, n. 7, p. B609, 2007.

17. Szymanski, S. T., Gruver, G. A.; Katz, M.; Kunz, H. R. The Effect of Ammonia on Hydrogen-Air Phosphoric Acid Fuel Cell Performance. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 127, p. 1440-1444, 1980.
18. Uribe, F. A.; Gottesfield, S.; Zawodzinski, T. A. Effect of Ammonia as Potential Fuel Impurity on Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 149, p. A293-296, 2002.
19. Soto, H. J.; Lee, W.-K.; Murthy, M. Effect of Transient Ammonia Concentrations on PEMFC Performance, **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 6, n. 7, p. A133-135, 2003.
20. Halseid, R.; Vie, P. J. S.; Tunold, R. Effect of ammonia on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells, **Journal of Power Sources**, v. 154, n. 2, p. 343-350, 2006.
21. Kienitz, B.; Zawodzinski, T.; Pivovar, B.; Garzon, F. H. Determining the Mechanisms of Cationic Contamination on PEMFCs using a Strip Cell Configuration, **ECS Transactions**, v. 16, n. 2, p. 1069-1078, 2008.
22. Halseid, R.; Wainright, J. S.; Savinell, R. F.; Tunold, R. Oxidation of Ammonium on Platinum in Acidic Solutions, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 154, p. B263-270, 2007.
23. Eisenberg, A.; Yeager, H. L. **Perfluorinated ionomer membranes**, ACS Washington, D. C., 1982.
24. Kienitz, B.; Baskaran, H.; Zawodzinski, T.; Pivovar, B. A Half Cell Model to Study Performance Degradation of a PEMFC due to Cationic Contamination. **ECS Transactions**, v.11, n. 1, p. 777.
25. Okada, T.; Satou, H.; Okuno, M.; Yuasa, M. Ion and Water Transport Characteristics of Perfluorosulfonated Ionomer Membranes with H⁺ and Alkali Metal Cations. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 6, p. 1267-1273, 2002.
26. Pivovar, B. S.; Kienitz, B.; Rockward, T.; Uribe, F.; Garzon, F. Performance Impact of Cation Contaminants. Vielstich, W.; Yokkawa, H.; Gateiger, H. A.

(Eds). **Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications**. John Wiley, 2009, v. 6, n. 4, p. 718-728.

27. Paganin, V. A.; Ticianelli, E. A.; Gonzalez, E. R. Development and electrochemical studies of gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 26, p. 297, 1996.
28. Vielstich, W.; Paganin, V. A.; Lima, F. H. B. and Ticianelli, E. A. Nonelectrochemical Pathway of Methanol Oxidation at a Platinum-Catalyzed Oxygen Gas Diffusion Electrode. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 148, n. 5, p. A502, 2001.
29. Sasaki, K.; Wang, J. X.; Balasubramanian, M.; McBreen, J.; Uribe, F.; Adzic, R. R. Ultra-low platinum content fuel cell anode electrocatalyst with a long-term performance stability. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 3873-3877.
30. Gasteiger, H. A.; Kocha, S. S.; Sompalli, B.; Wagner, F. T. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 56, n. 9, 2008.
31. Paulus, U. A.; Schmidt, T. J.; Gasteiger, H. A.; Behm, R. J. Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 495, p. 134-145, 2001.
32. Albery, W. J.; Bruckenstein, S. In Ring-Disc Electrodes Part 2.-Theoretical and Experimental Collection Efficiencies, **Transactions of the Faraday Society**, v. 62, p. 1920-1931, 1966.
33. Halseid, R.; Preben, J. S. Vie, P. J. S.; Tunold, R. Influence of Ammonium on Conductivity and Water Content of Nafion 117 Membranes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 151, n. 3, p. A381, 2004.
34. Cahan, B. D.; Wainright, J. S. AC Impedance Investigations of Proton Conduction in NafionTM. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 140, p. L185, 1993.
35. Zawodzinski, T. A. Jr.; Neeman, M.; Sillerud, L. O.; Gottesfeld, S. Determination of water diffusion coefficients in perfluorosulfonate ionomeric membranes. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 95, n. 15, p. 6040, 1991.

