



Universidade do Minho

Escola de Engenharia

Carlos Alberto Jorge Leite Faria

Fabrico de *micro fuel cell* utilizando processos de
produção de micro eletrónica com silício

Outubro 2012



Universidade do Minho

Escola de Engenharia

Carlos Alberto Jorge Leite Faria

Fabrico de *micro fuel cell* utilizando processos de
produção de micro eletrónica com silício

Tese de Mestrado em Micro/Nano Tecnologias

Trabalho realizado sob a orientação do
Professor Doutor Luís Miguel Valente Gonçalves

Declaração

Nome: Carlos Alberto Jorge Leite Faria

Correio eletrónico: pg16291@alunos.uminho.pt

Tlm: 917238435

Número do Cartão de cidadão: 7724904

Título da dissertação: Fabrico de *micro fuel cell* utilizando processos de produção de micro eletrónica com silício

Ano conclusão: 2012

Orientador(es): Professor Doutor Luís Miguel Valente Gonçalves

Designação do Mestrado: Mestrado em Micro/Nano Tecnologias

Ciclo de estudos Conducentes ao Grau de Mestre em Micro/Nano Tecnologias

Escola de Engenharia

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA DISSERTAÇÃO APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE.

Guimarães, 30/10/2012

Assinatura: _____

Agradecimentos

A realização desta tese foi possível com o apoio de várias pessoas, a qual quero deixar o meu profundo agradecimento.

Ao meu orientador professor Luís Gonçalves do grupo de investigação em Micro/Nanotecnologias e Aplicações Biomédicas do centro Algoritmi. da Universidade do Minho, pela orientação, apoio e revisão da tese.

Aos alunos de doutoramento, João Ribeiro, Manuel Silva e Alexandre Peixoto, do grupo de investigação em Micro/Nanotecnologias e Aplicações Biomédicas do centro Algoritmi. da Universidade do Minho, pelas sugestões e orientação na utilização dos equipamentos. Finalmente, à minha família e amigos e em especial à minha companheira Cláudia Soares pelo apoio e compreensão na execução deste trabalho.

Resumo

Atualmente as células de combustíveis são consideradas o próximo passo para obtenção de energia devido à sua eficiência e baixo impacto ambiental.

Os aparelhos eletrônicos têm tendência a diminuir o seu tamanho e a executar mais funções, sendo assim necessário fornecer mais energia num espaço menor.

Estamos a chegar a um ponto em que necessitamos sistemas de alimentação de energia com elevada densidade, eficiência e baixo peso. É aqui que a célula de combustível pode ter um papel importante.

Para se poder aplicar as células de combustível nos aparelhos eletrônicos, em sistemas de transporte e outras aplicações, é necessário que o preço da sua tecnologia baixe significativamente.

Com esta dissertação procuro analisar a possibilidade da produção de células de combustível com técnicas de fabrico já existentes, utilizando os processos de micro/nano fabricação que apliquem como matéria-prima principal o silício, por ser uma das mais abundantes e mais económicas. A possibilidade de se poder utilizar o silício para fabrico das células de combustível permitirá colocar uma unidade de geração de energia nos próprios circuitos eletrónicos e fabricar módulos de células de combustíveis cada vez mais pequenas.

Neste estudo foi desenvolvido o fabrico de uma micro célula de combustível sem membrana de metanol direto, aplicando as técnicas de fabrico MEMS. Para o fabrico dos canais da micro célula de combustível foi utilizado o *dicing*. Após o fabrico dos componentes, procedeu-se à montagem e respetivos ensaios da micro célula de combustível. Apesar de algumas anomalias no processo de fabrico (que foram reportadas), poderá concluir-se que é possível construir células de combustível utilizando o silício e o *dicing*.

Abstract

In our days fuel cells are considered the next step for energy due to its efficiency and low environmental impact. The electronic devices tend to decrease its size, perform more functions, and provide more power in a smaller space. We get to a point where we need to supply system with high power density, efficiency and low weight. It is in this context that the fuel cell can be used. But to apply the fuel cells in electronics, transport systems and in other applications, it is necessary that the price of this technology becomes significantly lower.

With this dissertation I intent to analyze the possibility of producing the fuel cell with the existing processes manufacturing techniques using micro / nano fabrication having as main raw material silicon, for being one of the most abundant and cheaper. The possibility of being able to use silicon for fabrication of fuel cells, will allow to place a unit power generation inside of electronic circuits and produce smaller fuel cell modules.

In this study a micro direct methanol fuel cell was fabricated without membrane using the silicon substrate as the anode and cathode, applying the MEMS manufacturing techniques. For the manufacture of micro channel fuel cell was used dicing. After manufacture the components, we proceeded to assembly and testing of the respective micro fuel cell. In spite of some anomalies in the manufacturing process (that were reported), we concluded that it is possible to construct fuel cells using silicon and dicing process.

Índice

Agradecimentos	iii
Resumo	v
Abstract	vii
Índice	ix
Lista de figuras	xii
Lista das tabelas	xix
Lista de abreviaturas e siglas	xxi
Lista de símbolos	xxii
CAPÍTULO 1	1
Introdução	1
1.1. Enquadramento	1
1.2. Motivação	1
1.3. Objetivos	2
1.4. Organização da tese	2
CAPÍTULO 2	4
Percurso e Definição	4
2.1. Evolução das células de combustível	4
2.2. Células de combustível	10
2.2.1. Constituição da célula de combustível	10
2.2.2. Análise dos componentes da célula de combustível	11
2.2.3. Classificação das células de combustível	14
2.2.4. Classificação das micro células de combustível	19
2.2.5. Conclusão	23
2.3. Bibliografia	25
CAPÍTULO 3	27
Características da micro célula de combustível de metanol direto	27
3.1. Metanol <i>crossover</i>	27
3.2. Gestão do calor produzido	28

3.3. Baixa densidade de potência	28
3.4. Otimização das células de combustível de metanol direto	29
3.4.1 Métodos de redução do <i>crossover</i> do metanol	29
3.4.2 Gestão da água na PEM	30
3.4.3 Gestão térmica	31
3.5. Geometrias possíveis para a micro célula de combustível de fluxo laminar sem membrana (μ LFFC)	32
3.6. Resumo das micros células de combustível de fluxo laminar sem membrana (μ LFFC)	39
3.7. Fuel cells em silício	41
3.8. Funcionamento da μ LFFC	48
3.9. Bibliografia	51
CAPÍTULO 4	56
Performance da micro célula de combustível de metanol direto	56
4.1. Efeito de escala nos micros canais	56
4.2. Termodinâmica da micro célula de combustível	58
4.2.1. Energia Livre de Gibbs	59
4.2.2. Equação de Nernst	61
4.3. Cinética	62
4.3.1. Curvas de polarização	62
4.3.2. Perda de polarização da ativação	63
4.3.3. Perda de polarização óhmica	63
4.3.4. Perda de polarização da concentração	63
4.4. Eficiência	63
4.5. Resumo dos parâmetros para o projeto	65
4.6. Bibliografia	66
CAPÍTULO 5	67
Projeto da micro célula de combustível	67
5.1. Componentes da micro célula de combustível de metanol	67
5.1.1. Placas terminais e difusoras	68
5.2.2. Catalisadores	68
5.2.3. Papel de carbono	69
5.2.4. Vedantes	69
5.2. Desenho da micro célula de combustível de metanol direto	69

CAPÍTULO 6	73
Fabrico, montagem e resultados experimentais da micro célula de combustível	73
6.1. Fabrico dos canais por dicing	73
6.1.1. Funcionamento	73
6.1.2. Equipamento utilizado	77
6.2. Deposição dos filmes	82
6.2.1. Deposição do ouro por evaporação térmica	82
6.2.2. Deposição da platina no ânodo e cátodo por evaporação E-beam	86
6.2.3. Deposição do ruténio no ânodo por evaporação E-beam	91
6.2.4. Montagem da micro célula de combustível	92
6.2.5. Fabrico do suporte para os ensaios	94
6.3. Resultados experimentais	95
6.3.1. Metanol, ácido sulfúrico e oxigénio	95
6.3.2. Procedimentos e ensaios	96
6.4. Análise dos resultados	102
6.5. Bibliografia	104
CAPÍTULO 7	106
Conclusões e sugestões de trabalho futuro	106
7.1. Conclusões	106
7.2. Trabalho futuro	107

Lista de figuras

Figura 2.1 Grove em 1842, utilizou uma bateria gasosa voltaica com 50 células e chegou a conclusão que 26 células seria o mínimo para fazer a hidrólise da água. Podemos ver 4 dessas células representadas [1].....	4
Figura 2.2 Desenho da bateria de gás de Mond and Languer, no qual usa um diafragma que contém o ácido sulfúrico, que neste caso é o eletrólito. A: Faixas de condutores, E: placas ebonite, G: câmaras herméticas, H: Hidrogênio, K: Chassis de borracha, O: Oxigênio, M: placa de cerâmica, R: Chassis de ebonite, S: elétrodo [1].	5
Figura 2.3 Desenho da bateria de gás de Mond and Languer, no qual usa um diafragma que contém ácido sulfúrico, que neste caso é o eletrólito [1].....	5
Figura 2.4 Baur and Preis (1937) desenho da FC com uma densidade potência/volume de 10 kW/m ³ , em termos de comparação a central de vapor tinha uma densidade potência/volume de 1 kW/m ³	6
Figura 2.5 A FC de Westinghouse Electric Corporation usava o eletrólito de óxido sólido (Weissbart and Ruka,1962). A vantagem do desenho tubular era a separação dos gases reagentes (The Electrochemical Society, Inc.).	6
Figura 2.6 Bacon com FC de 6-KW , apresentada em 1959.	7
Figura 2.7 Montagem dos sistemas das FC pela Pratt & Whitney Aircraft engineers (UTC Fuel Cells).	8
Figura 2.8 FC alcalina da Union Carbide com tecnologia “thin electrode” . Esta FC foi usada numa carrinha em 1967. (SAE paper 670176. Copyright 1967 Society of Automotive Engineers, Inc.).....	8
Figura 2.9 (a) A FC PC-11 12.5-KW foi desenvolvida para aplicações residenciais durante o programa TARGET. A união do contentor esquerdo, que contém a FC e o reformador do gás natural com a unidade direita que tem o inversor, permite criar a corrente elétrica.	9

Figura 2.10 Martin Winter, Ralph J. Brodd, What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?, Chemical Reviews, 2004, Vol. 104, No. 10, 4264, © 2004 American Chemical Society.....	11
Figura 2.11 MEA, construção cátodo/eletrólito/ânodo, com os respectivos selantes a fim de evitar perdas do redutor e oxidante nos elétrodos porosos	12
Figura 2.12 Detalhe do MEA (Catalysis Today,67(1–3), Thampan Tony, Malhotra Sanjiv, Zhang Jingxin and Datta Ravindra, PEM fuel cell as a membrane reactor, 15–32, 2001, Elsevier).....	12
Figura 2.13 Modo de funcionamento da MCFC	18
Figura 2.14 Modo de funcionamento da SOFC (Fuel Cell Electronics Packaging, Ken Kuang, Keith Easler, Springer).....	19
Figura 2.15 Micro célula de combustível de permuta iónica	19
Figura 2.16 Micro célula de metanol direto [3].....	20
Figura 2.17 Micro célula de óxido sólido [6]	20
Figura 2.18 Esquema de célula de combustível sem membrana baseada em dois (a) ou três (b) líquidos em regime laminar. Ao lado do esquema, está as fotografias do microscópio em que se pode ver que não há mistura turbulenta dos fluidos [16].....	21
Figura 2.19 Exemplo de uma biocélula de combustível de glucose direto [17].....	22
Figura 2.20 A) Representação em corte da μ DGFC não biológica B) Detalhe da interface entre elétrodo de oxigénio e matriz de hidrogel [18].....	22
Figura 2.21 Na imagem esquerda têm o protótipo de canais construídos numa wafer de silício [19]. Na imagem direita temos em detalhe do PCB – célula de combustível com uma disposição de 16 elétrodos e 16 contactos de ligação [20]	23
Figura 2.22 DMFC power pack num portátil (Sanyo and IBM).	24

Figura 3.1 O gráfico demonstra a variação crossover no cátodo com a concentração do combustível no ânodo e a corrente [6].	29
Figura 3.2 Funcionamento de uma bomba electro-osmótica.....	30
Figura 3.3 Canais para remoção passiva da água.	31
Figura 3.4 Sistema de arrefecimento da FC [10].....	32
Figura 3. 5 Geometria da μ LFFC, utilizada para o estudo de vários combustíveis	32
Figura 3. 6 Curvas obtidas para a μ LFFC, utilizando ácido fórmico, metanol e etanol, com concentrações de 1M. Para o ácido fórmico a concentração utilizada é de 0.5M. O caudal utilizado para o combustível foi de 0,3mL/min á temperatura ambiente.....	33
Figura 3.7 Curvas para o cátodo e ânodo, com as mesmas concentrações e caudais do	34
Figura 3.8 Geometria de uma micro célula de combustível sem membrana (a) utilizando dois fluidos (b) utilizando 3 fluidos. Ao lado da geometria temos as fotografias do comportamento dos fluidos sem turbulência.....	34
Figura 3.9 Desenho da célula de combustível de micro fluido para três fluidos.....	35
Figura 3.10 Curvas de polarização (a) e densidade de potência(b) para dois fluidos ...	35
Figura 3.11 Potencial do circuito aberto(a) e corrente de curto-circuito (b), para três fluídos.	35
Figura 3.12 Ilustração de uma célula de combustível de micro fluidos ,(a) baixo caudal (b)caudais elevados.....	36
Figura 3.13 (a)Densidade da corrente (b) e taxa conversão do combustível vs. Velocidade.....	36
Figura 3.14 O suporte é em SU8 e os canais têm dimensões de 1000 μ m de largura e 1000 μ m de altura.....	37
Figura 3.15 Curvas da densidade de carga com a correspondente densidade de corrente. (a)O caudal utilizado é de 0,5 mL/min de um combustível 2.1M de ácido fórmico e	

0,144M de permanganato de potássio em 0.5M de ácido sulfúrico (b) e oxigénio em 0.5M de ácido sulfúrico como oxidante.	37
Figura 3.16 Três estratégias diferentes para controlo das concentrações das camadas dos fluidos. Remoção dos produtos da reação, por múltiplos canais (a) ,adição de reagentes pelas múltiplas entradas (b),geração de fluxos transversais secundários por uma geometria “zig-Zag”	38
Figura 3.17 Esquema do Plasma Etching RF [28]	42
Figura 3.18 Fuel Cell “Flip-Flop” planar com uma série de ligações. Em contraste da configuração Banded com o “Flip-Flop”, temos ligações a um nível que nunca atravessa a membrana.....	42
Figura 3.19 Imagem SEM do poro fabricado	43
Figura 3.20 Célula fabricada pelos investigadores	43
Figura 3.21 Esquema da micro FC(a) ; processo de fabrico (b).....	44
Figura 3.22 Esquema da μ DMFC : (a) vista superior; (b) Secção em corte	45
Figura 3.23 Foram obtidas 60 membranas com 7 mm ² e uma espessura de 50 μ m.....	46
Figura 3.24 Processo de fabrico da μ FC	47
Figura 3.25 Processo de fabrico dos nanopilares	47
Figura 3.26 Projeto do canal de fluxo; (a)Desenho do canal com alimentação em “Y” da μ LFFC, com os dois fluidos lado a lado; (b)Corte da secção A-A do canal, em que podemos verificar a disposição dos elétrodos na lateral; (c) Corte da secção onde se pode analisar a zona de condução dos fluidos e a zona de interdifusão onde existe o contacto entre os fluidos e o transporte dos iões para o cátodo; (d) corte da secção, onde podemos ver os elétrodos na zona inferior; (e) exemplo em corte da configuração com os elétrodos na parede inferior; (f) Exemplo em corte de canais com elétrodos de grafite (tubos de grafite).....	48

Figura 3.27 Construção do micro canal. Substrato, onde é feito a estrutura do canal. Coletor está entre o substrato e o elétrico. Ânodo e cátodo ficam posicionados entre o fluido e o coletor.....	49
Figura 3.28 Exemplo de um canal para entrada do combustível e oxidante.	50
Figura 4. 1 Representação da curva de polarização da tensão da célula em função da corrente [11].....	62
Figura 4.2 Resumo das perdas a ter em conta no projeto [12]	65
Figura 5.1 Representação de uma das placas terminais e difusoras	68
Figura 5.2 Configuração dos pratos da célula de combustível, em wafers silício de 2”	70
Figura 5.3 Dimensões dos canais, altura de 100µm e largura de 200µm.....	70
Figura 5.4 Num dos pratos são efetuados 3 canais para o ânodo, com uma profundidade de 10 µm e uma largura de 400 µm, para podermos efetuar medições em diferentes percursos da passagem do fluido.....	71
Figura 5.5 No outro prato são efetuados 3 canais para o cátodo, com uma profundidade de 10 µm e uma largura de 400 µm, para podermos efetuar medições em diferentes percursos da passagem do fluido.....	71
Figura 5.6 Montagem das duas Wafers.....	72
Figura 5. 7 Montagem completa	72
Figura 6.1 Funcionamento do sistema de corte.....	73
Figura 6.2 Rebarbas que aparecem após o corte	74
Figura 6.3 Corte do canal com a geometria da serra(A),Corte total ao longo do substrato(B),corte com geometria do disco, dentro dos limites do substrato(C e D).....	75
Figura 6.4 Forma final do corte.....	76
Figura 6.5 Do lado esquerdo é apresentado um disco de corte. Do lado direito o exemplo de dois cortes com dois tipos de discos diferentes (Imagens do catálogo da Disco Corporation)...	76

Figura 6.6 (A) 10 μ m de espessuras (B) 20 μ m de espessura, (C) 40 μ m de espessura (Imagens do catálogo da Disco Corporation).....	77
Figura 6.7 O equipamento utilizado para efetuar a abertura dos canais.....	77
Figura 6.8 Colocação da película, que irá ficar em cima da mesa de vácuo do Dicing.	78
Figura 6.9 Imagem com os parâmetros de corte da largura total e comprimento.	79
Figura 6.10 Início e fim do corte (Medidas fora da wafer)	79
Figura 6.11 Corte da wafer na zona dos canais, com representação das cotas Z. IND e Y. IND	80
Figura 6.12 Parâmetros de corte para os canais transversais.....	80
Figura 6.13 Imagem do microscópio ampliada 1,6x.	81
Figura 6.14 Ampliação 6x da zona final da wafer, com os cortes dos canais.	81
Figura 6.15 Deposição dos filmes para o coletor, ânodo e cátodo.....	82
Figura 6.16 Funcionamento da câmara de evaporação térmica	83
Figura 6.17 Câmara de evaporação térmica usada para a deposição do ouro.	84
Figura 6.18 Do lado esquerdo temos a deposição do ouro nas quatro wafers. Do lado direito temos uma wafer ampliada.....	85
Figura 6.19 Imagem da wafer com deposição de ouro.....	85
Figura 6.20 Dektak 150 surface profilometer	86
Figura 6.21 Medição da espessura do Au no Profilometer	86
Figura 6.22 Funcionamento do E-Beam [2].....	87
Figura 6.23 Câmara utilizada para deposição da Pt e Ru.....	87
Figura 6.24 Colocação das wafers para deposição da platina	88
Figura 6.25 Deposição da platina.....	88
Figura 6.26 Microscópio Leica IC80 HD M80	89

Figura 6.27 Imagem obtida por ampliação 1,6X no lado esquerdo. No lado direito ampliação 6x de uma secção dos canais de passagem de fluido.	89
Figura 6.28 Imagem obtida por ampliação 1,6X no lado esquerdo. No lado direito ampliação 6x de uma secção do canal de medição das tensões da célula de combustível	90
Figura 6.29 Colocação das wafers para deposição do ruténio.....	91
Figura 6.30 Wafers com filme de ruténio.....	92
Figura 6.31 Componentes para a montagem da micro célula de combustível	92
Figura 6.32 Montagem do papel de carbono	93
Figura 6.33 Montagem final de uma micro célula de combustível	93
Figura 6.34 Zona de escoamento dos produtos de reação	94
Figura 6.35 Suporte para os ensaios.....	94
Figura 6.36 Metanol utilizado	95
Figura 6.37 Aparelho de medição e ligações efetuadas	97
Figura 6.38 Gráficos da variação das tensões vs tempo.....	98
Figura 6.39 Variação da tensão para o terceiro ensaio com 140 segundos	99
Figura 6.40 Valores obtidos com entrada de ar forçado.....	99
Figura 6.41 Valores obtidos no segundo ensaio.....	100
Figura 6.42 Valores obtidos no terceiro ensaio.....	101
Figura 6.43 Valores obtidos por injeção dos fluidos com seringas de 10 ml.....	102

Lista das tabelas

Tabela 2.1 Diferentes tipos de células de combustível.....	14
Tabela 3. 1 Combustível, materiais utilizados no ânodo e cátodo e respetiva deposição. Pt/Ru preto é 50:50 em %. Pt/C é 50 wt%Pt on Vulcan XC72R	33
Tabela 3. 2 Características da performance da μ LFFC de acordo com o gráfico da figura 3.15.....	38
Tabela 3. 3 Resumo dos trabalhos sobre μ LFFC[16].....	40
Tabela 3. 4 Performance das μ LFFC à temperatura ambiente	41
Tabela 5. 1 Tabela com componentes, função e material.....	67

Lista de abreviaturas e siglas

Lista de abreviaturas e siglas	
μ DGFC	(Micro) Célula de combustível de glucose direta
AFC	Célula de combustível alcalina (<i>Alkaline Fuel Cell</i>)
Au	Ouro
Cr	Crômio
DMFC	Célula de combustível de metanol direto (<i>Direct-Methanol fuel cells</i>)
DRIE	Deep Reactive Ion Etching
DSK	<i>Double Skeleton Katalyst</i>
FC	Célula de combustível
FIB	Focused Ion Beams
GDL	Camada difusora gasosa (<i>Gas Diffusion Layers</i>)
IC	<i>Integrated Circuit</i>
ICP-DRIE	<i>Inductively Coupled Plasma- Deep Reactive Ion Etching (High-Density Plasma)</i>
LPCVD	<i>Low-pressure chemical vapor deposition</i>
MCFC	Células de combustível de carbono fundido (<i>Molten Carbonate Fuel Cells</i>)
MEA	Montagem do eletrodo na membrana (<i>Membrane Electrode Assemblies</i>)
MEMS	<i>Micro-Electro-Mechanical Systems</i>
PAFC	Célula de combustível de ácido fosfórico (<i>Phosphoric Acid Fuel Cells</i>)
PEM	Membrana de permuta iônica
PEMFC	Células de combustível de permuta iônica (<i>Proton exchange membrane fuel cells</i>)
PMMA	<i>Polymethylmethacrylate</i>
Pt	Platina
RIE	<i>Reactive Ion Etching</i>
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
SOFC	Célula de combustível de óxido sólido (<i>Solid Oxide Fuel Cell</i>)
TARGET	<i>Team to Advance Research for Gas Energy Transformation</i>
Ti	Titânio
TiW	Liga de Titânio/ Molibdênio
μ	Micro
μ FC	Micro célula de combustível
μ LFFC	Micro célula de fluxo laminar

Lista de símbolos

Lista de símbolos	
D	Coeficiente de difusão
D _h	Diâmetro do canal
D _p	Queda de pressão
F	Constante de Faraday
I	Corrente
L	Comprimento
N	Número de Advogadro
Pe	Número de Péclet
R	Constante dos gases reais
Re	Número de Reynolds
S	Fator de escala
T	Temperatura
u	Viscosidade cinemática
U	Velocidade do fluxo
WE	Trabalho elétrico
ΔE	Variação tensão
ΔG	Energia livre de Gibbs
ΔH	Entalpia
ΔS	Variação de entropia
η _{EE}	Eficiência Eletroquímica
η _i	Eficiência corrente
η _{th}	Eficiência Termodinâmica
η _v	Eficiência Tensão

CAPÍTULO 1

Introdução

1.1. Enquadramento

Esta dissertação está inserida no ciclo de estudos do curso Mestrado de Micro /Nano tecnologias da Universidade do Minho. É um trabalho de investigação e de desenvolvimento para promover a iniciativa, capacidade de decisão, pensamento criativo e crítico.

1.2. Motivação

Cada vez mais à necessidade de otimizar os custos de produção. Para que seja viável é necessário melhorar as técnicas de fabrico existentes e aplicar estes processos a outras áreas para as quais não estavam inicialmente destinados.

Nesta demanda, não só devemos otimizar a produção como os recursos que nos estão disponíveis. Existe uma preocupação de criar geradores de energia menos poluentes, economicamente viáveis e não dependendo de fatores externos como por exemplo as condições meteorológicas (caso da energia eólica e solar).

A procura de fontes de energia que possam operar por longos períodos sem necessidade de recarga obrigou à investigação das micro células de combustível. A micro célula de combustível é um dispositivo eletroquímico que converte energia química em energia elétrica. A importância destes micros geradores para fornecerem energia aos telemóveis, GPS, portáteis, equipamento clínico de análise e biossensores sem necessidade de recarga torna-se cada vez mais importante de acordo com as funções que estes estejam a desempenhar. A tecnologia das baterias desenvolveu muito a ponto de serem mais compactas e com capacidades superiores, mas não conseguem responder ao aumento constante do tempo de utilização em contínuo dos dispositivos. As micro células de combustível em comparação com as baterias têm como vantagem a possibilidade de poderem ser reabastecidas em segundos. A alternativa é a miniaturização das células de combustível, devido à sua alta densidade energética e operação em contínuo desde que

não haja falhas de abastecimento do combustível. Existe a necessidade de incorporar estes micros geradores nos próprios dispositivos. A importância destes micros geradores fazerem parte dos dispositivos, obriga à utilização de materiais económicos (como a sílica) e a utilização das técnicas de fabrico MEMS.

1.3. Objetivos

O objetivo desta dissertação é o fabrico de uma micro célula de combustível de metanol direto sem membrana com micro canais, numa *wafers* de silício. Serão usadas as tecnologias de fabrico MEMS. Uma micro célula de combustível é constituído pelo substrato (prato) em silício, o cátodo, ânodo, eletrólito e coletor de corrente.

A *wafers* de silício será maquinada para servir de suporte estrutural e substrato para deposição do material para cátodo, ânodo e coletor.

Para o fabrico da micro célula de combustível, irá ser usado o *dicing* para abertura dos canais e para as deposições dos materiais, a técnica de evaporação térmica e E-Beam.

Para se alcançar o objetivo é necessário abordar os seguintes temas:

- Princípio de funcionamento da célula de combustível
- Tipos de células de combustíveis existentes
- Silício aplicado às micro células de combustível
- Tecnologias de fabrico mais adequadas ao fabrico da célula de combustível de metanol direto

1.4. Organização da tese

Esta dissertação está organizada em sete capítulos.

No presente capítulo é apresentado o enquadramento desta dissertação, os motivos e os objetivos que se propôs alcançar.

No segundo capítulo é feita uma introdução às células de combustível, o seu funcionamento e classificação das células de combustível.

No capítulo três identifica-se alguns problemas funcionais referentes às células de combustível de metanol direto, que se devem ter em conta na fase do projeto.

No quarto capítulo, é apresentado os requisitos para o projeto de uma micro célula de combustível de metanol direto.

No quinto capítulo é desenvolvido o projeto da micro célula de combustível. No sexto capítulo é descrito o processo de fabrico, montagem e resultados experimentais. Por último, no sétimo capítulo é apresentado uma conclusão dos resultados obtidos e quais as melhorias que se poderão fazer em trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

Percurso e Definição

Uma célula de combustível é um dispositivo eletroquímico que converte energia química em elétrica. Para que ocorra esta conversão é necessário que o dispositivo tenha os elementos necessários e uma fonte de abastecimento de combustível e oxidante.

2.1. Evolução das células de combustível

William R. Grove em 1842 produziu energia elétrica combinando oxigénio e hidrogénio. A este dispositivo chamou bateria voltaica gasosa que é o princípio de funcionamento das células de combustível (FC) (Figura 2.1).

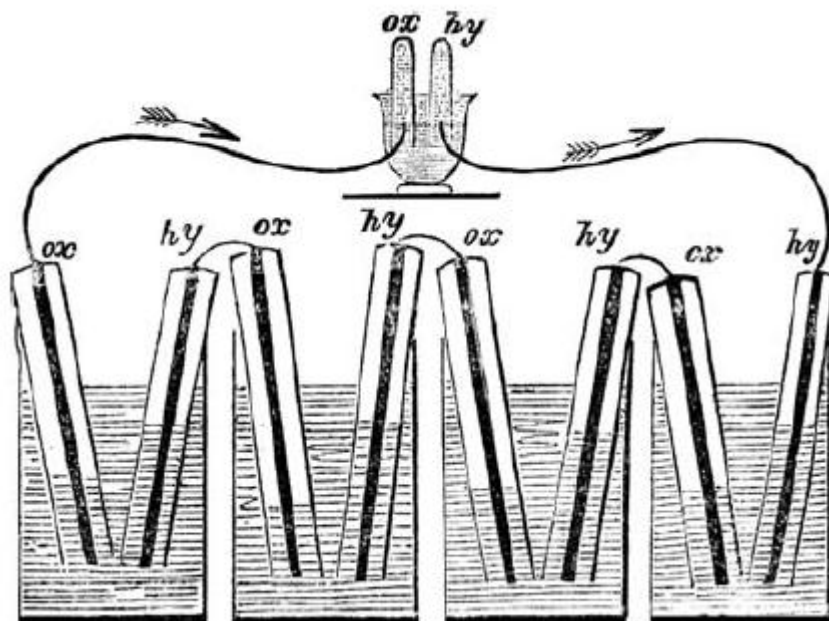


Figura 2.1 Grove em 1842, utilizou uma bateria gasosa voltaica com 50 células e chegou a conclusão que 26 células seria o mínimo para fazer a hidrólise da água. Podemos ver 4 dessas células representadas [1].

Em 1882, Lord Rayleigh tentou aumentar a área de contacto entre o eléctrodo, gás e líquido. Mond e Languer em 1889 fizeram mais do que um melhoramento, praticamente conseguiram o protótipo da actual célula combustível (Figura 2.2).

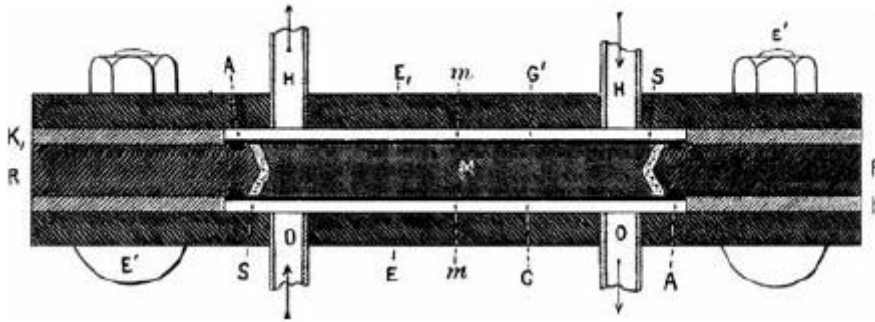


Figura 2.2 Desenho da bateria de gás de Mond e Languer, no qual usa um diafragma que contém o ácido sulfúrico, que neste caso é o eletrólito. A: Faixas de condutores, E: placas ebonite, G: câmaras herméticas, H: Hidrogênio, K: Chassis de borracha, O: Oxigênio, M: placa de cerâmica, R: Chassis de ebonite, S: eléctrodo [1].

Após a demonstração de Mond e Languer, Alder Wright e Thompson apresentaram uma bateria voltaica gasosa que teoricamente seria melhor que a de Mond e Languer (Figura 2.3).

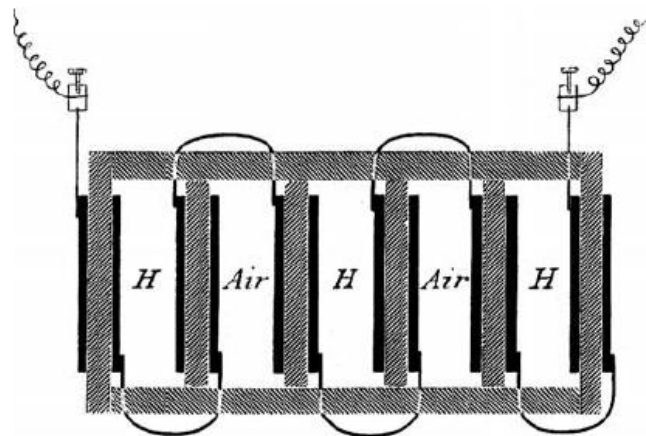


Figura 2.3 Desenho da bateria de gás de Mond e Languer, no qual usa um diafragma que contém ácido sulfúrico, que neste caso é o eletrólito [1].

Ostwald em 1894, Jacques em 1896 fabricaram células de combustível que funcionavam com carvão. Haber e Bruner (1904) e Baur e Ehrenberg (1912) continuaram a desenvolver células que utilizavam como combustível o carvão. Baur e Bruner (1935) continuaram a desenvolver a célula de combustível tentando resolver

algumas deficiências dos elétrodos. Baur e Preis (1937) desenvolveram o que se pode chamar uma célula de combustível de óxido sólido (Figura 2.4) [1].

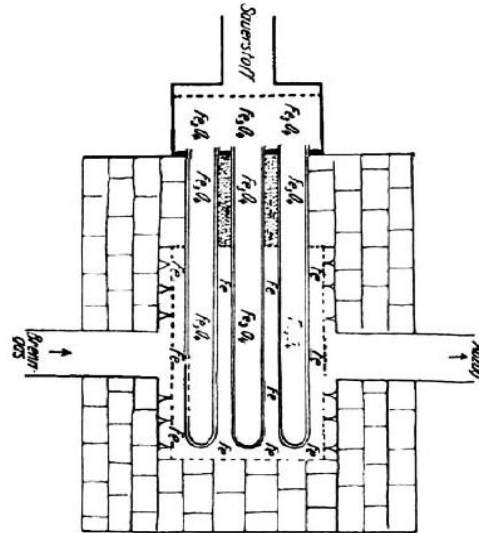


Figura 2.4 Baur e Preis (1937) desenho da FC com uma densidade potência/volume de 10 kW/m³, em termos de comparação a central de vapor tinha uma densidade potência/volume de 1 kW/m³.

Weissbart e Ruka (1962) em Westinghouse Electric Corporation construíram uma célula de combustível com 85% ZrO₂ e 15% CaO como eletrólito e platina porosa como eletrodo. Envolveram num tubo de (ZrO₂)_{0.85}(CaO)_{0.15}, uma célula com uma área de 2,5 cm² e com uma espessura de 0,15 cm (cada eletrodo tinha uma espessura de 0.00254 cm)(Figura 2.5) [1].

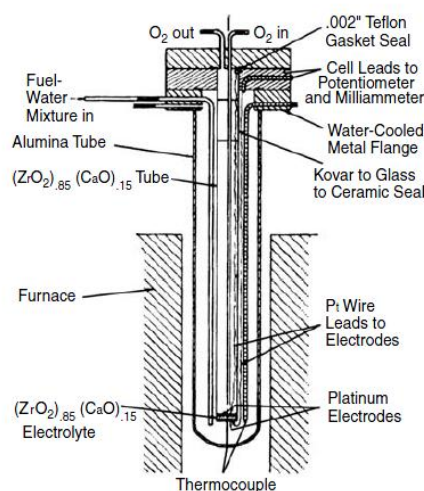


Figura 2.5 A FC de Westinghouse Electric Corporation usava o eletrólito de óxido sólido (Weissbart and Ruka, 1962). A vantagem do desenho tubular era a separação dos gases reagentes (The Electrochemical Society, Inc.).

Davtyan em 1946, com o objetivo de usar gás do carvão como combustível desenvolveu o que se pode chamar uma célula de combustível de carbonos fundidos, em que o condutor sólido iônico era o eletrólito. Broers e Ketelaar em 1960 continuaram com o seu desenvolvimento usando ligas diferentes a fim de melhorar a sua eficiência.

Em 1960 a General Electric Company continuou o desenvolvimento desta célula usando elétrodos porosos para conter o eletrólito em vez de uma matriz.

Durante o desenvolvimento das células de combustíveis que usavam o carvão como combustível, apareceram as células alcalinas que usavam o hidrogénio e um eletrólito alcalino. Foram feitos vários desenvolvimentos nos elétrodos em 1961 por Justi e Winsel, Kordesch em 1968, Niedrach e Alford em 1965. Bacon em 1954, 1969 e 1979 dedicou-se ao estudo da célula de combustível alcalina. Na figura 2.6, podemos ver a célula de combustível criada por Bacon em 1959.



Figura 2.6 Bacon com FC de 6-KW , apresentada em 1959.
(Copyright Hulton-Deutsch Collection/Corbis.)© 2003

Devido à falta de interesse comercial, o seu trabalho foi descontinuado em 1955. Em 1962 a Pratt & Whitney Aircraft desenvolveu uma célula de combustível alcalina para fornecer energia como unidade auxiliar do módulo espacial Apolo. A célula de combustível tinha a capacidade de fornecer energia para alimentar comunicações, suporte de vida e produção de água durante duas semanas para a tripulação do módulo de comando espacial Apolo. Na Figura 2.7, podemos ver as células de combustíveis alcalinas.



