INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

ESTUDOS ELETROQUÍMICOS DE ELETRÓLISE A MEMBRANA POLIMÉRICA
PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Marco Antonio Oliveira da Silva

Dissertação apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na
Área de Tecnologia Nuclear – Materiais

Orientador:

Prof. Dr. Adonis Marcelo Saliba-Silva

São Paulo

2011

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

ESTUDOS ELETROQUÍMICOS DE ELETRÓLISE A MEMBRANA POLIMÉRICA
PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Marco Antonio Oliveira da Silva

Dissertação apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na
Área de Tecnologia Nuclear – Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Adonis Marcelo Saliba-Silva

São Paulo

2011

DEDICATÓRIA

À minha família e ao progresso.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, o Prof. Dr. Adonis Marcelo Saliba-Silva pela orientação e contribuição a este trabalho.

Ao Prof. Dr. Marcelo Linardi, por disponibilizar materiais e o laboratório do CCCH/IPEN – Centro de Célula a Combustível e Hidrogênio do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares para a realização dos experimentos e pesquisas.

Aos pesquisadores do CCCH, pela ajuda e instruções relativas às teorias e experimentos na área química e eletroquímica. Agradeço também pelos materiais emprestados.

Aos estudantes e amigos do IPEN, por compartilhar o conhecimento e também pelos bons momentos de convivência ao longo desses dois anos de estudo. Não colocarei todos os nomes pela possibilidade de cometer a injustiça de esquecer algum, mas gostaria de agradecer em especial a pós-graduanda Roberta Alvarenga Isidoro pelo treinamento em laboratório nos primeiros meses, além de compartilhar o conhecimento em células a combustível já estudado por ela até o momento.

Aos funcionários do IPEN pelo atendimento e solução de casos em todos os setores relacionados à minha pesquisa acadêmica e vínculo com o Instituto.

A Capes, pelo apoio financeiro.

Ao IPEN, pelo suporte e infra-estrutura necessária para a realização dos meus estudos.

ESTUDOS ELETROQUÍMICOS DE ELETRÓLISE A MEMBRANA POLIMÉRICA PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Marco Antonio Oliveira da Silva

RESUMO

O uso do hidrogênio produzido pela água como vetor energético pode ser uma das soluções encontradas para evitar emissões de poluentes por ser uma energia limpa e renovável. Produzir o hidrogênio por intermédio de uma célula eletrolítica a membrana trocadora de prótons (PEMEC) é uma alternativa vantajosa, pois a forma sólida da membrana garante uma densidade de corrente elétrica maior comparada à eletrólise alcalina convencional, além de outras vantagens, como por exemplo, a relativa facilidade para manutenção. Os estudos presentes neste trabalho partiram da configuração de uma célula a combustível a membrana trocadora de prótons (PEMFC), entretanto, os dois tipos de células necessitam de materiais e catalisadores diferentes. Testes revelaram que placas bipolares de grafite da PEMEC não podem ser usadas, tampouco as de grafite cobertas com níquel devido à forte corrosão ocorrida na região anódica. A eletrólise por uma PEMEC é possível, no entanto, a escolha de materiais para a região anódica define a confiabilidade do método. Os aços inoxidáveis da série 3XX apresentaram os melhores resultados com níveis comerciais de produção de 75 a 85 mL.cm⁻².min⁻¹ de H₂ em temperatura ambiente, com potencial de -1,9 V. Fizeram-se experimentos em PEMEC de aço AISI 310 que mostraram bom desempenho, mas ocorrendo corrosões e inviabilizando a continuidade do processo após 6h de operação. Análise por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) na PEMEC desse aço foi feita para se estudar o aumento resistivo dos componentes da célula ao longo de uma sequência de eventos em um processo corrosivo do ânodo.

Palavras-chave: PEMEC, eletrólise, EIE, corrosão, hidrogênio

ELECTROCHEMICAL STUDY OF POLYMER MEMBRANE ELECTROLYSIS FOR HYDROGEN PRODUCTION

Marco Antonio Oliveira da Silva

ABSTRACT

The use of hydrogen produced by water as energy vector can be one of the solutions to prevent emissions of pollutants because it is a clean and renewable energy. To produce hydrogen through a proton exchange membrane electrolytic cell (PEMEC) is an advantageous alternative, because the membrane as a solid structure ensures a higher electrical current density compared to conventional alkaline electrolysis, among other advantages, such as a relative ease of maintenance. The studies in this work started from the configuration of a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC), however, both cell types require different materials and catalysts. Tests revealed that graphite bipolar plates cannot be used in PEMEC, either nickel coated graphite due to heavy corrosion in the anodic region. Electrolysis by a PEMEC is possible, however, the choice of materials for the anode region defines the reliability of the method. The 3XX series stainless steel showed the best results with commercial production levels from 75 to 85 mL.cm⁻².min⁻¹ H₂ at room temperature, with a potential of -1.9 V. Experiments were made in PEMEC steel AISI 310 which showed good performance to produce H₂, but as the corrosion occurred, the process become inadequate after 6 hours of operation. Analysis by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in this PEMEC with bipolar steel plates was made to study the increase of the cell components resistances along a sequence of events in a process of anode corrosion.

Keywords: PEMEC, electrolysis, EIS, corrosion, hydrogen

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
3. REVISÃO DA LITERATURA	5
3.1 Produção de Hidrogênio	5
3.1.1 Combustíveis fósseis	5
3.1.2 Biomassa	6
3.1.3 Separação da molécula da água	6
3.2 Eletrolisadores PEM	9
3.3 Componentes de uma PEMEC	11
3.3.1 Eletrodo, membrana e a dupla camada elétrica	12
3.4 Eletrocatalisadores	14
3.5 Curvas de polarização	16
3.6 Lei de Faraday e o balanço de massa	17
3.7 Corrosão do grafite	19
3.8 Impedância Eletroquímica	20
3.8.1 Representação algébrica da impedância	21
3.8.2 Representação gráfica da impedância	22
3.8.3 Circuitos equivalentes no sistema eletroquímico	23
3.8.4 Impedância em Componentes do Eletrolisador	28
3.9 Modelo matemático da eletrólise da água pela PEMEC	30
4. MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1 Preparação do MEA	33
4.2 Célula com placas de grafite	34
4.2.1 Determinação da curva de polarização (Placas de Grafite)	35
4.2.2 Análise por potenciometria galvanostática	35
4.3 Célula com placas terminais de grafite recobertas com níquel	36
4.3.1 Determinação da curva de polarização (Placas de Grafite/Ni)	36
4.4 Polarização anódica e catódica com aços AISI 310, 316 e 410	37
4.5 Célula com placas terminais de aço 310	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1 Célula com placas terminais de grafite	39
5.1.1 Corrosão do grafite	40

5.1.2	Técnicas eletroquímicas para estudar a corrosão em amostras de grafite	43
5.2	Célula com placas terminais grafite cobertas com níquel	44
5.2.1	Análise experimental por curva de polarização	45
5.2.2	Comparação entre resultados teóricos e práticos	45
5.3	Eletrólise ácida com placas terminais de aço inoxidável	47
5.3.1	Avaliação eletroquímica da corrosão em amostras de aço	48
5.3.2	EIE em amostras de aço AISI 310	55
5.3.3	Avaliação por EIE do processo eletrolítico do aço 310	59
5.3.4	Produção de hidrogênio	62
5.4	Estudos eletroquímicos com PEMEC de aço AISI 310	62
5.4.1	Análise de eletrólise galvanostática	63
5.4.2	Estudo com EIE na PEMEC de aço 310	64
6.	CONCLUSÕES	70
6.1	Sugestões para trabalhos futuros	71
	APÊNDICE A – Eletrólise Alcalina	73
	APÊNDICE B – Modelos sugeridos para circuitos equivalentes na PEMEC	74
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1: Representação esquemática da eletrólise PEM e da célula a combustível PEM. Ilustração adaptada pelo autor. Ref. [22]	10
FIGURA 2: Componentes integrantes de um eletrolisador: duas placas condutoras de eletricidade, dois canais de alimentação, um cátodo, um ânodo e uma membrana polimérica ácida perfluorosulfônica.....	12
FIGURA 3: Os eletrodos e a membrana são pressionados formando o conjunto eletrodos/membrana (MEA).....	13
FIGURA 4: Dupla camada elétrica. Modelo de Helmholtz. Figura traduzida da Ref [27].....	14
FIGURA 5: Curva de Vulcano. É possível selecionar o melhor catalisador pela relação entre o logaritmo da corrente de intercâmbio com a entalpia de adsorção do hidrogênio em diferentes superfícies metálicas. Ilustração ref. [30]	15
FIGURA 6: Comportamento gráfico de uma eletrólise dividida em três regiões: polarização por ativação, por queda ôhmica e por transporte de massa.	16
FIGURA 7: Representação de Nyquist. Quando $\omega = 0$, $Z_r = R$	22
FIGURA 8: Representação de Bode. Log Z vs log ω	22
FIGURA 9: Representação de Bode. Φ vs log ω	22
FIGURA 10: Circuito equivalente simples.....	24
FIGURA 11: Circuito elétrico equivalente de uma interface metal-eletrólito. Re representa a resistência elétrica do eletrólito, R _p a resistência de polarização e C _{dc} a capacitância da dupla camada. [41]	24
Figura 12: Representação de Nyquist demonstrando algumas relações de resistência com os pontos do gráfico representados pelo número complexo Z. [41]	25
Figura 13: Representação de Bode que determina alguns valores de resistência e capacitância em relação à Z versus a frequência ou ao ângulo de fase.	26
FIGURA 14: Circuito equivalente associado a um processo corrosivo que inclui os elementos de adsorção e transferência de carga. [41].....	27
FIGURA 15: Representação de Bode dos valores de impedância correspondentes ao circuito da Fig. 14. Os valores numéricos utilizados para calcular a curva foram: R _e =10 Ω , R _{θ} =103 Ω , R _F =105 Ω , C _{dc} =5 μ F, C _{θ} =500 μ F. [49 apud 41].....	27
FIGURA 16: Arranjo experimental para eletrólise PEMEC em uma célula a combustível funcionando como URFC (energia elétrica + eletrólise).	34
FIGURA 17: célula eletrolítica conectada ao potenciostato	35

FIGURA 18: Placa de grafite coberta com níquel.	36
FIGURA 19: Célula eletroquímica para análise em potenciostato.	37
FIGURA 20: Curva de polarização da célula a combustível. Resultados satisfatórios comparados aos resultados de outros trabalhos atuais. Temperatura da água: 80°C. Pressão atmosférica. Varredura de 0 a -9 V.	39
FIGURA 21: Polarização atípica imposta à célula de eletrólise a membrana.	40
FIGURA 22: Produto da eletrólise da água pela célula com placas de grafite onde sofreu corrosão.	41
FIGURA 23: Placa de grafite - região catódica.....	42
FIGURA 24: Placa de grafite - região anódica.	42
FIGURA 25: Potenciometria galvanostática para 0,04 A.cm ⁻² ; 0,4 A.cm ⁻² ; 0,8 A.cm ⁻² e 2 A.cm ⁻²	44
FIGURA 26: Potenciometria galvanostática para 0,04 A.cm ⁻² ; 0,4 A.cm ⁻² ; 0,8 A.cm ⁻² e 2 A.cm ⁻² no estado estacionário. Eletrodo de calomelano como referência.	44
FIGURA 27: Potencial vs densidade de corrente e densidade de potência medidas em uma PEMEC com placas de grafite recobertas com níquel.	45
FIGURA 28: Medidas experimentais da célula com placas suporte revestidas com níquel electroless e os resultados da simulação do modelo eletroquímico.	47
FIGURA 29: Eletrólise anódica em aço 316, 316/Ni e 316/Ru. O rutênio não se mostrou útil como revestimento do aço 316 para a evolução do gás oxigênio.	49
FIGURA 30: Eletrólise catódica em aço 316, 316/Ni e 316/Ru. O aço 316 mostrou-se melhor que as outras amostras para a evolução do gás hidrogênio.	49
FIGURA 31: Eletrólise anódica em aço 410, 410/Ni e 410/Ru. O níquel revelou-se mais ineficiente como cobertura do aço 410 para a evolução do gás oxigênio.	51
FIGURA 32: Eletrólise catódica em aço 410, 410/Ni e 410/Ru.	51
FIGURA 33: Eletrólise anódica em aço 310. Entre 1,6 e 2 V a densidade de corrente não obedece a lei de Ohm, característica da corrosão.	53
FIGURA 34: Eletrólise anódica em aço 310 como eletrodo de trabalho em solução de 0,1 mol.L ⁻¹ HCl.	53
FIGURA 35: Eletrólise catódica em aço 310. O comportamento regular de uma eletrólise revelou ausência de corrosões.	54

FIGURA 36: Superfícies das amostras de aço 310, 316, 316/Ni, 316/Ru, 410, 410/Ni e 410/Ru antes e depois da eletrólise.	54
FIGURA 37: Representação de Nyquist para a impedância da amostra de aço 310 antes da realização da eletrólise.	56
FIGURA 38: Representação de Bode. Impedância da amostra de aço 310 antes da eletrólise.....	56
FIGURA 39: Representação de Nyquist para a impedância da amostra de aço 310 após a realização da eletrólise.....	58
FIGURA 40: Representação de Bode. Impedância da amostra de aço 310 depois da eletrólise.....	58
FIGURA 41: Circuito equivalente do processo corrosivo para a amostra de aço 310 antes da eletrólise.	59
FIGURA 42: Circuito equivalente do processo corrosivo para a amostra de aço 310 após a eletrólise.	59
FIGURA 43: Representação de Nyquist para a eletrólise da amostra de aço 310 durante o tempo.	60
FIGURA 44: Representação de Bode para a eletrólise da amostra de aço 310 durante o tempo...	60
FIGURA 45: Log Z como uma queda exponencial durante o tempo.....	61
FIGURA 46: Superfície onde sofreu forte corrosão por eletrólise durante 6 horas.....	61
FIGURA 47: Produção do gás hidrogênio ao longo do tempo a uma corrente fixa de 10,1 mA.cm ⁻²	62
FIGURA 48: Teste de durabilidade da PEMEC de aço. Potencial em função do tempo durante 5 horas com a densidade de corrente fixa em 10, 1 mA.cm ⁻²	63
FIGURA 49: Placas de aço 310 e o ânodo após uma eletrólise. Na região anódica houve um desgaste de carbono liberado na água. A região catódica não apresentou corrosão do carbono.	64
FIGURA 50: Representação de Nyquist para a impedância da PEMEC com placas de aço 310 antes da eletrólise.....	65
FIGURA 51: Representação de Bode para a impedância da PEMEC com placas de aço 310 antes da eletrólise.	65
FIGURA 52: Circuito equivalente do processo corrosivo para a PEMEC de aço 310 antes da eletrólise.	66
FIGURA 53: Representação de Nyquist para a impedância da PEMEC com placas de aço 310 depois da eletrólise.....	67

FIGURA 54: Representação de Bode para a impedância da PEMEC com placas de aço 310 depois da eletrólise.....	67
FIGURA 55: Representação de Nyquist para a impedância da PEMEC com placas de aço 310 antes e depois da eletrólise.	68
FIGURA 56: Representação de Bode para a impedância da PEMEC com placas de aço 310 antes e depois da eletrólise.	68

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento sócio-econômico mundial necessita de um suprimento energético auto-sustentável. Isso leva a se buscarem formas alternativas de geração de energia, tais como a energia solar, eólica e nuclear. Porém, o uso do hidrogênio como vetor energético pode ser vantajoso. Como exemplo, pode-se citar tal vantagem na geração de energia nas horas em que não há vento ou sol no caso de uso estacionário ou até mesmo transportar a energia a qualquer lugar para o uso móvel em células a combustível [1-2]. A produção de hidrogênio a partir da água, em larga escala, tem hoje grande importância no desenvolvimento de energia, por ser uma energia limpa e armazenável. A produção atual de hidrogênio utiliza hidrocarbonetos, que contribui para o aumento de poluentes e do efeito estufa. [3]. No Brasil, o etanol é uma das mais importantes matérias-primas para a produção de hidrogênio devido a vários fatores, entre eles, o fácil transporte, a infra-estrutura já existente no país para a produção, armazenamento e distribuição e a riqueza de hidrogênio na sua composição [4]. Entretanto, as formas de produção de hidrogênio por etanol podem liberar o gás carbônico, o que não ocorre na eletrólise da água.

