

ESTUDOS DE ELETRÓLISE AQUOSA EM CÉLULAS DE MEMBRANA POLIMÉRICA

M. A. Oliveira-Silva⁽¹⁾, M. Linardi⁽¹⁾, A. M. Saliba-Silva⁽¹⁾

⁽¹⁾ Centro de Células a Combustível e Hidrogênio
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN,
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, São Paulo, SP, Brasil, CEP: 05508-000

RESUMO

O hidrogênio representa uma grande oportunidade para ser um substituto dos combustíveis fósseis no futuro. A água como uma fonte renovável de hidrogênio é de grande interesse, uma vez que é abundante e pode se decompor em apenas puros H_2 e O_2 . A decomposição da água pode ser realizada por eletrólise, decomposição térmica e ciclos termoquímicos. A eletrólise por membrana tem sido proposta como um processo viável para produção de hidrogênio utilizando energia térmica e elétrica derivada da energia nuclear ou de qualquer fonte de energia renovável, como a energia solar. Neste trabalho, no contexto de otimização do processo de eletrólise, pretende-se desenvolver um modelo matemático que pode simular e ajudar na parametrização da eletrólise realizada na célula eletrolítica. O processo experimental tem como objetivo otimizar a quantidade de gás produzido com a utilização de energias renováveis não-carbogênicos não causando danos por produzir gases nocivos ao meio ambiente.

Palavras-chave: eletrólise, hidrogênio não carbogênico, pemec

INTRODUÇÃO

A tecnologia das células a combustível com eletrólito polimérico, a PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) é o assunto de intensa pesquisa nos últimos anos devido a sua alta eficiência energética comparada às máquinas a combustíveis fósseis, permitindo também o uso de fontes renováveis para gerar hidrogênio. Teori-

camente, quando se inverte a polaridade de uma PEMFC, esta é transformada num eletrolisador PEM, chamado PEMEC (Proton Exchange Membrane Cell Electrolysis).

Devido à dificuldade de liberação de oxigênio no ânodo, é necessária uma camada de catalisador para melhorar o desempenho operacional⁽¹⁾. O sobrepotencial é relativamente elevado (cerca de -1,75 V) em relação ao potencial de equilíbrio (-1,23 V). Então, ele consome uma quantidade considerável de energia para promover a eletrólise, gerando também calor.

O princípio de uma célula de eletrólise da água PEM (PEMEC)⁽²⁾ é mostrado na Figura 1. Há duas camadas eletrocatalíticas em ambos os lados de uma fina (0,2 mm de espessura) camada, material de membrana polimérica (polímero perfluoro-sulfônico), que é um meio de condução protônica. A célula é polarizada com uma tensão de pelo menos 1,4 V (e de um valor máximo de 2 V), que é aplicado à célula quando a água é fornecida ao ânodo. A eletrólise da água ocorre de acordo com as reações apresentadas na Fig. 1.

Hoje, há equipamentos comerciais de eletrolisadores tipo PEM que podem produzir hidrogênio a $1 \text{ Nm}^3\text{H}_2/\text{h}$ ⁽³⁾. A literatura⁽³⁾ revela MEAs (250 cm^2) preparados com Nafion 117 como eletrólito, platina ($\sim 0.5 \text{ mg/cm}^2$) usada como eletrocatalisador no cátodo e no ânodo e com adição de irídio (1.2 mg/cm^2) no ânodo. Um conjunto de 12 células empilhadas foi analisado como mostrado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

A densidade de corrente de 0.4 A/cm^2 com um potencial médio de 1.88 V/célula é viável para ser obtido. A eficiência é próxima de 75% (calculada sob o HHV, “higher heating value”). Como reportado pelos autores⁽²⁾, este processo a 90°C e 1.9 V a densidade de corrente é obtida a 0.8 A/cm^2 .

Devido à corrosão do grafite, o níquel é uma das mais baratas possibilidades de materiais para eletrólise de água. Portanto, placas cobertas com níquel são feitas neste trabalho.

