

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA ELÉTRICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA**



**“MODELAGEM COMPUTACIONAL E ANÁLISE DO
COMPORTAMENTO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE
MEMBRANA POLIMÉRICA EM REGIME ESTÁTICO E DINÂMICO
DE CARGA”**

RODOLFO ANTONIO COSTA

**MARÇO
2005**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA ELÉTRICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA**

**“MODELAGEM COMPUTACIONAL E ANÁLISE DO
COMPORTAMENTO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE
MEMBRANA POLIMÉRICA EM REGIME ESTÁTICO E DINÂMICO
DE CARGA”**

Dissertação apresentada por Rodolfo Antonio Costa à
Universidade Federal de Uberlândia para a obtenção do
título de Mestre em Ciências, aprovada em 18 de março de
2005 pela seguinte banca examinadora:

Prof. José Roberto Camacho, Ph.D. (orientador - UFU)

Prof. Sebastião Camargo Guimarães Jr., Dr. (UFU)

Prof. Carlos Henrique Salerno, Dr. (UFU)

Antonio César Ferreira, Dr. (UNITECH)

**UBERLÂNDIA
2005**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA ELÉTRICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA**

**“MODELAGEM COMPUTACIONAL E ANÁLISE DO
COMPORTAMENTO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE
MEMBRANA POLIMÉRICA EM REGIME ESTÁTICO E DINÂMICO
DE CARGA”**

Dissertação apresentada por Rodolfo Antonio Costa à Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Prof. José Roberto Camacho, Ph.D.
Orientador

Prof. Gilberto Arantes Carrijo, Dr.
Coordenador do Curso de Pós-Graduação

DEDICATÓRIA

A minha família,
Lia, Thiago e Gabriella.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. José Roberto Camacho, orientador acadêmico, pelo apoio e paciência dispensada durante a execução deste trabalho. Às Faculdades Unificadas da FEB nas pessoas do seu vice-diretor geral Prof. Olívio Carlos do Nascimento Souto e do coordenador do curso de engenharia elétrica Prof. Sérgio Ricardo de Jesus Oliveira pela confiança depositada.

Ao Sr. Antonio César Ferreira, pelas discussões técnicas e pela permissão de acesso aos laboratórios da UNITECH, colaborações estas inestimáveis para a execução deste trabalho.

RESUMO

O objetivo deste trabalho é fornecer informações sobre o desempenho dinâmico e estático da Célula de Combustível de Membrana Polimérica (PEMFC). Com esta filosofia de estudo, foi desenvolvida uma ferramenta auxiliar que modela a célula de combustível considerando seus parâmetros construtivos e operacionais, com a intenção de inserir um grau de certeza para o projetista, e melhorar os projetos de controle de um protótipo antes destes serem montados.

Neste trabalho os aspectos mais importantes deste novo equipamento para gerar eletricidade foram cuidadosamente estudados e implementados em computador de forma a simular seus comportamentos estático e dinâmico quando sob a influência de uma variação de carga. A pesquisa completa envolveu o trabalho de obter dados sobre os princípios teóricos eletroquímicos envolvidos e os princípios de operação da célula de combustível com membrana polimérica. A partir disso, uma simulação computacional foi construída e finalmente são apresentados os resultados do desempenho estático e dinâmico do modelo.

Palavras-chave— Célula de combustível, geração distribuída, membrana polimérica, estudos dinâmicos.

ABSTRACT

The aim of this work is to give a feedback to the industry on the dynamic and static performance of the **PEMFC** (*Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell / Proton Exchange Membrane Fuel Cell*). This philosophy of study is an aid tool that models the fuel-cell to give confidence to the designer and to improve controls on a new prototype before they are assembled.

In this work the most important aspects of this new device, used to generate electricity, were carefully studied and implemented in a computer in order to simulate its static and dynamic models when under the influence of a load change. The complete research involved the work to obtain design data, the operating principles for the PEMFC fuel-cell, a computer simulation was also built and finally results of the static and dynamic performance of the model are presented.

Keywords - Fuel-cell, distributed generation, polymer membrane, dynamic studies.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.	x
LISTA DE TABELAS	xiii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS	xiv
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	01
CAPÍTULO II - FUNDAMENTOS SOBRE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL .	03
2.1 Princípio geral de funcionamento de células a combustível	03
2.2 Tipos de células a combustível	04
2.3 Estado atual da tecnologia das células a combustível	08
2.3.1 Unidades automotoras	08
2.3.2 Unidades portáteis	09
2.3.3 Unidades estacionárias	11
2.3 Desenvolvimento Tecnológico de Células a Combustível no Brasil . . .	11
CAPÍTULO III - DADOS CONSTRUTIVOS DAS CÉLULAS PEMFC . . .	16
3.1 Introdução	16
3.2 Princípio de funcionamento das células PEMFC	17
3.2.1 Pilha de combustível	18
3.3 Estrutura da célula PEMFC	20
3.3.1 Membrana polimérica	21
3.3.2 Eletrodo de difusão gasosa	22
3.3.3 Integração membrana / eletrodos	22
3.3.4 Suportes Difusores de Gás	23
3.3.5 Placas Separadoras	23
3.3.6 Células de Refrigeração	24
CAPÍTULO IV - PROCESSOS INTERNOS DAS CÉLULAS PEMFC . . .	25
4.1 Semi-reações internas da célula PEMFC	25
4.2 Perfil de potenciais elétricos internos da célula PEMFC	29
CAPÍTULO V - PRINCÍPIOS OPERACIONAIS DAS CÉLULAS PEMFC .	32
5.1 Introdução	32
5.2 Grandezas operacionais elementares	32
5.2.1 Corrente elétrica operacional	33
5.2.2 Temperatura de operação	34
5.2.3 Transporte dos gases	34
5.3 Células PEMFC em regime estático de carga	35
5.3.1 Tensão de circuito aberto ou tensão ideal	38
5.3.2 Perdas por ativação	39
5.3.3 Perdas por resistência ôhmica	41
5.3.4 Perdas por concentração	42
5.4 Células PEMFC em regime dinâmico de carga	43
5.4.1 Efeito de dupla camada	45
5.5 Gerenciamento de massas e energético na célula PEMFC	47
5.5.1 Consumo de hidrogênio e sua estequiometria	47
5.5.2 Consumo de oxigênio ou ar e sua estequiometria	49
5.5.3 Concentração do gás hidrogênio no ânodo	51

5.5.4 Concentração do gás oxigênio no cátodo.	53
5.5.5 Produção de calor	54
5.5.6 Eficiência máxima e eficiência operacional	55
5.6 Gerenciamento hídrico da célula PEMFC	58
5.7 Contaminação por monóxido de carbono (CO)	59
CAPÍTULO VI - MODELAGEM MATEMÁTICA DA CÉLULA PEMFC . .	60
6.1 Introdução	60
6.2 Influência das variáveis operacionais	60
6.2.1 Tensão de circuito aberto	61
6.2.2 Perdas por ativação no cátodo	62
6.2.3 Perdas por ativação no ânodo	63
6.2.4 Resistência ôhmica da membrana polimérica	65
6.2.5 Resistência ôhmica dos eletrodos, difusores e placas	66
6.2.6 Perdas por concentração no cátodo	66
6.2.7 Perdas por concentração no ânodo	67
6.3 Transitório de tensão em circuitos RC	68
CAPÍTULO VII - ANÁLISE COMPORTAMENTAL DA CÉLULA PEMFC.	69
7.1 Metodologia e dispositivos utilizados	69
7.2 Análise da utilização de ar atmosférico em substituição ao oxigênio puro	73
7.3 Influência da temperatura de operação	76
7.4 Influência dos valores de pressão de alimentação dos gases	82
7.5 Influência das estequiometrias dos gases de alimentação	86
7.6 Influência dos valores de umidade relativa dos gases de alimentação. .	87
7.7 Análise do transitório	89
CAPÍTULO VIII - CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	95
8.1 Conclusões	95
8.2 Sugestões para futuros trabalhos	96
BIBLIOGRAFIA	98
ANEXO I	100

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	–	Esquema genérico de uma célula a combustível	03
Figura 3.1	–	Esquema de uma célula a combustível PEMFC	17
Figura 3.2	–	Foto e vista expandida de uma pilha combustível de membrana polimérica	19
Figura 3.3	–	Célula a combustível PEMFC	20
Figura 3.4	–	Esquema de montagem de uma pilha PEMFC	20
Figura 3.5	–	Estrutura química da membrana Nafion®	21
Figura 4.1	–	Reações internas da célula PEMFC	26
Figura 4.2	–	Perfil de potenciais internos a célula PEMFC em condições ideais e CNTP	30
Figura 4.3	–	Comparativo de potenciais internos a célula PEMFC em condições ideais e reais em CNTP	31
Figura 5.1	–	Esquema elementar típico de operação de uma pilha PEMFC . .	33
Figura 5.2	–	Curva de polarização típica de uma célula PEMFC	36
Figura 5.3	–	Perdas típicas em uma célula PEMFC	37
Figura 5.4	–	Circuito elétrico simplificado de uma célula PEMFC.	43
Figura 5.5	–	Curvas do transitório da alteração do valor de tensão em circuitos RC	44
Figura 5.6	–	Modelo simplificado da dupla camada	46
Figura 5.7	–	Curvas típicas de eficiência e potência em uma célula PEMFC. .	57