O hidrogênio existe na Terra em sua forma livre (H_2) somente em pequenas quantidades e pode ser produzido a partir de uma variedade de matérias-primas. Entre elas estão inclusos os recursos fósseis, tais como o gás natural e o carvão, assim como os recursos renováveis, tais como a biomassa e a água. Para obtê-lo, existem processos químicos, biológicos, eletrolíticos, fotolíticos e termoquímicos que podem ser empregados. A influência da escolha na produção do hidrogênio depende da disponibilidade dos recursos, maturidade da tecnologia de produção, demanda de consumo, política e custos. [5]

A forma eletroquímica mais comum de extração de hidrogênio a partir da água é por eletrólise, separando H_2O em hidrogênio e oxigênio. Se a eletricidade utilizada nesse processo é gerada por fonte renovável de energia, a poluição é praticamente nula, por isso a produção de hidrogênio a partir da água, utilizando energia térmica e elétrica a partir de uma fonte limpa, tem grande importância para o futuro.

O uso do método eletrolítico em larga escala demanda grande consumo de energia elétrica, portanto, o desenvolvimento de um método eletrolítico de alta eficiência seria um passo para atingir a escala produtiva dentro do contexto do desenvolvimento sustentável.

Produzir hidrogênio por intermédio da célula eletrolítica a membrana trocadora de prótons (PEMEC – Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell) é uma alternativa vantajosa, pois a forma sólida da membrana garante uma densidade de corrente elétrica maior comparada a eletrólise alcalina convencional (APÊNDICE A) [6], além de outras vantagens, como por exemplo, a relativa fácil manutenção em relação a outros processos produtivos de H_2 como os ciclos químicos e termoquímicos. [7-8]

Os estudos presentes neste trabalho partiram da configuração de uma célula a combustível (PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cell), por ter pesquisas mais amplas e melhor estabelecidas na comunidade científica. Estas células, assim como a produção de hidrogênio, são alguns dos principais focos de pesquisa no CCCH (Centro de Célula a Combustível e Hidrogênio do IPEN/CNEN-SP). No entanto, as pesquisas relacionadas a células eletrolíticas PEM estão ainda no início de desenvolvimento com poucos trabalhos obtidos no meio científico. Entre as pesquisas existentes hoje no mundo, está o projeto GenHyPEM (Générateur d'Hydrogène par électrolyse de l'eau PEM), que tem desenvolvido trabalhos para desenvolver eletrolisadores PEM a baixo custo e altas pressões [9]. Os dois tipos de célula a membrana (de produção energética e de produção de hidrogênio) no seu melhor desempenho podem ter a mesma estrutura, mas diferem na eficiência dos catalisadores e na corrosão de material por estarem submetidas a potenciais elétricos diferentes. Para a célula PEMEC, são utilizados materiais muito mais caros, como o titânio para suportar a forte corrosão anódica durante a eletrólise.

É possível uma célula trabalhar desempenhando as duas funções, nomeada de “célula a combustível bifuncional” ou “célula a combustível reversível” (URFC – Unitized Regenerative Fuel Cell) [10-11]. Porém devem-se ser feitas pesquisas em materiais e catalisadores que possam aperfeiçoar a

eficiência desse dispositivo tanto para a produção de energia elétrica quanto para a produção de hidrogênio. Utilizados os mesmos materiais convencionais atualmente, o desempenho e a estabilidade para as duas funções da URFC seriam piores do que se essas funções estivessem separadas em PEMFC e PEMEC [12].

Neste estudo, devido a custos e acessos a alguns materiais e prazos, o aço tem sido visto como opção para substituir o titânio [13-14] desejado no processo. No entanto, o grafite, normalmente presente nas células a combustível, é aparentemente inviável e deve ser objeto de estudo com e sem recobrimento. O aço é o alvo de testes de avaliação para uso nas placas terminais de PEMEC.

Os potenciais citados neste trabalho têm como referência o hidrogênio quando não notificado.

2. OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho é estudar eletrólise ácida utilizando membrana de condução protônica por sistemas similares a célula a combustível PEM, porém com polaridade invertida (PEMEC). Nesse sistema e em seus componentes propõem-se estudar especificamente os seguintes itens:

- a) Materiais componentes da PEMEC, analisando-se a resistência dos materiais, tais como: carbono e aços inoxidáveis, com e sem revestimento de rutênio e níquel;
- b) Fazer avaliações de produção de H_2 utilizando o sistema;
- c) Avaliar o padrão de desgaste dos materiais utilizados na região de evolução de O_2 (ânodo), utilizando técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica e de cronoamperimetria, bem como, impedância eletroquímica para avaliar a evolução de aumento de resistência do sistema ao processo eletrolítico.

3. REVISÃO DA LITERATURA

Nesta seção, serão apresentadas informações sobre a produção de hidrogênio e dados teóricos sobre o funcionamento de uma célula eletrolítica, tais como setores que o compõe incluindo estudos eletroquímicos. Também serão estudados modelos matemáticos e métodos de análises eletroquímicas.

3.1 Produção de Hidrogênio [5, 15]

Além da produção de hidrogênio por eletrolisador, algumas outras formas de produção também serão apresentadas.

3.1.1 Combustíveis fósseis

Sua produção a partir do gás natural pode ser feita através de reforma a vapor, oxidação parcial e reforma autotérmica. A reforma a vapor consiste em conversão endotérmica de metano e vapor de água em hidrogênio e monóxido de carbono (Eq. 1). O processo ocorre a temperaturas de 700 a 850 °C e pressões de 3 a 25 bar. O produto da reação contém aproximadamente 12% de CO, que depois pode ser convertido em CO₂ e H₂ através da reação ilustrada na Eq. 2.

A oxidação parcial do gás natural é o processo pelo qual o hidrogênio é produzido a partir da combustão parcial do metano com gás oxigênio para produção de monóxido de carbono e hidrogênio numa reação exotérmica (Eq. 3).

A reforma autotérmica é a combinação das duas anteriores, onde a reação total é exotérmica, portanto libera calor. A temperatura de saída do reator está numa faixa de 950 a 1100 °C e a pressão do gás pode ser tão alta quanto 100 bar. A necessidade de purificar os gases na saída aumenta significativamente os custos e reduz a eficiência total.

O hidrogênio também pode ser produzido a partir do carvão através de uma variedade de processos de gaseificação. Uma reação típica de um processo é dada na Eq. 4, em que o carbono é convertido em monóxido de carbono e hidrogênio.

A produção do hidrogênio a partir do carvão é comercialmente madura, porém é mais complexa e mais cara do que a produção a partir do gás natural.

3.1.2 Biomassa

No processo de conversão a partir da biomassa, um gás contendo hidrogênio é normalmente produzido de forma similar à gasificação do carvão, como na Eq. 4. A biomassa está disponível a partir de uma ampla gama de fontes tais como resíduos de animais e de colheita, resíduos sólidos municipais, serragem, plantas aquáticas, resíduos de papel, milho e muito mais.

Gasificação de biomassa é uma área de P&D dividida entre produção de hidrogênio e produção de biocombustíveis. A gaseificação e a pirólise são consideradas as tecnologias mais promissoras para a comercialização da produção de hidrogênio a partir da biomassa.

3.1.3 Separação da molécula da água

O hidrogênio pode ser produzido a partir da separação da água por vários processos, entre eles estão eletrólise da água, foto-eletrólise, produção foto-biológica e decomposição da água a alta-temperatura.

A eletrólise da água necessita de energia elétrica para separar a molécula da água em hidrogênio e oxigênio, como mostrado na Eq. 5. A energia total necessária para a eletrólise é a soma da energia elétrica com a temperatura, isto quer dizer que quanto maior a temperatura, menor a necessidade da energia elétrica. Portanto, a sobra de calor de outros processos pode ser aproveitada numa eletrólise a alta-temperatura.

Os eletrolisadores alcalinos usam solução de KOH como um eletrólito que normalmente circulam através das células eletrolíticas. São adequados para aplicações estacionárias e podem operar a pressões de até 25 bar. A tecnologia já está bem estabelecida e tem um registro significativo de operações em aplicações industriais. As reações da eletrólise podem ser vistas pelas seguintes equações em meio alcalino:

A eletrólise de alta-temperatura é baseada na tecnologia de células a combustível de alta-temperatura [16]. A energia elétrica necessária para separar a água a 1000°C é consideravelmente menor que a eletrólise a 100°C. Um eletrolisador típico é a célula eletrolisadora de óxido sólido (SOEC – solid oxide electrolyser cell), baseada na célula a combustível de óxido sólido (SOFC – solid oxide fuel cell), que normalmente opera em 700 a 1000°C. A essas temperaturas, as reações do eletrodo são mais reversíveis, e a reação na célula a combustível pode ser mais facilmente revertida para uma reação de eletrólise.

A produção foto-biológica de hidrogênio é baseada em dois passos: fotossíntese (Eq. 9) e produção de hidrogênio catalisado por hidrogenase (Eq. 10) em, por exemplo, alga verde e ciano bactéria. Ainda é necessária muita pesquisa nessa área para entender os processos naturais e as regulações genéticas da produção de hidrogênio. Engenharia genética e metabólica deve ser usada para demonstrar o processo em grandes bio-reatores. Outra opção é reproduzir os dois passos usando fotossíntese artificial.

A decomposição da água a alta-temperatura ocorre a 3000°C. A essa temperatura, 10% da água é decomposta e o restante pode ser reciclado.

O processo termo-químico separa a água em hidrogênio e oxigênio por uma série de reações químicas dirigidas termicamente. Um exemplo de processo termo-químico é o ciclo iodo/enxofre, mostrados nas Eq. 11 a 13. Os materiais usados nesse processo têm sérios problemas de corrosão.

A eletrólise por célula PEM, cujo princípio é apresentado nas Eq. 15-16, ocorre em eletrolisadores que não requerem eletrólito líquido, o que simplifica a sua forma significativamente. O eletrólito é uma membrana polimérica ácida. O potencial da reação global das equações é de 1,23 (em módulo) [17].

Devido às perdas no processo de eletrólise, o potencial requerido é maior do que o potencial de equilíbrio, chamado de potencial termoneutro que é de 1,48 V [18].

Um dos condicionantes desta tecnologia é o tempo de vida das membranas. As maiores vantagens da PEMEC em relação aos eletrolisadores alcalinos são a maior eficiência energética, maior segurança por não se terem eletrólitos básicos (KOH) altamente corrosivos, projetos mais compactos devido a densidades maiores, podendo operar sob pressão [19-20] para aumento de

produtividade de hidrogênio, servindo para aplicações estacionárias e móveis. No entanto, o PEMEC tem custo relativamente alto e ainda não tem tecnologia amadurecida em relação aos eletrolisadores alcalinos. Necessita-se intensificar os trabalhos de pesquisa nesse campo de eletrólise ácida visando melhorar o desempenho de materiais e projetos de forma a se atingir uma tecnologia mais robusta do ponto de vista produtivo de hidrogênio.

3.2 Eletrolisadores PEM

Para desenvolver o processo eletrolítico em uma célula PEM, a água é separada em íons de oxigênio e hidrogênio, e elétrons formados no ânodo com um potencial de corrente contínua maior que o potencial termoneutro (1,48 V) para que a eletrólise ocorra [21]. Os cátions H^+ atravessam a membrana do eletrólito do polímero e no cátodo combinam com os elétrons para formar o hidrogênio. A passagem dos prótons através da membrana é transportada pela água (eletro-osmótico).

O eletrolisador produz quantidades estequiométricas de oxigênio, isto é, para cada dois mols de hidrogênio, um mol de oxigênio é produzido, como mostrado na Eq. 17. O oxigênio é normalmente descartado (a menos que a produção de oxigênio também tenha outros propósitos), mas pode ser armazenado para uso em uma célula a combustível por exemplo.

Segundo Barbir [22], a eficiência de um eletrolisador é inversamente proporcional ao potencial da célula, que por sua vez é determinado pela densidade de corrente. Ela corresponde diretamente à taxa de produção de hidrogênio por unidade da área ativa do eletrodo. Um potencial maior resultaria em maior produção de hidrogênio, porém com mais baixa eficiência. O esquema da eletrólise da água é mostrado na Fig. 1 [8].

Embora existam muitos estudos [21, 23] sobre análises teóricas das células a combustível PEM, não há muitos trabalhos técnicos relatando as características da cinética e da polarização da célula PEM de eletrólise. Para projetar e usar a célula de eletrólise eficazmente, modelos analíticos e numéricos para o dispositivo são necessários para que o sistema possa ser aperfeiçoado.

Onda et al. [24] forneceram uma relação potencial-corrente onde o potencial da célula é descrita como a soma do potencial de Nernst, sobrepotencial ôhmico, e sobrepotenciais do ânodo e do cátodo. Equações empíricas foram utilizadas para os sobrepotenciais do ânodo e do cátodo como uma função da temperatura dos eletrólitos e a densidade da corrente da célula. [21, 23].

FIGURA 1: Representação esquemática da eletrólise PEM e da célula a combustível PEM. Ilustração adaptada pelo autor. Ref. [22]

Como a utilização da energia a partir do hidrogênio através de uma célula a combustível é o inverso do processo de uma célula de eletrólise [8], o único produto devolvido a natureza seria a água, sem qualquer dano ao meio ambiente. Embora os materiais sejam tipicamente diferentes dos materiais usados na célula a combustível. Materiais de carbono, como um suporte de catálise utilizados na PEMFC, bem como, estruturas porosas do eletrodo (papel de fibra de carbono ou pano de carbono) e placas bipolares, normalmente usados em células a combustível não podem ser usados devido a corrosões metálicas e degradações de materiais. A diferença entre a eletrólise PEM e a célula a combustível PEM pode ser vista na Fig. 1.