Figura 2.7 Montagem dos sistemas das FC pela Pratt & Whitney Aircraft engineers (UTC Fuel Cells).

Em 1961, Justi e Winsel desenvolveram os eléttodos DSK. Em 1962, a Allis-Chalmers Manufacturing Company usou uma matriz para imobilizar o eletrólito, que tinha como vantagem a não utilização de tubagens e bombas de circulação.

Karl V. Kordesch, em 1968 desenvolveu eléttodos de carbono. Em 1965 a General Electric, Niedrach e Alford usaram eléttodos de Tefon® nestas células de combustível, em que resultou o fabrico da célula de combustível alcalina (Figura 2.8).

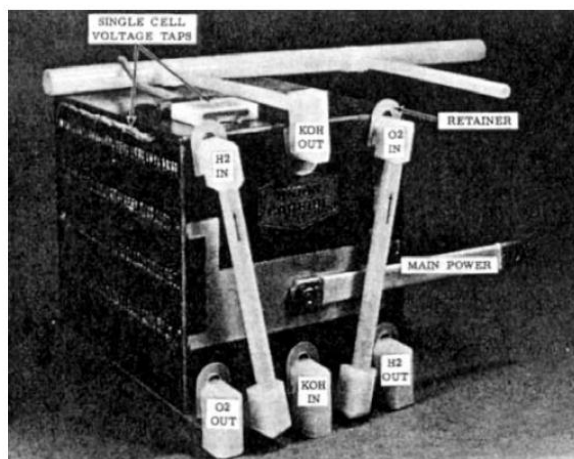


Figura 2.8 FC alcalina da Union Carbide com tecnologia “thin electrode”. Esta FC foi usada numa carrinha em 1967. (SAE paper 670176. Copyright 1967 Society of Automotive Engineers, Inc.)

Com algumas alterações para que a pressão e temperatura de trabalho fossem inferiores ao que era habitual nas células de combustível alcalinas e usando nos catalisadores platina e ouro, elas foram aplicadas no programa espacial do *space shuttle*.

Em paralelo com o desenvolvimento das células de combustível de carbonos fundidas e alcalinas, foram-se desenvolvendo as células de combustível de metanol direto. Foram estudadas pela Shell (Williams et al., 1965) e ESSO (Tarmy and Ciprios, 1965) com eletrólitos ácidos que não reagem com o CO_2 produzidos pela reação eletroquímica. Eletrólitos alcalinos foram testados pelos investigadores da Allis-Chalmers (Murray and Grimes, 1963). Jet Propulsion Laboratory desenvolveu DMFC com a membrana de Nafion em 1992 com a Giner Inc. e a University of Southern Califórnia (Surampudi et al., 1994; Narayanan et al., 1998).

As células de combustível de ácido fosfórico foram desenvolvidas na mesma altura. A sua necessidade de desenvolvimento foi motivada pela utilização do gás natural com combustível. Este tipo de célula de combustível teve o seu maior desenvolvimento em 1975 com o programa TARGET. Foi fabricado um protótipo com uma potência de 12,5 kW chamado PC-11 (Power Cell-11), figura 2-9 (a).

Em 1977 fizeram outro protótipo o PC-19, com 1-MW de potência, figura 2-9(b).



Figura 2.9 (a) A FC PC-11 12.5-KW foi desenvolvida para aplicações residenciais durante o programa TARGET. A união do contentor esquerdo, que contém a FC e o reformador do gás natural com a unidade direita que tem o inversor, permite criar a corrente elétrica. (UTC Fuel Cells.). (b) O PC-19 1-MW, com FC de ácido fosfórico contido nos reservatórios. O carbono é usado com suporte da catálise, reduzindo desta forma a utilização da platina (UTC Fuel Cells.)

As células de combustível de permuta iónica (PEMFC) foram evoluindo e ganhado o seu espaço dentro do mercado comercial. Começaram a ser desenvolvidas em 1960 pela General Electric (Grubb and Niedrach), para fornecer energia elétrica ao *Gemini Earth-orbiting program*. Em 1972 Grot at E.I. duPont da Nemours & Company, desenvolveram o polímero chamado “XR”. Este polímero passou a ser conhecido como Nafion®, uma marca registada de E.I. du Pont da Nemours & Company (Grot, 1975).

Desta forma podia-se fabricar membranas mais estáveis e com maior duração. Raistrick (1986) dos Los Alamos National Laboratory usaram Nafion® na camada catalisadora. Ballard Power Systems (Prater, 1990) desenvolveu para aplicações comerciais civis e militares células de combustível com tecnologia de polímeros sólidos. Em 1993, Ballard Power Systems usou células de combustível de polímero sólido num autocarro com uma potência de 120KW.

2.2. Células de combustível

O princípio de funcionamento da célula de combustível foi descoberto por W. Grove em 1839, mas não houve grande entusiasmo no seu estudo devido ao aparecimento dos motores de combustão interna e a indução eletromagnética por M. Farady. A vantagem destes “concorrentes” diretos foi o seu baixo custo de fabrico e tecnologia simples. As células de combustível começaram a ser usadas em aplicações que exigiam uma eficiência elevada, como por exemplo em módulos espaciais. A célula de combustível é um dispositivo que converte diretamente a energia química em energia elétrica desde que seja fornecido o combustível e o oxidante. O combustível (reduzidor) utilizado é o hidrogénio puro ou um composto que o tenha na sua constituição e o oxidante é o oxigénio. A célula de combustível é constituída por dois elétrodos (o ânodo e o cátodo) e entre os dois um eletrólito.

2.2.1. Constituição da célula de combustível

Os componentes de uma célula de combustível são dois pratos (podendo ser bipolares), uma montagem da membrana elétrodo (MEA) e dois selantes (Figura 2.10). O MEA é constituído por uma membrana, dois catalisadores (cátodo e ânodo) dispersos por camadas e duas camadas para difusão do gás. Através do ânodo é fornecido o hidrogénio e o oxigénio é fornecido pelo cátodo. A função das camadas difusoras do gás (GDL) é permitir um acesso direto e uniforme do combustível (hidrogénio) e oxidante (oxigénio) às camadas catalisadoras, por forma a aumentar a taxa de cada semi-reação. A função dos elétrodos é permitirem que ocorra a reação entre o combustível e o agente oxidante sem serem consumidos ou sofrerem corrosão. Devem ser condutores eletrónicos de modo a permitir o contacto entre combustível, eletrólito e o próprio

eléctrodo. A função do eletrólito é permitir aos iões (H^+ , OH^- , O_2^- , CO_2^{-3} ,...) passarem no sentido de um eléctrodo para o outro quando atravessam o eletrólito. Os eléctrodos são revestidos por catalisadores que são responsáveis pela cisão da molécula de hidrogénio. Os catalisadores estão em contacto com eletrólito de forma a aumentar a taxa de reacção química. Os dois eléctrodos são ligados a um dispositivo externo para receber a carga.

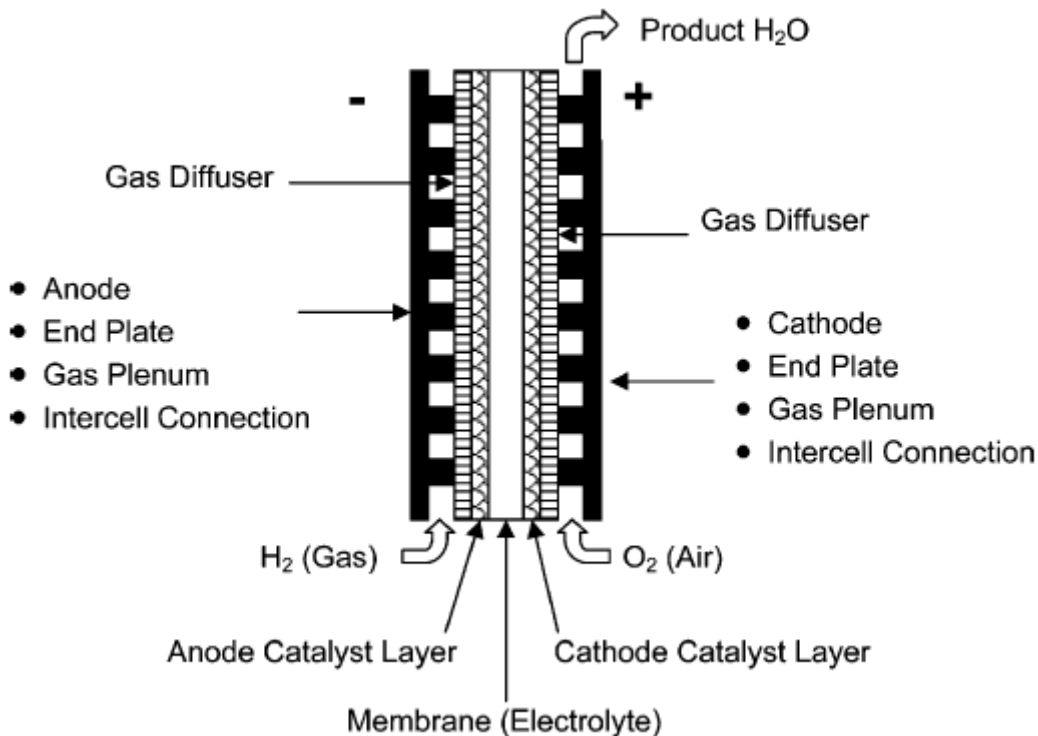


Figura 2.10 Martin Winter, Ralph J. Brodd, What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?, Chemical Reviews, 2004, Vol. 104, No. 10, 4264, © 2004 American Chemical Society

2.2.2. Análise dos componentes da célula de combustível

Cada componente tem uma função específica. A MEA (*membrane electrode assembly*) é o conjunto da membrana da troca iónica e os eléctrodos, podemos considerar que é o “coração” da célula de combustível. Este conjunto contém a membrana (eletrólito), os catalisadores (ânodo e cátodo) em cada um dos lados da membrana e por fim duas camadas difusoras de gás (GDL), junto ao ânodo e cátodo (Figura 2.11).

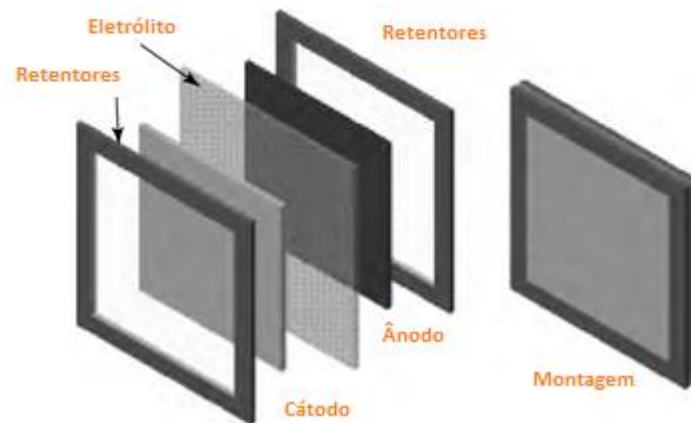


Figura 2.11 MEA, construção cátodo/eletrolito/ânodo, com os respectivos selantes a fim de evitar perdas do redutor e oxidante nos eletrodos porosos

A um nível mais profundo, na figura 2.12 podemos ver o que realmente constitui o MEA. Neste caso temos o exemplo típico de uma célula de combustível com membrana de troca iônica.

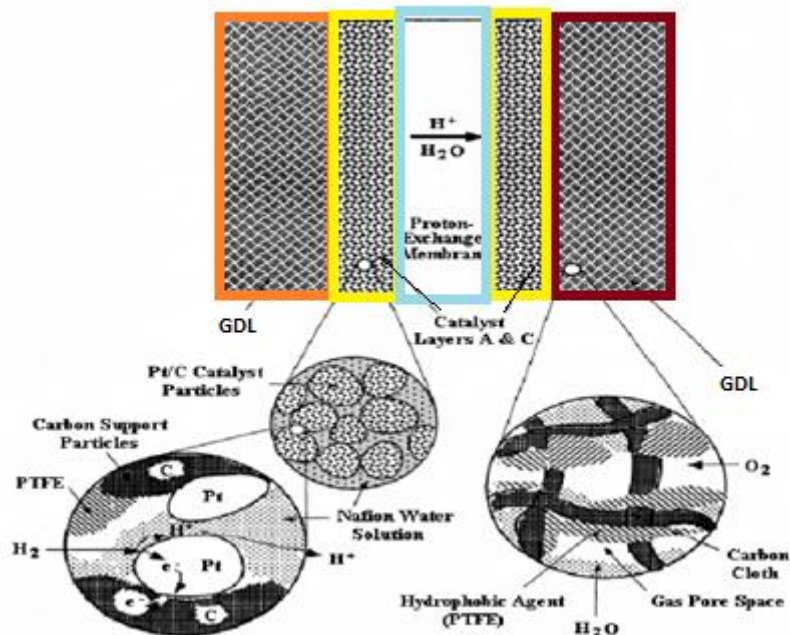


Figura 2.12 Detalhe do MEA (Catalysis Today,67(1-3), Thampan Tony, Malhotra Sanjiv, Zhang Jingxin and Datta Ravindra, PEM fuel cell as a membrane reactor, 15-32, 2001, Elsevier)

A membrana da troca iônica ou eletrólito (uma vez que este varia conforme o tipo de célula de combustível) funciona como um porteiro, isto é, deixa apenas passar o fluxo dos íons de hidrogênio que vêm do lado do ânodo. Os elétrons não passam e são

obrigados a irem por um caminho mais longo através do coletor, do ânodo para o cátodo, que é o que nos interessa para podermos obter a energia. Qualquer que seja o eletrólito ou membrana usada, não deve deixar passar os eletrões. Em suma o eletrólito ou membrana devem conduzir os protões do ânodo para o cátodo, ter um isolamento elétrico entre os elétrodos e constituírem uma separação dos gases entre as placas do fluxo de encaminhamento do gás.

Junto à membrana ou eletrólito, existe uma camada de micro partículas catalisadoras que podem ser de platina, encaixadas em suportes estruturais de partículas de carbono. Até à data a platina tem demonstrado que é o melhor material para ser usado na oxidação e redução. A função principal do catalisador seja ele qual for é a de baixar a energia de ativação no ânodo e cátodo. Os catalisadores conforme se pode ver na figura 2.12, devem estar simultaneamente em contacto com o combustível, oxidante, membrana e com o GDL.

O GDL está entre a camada do catalisador e a placa com os canais. A função desta camada é permitir a passagem do combustível, oxidante e produtos através dos seus canais de forma a garantir o contacto com a placa. A camada de difusão gasosa garante o encaminhamento dos eletrões desde o catalisador até à placa dos canais. Uma outra função importante desta camada é encaminhar para o exterior da célula de combustível a água que se forma nas reações. Geralmente o GDL é constituído por um tecido de carbono e Teflon®, por forma a garantir um comportamento hidrofóbico [1].

As placas de canais, também conhecidas como placas difusoras ou coletoras, têm como funções, a distribuição do combustível e oxidante, receber a corrente gerada pelo processo através do GDL e escoar o excesso de água que se forma. Como no processo da obtenção de energia se forma energia térmica, esta também é removida pela placa de canais. É através destas placas que se podem ligar em série várias células. Existem várias geometrias para os canais de escoamento.

Os vedantes ou retentores têm como função evitar as fugas de gases, pois iriam diminuir o desempenho da célula de combustível. Os materiais mais utilizados como vedantes, são borrachas sintéticas, borrachas naturais e qualquer outro material desde que sejam estáveis em ambientes ácidos, húmidos, em contacto com hidrogénio e ar até às temperaturas que pretendemos funcionar com as nossas células de combustível.

2.2.3. Classificação das células de combustível

Existem vários tipos de células de combustíveis no mercado. A sua classificação é feita em função do combustível, eletrólito que utiliza na sua construção e temperatura de funcionamento. Como não temos o hidrogénio de forma "natural", as reações são lentas no interior da célula de combustível. Tendo em conta as densidades de corrente obtidas, existem diversos tipos de células de combustível de acordo com aplicação pretendida, conforme se pode analisar na tabela 2.1 [2].

Diferentes tipos de células de combustível			
Tipos de células de combustível	Ião	Temperatura de operação	Notas e aplicações
Alcalina (AFC)	OH^-	50-200 °C	Usado em veículos de exploração do espaço, exemplo Apollo, Space Shuttle
Membrana de permuta iónica (PEMFC)	H^+	30-100 °C	Veículos e aplicações móveis e sistemas de baixa potência de ciclos combinados de potência e calor
Metanol direto (DMFC)	H^+	20-90 °C	Adequado para equipamento electrónico de baixa potência, que necessite de períodos de funcionamento longos
Ácido fosfórico (PAFC)	H^+	~220 °C	Aplicado em sistemas de ciclos combinados de calor e potência acima de 200KW
Carbono fundido (MCFC)	CO_3^{2-}	~650 °C	Aplicados em sistemas de ciclos combinados de grande potência, na ordem dos MW
Óxido sólido (SOFC)	O^{2-}	500-1000 °C	Aplicados em sistemas de ciclos combinados de 2 KW até MW

Tabela 2.1 Diferentes tipos de células de combustível

De seguida apresenta-se uma análise detalhada de cada uma das células de combustível.

2.2.3.1. Célula de combustível alcalina ou *Alkaline Fuel Cell*

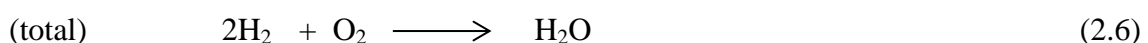
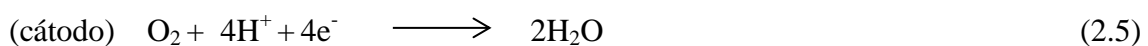
O eletrólito é uma solução alcalina. Podemos dizer que o ião OH^- atravessa o eletrólito. As vantagens deste tipo de célula de combustível é o elevado potencial do cátodo (0,875V), baixo custo do eletrólito e utilização de materiais não nobres nos elétrodos. A não utilização de pratos bipolares é uma outra vantagem em termos de fabrico e economia de material. A gestão da água neste tipo de célula é mais fácil. Quanto às desvantagens, podemos dizer que apresentam uma baixa densidade de potência e a presença de CO_2 é prejudicial ao seu funcionamento. Este tipo de célula de combustível tem sido usado na exploração espacial.

Reações existentes nesta célula de combustível são:



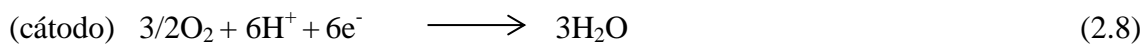
2.2.3.2. Célula de combustível de membrana de permuta iônica

Podemos considerar que esta célula apresenta a essência da simplicidade de uma célula de combustível [3]. O eletrólito é um polímero sólido e imóvel que permite a mobilidade dos íons H^+ . O princípio de funcionamento é o mesmo que foi descrito na figura 2.12. A temperatura de funcionamento destas células é baixa pelo que é necessário sofisticados catalisadores e elétrodos para acelerar as reações. Regra geral, é utilizado a platina como catalisador. Este material é dispendioso, havendo poucos países que o têm (África de Sul, Canada e Rússia), no entanto com a evolução das micro e nanotecnologias aumentou-se a eficiência da sua utilização nas células de combustível, acabando por tornar-se uma pequena parte do custo total da célula de combustível. As desvantagens deste tipo de célula de combustível é a utilização do hidrogénio puro, não podendo conter mais de 10 ppm em CO devido a diminuir a eficiência da célula e a sua degradação. A membrana tem que estar sempre húmida com água a fim de conduzir os íons mas não deverá conter excesso água, porque iria diminuir drasticamente esta função. Esta desvantagem obriga a ter um sistema de gestão da água formada por forma a evitar uma inundação da membrana. Regra geral o oxidante é o ar, mas se pretendermos aumentar a sua eficiência em cerca de 30%, devemos usar oxigénio puro [4]. As reações existentes nesta célula são:



2.2.3.3. Célula de combustível de metanol direto

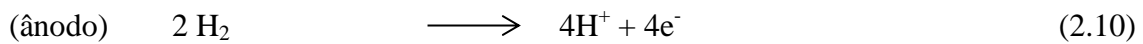
São células de combustíveis idênticas às PEMFC só que em vez de usarem o H₂ puro, utilizam diretamente o metanol para retirar o H₂. A utilização deste tipo de combustível é mais apelativo pelo seu fácil transporte, armazenamento (embora seja tóxico e bastante inflamável) e fabrico. Este tipo de FC comparadas com as PEMFC apresenta pouco densidade de corrente e eficiências mais baixas. Apesar desta desvantagem, devemos prestar muita atenção a esta célula de combustível, pois num futuro próximo poderá ser uma alternativa para equipamentos eletrónicos de baixo consumo com necessidade de longos períodos de fornecimento de energia. Atualmente também já existe estudos para células de combustível com membrana de permuta iónica utilizando como combustível o etanol. As reações nas células de combustível alimentadas a metanol são:



2.2.3.4. Célula de combustível de ácido fosfórico

A PAFC trabalha a uma temperatura de 200^o C e atualmente está bem desenvolvida e disponível comercialmente. O ácido fosfórico é uma alternativa ao metanol. A constituição é idêntica à micro DMFC. No entanto se ambas usarem a membrana PEM, o ácido fosfórico tem vantagem relativamente ao *crossover* (passagem do combustível para o cátodo). A razão da permeabilidade do ácido fosfórico na membrana é inferior à do metanol, devido ao ácido fosfórico dissociar-se formando iões (HCCO⁻) que são repelidos pelos grupos sulfónicos da membrana Nafion. Comparando a densidade energética do metanol com a do ácido fosfórico, chegamos à conclusão que embora haja problemas superiores de *crossover* do metanol, a sua densidade energética (4690 Wh/l) compensa a sua utilização relativamente ao ácido fosfórico (2086 Wh/l). Devido ao ponto de congelação do ácido fosfórico ser de 42^oC, significa que a célula de combustível deverá ser mantida a temperaturas superiores por forma a evitar as tensões

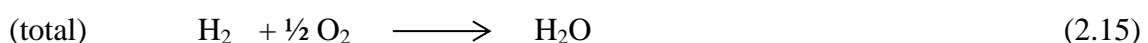
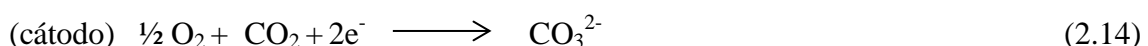
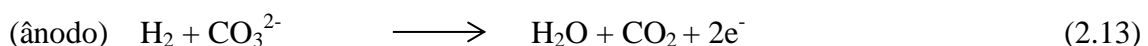
térmicas devido ao congelamento e descongelamento. Ao contrário das células PEMFC e DMFC, o eletrólito apresenta uma boa resistência à presença de dióxido de carbono. O combustível utilizado pode ser qualquer derivado de hidrocarbonetos ou combustíveis com hidrogénio. Uma vantagem da utilização desta célula de combustível é poder utilizá-la como unidade de cogeração, aproveitando o calor gerado. As reações na PAFC são:



2.2.3.5. Célula de combustível de carbonos fundidos

Um aspeto interessante das células de combustível de carbonos fundidos (MCFC) é de necessitarem de CO_2 para funcionarem (Figura 2.13). O eletrólito na MCFC é uma mistura fundida de carbonatos de metais alcalinos que estão incorporados numa matriz de LiAlO_2 .

O eletrólito é usualmente uma combinação de lítio e potássio ou lítio e carbonatos de sódio, que a temperaturas muito elevadas (na ordem dos 600 a 700°C) são muito condutores. O ião carbonato CO_3^- promove a condução iónica. Devido às altas temperaturas de funcionamento das MCFC, é possível a utilização de metais não nobres como catalisadores (tais como ligas de Ni-Al ou Ni-Cr) acompanhado com um processamento interno do combustível como por exemplo o do gás natural [5]. Podemos apontar como desvantagens a necessidade de materiais que resistam a altas temperaturas de forma fiável, a proteção térmica que implica vedações apropriadas e a necessidade de manutenção constante devido a deterioração do material quando exposto a altas temperaturas. As reações envolvidas nesta célula de combustível são:



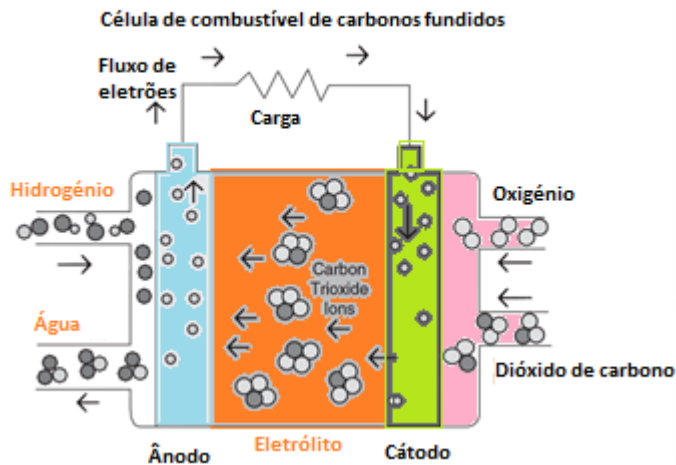
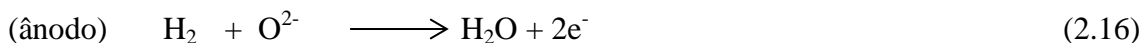


Figura 2.13 Modo de funcionamento da MCFC

2.2.3.6. Célula de combustível de óxido sólido

A célula de combustível de óxido sólido (SOFC) opera geralmente entre os 800 e 1000°C, pelo que também não necessita de materiais nobres para o catalisador uma vez que a cinética das reações eletrolíticas é bastante favorecida nesta faixa de temperaturas. O eletrólito utilizado é um material cerâmico ZrO_2 estabilizado com Y_2O_3 . O cátodo poroso é constituído por óxidos mistos do tipo $La(Sr)_xMnO_{3+x}$. O ânodo é constituído por $ZrO_2Al_2O_3$ e Ni metálico. As reações envolvidas são:



Devido a ter uma eficiência elevada perto dos 80%, a utilização de componentes sólidos, a possibilidade de reforma do combustível primário no próprio corpo da célula e não haver necessidade de usar metais nobres como eletrólitos, tornam esta célula de combustível vantajosa em termos de fabrico e comercialização. Existe algumas desvantagens a ter em conta, tais como a compatibilidade de materiais devido à expansão térmica provocada pelas temperaturas elevadas (provocando um problema

adicional no fabrico do MEA devido aos coeficientes de expansão dos materiais utilizados) e a durabilidade dos materiais a estas temperaturas (figura 2.14).

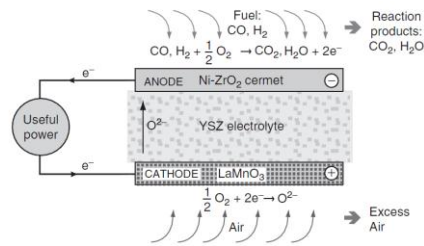


Figura 2.14 Modo de funcionamento da SOFC (Fuel Cell Electronics Packaging, Ken Kuang, Keith Easler, Springer)

2.2.4. Classificação das micro células de combustível

A classificação das micro células de combustível é a mesma que a das células de combustível. Para células de combustível de carbonos fundidos, não existe informação da existência de micro células deste tipo. Existem estudos de micro células de combustível de μ PEMFC (figura 2.15), μ DMFC (figura 2.16), μ SOFC (figura 2.17), μ DPAFC e existem mais duas classificações, a micro célula de combustível de glucose (μ DGFC) e a micro célula de fluxo laminar sem membrana (μ LFFC).

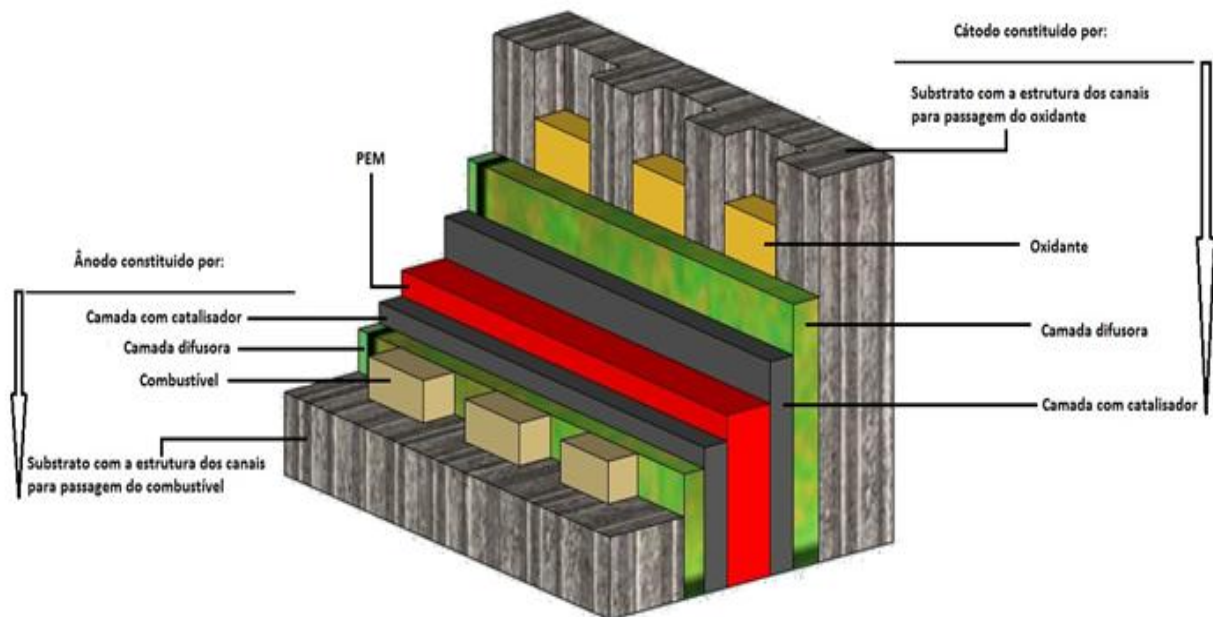


Figura 2.15 Micro célula de combustível de permuta iónica

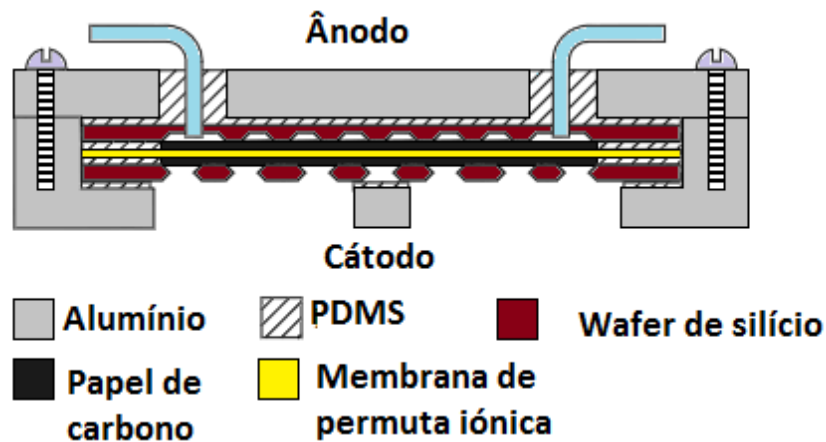


Figura 2.16 Micro célula de metanol direto [3]

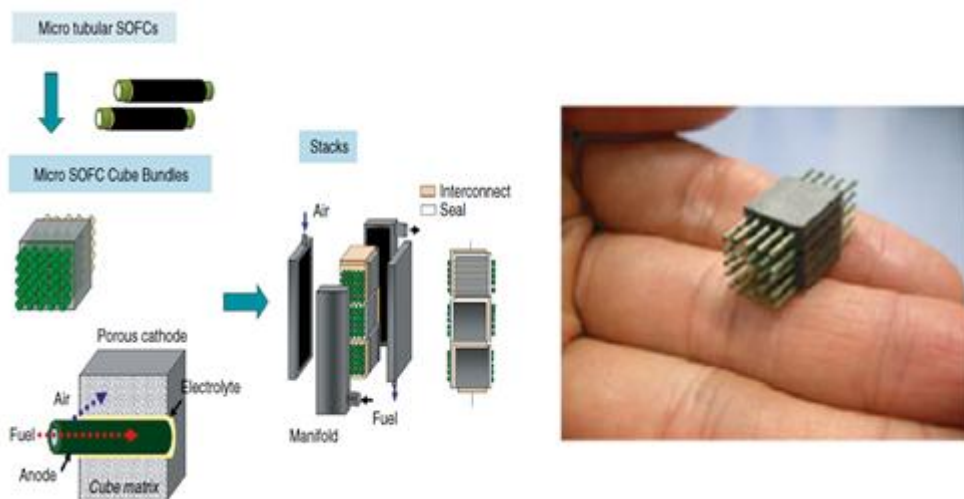


Figura 2.17 Micro célula de óxido sólido [6]

Analisemos estes dois tipos de micro células não contempladas a nível macro.

2.2.4.1. Micro célula de combustível de fluxo laminar sem membrana ou “Microfluidic fuel cells with laminar flow”

Este grupo de micro células de combustível incorpora nos seus micros canais os componentes das “tradicionais” células de combustível [7-13]. Uma das vantagens deste tipo de células de combustíveis é não incorporar a membrana para a condução dos iões e separação dos reagentes. Se compararmos com os tradicionais células de combustíveis

PEM com as de fluxo laminar, podemos dizer que estas apresentam algumas vantagens importantes segundo alguns investigadores [14-15]. O combustível e o oxidante “conseguem” manter-se separados sem a necessidade de uma barreira física ou membrana, as questões relacionadas com hidratação da membrana e inundação do cátodo são eliminadas, o “*crossover*” combustível e oxidante é quase inexistente e o fato de não existir membrana, simplifica a tecnologia de fabrico em MEMS (figura 2.18). Nas células de combustíveis de fluxo laminar, o combustível e oxidante tem um comportamento laminar ao longo do micro canal com o mínimo de “mistura” entre eles. Para que exista este comportamento, é necessário respeitar alguns parâmetros de projeto que serão mencionados no capítulo 4.

A fim de reduzir alguns componentes e consequentes problemas relacionados com esses, optei por estudar e fabricar uma célula de combustível sem membrana. Uma outra vantagem será poder usar técnicas de fabrico MEMS.

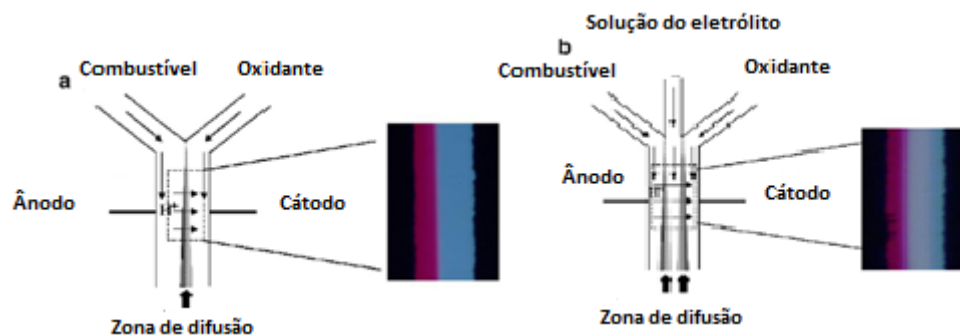


Figura 2.18 Esquema de célula de combustível sem membrana baseada em dois (a) ou três (b) líquidos em regime laminar. Ao lado do esquema, está as fotografias do microscópio em que se pode ver que não há mistura turbulenta dos fluidos [16].

2.2.4.2. Micro célula de combustível de glucose

Existem investigadores a estudarem as μ DGFC, devido à glucose ser considerado um “combustível” económico, abundante na natureza, não inflamável, não tóxico e existente nos fluidos biológicos. Neste grupo de micro FC, existem subgrupos conforme o sistema de catálise utilizado para promover as reações dos elétrodos. Existem as enzimáticas e as microbianas que por vezes são referidas como “*micro biofuel cell*”

devido a usarem catalisadores biológicos (figura 2.19). A micro FC abiótica catalisada com glucose usa catalisadores não biológicos, tais como metais nobres (figura 2.20).

Uma das grandes vantagens deste tipo de micro FC (no caso das abióticas) é poder ser usada para fornecer energia a implantes médicos, uma vez que existe oxigénio e glucose nos fluidos biológicos.

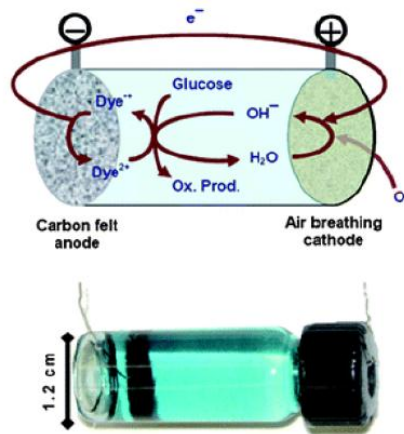


Figura 2.19 Exemplo de uma biocélula de combustível de glucose direto [17].