36. Zawodzinski, T. A. Jr.; Springer, T. E.; Davey, J.; Jestel, R.; Lopez, C.; Valerio, J.; Gottesfeld, S. A Comparative Study of Water Uptake By and Transport Through Ionomeric Fuel Cell Membranes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 140, p. 1981, 1993.
37. Zawodzinski, T. A. Jr.; Derouin, C.; Radzinski, S.; Sherman, R. J.; Smith, V. T.; Springer, T. E.; Gottesfeld, S. Water Uptake by and Transport Through Nafion® 117 Membranes, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 140, p. 1041, 1993.
38. Wilson, M.; Gottesfeld, S. High Performance Catalyzed Membranes of Ultra-low Pt Loadings for Polymer Electrolyte Fuel Cells, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 139, p. L28-30, 1992.
39. Wilson, M.; Gottesfeld, S. Thin-film catalyst layers for polymer electrolyte fuel cell electrodes, **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 22, p. 1-7, 1992.
40. Borup, R.; Meyers, J.; Pivovar, B.; Kim, Y. S.; Mukundan, R.; Garland, N.; Myers, D.; Wilson, M.; Garzon, F.; Wood, D.; Zelenay, P.; More, K.; Stroh, K.; Zawodzinski, T.; Boncella, J.; McGrath, J. E.; Inaba, M.; Miyatake, K.; Hori, M.; Ota, K.; Ogumi, Z.; Miyata, S.; Nishikata, A.; Siroma, Z.; Uchimoto, Y.; Yasuda, K.; Kimijima, K.-i.; Iwashita, N. Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation. **Chemical reviews**, v. 107, n. 10, p. 3904, 2007.
41. Sethuraman, V. A.; Wise, L. A.; Balasubramanian, S.; Weidner, J. W. Hydrogen Sulfide Kinetics on PEM Fuel Cell Electrodes. **ECS Transactions**, v. 1, n. 8, p. 111, 2006.
42. Mohtadi, R.; Lee, W.-K.; Van Zee, J. W. The effect of temperature on the adsorption rate of hydrogen sulfide on Pt anodes in a PEMFC. **Journal of Applied. Catalysis B**, v. 56, p.37, 2005.
43. Loucka, T. Adsorption and Oxidation of Sulphur and of Sulphur Dioxide at the Platinum Electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 31, n. 2, p. 319, 1971.
44. Brosha, E. L.; Rockward, T.; Uribe, F. A.; Garzon, F. H. Development of Analytical Techniques to Study H₂S Poisoning of PEMFCs and Components.

Electrochemical Society Transaction, v. 17, n. 1, p. 369, 2009.

45. Bernardi, F.; Alves, M. C. M.; Traverse, A.; Silva, D. O.; Scheeren, C. W.; Dupont, J.; Morais, J. Monitoring Atomic Rearrangement in $\text{Pt}_x\text{Pd}_{1-x}$ ($x = 1, 0.7, \text{ or } 0.5$) Nanoparticles Driven by Reduction and Sulfidation Processes. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 10, p. 3909, 2009.
46. Holze, R. **Experimental Electrochemistry**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Betz-DmbH, Darmstadt, Germany, 2009.
47. Schmidt, T. J.; Paulus, U. A.; Gasteiger, H. A.; Behm, R. J. The oxygen reduction reaction on a Pt/carbon fuel cell catalyst in the presence of chloride anions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 508, p. 41–47, 2001.
48. Markovic, N. M.; Gasteiger, H. A.; Grgur, B. N.; Ross, P. N. Oxygen reduction reaction on Pt(111): effects of bromide. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 467, p. 157–163, 1999.
49. Markovic N.; Gasteiger H.; Ross P. N. Kinetics of oxygen reduction on Pt(hkl) electrodes: Implications for the crystallite size effect with supported Pt electrocatalysts. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 144, p. 1592-1597, 1997.
50. Rosca, V.; Duca, M.; de Groot, M. T.; Koper, M. T. M. Nitrogen Cycle Electrocatalysis, **Chemical Reviews**, v. 109, p. 2209-2244, 2009.
51. Hung, L.; Li, L.; Dong, W.; Liu, Y.; Hou, H. Removal of Ammonia by OH Radical in Aqueous Phase, **Environmental Science and Technology**, v. 42, p. 8070, 2008.
52. Kimura, T.; Yoshioka, T.; Mizoguchi, T. Decomposition of hydrogen peroxide and formation of nitrate ion and nitrite ion in ammonia solutions, **Nippon Kagakkai Koen Yokoshu**, v. 85, n. 1, p. 406, 2005.
53. Bagotzky, V. S.; Vassilyev, Yu. B.; Weber, J.; Pirtskhalava J. N. Adsorption of anions on smooth Platinum electrodes, **Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 27, p. 31-46, 1970.
54. Lipkowski, J.; Ross, P. N. (Eds). **Electrocatalysis**, John Wiley & Sons, New York, NY, 1998. cap. 5, p. 197-137.