O presente estudo experimental usa basicamente o mesmo material de uma célula a combustível normal invertendo a polaridade. A água, mantida a temperatura ambiente, é bombeada entre os canais das placas, como matéria-prima para a reação e para ajudar a carregar os gases formados na célula. Algumas experiências foram feitas para proteger o grafite contra corrosão⁽⁵⁾, portanto as placas de grafite foram cobertas com níquel pelo método “electroless”.

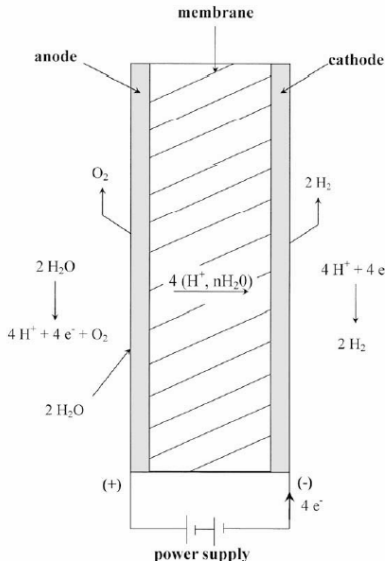


Figura 1: Modelo conceitual de uma PEMEC

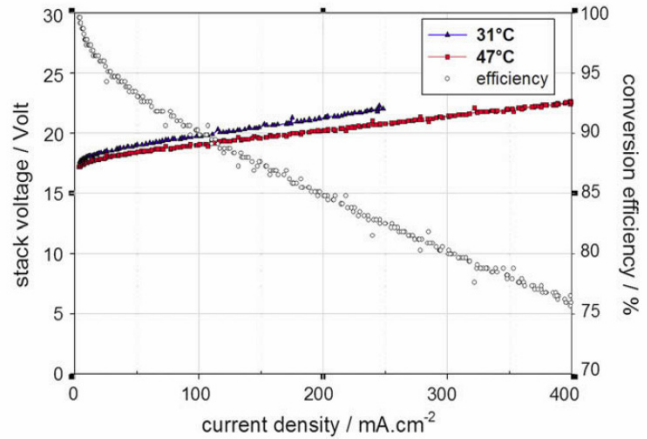


Figura 2: Curvas de potencial da célula versus densidade de corrente a baixa temperatura em eletrolisador PEM.

Estudos matemáticos são feitos para comparar com os resultados experimentais⁽⁶⁾. Assumindo 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:

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

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,

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

Similarmente, se assumirmos $\alpha_A = 0.5$ e $v_{e^-} = -2$ para o cátodo, temos,

$$\eta_C = -\frac{RT}{F} \sinh^{-1}\left(\frac{i}{2i_{C_0}}\right) \quad (C)$$

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

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

onde o sobrepotencial na interface (η_I) deve ser escrito de acordo com o R_i , resistência na interface membrana-eletródo, e densidade de corrente como $\eta_I = R_i i$

O potencial de Nernst (V_0) é empiricamente dado como:

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

O potencial na membrana pode ser obtido pela integração na equação $\left[\frac{di}{dz} = 0 \right]$:

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

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:

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

MATERIAIS E MÉTODOS

O sistema tem 2 conectores elétricos, 2 tubos de alimentação, 2 camadas catalíticas de 5 cm² cada, um MEA (Membrane Electrode Assembly), 2 bombas de água, 2 tubos volumétricos para medir a produção dos gases, voltímetro, amperímetro, fonte de energia elétrica, controladores de temperatura e termostato.

A preparação do MEA (Fig. 3) foi feita pelo método IPEN⁽⁷⁻⁸⁾. (A) para o cátodo, foi usado 1.1 mg/cm² de Nafion e 0.4 mg/cm² Pt, (B) para o ânodo, foi usado 1.1 mg/cm² de Nafion e 0.4 mg/cm² de Pt-Ru (1:1). A membrana foi o Nafion 115.

A temperatura da água circulante foi de 25°C. A pressão foi mantida a 1 atm. Foi realizada uma varredura de potencial na fonte de alimentação DC 1,2-2,2 V para obter a densidade de corrente (A/cm^2).