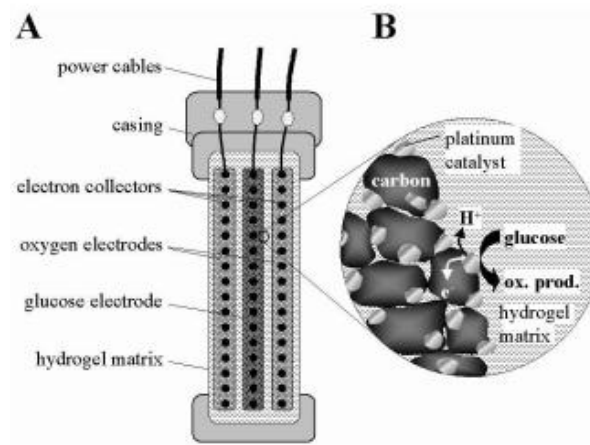


Figura 2.20 A) Representação em corte da μ DGFC não biológica B) Detalhe da interface entre elétrodo de oxigénio e matriz de hidrogel [18].

2.2.5. Conclusão

Podemos concluir neste breve resumo histórico e classificação das células de combustível, que a utilização de uma determinada célula de combustível é imposta pela aplicação e potência que se pretende. Um dos fatores que tem condicionado uma maior aplicação comercial das células de combustível tem sido os materiais aplicados, em algumas situações, materiais nobres como a platina. Com o aparecimento da micro e nanotecnologia e os enormes avanços na ciências dos materiais, foi possível aumentar a eficiência das células de combustível utilizando novas ligas e uma diminuição drástica da quantidade de platina na catálise a baixas temperaturas. Com a utilização de nanopartículas de platina ou outras ligas, conseguiu-se aumentar a área de superfície de contacto de catálise com menos material e conseqüente redução de custos. O desenvolvimento da micro e nano fabricação, permitiu reduzir drasticamente o tamanho das FC para serem utilizadas em aparelhos eletrônicos móveis. Exemplos dessas aplicações estão na figura 2.21.

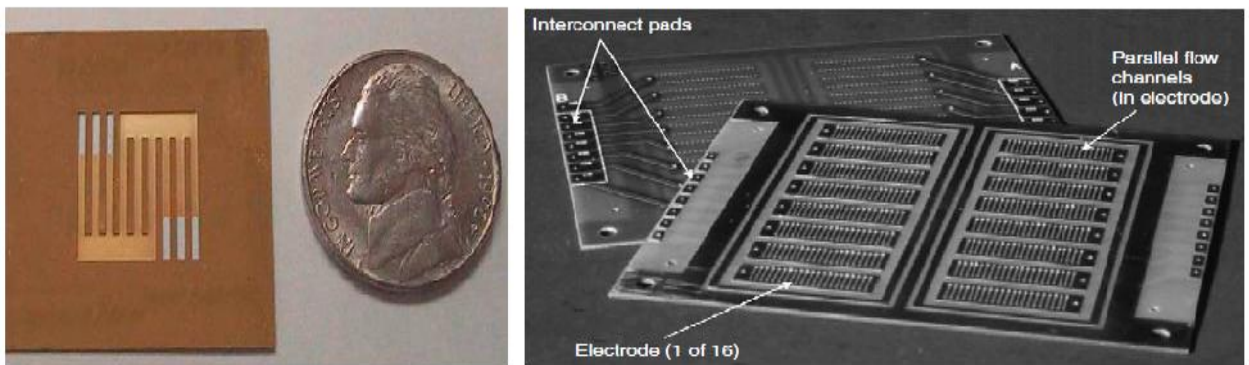


Figura 2.21 Na imagem esquerda têm o protótipo de canais construídos numa wafer de silício [15]. Na imagem direita temos em detalhe do PCB – célula de combustível com uma disposição de 16 elétrodos e 16 contactos de ligação [19]

Na figura 2.22, temos algumas aplicações de *micro fuel cells*.



Figura 2.22 DMFC power pack num portátil (Sanyoand IBM).

2.3. Bibliografia

- [1] Fuel Cell Technology Handbook, Edited by Gregor Hoogers, © 2003
- [2] Fuel Cell Systems Explained Second Edition, James Larminie, Oxford Brookes University, UK, Andrew Dicks University of Queensland, Australia (Former Principal Scientist, BG Technology, UK)
- [3] Yingqi Jiang, Xiaohong Wang, Lingyan Zhong and Litian Liu, Design, fabrication and testing of a silicon-based air-breathing micro direct Methanol fuel cell, J. Micromech. Microeng. 16 (2006) S233–S239
- [4] Fuel Cell Science and Technology, SUDDHASATWA BASU, Department of Chemical Engineering Indian Institute of Technology Delhi, New Delhi-110 016, India
- [5] Sardar Bilal Alam, Single Compartment Micro Direct Glucose Fuel Cell, Thesis submitted in partial fulfilment of the requirement for the degree of Master of Science in Technology in Espoo, Finland, 23 November 2009.
- [6] T.S.Zhao, Micro Fuel Cells, Principles and applications, pag.168
- [7] F.R. Brushett et al., Investigation of fuel and media flexible laminar flow-based fuel cells, Electrochimica Acta 54 (2009) 7099–7105
- [8] M.H. Sun et al., Characterization of microfluidic fuel cell based on multiple laminar flow, Microelectronic Engineering 84 (2007) 1182–1185
- [9] Jin Xuan et al., Hydrodynamic focusing in microfluidic membraneless fuel cells: Breaking the trade-off between fuel utilization and current density, International journal of Hydrogen energy 36 (2011) 11075–11084
- [10] E.R. Choban et al., Microfluidic fuel cell based on laminar flow, Journal of Power Sources 128 (2004) 54–60
- [11] M.-H. Chang et al., Analysis of membraneless fuel cell using laminar flow in a Y-shaped microchannel, Journal of Power Sources 159 (2006) 810–816

- [12] W. Sung, J.-W. Choi, A membraneless microscale fuel cell using non-noble catalysts in alkaline solution, *Journal of Power Sources* 172 (2007) 198–208
- [13] E. Kjeang et al., Microfluidic fuel cells: A review, *Journal of Power Sources* 186 (2009) 353–369
- [14] A. Lam et al., Novel approach to membraneless direct Methanol fuel cells using advanced 3D anodes, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 6890–6898
- [15] D.T. Whipple et al., Ruthenium cluster-like chalcogenide as a Methanol tolerant cathode catalyst in air-breathing laminar flow fuel cells, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 4384–4388
- [16] M.H. Sun et al., Characterization of microfluidic fuel cell based on multiple laminar flow, *Microelectronic Engineering* 84 (2007) 1182–1185
- [17] Bor Yann Liaw , Daniel Scott, SUGAR BATTERIES – WORKING WITHOUT ANODIC CATALYSTS OR MEMBRANES, Hawaii Natural Energy Institute, SOEST, University of Hawaii at Manoa, Honolulu, HI, USA
- [18] F. von Stetten, et al., A one-compartment, direct glucose fuel cell for powering long-term medical implants, in *Proceedings of MEMS 2006*, 2006, 934-937.
- [19] R. O’Hayre, D. Braithwaite, W. Hermann, S. Lee, T. Fabian, S. Cha, Y. Saito, F. Prinz, *Journal of Power Sources* 124 (2003) 459–472.

CAPÍTULO 3

Características da micro célula de combustível de metanol direto

A μ DMFC, é um forte candidato a fornecer energia a dispositivos eletrônicos devido a fatores como alta densidade de energia, simplicidade e segurança [1]. Teoricamente o metanol puro pode atingir cerca de 5 a 6 kWh Kg⁻¹ [2]. A utilização de combustível líquido como é caso do metanol, elimina a necessidade de reformadores complexos para produzir o hidrogénio. As μ DMFC podem funcionar a temperatura ambiente, o que reduz significativamente o desafio da gestão térmica para sistemas pequenos [3].

Regra geral a μ DMFC usa uma PEM. Embora o uso desta membrana aumente a eficiência da célula, está associado a vários problemas a serem corrigidos. Para contornar estes problemas, será fabricada uma célula de combustível sem PEM baseada apenas na junção de dois líquidos. Como em todas as células de combustível, existem alguns problemas a serem resolvidos e soluções a serem melhoradas. No caso da μ DMFC, quando se faz o seu fabrico independentemente da técnica a ser usada existem alguns problemas a ter em conta.

3.1. Metanol *crossover*

O metanol *crossover* é ainda um dos problemas mais importantes a serem resolvidos de forma a estimular o desenvolvimento comercial da μ DMFC. A alta concentração do metanol fornece maior densidade energética mas também faz com que haja passagem do metanol para o eletrólito da membrana ou separador e diminuindo assim o seu desempenho devido a misturar-se no cátodo. Através deste mecanismo, as moléculas de metanol atravessam a membrana e são diretamente oxidadas pelo oxigénio na superfície catalítica do cátodo. A razão do cruzamento diminui com o aumento da densidade de corrente devido ao aumento do consumo do metanol no ânodo. Este cruzamento causa duas consequências negativas:

- Auto descarga do metanol, o que provoca um aumento de calor em vez de eletricidade
- Redução drástica da tensão no cátodo.

3.2. Gestão do calor produzido

A oxidação do metanol no ânodo liberta calor. Apenas 30% da energia é esperada sob a forma de eletricidade e a restante em forma de calor. Quanto maior for a razão do calor produzido menor eletricidade produzida [4]. O calor produzido, tem que ser dissipado para evitar o aquecimento dos sistemas compactos portáteis de fornecimento de energia [5].

3.3. Baixa densidade de potência

Idealmente as μ DMFC são sistemas passivos, isto é, não necessitam de trabalhar com equipamento adicional. Sendo assim, pode ser eliminado a bomba de combustível e entrada do ar através do compressor. A concentração do metanol, temperatura, acumulação da água e do CO_2 varia com o tempo de operação e podem causar desvios relativamente aos dados obtidos experimentalmente. Podemos dizer que, como não é necessário nenhum equipamento externo para o fornecimento do combustível, devido a ser fornecido diretamente ao ânodo através de um reservatório, esta simplicidade provoca uma baixa performance da célula uma vez que o fornecimento do combustível não é homogêneo. A falta de pressão para remover o gás CO_2 irá impedir a oxidação adicional do combustível na superfície do ânodo. Por outro lado, no cátodo a água tende a acumular-se e a bloquear a superfície cativa de contacto, diminuindo o oxigénio necessário para a reação [5]. Por estes motivos, a densidade de potência das μ DMFC é baixa.

3.4. Otimização das células de combustível de metanol direto

Foram elaborados vários trabalhos que visaram atenuar o problema do *crossover*.

3.4.1. Métodos de redução do *crossover* do metanol

Para reduzir o *crossover* do metanol, foram descritos quatro métodos (existe outros, mas ainda estão em estudo).

Os métodos são [6]:

1- O ânodo deve ser mais ativo possível. A área ativa deve ser grande por forma a reagir com o metanol e não permitir a sua difusão para o cátodo através do eletrólito

2- A alimentação do metanol deve ser controlada e não deve ser pura. O metanol deve estar misturado com água. Esta solução diminui o “*crossover*” e permite que a PEM esteja bem humidificada. A concentração do metanol deve ser de 1 M ($\approx 3\%$ do peso) de acordo com a maior parte dos trabalhos publicados. Desta forma consegue-se prevenir o *crossover* do metanol para o cátodo. Dos estudos efetuados, à medida que o *crossover* do metanol reduz, a corrente da célula aumenta, devido ao metanol reagir bem no ânodo e não ficar disponível para o *crossover* (Figura 3.1).

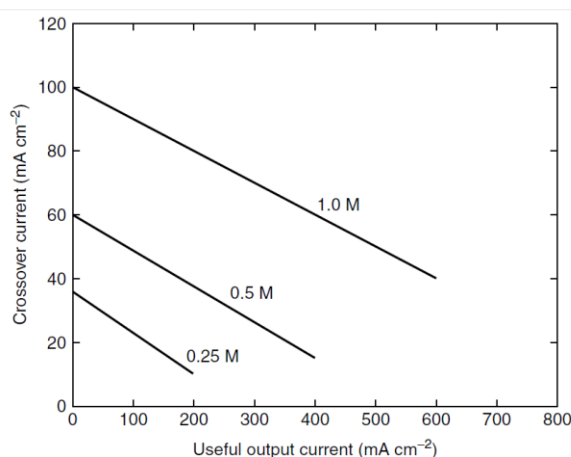


Figura 3.1 O gráfico demonstra a variação *crossover* no cátodo com a concentração do combustível no ânodo e a corrente [6].

3- Quanto maior a espessura do eletrólito menor será o *crossover* do metanol. No entanto maiores espessuras aumentam a resistência da célula de combustível. É necessário uma solução de compromisso. Regra geral está estabelecido que para μ DMFC a espessura varia entre 0.15 e 0.20 mm mas para a PEMFC deverá ser entre 0,05 e 0.10 mm.

3.4.2. Gestão da água na PEM

A PEM necessita de estar húmida a fim de assegurar a correta condução dos prótons. No entanto, deve-se evitar uma “ inundação “ de água no cátodo porque nesta situação o oxigénio fica inibido de reagir. O excesso de água deve ser removido. Existem várias soluções para a remoção da água.

- 1- Aumentar a pressão do ar
- 2- Colocação de uma bomba electro-osmótica para remoção da água formada no cátodo, segundo Buie et al.[7 a 8](Figura 3.2).

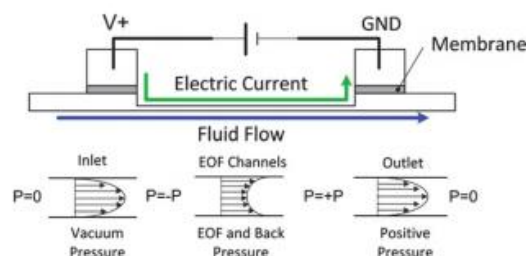


Figura 3.2 Funcionamento de uma bomba electro-osmótica

É aplicada uma corrente entre o micro canal e a membrana de forma a fechar o circuito. Ao ser aplicada a corrente, é criado vácuo à entrada do micro canal, permitindo que o fluido entre. Quando deixa de ser aplicada a carga, é criado uma pressão no fluido à saída do micro canal. Este gradiente de pressão é que permite que haja um caudal de fluido regular desde a entrada do micro canal até à sua saída.

- 3- Utilizar uma aproximação passiva para remover a água. Os canais da FC devem ter um desenho triangular, segundo Metz et al. [9] (Figura 3.3)

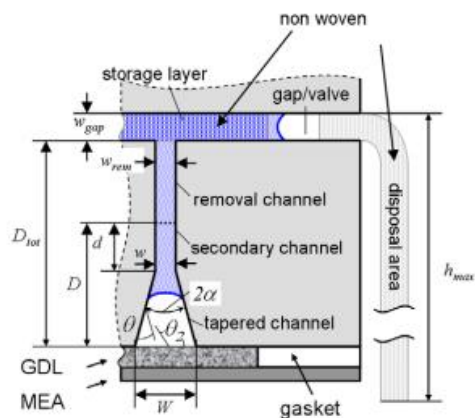


Figura 3.3 Canais para remoção passiva da água.

O sistema de canais remove o excesso de água durante as baixas temperaturas e armazena uma parte da água para humidificação da membrana. Este sistema de canais é integrado no cátodo. O não tecido tem como função a eliminação e armazenamento da água. A pressão utilizada para remover o excesso da água, é a pressão do fornecimento do ar ao cátodo e a diferença de pressão entre a alimentação do ar e a dos canais de remoção é que permite o escoamento e remoção do excesso de água.

4. Utilizar sistemas de aquecimento a fim de evaporar a água. Esta solução tem o inconveniente de retirar também a água da PEM.

3.4.3. Gestão térmica

Nas reações envolvidas existe a produção de calor. Quanto maior for a transferência do calor para o ambiente, menor será a eletricidade produzida. As reações cinéticas da FC dependem da temperatura assim como da hidratação da PEM. Se a temperatura for demasiada alta, irá provocar a desidratação da PEM, mas por outro lado se a temperatura for muito baixa aumenta a condensação do vapor de água e irá provocar a inundação do cátodo.

Existem várias soluções que estão a ser estudadas entre elas a colocação de permutadores de calor, a fim de evitar a transferência de calor para o ambiente (figura 3.4).

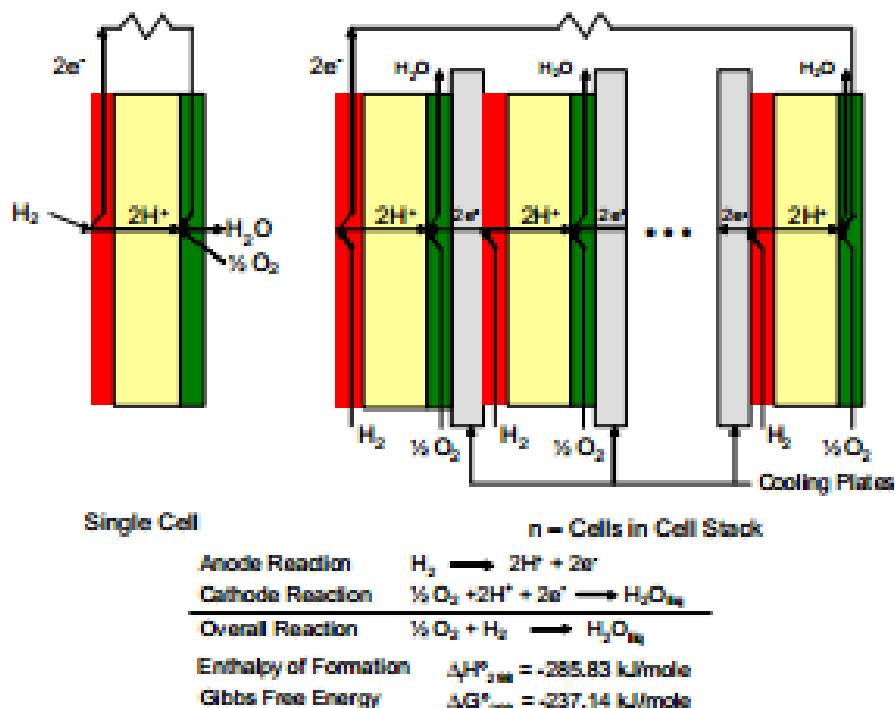


Figura 3.4 Sistema de arrefecimento da FC [10]

3.5. Geometrias possíveis para a micro célula de combustível de fluxo laminar sem membrana (μ LFFC)

Fikile R. Brushett et al. [11], utilizou a geometria da figura 3.5 para uma μ LFFC, a fim de obter os resultados com diferentes combustíveis. Nesta geometria temos um canal que permite o fluxo dos fluidos de forma paralela.

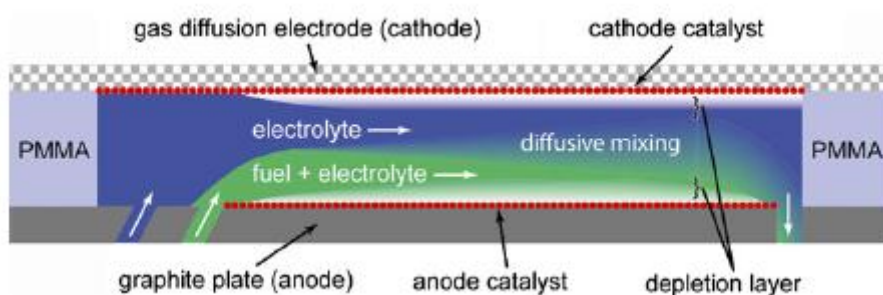


Figura 3.5 Geometria da μ LFFC, utilizada para o estudo de vários combustíveis

Na tabela 3.1, podemos analisar quais os materiais utilizados no ânodo e cátodo, de acordo com o combustível utilizado nesta μ LFFC.

Combustível	Ânodo		Cátodo	
	Catalisador	Distribuição (mg/cm ²)	Catalisador	Distribuição (mg/cm ²)
Ácido Fórmico	Pd preto	10	Pt Preto	2
Metanol	Pt/Ru Preto	10	Pt Preto	2
Etanol	Pt/Ru Preto	10	Pt Preto	2
BoroHidreto de sódio	Pt Preto	10	Pt Preto	2
Hidrazina	Pt Preto	10	Pt Preto	2
	Pt/C	2	Pt/C	2

Tabela 3. 1 Combustível, materiais utilizados no ânodo e cátodo e respectiva deposição. Pt/Ru preto é 50:50 em %. Pt/C é 50 wt%Pt on Vulcan XC72R

De acordo com o autor, para esta geometria foram obtidos os resultados apresentados nos gráficos da figura 3.6 e 3.7.

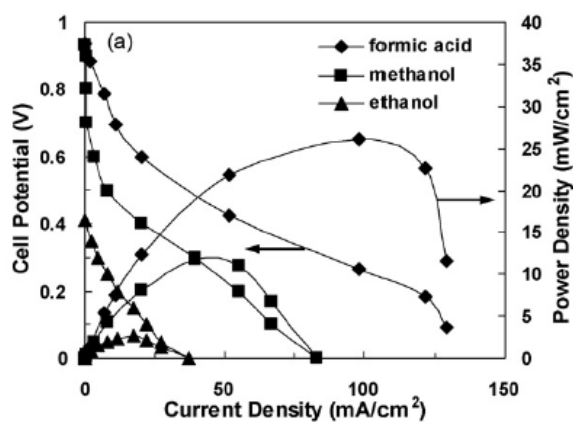


Figura 3.6 Curvas obtidas para a μ LFFC, utilizando ácido fórmico, metanol e etanol, com concentrações de 1M. Para o ácido fórmico a concentração utilizada é de 0.5M. O caudal utilizado para o combustível foi de 0,3mL/min à temperatura ambiente.

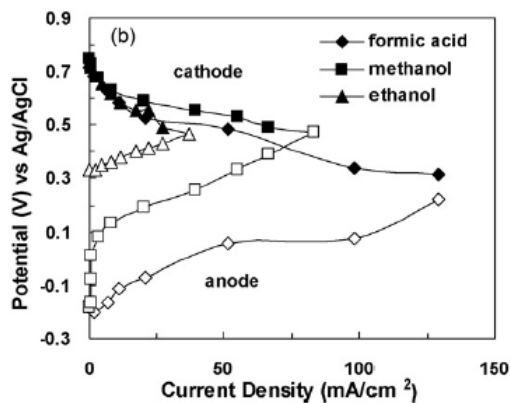


Figura 3.7 Curvas para o cátodo e ânodo, com as mesmas concentrações e caudais do gráfico 5-1

M.H. Sun et al. [12], no seu trabalho utilizou uma μ LFFC em forma de “Y”. Podemos ver as geometrias utilizadas na figura 3.8.

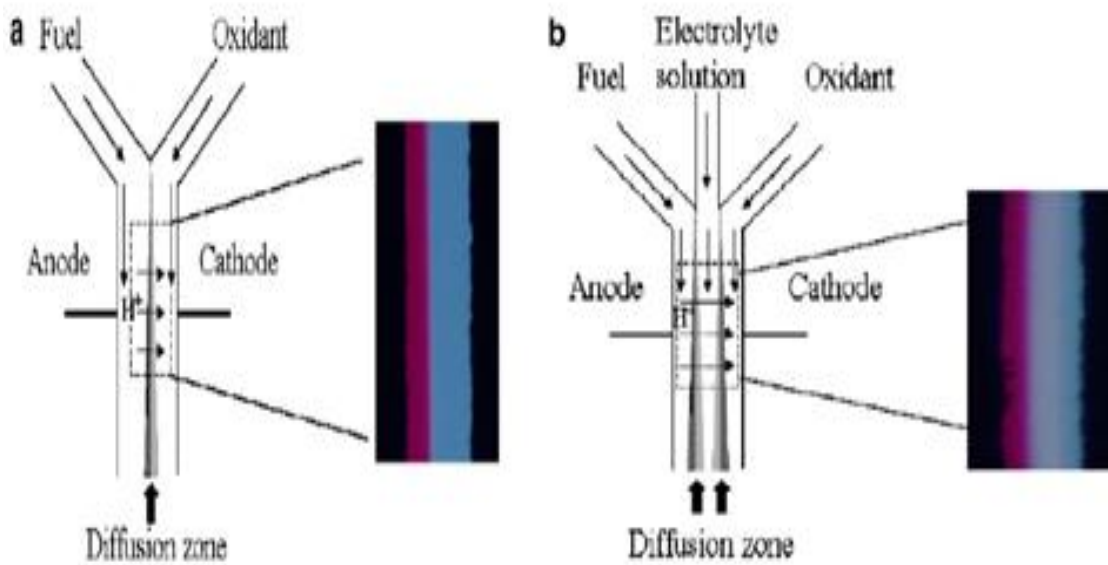


Figura 3.8 Geometria de uma micro célula de combustível sem membrana (a) utilizando dois fluidos (b) utilizando 3 fluidos. Ao lado da geometria temos as fotografias do comportamento dos fluidos sem turbulência.

As dimensões e material desta μ LFFC podem ser analisadas na figura 3.9.

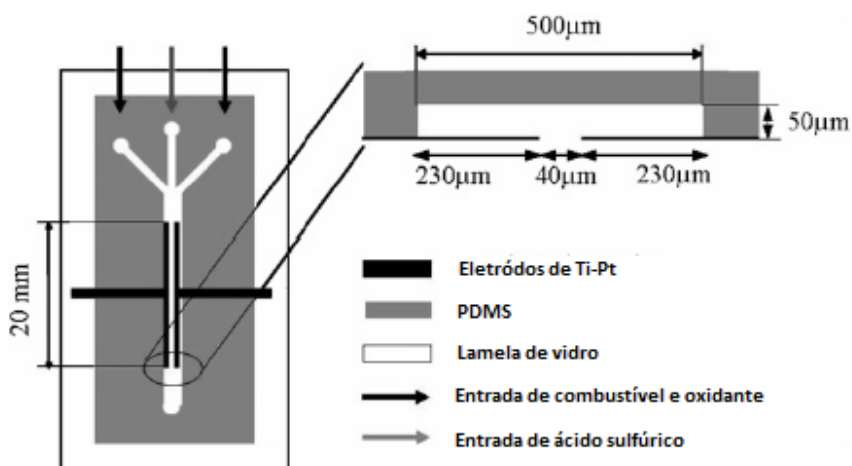


Figura 3.9 Desenho da célula de combustível de micro fluido para três fluidos.

Os fluidos utilizados neste trabalho foi o ácido fórmico e permanganato de potássio, cuja concentração não é mencionada. O caudal de ambos foi de 0.5 mL/min. Os resultados obtidos para os dois fluidos e três fluidos estão representados nos gráficos das figuras 3.10 e 3.11.

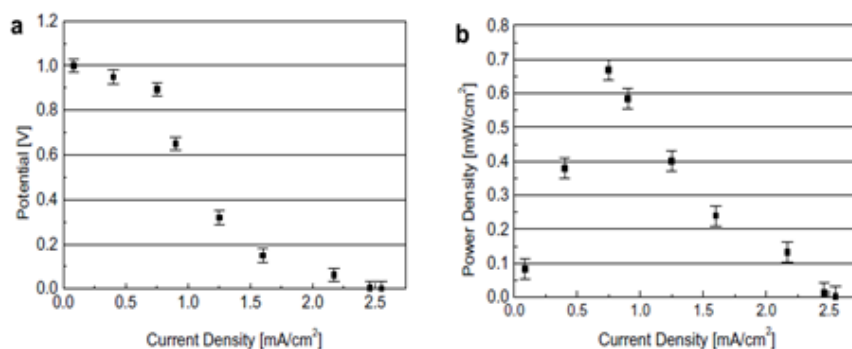


Figura 3.10 Curvas de polarização (a) e densidade de potência(b) para dois fluidos

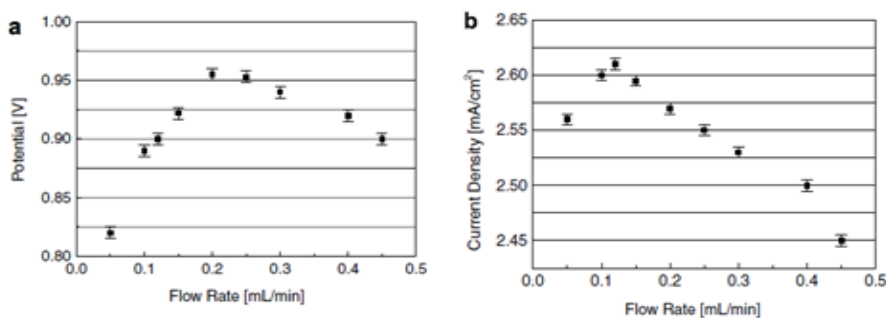


Figura 3.11 Potencial do circuito aberto(a) e corrente de curto-circuito (b), para três fluidos.

Jin Xuan et al. [13], efetuaram um estudo em que utilizaram uma geometria em forma de “T” para a μ LFFC, figura 3.12 .

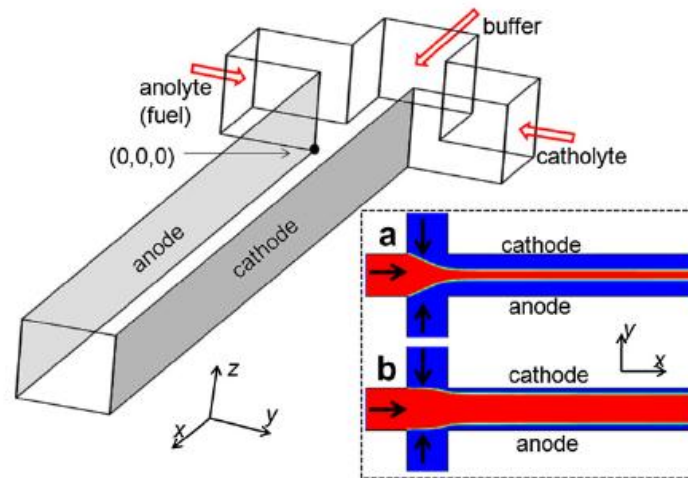


Figura 3.12 Ilustração de uma célula de combustível de micro fluidos ,(a) baixo caudal (b)caudais elevados

O combustível utilizado é o metanol.Os gráficos obtidos do funcionamento da μ LFFC estão representados nos gráficos da figura 3.13.

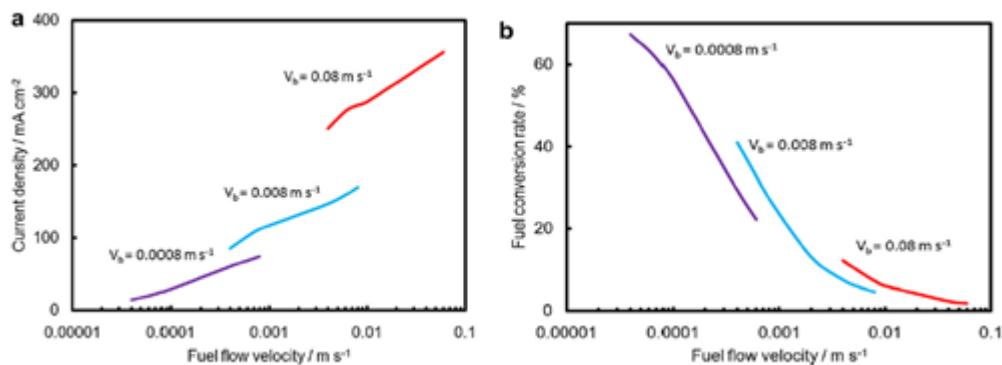


Figura 3.13 (a)Densidade da corrente (b) e taxa conversão do combustível vs. Velocidade

Eric R. Choban et al. [14], no seu trabalho optou por usar uma geometria em “Y” ligeiramente diferente em termos de dimensão do autor M.H. Sun [12].

As dimensões utilizadas e a geometria são as que estão representadas na figura 3.14.

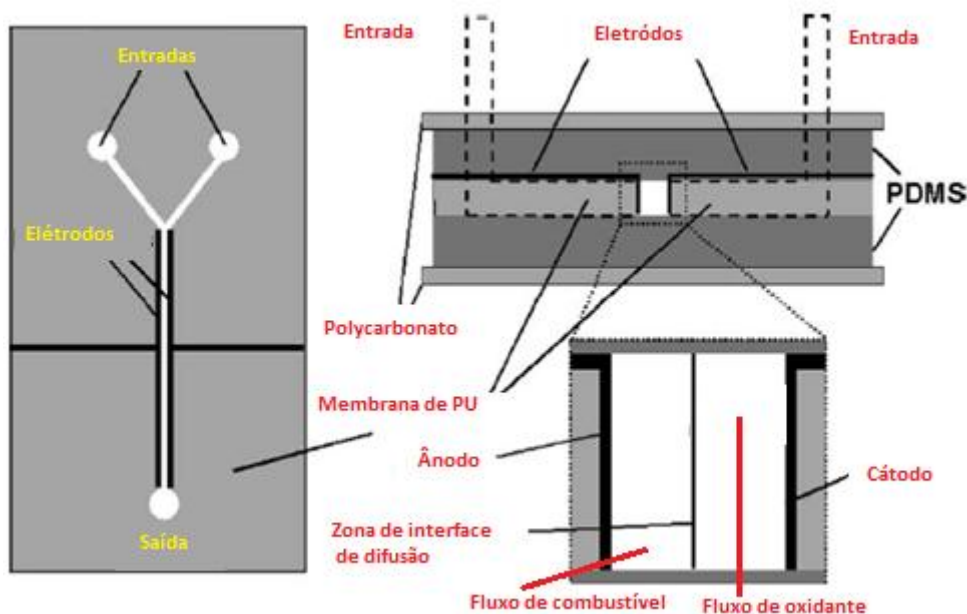


Figura 3.14 O suporte é em SU8 e os canais têm dimensões de 1000 μm de largura e 1000 μm de altura.

Os fluidos utilizados foram o ácido fórmico, ácido sulfúrico e água destilada. Os resultados obtidos nos testes desta μLFFC , estão representados nos gráficos da figura 3.15.

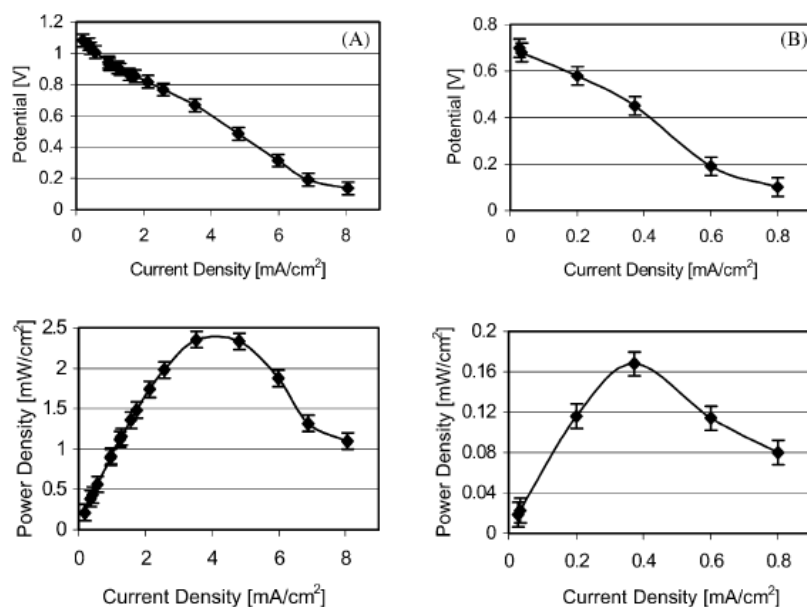


Figura 3.15 Curvas da densidade de carga com a correspondente densidade de corrente. (a) O caudal utilizado é de 0,5 mL/min de um combustível 2.1M de ácido fórmico e 0,144M de permanganato de potássio em 0.5M de ácido sulfúrico (b) e oxigênio em 0.5M de ácido sulfúrico como oxidante.

O resumo das observações dos gráficos da figura 5.10 pode ser analisado na tabela 3.2.

Combustível cátodo	Combustível ânodo	Catalisador	Potencial[V]	Densidade de corrente (mA/cm ²)	Eficiência eletroquímica (%)
10% HCOOH	O ₂ /H ₂ SO ₄	Platina preta	0.4	0.4	27
10% HCOOH	KMnO ₄	Platina Preta	0.55	4	32

A eficiência eletroquímica será calculada pelo quociente do potencial medido e o potencial máximo teórico

Tabela 3.2 Características da performance da μ LFFC de acordo com o gráfico da figura 3.15.

S.K. Yoon et al. [15], usou geometrias mais complexas para o estudo das μ LFFC, como as que estão representadas na figura 3.16.