Figura 7.1	–	Curvas típicas de tensão e potência do protótipo 1	71
Figura 7.2	–	Curvas típicas de tensão e potência do protótipo 2	72
Figura 7.3	–	Curvas típicas de tensão e potência do protótipo 3	73
Figura 7.4	–	Comportamento da célula PEMFC em condições otimizadas com oxigênio puro e ar atmosférico	74
Figura 7.5	–	Perdas por ativação e perdas ôhmicas no comparativo de alimentação entre oxigênio puro e ar atmosférico	75
Figura 7.6	–	Perdas por concentração no comparativo de alimentação entre oxigênio puro e ar atmosférico	76
Figura 7.7	–	Comportamento da célula PEMFC em função da temperatura de operação	77
Figura 7.8	–	Perdas por ativação em função da temperatura de operação . . .	78
Figura 7.9	–	Perdas ôhmicas em função da temperatura de operação	79
Figura 7.10	–	Perdas por concentração no cátodo em função da temperatura de operação	81
Figura 7.11	–	Perdas por concentração no ânodo em função da temperatura de operação	81
Figura 7.12	–	Comportamento da célula PEMFC em função da pressão dos gases de alimentação.	82
Figura 7.13	–	Perdas ôhmicas em função da pressão dos gases de alimentação	83
Figura 7.14	–	Perdas por ativação em função da pressão dos gases de alimentação	84
Figura 7.15	–	Perdas por concentração no cátodo em função da pressão dos gases de alimentação	85
Figura 7.16	–	Perdas por concentração no ânodo em função da pressão dos gases de alimentação	85
Figura 7.17	–	Comportamento da célula PEMFC em função das estequiometrias dos gases de alimentação	87

Figura 7.18	–	Comportamento da célula PEMFC em função das umidades relativas dos gases de alimentação	88
Figura 7.19	–	Perdas parciais em função das umidades relativas dos gases de alimentação.	89
Figura 7.20	–	Comportamento transitório típico do protótipo 3.	90
Figura 7.21	–	Comparativo do transitório relacionado a diferentes faixas de densidades de corrente	92
Figura 7.22	–	Comparativo do transitório relacionado a situações distintas com mesma resposta de tensão em regime estático de carga . .	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	–	Principais tipos de células a combustível	07
Tabela 4.1	–	Potenciais elétricos das reações parciais internas da célula PEMFC	30
Tabela 6.1	–	Espessuras típicas das membranas Nafion [®]	65
Tabela 7.1	–	Valores padrões adotados para a alimentação das células a Combustível	69
Tabela 7.2	–	Características construtivas do protótipo 1	70
Tabela 7.3	–	Características construtivas do protótipo 2	71
Tabela 7.4	–	Características construtivas do protótipo 3	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

PEMFC - Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell / Proton Exchange Membrane Fuel Cell;

DAFC - Direct Alcohol Fuel Cell;

AFC - Alkaline Fuel Cell;

PAFC - Phosphoric Acid Fuel Cell;

MCFC - Molten Carbonate Fuel Cell;

SOFC - Solide Oxide Fuel Cell;

MEA - Membrane Electrode Assembly;

CNTP - Condições Normais de Temperatura e Pressão (25°C e 1atm);

A - área útil da célula (cm²);

C_{dc} - capacitância da membrana devido ao efeito de dupla camada (F);

C_{hid} - concentração do gás hidrogênio (mol/cm³);

C_{ox} - concentração do gás oxigênio (mol/cm³);

C_{proton}^{}* - concentração total de prótons na membrana (mol/cm³);

C_{H2O}^{}* - concentração de água na membrana (mol/cm³);

C_{O2}^{}* - concentração de oxigênio na interface eletrodo/membrana (mol/cm³).

C_{H2}^{}* - concentração de hidrogênio na interface eletrodo/membrana (mol/cm³);

- $C_{ion,m}$ - concentração iônica na membrana (mol/cm³);
- d_{hid} - densidade do gás hidrogênio (g/cm³);
- d_{ox} - densidade do gás oxigênio (g/cm³);
- E^0 - tensão de circuito aberto ou tensão ideal (V);
- F - constante de Faraday (96487 C/mol);
- i_{op} - corrente operacional da célula (A);
- i_L - corrente limite do eletrodo (A);
- j_{op} - densidade de corrente de operação da célula (A/cm²);
- j_0 - densidade de corrente de troca no eletrodo (A/cm²);
- k^0 - constante intrínseca do grau da reação (cm/s);
- l - espessura da membrana (cm);
- MM_{hid} - massa molar do gás hidrogênio (g/mol);
- MM_{ox} - massa molar do gás oxigênio (g/mol);
- m_{H_2} - fluxo de massa do gás hidrogênio (Kg/s);
- m_{O_2} - fluxo de massa do gás oxigênio (Kg/s);
- m_{Ar} - fluxo de massa de ar (Kg/s);
- n - número de mols (adimensional);
- n_a - número de mols de reagente no ânodo (adimensional);

- n_c - número de mols de reagente no cátodo (adimensional);
- P_{H_2} - pressão parcial de alimentação do gás hidrogênio (atm);
- P_{O_2} - pressão parcial de alimentação do gás oxigênio ou ar (atm);
- P_{max} - potência máxima disponível na célula (W);
- P_{calor} - potência dissipada em forma de calor (W);
- $P_{utilizada}$ - potência elétrica produzida pela célula (W);
- $Q_{el,total}$ - carga elétrica transferida pelos elétrons (C);
- R - constante universal dos gases (8,314 J/K.mol);
- R_{ohm} - resistência ôhmica (Ω);
- R_{atv} - resistência devido à ativação (Ω);
- R_{con} - resistência devido à concentração (Ω);
- R_{th} - resistência de Thevenin (Ω);
- R_m - resistência do eletrólito ou membrana (Ω);
- R_{cj} - resistência do conjunto eletrodos/difusores/placas separadoras (Ω);
- T_{op} - temperatura de operação (K);
- T_{ref} - Temperatura de referência (298,15 K);
- V_{op} - tensão operacional da célula (V);
- V_{atv} - queda de tensão (perdas) por ativação (V);

- V_{ohm} - queda de tensão (perdas) por resistências ôhmicas (V);
- V_{con} - queda de tensão (perdas) por concentração (V);
- $v(\infty)$ - valor final ao qual a tensão tenderá após a variação da carga (V);
- $v(0+)$ - valor inicial da tensão antes da modificação do valor da carga (V);
- α - coeficiente de transferência eletrônica (adimensional);
- α_a - coeficiente de transferência de carga no ânodo (adimensional);
- α_c - coeficiente de transferência de carga no cátodo (adimensional);
- ΔG - variação da energia livre de Gibbs (J);
- ΔH - variação da entalpia na reação (J);
- ΔS - variação da entropia na reação (J/K);
- ΔFE_c - energia de ativação da reação no cátodo (J/mol);
- ΔFE_a - energia de ativação da reação no ânodo (J/mol);
- ϕ_{H_2} - umidade relativa do gás hidrogênio (porcentagem);
- ϕ_{O_2} - umidade relativa do gás oxigênio ou ar (porcentagem);
- λ - relação entre o número de mols de água para cada grupo sulfônico da membrana;
- λ_{H_2} - estequiometria da alimentação do gás hidrogênio (adimensional);
- λ_{O_2} - estequiometria da alimentação do gás oxigênio (adimensional);

- λ_{Ar} - estequiometria da alimentação do ar (adimensional);
- η_{max} - eficiência máxima (porcentagem);
- η_{op} - eficiência operacional da célula (porcentagem);
- ρ_m - resistividade da membrana ($\Omega.cm$);
- τ - constante de tempo (s);
- γ - condutância iônica da membrana ($Siemens.cm^2/mol$);
- δ_a - espessura da camada de difusão de Nernst no ânodo (cm);
- δ_c - espessura da camada de difusão de Nernst no cátodo (cm).

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Atualmente, nossa matriz energética é baseada em princípios eletromagnéticos onde uma grande quantidade de energia cinética mecânica é convertida em energia elétrica através da variação contínua de campos magnéticos frente a espiras condutoras.

Apesar de ser uma tecnologia bastante conhecida e de custo relativamente baixo, a necessidade inicial de produzir força mecânica de tal magnitude é suprida retirando-a diretamente da natureza ou obtendo-a através de processos físico-químicos que produzem inconvenientes ambientais que não podem ser mais ignorados.

A tecnologia de células a combustível traz uma nova perspectiva tecnológica, ainda pouco estudada nas esferas da engenharia elétrica. Neste modelo, a energia elétrica é obtida diretamente através de reações químicas, eliminando-se a fase de produção de energia mecânica e seus inconvenientes, permitindo a produção de energia elétrica de maneira ecologicamente limpa, descentralizada e com alta eficiência. Pode ainda ser utilizada na substituição da queima de combustíveis fósseis dos motores a combustão, devido à possibilidade de armazenamento energético.

Como toda nova tecnologia, as células a combustível se encontram em rápido processo de evolução, sendo a cada dia produzidas células de diferentes características construtivas e operacionais como dimensões físicas, potência, ou qualquer alteração que leve à adaptação para as atuais necessidades comerciais. Para que isso possa ser feito de maneira eficiente, é necessário o desenvolvimento de modelos computacionais que simulem, com a maior fidelidade possível, o complexo comportamento das células

combustíveis somente através da definição de suas características, eliminando assim a necessidade da montagem de um número excessivo de protótipos durante seu desenvolvimento tecnológico.

Este trabalho focará a tecnologia de células a combustível dentro de uma perspectiva essencialmente eletricista dando ênfase aos processos elétricos e eletroquímicos, limitando-se ao detalhamento de fenômenos puramente químicos somente quanto estes forem estritamente necessários, mesmo assim analisando-os de maneira superficial.