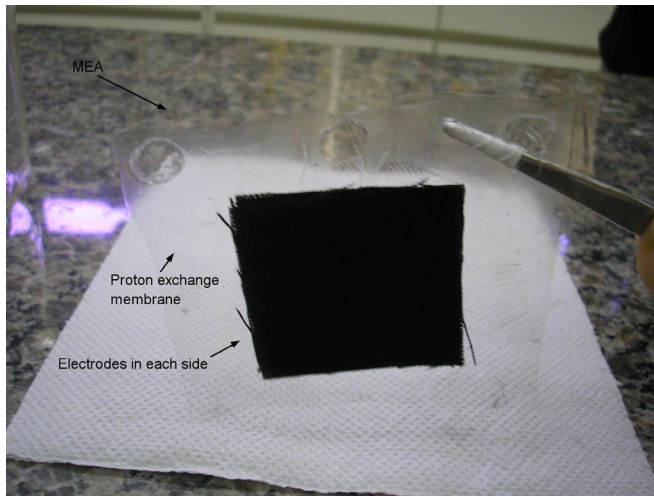


Figura 3: MEA



Figura 4: Placa de grafite coberta com níquel

Medidas dos gases foram feitas em três vezes para checar o volume produzido de hidrogênio e o oxigênio em intervalos de 30 minutos.

As placas foram cobertas com níquel pelo método “electroless”. Antes do tratamento, foi necessário limpá-las com água, sabão, tricoetileno e acetona. A varredura do potencial foi de 1.2 a 1.9V.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A relação corrente-potencial entre 1,2 V e 1,9 V é mostrada na Fig. 5. A 78 mA/cm^2 e 1,84 V, a produção de hidrogênio teve a media de 0.05 mL/s. A eficiência foi calculada em 52%.

Com os parâmetros (Tab. 1), coletados na literatura e com dados obtidos experimentalmente no IPEN, foram simulados os potenciais.

A resistência da interface R_i é assumida para ser desprezível, portanto atribuída o valor zero pelo modelo de Choi⁽⁴⁾. Plotando pelos dados experimentais e teóricos, usando as Eq. (E) e Eq. (G), o gráfico (Fig. 6) mostra os resultados. Como pode-se ver, 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.

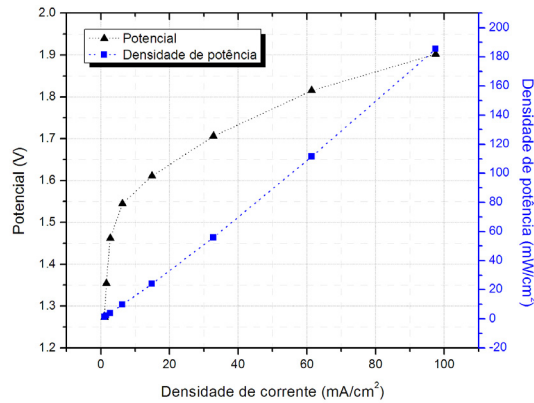


Figura 5: Potencial vs densidade de corrente e densidade de potência

A eficiência de 52%, pelo trabalho feito à temperatura ambiente, foi abaixo aos 75% fornecido pela literatura a 31 °C como mostrada na Fig. 2.

Em termos de modelagem, usando os parâmetros fornecidos pela literatura, os resultados são pobres, em razão à comparação mostrada pelo gráfico (Fig. 6), onde as curvas têm posições diferentes em relação aos resultados experimentais.