Os materiais usados em outros trabalhos são mais caros como, por exemplo, as placas de titânio e os catalisadores tais como a platina, o rutênio e o irídio. As medidas de eficiência e produção de hidrogênio, assim como a relação potencial-corrente são feitas normalmente entre 25 e 50°C de temperatura.

Porém, neste trabalho serão testadas células com placas de grafite e de aço a temperaturas próximas a temperatura ambiente.

Segundo Antunes et al [25], materiais metálicos para placas bipolares têm vantagens sobre placas de grafite por causa da sua elevada resistência mecânica e melhor condutividade elétrica. Entretanto, metais às temperaturas por volta de 80 °C (normalmente utilizadas na operação das células a combustível) e pH de 2-4 sofrem dissolução devido à acidez e o ambiente úmido, e os íons lixiviados podem envenenar a membrana diminuindo a performance das placas. Além disso, as camadas de óxido geradas aumentam a resistividade elétrica diminuindo a eficiência da célula. Os produtos da corrosão do aço podem envenenar os catalisadores juntos à membrana polimérica e a camada de óxido desenvolvida na superfície metálica aumenta a resistência de contato interfacial diminuindo a potência da célula. Por isso, o critério para selecionar o tipo de aço depende da composição química dos materiais como a natureza e a quantidade de elementos da liga que influenciam a composição do filme passivo na superfície do metal, que por sua vez, afeta a resistência de corrosão da célula.

3.3 Componentes de uma PEMEC

A célula eletrolítica a membrana trocadora de prótons possui como componentes duas placas condutoras de eletricidade, dois canais de alimentação, um cátodo e um ânodo como eletrodos e uma membrana polimérica. Um exemplo de um projeto uma PEMEC pode ser vista na Fig. 2.

Os canais de alimentação servem para injetar água e retirar os gases que são produtos na eletrólise. Nos eletrodos se ocorrem as reações eletroquímicas e a membrana serve como eletrólito quando umedecida.

FIGURA 2: Componentes integrantes de um eletrolisador: duas placas condutoras de eletricidade, dois canais de alimentação, um cátodo, um ânodo e uma membrana polimérica ácida perfluorosulfônica.

3.3.1 Eletrodo, membrana e a dupla camada elétrica [26-28]

O eletrodo é essencialmente uma fina camada catalítica que é colocada na superfície de uma camada porosa, esta que serve para difundir os reagentes e produtos. É nesta superfície catalítica onde ocorrem as reações eletroquímicas. Entretanto, a eletrólise ocorre no conjunto eletrodos/membrana (MEA – membrane electrode assembly), onde a membrana é pressionada entre os eletrodos compostos pela camada difusora e a camada catalítica, formando um único componente. O MEA pode ser visto na Fig. 3.

Uma membrana de célula PEM deve ter uma condutividade protônica relativamente alta, apresentar uma barreira adequada para não misturar os gases hidrogênio e o oxigênio, e ser quimicamente e mecanicamente estável. O material da membrana mais conhecida é o Nafion®, feito pela Dupont (Fig. 3). Vale ressaltar que o Nafion® também é normalmente utilizado na preparação de camadas catalíticas. Existe trabalho que analisa as melhores proporções de Nafion® misturadas com catalisadores com o objetivo de melhorar o desempenho do MEA [29].

FIGURA 3: Os eletrodos e a membrana são pressionados formando o conjunto eletrodos/membrana (MEA).

Sob um potencial, na interface eletrodo/eletrólito forma-se a dupla camada elétrica. Nesta interface, o eletrodo forma uma camada de elétrons em sua superfície enquanto que no eletrólito forma-se uma camada de íons a uma distância na ordem de $10 \text{ \AA}$ (angstroms) em relação ao eletrodo.

Vários modelos da interface eletrodo/eletrólito têm sido desenvolvidos. O mais simples deles, suficiente para se ter uma idéia do que ocorre, é o modelo da dupla camada de Helmholtz, que postula que a carga associada com a camada de íons equilibra a carga associada com os elétrons na superfície do metal, como pode ser visto na Fig. 4. Esse modelo, também chamado de modelo de placas paralelas, considera somente a parte rígida como um capacitor de placas paralelas: dupla camada elétrica estática.

Como o modelo de Helmholtz falha na maioria dos casos, surgiu em 1910 o Modelo de Gouy-Chapmann ou Modelo da Camada Difusa que considera que a capacitância se comporta como uma distribuição de Boltzman, com um decaimento exponencial e não considera a camada rígida de Helmholtz. Mesmo

assim, este modelo também não é satisfatório em muitos casos, surgindo em 1924, o modelo de Stern, que considera as duas camadas.

FIGURA 4: Dupla camada elétrica. Modelo de Helmholtz. Figura traduzida da Ref [27]

O modelo mais aceito atualmente é o proposto por Bockvis, Devanathan e Müller (1963) que considera além da camada difusa, a presença de espécies adsorvidas (fracamente ou fortemente) na superfície.

3.4 Eletrocatalisadores

Os eletrocatalisadores aceleram a reação do eletrodo por uma substância que não é consumida na reação global. A eletrocatálise depende do material do eletrodo, da solução onde está imerso, da temperatura, a utilização, da área e da morfologia do eletrocatalisador, dos contaminantes, etc [28].

Nas células a combustível de baixa temperatura de operação, a platina é o eletrocatalisador mais comum, tanto para a região anódica quanto para a região catódica [26]. Há também a necessidade da adição de co-catalisadores, para melhor atividade nos processos eletródicos. Fatores como tipo de superfície, material particulado, estrutura cristalina, impurezas, custo do material entre outros, determinam sua escolha. Além disso, pode-se selecionar o catalisador por técnicas de voltametria e, por exemplo, pela relação entre a corrente de troca e a

adsorção do hidrogênio, como pode ser vista pela curva de Vulcano ilustrada na Fig. 5 [28, 30].

FIGURA 5: Curva de Vulcano. É possível selecionar o melhor catalisador pela relação entre o logaritmo da corrente de intercâmbio com a entalpia de adsorção do hidrogênio em diferentes superfícies metálicas. Ilustração ref. [30]

Nos eletrolisadores PEM, a platina também é utilizada como eletrocatalisador, sendo considerada a melhor para a redução do hidrogênio [31]. Porém, no ânodo ela não é suficiente para obter bons desempenhos.

A reação anódica no processo de eletrólise é a principal fonte de sobrepotencial [32]. Essa reação controla a velocidade de reação na célula como um todo. Portanto, devido à dificuldade de liberação de oxigênio no ânodo, é necessária uma camada de catalisador que não seja somente a platina para melhorar o desempenho operacional [33]. O sobrepotencial (cerca de -1,8 V) consome uma quantidade considerável de energia para promover a eletrólise, gerando também calor.

Marshall [34-35] e seu grupo de pesquisa, investigaram como eletrocatalisadores para evolução de oxigênio, pós de $\text{Ir}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$, $\text{Ir}_x\text{Ru}_{0,5-x}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_2$

e $\text{Ir}_x\text{Ru}_y\text{Ta}_z\text{O}_2$. Eles concluíram que o melhor resultado foi obtido com um ânodo de $\text{Ir}_{0,6}\text{Ru}_{0,4}\text{O}_2$ e um cátodo de 20% em peso de Pt/C, com um potencial de 1,567 V a 1 A.cm^{-2} e 80°C de temperatura usando Nafion® 115 como membrana eletrolítica.

Xu, et al [29], estudaram diferentes proporções de ionômeros Nafion® nos eletrodos e concluíram que, utilizando uma mistura de $\text{Ru}_{0,7}\text{Ir}_{0,3}\text{O}_2$ com 25% de Nafion® como camada catalisadora no ânodo e Pt/C (20%) com 20% de Nafion® no cátodo, se obtém 1 A.cm^{-2} a 1,586 V, à temperatura de 80°C com uma membrana de Nafion® 117 como eletrólito.

3.5 Curvas de polarização

A polarização ocorre quando o potencial da superfície do eletrodo é diferente do seu valor de equilíbrio, onde há uma reação eletroquímica. A curva de polarização registra a relação entre o potencial e a densidade de corrente, que é importante para mostrar dados para caracterizar o desempenho de uma célula eletrolítica.

FIGURA 6: Comportamento gráfico de uma eletrólise dividida em três regiões: polarização por ativação, por queda ôhmica e por transporte de massa.

A Fig. 6 mostra no gráfico o comportamento teórico de uma eletrólise da água [11], dividida em três distintas regiões notáveis:

1) Em baixas densidades de corrente, o potencial da célula sobe acentuadamente como resultado da polarização de ativação;

2) Em densidades de corrente intermediárias, o potencial da célula sobe linearmente com a corrente como resultado de queda ôhmica (resistência da célula);

3) E em altas densidades de corrente, o potencial da célula sobe acentuadamente saindo da relação linear com a densidade de corrente, como resultado da polarização de transporte de massa.

A região de transporte de massa normalmente não aparece em uma curva de polarização [11]. Um dos motivos para ocorrer um comportamento como o da 3ª região do gráfico, seria utilizar potenciais mais altos do que os normalmente utilizados (que são de até 2 V), como consequência da formação de camadas oxidadas muito resistivas. O suprimento constante de água também promove a constante chegada de massa ao eletrodo. Portanto, normalmente somente as regiões de ativação e de queda ôhmica aparecem em uma típica curva de polarização de uma eletrólise PEM.

Quanto maior a densidade de corrente a um dado potencial, resultando na maior potência elétrica possível, melhor o desempenho do eletrolisador.

3.6 Lei de Faraday e o balanço de massa [36]

O número de moléculas de reagentes envolvidos em uma reação no eletrodo é relacionado estequiometricamente ao número de cargas fluindo no circuito. Com base neste princípio, Michael Faraday formulou as leis que levam seu nome.

A Primeira Lei de Faraday diz que na eletrólise, a quantidade de substância libertada ou decomposta, é diretamente proporcional à quantidade de carga que passa pela solução. A Segunda Lei de Faraday diz que a massa de diferentes substâncias liberadas ou decompostas por uma quantidade de eletricidade é proporcional ao seu equivalente químico.

A quantidade de carga, que corresponde à conversão de um equivalente químico de substância é chamada de Constante de Faraday. Quando uma quantidade de carga Q é consumida no eletrodo, o número de mols Δn_j de substância que é formado ou reagido é dado por

$$\Delta n_j = \frac{v_j Q}{nF} \quad (18)$$

onde v_j é o coeficiente estequiométrico, n o número de elétrons na reação e F a constante de Faraday.

Desde que a quantidade de substância sendo convertida é proporcional à quantidade de carga, a taxa de reação específica k_j , que é a quantidade de substância j convertida em unidade de tempo t por unidade de área de superfície do eletrodo, é proporcional à densidade de corrente i :

$$k_j \equiv \frac{1}{S} \frac{dn_j}{dt} = v_j \frac{i}{nF} \quad (19)$$

onde S é a área de superfície e t é a unidade de tempo.

Considerando a região do ânodo (entrada de água e produção de oxigênio) como bem misturado, Choi, et al [23] escreveu os balanços de massa de água e oxigênio no ânodo, e o hidrogênio no cátodo como

$$\dot{N}_{H_2O,entrada} - \dot{N}_{H_2O,saída} = \frac{iA}{2F} \quad (20)$$

$$\dot{N}_{H_2,entrada} - \dot{N}_{H_2,saída} = -\frac{iA}{2F} \quad (21)$$

$$\dot{N}_{O_2,entrada} - \dot{N}_{O_2,saída} = -\frac{iA}{4F} \quad (22)$$

onde $\dot{N}$, i , A e F representam as taxas do fluxo molar (mol.s^{-1}), a densidade de corrente (A.cm^{-2}), a área do MEA (cm^2) e a constante de Faraday, respectivamente.

3.7 Corrosão do grafite

O carbono é o material mais comum usado como camada difusora de gás nas células a combustível, mas o grafite e carbono são inadequados para uso direto em eletrólise da água, na região anódica, devido à corrosão por espécies ativas em meio fortemente ácido [12].

Laser e Ariel [37] explicaram por voltametria cíclica que o comportamento redox do carbono é composto por um número de reações que ocorrem consecutivamente quando há alternância de potencial. Em uma primeira varredura anódica, aplicada a um eletrodo de grafite não-oxidado, forma-se um produto [$C(O)_{ads. quim.}$] que é reduzido novamente e, então, formando um segundo produto, que precede à evolução de O_2 , ou seja, forma-se um produto reoxidado no ânodo.

1º Primeira varredura anódica:

2º Varreduras seguintes alternando entre anódica e catódica:

onde $C(O)_{ads. quim.}$ representa o oxigênio adsorvido. Uma possibilidade de formação do segundo grupo conforme sugere a reação na Eq. 24, inclui o grupo hidroxila. Esses resultados sugerem que as reações incluem a adsorção química de oxigênio, a oxidação e a redução de grupos superficiais e a evolução de oxigênio, que pode ocorrer por:

Siroma et al. [38] avaliaram o efeito da mudança de potencial durante a corrosão do carbono. A taxa de corrosão de eletrodos feitos de carbono em uma

solução de ácido sulfúrico foi medida pela detecção de CO₂. Geração de CO também foi detectada, porém insignificante. Durante um potencial fixo, uma alta taxa de corrosão foi observada desde o início até algumas horas, seguida por uma corrosão em estado estacionário. A partir de 1,0 V_{RHE}, houve um crescimento ainda maior da velocidade de corrosão.

Neffe [38] estudou a oxidação anódica do carbono em ácido sulfúrico (H₂SO₄). Houve aumento do potencial em um primeiro estágio em função de aumento da resistência eletroquímica nos eletrodos, explicada pela geração de grupos funcionais de oxigênio e pelo decréscimo da superfície ativa do eletrodo promovido pelo bloqueio de evolução do gás envolvido. As principais responsáveis pelo ataque eletroquímico foram as superfícies irregulares e defeituosas. Em consequência da polarização anódica, uma rede de mosaicos de microfissuras foi formada na superfície do material, promovendo variação na densidade estrutural e comprometendo a condutividade elétrica do material. Passando uma carga elétrica de aproximadamente 8 C.cm⁻² através da amostra, formou-se uma camada de produtos de oxidação na superfície. A taxa de formação dessa camada dependeu da densidade da corrente de polarização do eletrodo. A corrosão do material produziu rachaduras e descamação da superfície do eletrodo na forma de flocos finos. Esses produtos de corrosão revelaram propriedades hidrofílicas que provavelmente consistiram de carbono puro, óxido de grafite e carbono não identificado, produtos oxidados e compostos de hidrogênio. Epstein [40] fez um trabalho semelhante com 1 mol.L⁻¹ de H₂SO₄.