O trabalho tem como objetivo detalhar o princípio de funcionamento das células a combustível, analisar os componentes envolvidos na sua construção, analisar as semi-reações ocorridas no interior da célula, propor um modelamento matemático computacional que possa ser confrontado com experimentos práticos e analisar os resultados obtidos.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS SOBRE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

2.1 Princípio geral de funcionamento de células a combustível

Células a Combustível são equipamentos estáticos que convertem a energia química existente na composição molecular de um combustível em energia elétrica através de uma reação de oxi-redução. O princípio de funcionamento é o de uma bateria de funcionamento contínuo, produzindo corrente contínua por uma reação eletroquímica espontânea de um combustível a base de hidrogênio. A estrutura física básica de uma célula a combustível consiste de um eletrólito em contato por um lado com um ânodo poroso e por um cátodo também poroso pelo outro lado, conforme indicado na Figura 2.1.

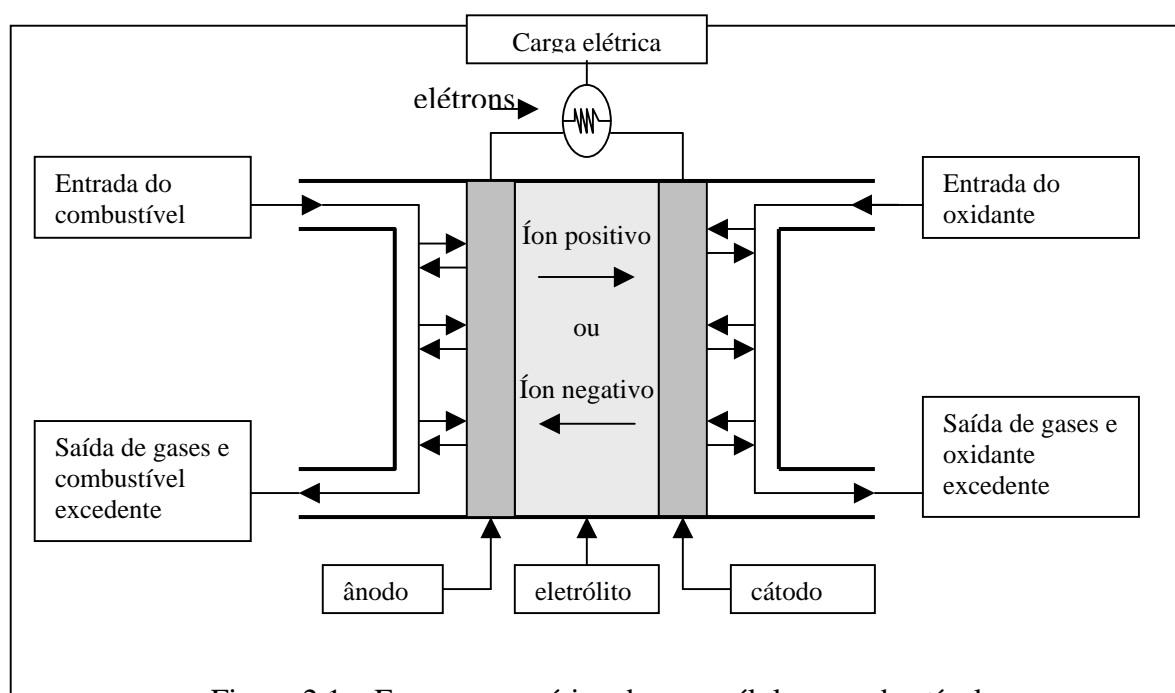


Figura 2.1 – Esquema genérico de uma célula a combustível

Em uma célula a combustível típica, um fluxo de combustível rico em hidrogênio (podendo ser líquido ou gasoso) é alimentado continuamente por canais que o mantêm em contato com o ânodo e, simultaneamente, um fluxo de oxidante (geralmente o oxigênio contido no ar) é alimentado por canais que o mantêm em contato com o cátodo.

Em contato com o ânodo e com a ajuda de um catalisador, o combustível sofre uma reação de oxidação, perdendo elétrons. Pela eletronegatividade natural existente entre o combustível e o oxidante, estes elétrons são conduzidos entre o ânodo e o cátodo por condutores elétricos passando pela carga, gerando potência elétrica. Simultaneamente, os íons produzidos no ânodo são conduzidos através do eletrólito até o cátodo, que em contato com o oxidante e os elétrons vindos da carga elétrica sofre um processo de redução, gerando vapor d'água. Este processo é exotérmico, sendo que o controle da dissipação do calor gerado será importante para o ajuste da temperatura de operação e para o cálculo da eficiência da célula a combustível.

Apesar de possuir um princípio de funcionamento análogo ao de uma bateria, o funcionamento de uma célula a combustível difere desta, principalmente porque baterias possuem uma quantidade de reagentes químicos limitados que serão consumidos durante o processo de conversão de energia, produzindo energia elétrica somente enquanto existirem estes reagentes químicos. Em contrapartida, células a combustível com uma alimentação contínua de combustível e oxidante poderão, teoricamente, gerar energia elétrica indefinidamente.

2.2 Tipos de células a combustível

Atualmente existem vários tipos de células a combustível em estudos, estando em diferentes estágios de desenvolvimento. Elas podem ser classificadas através de vários

critérios, sendo o mais comum a classificação conforme o eletrólito utilizado, sendo os principais modelos:

PEMFC (*Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell / Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) – Células a Combustível onde o eletrólito é constituído de uma membrana sólida feita de um polímero orgânico, que tem como característica ser um ótimo condutor protônico quando colocado em solução aquosa. O único líquido existente na célula é a água e, portanto, os problemas com corrosão são mínimos. O gerenciamento da água nas células PEMFC é extremamente importante, pois o fato de que membrana deverá permanecer sempre em solução aquosa, limitará a temperatura de operação da célula à temperatura de vaporização da água, não permitindo um bom aproveitamento na co-geração de energia a partir da energia térmica dissipada, influenciando na sua eficiência (aproximadamente 50%). A célula PEMFC, específica deste estudo, sofrerá melhor detalhamento.

DAFC (*Direct Alcohol Fuel Cell*) – Células a Combustível de funcionamento similar às células PEMFC, possuindo também um eletrólito constituído de uma membrana sólida feita de um polímero orgânico que deverá operar em solução aquosa, possuindo as mesmas limitações de temperatura de operação. A grande diferença é que, ao invés de utilizar-se de hidrogênio puro como combustível oxidando no ânodo, utiliza-se diretamente um álcool (rico em hidrogênio) em solução aquosa. Isto minimiza os problemas da estocagem do hidrogênio necessário para o funcionamento da célula, porém a eficiência deste tipo de célula atualmente é pequena (< 35%). Os álcoois mais estudados atualmente para utilização como combustível em células DAFC são o metanol e o etanol.

AFC (*Alkaline Fuel Cell*) – Células a Combustível que utilizam como eletrólito hidróxido de potássio (KOH), com concentração de aproximadamente 30% para

temperaturas de operação mais altas ($<250^{\circ}\text{C}$) e com concentração de aproximadamente 45% para temperaturas de operação mais baixas ($<120^{\circ}\text{C}$). O eletrólito líquido é retido em uma matriz, podendo ser utilizados vários tipos materiais como catalisadores. Este modelo de célula foi o escolhido para aplicações espaciais devido a sua alta eficiência (teórica - 80%), porém tem como grande desvantagem possibilidade de contaminação por dióxido de carbono (CO_2), que mesmo em pequenas quantidades, reduz drasticamente a vida útil das células AFC.

PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cell*) – Células a Combustível que utilizam ácido fosfórico concentrado a 85%-95% retido em uma matriz (geralmente de carbetto de silício) como eletrólito. As células PAFC têm baixa eficiência se comparadas a outros tipos de células a combustível, porém o fato do ácido fosfórico ser um bom condutor iônico somente em temperaturas entre 150°C e 220°C , determina uma temperatura de operação onde é possível o reaproveitamento da energia térmica dissipada, aumentando a eficiência total das células PAFC para valores próximos a 50%. Foram os primeiros tipos de células a combustível comercializadas normalmente (começo da década de 80), demonstrando uma grande confiabilidade e tempo de vida útil acima de 40.000 horas de operação.

MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*) – Células a Combustível que utilizam eletrólito líquido a base de lítio-potássio ou lítio-sódio. Diferente dos outros modelos de células, neste caso, após a reação no ânodo, íons carbonatados migram através do eletrólito. Possui uma alta temperatura de operação (aproximadamente 650°C) o que limita sua utilização em sistemas de médio/grande porte, porém possibilita uma co-geração elétrica/térmica aumentando a eficiência para valores próximos a 60%. A alta temperatura de operação em conjunto com uma alta cinética eletrônica, elimina a necessidade de utilização de metais nobres como eletrocatalisadores, diminuindo o custo dos materiais envolvidos.