Tabela 1: Parâmetros para o modelo eletroquímico

Parameters	Values	Dimensions	Names
R	8.314	J / mol K	cte dos gases
T	298	K	temperatura
F	96485	C/mol	cte Faraday
i_{A_0}	10^{-9}	A/cm ²	dens. corr. troca no ânodo ⁽⁶⁾
i_{C_0}	3×10^{-3}	A/cm ²	dens. corr. troca no cátodo ⁽⁶⁾
L_M	148	µm	espessura da membrana
σ_M	0.125	S/cm	condutividade do eletrólito ⁽⁹⁾
R_i	0	Ω	resistência na interface
P_H	1	atm	pressão H ₂
P_O	1	atm	pressão O ₂

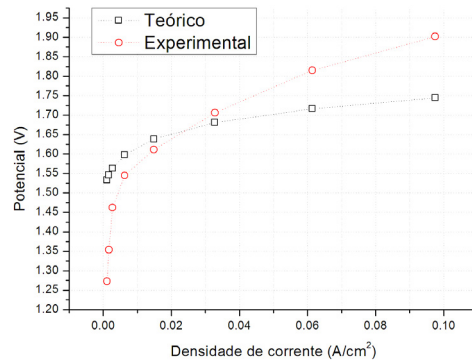


Figura 6: Medidas experimentais e simulação do modelo eletroquímico

A polarização na região de ativação do gráfico não foi sensível o bastante para reproduzir a polarização experimental, provavelmente pela inadequação dos parâmetros da literatura. A queda ôhmica foi menos baixa do que a produzida pelo experimento. Pode ser considerado que provavelmente essa discrepância é devido ao conjunto experimental que não é reproduzido pela literatura. Fazendo algumas mudanças nos parâmetros, percebe-se que falta uma parcela que reflete uma resistência e não foi considerada na equação, fazendo com que a inclinações do gráfico se-

jam bem próximas. O modelo não é sensível a região de ativação, por não permitir mudanças nos parâmetros de forma satisfatória.

CONCLUSÕES

A célula eletrolítica coberta com níquel apresentou uma eficiência razoável, mas abaixo do considerado estado da arte (75%). Novos dados experimentais devem ser feitos usando titânio ou aço inoxidável para uma melhor resistividade na região anódica.

O modelo usando os parâmetros da literatura é inadequado, mas dá uma tendência geral para a curva revelando as principais regiões de ativação e ôhmica. O modelo matemático precisa ser mais sofisticado, incluindo novos parâmetros em novas adições de fórmulas ao já existente.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos a CAPES e ao CCCH (Centro de Célula a Combustível e Hidrogênio) do IPEN/CNEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da Comissão Nacional de Energia Nuclear) que forneceram meios financeiros e estruturais para o presente trabalho.

REFERÊNCIAS

1. LIRONG, M. A.; 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.
2. DOUCET, G.; et al. Hydrogen-based PEM auxiliary power unit. **Int. Journal of Hydrogen Energy**, v. 34; p. 4983–4989; 2009.
3. MILLET, P.; et al. GenHyPEM: a research program on PEM water electrolysis. **Int. Journal of Hydrogen Energy**, v. 34; n. 11; p. 4974 – 4982; 2009.
4. 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
5. SILVA, M. A. O.; LINARDI, M.; SALIBA-SILVA, A. M. Corrosão de grafite em eletrolisador tipo PEM. **3rd International Corrosion Meeting**; 2010
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. 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. 71p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo; 2003.

8. 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.

9. 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.

STUDIES OF WATER ELECTROLYSIS IN POLYMERIC MEMBRANE CELLS

ABSTRACT

Hydrogen represents great opportunity to be a substitute for fossil fuels in the future. Water as a renewable source of hydrogen is of great interest, since it is abundant and can decompose, producing only pure H₂ and O₂. This decomposition of water can be accomplished by processes such as electrolysis, thermal decomposition and thermochemical cycles. The membrane electrolysis has been proposed as a viable process for hydrogen production using thermal and electrical energy derived from nuclear energy or any renewable source like solar energy. In this work, within the context of optimization of the electrolysis process, it is intended to develop a mathematical model that can simulate and assist in parameterization of the electrolysis performed by polymer membrane electrolytic cell. The experimental process to produce hydrogen via the cell membrane, aims to optimize the amount of gas produced using renewable energy with non-carbogenic causing no harm by producing gases deleterious to the environment.

Key-words: electrolysis; non-carbogenic hydrogen; pemec