3.8 Impedância Eletroquímica [27, 41-48]

As transferências de elétrons na superfície do eletrodo são causadas pelas reações eletroquímicas. Essas reações envolvem principalmente a resistência do eletrólito, adsorção de espécies eletroativas, transferência de carga na superfície do eletrodo e transferência de massa da solução até a superfície do eletrodo. Cada processo pode ser considerado como um componente elétrico ou um simples circuito elétrico. O processo de toda reação pode ser representado por um circuito elétrico composto por resistências, capacitores ou elementos de fase constante combinados em paralelo ou em série.

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) é uma ferramenta utilizada em sistemas eletroquímicos, tais como baterias e células eletrolíticas, onde se determina a resistência de polarização. Nos anos recentes tem sido muito utilizada por pesquisadores em células a combustível PEM, portanto, utilizada também em estudos de eletrolisadores PEM.

Entre algumas das vantagens do uso da EIE estão: a utilização de sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo, a possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade e poder medir numa mesma medida a resistência de polarização e capacitância da dupla camada.

3.8.1 Representação algébrica da impedância

Na EIE é aplicado um potencial de corrente alternada com diferentes valores de frequência. Esse potencial é representado por uma senóide (ou cossenóide) em função do tempo $E(t) = A \cos(\omega t)$, onde A é a amplitude do potencial e $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular, sendo f a frequência com que a corrente alternada oscila. A corrente também é apresentada como uma curva sinusoidal em função do tempo $I(t) = B \cos(\omega t - \phi)$, onde B é a amplitude da corrente e ϕ é a defasagem da corrente em relação ao potencial, também chamado de ângulo de fase.

Analogamente à equação da lei de Ohm, temos que

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{A \cos(\omega t)}{B \cos(\omega t - \phi)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \phi)} \quad (28)$$

onde Z é a impedância. A relação entre a função exponencial e a função trigonométrica, formulada por Euler, $e^{jx} = \cos(x) + j \sin(x)$, permite representá-lo como um número complexo $Z = Z_r + jZ_i$, sendo Z_r a parte real e Z_i a parte imaginária. Logo, a Eq. 28 pode ser expressa como

$$Z = |Z|e^{j\phi} = |Z|(\cos \phi + j \sin \phi) \quad (29)$$

onde $|Z| = Z_0$. Como $Z_r = |Z| \cos \phi$ e $Z_i = |Z| \sin \phi$, temos que

$$\phi = \arctg \frac{Z_i}{Z_r} \quad (30)$$

Φ também conhecido como argumento de Z ($\arg Z$).

3.8.2 Representação gráfica da impedância

As representações gráficas mais utilizadas são as de Nyquist e as de Bode. Na representação de Nyquist, os dados são ilustrados num gráfico de $-Z_i$ versus Z_r (Fig 7), enquanto que na representação de Bode, os dados são ilustrados em dois gráficos, um de $\log |Z|$ versus $\log \omega$ e outro de $-\phi$ versus $\log \omega$ (Fig 8-9).

FIGURA 7: Representação de Nyquist. Quando $\omega = 0$, $Z_r = R$. O vetor de amplitude $|Z|$ possui uma inclinação de $\phi = \arg Z$.

FIGURA 8: Representação de Bode. $\log Z$ vs $\log \omega$.

FIGURA 9: Representação de Bode. Φ vs $\log \omega$.

3.8.3 Circuitos equivalentes no sistema eletroquímico

Os sistemas eletroquímicos podem ser representados por circuitos equivalentes compostos pelos elementos básicos dos circuitos eletrônicos, tais como o resistor, o capacitor e o indutor. A tabela a seguir mostra cada um desses componentes com sua respectiva relação do potencial versus corrente e sua impedância.

Tabela 1: Componentes de circuito elétrico.

Componente	Potencial versus corrente	Impedância
Resistor	$E = IR$	$Z = R$
Indutor	$E = L \frac{di}{dt}$	$Z = j\omega L$
Capacitor	$I = C \frac{dE}{dt}$	$Z = \frac{1}{j\omega C}$

A Fig. 10 é um exemplo de circuito elétrico em que a impedância resulta em um diagrama de Nyquist como a ilustrada na Fig. 7. O semicírculo bem definido é adjacente à origem (0,0) quando $\omega \rightarrow \infty$. R é o diâmetro da circunferência gerada pelo semicírculo quando $\omega = 0$, mostrada no eixo da parte real de Z, o que significa que R não depende da frequência.

A interface metal-eletrólito de um eletrodo pode ser representada por um circuito elétrico equivalente ao mostrado na Fig. 11. Supõe-se, neste caso, que as reações envolvidas são de natureza simples, o que na maioria das vezes não se constata na prática.

FIGURA 10: Circuito equivalente simples.

FIGURA 11: Circuito elétrico equivalente de uma interface metal-eletrólito. R_e representa a resistência elétrica do eletrólito, R_p a resistência de polarização e C_{dc} a capacitância da dupla camada. [41]

Segundo Wolyne [41], para um processo corrosivo, que satisfaz o circuito equivalente da Fig. 11 a representação de Nyquist terá o aspecto indicado na Fig. 12. Verifica-se assim, que esta representação é um semicírculo de raio $0,5 R_p$ e centro em $R_e + 0,5R_p$. Os pontos correspondentes aos baixos valores de ω estão no lado direito do semicírculo, sendo que o ponto correspondente a $\omega = 0$ está sobre o eixo Z_r e é igual a $R_e + R_p$. À medida que ω cresce, os pontos se

deslocam para a esquerda, passam pelo ponto indicado por $\omega_{\text{máx}}$ e, para valores tendendo a infinito, voltam a se aproximar do eixo Z_r no ponto indicado por R_e .

Figura 12: Representação de Nyquist demonstrando algumas relações de resistência com os pontos do gráfico representados pelo número complexo Z . [41]

A partir desta análise, os valores de R_e , R_p e C_{dc} podem ser descobertos, uma vez que, segundo Wolyneec, é possível demonstrar que

$$C_{dc} = \frac{1}{\omega_{\text{máx}} R_p} \quad (31)$$

Se o mesmo modelo for apresentado em uma representação de Bode Fig. 13a, os valores de R_e e R_p podem ser determinados pelos níveis horizontais.

Para valores intermediários de frequências (ω), $|Z|$ é inversamente proporcional a ω , obtendo-se uma reta com declive $s = -1$. Extrapolando-se esta reta para $\log \omega = 0$, é possível determinar que

$$|Z| = \frac{1}{C_{dc}} \quad (32)$$

No gráfico de Bode que relaciona o $-\Phi$ vs $\log \omega$ (Fig. 13b), $\Phi_{\text{máx}}$ é o máximo ângulo de fase também mostrado na representação de Nyquist (Fig. 12).

Figura 13: Representação de Bode que determina alguns valores de resistência e capacitância em relação à Z versus a frequência ou ao ângulo de fase.

Resumidamente falando, um capacitor é a parte de um circuito que permite passagem de correntes transientes ou alternadas e que apresenta uma resistência infinita para a corrente contínua. Mas se, na interface do eletrodo, tem transferência de carga, esse capacitor não é verdadeiro, sendo conhecido como *pseudocapacitor de adsorção* (C_θ). O circuito equivalente para representar um processo corrosivo que inclui adsorção acompanhada de transferência de carga seria como o ilustrado na Fig. 14. R_e é a resistência do eletrólito, C_{dc} a

capacitância da dupla camada, R_θ a resistência faradaica como parte integrante do fenômeno físico que dá origem a C_θ , que é a pseudocapacitância de adsorção, e R_F a resistência faradaica em paralelo com C_θ .

FIGURA 14: Circuito equivalente associado a um processo corrosivo que inclui os elementos de adsorção e transferência de carga. [41]

Quando se aplica um sinal de corrente contínua, a interface se comporta como um resistor, com uma resistência total de $R = R_F + R_\theta + R_e$. Com a aplicação de corrente alternada, C_θ passa a participar do circuito numa faixa de frequências que depende dos valores numéricos dos demais elementos do circuito, como ilustrado na Fig. 15.

FIGURA 15: Representação de Bode dos valores de impedância correspondentes ao circuito da Fig. 14. Os valores numéricos utilizados para calcular a curva foram: $R_e=10\ \Omega$, $R_\theta=10^3\ \Omega$, $R_F=10^5\ \Omega$, $C_{dc}=5\ \mu\text{F}$, $C_\theta=500\ \mu\text{F}$. [49 apud 41]

3.8.4 Impedância em Componentes do Eletrolisador

A resistência do eletrólito, de polarização, de transferência de carga e de difusão (impedância de Warburg), a capacitância da dupla camada e o elemento de fase constante são considerados partes do sistema eletroquímico do eletrolisador.

A resistência do eletrólito é um dos fatores mais importantes na impedância de uma célula eletroquímica. A resistência de uma solução iônica depende da concentração iônica, tipos de íons, temperatura e a geometria da área onde a corrente passa. A resistência é definida como

$$R_e = \rho \frac{l}{A} \quad (33)$$

onde ρ é a resistividade do eletrólito, A é a área delimitada e l o comprimento transportando uma corrente uniforme.

Em células onde o eletrodo sofre corrosão uniforme em circuito aberto [50], o potencial de circuito aberto é controlado pelo equilíbrio entre duas reações eletroquímicas diferentes. Uma das reações gera uma corrente catódica e a outra uma corrente anódica. O potencial que ocorre quando a somatória das correntes catódica e anódica são iguais, não havendo acúmulo de cargas elétricas durante a reação e podendo haver uma ou mais reação de oxidação ou redução, é chamado de potencial de corrosão ou potencial misto (E_{corr}). O valor da corrente (I_{corr}) para ambas as reações é conhecida como corrente de corrosão apresentada como

$$I_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)} \cdot \left(\frac{1}{R_p}\right) \quad (34)$$

onde β_a é o coeficiente anódico, β_c é o coeficiente catódico e R_p a resistência de polarização, que se comporta como um resistor. Se os coeficientes anódico e catódico são conhecidos, I_{corr} pode ser usada para calcular a taxa de corrosão.

No caso em que não temos um potencial misto, mas sim uma única reação em equilíbrio numa única reação eletroquímica cineticamente controlada

há uma resistência de transferência de carga. A equação de Butler-Volmer (mais detalhes podem ser vistos na seção 3.9) pode ser aplicada quando a polarização depende somente da cinética da transferência de carga e, quando o sobrepotencial é muito pequeno e o sistema eletroquímico está em equilíbrio, a expressão para a resistência de transferência de carga, também chamada resistência de polarização é

$$R_p = \frac{RT}{nF i_0} \quad (35)$$

e a densidade de corrente de troca i_0 pode ser calculada quando R_p é conhecida.

A difusão também pode criar uma impedância chamada de impedância de Warburg. A impedância depende da frequência da perturbação do potencial e aparece como uma linha de inclinação de 45° no gráfico de Nyquist, enquanto que no gráfico de Bode, exibe uma mudança de fase de 45° . Se a camada de difusão é limitada, para baixas frequências a impedância pode ser vista como

$$Z_d = \sigma \omega^{-1/2} (1 - j) \tanh \left(\delta \left(\frac{j\omega}{D} \right)^{1/2} \right) \quad (36)$$

onde σ é o coeficiente de Warburg, δ é a espessura da camada e difusão de Nernst e D é um valor médio dos coeficientes de difusão da espécie difusora.

A capacitância da dupla camada elétrica depende do potencial do eletrodo, da temperatura, da concentração iônica, tipos de íons, camadas oxidadas, rugosidade do eletrodo, adsorção de impureza entre outros. A dupla camada elétrica formada na interface entre um eletrodo e o eletrólito, se comporta como um capacitor. Geralmente, a capacitância da dupla camada não é constante e varia com o potencial, que pode ser definida por

$$C_{dc} = \left(\frac{\partial Q}{\partial E} \right) \quad (37)$$

onde ∂Q é a carga e E é o potencial.

Nos experimentos de EIE, os capacitores normalmente não se comportam de forma ideal, agindo como um elemento de fase constante (CPE – *constant phase element*). Nos eletrolisadores, a impedância do CPE descreve melhor a dupla camada elétrica por ter um eletrodo de camada irregular. A impedância desse capacitor pode ser expressa como

$$Z_{cpe} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^P} \quad (38)$$

onde Y_0 representa as características superficiais das espécies eletroativas independentes e P é a distribuição não uniforme da corrente, devido à rugosidade e imperfeições superficiais [51]. Se $P = 1$, $Y_0 = C$, o CPE é representado por um capacitor ideal (C). Se $P = 0$, o CPE é um resistor puro. [52]

3.9 Modelo matemático da eletrólise da água pela PEMEC

Sawada e Choi [6,23] desenvolveram estudos matemáticos de eletrólise PEMEC para comparação de seus resultados experimentais.

Assumindo que não haja nenhuma limitação de transporte de massa, a expressão de Butler-Volmer é usada através da reação eletroquímica. A seguir, é mostrada esta equação em relação ao ânodo:

$$i = i_{A_0} \left[e^{\left(\frac{\alpha_A v_{e^-} F \eta_A}{RT} \right)} - e^{\left(-\frac{(1-\alpha_A) v_{e^-} F \eta_A}{RT} \right)} \right] \quad (39)$$

onde i_{A_0} é a densidade de corrente de troca no ânodo ($A.cm^{-2}$), α_A é o coeficiente de transferência, v_{e^-} é o coeficiente estequiométrico de elétrons na reação no ânodo, F é a constante de Faraday, η_A é o sobrepotencial no ânodo, R é a constante universal dos gases e T a temperatura. Assumindo $\alpha_A = 0,5$ e $v_{e^-} = 2$ para o ânodo, temos,

$$\eta_A = \frac{RT}{F} \sinh^{-1} \left(\frac{i}{2i_{A_0}} \right) \quad (40)$$

Similarmente, se assumirmos $\alpha_c = 0,5$ e $v_{e^-} = 2$ para o cátodo, temos,

$$\eta_c = -\frac{RT}{F} \sinh^{-1} \left(\frac{i}{2i_{c_0}} \right) \quad (41)$$

onde i_{c_0} é a densidade de corrente de troca no cátodo. Nota-se que as soluções nas câmaras (ânodo e cátodo) são assumidas como sendo bem misturadas e assim as concentrações na superfície não diferem significativamente.

O potencial aplicado na célula consiste em potencial de Nernst (V_0), sobrepotenciais no ânodo (η_A) e cátodo (η_C), sobrepotencial na membrana (η_M) e sobrepotencial na interface (η_I) como

$$V = V_0 + \eta_A - \eta_C + \eta_M + \eta_I \quad (42)$$

onde o sobrepotencial na interface η_I deve ser escrito de acordo com o R_I , resistência na interface membrana-eletrodo, e densidade de corrente como $\eta_I = R_I i$.