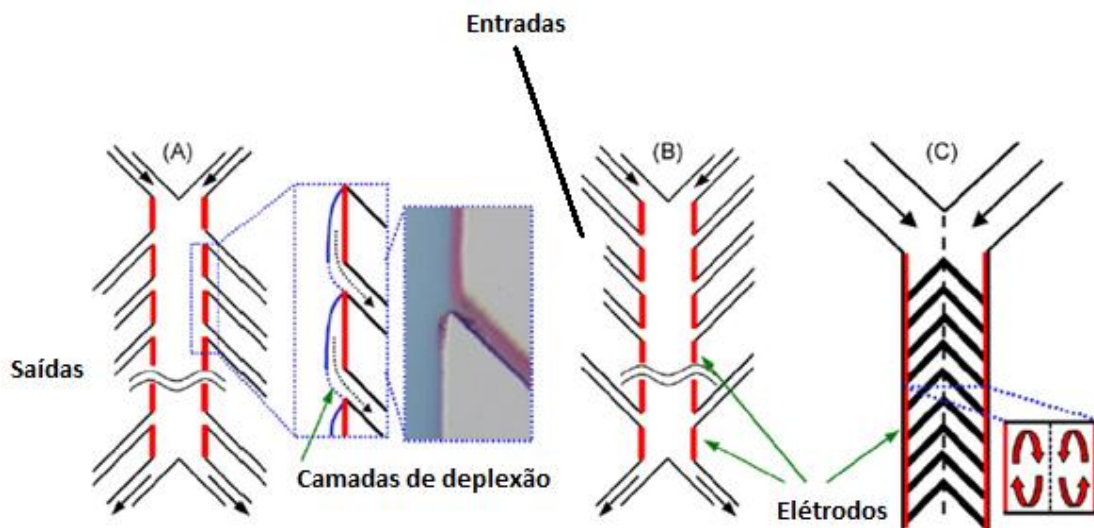


Figura 3.16 Três estratégias diferentes para controle das concentrações das camadas dos fluidos. Remoção dos produtos da reação, por múltiplos canais (a), adição de reagentes pelas múltiplas entradas (b), geração de fluxos transversais secundários por uma geometria “zig-Zag”

Existem outras geometrias possíveis, idênticas às das macros FC. Todas elas devem ter em consideração alguns parâmetros de projeto tais como:

- A razão entre altura/largura dos canais
- Geometria dos canais por forma a reduzir a fricção ou eventualmente a turbulência
- Tipo de combustível a ser usado.

3.6. Resumo das micros células de combustível de fluxo laminar sem membrana (μ LFFC)

Na tabela 3.3, podemos ver o resumo dos vários trabalhos dedicados às μ LFFC.

Referência	Reagentes (ânodo e cátodo)	Eletrólito	Catalisador (ânodo e cátodo)	Desenho do canal (W/H/L)	Posição do Elétrodo	Características
Ferrigno et al. [17]	Vanádio (II) redox espécies (1M) Vanádio (V) redox espécies (1M)	Ácido sulfúrico (25%)	Nenhum	Co-laminar Em Y 2 mm/0.05 ou 0.2mm/17mm	Parede inferior	Células planares
Choban et al. [14]	Ácido fórmico (2.1M) Oxigênio (aq; sat.) ou Permanganato de Potássio (0.144M)	Ácido sulfúrico (0.5M)	Pt Preto Pt Preto	Co-laminar Em Y	Parede lateral	
Choban et al. [18]	Metanol (1M) Oxigênio (aq; sat.)	Ácido sulfúrico ou Hidróxido de potássio (1M)	Pt/Ru nanopartículas Pt preto Nanopartículas	Co-laminar Em y 0.75mm/1mm/29mm	Parede lateral	Mistura
Choban et al. [19]	Metanol (1M) Oxigênio (aq; sat.)	Ácido sulfúrico (0.5M)	Pt/Ru or Pt nanopartículas Pt nanopartículas	Co-laminar Em Y 0.5 ou 1mm/1mm/29mm	Parede lateral	
Mitrovski et al. [20]	Hidrogênio	Ácido sulfúrico (0.1M) ou hidróxido de potássio (0.1 or 1M)	Pt	Eletrólito Passivo	Parede inferior	Passagem do gás através PDMS
Mitrovski and Nuzzo [21]	Oxigênio Hidrogênio Ar	Ácido sulfúrico (5M) or Hidróxido de sódio (2.5M)	Pd/Pt Pt	Eletrólito passivo 0.2 mm/0.07mm/ 20mm	Parede inferior	Passagem do gás através PDMS
Cohen et al. [22]	Ácido fórmico (0.5M) Oxigênio (aq; sat.)	Ácido sulfúrico (0.1M)	Pt Pt	Co-laminar Em F 0.38mm/1mm/50mm	Parede superior e inferior	Micro canais empilháveis
Cohen et al. [23]	Hidrogênio (aq; sat) Oxigênio (aq; sat.)	Hidróxido de potássio (0.1M) or Ácido sulfúrico (0.1M)	Pt Pt	Co-laminar Em F 0.38mm/1mm/50mm	Parede superior e inferior	Micro canais empilháveis
Jayashree et al. [24]	Ácido fórmico (1M) Ar	Ácido sulfúrico (0.5M)	Pd Preto nanopartículas Pt Preto nanopartículas	Co-laminar Em F 2mm/3mm/20.5mm	Parede superior e inferior	Cátodos com respiração de ar
Jayashree et al. [25]	Metanol (1M) Ar	Ácido sulfúrico (0.5M) ou Hidróxido de potássio (1M)	Pt/Ru Pt	Co-laminar Em F 2mm/3mm/22mm	Parede superior e inferior	Cátodos com respiração de ar
Hasegawa et al. [26]	Peróxido Hidrogênio (0.75M) Peróxido Hidrogênio (0.75M)	Hidróxido de sódio (0.75M) Ácido sulfúrico (0.375M)	Pt Pt	Co-laminar Em H 1mm/0.05mm/~10mm	Parede inferior	
Li et al. [27]	Ácido fórmico (0.5M) Oxigênio (aq; sat.) ou Peróxido Hidrogênio (0.01M)	Ácido sulfúrico (0.1M)	Pt/Ru Preto Pt Preto	Co-laminar Em F	Parede superior e inferior	Maquinados por laser
Sun et al. [28]	Ácido fórmico (2.1M) Permanganato de potássio (0.144M)	Ácido sulfúrico (0.5M)	Pt Pt	Co-laminar Em ψ 0.5mm/0.05mm/20mm	Parede inferior	3 fluxos co-laminar s;
Kjeang et al. [29]	Ácido fórmico (1.0 M) Peróxido de Hidrogênio (1–3M)	Fosfato (1–3M); pH 6–8 Fosfato (1–2M; pH 0–1)	Pd Pd or Pt	Co-laminar Em T 2mm/0.07–0.17mm/10mm	Parede inferior	Canais “cavados”
Kjeang et al. [30]	Vanádios redox espécies (1–2M) Vanádios (V) redox espécies (1–2M)	Ácido sulfúrico (1–2M)	Nenhum	Co-laminar Em Y 2mm/0.05–0.15mm/33mm	Parede inferior	Elétrodos de grafite; 12-células

Continuação da tabela 3.3

Referência	Reagentes (ânodo e cátodo)	Eletrólito	Catalisador (ânodo e cátodo)	Desenho do canal (W/H/L)	Posição do eletrodo	Características
Kjeang et al. [31]	Vanádio (II) redox espécies (2M) Vanádio (V) redox espécies (2M)	Ácido sulfúrico (2M)	Nenhum	Co-laminar Em Y 2mm/0.12mm/27mm	Parede inferior	Eléttodos porosos
Kjeang et al. [32]	Vanádio (II) redox espécies (2M) Vanádio (V) redox espécies (2M)	Ácido sulfúrico (4M)	Nenhum	Co-laminar Em T 3mm/0.15–0.3mm/12mm	Parede inferior	Fluxo através de eletrodos porosos
Kjeang et al. [33]	Ácido fórmico (1.2M) Hipoclorito de sódio (0.67M)	Hidróxido de sódio(2.8M)	Pd Au ou Pd	Co-laminar Em T 3mm/0.3mm/12mm	Parede inferior	Fluxo através de eletrodos porosos
Salloum et al. [34]	Ácido fórmico (0.04M) Permanganato de potássio (0.01M)	Ácido sulfúrico (0.5–1M)	Pt Pt	Fluxo circular 25.4mm diâmetro	Parede inferior	Fluxo através de eletrodos porosos Concêntricos
Sung and Choi [32]	Metanol (2M) Hidrogênio peroxide (0.05M)	Hidróxido de potássio (0.2M)	Hidróxido de níquel Óxido de prata	Fluxo único Em I 0.1mm	Parede inferior interligadas	Mistura de reagentes
Moore et al. [35]	Etanol (1mM) and NAD+ (1mM) Oxigênio (aq)	Fosfato (pH 7.15)	Álcool de Hidrogênioase Enzima Pt	Fluxo único Em I 0.2 mm/0.1mm/25mm	Parede inferior	Bioânodo;Mistura de reagentes
Togo et al. [36]	Glucose (5mM) and NAD+ (1mM) Oxigênio (aq; air sat.)	Fosfato (50mM; pH 7.0) Cloreto de sódio (0.1M)	Diaphorase e glucose de Hidrogênioase enzimas Pt	Fluxo único Em I 3mm Largura/1mm altura	Parede inferior	Bioânodo;Mistura de reagentes
Togo et al. [37]	Glucose (10mM) and NAD+ (1mM) Oxigênio (aq; air sat.)	Fosfato (50mM; pH 7.0) E cloreto de sódio (0.1M)	Diaphorase e glucose deHidrogênioase enzimas Bilirubin oxidase enzima	Fluxo único Em I 3mm Largura/0.1–1mm Altura	Parede inferior	Bioânodo;Mistura de reagentes

Tabela 3.3 Resumo dos trabalhos sobre μ LFFC[16]

Na tabela 3.4, podemos analisar a performance das μ LFFC, à temperatura ambiente

Referências	Combustível	Oxidante	Tensão máxima da célula (V)	Máxima densidade de corrente (mAcm ⁻²)	Máxima densidade de potência (mWcm ⁻²)	Máxima potência de saída (mW)	Utilização máxima de combustível
Ferrigno et al. [17]	V ₂ ⁺	VO ₂ ⁺	1.59	80	38	3.2	~10%
Choban et al. [14]	HCOOH HCOOH	O ₂ KMnO ₄	0.7 1.1	0.8 8	0.17 2.4	0.05 0.7	<1% <1%
Choban et al. [18]	CH ₃ OH	O ₂	1.4	40	12	–	<10%
Choban et al. [19]	CH ₃ OH	O ₂	0.7	8	2.8	–	<15%
Mitrovski et al. [20]	H ₂	O ₂	1.0	1.6	0.7	0.01	–
Mitrovski and Nuzzo [21]	H ₂	Ar	1.0	1.2	0.7	0.01	–
Cohen et al. [22]	HCOOH	O ₂	0.64	1.5	0.18	0.045	–
Cohen et al. [23]	H ₂	O ₂	1.45	0.85	0.75	0.38	–
Jayashree et al. [24]	HCOOH	Ar	0.9	130	26	16	33%
Jayashree et al. [25]	CH ₃ OH	Ar	1.05	120	17	11	–
Hasegawa et al. [26]	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂	0.7	76	23	0.6	–
Li et al. [27]	HCOOH HCOOH	O ₂ H ₂ O ₂	0.75 0.65	1.5 7.2	0.58 2.0	0.29 1.0	– –
Sun et al. [28]	HCOOH	KMnO ₄	1.0	2.6	0.7	0.03	–
Kjeang et al. [29]	HCOOH	H ₂ O ₂	1.1	150	30	1.5	–
Kjeang et al. [30]	V ₂ ⁺	VO ₂ ⁺	1.46	92	35	5.8	63%
Kjeang et al. [31]	V ₂ ⁺	VO ₂ ⁺	1.38	243	70	7.6	55%
Kjeang et al. [32]	V ₂ ⁺	VO ₂ ⁺	1.55	326	131	16	100%
Kjeang et al. [33]	HCOOH	NaOCl	1.42	230	52	6.2	100%

Continuação da tabela 3.4

Referências	Combustível	Oxidante	Tensão máxima da célula (V)	Máxima densidade de corrente (mAcm ⁻²)	Máxima densidade de potência (mWcm ⁻²)	Máxima potência de saída (mW)	Utilização máxima de combustível
Salloum et al. [34]	HCOOH	KMnO ₄	1.2	5	2.8	12	58%
Sung and Choi [32]	CH ₃ OH	H ₂ O ₂	0.11	1.1	0.03	4e-4	-
Moore et al. [35]	Etanol	O ₂	0.34	0.05	0.005	7e-5	-
Togo et al. [36]	Glucose	O ₂	0.55	0.13	0.03	0.001	-
Togo et al. [37]	Glucose	O ₂	0.8	0.16	0.07	0.02	-

Tabela 3.4 Performance das μ LFFC à temperatura ambiente

3.7. Fuel cells em silício

A importância da utilização do silício como matéria-prima para fabrico das células de combustíveis tem como vantagem o preço, a sua miniaturização e integração nos circuitos eletrónicos. Foram elaborados vários trabalhos de micro células de combustível com aplicação do silício, assim como os métodos de fabrico.

Em 1995 V. Lehmann [40] publicou um artigo sobre a formação de macro poros de silício.

Em 2000, Dzhafarov, T.D & Can, B. [41] realçam a importância de usar membranas de silício e não as tradicionais membranas de Nafion®. Desta forma seria possível a introdução das células de combustíveis em circuitos eletrónicos.

Em 2002, S.J. Lee et al., [42] estudaram a hipótese de usar células de combustíveis com interligações “flip-flop”. As técnicas utilizadas para o fabrico da célula de combustível foram:

-Plasma Etching RF com SF₆ e C₂F₄ (Figura 3.17)

-Etching com HF

-Para deposição do material foi usada LPCVD

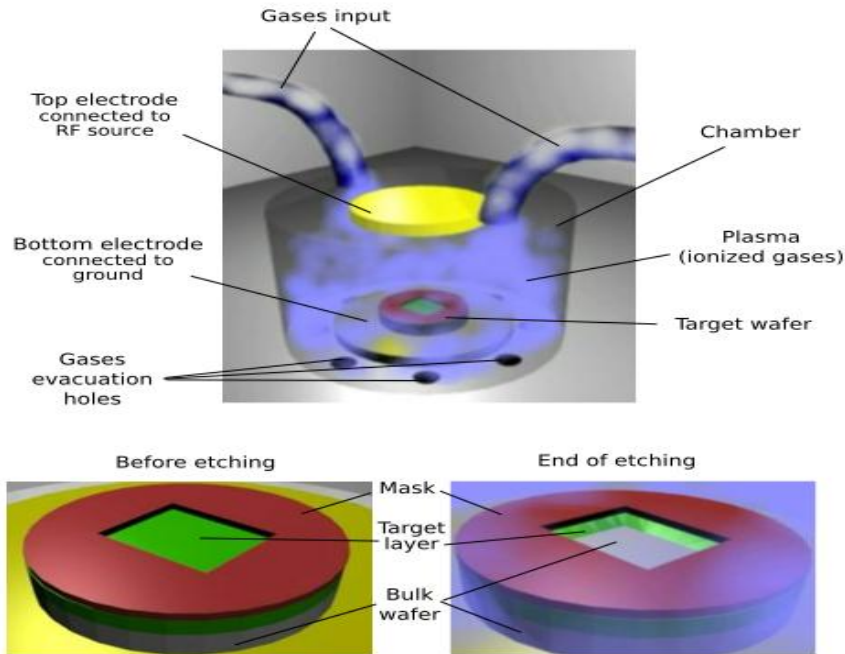


Figura 3.17 Esquema do Plasma *Etching* RF [28]

A figura 3.18 representa a micro fuel cell que foi construída numa *wafer* de silício.



Figura 3. 18 *Fuel Cell* “*Flip-Flop*” planar com uma série de ligações. Em contraste da configuração *Banded* com o “*Flip-Flop*”, temos ligações a um nível que nunca atravessa a membrana

Em 2003, Greg Mozsgai et al. [43] usaram as técnicas tradicionais MEMS numa *wafer* de silício para o fabrico de uma célula de combustível.

Em 2003, os investigadores Giuseppe D’Arrigo et al. [44], demonstraram a possibilidade de efetuar micro maquinagem do silício de forma a miniaturizar os canais, a membrana electrocatalítica e a integração da membrana polimérica de permuta de prótons. Concluíram que o silício poroso é o material adequado para incorporar o Nafion®, que facilmente se difunde através da estrutura porosa, contendo os elementos da catálise. Devido à grande razão entre superfície/volume, o silício poroso é um

material atrativo no campo da otimização das reações químicas de redução/oxidação responsáveis pela produção de energia.

As técnicas utilizadas para o fabrico foram:

- Fotolitografia para efetuar a máscara
- Deposição de 140 nm de nitrito de silício através de *sputtering*, com máscara
- Fabrico de canais de 8 μm de altura e de 1 μm através de RIE
- Os poros na *Wafer* de Silício foram obtidos por *Ethcing* de HF/H₂O

Na figura 3.19, temos a imagem do poro fabricado na *wafer* de silício.

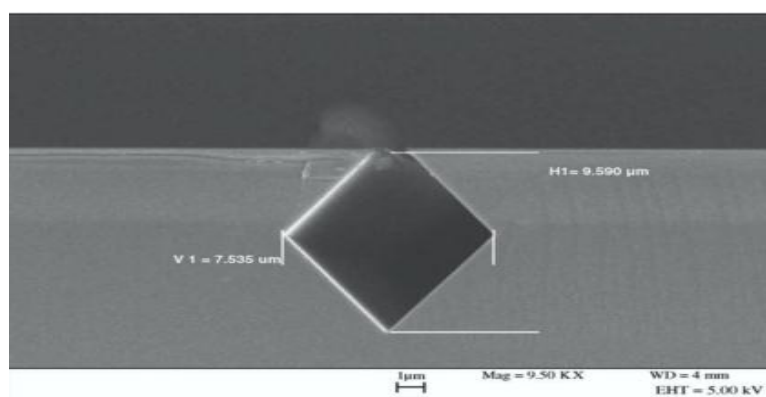


Figura 3.19 Imagem SEM do poro fabricado

Podemos ver na figura 3.20, a configuração da *fuel cell* fabricada.

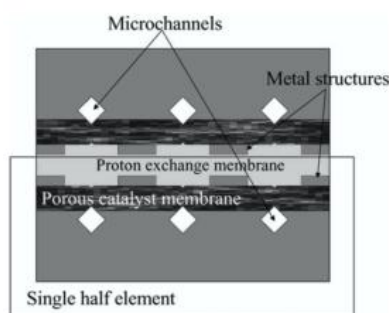


Figura 3.20 Célula fabricada pelos investigadores

Em 2004, os investigadores Scott Gold et al. [45] fabricaram uma membrana de silício em que os poros eram preenchidos com ácido sulfúrico.

Os autores para fabricarem os poros no *wafer* de silício usaram:

- Fotolitografia

-Deposição de Cr/Au

-ICP-DRIE

- A anodização foi realizada em 25% solução etanólica de HF (49% HF: etanol = 1:1), sob condições constantes de corrente (20-120mA/cm²), para diminuir o diâmetro do poro.

Em 2004, os investigadores G.Q.Lu,C.Y.Wang et al. [46], fabricaram uma célula de combustível numa *wafer* de silício usando técnicas de fabrico MEMS com uma MEA para resistir ao *crossover* do metanol.Com esta tecnologia de fabrico conseguiram uma potência à temperatura ambiente de 16,5 mW/cm². A área ativa da célula era de 1,625 cm². Foi fabricado uma serpentina com nove canais através da técnica DRIE. Usando a técnica de *electron beam evaporation* foi depositado na *wafer* de Si, Cr/Cu/Au (com espessuras de 0,01/3/0.5 µm) no coletor de corrente por forma a minimizar a resistência entre MEA e a *wafer* de silício. Conforme indicado anteriormente, as técnicas de fabrico usadas foram:

-Fotolitografia, para efetuar a mascara

-DRIE

-Deposição de Cr/Cu/Au através de *electron beam evaporation*.

O esquema da µDMFC é apresentado na figura 3.21, assim como o processo de fabrico

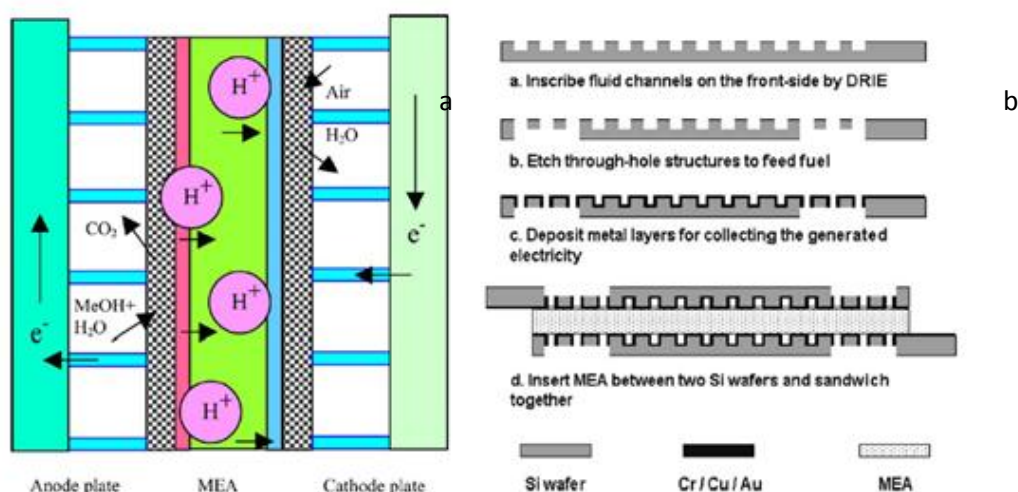


Figura 3.21 Esquema da micro FC(a) ; processo de fabrico (b)

Shinji Motokawa, et al. [47], em 2004 fabricaram μ DMFC com a aplicação da micro fabricação com silício, usando a fotolitografia, DRIE e *electron beam evaporation*. A μ DMFC pode ser analisado na figura 3.22.

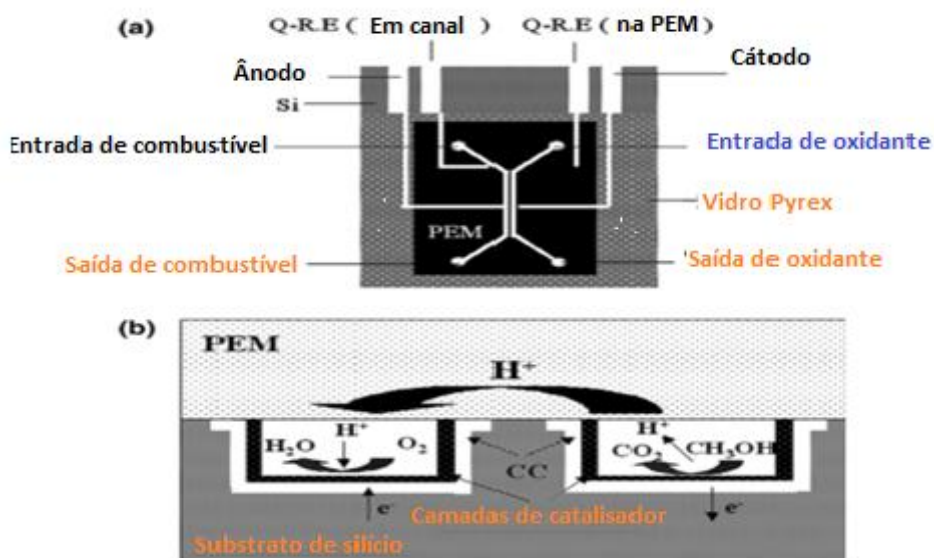


Figura 3.22 Esquema da μ DMFC : (a) vista superior; (b) Secção em corte

Em 2004, T. Pichonat et al. [48] fabricaram uma membrana porosa de silício baseada no Nafion®. A técnica sugerida por estes investigadores permitia combinar as vantagens do Nafion®, tais como boa condutibilidade dos prótons com silício. Em 2005, Gyoko, N. & Naohiro I. [49] fabricaram uma membrana utilizando o silício como material de fabrico.

Em 2006, T. Pichonat et al. [50] fabricaram uma membrana porosa de silício que permitia a condução dos prótons.

Para o fabrico da membrana porosa de silício, foi usado fotolitografia e nitreto de silício como mascara para o *Etching* com KOH. A deposição de Cr e Au por *sputtering*.

Na figura 3.23, podemos ver a *wafers* de Si de 4", para o fabrico das membranas.

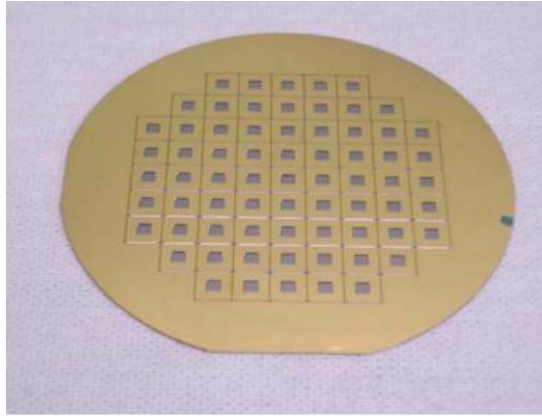


Figura 3. 23 Foram obtidas 60 membranas com 7 mm² e uma espessura de 50 µm.

Em 2006, Tristan Piconat et al. [51] usaram uma nova técnica para produção de nano poros em membranas de silício. Segundo eles o processo desenvolvido permite fabricar membranas porosas de silício. Estas membranas podem ser reproduzidas com nano poros de 6nm até 30nm com espessuras que vão desde 30 a 300 µm. Várias aplicações são possíveis para estas membranas, especialmente como membranas inorgânicas de permuta iônica para micro FC mas também poderão ser usadas como suporte de cromatografia para a separação molecular em laboratórios integrados num chip.

Em 2006, Yingqi Jiang et al. [52] fabricaram uma célula de combustível baseado apenas na tecnologia MEMS de baixo custo.

Em 2009, Saeed Moghaddam, Eskkachai Pengwang et al. [53] fabricaram uma membrana baseada em silício. A técnica segundo os investigadores é através da auto montagem das moléculas com os grupos funcionais dentro da membrana porosa de sílica. A importância deste trabalho é a de ser uma alternativa à introdução do Nafion® nos poros que tinha muitas falhas na montagem da membrana/eléctrodo. O que estes investigadores fizeram, foi colocar ligações covalentes com os grupos funcionais dentro dos nano poros de silício.

Em 2011, os investigadores P.O. López-Montesinos et al. [54] fabricaram uma micro *fuel cell*, usando as técnicas MEMS e IC, conforme ilustrado na figura 3.24.

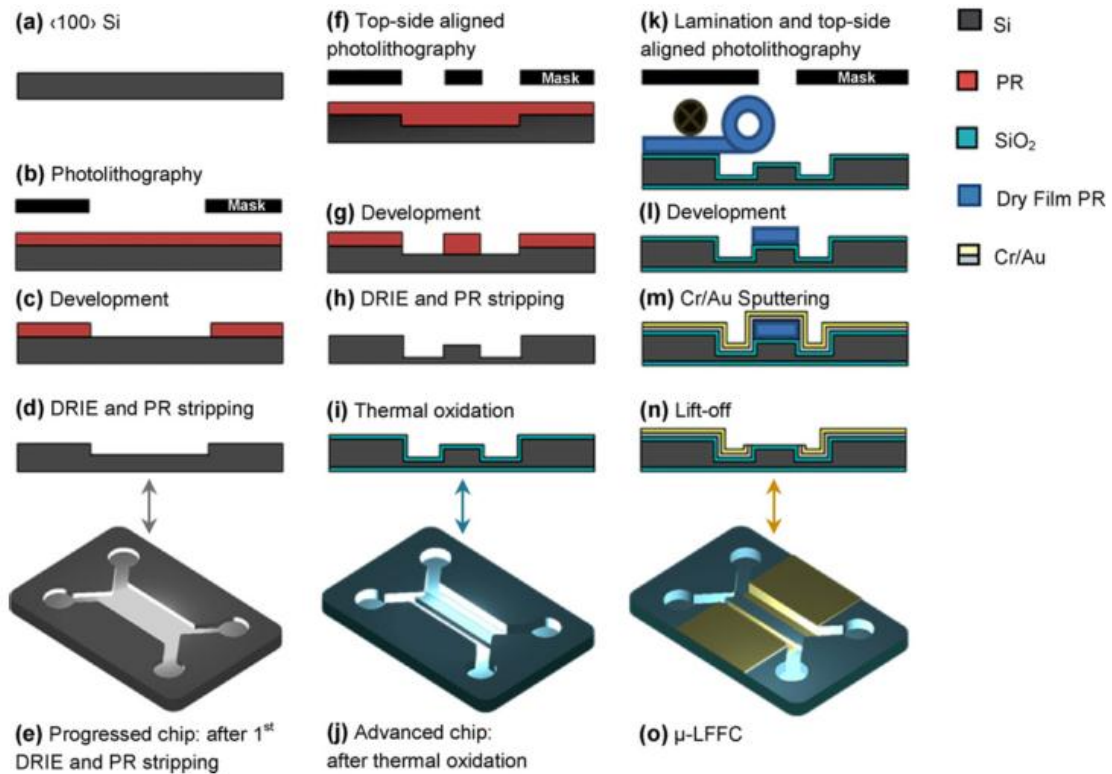


Figura 3.24 Processo de fabrico da μ FC

Em 2011, Yu-Hsiang Tang et al. [55] fabricaram um arranjo de nano pilares em silício para células de combustível de metanol. O método consiste na utilização da litografia de nano esferas “*self-assembled*” com *etching* eletroquímico foto assistente, para fabricação dos nano pilares (Figura 3.25)

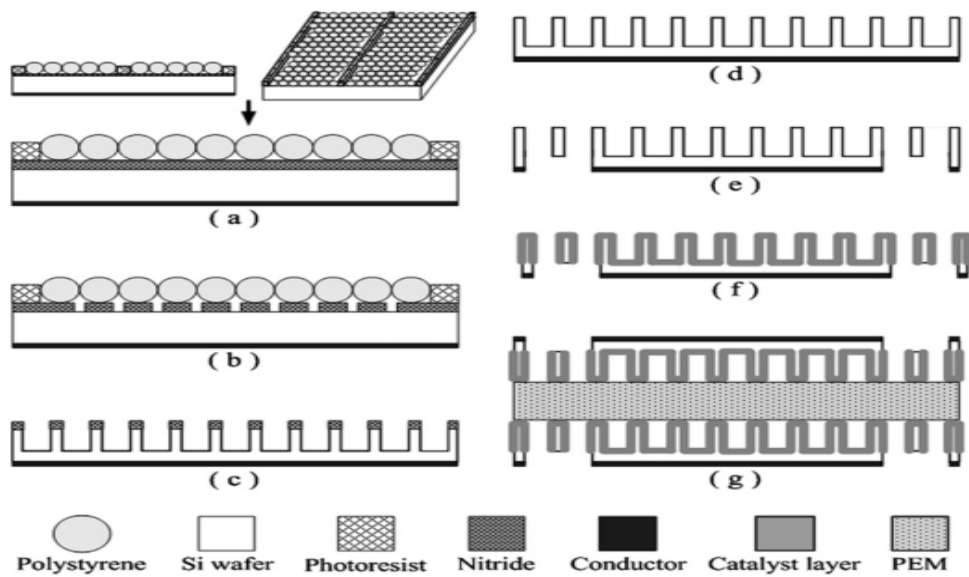


Figura 3.25 Processo de fabrico dos nanopilares

Em 2012, G. Gautier et al. [56] demonstram a possibilidade de usar macro poros na difusão do hidrogénio.

Nestes e outros trabalhos, foram fabricados membranas de silício com vários tamanhos de poros no seu interior por forma a receber o elemento de permuta iónica, assim como a μ FC em que o substrato é o Si. Dos trabalhos analisados, a maior parte dos investigadores optou pelo *etching* com KOH, por ser um produto mais “económico”. No entanto se tivermos em conta o tempo para o fabrico dos canais, poderíamos optar por outros métodos de fabrico.

3.8 Funcionamento da μ LFFC

A μ LFFC permite a obtenção de uma tensão em função dos fluidos que serão usados como combustíveis e oxidante. Neste tipo de células de combustível como os líquidos fluem paralelamente, não há necessidade da utilização da PEM. Ferrigno et al.[17], propôs o conceito de célula de combustível sem membrana baseado na condução de dois fluidos em paralelo no interior de micro canais (Figura 3.26).

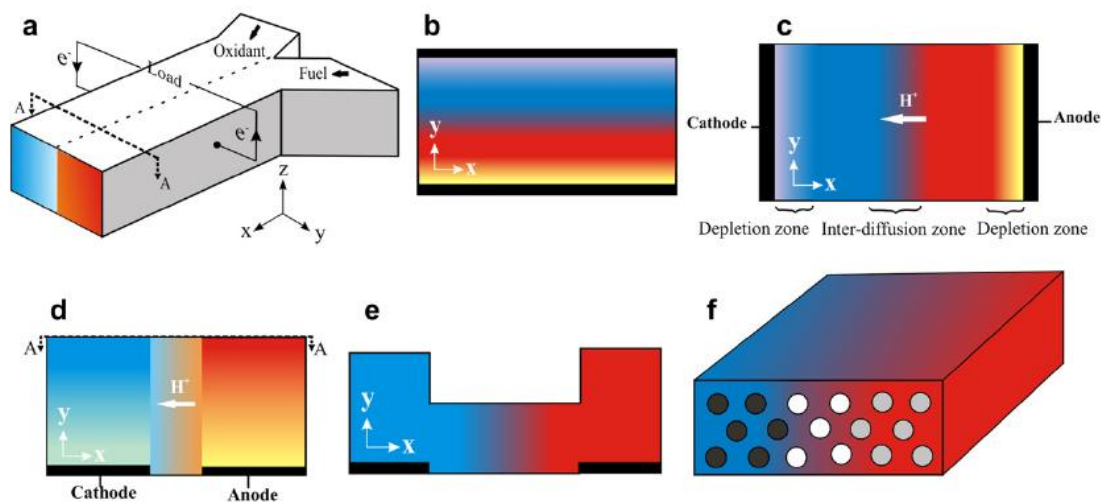


Figura 3.26 Projeto do canal de fluxo; (a) Desenho do canal com alimentação em “Y” da μ LFFC, com os dois fluidos lado a lado; (b) Corte da secção A-A do canal, em que podemos verificar a disposição dos eléctrodos na lateral; (c) Corte da secção onde se pode analisar a zona de condução dos fluidos e a zona de interdifusão onde existe o contacto entre os fluidos e o transporte dos iões para o cátodo; (d) corte da secção, onde podemos ver os eléctrodos na zona inferior; (e) exemplo em corte da configuração com os eléctrodos na parede inferior; (f) Exemplo em corte de canais com eléctrodos de grafite (tubos de grafite)

Da análise deste conceito, podemos dizer que o oxidante e combustível são introduzidos no micro canal, onde estão colocados os elétrodos que funcionam como áreas ativas para as reações eletroquímicas. [17]

A zona de interdifusão entre os dois fluidos fica restrita à zona central. Para evitar o cruzamento entre os dois fluidos (combustível e oxidante), o espaçamento do ânodo e cátodo deve ser otimizado por forma a evitar também as perdas óhmicas no canal.

O funcionamento deste tipo de células de combustível, analisando a figura 5.21 (a), é baseado na introdução de dois fluidos em entradas separadas, de forma a criarem o contacto entre eles numa interface liquido - liquido em regime co-laminar na zona de interdifusão, mas de forma que os líquidos continuem em paralelo. Podemos afirmar que a zona de interface, é a nossa zona de separação do combustível e do oxidante, ou seja é a nossa “membrana” de separação. Os canais devem conter os coletores de corrente e os elétrodos por forma atuarem como catalisadores. Estes materiais devem ser depositados na superfície das paredes dos canais, uma vez que será aí que se irão dar as reações eletroquímicas (figura 3.27).

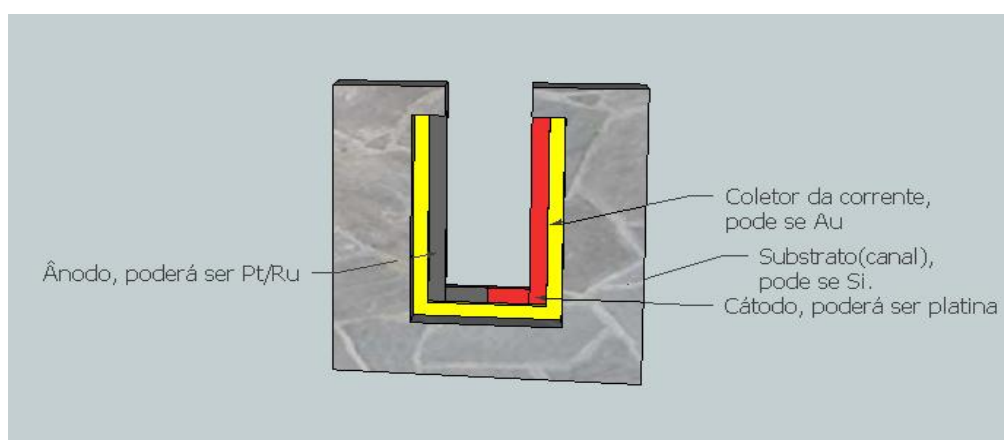
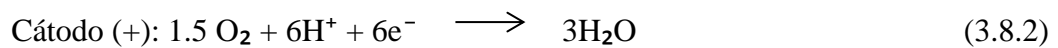
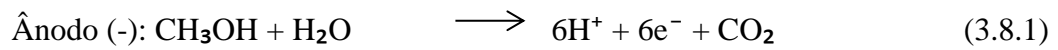


Figura 3.27 Construção do micro canal. Substrato, onde é feita a estrutura do canal. Coletor está entre o substrato e o elétrodo. Ânodo e cátodo ficam posicionados entre o fluido e o coletor.