SOFC (Solide Oxide Fuel Cell) – Células a Combustível que utilizam eletrólito sólido a base de Ytria-Zircônio, construídos em sistemas planares ou tubulares. Possui temperatura de operação entre 700°C e 1000°C que é extremamente alta, somente suportada por materiais cerâmicos. Juntamente com as células a combustível MCFC, delimitam um subgrupo de células de altas temperaturas de operação, utilizadas em sistemas de médio/grande porte. A alta temperatura dispensa a utilização de metais nobres como catalisadores nos eletrodos, como também favorece a co-geração termoeletrica que, caso seja feita de maneira otimizada, pode proporcionar uma eficiência energética de até 75%. Portanto, de maneira geral, as células a combustível podem ser classificadas conforme a Tabela 2.1:

Tabela 2.1 – Principais tipos de células a combustível

	PEMFC	DAFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Eletrólito	Membrana polimérica	Membrana polimérica	Hidróxido de potássio	Ácido fosfórico	Lítio, potássio, carbonatos fundidos	Óxidos de yttria e zircônio
Temperatura de operação	60°C – 90°C	70°C – 90°C	70°C – 200°C	175°C – 200°C	600°C – 700°C	700°C – 1000°C
Combustível	H ₂	Álcool/Água	H ₂	H ₂	H ₂ ,CH ₄ ,CO	H ₂ ,CH ₄ ,CO
Catalisador	Platina	Platina/Rutênio	Platina	Platina	Níquel-Cromo	Níquel-Zircônia
Íon migrante	H ⁺	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Oxidante	Ar	Ar	Ar+Água	Ar	Ar+CO ₂	Ar
Potência típica	< 250KW	< 50 KW	< 50 KW	50KW – 300KW	300KW – 3MW	50KW – 5MW
Reação anódica	H ₂ → 2H ⁺ + 2e ⁻	CH ₃ OH + H ₂ O → CO ₂ + 6H ⁺ + 6e ⁻	H ₂ + 2(OH) ⁻ → 2 H ₂ O + 2e ⁻	H ₂ → 2H ⁺ + 2e ⁻	H ₂ + CO ₃ ²⁻ → H ₂ O + CO ₂ + 2e ⁻	H ₂ + O ²⁻ → H ₂ O + 2e ⁻
Reação catódica	½ O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂ O	3/2 O ₂ + 6H ⁺ + 6e ⁻ → 3H ₂ O	½ O ₂ + H ₂ O + 2e ⁻ → H ₂ O + 2(OH) ⁻	½ O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂ O	½ O ₂ + CO ₂ + 2e ⁻ → H ₂ O	O ₂ + 2e ⁻ → O ²⁻
Reação total na célula	H ₂ + ½ O ₂ → H ₂ O	CH ₃ OH + 3/2 O ₂ → CO ₂ + 2H ₂ O	H ₂ + ½ O ₂ → H ₂ O	H ₂ + ½ O ₂ → H ₂ O	H ₂ + ½ O ₂ → H ₂ O	H ₂ + ½ O ₂ → H ₂ O

2.3 Estado atual da tecnologia de células a combustível

As células a combustível apesar de terem seus princípios descobertos em 1839 pelo inglês William Grove, permaneceram sem uso prático até que a corrida espacial na década de 60 trouxesse grande motivação para seu desenvolvimento, tendo sido utilizada em naves espaciais tripuladas para produção de eletricidade e fornecimento de água. Apesar do alto custo inicial desta tecnologia em relação a outros sistemas, ela eliminava a necessidade do transporte de pesadas baterias e enormes quantidades de água ao espaço.

O avanço atual da tecnologia permitiu a diminuição do custo das células a combustíveis, que aliado à conscientização das nações quanto ao agravamento dos problemas ambientais causados pelos combustíveis fósseis, levou à abertura de três grandes frentes de utilização de células a combustível: as unidades automotoras, as unidades estacionárias e as unidades portáteis.

2.3.1 Unidades automotoras

A adoção de leis mais rígidas de controle de emissão de poluentes na maioria dos países desenvolvidos colocou toda a indústria automobilística na busca de novas alternativas para os motores a combustão, sendo uma das principais linhas de pesquisas adotadas o desenvolvimento da célula a combustível.

As principais montadoras como Ford, Honda, Daymlier-Benz, General Motors, Volkswagen, Nissan e Hyunday, possuem protótipos em fase final de testes, a serem lançados no mercado brevemente, sendo a maioria movidos por células a combustível produzida pela empresa Ballard Power Systems sediada no Canadá. A Ballard é hoje a maior empresa do mundo de célula a combustível à membrana polimérica. Está investindo

em todos os segmentos, desde transportes até estacionários, utilizando a tecnologia PEMFC.

Tomando como exemplo de evolução a empresa Daymller-Benz, o primeiro protótipo produzido pela empresa em 1994, o NECAR I tinha quase todo o espaço originalmente destinado à carga e passageiros ocupado pelo sistema de propulsão e armazenamento, a potência era de apenas 50 kW e o combustível utilizado era o hidrogênio comprimido permitindo uma autonomia de aproximadamente 130 Km.

Atualmente os protótipos desenvolvidos pela empresa são NECAR IV e V, baseados no carro compacto de linha da empresa, o Classe A. O sistema atual é tão compacto, que o veículo, tem capacidade de carga e passageiros (cinco) similar ao de propulsão convencional, possuindo uma potência de até 70 kW, sendo que a densidade energética das baterias evoluiu significativamente, reduzindo a relação de 21Kg/kW no NECAR I, para 5Kg/kW dos veículos atuais. Os combustíveis utilizados são: o hidrogênio líquido no NECAR IV, e hidrogênio retirado do metanol, através de reformador catalítico “on-board”, no NECAR V. Ambos permitem autonomia superior a 400 Km [19].

Outra área atualmente com grande investimento é a de transportes coletivos, com protótipos de ônibus movidos a células a combustível sendo desenvolvidos para atuarem nas grandes áreas metropolitanas, inclusive no Brasil.

2.3.2 Unidades portáteis

O segmento de aplicação portátil deverá ser a primeira aplicação para as células a combustível a atingir o mercado comercial em massa. A tendência mundial de equipamentos portáteis de comunicação sem fio como as tecnologias wireless e bluetooth,

forçam a busca de novas alternativas para o uso de baterias eletroquímicas, devido aos problemas ambientais causados quando do descarte das mesmas.

Todas as grandes empresas do setor como a Canon, Sharp, Casio, Fujitsu, Sanyo, Hitachi, Motorola, Toshiba e Sony possuem protótipos de notebooks, celulares e PDAs acionados à células a combustível, sendo que para alimentar uma célula a combustível portátil estão sendo utilizadas soluções como o hidrogênio comprimido, o hidrogênio estocado em hidretos metálicos, o metanol, ou ainda o etanol. As tecnologias preferidas são a PEMFC e a DAFC.

As células portáteis mais recentes têm densidade de potência com cerca de 50mW/cm^2 , permitindo uma redução no tamanho do módulo da célula. Elas já utilizam a revolucionária tecnologia de nanotubos utilizados como eletrodos. A potência média de saída é de 14W, e a máxima é de 24W. O peso é de 900g, sendo que 300g são do combustível (metanol), diluído em água com concentração de 10%. O tempo de operação ainda é pequeno, cerca de 5 horas.

Empresas dedicadas ao mercado militar investem pesadamente na miniaturização e eficiência energética das células a combustível, desenvolvendo também micro-reformadores que bombeiam metanol e água para canais microscópicos que medem não mais que a espessura de 3 fios de cabelo humanos. O líquido interage com um catalisador e é vaporizado aplicando-se calor até alcançar a temperatura de 250°C a 300°C. As reações químicas produzem hidrogênio e dióxido de carbono. O hidrogênio pode então ser utilizado pela célula a combustível para produzir eletricidade enquanto o gás dióxido de carbono é descartado.

Outra aplicação de grandes possibilidades comerciais é a de geradores portáteis de energia. Unidades portáteis com potência entre 1kW e 5kW já podem ser encontradas no

mercado para aplicações como camping e substituição de no-breaks. A maioria utilizando células PEMFC alimentadas através de hidrogênio armazenado em hidretos metálicos, metais com a propriedade de absorver o hidrogênio a baixas temperaturas e liberá-los normalmente quando atingem temperaturas entre os 60 e 70 °C. Desta forma, o hidrogênio pode ser armazenado no estado condensado, através de uma compressão relativamente simples. Este sistema de armazenamento promete ser seguro e eficiente, mas a razão entre o hidrogênio armazenado e o peso do hidreto metálico ainda é baixa [20].

2.3.3 Unidades estacionárias

Células a combustível de grande porte são utilizadas também em unidades estacionárias na substituição de geradores a base queima de materiais orgânicos ou de combustíveis fósseis, principalmente em situações que necessitem baixo nível de ruído com hospitais e laboratórios, ou quando a emissão de poluentes não pode ser tolerada como em grandes centros metropolitanos.

A possibilidade de co-geração termoelétrica aumenta consideravelmente a eficiência destas unidades, sendo que empresas como a Siemens já produzem unidades estacionárias com potência acima de 1MW, utilizando células SOFC de alta eficiência.

Apesar de algumas unidades já funcionarem com sucesso a vários anos, o alto custo comparativo desta tecnologia ainda impossibilita a sua massificação.

2.4 Desenvolvimento tecnológico de células a combustível no Brasil

No Brasil, país com enorme potencial energético em várias fontes de energia, onde a energia hidráulica se destaca, a pesquisa em células a combustível está caminhando

através da iniciativa de algumas empresas, institutos de pesquisa e universidades, apoiadas financeiramente pelas concessionárias de energia e algumas montadoras de automóveis e, aos poucos, pelo governo brasileiro.

O projeto de uma célula a combustível envolve desde estudos sobre quais combustíveis são mais apropriados para o mercado brasileiro, quais as melhores formas de armazenar e/ou reformar estes combustíveis, qual tecnologia deve ser usada para determinada aplicação e como melhorar a durabilidade e eficiência destas tecnologias, particularmente os eletrólitos e eletrodos, dentre outros estudos.