O potencial de Nernst (V_0) é dado como:

$$V_0 = \frac{\Delta G}{2F} + \frac{\Delta S}{2F} (T - T_{ref}) + \frac{RT}{2F} \left[\ln(P_{H_2}) + \frac{1}{2} \ln(P_{O_2}) \right] \quad (43)$$

O potencial na membrana pode ser obtido pela integração na equação

$$\frac{di}{dz} = 0 :$$

$$\eta_M = \left(\frac{L_M}{\sigma_M} \right) i \quad (44)$$

onde L_M é a espessura da membrana e σ_M é a condutividade do eletrólito. A resistência da membrana depende principalmente da temperatura e teor de umidade na membrana.

Portanto, a relação geral potencial-corrente da célula eletrolítica pode ser obtida pela combinação das equações anteriores:

$$V = V_0 + \frac{RT}{F} \sinh^{-1} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{i}{i_{A_0}} \right) \right] + \frac{RT}{F} \sinh^{-1} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{i}{i_{C_0}} \right) \right] + \left(\frac{L_M}{\sigma_M} \right) i + R_I i \quad (45)$$

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Uma célula com placas bipolares de grafite na forma de uma célula a combustível convencional normalmente utilizado no laboratório do CCCH - IPEN [53-55] foi testada inicialmente como PEMFC. Após esse teste, utilizou-se a mesma célula como eletrolisador (PEMEC) apenas impondo-se um potencial negativo. Utilizaram-se, em ensaio posterior, as placas terminais de grafite recobertas com níquel pelo método *electroless*. Os resultados experimentais foram utilizados para serem comparados pelos resultados teóricos.

Finalmente, amostras de aço inoxidável (AISI 410 e 316) foram analisadas experimentalmente para o uso desse tipo de aço em eletrolisador, com e sem cobertura de rutênio e níquel. Testou-se também o aço 310, anódica e catodicamente.

Em ensaio posterior, com a montagem padrão de uma célula PEM, placas de aço inoxidável 310 substituíram as placas terminais de grafite.

4.1 Preparação do MEA

A preparação dos eletrodos e logo após, do MEA, foi feita pelo método de prensagem a quente, normalmente utilizado no laboratório do CCCH - IPEN [53-54].

Tecidos de carbono foram preenchidos com a deposição por filtração de uma mistura de Vulcan®, da Cabot (pó de carbono) e Teflon®, da DuPont, como a parte do eletrodo que serve como difusor. Para a produção da camada catalisadora, foi empregada a seguinte composição:

- para o cátodo: $1,1 \text{ mg.cm}^{-2}$ de Nafion® e $0,4 \text{ mg.cm}^{-2}$ de platina (ETEK – Pt/C);

- para o ânodo: $1,1 \text{ mg.cm}^{-2}$ de Nafion® e $0,4 \text{ mg.cm}^{-2}$ de platina (ETEK – Pt/C);

Na superfície de um dos lados de cada camada difusora foi colocada uma camada de catalisador, formando o cátodo e o ânodo.

O MEA (Fig. 3) foi formado pela pressão de 1.000 kg.cm^{-2} a 140°C por 5 minutos da membrana Nafion® 115 entre os dois eletrodos confeccionados.

Para o uso do MEA na célula eletrolítica com placas recobertas com níquel e na célula com placas de aço, a camada catalítica para o ânodo teve a inclusão de Rutênio com o objetivo de se melhorar o desempenho. Portanto, ao invés de usar somente a platina, nestas duas novas células, foi utilizado $0,4 \text{ mg.cm}^{-2}$ de Pt-Ru (1:1) em ETEK – PtRu/C como catalisador da produção de oxigênio.

4.2 Célula com placas de grafite

O aparato experimental para uma célula de eletrólise PEMEC foi feito com algumas adaptações a partir de uma PEMFC típica da empresa Electrocell®, como apresentado na Fig. 16.

FIGURA 16: Arranjo experimental para eletrólise PEMEC em uma célula a combustível funcionando como URFC (energia elétrica + eletrólise).

No sistema completo, há dois conectores de corrente, dois canais de alimentação, dois eletrodos com camadas catalisadoras e uma membrana

trocadora de prótons, umidificadores, controladores de temperatura dos gases e da célula em operação, voltímetro, amperímetro e fonte DC de alimentação com controladores de corrente e potencial.

4.2.1 Determinação da curva de polarização (Placas de Grafite)

A temperatura do vapor de água foi de 80 °C. A temperatura da célula de 70 °C. A pressão dos gases foi mantida a 1 bar. Foi realizada uma varredura de potencial de 0 V a -9 V (relativamente alta) para testar os eletrodos e os componentes de carbono para se obter a corrente (A). Realizaram-se três repetições após um período de estabilização, geralmente a partir de 1 hora.

4.2.2 Análise por potenciometria galvanostática

Em uma segunda fase experimental, foram feitas análise de potenciometria galvanostática e análise de voltametria cíclica do grafite.

Utilizaram-se amostras de grafite com área superficial de aproximadamente 0,25 cm². A amostragem experimental é apresentada na Fig. 17. Nesse conjunto experimental, tem-se uma solução eletrolítica de 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄, grafite como eletrodo anódico e catódico (contra-eletrodo); eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS); uma célula eletroquímica; um potenciostato Autolab PGSTAT30®, interligado ao software de coleta e análise de dados do próprio equipamento; temperatura e pressão ambiente.

FIGURA 17: célula eletrolítica conectada ao potenciostato

A potenciometria galvanostática foi feita em quatro etapas de 1800 s cada, com densidades de corrente fixas de 0,04; 0,4; 0,8 e 2 A.cm⁻², respectivamente. A voltametria cíclica foi feita em 10 ciclos com intervalos de potencial entre -0,7 a 1,45 V, onde os dados do primeiro, segundo, quinto e décimo foram coletados.

4.3 Célula com placas terminais de grafite recobertas com níquel

O sistema tem dois conectores elétricos, dois tubos de alimentação, um MEA com eletrodos quadrados de 5 cm² de área, duas bombas de água, dois tubos volumétricos para medir a produção dos gases, voltímetro, amperímetro, fonte DC de energia elétrica, controladores de temperatura e termostato.

4.3.1 Determinação da curva de polarização (Placas de Grafite/Ni)

Nesse processo experimental, a temperatura da água circulante foi de 25°C. A pressão foi mantida em 1 bar. Foi realizada uma varredura de potencial, através de uma fonte DC de alimentação, de 1,2 V até 2,2 V para se obterem os valores de corrente (A) experimentais.

FIGURA 18: Placa de grafite coberta com níquel.

As medidas dos gases foram feitas três vezes para se verificar o volume produzido de hidrogênio e o oxigênio em intervalos de 30 minutos.

As placas foram cobertas com níquel (Fig. 18) pelo método *electroless*. A varredura do potencial foi de 1,2 a 1,9 V.

4.4 Polarização anódica e catódica com aços AISI 310, 316 e 410

Várias amostras de aço inoxidável foram selecionadas para o experimento de eletrólise proposto:

- aço 310 sem tratamento superficial;
- aço 316 sem tratamento superficial, 316 coberto com Níquel e 316 coberto com Rutênio; e
- aço 410 sem tratamento superficial, 410 coberto com Níquel e 410 coberto com Rutênio.

As áreas analisadas das amostras de aço 316 e 410 são de $2,36 \text{ cm}^2$, que corresponde a abertura no fundo da célula eletroquímica, expondo somente esta área (Fig. 19). A área do aço 310 é de $0,72 \text{ cm}^2$.

FIGURA 19: Célula eletroquímica para análise em potenciostato.

O eletrólito foi feito com $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido clorídrico (HCl) à temperatura ambiente. O contra-eletródo também é de aço, porém cada eletródo de trabalho teve seu correspondente contra-eletródo do mesmo tipo.

Foi feita uma varredura entre 1,6 a 2,0 V, tanto para a eletrólise anódica, quanto para a eletrólise catódica.

4.5 Célula com placas terminais de aço 310

Um novo eletrolisador foi confeccionado com aço 310 pela empresa Electrocell ®. Desta vez, visando obter medidas mais precisas e automáticas, a eletrólise foi feita em um potenciostato Autolab ®. A estrutura, assim como a água circulante, a temperatura ($25 \text{ }^{\circ}\text{C}$) e a pressão (1 bar) foram as mesmas que a eletrólise feita pela célula com placas recobertas com níquel.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, foi avaliada a célula no modo PEMFC antes do estudo da célula de eletrólise PEMEC. Revelou-se que a PEMFC comportou-se com plena normalidade na produção energética se comparada com célula semelhante produzida por Santos [55]. O desempenho da célula pode ser visto na curva de polarização da Fig. 20. Deste fato, conclui-se que a qualidade da célula como PEMFC (produção de energia elétrica) foi considerada adequada.

FIGURA 20: Curva de polarização da célula a combustível. Resultados satisfatórios comparados aos resultados de outros trabalhos atuais. Temperatura da água: 80°C. Pressão atmosférica. Varredura de 0 a -9 V.

5.1 Célula com placas terminais de grafite

A curva de polarização medida pela eletrólise feita com a PEMEC revelou comportamento diferente ao gráfico teórico. Após evidências macroscópicas seguidas de análises por técnicas eletroquímicas, revelou-se que houve uma forte corrosão do carbono nas placas de grafite.

5.1.1 Corrosão do grafite

O ensaio de polarização foi realizado em níveis atípicos de potenciais, ou seja, acima dos valores do intervalo entre 1 e 2 V, com a finalidade de se mostrarem os limites de resistência do grafite/carbono no processo de eletrólise ácida. Sabia-se da fragilidade do grafite na região anódica devido à acidez desenvolvida nessa região fortemente polarizada [12, 37-38]. Os gráficos de potencial vs. densidade de corrente da Fig. 21 mostram os experimentos com esses potenciais atípicos para eletrólise, bem acima dos níveis de potenciais que ocorrem nas eletrólises comerciais. Os três ensaios com variação de potencial não apresentaram curvas com simetria de resultados às curvas de polarização desta célula como PEMFC [11] em relação ao eixo da densidade de corrente, conforme Fig. 20. Ao invés disso, deveria ter o mesmo comportamento do gráfico da Fig. 6, que mostra o comportamento típico de uma eletrólise normal.

FIGURA 21: Polarização atípica imposta à célula de eletrólise a membrana. Resultado atípico de uma eletrólise normal.

Essa evidência revelou a evolução da degradação do carbono/grafite no ânodo à medida que se repetiram os testes. Logo nos primeiros momentos do

primeiro ensaio, notou-se que se desenvolvia um nível baixo de densidade de corrente, com dificuldade para ocorrência da evolução dos gases. Essa situação se manteve durante a realização de toda a sequência dos três ensaios realizados. Notou-se que acima de 4 V desenvolveu-se uma barreira que não permitiu a evolução da corrente, mesmo com o aumento do potencial. Essa barreira diminuiu de 150 mA.cm^{-2} para 110 mA.cm^{-2} no terceiro teste. Durante o terceiro teste, observou-se que a água coletada na região anódica da PEMEC era um líquido enegrecido, conforme pode ser visto na Fig. 22.

FIGURA 22: Produto da eletrólise da água pela célula com placas de grafite onde sofreu corrosão.

A substância resultante era hidrofílica, pois houve pouca precipitação de material em um intervalo de três meses de repouso. Essa situação é semelhante ao material colhido por Neffe e Epstein [38, 40] conforme comentado na revisão bibliográfica. De acordo com os comentários de Laser e Ariel [37], nota-se que a formação de um radical orgânico de solubilidade pode ter ocorrido.

As regiões ativas eletricamente na PEMEC podem ser vistas nas Fig. 23 (catódica) e Fig. 24 (anódica). Nota-se que a região anódica sofreu uma corrosão intensa. Ela é visível de forma macroscópica na Fig. 24. Essa estrutura revela fissuras com padrões de espaçamentos semelhantes. Aparentemente, tal situação mostra que os ataques preferenciais ocorreram em áreas de tensão residual, talvez causados pelas tensões geradas durante a usinagem do grafite na

confecção dos canais de distribuição de gases. Vê-se também que há um levantamento de películas, mostrando uma descamação que evolui em função da estrutura lamelar do grafite. Os planos cristalinos do grafite se arranjam em planos paralelos dentro de uma estrutura hexagonal que são atraídos por forças fracas de Van der Waals. No caso de corrosão, a região interplanar desenvolve pontos quimicamente ativos para ocorrência de oxidação do material, tornando-se ponto frágil para descamação.

FIGURA 23: Placa de grafite - região catódica.

FIGURA 24: Placa de grafite - região anódica.

Por outro lado, a região catódica (Fig. 23) não sofreu qualquer comprometimento durante os ensaios. Semelhantemente, o eletrodo catódico junto ao MEA não se danifica durante a evolução de gás hidrogênio. Portanto, os resultados mostram uma corrosão altamente destrutiva nos componentes de grafite na região anódica. Tiveram a relevância de sinalizarem o processo de escolha de materiais na construção para eletrolisadores de baixo custo em que o grafite/carbono realmente não pode ser utilizado.

5.1.2 Técnicas eletroquímicas para estudar a corrosão em amostras de grafite

Com a realização da segunda fase experimental, buscou-se identificar, através de testes eletroquímicos, as regiões de potencial em que o grafite se torna vulnerável ao ataque do oxigênio em uma solução ácida. Os gráficos da Fig. 25 mostram o potencial de polarização anódica no eletrodo de trabalho de grafite (galvanostática) em função do tempo até 1800s. Para melhor elucidar os dados, foi feito um corte no intervalo, entre 1000s e 1100s. Esse corte é mostrado na Fig. 26. Nessas figuras, os gráficos mostram quatro densidades fixas de corrente de 0,04; 0,4; 0,8 e 2 A.cm⁻² que respectivamente refletem os níveis aproximados de potencial de 2,0V_{ECS}; 2,9V_{ECS}; 3,5V_{ECS} e 5,3V_{ECS} em relação o eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS). Foi possível verificar durante a eletrólise na solução de ácido sulfúrico, que quanto maior o nível da corrente, maior a oscilação do potencial. Como se pode ver no gráfico da Fig. 26, o primeiro nível de aproximadamente 2 V_{ECS}, mostra uma perturbação bem reduzida em relação aos demais níveis de potencial como também mostrada na figura 25. A amplitude das oscilações aumentou com o aumento dos níveis de densidades de corrente. Em relação ao último nível, com densidade de corrente de aproximadamente 5,3 V_{ECS}, o gráfico mostra uma amplitude de oscilação de 0,6 V, caracterizando uma forte corrosão.

Sugere-se, assim, que o modelo químico de destruição da camada de grafite seja conforme sugerido por Laser e Ariel [37], que se baseia em intercambialidade de microrregiões catódicas para anódicas e vice-versa. No caso experimental, apresentado na Fig. 25, pode-se notar com clareza que o gráfico para 5,3 V_{ECS} mostra uma oscilação considerável, podendo-se desenvolver microrregiões temporárias catódicas e anódicas e, assim, possibilitar a evolução do oxigênio conforme as reações mostradas nas Eq. 23 a 27 ocorrendo durante a eletrólise e, assim, promovendo a destruição da camada de grafite.