Para obter o transporte da carga entre os dois elétrodos através do eletrólito de suporte, ambos os fluidos (combustível e oxidante) devem possuir boa condutividade iónica. Esse eletrólito deve conter hidróxido ou iões de hidrónio, pelo que podem ser usadas soluções diluídas de ácido sulfúrico ou hidróxido de potássio [39]. A finalidade da utilização do ácido sulfúrico é permitir o transporte da carga entre os dois elétrodos.

Na célula a fabricar, o lado do ânodo irá ser alimentado com metanol (CH_3OH) diluído em água, é considerado o combustível. No ânodo será depositado Pt-Ru de acordo com a figura 5.23. O cátodo vai ser alimentado com H_2SO_4 e O_2 , que é o elemento oxidante. No cátodo será depositado Pt.

Desta forma temos as seguintes reações:



No nosso caso o funcionamento será de acordo com a figura 3.28.

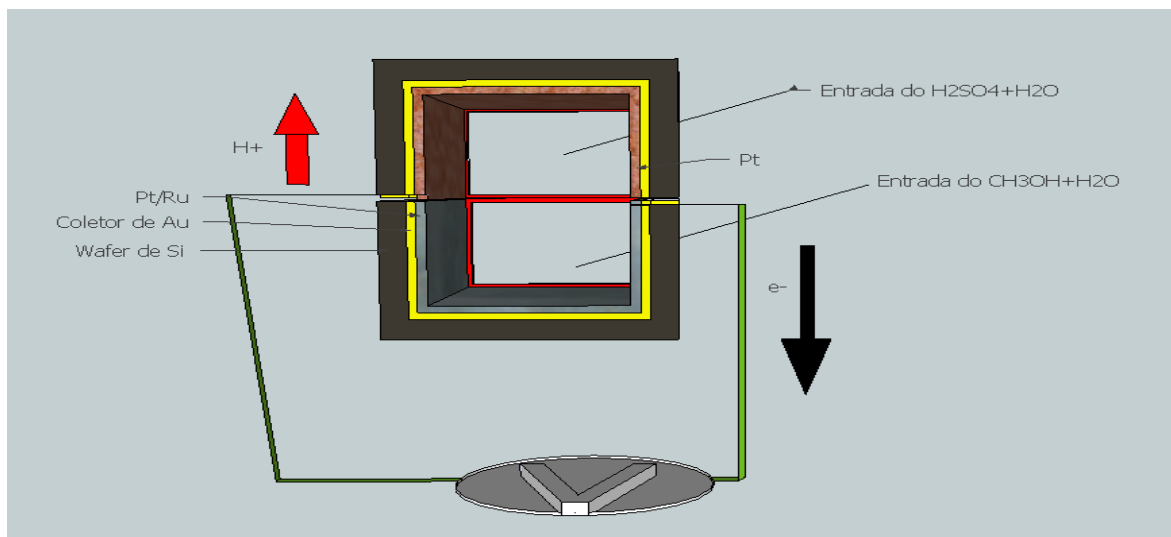


Figura 3.28 Exemplo de um canal para entrada do combustível e oxidante.

3.9. Bibliografia

- [1] M. Baldauf, W. Preidel, J. Power Sources 84 (1999) 161–166.
- [2] M. Broussely, G. Archdale, J. Power Sources 136 (2004) 386–394.
- [3] T. Shimizu, T. Momma, M. Mohamedi, T. Osaka, S. Sarangapani, J. Power
- [4] M. Broussely, G. Archdale, J. Power Sources 136 (2004) 386–394.
- [5] S.K. Kamarudin et al., Overview on the challenges and developments of micro-direct methanol fuel cells (DMFC), Journal of Power Sources 163 (2007) 743–754
- [6] Fuel Cell Systems Explained Second Edition, James Larminie, Oxford Brookes University, UK, Andrew Dicks University of Queensland, Australia (Former Principal Scientist, BG Technology, UK), pages 146 – 151
- [7] Cullen R. Buie , Jonathan D. Posner , Tibor Fabian, Suk-Won Cha ,Daejoong Kim, Fritz B. Prinz, John K. Eaton a, Juan G. Santiago, Water management in proton exchange membrane fuel cells using integrated electroosmotic pumping, Journal of Power Sources 161 (2006) 191–202
- [8] Tomasz Glawdel, Caglar Elbuken, Lucy E. J. Lee and Carolyn L. Ren, Microfluidic system with integrated electroosmotic pumps, concentration gradient generator and fish cell line (RTgill-W1)-towards water toxicity testing
- [9] T.Metz, et al.,Micro structured flow-field for passive water management in miniaturized PEM fuel cell, in Proceedings of IEEE MEMS 2007,2007,683-866.
- [10] Kenneth A. Burke, Glenn Research Center, Ian Jakupca, Analex Corporation, Anthony Colozza Analex Corporation, Development of Passive Fuel Cell Thermal Management Materials
- [11] Fikile R. Brushett , Ranga S. Jayashree²,Wei-Ping Zhou, Paul J.A. Kenis, Investigation of fuel and media flexible laminar flow-based fuel cells, Electrochimica Acta 54 (2009) 7099–7105
- [12] M.H. Sun , G. Velve Casquillas , S.S. Guo , J. Shi a, H. Ji, Q. Ouyang , Y. Chen, Characterization of microfluidic fuel cell based on multiple laminar flow, Microelectronic Engineering 84 (2007) 1182–1185

- [13] Jin Xuan , Michael K.H. Leung , Dennis Y.C. Leung , Meng Ni , Huizhi Wang, Hydrodynamic focusing in microfluidic membraneless fuel cells: Breaking the trade-off between fuel utilization and current density, international journal of Hydrogen energy 36 (0 11) 11075 – 11084
- [14] Eric R. Choban, Larry J. Markoski, Andrzej Wieckowski , Paul J.A. Kenis , Microfluidic fuel cell based on laminar flow, Journal of Power Sources 128 (2004) 54–60
- [15] S.K. Yoon, G.W. Fichtl, P.J.A. Kenis, Lab on a Chip 6 (2006) 1516–1524.
- [16] Erik Kjeanga, Ned Djilalia, David Sinton, Microfluidic fuel cells: A review, Journal of Power Sources 186 (2009) 353–369
- [17] R. Ferrigno, A.D. Stroock, T.D. Clark, M. Mayer, G.M. Whitesides, Journal of the American Chemical Society 124 (2002) 12930–12931
- [18] E.R. Choban, J.S. Spendelow, L. Gancs, A. Wieckowski, P.J.A. Kenis, Electrochimica Acta 50 (2005) 5390–5398.
- [19] E.R. Choban, P. Waszczuk, P.J.A. Kenis, Electrochemical and Solid State Letters 8 (2005) A348–A352.
- [20] S.M. Mitrovski, L.C.C. Elliott, R.G. Nuzzo, Langmuir 20 (2004) 6974–6976.
- [21] S.M. Mitrovski, R.G. Nuzzo, Lab on a Chip 6 (2006) 353–361
- [22] J.L. Cohen, D.J. Volpe, D.A. Westly, A. Pechenik, H.D. Abruna, Langmuir 21 (2005) 3544–3550.
- [23] J.L. Cohen, D.A. Westly, A. Pechenik, H.D. Abruna, Journal of Power Sources 139 (2005) 96–105.
- [24] R.S. Jayashree, L. Gancs, E.R. Choban, A. Primak, D. Natarajan, L.J. Markoski, P.J.A. Kenis, Journal of the American Chemical Society 127 (2005) 16758–16759
- [25] R.S. Jayashree, D. Egas, J.S. Spendelow, D. Natarajan, L.J. Markoski, P.J.A. Kenis, Electrochemical and Solid State Letters 9 (2006) A252–A256.
- [26] S. Hasegawa, K. Shimotani, K. Kishi, H. Watanabe, Electrochemical and Solid State Letters 8 (2005) A119–A121.

- [27] A. Li, S.H. Chan, N.T. Nguyen, Journal of Micromechanics and Microengineering 17 (2007) 1107–1113
- [28] M.H. Sun, G.V. Casquillas, S.S. Guo, J. Shi, H. Ji, Q. Ouyang, Y. Chen, Microelectronic Engineering 84 (2007) 1182–1185.
- [29] E. Kjeang, A.G. Brolo, D.A. Harrington, N. Djilali, D. Sinton, Journal of the Electrochemical Society 154 (2007) B1220–B1226.
- [30] E. Kjeang, J.McKechnie, D. Sinton, N. Djilali, Journal of Power Sources 168 (2007)379–390.
- [31] E. Kjeang, B.T. Proctor, A.G. Brolo, D.A. Harrington, N. Djilali, D. Sinton, Electrochimica Acta 52 (2007) 4942–4946.
- [32] E. Kjeang, R. Michel, D.A. Harrington, N. Djilali, D. Sinton, Journal of the American Chemical Society 130 (2008) 4000–4006.
- [33] E. Kjeang, R. Michel, D. Sinton, N. Djilali, D.A. Harrington, Electrochimica Acta 54 (2008) 698–705.
- [34] K.S. Salloum, J.R. Hayes, C.A. Friesen, J.D. Posner, Journal of Power Sources 180 (2008) 243–252
- [35] C.M. Moore, S.D. Minteer, R.S. Martin, Lab on a Chip 5 (2005) 218–225.
- [36] M. Togo, A. Takamura, T. Asai, H. Kaji, M. Nishizawa, Electrochimica Acta 52 (2007) 4669–4674.
- [37] M. Togo, A. Takamura, T. Asai, H. Kaji, M. Nishizawa, Journal of Power Sources 178 (2008) 53–58.
- [38] http://matthieu.lagouge.free.fr/microtechnology/dry_etch.html
- [39] Seyed Ali Mousavi Shaegh, Nam-Trung Nguyen, Siew Hwa Chan, A review on membraneless laminar flow-based fuel cells, international journal of Hydrogen energy xxx (2 0 1 1) 1-2 0
- [40] V. Lehmann, The physics of macroporous silicon formation, Thin Solid Films 255 (1995) 1-4

[41] Dzhafarov, T.D & Can, B., The diffusion distribution of Hydrogen and Oxygen in Porous Silicon Films, *Journal of Materials science Letters*, Vol.19, (2000), pp.287-289, ISSN0261-8028.

[42] S.J.Lee, A.Chang-Chien, S.W. Cha, R. O'Hayre, Y.I.Park, Y.Saito, F.B.Prinz, Design and fabrication of a micro fuel cell array with "flip-flop" interconnection, *Journal of Power Sources* 112(2002)410-418

[43] Greg Mozsgai, Junghoon Yeom, Bruce Flachsbar, Mark Shannon, A Silicon Microfabricated Direct Formic Acid Fuel Cell, The 12th International Conference on Solid State Sens. Actuators and Microsystems, Boston, June 8-12, 2003

[44] Giuseppe D'Arrigo and Corrado Spinella, G.Arena, S.Lorenti, Fabrication of miniaturized Si-based electrocatalytic membranes, *Electrocatalytic membranes*, Mater.Sci.Eng. C23(1-2)(2003)13-18.

[45] Scott Gold, Kuan-Lun Chua, Chang Lua, Mark A. Shannon, Richard I. Masel Acid loaded porous silicon as a proton Exchange membrane for micro-fuel cell, *Journal of Power Sources* 135(2004)198-203.

[46] G.Q.Lu, C.Y.Wang, T.J. Yen, X. Zhang, Development and characterization of silicon-based micro direct Methanol fuel cell, *Electrochimica Acta* 49, 821-828.

[47] Shinji Motokawa, Mohamed Mohamedi, Toshiyuki Momma, Shuichi Shoji, Tetsuya Osaka, MEMS-based design and fabrication of new concept micro direct Methanol fuel cell (μ -DMFC), *Electrochemistry communications* (2004) 562-565

[48] T.Pichonat, B.Gauthier-Manuel, D. Hauden, A new proton-conducting porous silicon membrane for small fuel cells, *Chemical Engineering Journal* 101 (2004) 107-111.

[49] Gyoko, N. & Naohiro I., Porous Silicon as a Proton Exchange Membrane for Micro fuel cells, *Electrochemistry*, Vol.73, No. 11, (2005), pp.939-943, ISSN 0013-4651.

[50] T. Pichonat, B. Gauthier-Manuel, Realization of porous silicon based miniature fuel cells, *Journal of Power Sources* 154 (2006) 198 - 201

[51] Tristan Piconat, Bernard Gauthier-Manuel, A new process for the manufacturing of reproducible mesoporous silicon membranes, *Journal of Membrane Science* 280 (2006) 494-500.

[52] Yingqi Jiang, Xiaohong Wang, Lingyan Zhong and Litian Liu, Design, fabrication and testing of a silicon-based air-breathing micro direct methanol fuel cell, *J. Micromech. Microeng.* 16 (2006) S233–S239.

[53] Saeed Moghaddam, Esakkachai Pengwang, Richard I. Masel, and Mark A. Shannon, Nanostructured Silicon – Based Proton Exchange membrane for micro fuel cell, *PowerMEMS 2009*, Washington DC, USA, December 1-4, 2009.

[54] P.O. López-Montesinos, N. Yossakdacs, A. Schmidta, F.R. Brushetta, W.E. Peltonc, P.J.A. Kenis, Design, fabrication, and characterization of a planar, silicon-based, monolithically integrated micro laminar flow fuel cell with a bridge-shaped microchannel cross-section, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 4638–4645.

[55] Yu-Hsiang Tang, Mao-Jung Huang, Ming-Hua Shiao, Chii-Rong, Fabrication of silicon nanopillar arrays and application on direct Methanol fuel cell, *Microelectronic Engineering* 8(2011)2580–2583.

[56] G. Gautier, S. Kouassi, S. Desplombain, L. Ventura, Macroporous silicon Hydrogen diffusion layers for micro-fuel cells: From planar to 3D structures *Microelectronic Engineering* 90 (2012) 79–82.

CAPÍTULO 4

Performance da micro célula de combustível de metanol direto

Quando passamos das macros para as micro células de combustível, devemos ter em atenção o efeito de escala pois vai influenciar o funcionamento e as técnicas de fabrico.

Conforme mencionado no ponto 2.2.4.1, nas células de combustível de fluxo laminar sem membrana, o combustível e o oxidante “conseguem” manter-se separados sem a necessidade de uma barreira física. As questões relacionadas com hidratação da membrana e inundação do cátodo são eliminadas, o “*crossover*” combustível e oxidante é quase inexistente e o fato de não existir membrana, simplifica a tecnologia de fabrico em MEMS. Nas células de combustíveis de fluxo laminar, o combustível e oxidante tem um comportamento laminar ao longo do micro canal com o mínimo de “mistura” entre eles. Na fase do projeto devemos ter em consideração os parâmetros e trabalhos realizados nestas áreas, daí a importância de uma revisão bibliográfica.

4.1. Efeito de escala nos micros canais

O funcionamento de uma micro FC é o mesmo que de uma macro FC [1]. Existem alguns aspetos físicos que são únicos na micro FC devido ao efeito de escala [2].

Estes aspetos podem ser explicados pela lei do dimensionamento ou de escala.

Para um fator de escala S , a razão da área de superfície com o volume é dado por:

$$\frac{\text{Área da superfície}}{\text{Volume}} \propto \frac{S^2}{S^3} = S^{-1} \quad (4.1)$$

No caso da miniaturização, $S < 1$ e $S^{-1} > 1$. Da equação 4.1, podemos concluir que o efeito da superfície é mais dominante na micro FC. Na micro FC, o efeito do transporte de massa e fluxo é diferente da macro FC, devido às dimensões dos micros canais.

O fluxo pode ser definido pelo número de Reynolds (Re) e número de Péclet (Pe).

Re dá-nos a razão entre as forças de inércia e a viscosidade.

$$Re = \frac{U D_h}{\nu} \propto S \quad (4.2)$$

U é a velocidade do fluxo, D_h é o diâmetro do canal e ν a viscosidade cinemática. Da equação 4.2 assumimos que U e ν são constantes. Para micro canais, o número de Re é tipicamente baixo ($Re < 500$), o que significa que o fluxo é laminar devido à dominância das forças de viscosidade relativamente às forças de inércia [3].

Pe quantifica a importância relativa da transferência da massa em comparação com a transferência da massa por difusão molecular [3].

$$Pe = \frac{U L}{D} \propto S \quad (4.3)$$

L é o comprimento e D o coeficiente de difusão. U e D são considerados constantes na equação 4.3. Quando $Pe \gg 1$ indica-nos que a convecção é responsável pela transferência de massa e se $Pe \ll 1$, significa que a transferência da massa é feita por difusão.

O número de Pe nos líquidos é muito menor do que a dos gases. No caso da micro DMFC o número de Pe é muito grande comparado com a micro PEMFC que funcionam com H_2 . Na micro DMFC que usa metanol (líquido), a transferência de massa é feita por convecção e que pode diminuir a difusão do metanol através da PEM.

Quando os números de Pe são baixos, que é o que acontece quando o combustível é o H_2 na micro PEMFC, então vai existir difusão na PEM e não vai permitir um bom escoamento dos vapores de água que se formam no cátodo.

Segundo os artigos publicados de diversos autores [4 a 6], a queda de pressão (D_p) nos micros canais aumenta à medida que a largura e profundidade diminuem. Para uma razão constante de fluxo, temos:

$$D_p \propto S^{-3} \quad (4.4)$$

Onde o $S < 1$ é para micro canais [7,8]. A razão apontada para aumento da queda de pressão é o aumento da fricção nos micros canais. Quedas de pressão muito elevadas significam que é necessário usar um componente externo, como uma bomba de fluidos para alimentar o combustível e retirar os subprodutos formados das reações químicas [9].

Um aumento da queda de pressão irá forçar os reagentes a irem diretamente para a camada de difusão permitindo uma melhor permeabilidade. Cha et al. [2], estudaram várias dimensões (largura, altura e espaçamento) de micro canais desde os $5\mu\text{m}$ aos $500\mu\text{m}$ e verificaram um aumento da eficiência da micro FC à medida que as dimensões dos canais vão reduzindo até aos $100\mu\text{m}$. Segundo o autor, este aumento de eficiência deve-se a:

- 1- Um aumento da velocidade do fluido com a redução das dimensões do canal
- 2- Redução de zonas mortas na área dos canais
- 3- Uma profunda penetração do fluxo convectivo na camada porosa de difusão devido à elevada resistência nos micro canais.

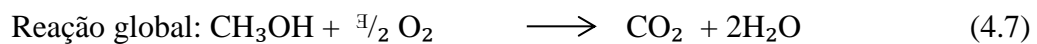
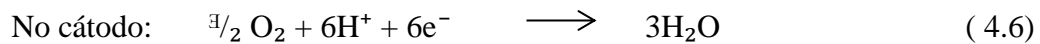
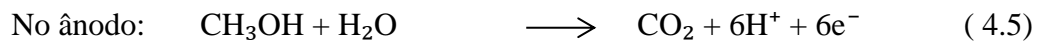
Segundo o autor, a eficiência melhora à medida que as dimensões dos micro canais são reduzidas dos $500\mu\text{m}$ para os $100\mu\text{m}$. Para dimensões inferiores a $100\mu\text{m}$ a eficiência vai reduzindo, no qual é atribuído à condensação da água no cátodo.

4.2. Termodinâmica da micro célula de combustível

Nas micro células de combustível de metanol direto para produzirem eletricidade necessitam de hidrogénio. As micro células com PEM recebem o hidrogénio diretamente, mas as micro células de combustível de metanol direto obtém o hidrogénio do metanol. Para conseguir o hidrogénio, é usado um catalisador como Pt/Ru no ânodo

para “quebrar” as ligações do metanol e obter desta reação os iões de hidrogénio, dióxido de carbono e eletrões. Os eletrões são extraídos para um circuito externo do ânodo para o cátodo e os protões de hidrogénio combinam com os eletrões reagindo com o oxigénio para formar água.

As reações neste tipo de micro célula são:



O produto final da reação é água, dióxido de carbono e energia. A energia é composta pela parte elétrica e calorífica (existe geração de calor).

4.2.1. Energia Livre de Gibbs

A quantidade máxima de energia térmica que pode ser extraída do hidrogénio é usada para medir a energia de entrada numa célula de combustível. Porém esta energia não é totalmente convertida em energia elétrica, pois parte dela é convertida em energia térmica. A energia que gera o trabalho útil é representada pela energia livre de Gibbs e é dada pela equação 4.8:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4.8)$$

Esta expressão traduz a quantidade máxima de trabalho que pode ser extraído de um sistema eletroquímico, desprezando as variações de pressão e volume.

Através da variação energia livre de Gibbs podemos saber que tipo de sistema eletroquímico está envolvido e a sua espontaneidade.

Três sistemas podem ocorrer:

$$\Delta E > 0 \longrightarrow \Delta G < 0 \quad \text{Processo espontâneo (Pilha)}$$

$$\Delta E < 0 \longrightarrow \Delta G > 0 \quad \text{Processo não espontâneo (Eletrólise)}$$

$$\Delta E = 0 \longrightarrow \Delta G = 0 \quad \text{Sistemas em equilíbrio}$$

No nosso caso, interessa-nos que a energia de Gibbs seja negativo, para que não seja necessário fornecer energia.

Considerando que a energia livre de Gibbs é a diferença entre energia de Gibbs dos produtos com a dos reagentes (considerando as quantidades por mole), temos então:

$$\Delta G = n\bar{g}_{\text{produtos}} - n\bar{g}_{\text{reagentes}} \quad (4.9)$$

De acordo com as nossas reações 4.3, temos:

$$\Delta G = (2x\bar{g}_{\text{H}_2\text{O}} + \bar{g}_{\text{CO}_2}) - (\bar{g}_{\text{CH}_3\text{OH}} + \frac{3}{2}\bar{g}_{\text{O}_2}) \quad (4.10)$$

Tendo em conta que numa célula de combustível de hidrogénio, por cada molécula de água produzida passa dois eletrões pelo circuito externo, então podemos dizer que por cada mole de hidrogénio usada, 2N eletrões passam pelo exterior do circuito, em que N é o número de Avogadro. Se $-e$ é a carga de um eletrão então para N temos:

$$-2Ne = -2F \text{ coulombs} \quad (4.11)$$

Em que F é a constante de Faraday ou a carga para uma mole de eletrões.

Se considerarmos que E é a tensão da célula de combustível, então o trabalho elétrico realizado para mover esta carga no circuito externo é dado por:

$$WE \text{ (Trabalho elétrico)} = \text{carga} \times \text{tensão} = -2FE \quad (4.12)$$

A tensão máxima elétrica ideal no circuito aberto é a tensão reversível. Assumindo que não existe perdas, o trabalho elétrico é igual à energia livre de Gibbs. Igualando as expressões temos:

$$E = \frac{-\Delta G}{2F} \quad (4.13)$$

Sendo que E, é a tensão máxima em circuito aberto da célula de combustível.

No nosso caso, para a célula de combustível de metanol, temos 6 eletrões por cada molécula de metanol. Para reação do metanol $\Delta G = -698,2 \text{ KJmol}^{-1}$. Substituindo estes valores na equação 4.9, vamos obter a tensão máxima em circuito aberto.

$$E = \frac{-(-6,98 \times 10^5)}{6 \times 96485} = 1,21 \text{ V}$$

A potência elétrica de uma célula de combustível é produto da tensão pela corrente produzida. Se tivermos n células, obtemos a potência total através do produto do número de células pela potência de cada célula de combustível.

$$P = nxExI \quad (4.14)$$

P é potência em Watts, n é número de células, E a tensão de cada célula e I a corrente produzida pela célula.

4.2.2. Equação de Nernst

Vimos na secção anterior que consideramos a energia Gibbs tendo em conta a variação da temperatura. No entanto é importante também considerar a variação da pressão e concentração dos reagentes.

Consideremos uma reação geral de reagentes e produtos com o respetivo número de moles:



As moles são representadas por a, b, c . A equação de Nernst é :

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (4.16)$$

em que temos:

E^0 : potencial nas condições padrão T : temperatura em K

R : Constante geral dos gases 8,31 J/K.mol

Q : Quociente reacional, representa as relações entre espécies químicas envolvidas

n : número de eletrões envolvidos F : Faraday = $9,65 \times 10^4$ J/V.mol

A equação de Nernst permite o cálculo da tensão reversível a uma dada temperatura e pressão parcial dos reagentes presentes.

4.3. Cinética

Quando a corrente é solicitada à célula de combustível a tensão desta baixa devido às perdas irreversíveis que afetam o desempenho da FC. Estas perdas são designadas de sobretensões ou polarizações da célula de combustível.

O somatório de todas as polarizações determina a tensão da célula, que será inferior à tensão reversível. Idealmente se não houvesse estas perdas, o valor da tensão reversível seria igual ao da tensão do circuito aberto.

4.3.1. Curvas de polarização

Na figura 4.1 estão representadas as curvas de polarização de uma célula. O objetivo destas curvas é caracterizar o desempenho da célula de combustível.

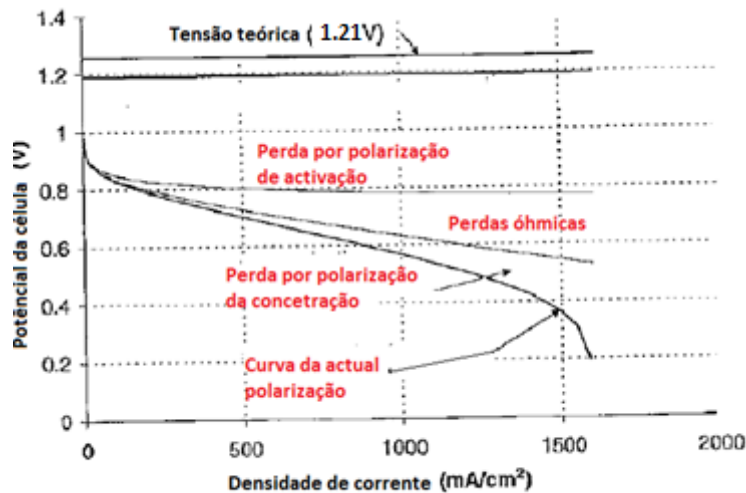


Figura 4. 1 Representação da curva de polarização da tensão da célula em função da corrente [11]

A primeira zona na curva representa a polarização de ativação, onde ocorre uma grande queda de tensão após haver solicitações de baixa densidade de corrente. A segunda zona, temos as perdas óhmicas. É um comportamento linear, onde as densidades das correntes são intermédias. A terceira zona representa uma queda acentuada que é devido à perda por polarização da concentração.

4.3.2. Perda de polarização da ativação

As perdas da polarização da ativação são o resultado da energia necessária para iniciar a reação. Isto é o resultado da catálise. Quanto melhor o catalisador menos energia de ativação é necessário. Atualmente a platina é o melhor catalisador. Um fator que limita a densidade da potência é a velocidade com que ocorre as reações. A reação no catalisador (redução de oxigénio) é cerca de 100 vezes mais lenta do que a reação no ânodo, pelo que é a reação no cátodo que limita a densidade da potência.

4.3.3. Perda de polarização óhmica

Estas perdas resultam da combinação da resistência dos vários componentes da célula de combustível, entre elas a resistência do material que compõe o eléctrodo, a resistência do eletrólito (da membrana se existir) e a resistência dos corpos.

4.3.4. Perda de polarização da concentração

São perdas devido ao transporte de massa. Estas perdas resultam da redução da concentração do hidrogénio e oxigénio nos eléctrodos, devido à formação da água no cátodo. O catalisador começa a ficar inundado e deixa de haver contacto com o oxigénio, daí a importância de haver um bom escoamento da água para fora da zona da catálise.

4.4. Eficiência

Por último, um dos parâmetros importantes da caracterização de uma célula de combustível é a sua eficiência. Devemos a avaliar a eficiência através de:

- Eficiência termodinâmica do sistema

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{E_{rev}}{E_h} \quad (4.17)$$

E_{rev} : Tensão teórica obtida

E_h : Tensão máxima obtida sem perdas

➤ Eficiência da tensão

$$\eta_v = \frac{E_c}{E_{rev}} \quad (4.18)$$

E_c : Tensão da célula

E_{rev} : Tensão teórica obtida

➤ Eficiência da corrente

A eficiência da corrente é denominada pela eficiência da conversão do combustível.

$$\eta_i = \frac{I}{n F v} \times \frac{\text{caudal de combustível consumido}}{\text{caudal de combustível fornecido}}$$

I : Corrente teórica produzida se a reação for consumada na sua totalidade

n : Número de elétrons trocados na reação eletroquímica

F : Constante de Faraday

V : Velocidade de consumo dos reagentes (mol.s^{-1})

➤ Eficiência eletroquímica ou total

A eficiência eletroquímica é o produto das eficiências anteriormente descritas.

$$\eta_{EE} = \eta_{th} \cdot \eta_v \cdot \eta_i$$

4.5. Resumo dos parâmetros para o projeto

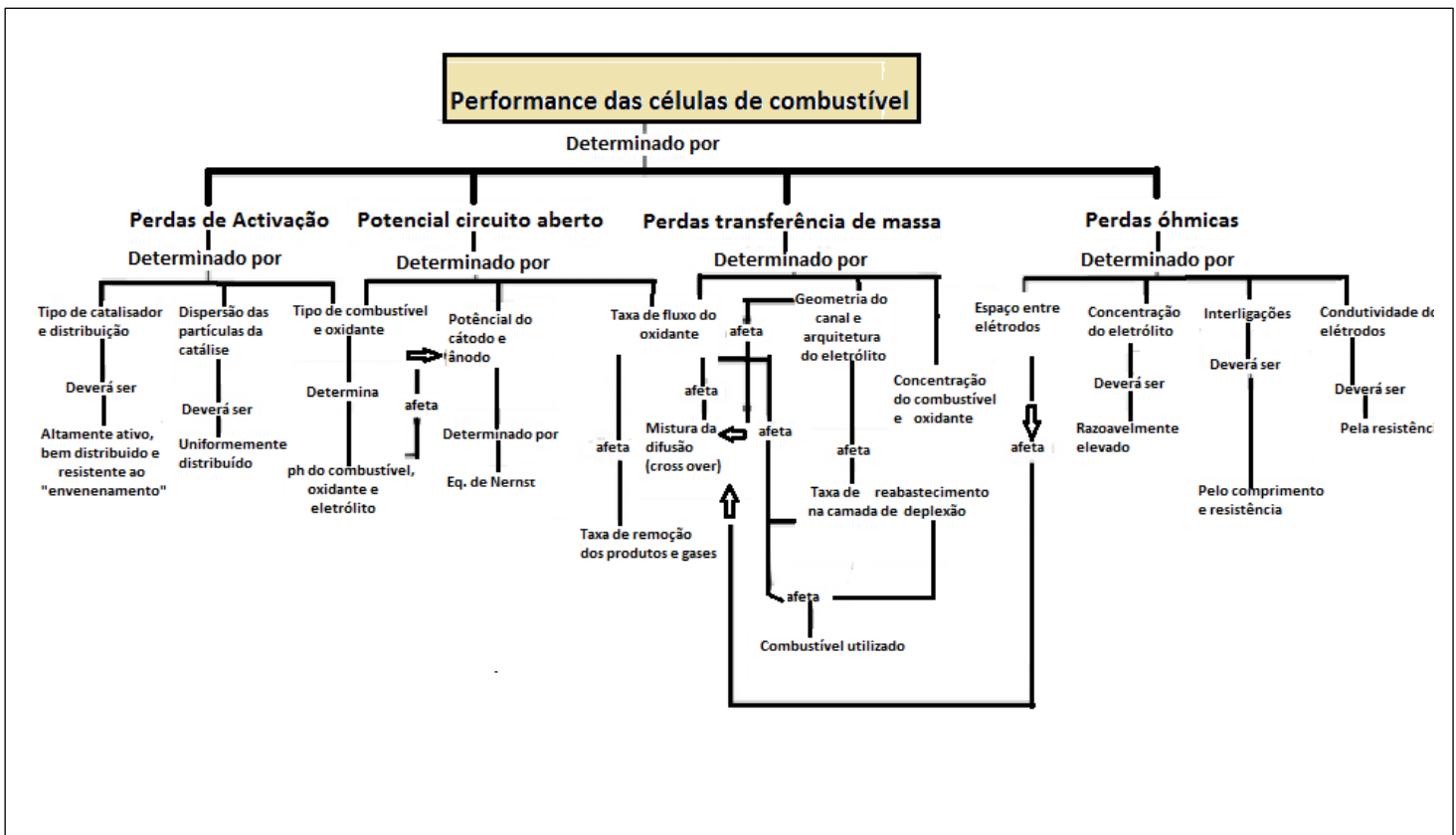


Figura 4.2 Resumo das perdas a ter em conta no projeto [12]

4.6 Bibliografia

- [1] Fuel Cell Systems Explained Second Edition, James Larminie, Oxford Brookes University, UK, Andrew Dicks University of Queensland, Australia (Former Principal Scientist, BG Technology, UK), pages 146 – 151
- [2] S.W. Cha et al., Geometric scale effect of flow channels on performance of fuel cells, Journal of the electrochemical society, vol.151, No.11,2004, A1856-A1864.
- [3] T.M. Squires and S.R Quake, Microfluidics : Fluid physics at the nanoliter scale, Ver.Mod.Phys, Vol.77, No.3,2005,977-1026
- [4] D.H. han and M.A Kedzierski, Micro effects for single phase pressure drop in microchannels, I.J. Trans. Phenomena, 10,2008,103-112
- [5] H.L.Wang Y.Wang, Flow in microchannels with rough walls: flow pattern and pressure drop. J.Micromech. Microeng., Vol.17,2007,586-596
- [6] M.Bahrami et al., Pressure drop of fully developed, laminar flow in microchannels of arbitrary cross-section, Transactions of the ASME, Vol.128,2006,1036-1044
- [7] J.D. Morse, Micro-fuel cell power sources, int.J.Energy Res., Vol.31, 2007,576-602
- [8] N.T.Nuguyen and S.H Chan, Micromachined polymer electrolyte membrane and direct Methanol fuel cells - a review, J.Micromech.Microeng., Vol.16,2006,R1-R12
- [9] K.B.Min et al., Fabrication of novel MEMS based polymer electrolyte fuel cell architectures with catalytic electrodes supported on porous SiO₂, J.Micromech. Microeng. Vol.16 /03/ 005
- [10] T.R.Ralph, M.P.Hogarth, Catalysis for Low Temperature Fuel Cell, Platinum Metals Rev.,2002,46,(3),117-135
- [11] Frano Brabir, Pem Fuel Cell, Theory and Practice, Elsevier Academic Press, ISBN-13 – 978- 0-12-017842-3
- [12] Seyed Ali Mousavi Shaegh, Nam-Trung Nguyen, Siew Hwa Chan, A review on membraneless laminar flow-based fuel cells, international journal of Hydrogen energy 36(2011)5675-5694.

CAPÍTULO 5

Projeto da micro célula de combustível

Nos capítulos anteriores foi descrito de forma geral o funcionamento das células de combustível de fluxo sem membrana assim como parâmetros que se devem ter em conta para a boa performance da micro célula de combustível.

Na μ FC a ser fabricada é descrito o funcionamento e os componentes usados.

5.1. Componentes da micro célula de combustível de metanol

A micro célula de combustível a ser fabricada, será constituída pelo corpo principal com os micros canais, cátodo, ânodo e catalisadores. Além deste *hardware* principal temos o combustível e oxidante. Na tabela 5.1 podemos analisar os componentes, funções e materiais.

Componente	Função	Material
Placas terminais e difusoras	Base estrutural da μ FC, Base do catalisador, distribuidor de combustível, oxidante e coletor de corrente elétrica	Wafer Silício 2" [100] com 1,0 mm de espessura
Catalisador	Baixa a energia de ativação da oxidação do combustível em protões e eletrões e redução do oxigénio	Platina/Ruténio no ânodo Platina no cátodo
Papel de carbono	Contacto elétrico entre o eletrodo e placa (no nosso fabrico)	Papel de carbono
Vedante	Isolamento das <i>wafers</i> por forma a evitar fugas.	Borracha, silicone

Tabela 5.1 Tabela com componentes, função e material

Analisemos cada um dos componentes em separado.