55. Bates, R. G. and Pinching, G. D. Dissociation Constant of Aqueous Ammonia at 0 to 50⁰C from E. m. f. Studies of the Ammonium Salt of a Weak Acid, **Journal of American Chemical Society**, v.72, p. 1393, 1950.
56. Halseid R.; Bystron T.; Tunold R. Oxygen reduction on platinum in aqueous sulphuric acid in the presence of ammonium, **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 13, p. 2737-2742, 2006.
57. Halseid, R.; Heinen, M.; Jusys, Z.; Behm, R. J. The effect of ammonium ions on oxygen reduction and hydrogen peroxide formation on polycrystalline Pt electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 176, p. 435, 2008.
58. Huang, J. C.; O'Grady, W. E.; Yeager E. The Effects of Cations and Anions on Hydrogen Chemisorption at Pt. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 124, p. 1732, 1977.
59. Springer, T. E.; Zawodzinski, T. A.; Gottesfeld, S. Polymer Electrolyte Fuel Cell Model. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 138, p. 2334, 1991.
60. Mukherjee, P. P.; Springer, T. E.; Mukundan, R.; Hussey, D. S.; Jacobson, D. L.; Arif, M.; Borup, R. L. Probing Liquid Water Profile in the Polymer Electrolyte Fuel Cell Membrane. **ECS Transactions**, v. 16, n. 2, p. 1027, 2008.
61. Steck, A; Yeager, H. L. Water sorption and cation-exchange selectivity of a perfluorosulfonate ion-exchange polymer. **Analytical Chemistry**, v. 52, n. 8, p. 1215, 1980.
62. Okada, T. Theory for water management in membranes for polymer electrolyte fuel cells Part 2. The effect of impurity ions at the cathode side on the membrane performances. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 465, p. 18, 1999.
63. Okada, T. Effect of ionic contaminants. In: Vielstich, W.; Gateiger, H. A. Lamm, H. (Eds). **Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications**. Wiley, Chichester, West Sussex, England, 2003, v. 3, n. 1, p. 627–646.

64. Okada, T.; Nakamura, N.; Yuasa, M.; Sekine, I. Ion and water transport characteristics in membranes for polymer electrolyte fuel cells containing H⁺ and Ca⁺² cations. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 144, p. 2744, 1997.
65. Okada, T.; Møller-Holst, S.; Gorseth, O.; Kjelstrup, S. Transport and equilibrium properties of Nafion membranes with H⁺ and Na⁺ ions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 442, p. 137, 1998.
66. Okada, T.; Xie, G.; Gorseth, O.; Kjelstrup, S.; Nakamura, N.; Arimura, T. Ion and water transport characteristics of Nafion membranes as electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 43, p. 3741, 1998.
67. Okada, T.; Satou, H.; Okuno, M.; Yuasa, M. Ion and water transport characteristics of perfluorosulfonated ionomer membranes with H⁺ and alkali metal cations. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 6, p. 1267-1273, 2002.
68. Okada, T.; Ayato, Y.; Yuasa, M.; Sekine, I. The effect of impurity cations on the transport characteristics of perfluorosulfonated ionomer membranes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 17, p. 3315, 1999.
69. Halseid R.; Vie P. J. S.; Tunold R. Influence of Ammonium on Conductivity and Water Content of Nafion 117 Membranes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 151, n. 3, p. A381-A388, 2004.
70. Glendening, E. D.; Feller, D. J. Cation-Water Interactions: The $M^+(H_2O)_n$ Clusters for Alkali Metals, M = Li, Na, K, Rb, and Cs. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, p. 3060, 1995.
71. Saito, M.; Hayamizu, K.; Okada, T. Temperature Dependence of Ion and Water Transport in Perfluorinated Ionomer Membranes for Fuel Cells. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p. 3112-3119, 2005.
72. Zawodzinski, T. A.; Springer, T. E.; Uribe, F.; Gottesfeld, S. Characterization of polymer electrolytes for fuel cell applications. **Solid State Ionics**, v. 60, p. 199-211, 1993.
73. Springer, T. E.; Kienitz, B. (to be published). Membrane Contamination Modeling. In: Li, H.; Shi, Z.; Zhang, J. (Eds). **Proton Exchange Fuel Cells: Contamination and Mitigation Strategies**, CRC Press, Chap. 8.

74. Mukundan R.; Borup R. L. Visualising Liquid Water in PEM Fuel Cells Using Neutron Imaging. **Fuel Cells**, v. 9, n. 5, p. 499-505, 2009.
75. Spendelow J. S.; Mukundan R.; Davey J. R.; Rockward T.; Hussey D. S.; Jacobson D. L.; Arif M.; Borup R. L. High Resolution Neutron Radiography Imaging of Operating PEM Fuel Cells: Effect of Flow Configuration and Gravity on Water Distribution. **ECS Transactions**, v. 16, n. 2, p. 1345-1355, 2008.
76. Davey J. R.; Mukundan R.; Spendelow J.; Hussey D. S.; Jacobson D. L.; Arif M.; Borup R. L. Water Dynamics in a PEM Fuel Cell: Effect of Current and Humidity Transients. **ECS Transactions**, v. 16, n. 2, p. 329-340, 2008.
77. Bilheux, H. Z.; McGreevy, R.; Anderson, I. S. **Neutron Imaging and Applications: A Reference for the Imaging Community**. Springer Science, New York, USA, 2009.