FIGURA 25: Potenciometria galvanostática para 0,04 A.cm⁻²; 0,4 A.cm⁻²; 0,8 A.cm⁻² e 2 A.cm⁻². Eletrodo de calomelano como referência.

FIGURA 26: Potenciometria galvanostática para 0,04 A.cm⁻²; 0,4 A.cm⁻²; 0,8 A.cm⁻² e 2 A.cm⁻² no estado estacionário. Eletrodo de calomelano como referência.

5.2 Célula com placas terminais grafite cobertas com níquel

Foi feito um experimento com a célula PEM com placas cobertas com níquel, assim como uma simulação com parâmetros pré-estabelecidos para posteriormente serem comparados.

5.2.1 Análise experimental por curva de polarização

Nos experimentos feitos com placas de grafite cobertos com níquel, os resultados mostraram-se diferentes. A relação corrente-potencial entre 1,2 V e 1,9 V é mostrada na Fig. 27.

FIGURA 27: Potencial vs densidade de corrente e densidade de potência medidas em uma PEMEC com placas de grafite recobertas com níquel.

Ao verificar o gráfico (Fig. 27), nota-se que o comportamento gráfico da eletrólise mostrou-se da mesma forma em que as regiões de polarização de ativação e queda ôhmica citadas anteriormente na seção 3.5. Porém, não houve os resultados esperados comentados nas próximas seções.

5.2.2 Comparação entre resultados teóricos e práticos

Com os parâmetros (Tab. 1), coletados na literatura e com dados obtidos experimentalmente no IPEN, foram simuladas as correntes teóricas para os potenciais utilizados.

Tabela 2: Parâmetros utilizados para o modelo eletroquímico

Parâmetros	Valores	Dimensões	Nomes
R	8,314	J . (mol K) ⁻¹	Constante dos gases
T	298	K	Temperatura
F	96485	C.mol ⁻¹	Constante de Faraday
i_{A_0}	10 ⁻⁹	A.cm ⁻²	Densidade de corrente de troca no ânodo [6]
i_{C_0}	3 x 10 ⁻³	A.cm ⁻²	Densidade de corrente de troca no cátodo [6]
L _M	148	µm	Espessura da membrana
σ_M	0,125	S.cm ⁻¹	Condutividade do eletrólito [56]
R _I	0	Ω	Resistência na interface
P _H	1	Bar	Pressão H ₂
P _O	1	Bar	Pressão O ₂

Assumiu-se a resistência da interface R_I como desprezível, ao se adotar o modelo de Choi [23]. O gráfico (Fig. 28) mostra os resultados a partir dos dados experimentais e teóricos, usando a Eq. 45. Como se pode ver nos gráficos, há diferenças entre os dados experimentais e teóricos. Na região eletrocatalítica, os dados experimentais revelam uma inclinação maior que no modelo proposto, e na região ôhmica, esta tendência inverte.

Em termos de modelagem, usando os parâmetros fornecidos pela literatura, os resultados não foram satisfatórios, por diversas razões, mais por problemas experimentais do que por modelagem. O nível de desempenho da célula com revestimento de níquel não se manteve estável, por forte oxidação anódica, com conseqüente destruição da camada de revestimento e do grafite no substrato. Assim, não houve mais possibilidade de se conseguir obter mais curvas de polarização.

FIGURA 28: Medidas experimentais da célula com placas suporte revestidas com níquel *electroless* e os resultados da simulação do modelo eletroquímico.

Analisando-se a curva de polarização, na Fig. 28, a região da polarização por ativação do gráfico teórico em relação ao gráfico experimental mostrou-se relativamente semelhante com a obtida. O distanciamento maior entre o modelo e os dados experimentais é mais significativo na região onde a queda ôhmica é o componente maior de polarização. Esse aumento da resistividade do sistema é atribuído à oxidação do grafite/carbono de forma intensa, destruindo-se o revestimento de níquel no ânodo e corroendo-se o grafite. Por outro lado, a quantidade ínfima coletada de hidrogênio (cerca de $0,05 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$) não refletiu o nível de carga transferida pela corrente, na ordem de $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ a $1,9 \text{ V}$, indicando que grande parte dessa energia estaria sendo utilizada para corrosão anódica do grafite.

5.3 Eletrólise ácida com placas terminais de aço inoxidável

Amostras de aço inoxidáveis cobertos com tratamentos superficiais por deposição de níquel ou rutênio foram selecionadas para testar os níveis de corrosão da região polarizada anodicamente. Entre eles estão o 310, 316 e 410. Utilizou-se o aço 310 para construção de uma PEMEC. O objetivo dessa célula foi

para se analisar seu desempenho durante o tempo de carga, avaliando também por impedância eletroquímica antes e depois do processo de eletrólise.

5.3.1 Avaliação eletroquímica da corrosão em amostras de aço

Foram feitos ensaios eletrolíticos com polarização anódica para cada amostra de aço inoxidável 310, 316 e 410 para simulação da região de evolução do oxigênio e o desempenho do material exposto ao processo anódico. Os resultados de aumento de densidade de corrente em função do aumento do potencial podem ser vistos nos gráficos. A varredura de potencial no intervalo de 1,6 a 2 V foi realizada com o objetivo de se encontrarem os valores da densidade de corrente correspondentes em uma região de sobrepotencial utilizado em eletrólises comerciais.

Os gráficos das Fig. 29 e 30 revelam uma relação semelhante entre o potencial e a densidade de corrente para os três tipos de amostras de aço inoxidável 316: sem revestimento, com cobertura de níquel e com cobertura de rutênio. Na eletrólise anódica (Fig. 29), até 1,75 V, houve uma queda de corrente e, após 1,75 V, houve um crescimento quase linear onde o aço 316 com deposição de níquel obteve melhores densidades de corrente para um mesmo intervalo.

Analisando-se do ponto de vista de uma célula a combustível PEM e não de eletrólise, o rutênio normalmente desenvolve bons resultados quando utilizado na região catódica (consumo de oxigênio). No entanto, para os experimentos atuais de eletrólise, com polarização anódica, o aço 316/Ru desenvolveu pior resultado do que o 316/Ni ou 316 sem qualquer tratamento.

Na Fig. 30, é apresentado o gráfico de polarização catódica das amostras de aço 316 como eletrodo de trabalho e revela que, para evolução de hidrogênio, o não tratamento, tanto por deposição de níquel, quanto por rutênio não trazem vantagens no processo produtivo do gás. Nos três casos, os comportamentos foram bem distintos com o aumento do sobrepotencial catódico. Isso revela que as camadas de óxidos sobre o aço 316 permanecem ativas sobre as superfícies. Em termos de resistividade elétrica, a camada de óxido de rutênio

é maior do que a de níquel e ambas menores que a camada do óxido formado naturalmente sobre o aço 316.

FIGURA 29: Eletrólise anódica em aço 316, 316/Ni e 316/Ru. O rutênio não se mostrou útil como revestimento do aço 316 para a evolução do gás oxigênio.

FIGURA 30: Eletrólise catódica em aço 316, 316/Ni e 316/Ru. O aço 316 mostrou-se melhor que as outras amostras para a evolução do gás hidrogênio.

As Fig. 31 e 32 mostram a relação do potencial e a densidade de corrente das eletrólises feitas em aços 410: sem revestimento, coberto com níquel e coberto com rutênio.

A eletrólise anódica revelou comportamentos gráficos semelhantes aos aços anteriores. No entanto, somente a partir de 1,8 V, os coeficientes angulares das curvas (quase lineares) desenvolvem mais adequadamente a lei de Faraday na evolução de oxigênio. O processo corrosivo se mostrou mais intenso antes de 1,8 V, mostrando que a camada de rutênio foi consumida e também a de proteção do aço 410, isso é evidenciado com o mesmo comportamento a partir de 1,8 V de sobrepotencial anódico. O recobrimento de níquel, talvez transformado em óxido de níquel (mais isolante), apesar de ter sido consumido por oxidação antes de 1,8 V, ele ainda resiste durante a eletrólise na superfície do aço. Nota-se que ele desenvolve uma evolução de densidade de corrente após 1,8 V, bem menor do que o aço 410 sem qualquer tratamento. O rutênio ao contrário teve sua camada totalmente consumida e desenvolve a mesma tendência do AISI 410 sem tratamento.

Na eletrólise catódica, o aço 410 sem tratamento revelou-se claramente o mais eficiente entre as outras duas amostras. Isso significa que foi produzido muito mais hidrogênio ao longo do potencial a partir de 1,65 V do que as amostras que mantiveram suas camadas de metal oxidado sem serem destruídas. Nos três casos, os comportamentos foram praticamente paralelos com o aumento do sobrepotencial catódico. Esse fenômeno é semelhante ao ocorrido com o aço 316. Isso revela que as camadas de óxidos sobre o 410 permanecem ativas sobre as superfícies. Em termos de resistividade elétrica, a camada de óxido de rutênio é maior do que a de níquel e ambas menores que a camada do óxido formado naturalmente sobre o aço 410. Há de se comentar, no entanto, que a camada de proteção do aço 410 por ser menor do que a do aço 316, por ter menos cromo, desenvolve melhores resultados de evolução de hidrogênio do que o 316 e até mesmo o 310. Isso é relevante do ponto de vista econômico ao se construir o lado catódico da PEMEC, pois o aço 410 é um aço bem mais econômico do que os aços inoxidáveis da série 3XX.

FIGURA 31: Eletrólise anódica em aço 410, 410/Ni e 410/Ru. O níquel revelou-se mais ineficiente como cobertura do aço 410 para a evolução do gás oxigênio.

FIGURA 32: Eletrólise catódica em aço 410, 410/Ni e 410/Ru.

As coberturas de níquel e rutênio foram desnecessárias devido aos desempenhos mostrados anteriormente. Apenas o aço 310 sem revestimento foi estudado. A Fig. 33 mostra o comportamento gráfico de uma eletrólise anódica. Entre 1,6 e 1,7 V, a corrente cai rapidamente, até um valor mínimo. A partir de 1,7 V, ela cresce até 1,8 V e forma um patamar de densidade de corrente entre 1,8 e 1,9 V, voltando a crescer com intensidade até 2 V. Nem todas essas etapas podem ter uma explicação simples somente devido a formação de óxidos e coberturas parciais da superfície ativa do eletrodo de trabalho. No entanto, o crescimento da densidade de corrente com o aumento de potencial, diretamente ligado à lei de Faraday, não é respeitado no caso anódico, pois há variação da superfície ativa, por cobertura de óxidos ou por formação de pites. Acredita-se que no caso presente do AISI 310, apesar da solução ácida, haja um fechamento dos poros dos óxidos sobre o metal, mais isolante e resistente à atividade eletrolítica na base metálica e assim diminuindo a área ativa de eletrólise entre 1,6 e 1,7 V. A partir de 1,7 V, tende-se a se estabelecer a lei de Faraday, talvez por rompimento dos óxidos e aumento da área ativa, e, assim, promovendo um aumento relativo da densidade de corrente sobre o material. A área de patamar (entre 1,8 e 1,9 V), talvez represente a nucleação de pites de corrosão ou um processo concorrente de passivação do metal, que efetivamente não permitem um aumento da densidade de corrente. Pode-se notar que o gráfico entre 1,9 e 2,0 V tem uma inclinação maior do que na faixa anterior, entre 1,7 e 1,8 V, mostrando que a lei de Faraday desvia-se para um nível maior de produção de O_2 , talvez devido ao aumento da área ativa do eletrodo de trabalho com o aumento dos pites nucleados. Há um franco crescimento do processo corrosivo e catastrófico associado à evolução de O_2 . Na Fig. 34 mostra-se a estrutura do 310 antes (externo ao círculo) e após (interno ao círculo com pites). Deve-se notar que há uma evidência clara de formação de uma área oxidada com espessura relativamente grossa depois do processo de polarização anódica.

Na Fig. 35 é mostrado o comportamento da eletrólise com polarização catódica no aço 310 como eletrodo de trabalho, portanto, produzindo-se hidrogênio. Desconsiderando-se a evolução da densidade de corrente entre 1,6 e 1,7 V, o gráfico teve o comportamento estritamente linear (r é praticamente 1),

mostrando que a produção de hidrogênio em eletrodos catódicos segue a seguinte relação:

$$i = 29,599E - 31,127 \text{ com } r^2 = 0,9994 \quad (47)$$

onde i é a densidade de corrente, E o potencial e r o coeficiente de correlação ($-1 \leq r \leq 1$).

FIGURA 33: Eletrólise anódica em aço 310. Entre 1,6 e 2 V a densidade de corrente não obedece a lei de Ohm, característica da corrosão.

FIGURA 34: Eletrólise anódica em aço 310 como eletrodo de trabalho em solução de 0,1 mol.L⁻¹ HCl.

FIGURA 35: Eletrólise catódica em aço 310. O comportamento regular de uma eletrólise revelou ausência de corrosões.

Portanto, o aço 310 revelou-se melhor entre os estudados para utilização na produção de hidrogênio na região catódica para a PEMEC, apesar de ter sofrido corrosão intensa no processo anódico.

FIGURA 36: Superfícies das amostras de aço 310, 316, 316/Ni, 316/Ru, 410, 410/Ni e 410/Ru antes e depois da eletrólise.

As imagens (Fig. 36) das superfícies de cada amostra podem ser comparadas entre antes e depois de serem feitas as eletrólises. Em todas as comparações houve uma mudança de coloração na superfície do material, revelando alteração no processo de formação de camada oxidada e na maioria dos casos, são claramente visíveis os pites sofridos por corrosão.

Devido ao melhor resultado no experimento com o aço 310, uma célula eletrolítica PEM foi fabricada para poder dar continuidade aos experimentos de eletrólise para a produção de hidrogênio.

5.3.2 EIE em amostras de aço AISI 310

Após a escolha do aço AISI 310 para a fabricação da PEMEC, algumas medidas por EIE foram feitas para estudar as resistências e capacitâncias do sistema antes e depois do processo de eletrólise. Os gráficos das Fig. 37 a 40, ilustram essas medidas por representação de Nyquist e Bode. Os circuitos equivalentes podem ser vistos pelas Fig. 41 e 42.

A representação de Nyquist para a medida de impedância antes da eletrólise (Fig. 37) mostra a resistência do eletrólito próximo de $50 \Omega \cdot \text{cm}^2$, e que foi mantida após a eletrólise, mostrando que não houve alteração do eletrólito antes e após a experimentação.

Porém, a resistência de polarização R_p (resistência faradáica) inicial é da ordem de $210.000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (confirmado por modelagem de circuito equivalente). Há um grau de resistividade faradaica nesse caso equivalente a de um aço inoxidável com uma boa camada de óxidos protegendo a interface óxido/metal. Durante a eletrólise, o EIE permitiu mostrar que houve um rompimento dessa proteção.