5.1.1. Placas terminais e difusoras

Na micro célula de combustível a ser fabricada, estas placas que contêm os canais têm como funções (figura 5.1):

- Distribuição do combustível e oxidante
- Coletar a corrente elétrica
- Promover o escoamento dos produtos resultantes das reações químicas
- Gestão térmica da célula de combustível
- Ligação das células individuais em série, caso existam mais do que uma célula

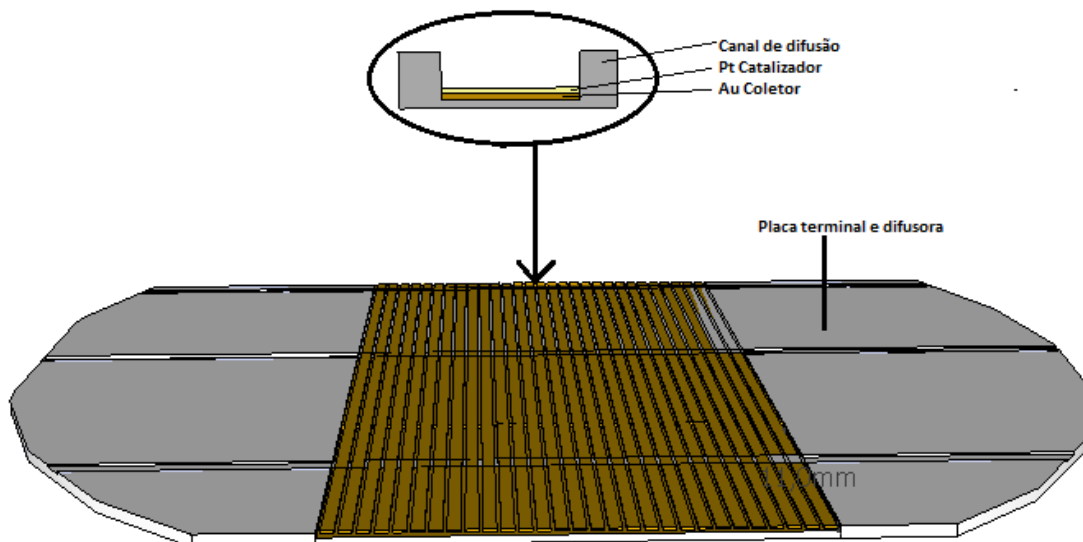


Figura 5.1 Representação de uma das placas terminais e difusoras

5.2.2. Catalisadores

Os catalisadores são utilizados para baixar a energia de ativação no ânodo e cátodo. Atualmente a platina é considerada o melhor elemento catalítico, tanto para o cátodo como para o ânodo. No caso do ânodo a existência de CO “envenena” a platina, reduzindo a sua capacidade de oxidação [10], devido ao CO cobrir a platina e ter afinidade com esta. Segundo alguns estudos a razão do H₂: CO deverá ser 2:1. Para reduzirmos este risco são utilizadas duas camadas, uma de platina seguida de rutênio,

uma vez que tem uma tolerância muito superior ao CO. A função da platina é reduzir o oxigénio. Para que haja uma maximização do desempenho da célula de combustível deverá haver uma boa área da superfície ativa do catalisador.

5.2.3. Papel de carbono

Geralmente o papel de carbono é usado como um difusor de gás. Podemos dizer que tem três funções básicas:

- Proporcionar o contacto elétrico entre os eléctrodos e as placas separadores
- Fazer uma melhor difusão gasosa dos reagentes (hidrogénio e oxigénio) para que alcance a platina dos eléctrodos
- Permitir apenas a passagem de vapor de água, mantendo a humidade necessária para o transporte iónico na membrana contida na MEA (se existir a membrana)

5.2.4. Vedantes

A função dos vedantes é garantir que não haja fuga de gases e dos fluidos. Estes podem ser em borrachas sintéticas ou naturais e elastómeros

5.2. Desenho da micro célula de combustível de metanol direto

Tendo em conta os vários trabalhos apresentados e as dificuldades encontradas no fabrico das μ FC, foi desenhado um sistema de canais paralelos, para que o fluido possa escoar sem necessidade de auxiliares de pressão. A geometria final obtida para a micro célula de combustível de acordo com o processo de fabrico, pode ser analisada na figura 5.2.

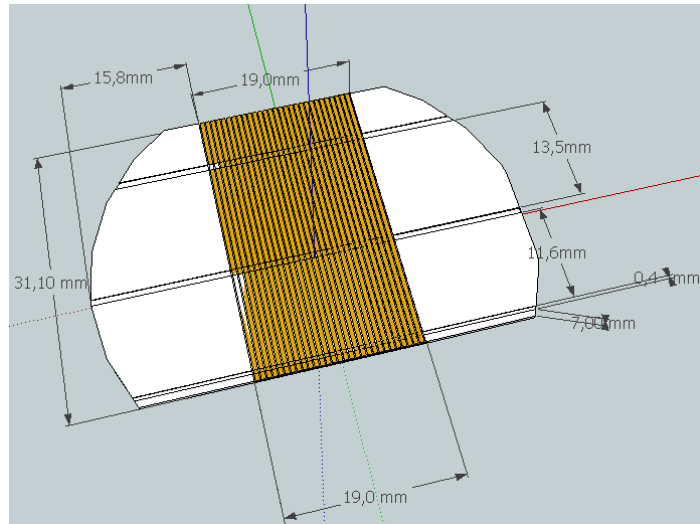


Figura 5.2 Configuração dos pratos da célula de combustível, em *wafers* silício de 2''

A construção foi efetuada numa *wafer* de silício de 2'' com orientação 100 e uma espessura de 1mm.

Na figura 5.3, podemos verificar as dimensões dos canais para a passagem dos fluidos.

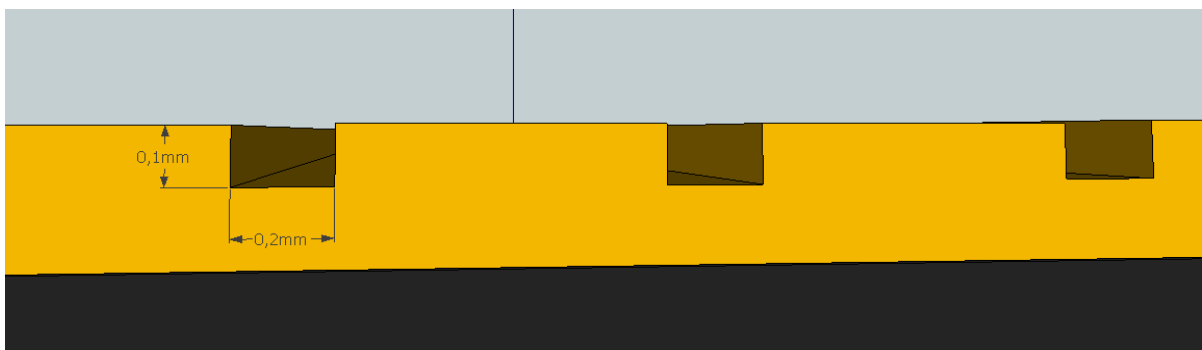


Figura 5.3 Dimensões dos canais, altura de 100 μ m e largura de 200 μ m.

Para o fabrico da μ FC, serão usados dois “pratos”, um para o ânodo (figura 5.4) e outro para o cátodo (figura 5.5).

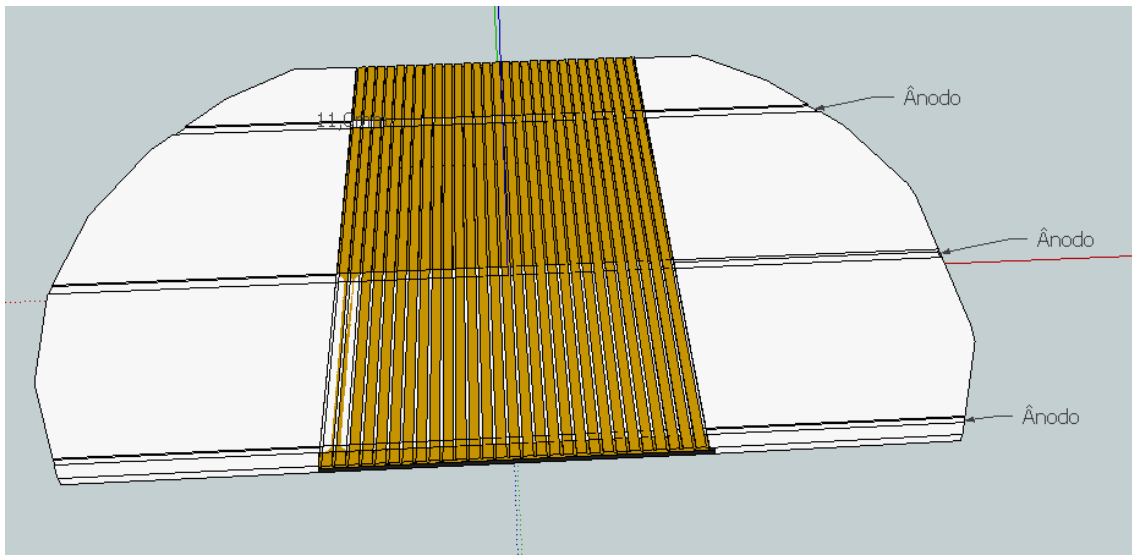


Figura 5.4 Num dos pratos são efetuados 3 canais para o ânodo, com uma profundidade de 10 μm e uma largura de 400 μm , para podermos efetuar medições em diferentes percursos da passagem do fluido.

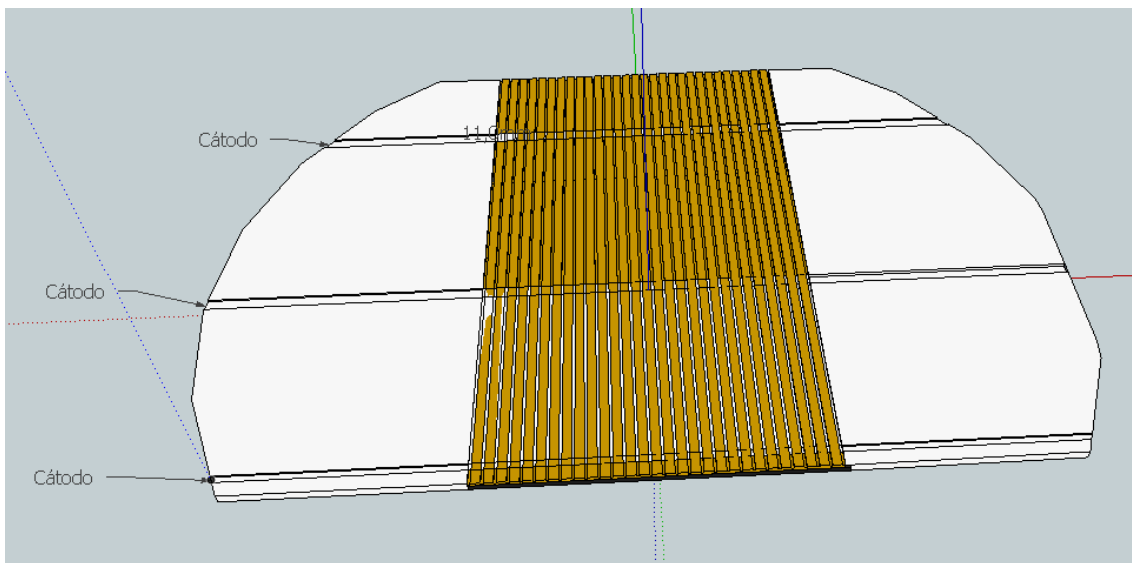


Figura 5.5 No outro prato são efetuados 3 canais para o cátodo, com uma profundidade de 10 μm e uma largura de 400 μm , para podermos efetuar medições em diferentes percursos da passagem do fluido.

Na figura 5.6 temos a montagem das duas *wafers*, uma para o ânodo e outra para o cátodo.

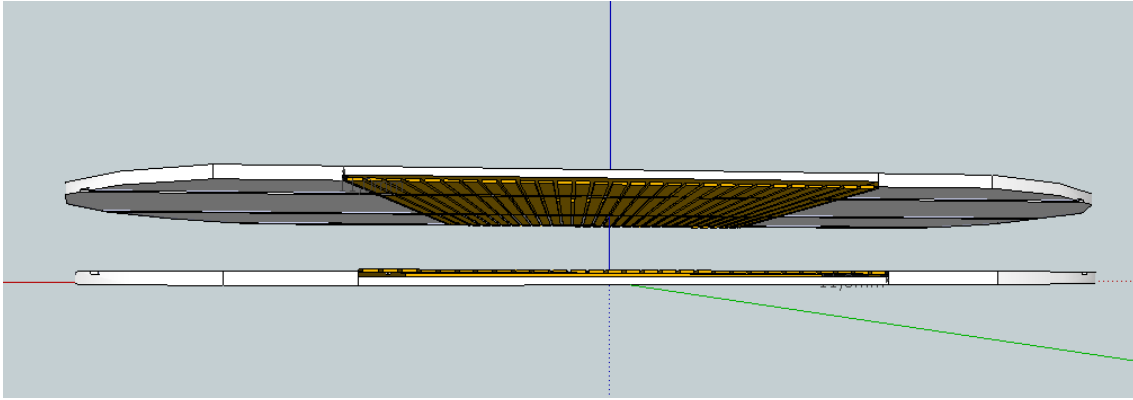


Figura 5.6 Montagem das duas Wafers

Na figura 5.7 temos a montagem completa, com alimentação do combustível e oxidante na parte superior.

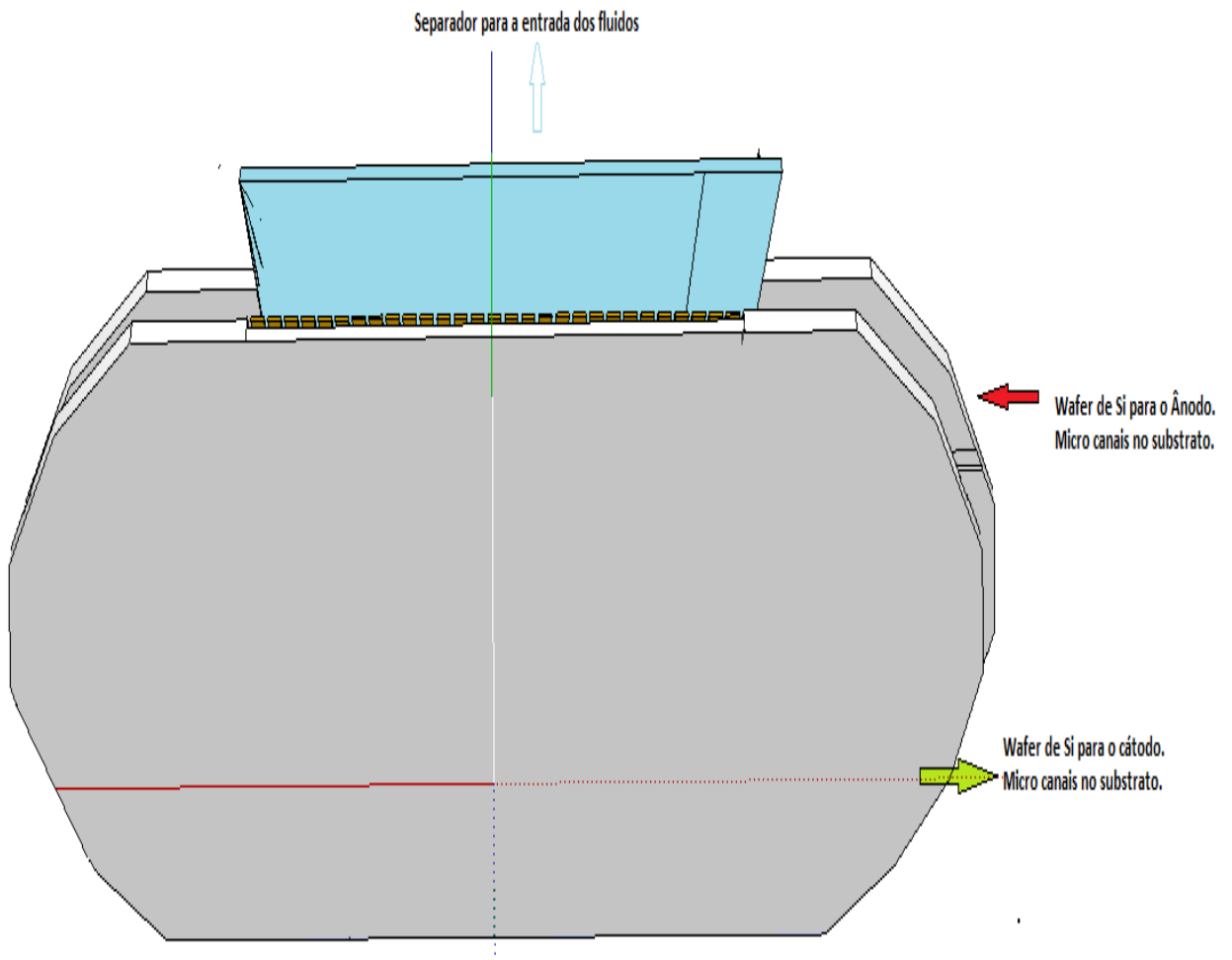


Figura 5. 7 Montagem completa

CAPÍTULO 6

Fabrico, montagem e resultados experimentais da micro célula de combustível

6.1. Fabrico dos canais por *dicing*

No fabrico da micro célula de combustível, foi utilizado o *dicing* existente nos laboratórios de eletrónica industrial da Universidade do Minho.

Este processo consiste na utilização de um disco para efetuar cortes ou desbastes de material.

6.1.1. FUNCIONAMENTO

O funcionamento consiste na utilização de um disco que trabalha a uma rotação elevada, figura 6.1

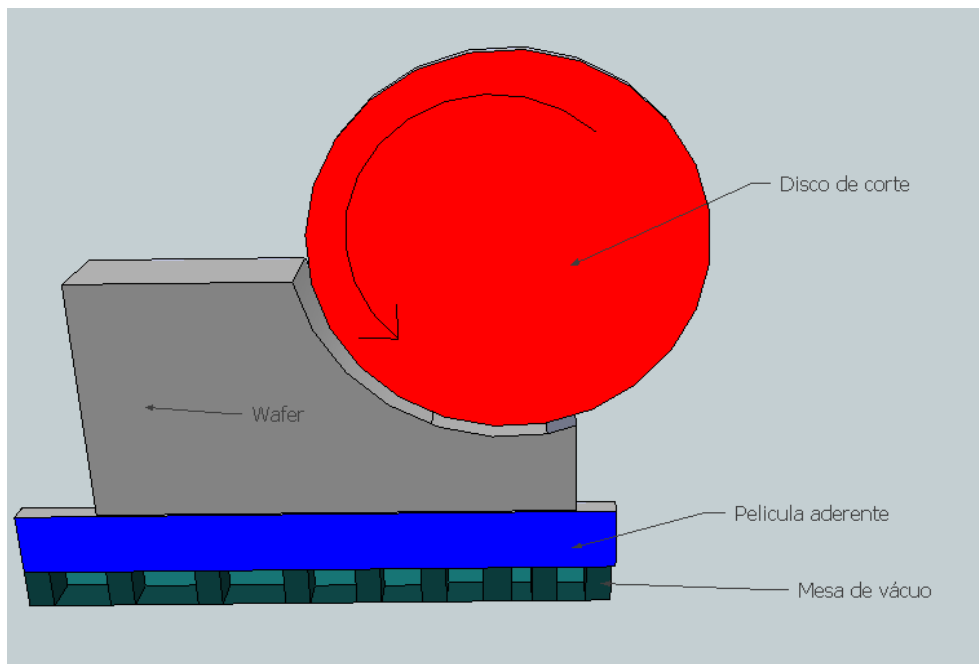


Figura 6.1 Funcionamento do sistema de corte

Como o substrato deve ficar devidamente fixo antes de se efetuar os cortes, utiliza-se uma película adesiva colocada na *wafer* para que a mesa da máquina possa fazer vácuo e imobilizar a *wafer*.

Após o posicionamento da *wafer* para o corte, procede-se à introdução dos parâmetros de corte que se pretende. Existem limitações em termos de geometria de corte. O *dicing* permite fazer cortes em linha reta, mas não curvas.

Relativamente ao processo de corte, vários parâmetros necessitam de ser melhorados e otimizados, tais como:

- Rendimento
- Qualidade do Corte
- Custo

Quanto à qualidade do corte, vários problemas surgem quando usamos o *dicing*.

Na parte superior do corte e inferior surge pequenas rebarbas, figura 6.2

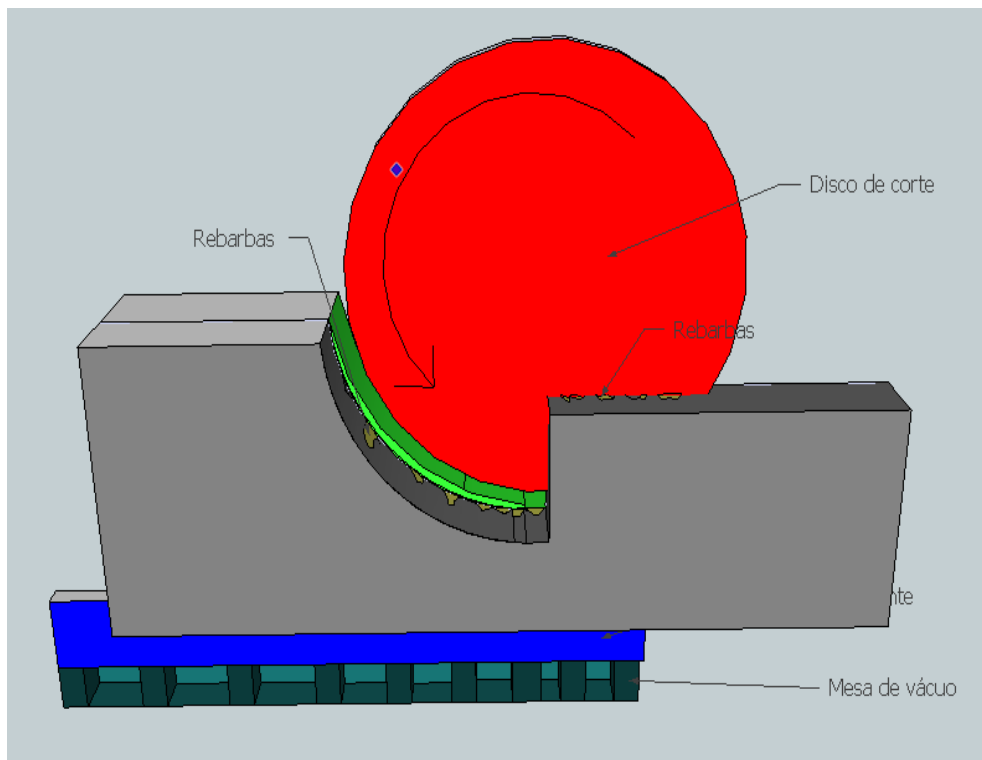


Figura 6.2 Rebarbas que aparecem após o corte

6.1.1.2. Qualidade do corte

A fim de melhorarmos a qualidade do corte, devemos respeitar alguns parâmetros tais como:

- A seleção do disco de corte, de acordo com o material a ser cortado, espessura, profundidade e geometria pretendida
- A quantidade de desbaste que se pretende em uma única passagem ou várias passagens
- Velocidade de corte
- Experiência acumulada pelos diversos cortes efetuados, porque a otimização dos parâmetros de corte é sempre a questão principal para um bom corte
- As partículas do grão do disco
- Correta preparação do substrato para o corte, a fim de diminuir possíveis fissuras no substrato.
- Não sobrecarregar o disco de corte, a fim de evitar vibrações e possível destruição do disco e substrato
- Ter em atenção à profundidade de corte, a fim de evitar a flexão do disco de corte

6.1.1.3. Limitações

O corte por disco tem limitações relativamente às geometrias de corte, figura 6.3.

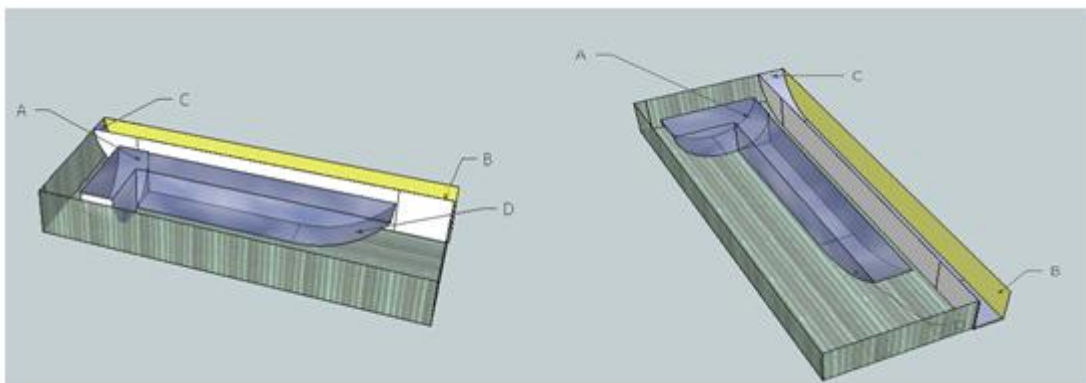


Figura 6.3 Corte do canal com a geometria da serra(A),Corte total ao longo do substrato(B),corte com geometria do disco, dentro dos limites do substrato(C e D)

Com este processo só é possível o corte em linha reta (não permite curvas) e no final dos canais, irá ficar no substrato a geometria do disco de acordo com profundidade do corte, figura 6.4.

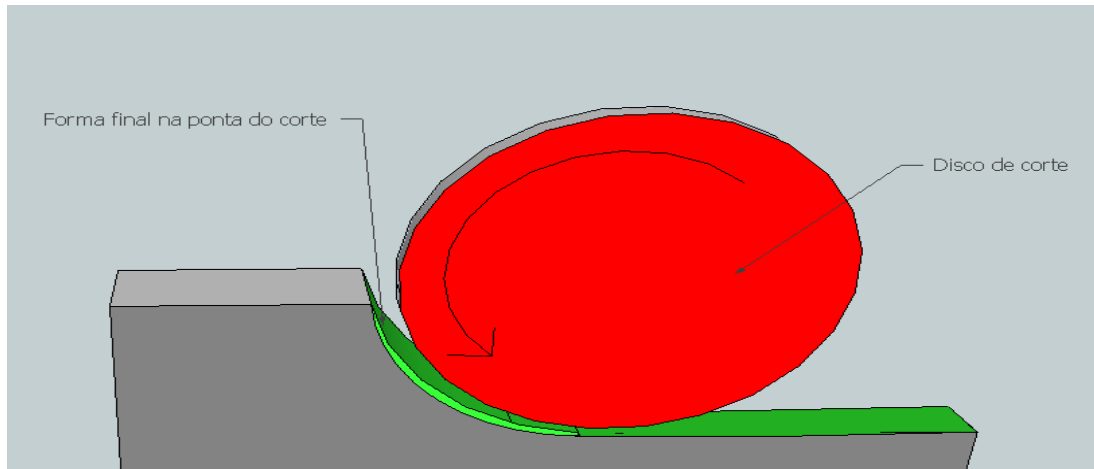


Figura 6.4 Forma final do corte

6.1.1.4. Vantagens

É um processo mecânico que permite ter velocidades elevadas de corte ou desbaste, permitindo fazer por exemplo canais de forma rápida.

Uma outra vantagem deste processo, é que permite uma repetibilidade do processo com precisão o que não acontece com a corrosão por KOH.

Em termos de custos do equipamento é muito superior ao *etching* por KOH, mas comparado com outros processos é mais económico.

Na figura 6.5, podemos ver o exemplo de um disco usado para corte e os possíveis cortes que poderão ser efetuados.

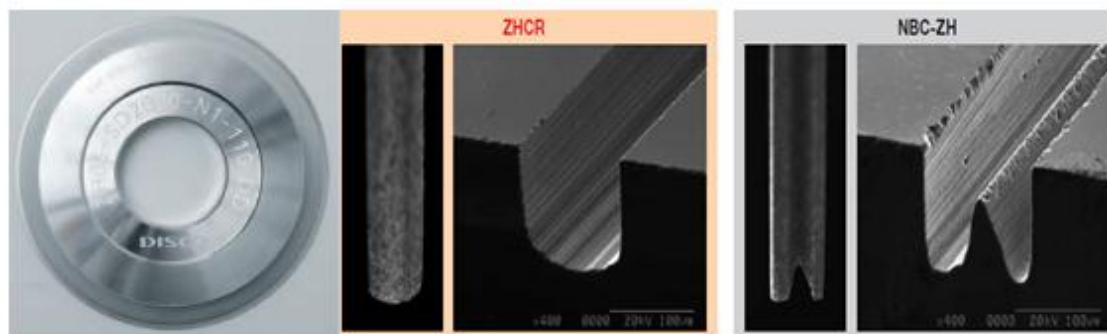


Figura 6.5 Do lado esquerdo é apresentado um disco de corte. Do lado direito o exemplo de dois cortes com dois tipos de discos diferentes (Imagens do catálogo da Disco Corporation)

Na figura 6.6, temos imagens de alguns cortes com diversas espessuras.

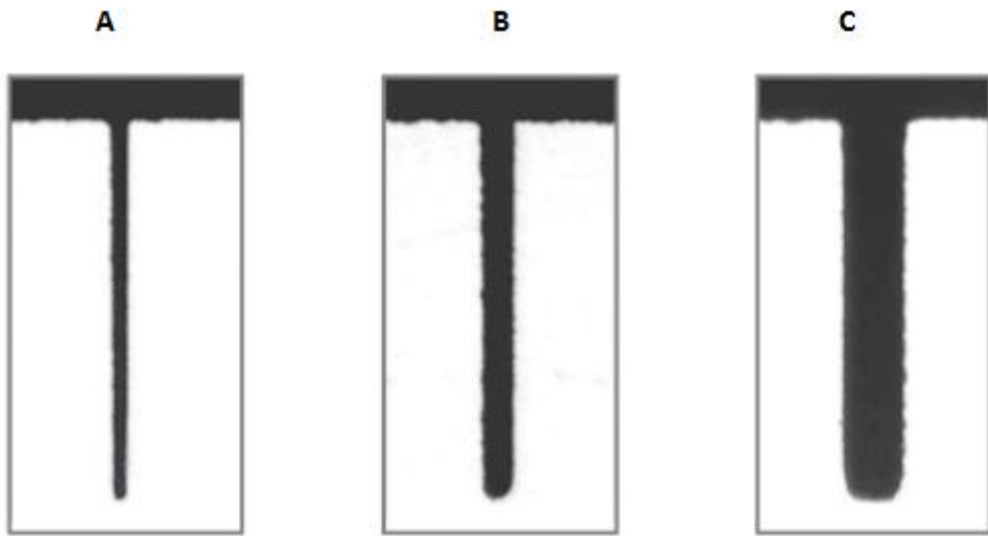


Figura 6.6 (A) 10 μ m de espessuras (B) 20 μ m de espessura, (C) 40 μ m de espessura (Imagens do catálogo da Disco Corporation)

6.1.2. Equipamento utilizado

Para efetuar o desbaste dos canais, foi usado o equipamento para *dicing* modelo DAD-2H/6T, da Disco Corporation, figura 6.7.



Figura 6.7 O equipamento utilizado para efetuar a abertura dos canais.

6.1.2.1. Procedimentos para o corte

Numa primeira fase a *Wafer* de 2” ,com 1,0 mm de espessura foi colocada numa película aderente para se poder fixar à mesa do corte através de vácuo (Figura 6.8)

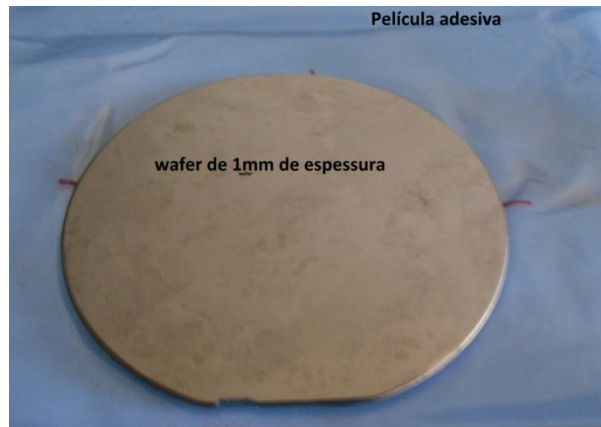


Figura 6.8 Colocação da película, que irá ficar em cima da mesa de vácuo do Dicing.

Para efetuar os cortes dos canais na *wafer*, foi introduzido os seguintes parâmetros na máquina:

STRK CH1	19	(Largura total dos canais)
CH2	45,8	(Comprimento total do corte dos canais)
SPEED	5 mm/s	(Velocidade do corte ou desbaste)
Y. IND	0,5	(Distância em mm, entre os cortes)
Z.IND	0.9	(Altura em mm, que não sofre desbaste)

A figura 6.9 apresenta o comprimento e largura total dos canais.

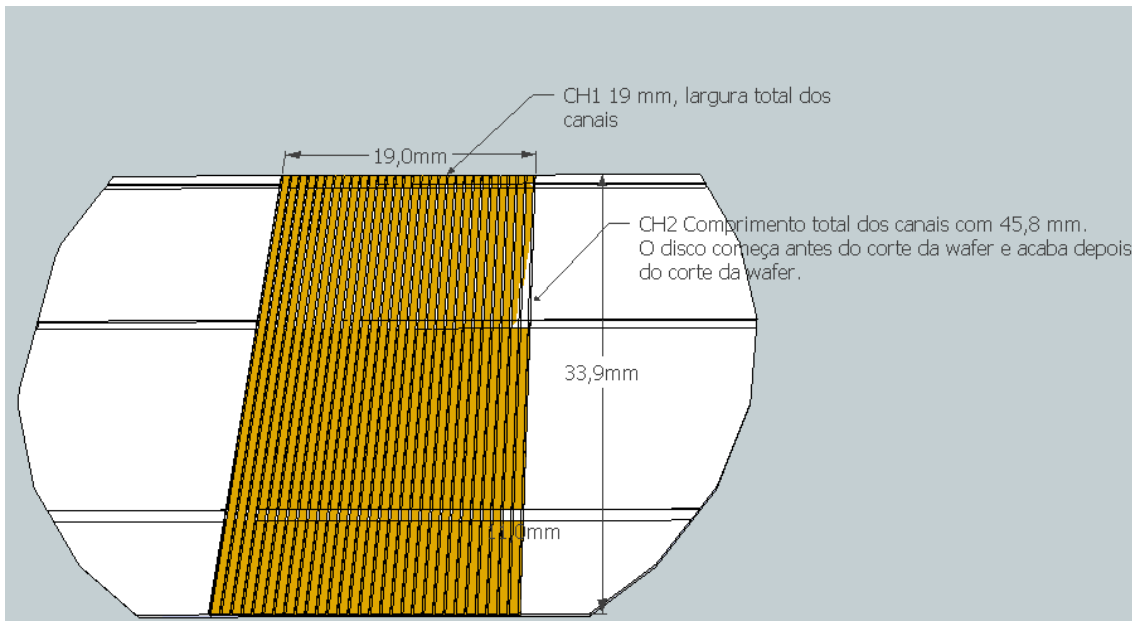


Figura 6.9 Imagem com os parâmetros de corte da largura total e comprimento.

Embora o comprimento dos cortes dos canais seja de 33,9 mm, a máquina é programada com um corte de 45,8 mm. É um valor de “segurança” para ter a certeza que o disco começa a trabalhar antes do início do corte da *wafer* e que acaba o corte depois do fim da *wafer*.

No caso da *wafer* de silício esta medida de segurança é importante para evitar a quebra da *wafer* quando o disco começa a cortar. O impacto do disco no início da *wafer* pode danificar os canais (Figura 6.10).

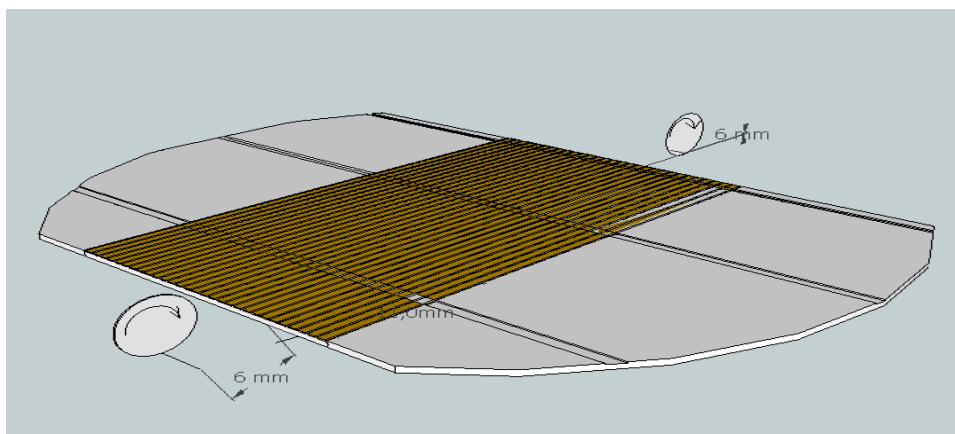


Figura 6.10 Início e fim do corte (Medidas fora da wafer)

Na figura 6.11 temos representado as cotas para Y.IND e Z. Ind

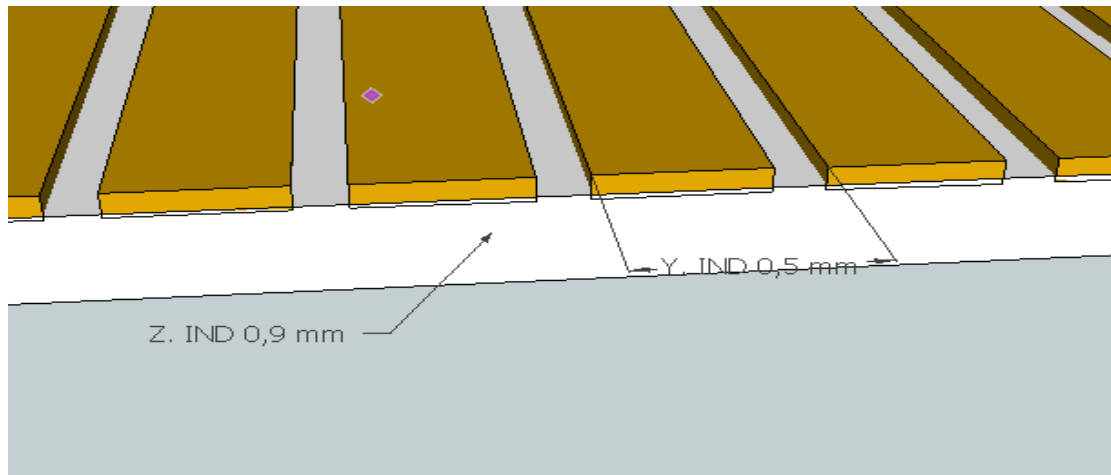


Figura 6.11 Corte da *wafer* na zona dos canais, com representação das cotas Z. IND e Y. IND

Para os cortes dos canais transversais que irão servir para retirar a tensão da célula de combustível, foi introduzido na máquina *dicing*, os seguintes parâmetros:

STRK 2''		(Largura total da wafer)
SPEED	3 mm/s	(Velocidade do corte ou desbaste)
Y. IND	# 0,2	(Largura dos canais , 0,2 mm)
	# 6,0	(Distância em mm, entre os canais)
Z.IND	0.99	(Altura em mm, que não sofre desbaste)

Na figura 6.12, podemos ver os parâmetros de corte.