Verifica-se que os principais estudos de pesquisa estão voltados para o setor automobilístico e o de geração de energia estacionária, principalmente residencial e comercial. Não há ainda no Brasil, empresas pesquisando aplicações de células a combustível para equipamentos portáteis, tal como celulares e laptops. Apesar deste desinteresse nacional, esta aplicação será a de maior proximidade com o público mundial nos próximos anos.

Na área de combustíveis, tem-se dado uma atenção especial ao álcool da cana-de-açúcar (etanol) como fonte de hidrogênio, assim como soluções alternativas de armazenamento de hidrogênio em carros, através de sua compressão ou estoque em metais com a propriedade de absorção de hidrogênio.

O governo brasileiro tem demonstrado interesse em apoiar o desenvolvimento das células a combustível através do lançamento oficial, em novembro de 2002, do Programa Brasileiro de Sistemas de Célula a Combustível (ProCaC), uma iniciativa do Ministério de Ciência e Tecnologia (MCT) coordenado pelo Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE) do próprio ministério. O programa tem como objetivo incentivar um conjunto

articulado de projetos de pesquisa, desenvolvimento e informações em diferentes áreas de atuação para desenvolver tecnologia nacional de células a combustível.

Empresas como a Unitech, sediada em Cajobi/SP e a concessionária de energia de Minas Gerais, Cemig, estão investindo em projetos de célula a combustível para o mercado residencial utilizando etanol e hidrogênio puro como combustíveis. No Paraná, a Copel em parceria com o Lactec, está fazendo pesquisas com células a combustível da UTC Fuel Cells, que utiliza tecnologia de Ácido Fosfórico (AFC), direcionado ao mercado industrial, hospitais, dentre outros, para geração de energia estacionária de 200kW ou mais. Na UFPR, há um estudo de otimização de células a combustível de tecnologia PEMFC financiado pela ANP (Agência Nacional de Petróleo), e estudos de obtenção de hidrogênio pela eletrólise da água.

Em São Paulo, a Electrocell em parceria com a Eletropaulo e a Fapesp (Fundo de Amparo a Pesquisas do Estado de São Paulo), está desenvolvendo células a combustível através do Centro Incubador de Empresas Tecnológicas (Cietec) da USP. Os projetos envolvem o uso do etanol (álcool da cana-de-açúcar) como combustível além de aplicações em transportes e energia estacionária para o mercado industrial. No Rio de Janeiro, o Laboratório de Hidrogênio LABH2 da Coordenação de Programas de Pós-Graduação em Engenharia (Coppe) da UFRJ está desenvolvendo, juntamente com a Renault, uma das mais promissoras linhas de pesquisa em curso no mundo: o armazenamento de átomos de hidrogênio inseridos dentro da estrutura atômica de um metal.

Já a Unicamp, está desenvolvendo um protótipo de reformador de etanol para a produção de hidrogênio para aplicação em célula a combustível e capaz de gerar 300 W em corrente alternada. Além deste projeto, a Unicamp está desenvolvendo outros dois projetos de geração de energia através de células a combustível. O primeiro realizado em parceria

com a Fapesp terá 1 kW de capacidade. O segundo, desenvolvido com a Petrobrás, terá 5 kW de capacidade.

Também em São Paulo, a Empresa Metropolitana de Transportes Urbanos de São Paulo (EMTU) desenvolve, desde 2000, o projeto Estratégia Energético-Ambiental: Ônibus com Célula a Combustível de Hidrogênio. Com o apoio do Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento (PNUD), a Fase II do projeto começou em 2001. Ela consiste na aquisição, operação e manutenção de oito ônibus com célula a combustível de hidrogênio, além de uma estação de produção desse gás e abastecimento dos ônibus e do acompanhamento e verificação do desempenho desses veículos.

Para prestar apoio e troca de informações sobre estudos sobre o hidrogênio, foi criado o Centro Nacional de Referência em Energia do Hidrogênio pelo MCT, o Governo de São Paulo, a UNICAMP, a USP, a CEMIG e o Instituto Vitae Civilis. Em Florianópolis, Santa Catarina, o Instituto Nacional de Eletrônica de Potência (INEP), com sede na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), juntamente com PHB Eletrônica de São Paulo, está se especializando no controle e monitoramento de uma célula a combustível de 3kW. Estudos também estão sendo feitos pela Tecpar para se avaliar a qualidade do álcool carburante comercial, assim como analisar a questão da contaminação devido a transporte comum, e determinação das características do álcool para as células a combustível [19].

Como se pode ver resumidamente, o Brasil possui pesquisadores e investidores motivados a desenvolver células a combustível genuinamente nacionais, inclusive com a intenção de exportar a tecnologia nacional. Portanto, é importante um incentivo de maior praticidade por parte do governo brasileiro para que estes atuais e futuros projetos rendam frutos para o nosso país. O Brasil tem um grande potencial para ser referência em tecnologia do hidrogênio e ficar auto-suficiente em energia em todas as suas formas de

aproveitamento, incluindo o petróleo, sendo um ponto estratégico e crucial para o desenvolvimento e crescimento econômico do país. Com uma grande capacidade hidráulica e sucro-alcooleira, o Brasil poderá produzir hidrogênio para exportar e utilizar em suas próprias células a combustível. O nosso país poderá ser uma referência mundial em auto-suficiência em energia e exportador da tecnologia de produção, armazenamento e distribuição de hidrogênio e também da tecnologia célula a combustível. Um trabalho de conscientização nas escolas deve ser feito para motivar os jovens brasileiros da importância que a energia e o meio ambiente terão no futuro deles, na nossa nação e no mundo.

CAPÍTULO III

CARACTERÍSTICAS CONSTRUTIVAS DAS CÉLULAS PEMFC

3.1 Introdução

As células PEMFC são de construção robusta e relativamente simples, Têm como principais características a baixa temperatura de operação ($\approx 90^{\circ}\text{C}$) proporcionando uma reposta rápida de acionamento e desligamento. Estas propriedades somadas a possibilidade da utilização direta de ar no cátodo e a emissão zero de CO_x e NO_x colocam este modelo de célula como a mais promissora como alternativa para motores a combustão em unidades móveis como automóveis, navios, submarinos, etc. Estas características também a indicam para a produção de energia elétrica em unidades estacionárias residenciais e comerciais de baixo e médio porte (até 250 kW).

A principal barreira inicial para a utilização das células PEMFC foi o alto custo da platina utilizada como catalisador nos eletrodos. As células iniciais utilizavam aproximadamente 4mg de platina por cm^2 de área de membrana, inviabilizando a utilização comercial deste tipo de célula.

Atualmente, com o desenvolvimento tecnológico alcançado na formação dos eletrodos, consegue-se a utilização de 0,05mg de platina por cm^2 de área de membrana com a mesma eficiência elétrica, obtendo custos aceitáveis para sua comercialização.

3.2 Princípio de funcionamento das células PEMFC

As células PEMFC utilizam hidrogênio e oxigênio para produzir eletricidade, calor e água. O conceito físico deste tipo de célula é o oposto da eletrólise. Na eletrólise, uma corrente elétrica é conduzida através de uma solução aquosa para produzir hidrogênio e oxigênio. Na célula combustível PEMFC, o hidrogênio e o oxigênio circulam nas laterais de uma membrana polimérica, produzindo eletricidade, calor e água (Figura 3.1).

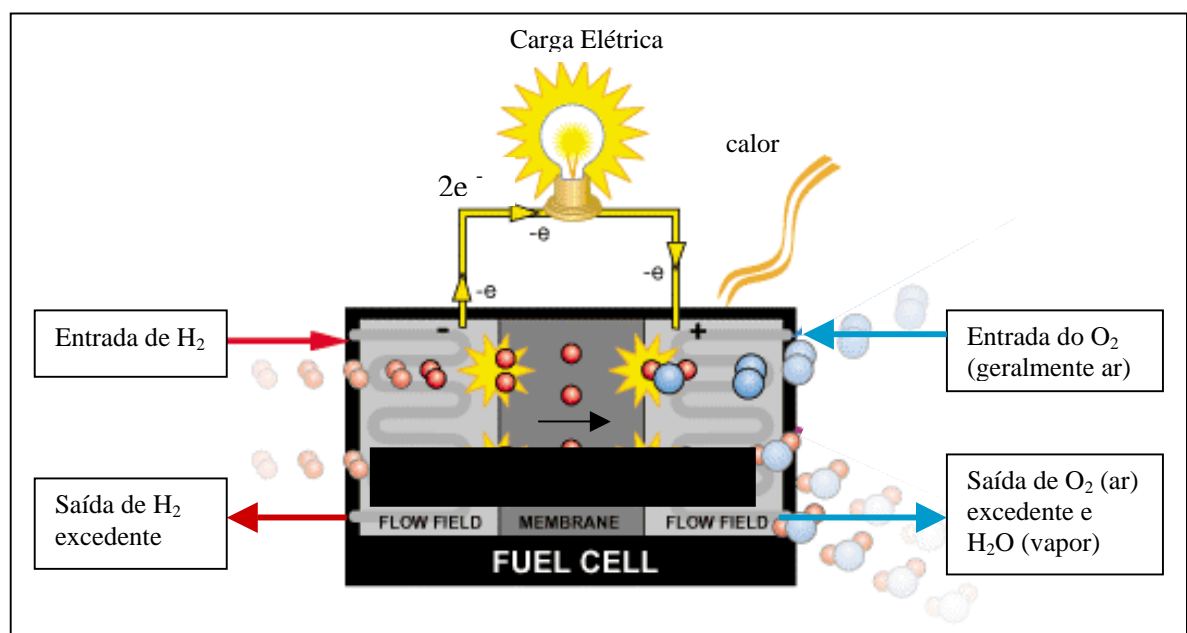
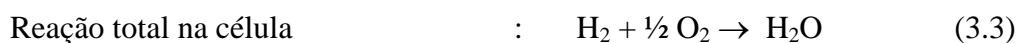
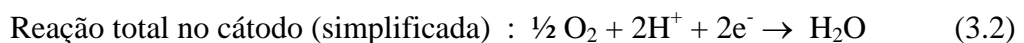
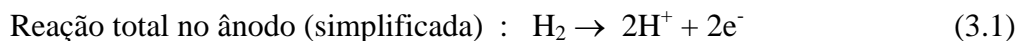