FIGURA 37: Representação de Nyquist para a impedância da amostra de aço 310 antes da realização da eletrólise.

FIGURA 38: Representação de Bode. Impedância da amostra de aço 310 antes da eletrólise.

Após a eletrólise do aço 310, a representação de Nyquist mostra um comportamento de três semicírculos grandes correspondendo a três níveis/malhas de resistência além da resistência do eletrólito como pode ser visto na Fig. 39.

O início do primeiro semicírculo revela a resistência do eletrólito R_e de aproximadamente $50 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Os circuitos equivalentes do sistema antes e depois da eletrólise podem ser vistos nas Fig. 41 e 42. Há uma significância estatística grande nas modelagens ($\chi^2 < 0,01$). Ambas as resistências modeladas do eletrólito R_e são de $49,72 \Omega \cdot \text{cm}^2$ antes e de $49,02 \Omega \cdot \text{cm}^2$ após eletrólise, o que significa que praticamente não houve mudança na resistividade à chegada de íons ao eletrodo. Garantindo-se, portanto, as condições iniciais da solução, antes, durante e após o ensaio de eletrólise.

No segundo diagrama (Fig. 42) surgiram novas malhas de circuito como um efeito em cascata, caracterizando a formação de pites que vão sendo nucleados e em processo de crescimento. A formação dos pites é uma evidência da queda de resistência da camada de proteção de óxidos. O valor de R_p (ou R_{coat} – coating resistance) cai de $209.460 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para $15,92 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Desenvolvem-se duas outras resistências na base da camada de óxidos, bem como suas capacitâncias correspondentes menores que $1 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ identificadas como duas resistências R_{corr} na figura 42 e que são relativas a resistências formadas na interface camada/metal e também relativas ao transporte de O_2 para o interior dos pites em formação.

FIGURA 39: Representação de Nyquist para a impedância da amostra de aço 310 após a realização da eletrólise.

FIGURA 40: Representação de Bode. Impedância da amostra de aço 310 depois da eletrólise.

FIGURA 41: Circuito equivalente do processo corrosivo para a amostra de aço 310 antes da eletrólise.

FIGURA 42: Circuito equivalente do processo corrosivo para a amostra de aço 310 após a eletrólise.

5.3.3 Avaliação por EIE do processo eletrolítico do aço 310

Com a finalidade de se acompanhar o processo de aumento da resistividade durante a eletrólise em célula PEMFC, utilizou-se o método EIE para avaliar a evolução do aumento da resistência em intervalos sem operação e intercalados durante o processo (0s, 1056s, 6178s, 12591s e 21477s) em um experimento em que se manteve o potencial constante em -1,85V sobre uma área de 0,721 cm². Os gráficos das Fig. 43 e 44 de Nyquist e Bode revelam a evolução das curvas de impedância. Ambos os gráficos revelam a queda da resistência R_p (resistência da camada passiva do aço 310) ocorrendo de forma crescente durante o processo de eletrólise, confirmando os experimentos anteriores feitos em amostras polarizadas anodicamente em células eletrolíticas.

FIGURA 43: Representação de Nyquist para a eletrólise da amostra de aço 310 durante o tempo.

FIGURA 44: Representação de Bode para a eletrólise da amostra de aço 310 durante o tempo.

FIGURA 45: Log Z como uma queda exponencial durante o tempo.

FIGURA 46: Superfície onde sofreu forte corrosão por eletrólise durante 6 horas.

Na figura 43, é ilustrada a queda de resistência R_p de forma acentuada a partir dos primeiros 1000s de eletrólise como o decrescimento exponencial de $|Z|$ em frequência de 0,1 mHz que é apresentado na Fig. 45.

Ampliando-se esse tempo de eletrólise, pode-se notar que o nível de corrosão se torna catastrófico. Após o período de 6 horas, a superfície do aço 310 sofreu uma corrosão intensa revelando um grande volume de pites como pode ser vista na Fig. 46, confirmando as análises anteriores.

5.3.4 Produção de hidrogênio

Foi feita uma avaliação teórica da produção de H_2 utilizando-se a eletrólise com polarização catódica do aço 316, para se ter uma noção da quantidade produzida desse gás. O gráfico da Fig. 47 revela que há uma produção relativamente boa de 75 a 85 $mL.cm^{-2}.min^{-1}$ na faixa de potencial de 1,9 V que é comercialmente factível.

FIGURA 47: Produção do gás hidrogênio ao longo do tempo a uma corrente fixa de $10,1 mA.cm^{-2}$.

5.4 Estudos eletroquímicos com PEMEC de aço AISI 310

Para analisar o desempenho da célula PEM com placas feitas de aço 310, algumas técnicas foram utilizadas.

5.4.1 Análise de eletrólise galvanostática

Após a confecção de uma nova PEMEC, mudando as placas de grafite por outras de aço inoxidável, foram feitos testes para analisar o seu desempenho. Produziu-se uma curva de potencial (V) em função do tempo a um valor fixo de $10,1 \text{ mA.cm}^{-2}$ de corrente durante 5 horas (potenciometria galvanostática), como pode ser visto na Fig. 48.

FIGURA 48: Teste de durabilidade da PEMEC de aço. Potencial em função do tempo durante 5 horas com a densidade de corrente fixa em $10,1 \text{ mA.cm}^{-2}$

Nota-se, nesse experimento, que ocorreu um aumento do potencial da célula para que esta se mantivesse com uma densidade de corrente fixa a $10,1 \text{ mA.cm}^{-2}$. Desta forma, ao se produzir uma quantidade de hidrogênio, com essa PEMEC há um aumento contínuo de resistividade que se torna fora de controle a partir de 15000s quando o aumento de potencial se torna catastrófico para a célula. Interpreta-se desse gráfico que houve um processo de corrosão intensa na região anódica e com destruição do eletrodo feito com base em carbono. O resultado já era conhecido quando se fez os ensaios em PEMEC com terminais de grafite. No presente caso, a estrutura do aço inox 310 não se danificou visivelmente, mas o eletrodo com carbono como mostrado na Fig. 49.

FIGURA 49: Placas de aço 310 e o ânodo após uma eletrólise. Na região anódica houve um desgaste de carbono liberado na água. A região catódica não apresentou corrosão do carbono.

5.4.2 Estudo com EIE na PEMEC de aço 310

Foram feitas duas medidas de EIE na PEMEC, para se avaliar o resultado inicial e final do processo de eletrólise. Os resultados de EIE foram representados nos gráficos em representações de Nyquist e de Bode.

Nota-se pelo gráfico da Fig. 50 (Nyquist), que antes da eletrólise, a resistência do eletrólito R_e (membrana) é pequena ($0,29 \Omega \cdot \text{cm}^2$), assim como a resistência R_p de polarização ($0,14 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Surge uma reta logo após o semicírculo que é uma característica da impedância de Warburg. Essa impedância está ligada a fenômenos de transporte de massa. O parâmetro T de Warburg está ligado ao caminho livre em que os eletrólitos devem percorrer no interior da membrana, portanto está relacionado com a difusividade do eletrólito na membrana. Esse valor altera significativamente durante o processo como comentaremos à frente.

FIGURA 50: Representação de Nyquist para a impedância da PEMEC com placas de aço 310 antes da eletrólise.

FIGURA 51: Representação de Bode para a impedância da PEMEC com placas de aço 310 antes da eletrólise.

Na representação de Bode para a impedância da célula depois da eletrólise (Fig. 54) pode-se notar que o processo capacitivo desenvolve baixos ângulos de fase para frequências altas e médias, denotando um caminho mais livre e mais resistivo para evolução dos prótons ao longo da membrana. Isso é desejável, uma vez que a membrana deve cumprir essa função de transferência de carga. Somente em frequências mais baixas é que o ângulo de fase se torna maior e o processo se torna mais capacitivo.

Nos gráficos a seguir relativos aos processos após a eletrólise de 21000s, mostram que as representações de EIE se alteram substancialmente. Primeiramente, não há uma alteração da resistência do eletrólito (membrana) em relação às devidas a polarização nos eletrodos (interface eletrodo/membrana). Aparentemente, entupimentos nos canais da membrana por destruição do grafite na região anódica é que geram o aumento resistivo a passagem do próton. Esse fato é identificado aqui como o R_{coat} conjuntamente a resistência de Warburg, particularmente o parâmetro T que relaciona com o abaixamento da difusividade no meio da membrana. O R_{coat} sofre uma mudança muito sensível em cerca de 250 vezes de acordo com o modelo baseado no circuito equivalente da Fig. 52.

FIGURA 52: Circuito equivalente do processo corrosivo para a PEMEC de aço 310 antes da eletrólise.

Portanto, há um grande aumento da componente resistiva (Z_r) em relação a capacitiva (relacionado à Z_i). De uma forma geral, há um entupimento dos canais protônicos e que cresceu exponencialmente com o tempo a partir de 15000s do processo eletrólise galvanostática (Fig. 48).

As análises anteriores podem ser vistas na comparação entre a resistividade antes e depois da eletrólise na célula eletrolítica PEM pelos gráficos das Fig. 55 e 56.

FIGURA 53: Representação de Nyquist para a impedância da PEMEC com placas de aço 310 depois da eletrólise.

FIGURA 54: Representação de Bode para a impedância da PEMEC com placas de aço 310 depois da eletrólise.

FIGURA 55: Representação de Nyquist para a impedância da PEMEC com placas de aço 310 antes e depois da eletrólise.

FIGURA 56: Representação de Bode para a impedância da PEMEC com placas de aço 310 antes e depois da eletrólise.

Os circuitos elétricos equivalentes sugeridos para este processo podem ser vistos no APÊNDICE B.

6. CONCLUSÕES

Ao analisar a eletrólise em células PEMEC, em potenciais atípicos (maior que 2 V até 9 V) notou-se que houve uma degradação evolutiva dos componentes estruturais em grafite e carbono na região anódica. Constatou-se, nas curvas de polarização durante eletrólise em células com grafite nos eletrodos e placas terminais, que houve uma deterioração completa do sistema produtivo de gases, passando-se a consumir corrente para corrosão do ânodo.

Analizando-se o desgaste do grafite em ensaios de potenciometria galvanostática, notou-se que, com baixa densidade de corrente praticamente não se corroía na região anódica. Mas com o aumento da densidade de corrente a ocorreu uma forte desestabilização química nesta região. Durante o processo corrosivo por oxidação do grafite, sugeriu-se que a degradação desse material na área anódica da PEMEC era promovida por diferenças de potencial em microrregiões polarizadas com rápida alternância de sinal, conforme o modelo proposto por Laser e Ariel baseado em voltametria cíclica [37].

A célula eletrolítica de grafite coberta com níquel mostrou-se ineficiente, pois o eletrolisador não resistiu a um segundo ensaio de polarização. Acredita-se que a corrente desenvolvida foi consumida para destruir a camada de revestimento de níquel na região anódica. Os dados experimentais feitos nesse trabalho em eletrólise PEMEC ainda não foram suficientemente estáveis para revelarem a eficácia no modelo teórico.

Foram realizados diversos testes com aços inoxidáveis: 310, 316 e 410, sendo os dois últimos com cobertura de níquel e rutênio. Os resultados eletroquímicos incluindo os de EIE foram avaliados e chegou-se a conclusão que todos os esses aços corroíam na região anódica. Foram feitas avaliações de polarização catódica sobre esses aços e todos se comportaram bem e sem corrosão. Avaliou-se o potencial produtor de hidrogênio com o aço 310 e notou-se que esse aço ao compor uma célula eletroquímica na região catódica pode produzir hidrogênio à temperatura ambiente e com potenciais de -1,9 V numa faixa de 75 a 85 mL.cm⁻².min⁻¹ de H₂.

Construiu-se uma PEMEC com base em placas terminais de aço 310 e o processo eletrolítico revelou que não há uma confiabilidade de produção de H_2 . Logo, a metodologia de preparação de MEAs utilizando carbono nos eletrodos não é adequada, uma vez que o carbono é corroído e promove uma baixa difusividade protônica na célula PEMEC. Essas conclusões foram baseadas em ensaios eletroquímicos de EIE e por evidências físicas.

Portanto, apesar de uma célula PEMEC poder ser construída tecnologicamente com placas terminais de aço inoxidável, deve-se dizer que eles são adequados para a região catódica de um eletrolisador PEMEC. Porém não para a região anódica, onde a agressividade desenvolvida promove uma corrosão generalizada do eletrodo, tornando-se destrutiva para a célula e inviabilizando a produção.

6.1 Sugestões para trabalhos futuros

Seguem algumas sugestões de estudo:

- materiais: pesquisar corrosão em materiais condutores de eletricidade em potenciais até 2 V. Esses materiais precisam ser bons condutores elétricos, não corrosivos e não caros.

- eletrodos: assim como os catalisadores, os materiais porosos para difusão de água e gases são necessários para obter o MEA. Tecidos e pós de carbono não são eficientes devido a corrosões. Metais porosos como o titânio são utilizados no meio científico, porém são muito caros, sendo necessárias formas alternativas. Estudar também a porosidade dos difusores aumentando o desempenho do MEA.

- catálise: estudar catalisadores que maximizem a produção de oxigênio no ânodo para assim aumentar a produção de hidrogênio, uma vez que o processo de produção de oxigênio limita a velocidade nas reações do ânodo. Buscar formas alternativas, como por exemplo, elementos que não sejam metais nobres para melhorar a relação custo/benefício.

Após (ou durante) obter melhores materiais e catalisadores pode-se focar em outros problemas em relação à eletrólise PEM:

- gerenciamento da água e temperatura: estudar o melhor fluxo de água e temperatura para uma PEMEC.

- ionômero: estudar a quantidade de ionômero adequado para se obter o melhor fluxo de íons na interface eletrodo/membrana. Verificar qual espessura de membrana trocadora de prótons obtém melhor condução iônica.

APÊNDICE A – Eletrólise Alcalina

Três tipos de unidades de eletrólise industrial estão sendo produzidos hoje. Duas envolvem uma solução aquosa de hidróxido de potássio (KOH), que é usada por causa de sua alta condutividade e são referidas como eletrolisadores alcalinos. Essas unidades podem ser unipolar ou bipolar. O eletrolisador unipolar reúne um tanque e seus eletrodos conectados em paralelo. Uma membrana é colocada entre o catodo e o anodo, que separa o hidrogênio e o oxigênio assim que os gases são produzidos, porém permite a transferência dos íons. No caso bipolar, as células de eletrólise são conectadas em séries, e o hidrogênio é produzido em um lado da célula, enquanto o oxigênio no outro. Da mesma forma, a membrana separa os eletrodos. [57]

Não obstante a tecnologia, a reação total da eletrólise ($E^\circ = -1,23 \text{ V}$) é a mesma:

Entretanto, a reação em cada eletrodo difere entre o PEM e sistemas alcalinos. Em um sistema alcalino, as reações em cada eletrodo são:

Produção alcalina de hidrogênio no cátodo ($E^\circ = -0,83 \text{ V}$)

Produção alcalina de oxigênio no ânodo ($E^\circ = -0,40 \text{ V}$)

APÊNDICE B – Modelos sugeridos para circuitos equivalentes na PEMEC

Resultados em modelagens de circuitos equivalentes por espectroscopia de impedância eletroquímica em uma amostra e uma PEMEC de aço 310:

- 1) Modelagem relativa ao experimento de polarização anódica da amostra de aço 310 no momento inicial.