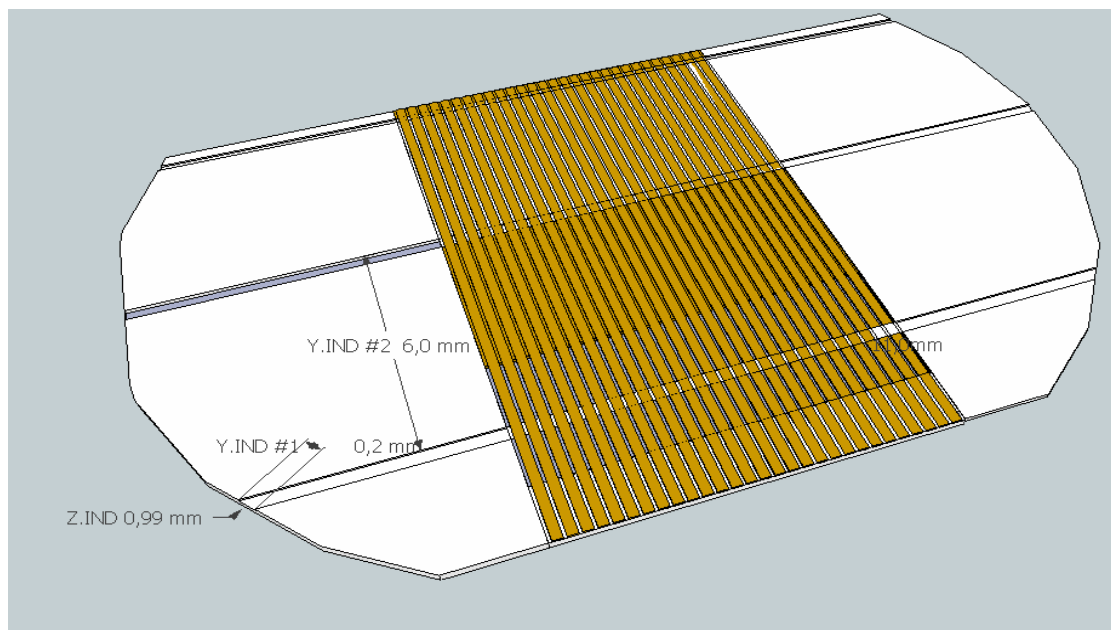


Figura 6.12 Parâmetros de corte para os canais transversais

Para o corte da *wafer* foi usado um disco de 200 μm de espessura.

Após os cortes dos canais, foi efetuado a limpeza da *wafer* e verificação dos cortes no microscópio Leica IC80 HD M80.

Na figura 6.13, podemos ver a imagem dos canais ampliada 1,6 x.

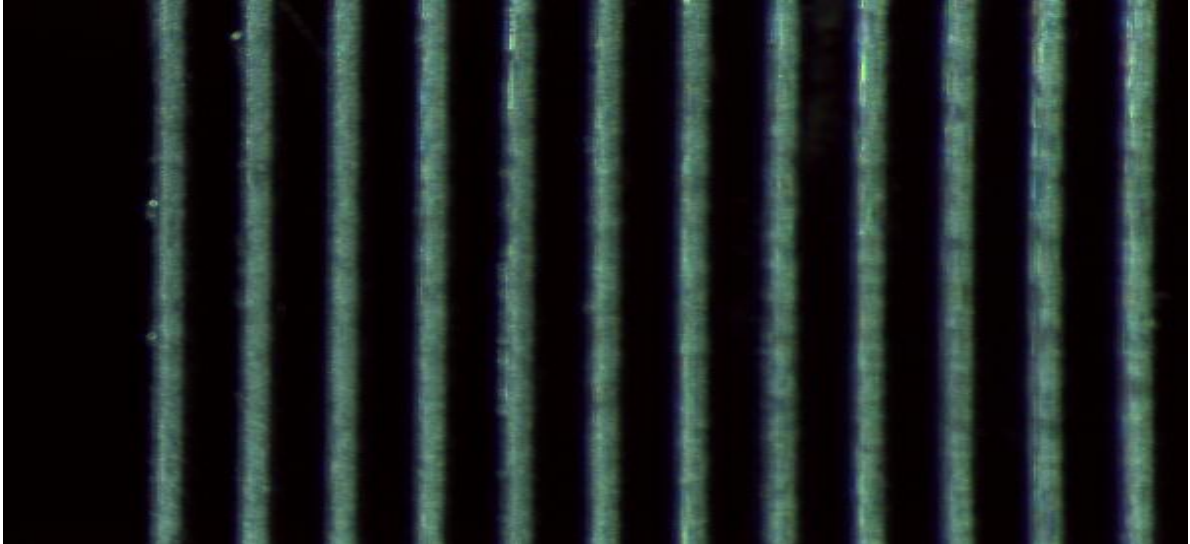


Figura 6.13 Imagem do microscópio ampliada 1,6x.

Na imagem podemos verificar que os canais ficaram direitos. Nota-se algumas rebarbas nos canais, no lado esquerdo da imagem.

Na figura 6.14 temos a imagem ampliada 6x, em que podemos verificar o corte dos canais na zona inferior da *wafer*.

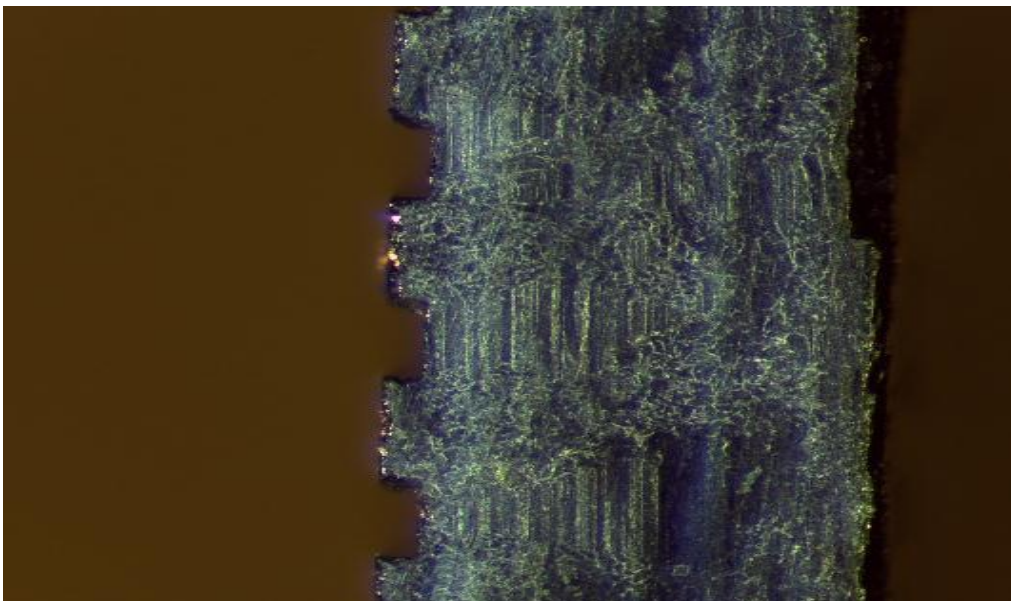


Figura 6.14 Ampliação 6x da zona final da wafer, com os cortes dos canais.

6.2. Deposição dos filmes

Para o funcionamento da célula de combustível, necessitamos de ter o coletor em ouro, o ânodo em platina/rutênio e o cátodo em platina. Para depositarmos estes materiais na *wafer*, utilizamos evaporação térmica para a deposição do ouro e o *E-Beam* para a deposição da platina e rutênio. Na figura 6.15, está representada a sequência da deposição dos filmes.



Figura 6.15 Deposição dos filmes para o coletor, ânodo e cátodo.

6.2.1. Deposição do ouro por evaporação térmica

O processo de evaporação térmica consiste em evaporar ou sublimar o material através do seu aquecimento. Para que o material seja depositado no substrato, é necessário que ocorra a sublimação, isto é, deve passar do estado sólido ao estado de vapor.

Quando o material passa ao estado de vapor e sofre a condensação no substrato, forma um filme fino do material no substrato.

Para se conseguir este efeito, o material é colocado num cadinho e aquecido através de uma corrente elevada. O material do cadinho difere em função do que se pretende evaporar. Normalmente os materiais do cadinho são em tungstênio, molibdênio, tântalo, podendo ser revestidos a alumina.

O material que se coloca no cadinho tem que ter uma temperatura de sublimação/evaporação inferior ao do cadinho. O filme que se obtêm é do material que se coloca no interior do cadinho. No nosso caso é o ouro.

O funcionamento da câmara de evaporação térmica pode ser analisado na figura 6.16

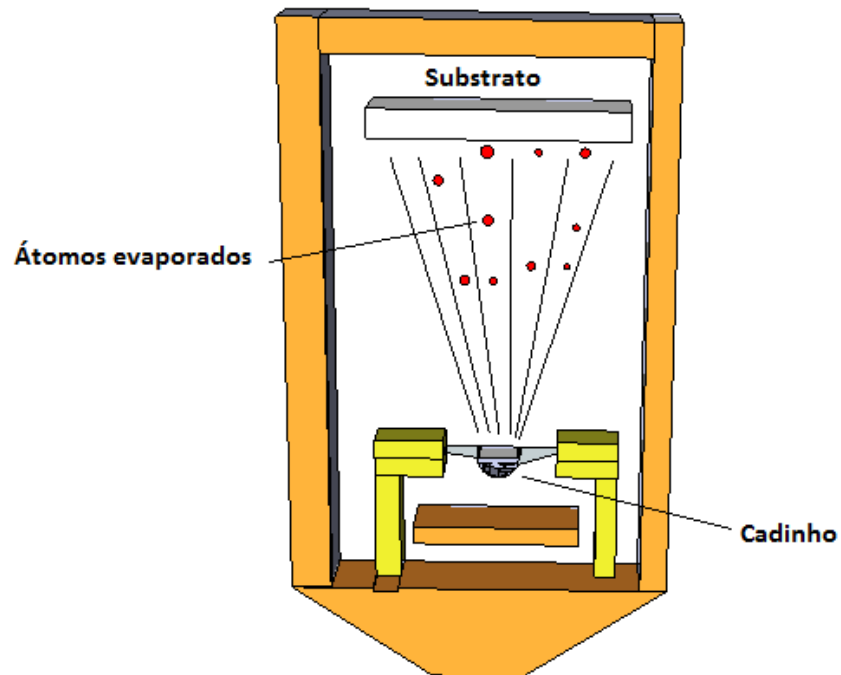


Figura 6.16 Funcionamento da câmara de evaporação térmica

Para se fazer a deposição do ouro, foi usada uma câmara de evaporação térmica (Figura 6.17).



Figura 6.17 Câmara de evaporação térmica usada para a deposição do ouro.

Foi usado 3,165 gr de ouro na evaporação térmica. Os parâmetros para a deposição foram os seguintes:

- Pressão inicial: 2×10^{-6} mbar
- I (Intensidade da corrente) inicial: 180 A V (Tensão) : 1,2 VAC
- Taxa de deposição: $6 \text{ \AA} / \text{s}$
- Cadinho de tungstênio da Kurt J. Lesker referência EVB8B3030W
- Pressão final: $1,2 \times 10^{-5}$ mbar
- I (Intensidade da corrente) final : 170 A V (Tensão) : 1,0 VAC
- Taxa de deposição: $3,3 \text{ \AA} / \text{s}$

Com estes parâmetros foi depositado um filme de ouro com 202 nm de espessura.

Na figura 6.18, podemos ver a deposição do ouro nas wafers.

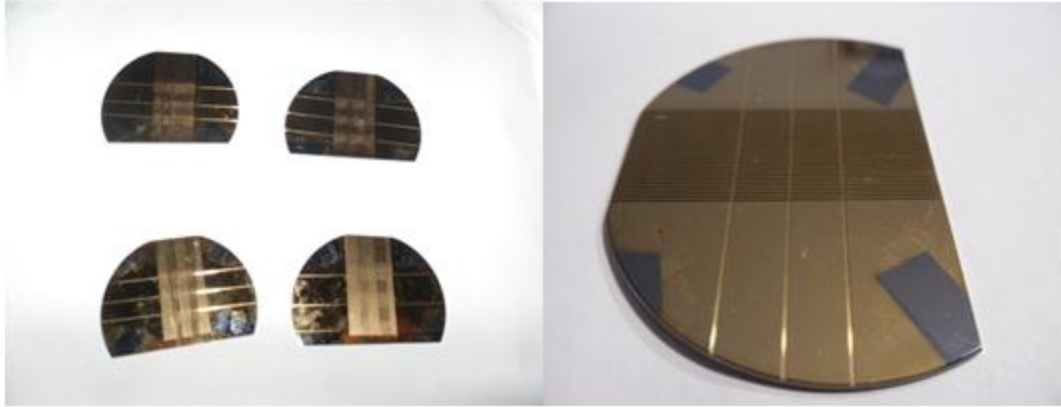


Figura 6.18 Do lado esquerdo temos a deposição do ouro nas quatro *wafers*. Do lado direito temos uma *wafer* ampliada.

Podemos analisar a deposição do ouro através de uma imagem de microscópio ampliada 6x (Figura 6.19)

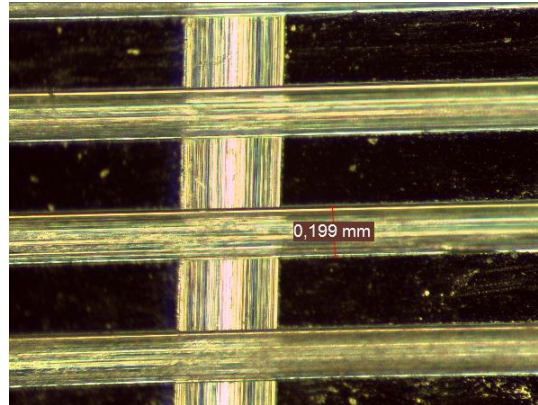


Figura 6.19 Imagem da *wafer* com deposição de ouro, obtida por microscópio com ampliação 6x .

Após a deposição foi efetuada uma medição da espessura do Au através do equipamento Dektak 150 Surface Profilometer. O resultado obtido é de 204 nm de espessura de ouro depositado na *Wafer*. Na figura 6.20 pode-se ver o equipamento utilizado e na figura 6.21 o gráfico da medição da espessura obtida.

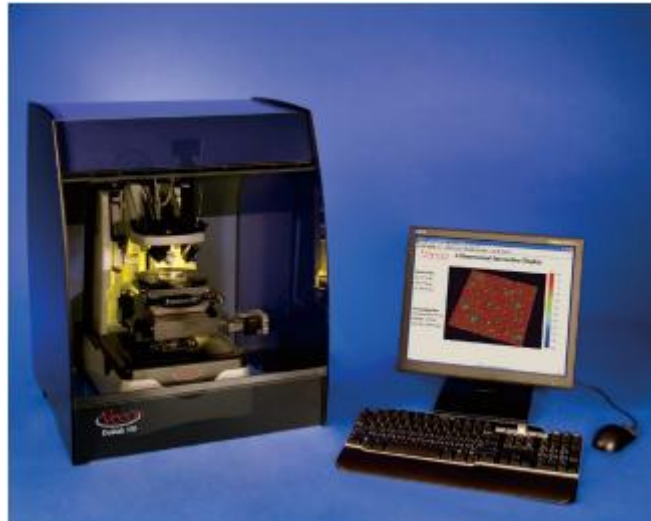


Figura 6.20 Dektak 150 surface profilometer

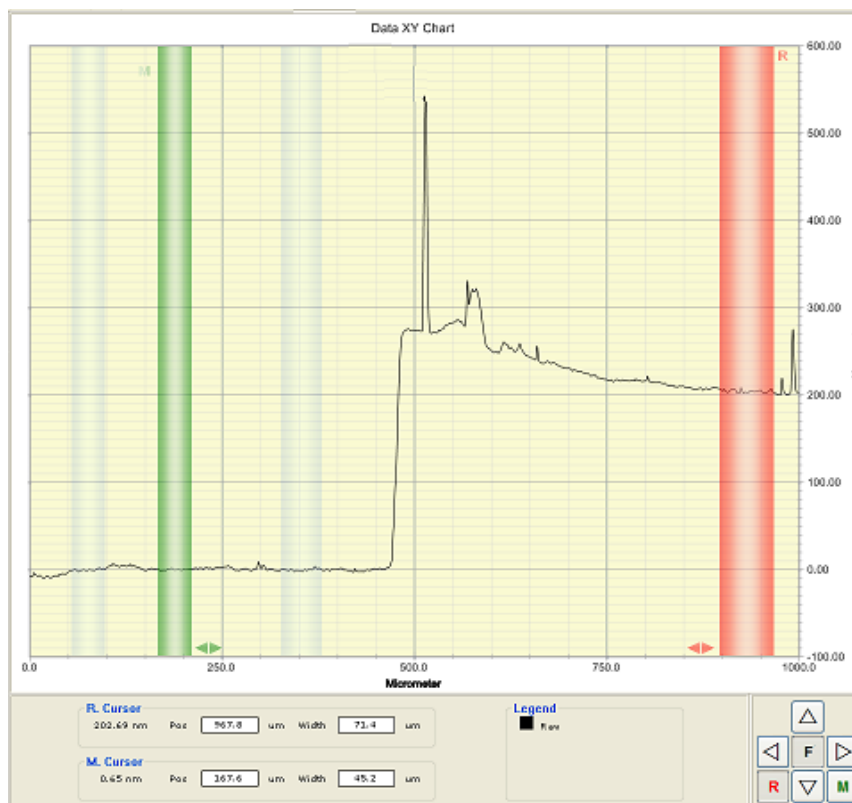


Figura 6.21 Medição da espessura do Au no Profilometer

6.2.2. Deposição da platina no ânodo e cátodo por evaporação E-beam.

O *e-beam*, assim como a evaporação térmica, é uma técnica para evaporar/sublimar o material a depositar através do seu aquecimento. Neste processo de evaporação, o

aquecimento do material é efetuado através de um feixe de elétrons de elevada energia que incide no material proporcionando o seu aquecimento (Figura 6.22).

O campo magnético irá direcionar o feixe de elétrons que incidirão numa pequena área do material a ser evaporado [1]. Este processo permite atingir temperaturas superiores ao da evaporação térmica.

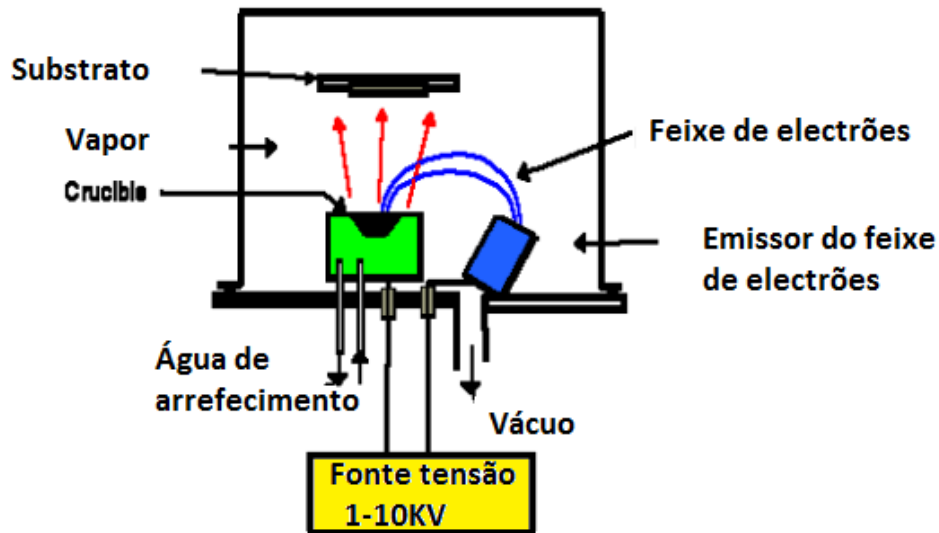


Figura 6.22 Funcionamento do E-Beam [2]

Para a deposição de platina e ruténio foi usada a câmara da figura 6.23

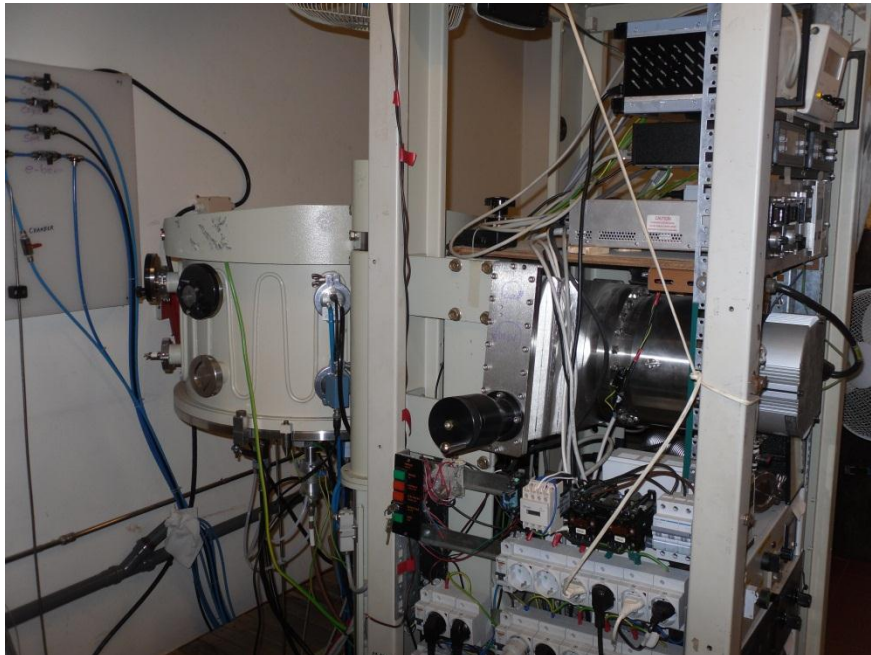


Figura 6.23 Câmara utilizada para deposição da Pt e Ru

Antes da deposição, as *wafers* foram colocadas numa base de fixação, conforme se pode ver na figura 6.24.



Figura 6.24 Colocação das wafers para deposição da platina

Os parâmetros utilizados para a deposição da platina (obtida na Kurt J. Lesker) no ânodo e cátodo foram:

- Pressão inicial = $6,3 \times 10^{-6}$ mbar
 - I (Intensidade) = 100 mA
 - Taxa de deposição = $4,5 \text{ \AA} / \text{s}$
 - Tempo de deposição: 9 minutos
- | |
|---|
| Temperatura final = 140°C |
| V (Tensão) = 10 KV |
| Th (Espessura do filme) = 201 nm |

Após a deposição da platina, foi verificado a existência de anomalias no filme da platina. Em toda a *wafer* existiam segmentos de filme “soltas”, figura 6.25.

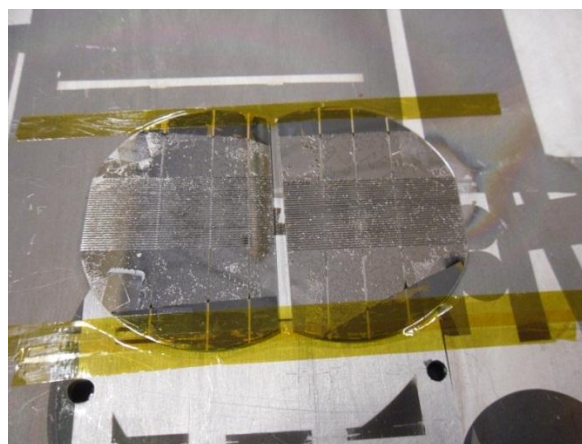


Figura 6.25 Deposição da platina

Após uma inspeção visual no microscópio (Figura 6.26), podemos verificar a existência de zonas soltas do filme de platina (Figura 6.27).

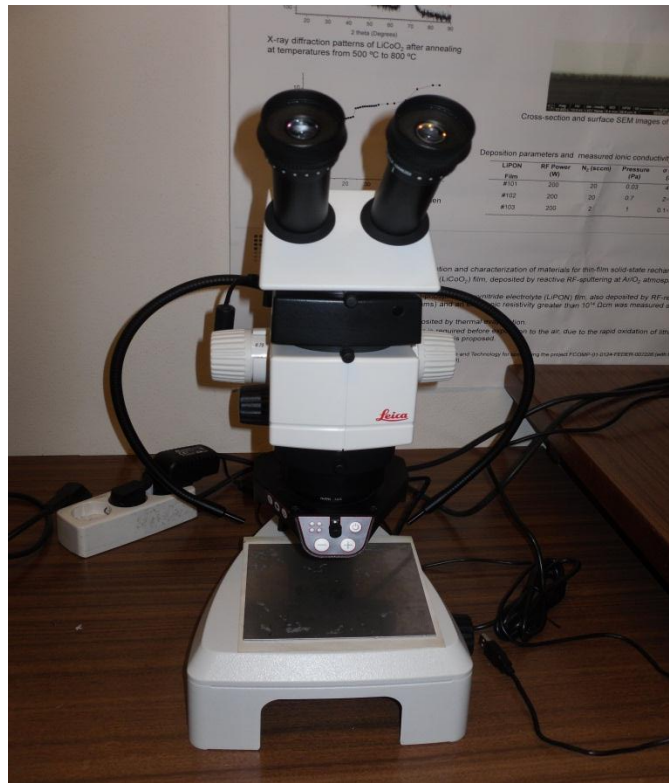


Figura 6.26 Microscópio Leica IC80 HD M80

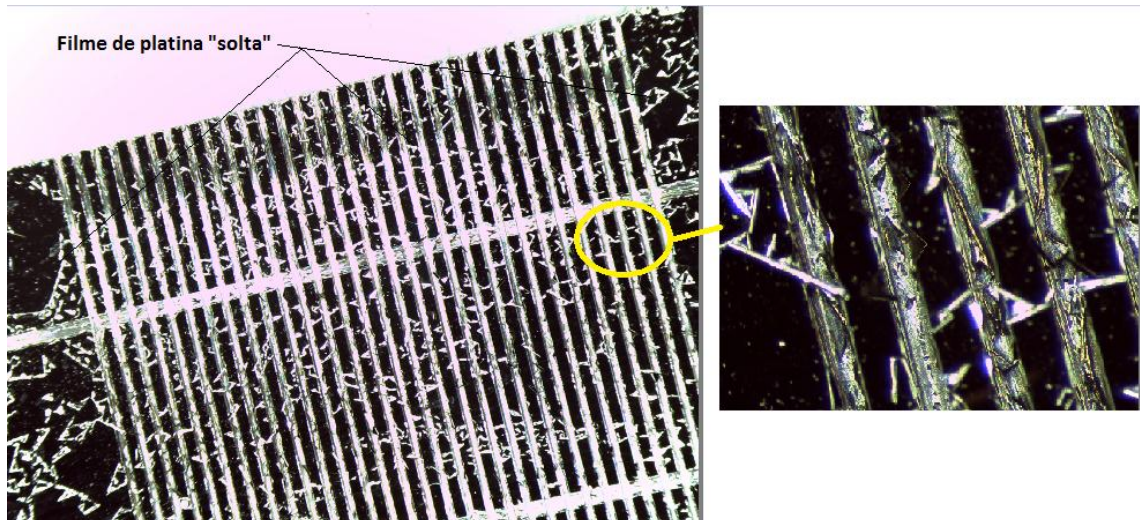


Figura 6.27 Imagem obtida por ampliação 1,6X no lado esquerdo. No lado direito ampliação 6x de uma secção dos canais de passagem de fluido.

Na figura 6.28, podemos analisar a imagem numa secção do canal transversal para obtenção das tensões da célula de combustível.

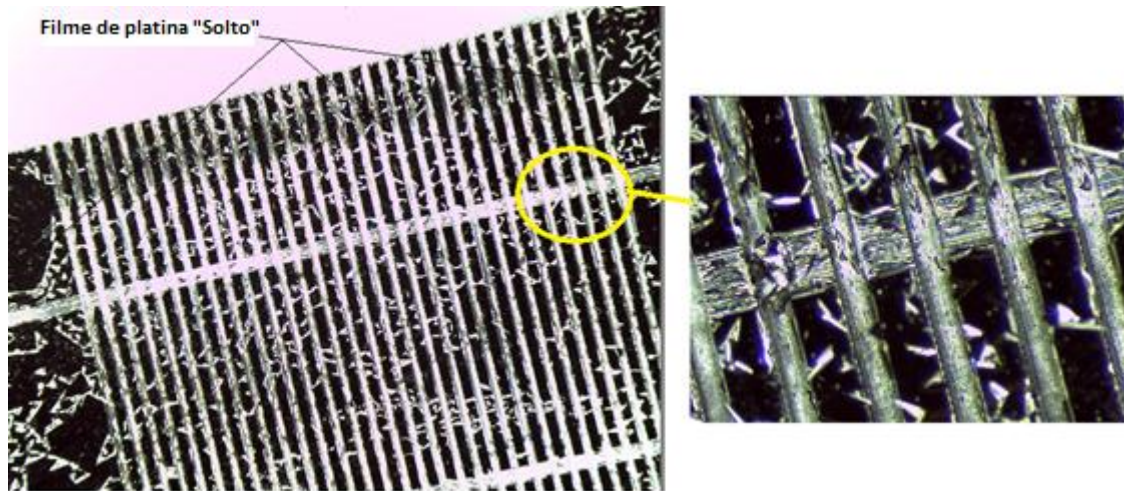


Figura 6.28 Imagem obtida por ampliação 1,6X no lado esquerdo. No lado direito ampliação 6x de uma secção do canal de medição das tensões da célula de combustível

Este problema da aderência do filme só foi verificado após a deposição da platina no filme de ouro. Verificou-se que a adesão do filme da platina ao silício é bastante vulnerável.

No caso do fabrico desta célula de combustível, tínhamos colocado uma camada de ouro que supostamente teria tido uma boa adesão ao silício. Após observação cuidada, notamos que o ouro estava em algumas zonas a perder adesão ao silício.

Após esta anomalia no fabrico, ao efetuar uma pesquisa mais aprofundada sobre a aderência de filmes em substratos de silício, SU8 e PDMS, constatou-se que para a deposição do ouro é necessário depositar primeiro um filme de adesão. Regra geral os filmes de adesão são Cr, NiCr, Ti e TiW [3].

As espessuras para este filme de adesão varia, segundo Eric R. Choban et al. [4] usaram um filme de adesão de crómio com uma espessura entre 25–50 Å. Após esta camada depositaram um filme de ouro com uma espessura entre 250–1500 Å que permitiu depositar a platina por eletrodeposição.

Jingrong Yu et al. [5], para fazer a deposição do ouro/cobre como coletor, depositou uma camada de adesão de titânio/tungsténio.

Yong-Ak Song et al. [6], no fabrico da célula de combustível usou titânio como filme de adesão.

Em futuros trabalhos de células de combustível, para promover a boa aderência do ouro, assim como da platina deverá ser sempre usado um filme de adesão.

6.2.3. Deposição do rutênio no ânodo por evaporação *E-beam*

Embora tenha havido uma fraca aderência da platina, efetuou-se a deposição do rutênio nas *wafers* que irão servir de ânodo (Figura 6.29).

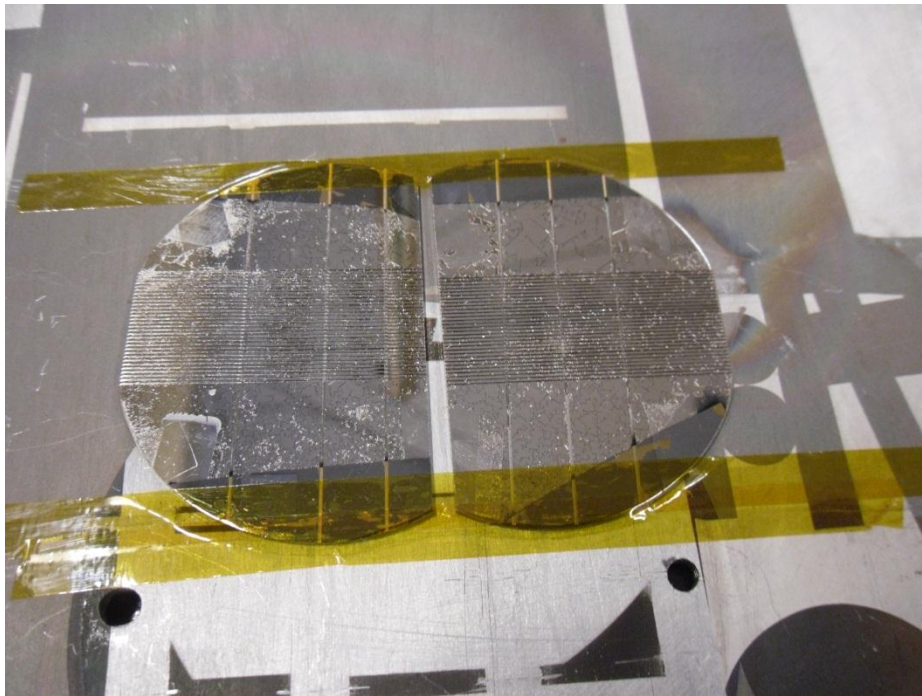


Figura 6.29 Colocação das *wafers* para deposição do rutênio

Os parâmetros para a deposição do rutênio (obtida na Kurt. J. Lesker) foram os seguintes:

- Pressão inicial = $2,3 \times 10^{-5}$ mbar
- I (Intensidade) = 150 mA
- Taxa de deposição = $4,0 \text{ \AA /s}$
- Tempo de deposição: 13 minutos
- Temperatura final = 180°C
- V (Tensão) = 10 KV
- Th (Espessura do filme) = 157,3 nm

Esperava-se que durante a deposição do rutênio (com temperaturas superiores), os filmes depositados na *wafers* fossem “arrancados”.

Após a deposição, verificou-se que os filmes não se soltaram e visualmente melhorou a adesão (Figura 6.30).

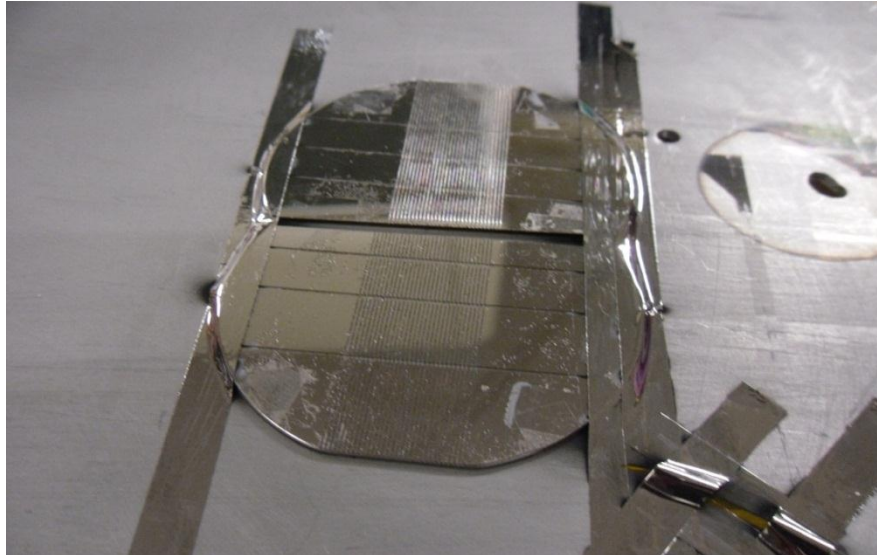


Figura 6.30 Wafers com filme de rutênio

Após o fabrico, do cátodo, ânodo, catalisadores e coletor, iremos passar à montagem.

6.2.4. Montagem da micro célula de combustível

Após o fabrico, efetuou-se a preparação das *wafers* para a montagem

(Figura 6.31).