Figura 3.1 – Esquema de uma célula a combustível PEMFC

De maneira simplificada, as reações eletroquímicas que ocorrem nas PEMFC são:



Durante o funcionamento, as moléculas de hidrogênio (H_2) fluem por canais específicos até entrar em contato com a platina existente no ânodo, provocando sua adsorção e posterior oxidação, formando dois íons de hidrogênio (2H^+) e liberando 2 elétrons no ânodo (Equação 3.1). Simultaneamente, o oxigênio (O_2) ou o próprio ar (que

contem oxigênio), flui também por canais específicos até entrar em contato com a platina existente no cátodo provocando sua adsorção. Como existe uma eletronegatividade natural entre um eletrodo de hidrogênio e um de oxigênio, uma força eletromotriz é produzida entre o ânodo e o cátodo. Quando o circuito é fechado, uma corrente elétrica surge pelo circuito externo, ao mesmo tempo em que os íons de hidrogênio são conduzidos através da membrana. Quando estes íons e os elétrons chegam ao cátodo, provocam a redução do oxigênio, produzindo vapor de água (Equação 3.2).

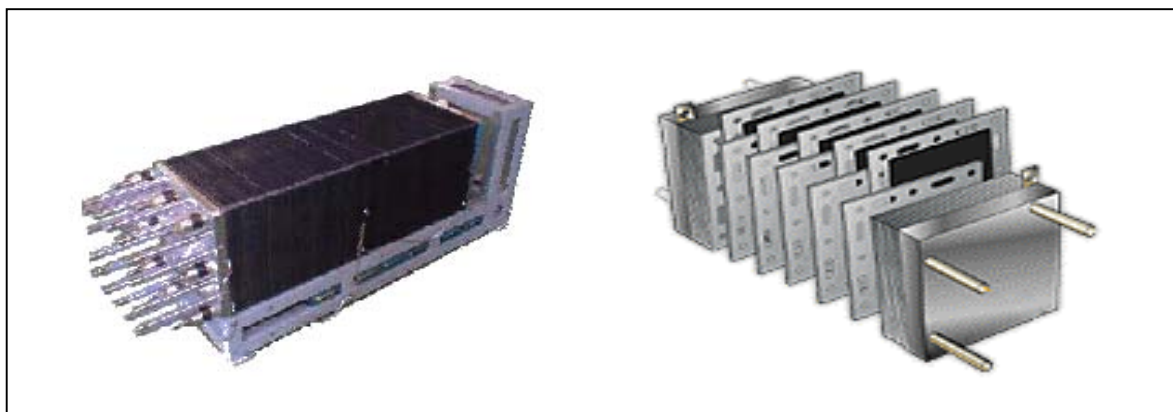
Analisando-se as reações ocorridas tanto no ânodo quanto no cátodo, observa-se que as etapas envolvidas na redução do oxigênio são significativamente mais complexas que as da oxidação do hidrogênio, necessitando de uma maior energia de ativação provocando maiores perdas durante o processo. A Equação 2.3 mostra que a reação total é espontânea e exotérmica, portanto durante seu funcionamento, a célula combustível consumirá hidrogênio no ânodo e oxigênio do cátodo, sendo produzida potência elétrica no circuito externo e calor durante a reação.

Apesar da aparente simplicidade, ocorrem internamente à célula, complexas semi-reações que serão detalhadas posteriormente no Capítulo 4.

3.2.1 Pilha de combustível

A tensão elétrica produzida entre o ânodo e o cátodo de uma única célula a combustível é determinada pela eletronegatividade natural existente entre o combustível e o oxidante, e pelas perdas internas à célula, possuindo um valor pequeno (geralmente variando entre 0,4 e 1,2 V). Para atender a necessidade de alimentação de cargas elétricas com tensões superiores, monta-se um número pré-definido de células a combustível ligadas

em série, formando conjuntos denominados *Pilha de Combustível*, conforme mostra a Figura 3.2.



Fonte: www.3m.com, 3M Corporation

Figura 3.2 – Foto e vista expandida de uma pilha combustível de membrana polimérica

O valor da tensão de operação de uma pilha de combustível é determinado pelo número de células a combustível que a constitui, e pelas perdas internas, determinadas pelos materiais e métodos construtivos, bem como pela intensidade da corrente elétrica imposta pela carga e pelos procedimentos operacionais.

A capacidade máxima de corrente elétrica que poderá ser gerada por uma célula a combustível é determinada além das grandezas relacionadas à alimentação dos gases, pelas propriedades físico-químicas do eletrólito, e pela área que está ativamente em contato com o eletrodo. No caso da pilha a combustível, a capacidade máxima de corrente poderá ser alterada com o aumento da área dos eletrodos ou pela ligação em paralelo de várias células.

Portanto a potência elétrica gerada pela pilha a combustível é determinada por uma série de variáveis construtivas e operacionais, que serão estudadas detalhadamente nos capítulos posteriores.

3.3 Estrutura da célula PEMFC

Fisicamente uma célula PEMFC típica pode ser subdividida em três partes: o conjunto membrana/eletrodos (MEA – Membrane Electrode Assembly) que consiste em uma “folha” única composta pela membrana polimérica com os eletrodos em suas laterais e dois conjuntos formados por um suporte difusor de gases e uma placa separadora de cada lado da MEA (Figura 3.3).

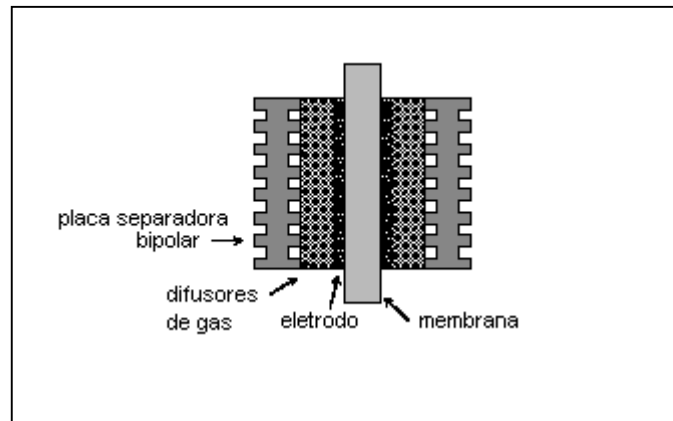


Figura 3.3 –Célula a combustível PEMFC

Na montagem de uma pilha PEMFC, temos este conjunto montado em sequência, conforme indicado na Figura 3.4.

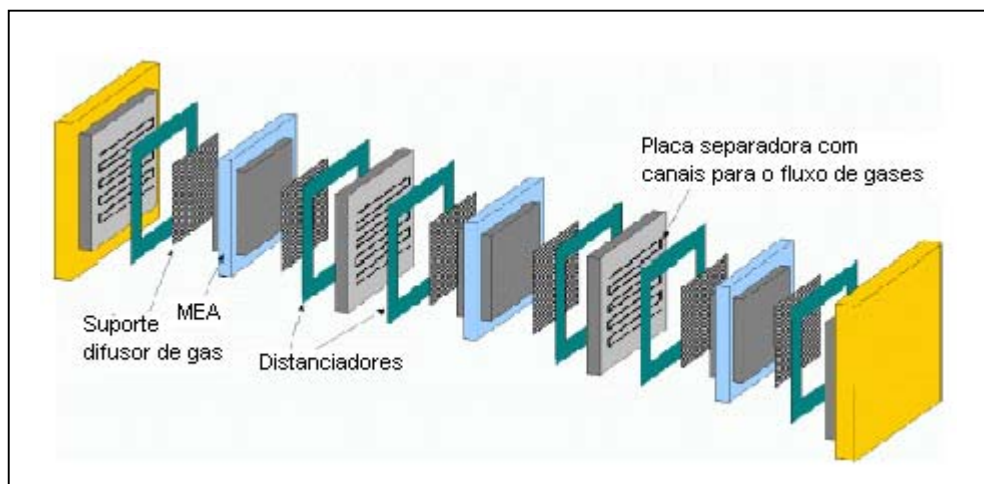


Figura 3.4 –Esquema de montagem de uma pilha PEMFC

3.3.1 Membrana polimérica

Consiste de uma membrana delgada, com espessura geralmente entre 12 e 210 μm , responsável pela condução dos prótons para o complemento do circuito elétrico na célula combustível.