- 2) Modelagem relativa ao experimento de polarização anódica da amostra de aço 310 no momento final.

- 3) Modelagem relativa ao experimento com PEMEC no momento inicial.

- 4) Modelagem relativa ao experimento com PEMEC no momento final.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 GRIGORIEV, S. A.; POREMBSKY, V. I.; FATEEV, V. N. Pure hydrogen production by PEM electrolysis for hydrogen energy. ***International Journal of Hydrogen Energy***, v. 31, p. 171-175, 2006.
- 2 HWANG, J. J.; CHANG, W. R.; WENG, F. B.; SU, A.; CHEN, C. K. Development of a small vehicular PEM fuel cell system. ***International Journal of Hydrogen Energy***, v. 33, p. 3801-3807, 2008.
- 3 FORSBERG, C. Futures for hydrogen produced using nuclear energy. ***Progress in Nuclear Energy***, v. 47, p. 484-495, 2005.
- 4 LINARDI, M. Hidrogênio e Células a Combustível. ***Economia e Energia***, v. 12, n. 66, p. 15-32, fev.-mar., 2008.
- 5 RIIS, T.; HAGEN, E. F.; VIE, P. J. S.; ULLEBERG, O. Hydrogen production R & D: priorities and gaps. In: INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. ***Hydrogen Production and Storage: R & D Priorities and Gaps***. Paris: OECD/IEA, 2006, p. 5-18. Disponível em <http://www.iea.org/papers/2006/hydrogen.pdf>.
- 6 SAWADA, S.; YAMAKI, T.; MAENO, T.; ASANO, M.; SUZUKI, A.; TERAJ, T.; MAEKAWA, Y. Solid polymer electrolyte water electrolysis systems for hydrogen production based on our newly developed membranes, Part I: Analysis of voltage – current characteristics. ***Progress in Nuclear Energy***, v. 50, p. 443-448, 2008.
- 7 NI, M.; LEUNG, M. K. H.; LEUNG, D. Y.C. Energy and exergy analysis of hydrogen production by a proton exchange membrane (PEM) electrolyser plant. ***Energy Conversion and Management***, v. 49, p. 2748-2756, 2008.
- 8 ANTONUCCI, V.; DI BLASI, A.; BAGLI O, V.; ORNELAS, R.; MATTEUCCI, F.; LEDESMA-GARCIA, J.; ARRIAGA, L. G.; ARICÒ, A. S. High temperature operation of a composite membrane-based solid polymer electrolyte water electrolyser. ***Electrochimica Acta***, v. 53, n. 24, p. 7350-7356, 2008.
- 9 MILLET, P.; DRAGOE, D.; GRIGORIEV, S.; FATEEV, V.; ETIEVANT, C. GenHyPEM: A research program on PEM water electrolysis supported by the European Commission. ***International Journal of Hydrogen Energy***, v. 34, p. 4974-4982, 2009.
- 10 YIM, S. D.; PARK G. G.; SOHN Y. J.; LEE, W. Y.; YOON, Y. G. YANG, T. H.; SUKKEE, U; YU, S. P.; KIM, C. S. Optimization of PtIr electrocatalyst for PEM URFC. ***International Journal of Hydrogen Energy***, v. 30, n. 12, p. 1345-1350, Sep. 2005.
- 11 BUSQUET, S.; HUBERT, C. E.; LABBÉ, J.; MAYER, D.; METKEMEIJER, R. A new approach to empirical electrical modeling of a fuel cell, an electrolyser or a regenerative fuel cell. ***Journal of Power Sources***, v. 134, p. 41-48, 2004.

12 SONG, S.; ZHANG, H.; MA, X.; SHAO, Z.; ZHANG, Y.; YI, B. Bifunctional oxygen electrode with corrosion-resistive gas diffusion layer for unitized regenerative fuel cell. **Electrochemistry Communications**, v. 8, p. 399-405. 2006.

13 GRIGORIEV, S. A.; MILLET, P.; VOLOBUEV, S. A.; FATEEV, V. N. Optimization of porous current collectors for PEM water electrolyzers. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 4968-4973, 2009.

14 MA, L.; SUI, S.; ZHAI, Y. Preparation and characterization of Ir/TiC catalyst for oxygen evolution. **Journal of Power Sources**, v. 177, p. 470-477, 2008.

15 HOLLADAY, J. D.; HU, J.; KING, D. L.; WANG, Y. An overview of hydrogen production technologies. **Catalysis Today**, v. 139, p. 244-260, 2009.

16 NI, M.; LEUNG, M. K. H.; LEUNG, D. Y. C. Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 2337-2354, 2008.

17 SALIBA-SILVA, A. M.; CARVALHO, F. M. S.; BERGAMASCHI, W. S.; OLIVEIRA SILVA, M. A.; LINARDI, M. Non-carbogenic production of hydrogen by water electrolysis in brazilian perspective. **Revista Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento**, v. 11, p. 1-10, 2009.

18 LIBERATO NETO, R. **Geração e combustão do hidrogênio obtido através do processo de eletrólise da água**. 2007. Trabalho de Formatura – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo. 50 p. Disponível em http://www.poli.usp.br/d/pme2599/2007/Trabalhos%20finais/TCC_018_2007.pdf.

19 MARANGIO, F.; SANTARELLI, M.; CALI, M. Theoretical model and experimental analysis of a high pressure PEM water electrolyser for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 1143-1158, 2009.

20 SANTARELLI, M.; MEDINA, P.; CALI, M. Fitting regression model and experimental validation for a high-pressure PEM electrolyser. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 2519-2530, 2009.

21 NIE, J.; CHEN, Y.; BOEHM, R. F.; KATUKOTA, S. A photoelectrochemical model of proton exchange water electrolysis for hydrogen production. **Journal of Heat Transfer**, v. 130, p. 1-6, 2008.

22 BARBIR, F. PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources. **Solar Energy**, v. 78, p. 661-669, 2005.

23 CHOI, P.; BESSARABOV, D. G.; DATTA, R. A simple model for solid polymer electrolyte (SPE) water electrolysis. **Solid State Ionics**, v.175, p. 535-539, 2004.

24 ONDA, K.; MURAKAMI, T.; HIKOSAKA, T.; KOBAYASHI, M.; NOTU, R.; ITO, K. Performance analysis of polymer-electrolyte water electrolysis cell at a small-

unit test cell and performance prediction of large stacked cell. ***Journal of the Electrochemical Society***, v.149, n. 8, A1069-A1078, 2002.

25 ANTUNES, R. A.; OLIVEIRA, M. C. L.; ETT, G.; ETT, V. Corrosion of metal bipolar plates for PEM fuel cells: A review. ***International Journal of Hydrogen Energy***, v. 35, p. 3632-3647, 2010.

26 BARBIR, F. ***Pem Fuel Cells: theory and practice***. San Diego, CA: Elsevier Academic, 2005. Cap. 4, Main cell components, materials properties and process. p. 73-113.

27 ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. ***Electrochemical Impedance Spectroscopy***. Hoboken, NJ: Wiley, 2008.

28 LINARDI, M. ***Introdução a ciência e tecnologia de Células a Combustível***. São Paulo: Artliber, 2010.

29 XU, W.; SCOTT, K. The effects of ionomer content on PEM water electrolyser membrane electrode assembly performance. ***International Journal of Hydrogen Energy***, v. 35, p. 12029-12037, 2010.

30 WENDT, H.; SPINACÉ, E. V.; OLIVEIRA NETO, A.; LINARDI, M. Electrocatalysis and electrocatalysts for low temperature fuel cells: fundamentals, state of the art, research and development. ***Química Nova***, v. 28, n. 6, p. 1066-1075, 2005.

31 WEN, T. C.; HU, C. C. Hydrogen and oxygen evolutions on Ru-Ir binary oxides. ***Journal of the Electrochemical Society***, v. 139, n. 8, p. 2158-2163, Aug., 1992.

32 RASTEN, E.; HAGEN, G.; TUNOLD, R. Electrocatalysis in water electrolysis with solid polymer electrolyte. ***Electrochimica Acta***, v. 48, p. 3945-3952, 2003.

33 MA, L.; SUI, S.; ZHAI, Y. Investigations on high performance proton exchange membrane water electrolyzer. ***International Journal of Hydrogen Energy***, v. 34, n. 2, p. 678 – 684, jan., 2009.

34 MARSHALL, A.; BORRESEN, B.; HAGEN, G.; TSYPKIN, M.; TUNOLD, R. Hydrogen production by advanced proton exchange membrane (PEM) water electrolyser – Reduced energy consumption by improved electrocatalysis. ***Energy***, v. 32, p. 431-436, 2007.

35 MARSHALL, A. T.; SUNDE, S.; TSYPKIN, M.; TUNOLD, R. Performance of a PEM water electrolysis cell using $\text{Ir}_x\text{Ru}_y\text{Ta}_z\text{O}_2$ electrocatalysts for the oxygen evolution electrode. ***International Journal of Hydrogen Energy***, v. 32, p. 2320-2324, 2007.

36 BAGOTSKY, V. S. ***Fundamentals of Electrochemistry***. 2 ed. Hoboken, NJ: Wiley-Interscience. 2006. Cap. 1, Electric currents in ionic conductors. p. 15-18.

- 37 LASER, D.; ARIEL, M. The anodic behavior of glassy carbon in acid solution: a spectroelectrochemical study. ***Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry***, v.52, p. 291-303, 1974.
- 38 SIROMA, Z.; FUJIWARA, N.; IOROI, T.; YAMAZAKI, S.; SENOH, H.; YASUDA, K.; TANIMOTO, K. Electrochemical corrosion of carbon materials in an aqueous acid solution. ***Electrochemistry***, v. 75, n. 2, p. 258-260, Feb. 2007.
- 39 NEFFE, S. Electrochemical corrosion of glasslike carbon in sulfuric acid solution. ***Carbon***, v. 26, n. 5, p. 687-692, 1988.
- 40 EPSTEIN, B. D.; DALLE-MOLLE, E.; MATTSON, J. S. Electrochemical investigations of surface functional groups on isotropic pyrolytic carbon. ***Carbon***, v. 9, p. 609-615, 1971.
- 41 WOLYNEC, S. ***Técnicas Eletroquímicas em Corrosão***. São Paulo: Edusp, 2003. Cap. 6, Técnicas de impedância eletroquímica. p. 115 -143. (Acadêmica, 49).
- 42 CIUREANU, M.; MIKHAILENKO, S. D.; KALIAGUINE, S. PEM fuel cells as membrane reactors: kinetic analysis by impedance spectroscopy. ***Catalysis Today***, v. 82, p. 195-206, 2003.
- 43 YUAN, X.; WANG, H.; SUN, J. C.; ZHANG, J. AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis – A review. ***International Journal of Hydrogen Energy***, v. 32, p. 4365 – 4380, 2007.
- 44 ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. An integrated approach to electrochemical impedance spectroscopy. ***Electrochimica Acta***, v. 53, p. 7360-7366, 2008.
- 45 WU, J.; YUAN, X. Z.; WANG, H.; BLANCO, M.; MARTIN, J. J.; ZHANG, J. Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part 1 Electrochemical techniques. ***International Journal of Hydrogen Energy***, v. 33, p. 1735-1746, 2008.
- 46 BRUNETTO, C.; MOSCHETTO, A.; TINA, G. PEM fuel cell testing by electrochemical impedance spectroscopy. ***Electric Power Systems Research***, v. 79, p. 17-26, 2009.
- 47 YUAN, X. Z.; SONG, C.; WANG, H.; ZHANG, J. ***Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM fuel cells: fundamentals and applications***. London: Springer, 2010.
- 48 MILLET, P.; MBEMBA, N.; GRIGORIEV, S. A.; FATEEV, V. N.; AUKAULOO, A.; ETIÉVANT, C. Electrochemical performances of PEM water electrolysis cells and perspectives. ***International Journal of Hydrogen Energy***, v. 36, p. 4134-4142, 2011.
- 49 TAYLOR, S. R.; GILEADI, E. Physical interpretation of the Warburg impedance. ***Corrosion***, v. 51, n. 9, p. 664-671, 1995.

- 50 SOUZA, A. R.; MOTA, D. P.; PAULA, S. R.; AGOSTINHO, S. M. L.; SILVA, M. M. P. Medidas de potencial de circuito aberto: um experimento para o ensino de Eletroquímica. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA 32., 30 maio – 02 jun, 2009, **Anais...** Fortaleza, CE.
- 51 MARTINI, E. M. A.; MULLER, I. L. Characterization of the film formed on iron in borate solution by electrochemical impedance spectroscopy. **Corrosion Science**, v. 42, n. 3, p. 443-454, 2000.
- 52 MARQUES, R. A. **Estudos de materiais alternativos para aplicação em sistemas de próteses odontológicas com conexões magnéticas**. 2009. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo. 103 p. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-02062009-154324/pt-br.php>.
- 53 ISIDORO, R. A. **Desempenho de membranas híbridas Nafion-TiO₂, e eletrocatalisadores de PtSn/C em células a combustível do tipo PEM alimentadas com etanol e com H₂/CO em alta temperatura**. 2010. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo. 108 p. Disponível em: http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Roberta%20Alvarenga%20Isidoro_M.pdf.
- 54 BALDO, W. R. **Desenvolvimento de um método de preparação de conjuntos eletrodo – membrana – eletrodo para células a combustível a membrana trocadora de prótons (PEMFC)**. 2003. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo. 71 p. Disponível em: http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Wilians%20Roberto%20Baldo_M.pdf.
- 55 SANTOS, A. R.; CARMO, M.; OLIVEIRA-NETO, A.; SPINACÉ, E. V.; POÇO, J. G. R.; ROTH, C.; FUESS, H.; LINARDI, M. Electrochemical and impedance spectroscopy studies in H₂/O₂ and methanol/O₂ proton exchange membrane fuel cells. **Ionics**, v. 14, p. 43-51, 2008.
- 56 SANTIAGO, E.I.; DRESCH, M. A.; MATOS, B. R.; LINARDI, M.; FONSECA, F. C. Nafion–TiO₂ hybrid electrolytes for stable operation of PEM fuel cells at high temperature. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 4111–4117, 2009.
- 57 IVY, J. **Summary of electrolytic hydrogen production**. Milestone Completion Report, NREL: Colorado, Sep. 2004. (NREL/MP-560-36734)