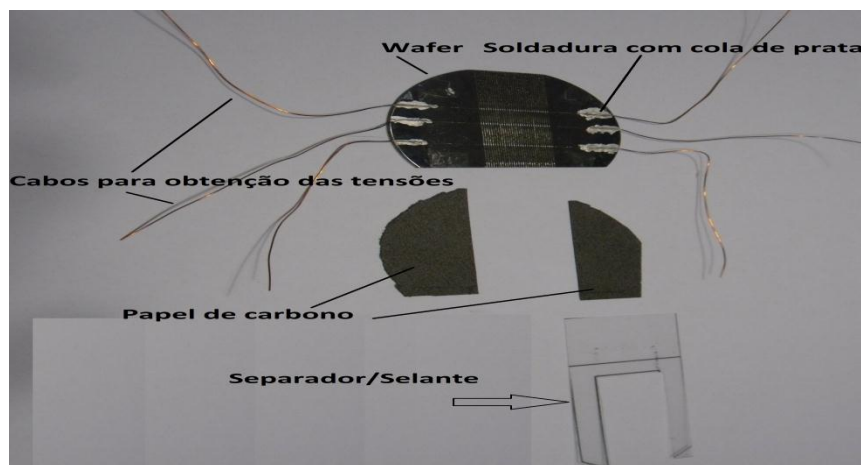


Figura 6.31 Componentes para a montagem da micro célula de combustível

Foram efetuados os seguintes procedimentos para preparação das *wafers*:

- Soldadura dos cabos de cobre para recolha das tensões. A soldadura foi realizada com Silver Conductive Paint da RS, referência RS 186-3596
- Corte do papel de carbono. O papel de carbono utilizado foi o *Toray Carbon Paper, PTFE Treated, Reference TGP-H-60, 19x19* da Alfa Aesar.

- Corte do separador. Foi utilizado um separador de filme transparente de 100 μm de espessura da Avery, referência 2503.

Este processo de preparação foi efetuado para o ânodo e cátodo (são iguais, mas com catalisadores diferentes). Após a preparação, procedeu-se à montagem dos componentes nas *wafers*.

Num primeira fase foi montado o papel de carbono utilizando cola Loctite IDH 586303 (Figura 6.32).

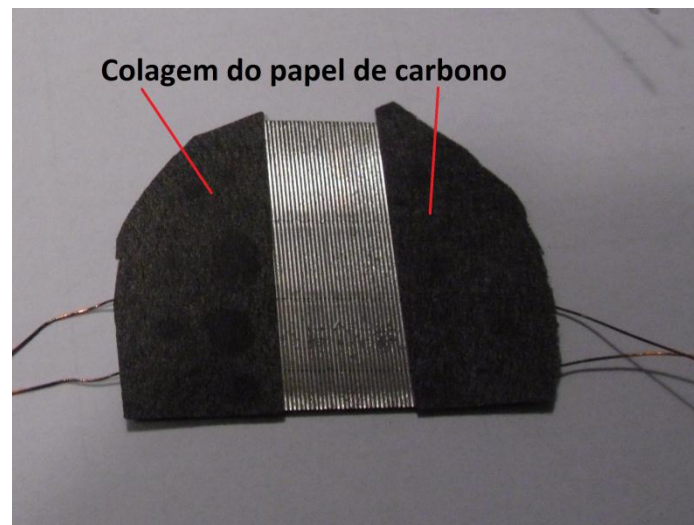


Figura 6.32 Montagem do papel de carbono

Após a montagem do papel de carbono foi colocado o separador. A montagem final foi efetuada num microscópio para que os canais ficassem alinhados. Esta tarefa revelou-se bastante complexa, uma vez que na junção das *Wafers* (ânodo e cátodo) notou-se um desalinhamento dos canais, eventualmente motivada por uma marcação defeituosa antes de se efetuar os cortes no *dicing* (Figura 6.33).

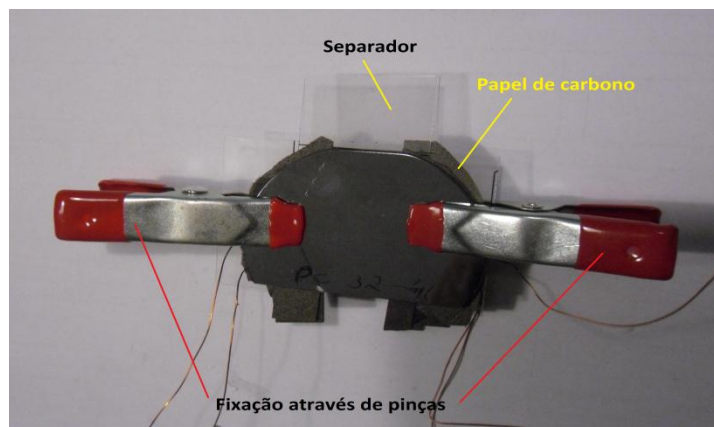


Figura 6.33 Montagem final de uma micro célula de combustível

Na figura 6.34, podemos ver a zona de escoamento dos produtos de reação. Devido a erros de montagem, o ânodo e cátodo ficaram com uma folga superior ao desejado.



Figura 6.34 Zona de escoamento dos produtos de reação

6.2.5. Fabrico do suporte para os ensaios

Para se poder efetuar os ensaios, foi fabricado um sistema de ensaio passivo (combustível e oxidante são alimentados sem necessidade componentes externos). O suporte fabricado, é constituído por dois depósitos na parte superior, um para o combustível e outro para o oxidante. Na zona intermédia, existe um suporte para a micro célula de combustível e um depósito de produtos de reação (Figura 6.35)

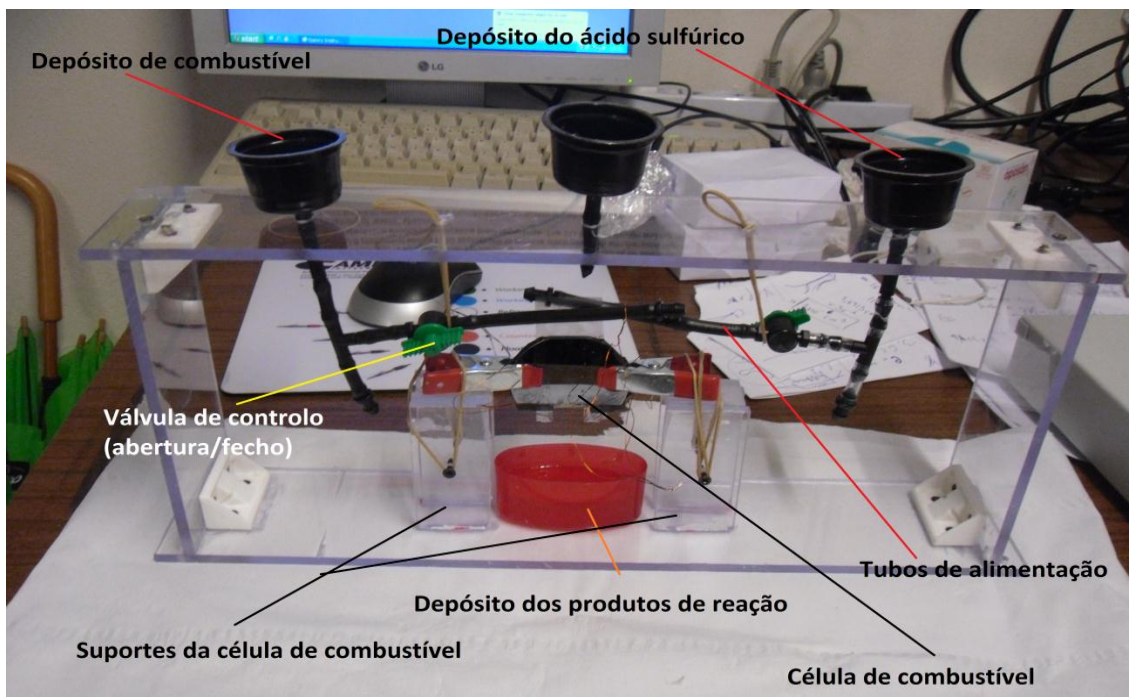


Figura 6.35 Suporte para os ensaios

Os tubos de alimentação têm um diâmetro interno de 4 mm. A estrutura foi fabricada em policarbonato de 6 mm.

6.3. Resultados experimentais

Após o fabrico e montagem dos componentes da micro célula de combustível de metanol direto, procedeu-se aos ensaios da micro célula de combustível.

6.3.1. Metanol, ácido sulfúrico e oxigénio

Como combustível foi usado um metanol vulgarmente comercializado (Figura 6.36).



Figura 6.36 Metanol utilizado

O ácido sulfúrico utilizado foi da Alfa Aesar, com concentração 3N, referência 35655 lote 61100866. Este ácido será o eletrólito da célula de combustível.

O oxigénio utilizado na reação foi o do ar atmosférico.

6.3.2. Procedimentos e ensaios

6.3.2.1. Metanol

Nos depósitos do suporte mencionado no capítulo anterior, num deles foi abastecido o metanol dissolvido em água destilada na proporção de 1 ml de metanol para 10 ml de água, de forma a diminuir a sua concentração. Segundo alguns autores o metanol deve ser diluído em água destilada [7-9].

6.3.2.2. Ácido sulfúrico

No outro depósito foi colocado ácido sulfúrico sem adicionar água destilada.

6.3.2.3. Oxigénio

O oxigénio utilizado é o existente no ar sem ser forçado. Este oxigénio é o existente no interior da célula de combustível, uma vez esta está aberta na entrada dos reagentes e na saída dos produtos de reação.

6.3.2.4. Medições e ensaios

Procedeu-se à abertura das válvulas de forma a que a micro célula fosse abastecida de metanol no ânodo e ácido sulfúrico no cátodo. Ligou-se os terminais do cátodo e ânodo ao aparelho Potentiostat/GalvanoStat/ZRA Reference 600 da Gamary Instruments (Figura 6.37), para medição de tensão em circuito aberto.

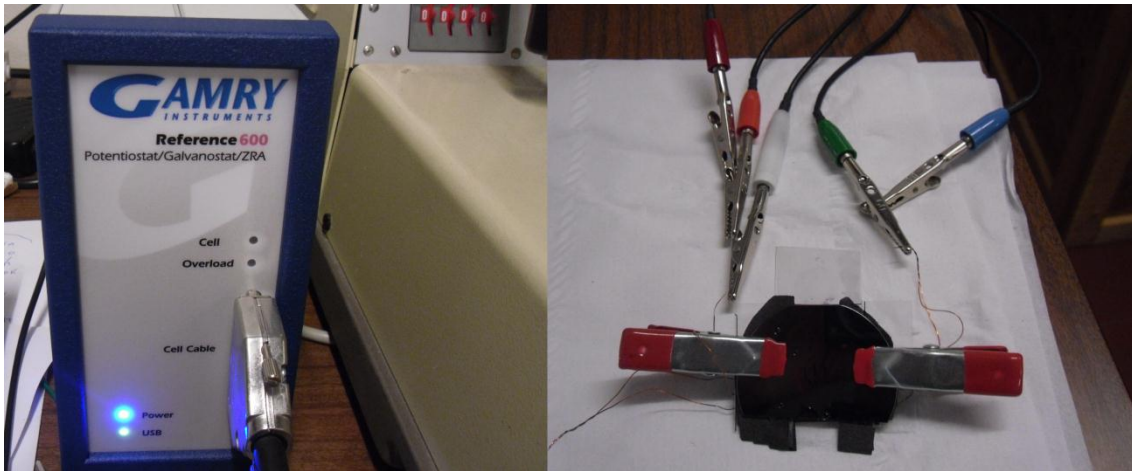


Figura 6.37 Aparelho de medição e ligações efetuadas

Após 2 minutos de alimentação dos produtos de reação procedeu-se à análise das tensões (as tensões medidas são em circuito aberto OCV)

Na figura 6.38 temos os gráficos da tensão (V) em função do tempo (s), das duas primeiras medições.

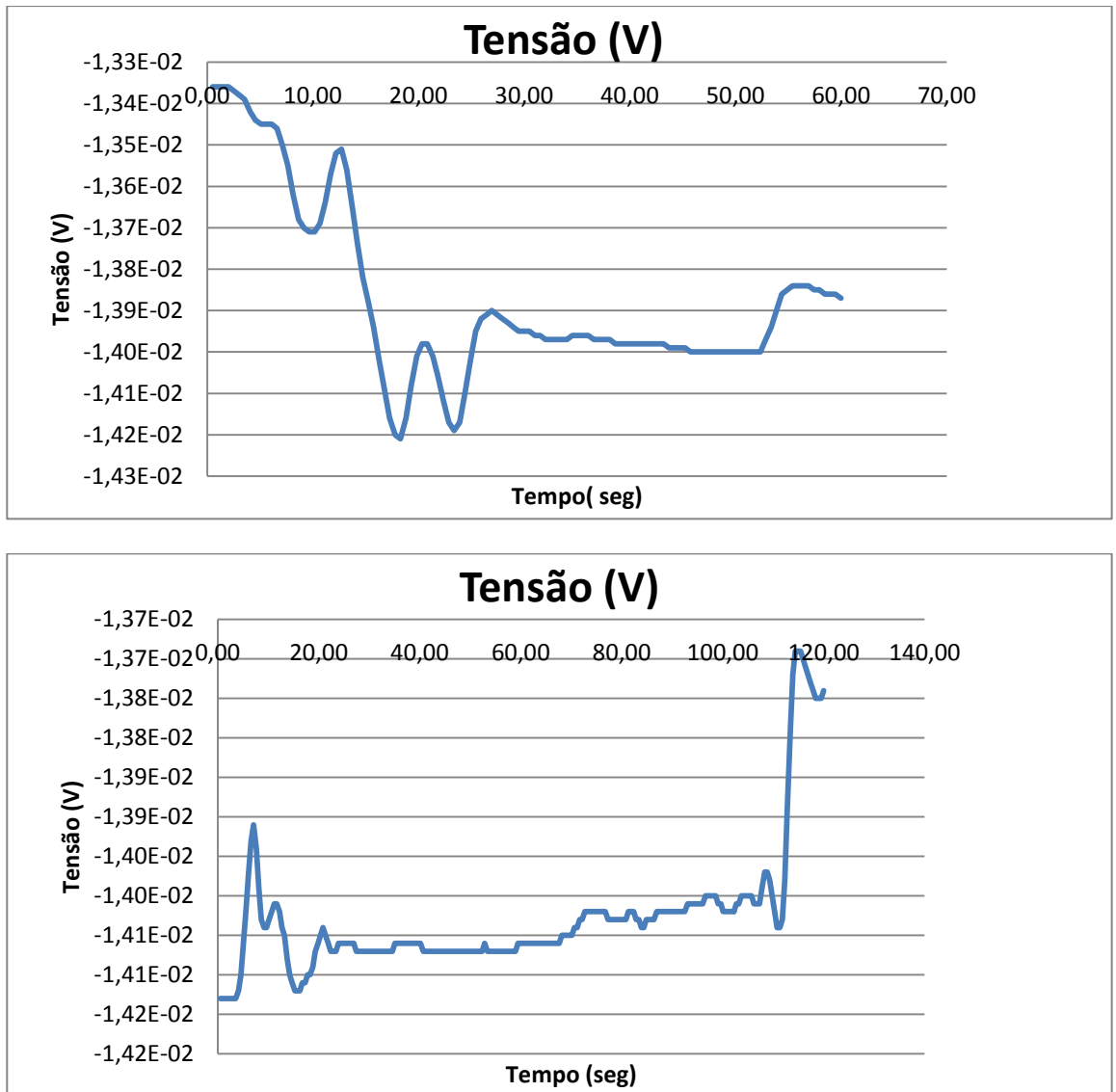


Figura 6.38 Gráficos da variação das tensões vs tempo

Nas duas primeiras leituras, podemos verificar que não houve alteração significativa da tensão ($0,0004$ V).

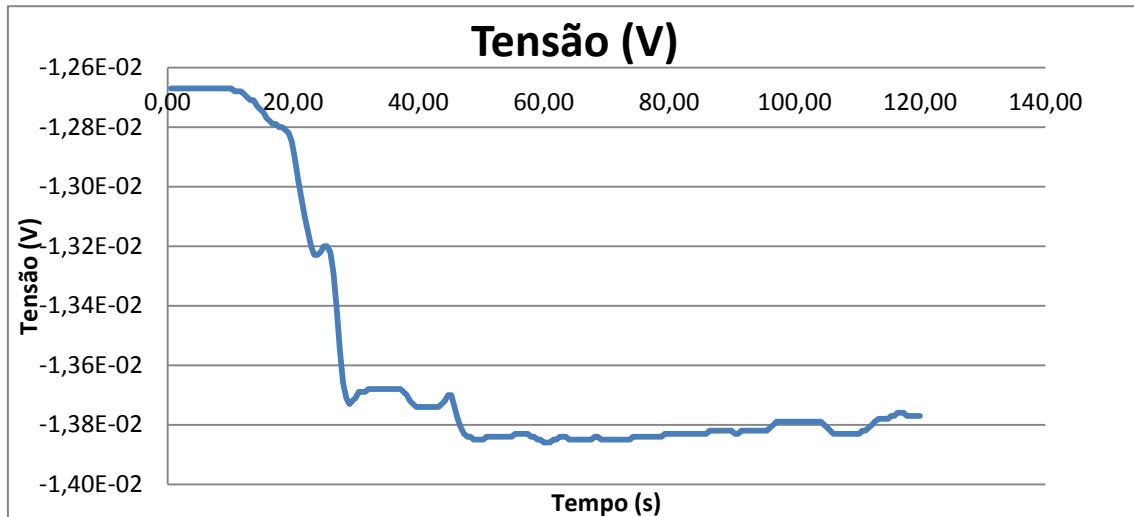


Figura 6.39 Variação da tensão para o terceiro ensaio com 140 segundos

Neste terceiro gráfico (figura 6.39) podemos ver que houve uma maior variação da tensão (0,0011 V) mas que não é significativo. Verificou-se que os fluidos não tinham caudal e pressão constante pelo que efetuou-se três ensaios de forma “manual” para verificar se a micro célula de combustível poderia funcionar.

O primeiro ensaio consistiu em deixar as válvulas do metanol e ácido sulfúrico a “gotejar”. No cátodo, à medida que o ácido sulfúrico entra na célula de combustível é forçado a entrada de ar com uma seringa de 10 ml de capacidade. Com esta solução obteve-se picos de tensão de 0,25 V e 0,38 V, que foram consequência da entrada do ar forçado. Foi obtido os valores que permitiram construir o gráfico da figura 6.40.

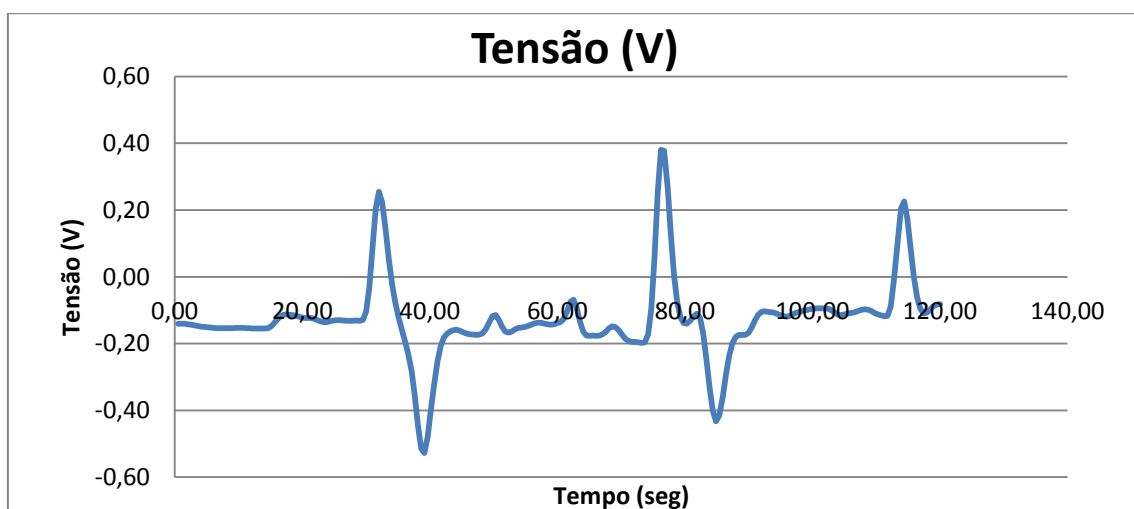


Figura 6.40 Valores obtidos com entrada de ar forçado.

Podemos verificar que após a elevação da tensão, temos uma queda de tensão rápida.

O segundo ensaio, consistiu em deixar as válvulas do metanol e ácido sulfúrico a “gotejar” com um caudal superior. No cátodo foi injetado ar com uma seringa de 10 ml de capacidade. Neste ensaio obteve-se picos de tensão de 0,3 V e 0,589 V, que foram consequência da entrada do ar forçado. Os valores obtidos estão representados no gráfico da figura 6.41.

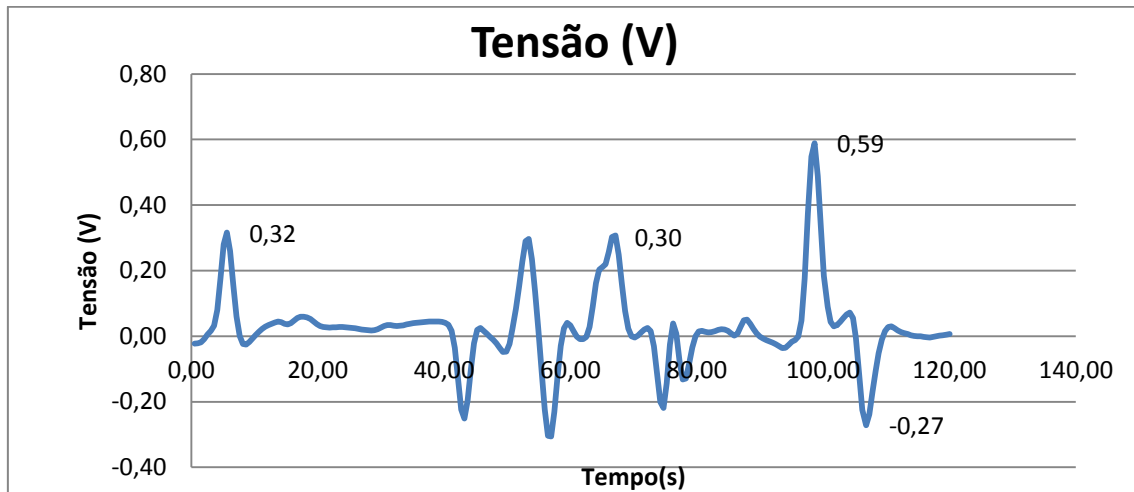


Figura 6.41 Valores obtidos no segundo ensaio.

O terceiro ensaio consistiu em deixar a válvula do metanol a “gotejar” conforme o segundo ensaio. No cátodo foi injetado o ácido sulfúrico com uma seringa de 10 ml de capacidade. O ar utilizado foi o existente na sala e o que foi por “arrasto” com a entrada do ácido sulfúrico nos canais da micro célula de combustível através da seringa. Neste ensaio obteve-se picos de tensão de 0,159 V e 1,42 V, que foram consequência da entrada forçada do ácido sulfúrico e ar. Os valores obtidos estão representados no gráfico da figura 6.42.

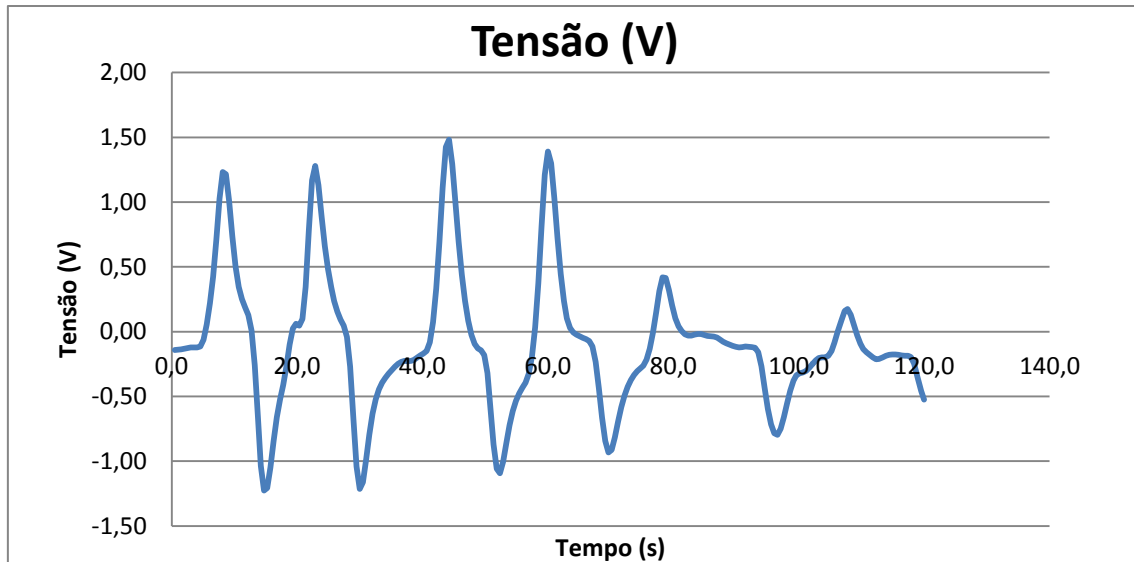


Figura 6.42 Valores obtidos no terceiro ensaio

Tendo em conta o combustível utilizado e o oxidante, este pico de tensão não poderá corresponder à realidade (embora tenha sido registado pelo aparelho de medida), uma vez que a tensão máxima que se pode obter é de 1,21 V por célula, caso não houvesse perdas. Por último, foi feito um ensaio em que foi usado uma seringa de 10 ml com 4 ml de metanol e 6 ml de água destilada. A outra seringa de 10 ml continha o ácido sulfúrico. O ar utilizado foi o existente na sala e o que foi por “arrasto” quando foi injetado através das seringas, o combustível e eletrólito nos canais da micro célula de combustível. Após posicionar as seringas no topo dos canais do cátodo e ânodo, procedeu-se à injeção dos fluidos de forma descontínua. Na figura 6.43 está representado os valores obtidos com este ensaio.

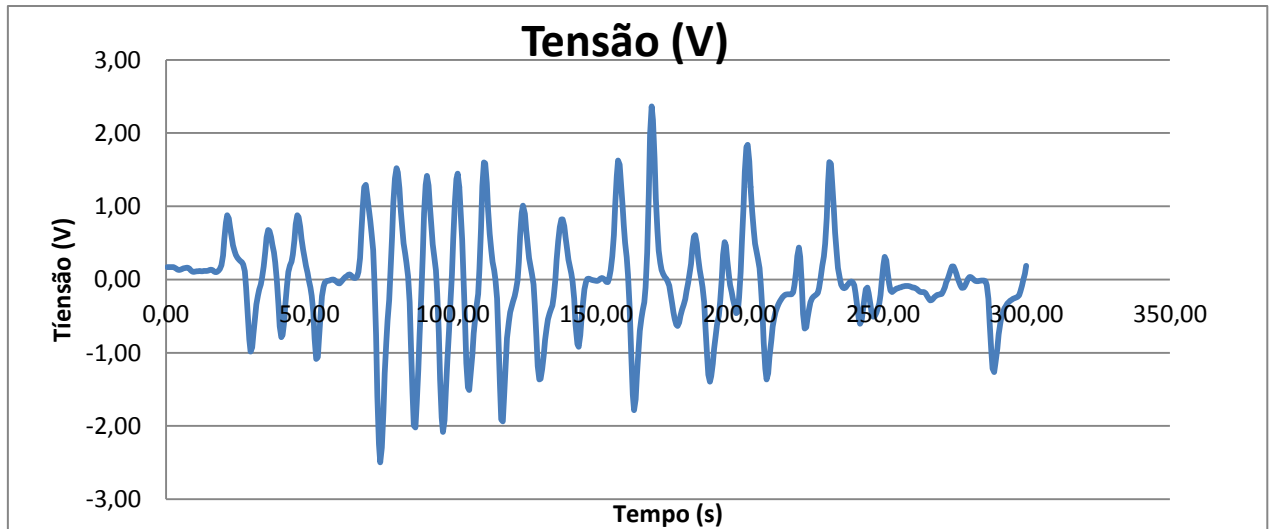


Figura 6.43 Valores obtidos por injeção dos fluidos com seringas de 10 ml

Pelo gráfico podemos verificar que obtivemos picos de tensão positiva em circuito aberto entre 0,06 V e 2,37 V. Estes valores não podem corresponder à realidade conforme foi explicado na leitura do gráfico da figura 6.42.

6.4. Análise dos resultados

Nos gráficos das figuras 6.38 e 6.39, após a entrada dos fluidos não houve um registo de tensão. As causas possíveis para esta situação, poderão eventualmente ser:

- Não haver contacto entre os fluidos, devido à folga entre o ânodo e cátodo
- Velocidade dos fluidos são elevadas de tal forma que não permite a sua oxidação e redução
- Falta de oxigénio no cátodo
- Coletor danificado
- Catalisadores danificados
- Aumento exagerado do metanol, promovendo o fenómeno de *crossover*

No gráfico da figura 6.40, devido á introdução de ar forçado, pode-se eliminar algumas das falhas que poderiam ter acontecido no fabrico da célula.

Após a introdução do ar (oxigénio) verifica-se a elevação instantânea da tensão. Quando não era fornecido o ar, nota-se de imediato a queda da tensão. Este fenómeno foi reportado por Q.Ye et al. [10]. Esta queda de tensão é devido ao cátodo não ter oxigénio para completar a reação.

A figura 6.41 apresenta-nos valores mais aceitáveis para este tipo de célula. O fluxo do metanol e ácido sulfúrico embora superior ao ensaio que permitiu obter o gráfico anterior, é irregular, assim como também a do ar. No entanto como temos combustivel e oxidante em mais quantidade permitiu obter valores de tensão (OCV) mais aceitáveis, mas acompanhado com quedas de tensão elevadas. Segundo Q.Ye et al. [11] no seu trabalho sobre OCV das células de combustível de metanol direto, apontou como razões a variação do fluxo de oxigénio. Segundo o autor a geração de hidrogénio diminuía o OCV e continuava a consumir o combustível mesmo em condições de circuito aberto. É necessário manter um fluxo constante de oxigénio do lado do cátodo.

O gráfico apresentado na figura 6.42, de acordo com o ensaio efetuado, obtivemos valores de tensão “acima do razoável” de acordo com a tensão ideal que poderíamos obter caso não houvesse perdas. O facto de se forçar o fluxo no lado do cátodo, permitiu aumentar o caudal e pressão. Desta forma obtivemos uma maior taxa de oxidação no cátodo. Como o fluxo através da seringa e das válvulas era irregular, obtivemos picos de tensão seguidos de queda de tensão acentuadas. As razões são as mesmas que anteriormente apontadas.

A figura 6.43 apresenta um gráfico com tensões que seriam muito boas, mas que eventualmente podem não corresponder à realidade. De acordo com ensaio efetuado, como houve alteração da concentração do metanol e forma de fornecimento, podemos concluir que a concentração do combustível [12],caudal e pressão dos fluidos, alteram radicalmente os valores de tensão. As quedas de tensão acentuadas eventualmente foram motivadas pela descontinuidade do fornecimento dos produtos para reação.

6.5. Bibliografia

- [1] João Ribeiro, Deposição e caracterização de filmes finos para baterias de lítio em estado sólido, Universidade do Minho, Guimarães, Tese de Mestrado 2010.
- [2] http://tfy.tkk.fi/~ptk/iwtf3/IWTF3_files/Trushin_fundamentals.pdf, consultado em 10-10-2012
- [3] <http://www.thinfilmsinc.com/thin-film-services.php>, consultado em 10-10-2012
- [4] Eric R. Choban, Larry J. Markoski, Andrzej Wieckowski , Paul J.A. Kenis , Microfluidic fuel cell based on laminar flow, *Journal of Power Sources* 128 (2004) 54–60
- [6] Yong-Ak Song, Candy Batista, Rahul Sarpeshkar, Jongyoon Han, Rapid fabrication of microfluidic polymer electrolyte membrane fuel cell in PDMS by surface patterning of perfluorinated ion-exchange resin improved performance, *Journal of Power Sources* 183 (2008) 674–677
- [7] Christian E. Shaffer, Chao-Yang Wang, High concentration methanol fuel cells: Design and theory, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 4185–4195
- [8] Fuqiang Liu, Guoqiang Lu, and Chao-Yang Wang, Low Crossover of Methanol and Water Through Thin Membranes in Direct Methanol Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 153 (3) A543-A553 (2006)
- [9] T.S. Zhao, R. Chen,W.W. Yang, C. Xu, Small direct methanol fuel cells with passive supply of reactants, *Journal of Power Sources* 191 (2009) 185–202
- [10] Q.Ye,T.S.Zhao,and J.G.Liu, Effect of Transient Hydrogen Evolution/oxidation Reactions on the OCV of Direct Methanol Fuel Cell, *Electrochemical in Solid State Letters*,8(10) A549-A553(2005)
- [11] Q.Ye, T.S.Zhao,H.Yang and J.Prabhuram, Electrochemical Reactions in a DMFC under Open-Circuit Conditions, *Electrochemical in Solid State Letters*, 8(10) A552-A4(2005)

[12]N.Sabate,J.P.Esquivel,J.Santander,N.Torres,I.Gràcia,P.Ivanov,L.Fonseca,E.Figuera
s and C.Cané, Passive Direct Methanol Fuel Cells in Silicon Technology, Journal of
New Materials for Electrochemical Systems 11,143-146(2008)

CAPÍTULO 7

Conclusões e sugestões de trabalho futuro

Após o fabrico, montagem dos componentes da micro célula de combustível de metanol direto e ensaios, podemos tirar algumas conclusões acerca do funcionamento desta célula de combustível.

7.1. Conclusões

O principal objetivo desta dissertação consistiu no fabrico de uma micro célula de combustível utilizando processos de micro eletrónica de silício. Para que tal fosse possível utilizou-se o equipamento existente no grupo de investigação em Micro/Nanotecnologias e Aplicações Biomédicas do centro Algoritmi. da Universidade do Minho.

Como substrato foi usado duas *wafers* de silício. Para o fabrico da micro célula de combustível foi efetuado um levantamento do estado de arte, o projeto, seleção do equipamento a ser usado no fabrico e teste da funcionalidade da micro célula fabricada.

Embora com algumas anomalias durante o processo do projeto e fabrico, os resultados apresentados nesta dissertação enquadram-se nos referidos objetivos, apresentando-se as seguintes soluções:

- Utilização de *wafers* de silício de 2” e 1mm de espessura, como base estrutural para o ânodo e cátodo.
- Corte dos canais para a passagem do combustível e oxidante através do Dicing. Dos artigos consultados verificou-se que esta técnica não é usada para a fabricação de micro canais, mas é usada para fabrico de micro agulhas.
- Deposição por evaporação térmica do Au, para servir de coletor. Neste processo houve uma falha, uma vez que é necessário depositar uma camada de

adesão (uma de Cr,Ti,TiW), a fim de garantir a aderência do Au no silício e evitar que a platina o danifique.

- Deposição por *E-Beam* da Platina no cátodo e ânodo.
- Deposição por *E-Beam* do Reuténio no ânodo.
- Análise da espessura do ouro depositado por evaporação térmica
- Montagem da micro célula através de microscópio. Utilização de papel de carbono e um separador isolante por forma a garantir que não haja contacto entre o ânodo e cátodo
- Verificação do funcionamento da célula de combustível.

7.2. Trabalho futuro

Durante o fabrico da micro célula de combustível foi-se adaptando o projeto em função do equipamento existente e as suas limitações. No caso do *dicing*, para o fabrico dos micro canais chegou-se á conclusão que seria o ideal utilizar *wafers* com espessuras iguais ao superiores a 1 mm. Abaixo desta espessura, as *wafers* ficam frágeis e têm tendência a partir.

Relativamente ao coletor, dever ser colocado uma camada de adesão de Cr por forma a garantir uma melhor adesão do ouro. Os canais para obtenção das tensões das células devem ser melhorados (em termos de largura e soldadura), de forma a garantir que a superfície fique lisa e sem irregularidades.

No fabrico dos canais deve-se fazer um desbaste no zona envolvente (cerca de 200 μm), de forma a garantir melhor isolamento entre o ânodo e cátodo e conseguirmos manter uma espessura total de 2 mm.

Melhorar a marcação das referências para o corte das *wafers*, para garantir igualdade do posicionamento de todos os micros canais. Para esta situação uma máscara em material rígido poderá eventualmente resolver o problema.

A montagem do ânodo e cátodo por microscópio revelou-se uma tarefa complexa, morosa e não fiável. Sugere-se a implementação de três pontos de referência na *wafers*

(por exemplo, furos ou pequenos cortes), para garantirmos um correto alinhamento dos canais.

Sugere-se a melhoria de abastecimento dos produtos reagentes, nomeadamente no que se refere aos depósitos que devem ficar incorporados na própria micro célula. Relativamente ao ar deve ser analisado uma forma passiva que permita um fluxo constante à micro célula. Eventualmente para contornar este problema, na *wafer* do cátodo devemos criar o efeito de venturi de forma a permitir um caudal de ar constante.

Por último, após a resolução dos problemas existentes, o passo seguinte será estudar a forma de incorporar as micro células nos dispositivos eletrónicos.