A membrana é constituída de um polímero orgânico sólido, geralmente um ácido politetrafluoretileno, que necessita estar em solução aquosa para a realização da condução protônica. A membrana mais utilizada atualmente é a Nafion[®], desenvolvida pela empresa DuPont inicialmente para a eletrólise cloro/soda, com estrutura química descrita na Figura 3.5, mostrada abaixo:

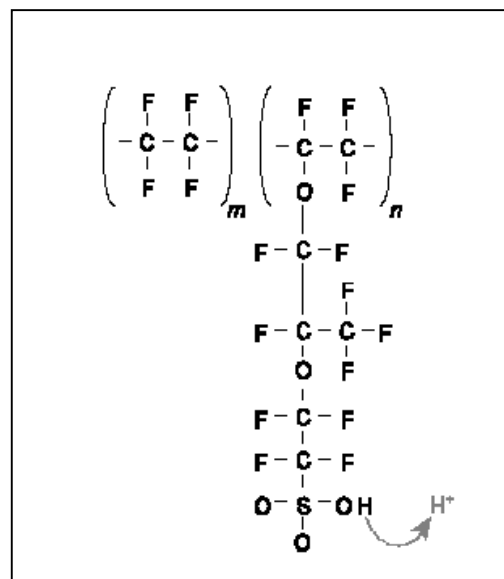


Figura 3.5 – Estrutura química da membrana Nafion[®] [18]

As pontas da cadeia, onde se encontram os grupos sulfônicos, quando hidratadas, expandem-se, formando espécies de bolhas interligadas na estrutura, que sobre o efeito de um campo elétrico, possibilitam a migração dos íons de hidrogênio e água pela membrana.

3.3.2 Eletrodo de difusão gasosa

Os eletrodos do ânodo e cátodo, utilizados nas células PEMFC, deverão possuir uma estrutura porosa, possibilitando a difusão gasosa tanto do hidrogênio como do oxigênio; Deverão também, necessariamente, serem condutores elétricos e possuir em sua estrutura o elemento catalisador (platina).

Sua construção deverá permitir a maximização da interface trifásica entre os gases (hidrogênio ou oxigênio), os sólidos (eletrodo e membrana) e a água necessária para o funcionamento da membrana. Deverá também possuir alta atividade catalítica, o que influenciará diretamente na densidade de corrente oferecida pela célula.

Os eletrodos de difusão gasosa são extremamente delgados, possuindo espessuras entre 250 e 450 μm .

3.3.3 Integração membrana / eletrodos

A natureza porosa e pequena espessura dos eletrodos, propicia sua montagem em conjunto com a membrana polimérica, formando um conjunto integrado denominado MEA (Membrane Electrode Assembly).

Este conjunto é formado com base na aplicação de filmes nas laterais da membrana, a partir de uma pasta contendo várias substâncias químicas (inclusive o catalisador), que após seca por aquecimento, formam uma película porosa e condutora.

3.3.4 Suportes difusores de gás

Material poroso com três funções básicas importantes. Propiciar o contato elétrico entre os eletrodos e as placas separadoras, fazer uma melhor difusão gasosa dos reagentes (hidrogênio e oxigênio) para que alcance a platina dos eletrodos e permitir somente ao trânsito de vapor de água, mantendo a umidade necessária para o transporte iônico na membrana confinada à MEA.

Os suportes difusores de gás (gas diffusion backing / backing layers) possuem espessura entre 300 e 400 μm , sendo constituídos de um material condutor elétrico, geralmente papel carbono poroso ou tecido a base de carbono, podendo ser revestidos de Teflon[®] que previne a aderência de água e possibilita uma rápida difusão dos gases [2].

3.3.5 Placas separadoras

Elementos que tem como funções básicas prover a rigidez mecânica à célula bem como propiciar o encaminhamento dos gases através da célula. Como se constituem também nos terminais elétricos de uma célula isolada, são construídos de materiais rígidos, impermeáveis aos gases, condutores elétricos, e, se possível, de baixo peso. Os materiais comumente utilizados são metais, grafite ou compostos a base de carbono.

Em uma pilha combustível, uma mesma placa separadora pode propiciar a distribuição de hidrogênio de um lado e oxigênio no outro, realizando a ligação em série entre as células, formando uma *placa separadora bipolar* (bipolar plate), sendo que nas extremidades da pilha utiliza-se uma *placa separadora terminal* (end plate), onde circula somente um gás em um dos lados.

3.3.6 Células de refrigeração

Como a reação ocorrida na célula é exotérmica, o calor em excesso produzido deverá ser retirado. Caso isso não seja feito, a temperatura da célula PEMFC pode ultrapassar a temperatura de vaporização da água ($\approx 100^{\circ}\text{C}$), provocando o ressecamento da membrana, fazendo cessar o transporte protônico, interrompendo assim a reação na célula.

Para isso, utiliza-se na montagem das pilhas de combustível, intercalada com as células a combustível, células de refrigeração, responsáveis pela circulação de uma substância refrigerante (geralmente água) através da pilha, permitindo por meio de um sistema independente, o controle de temperatura de operação das células existentes na pilha.

O fator utilizado para o intercalamento das células de refrigeração entre as células a combustível em uma pilha é variável, geralmente sendo utilizado um fator entre 1:3 e 1:5, sendo a mais utilizada atualmente a relação 1:4.

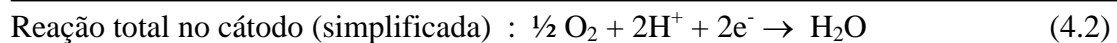
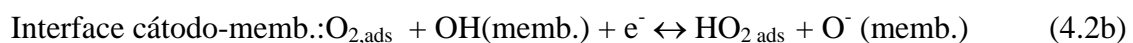
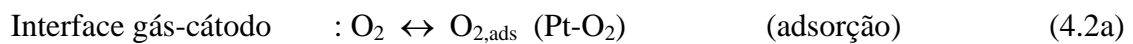
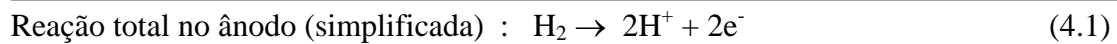
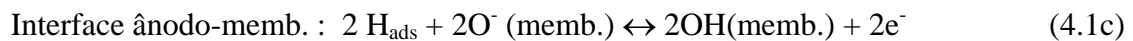
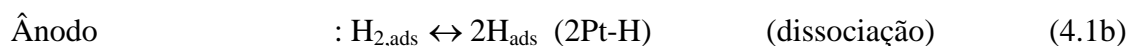
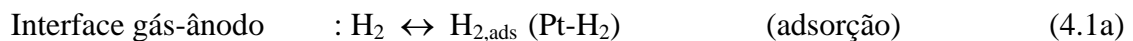
CAPÍTULO IV

PROCESSOS INTERNOS DAS CÉLULAS PEMFC

4.1 Semi-reações internas da célula PEMFC

A compreensão das várias reações intermediárias e dos locais onde estas ocorrem internamente à célula de combustível, apesar de trazerem complexidade a um processo aparentemente simples de oxi-redução, é de extrema importância para o conhecimento do princípio de funcionamento da célula, e de como os vários fatores construtivos e operacionais influenciam em sua operação. A Figura 4.1 exemplifica as principais fases das reações ocorridas internamente à célula PEMFC.

Conforme indicado na Figura 4.1, a reação de oxi-redução da célula combustível pode ser subdividida nas seguintes semi-reações [3]:



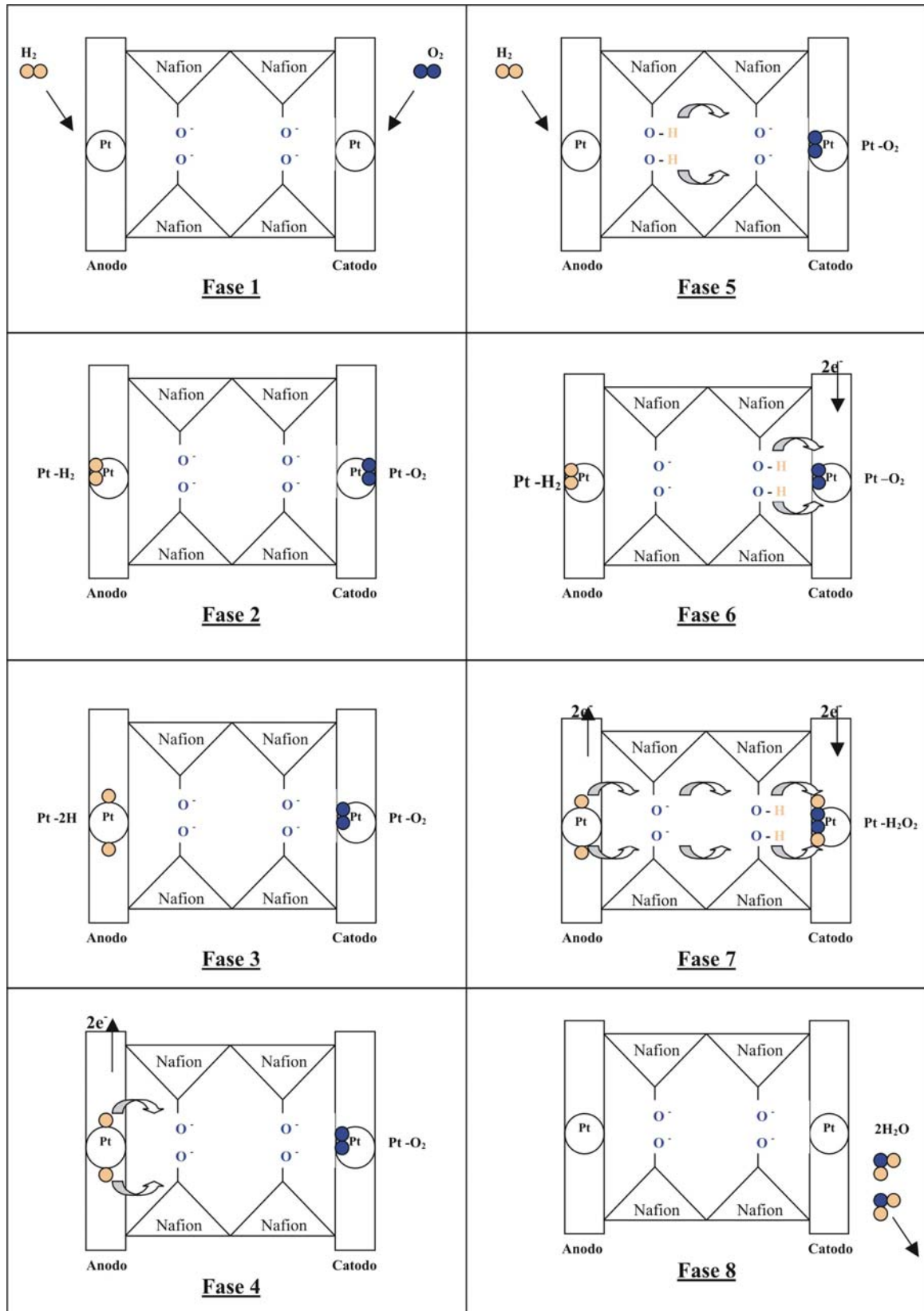


Figura 4.1 – Reações internas da célula PEMFC

- **Fase 1** – Após a liberação da alimentação dos gases, as moléculas de H_2 e O_2 seguem os respectivos caminhos de alimentação, atravessam seus difusores de gás, entrando no espaço onde se encontram os eletrodos.
- **Fase 2** – Com o contato das moléculas de H_2 e O_2 e a Platina existente nos eletrodos ocorre a adsorção dos gases (Equações 4.1a e 4.2a). Este processo é de suma importância para que a totalidade do processo eletroquímico da célula ocorra. Além de gerar uma eletronegatividade, devido a esta reação ser exotérmica, é gerada energia suficiente para iniciar o restante do processo. A reação de oxirredução entre os gases hidrogênio e oxigênio na natureza, apesar de também ser exotérmica, não ocorre espontaneamente devido à necessidade de uma energia inicial de ativação. Portanto para que a reação ocorra de maneira espontânea na célula a combustível é necessário um catalisador para a reação, responsável pela adsorção dos gases, papel este desempenhado pela platina existente nos eletrodos. Outros metais ou ligas metálicas podem ser utilizados para este fim, porém a Platina e ligas como Ruthênio-Platina, tem demonstrado maior eficiência, apesar de seu alto custo relativo. Metais e ligas alternativas estão sendo estudados com a finalidade de se produzir eletrodos com melhor relação custo x benefício.
- **Fase 3** – Após a adsorção, ocorre, ainda no ânodo, a dissociação das moléculas de H_2 (Equação 3.1b), processo também dependente da platina. Como é um processo exotérmico, também contribui para a energia inicial de ativação necessária para o processo completo.
- **Fase 4** – Com a geração de energia inicial de ativação e a eletronegatividade produzida, desencadeia-se uma série de reações eletroquímicas que se inicia na interação ânodo-membrana onde os átomos de H^+ adsorvidos combinam-se com os

grupos O^- das moléculas da membrana (Equação 4.1c). Antes do início desta reação, formam-se no eletrodo e na membrana superfícies carregadas com cargas de sinais contrários separadas por uma pequena distância, gerando uma barreira que deverá ser vencida através de um consumo energético que é denominado perdas por ativação do eletrodo, gerando também um efeito capacitivo devido às cargas acumuladas. Esta região é denominada região de dupla-camada. Em uma situação oposta, quando a densidade de troca se torna extremamente elevada, as cargas não conseguem ser repostas com a velocidade necessária, gerando as perdas por concentração. Nesta fase os elétrons são encaminhados para o circuito externo, gerando potência elétrica.

- **Fase 5** – Depois de combinados com a estrutura da membrana, os íons de H^+ , impulsionados pelo campo elétrico gerado, movimentam-se através da membrana, sendo que isso só se torna possível quando a membrana estiver umidificada. Mesmo assim existe uma resistência elétrica característica da membrana, gerando perdas que variam de acordo com as características operacionais da célula. Esta resistência elétrica da membrana em conjunto com a resistência elétrica dos eletrodos e placas separadoras formam as perdas ôhmicas da célula. Uma vez que a platina existente no ânodo está “liberada”, ela pode adsorver uma nova molécula de H_2 .
- **Fase 6** – Uma vez que os íons de H^+ chegam nas proximidades do cátodo, cria-se novamente uma região de dupla-camada com o conseqüente efeito capacitivo e a existência de uma perda por ativação com grandeza superior à existente no ânodo. Depois de vencida esta dificuldade e com a chegada dos elétrons através do circuito externo, existe a formação de H_2O_2 (peróxido de hidrogênio), liberando os grupos

O^- da membrana para a condução dos íons H^+ gerados pela adsorção da fase anterior. Este processo ocorre através de semi-reações parciais (Equações 4.2b e 4.2c). As perdas por concentração também estarão presentes em situações de altas densidades de transferência.

- **Fase 7** – Com a chegada dos outros íons de H^+ e elétrons ao cátodo, através da repetição dos processos definidos nas fases anteriores, ocorre a reação com o peróxido de hidrogênio (equação 4.2d) formando moléculas de água no estado de vapor, liberando novamente os grupos O^- da membrana.
- **Fase 8** – O vapor de água é eliminado através de um processo de expurga podendo ser aproveitado no sistema de refrigeração da célula, ou reaproveitado diretamente para a umidificação da membrana.

4.2 Perfil de potenciais elétricos internos da célula PEMFC

A diferença de potencial “vista” pelo circuito externo pode ser calculada através da eletronegatividade natural da reação total da célula a combustível, a qual será detalhada no próximo capítulo, conforme a divisão das semi-reações ocorridas internamente às células.

Considerando condições normais de temperatura e pressão (CNTP), pode ser obtido da literatura química básica o valor de eletronegatividade da reação completa e das semi-reações ocorrida nas interfaces membrana-eletrodos. Esta inter-relação pode ser observada a partir da Tabela 4.1:

Tabela 4.1 – Potenciais elétricos das reações parciais internas da célula PEMFC

Local da reação	Reação	E ⁰
Reação total no ânodo (simplificada):	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	0 V
Interface ânodo-membrana	$2 \text{H}_{\text{ads}} + 2\text{O}^-(\text{memb}) \leftrightarrow 2 \text{OH}(\text{memb}) + 2\text{e}^-$	0,828 V
Interface cátodo-membrana (simplificada)	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{OH}(\text{memb}) + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{O}^-(\text{memb}) + \text{H}_2\text{O}$	0,401 V
Reação total no cátodo (simplificada):	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	1,229 V
Reação total na célula:	$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	1,229 V

Conforme indica a Tabela 4.1, existe na célula a combustível um perfil de potenciais em condições ideais (desconsiderando as perdas) e em CNTP que pode ser exposto pela Figura 4.2:

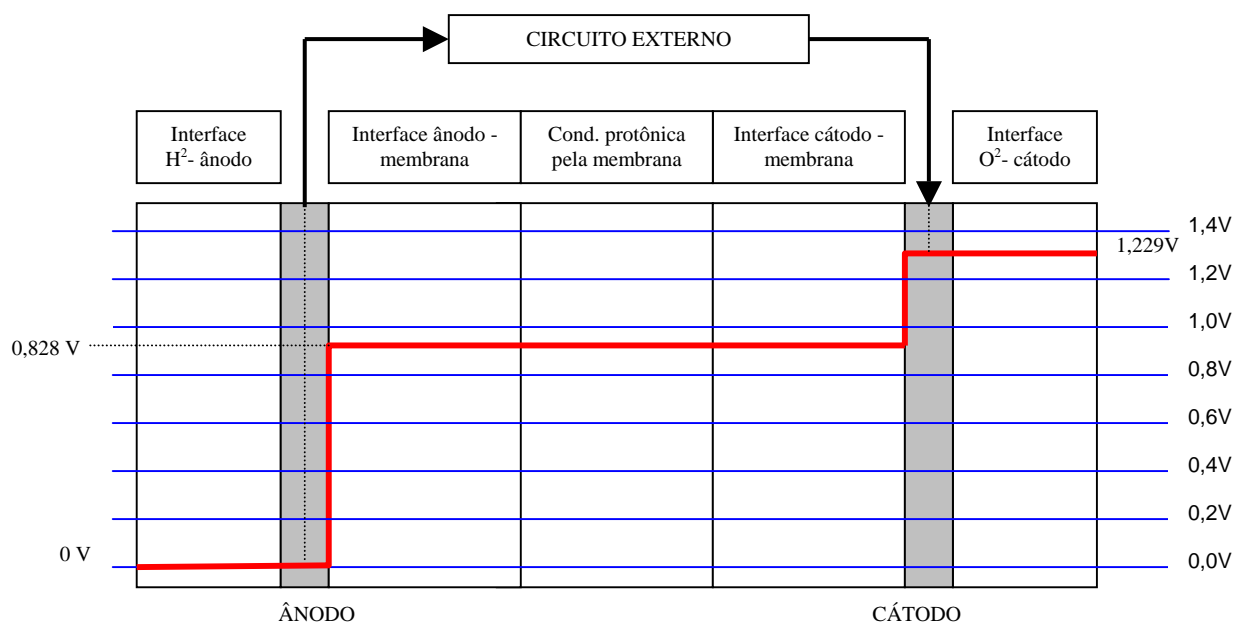


Figura 4.2 – Perfil de potenciais internos a célula PEMFC em condições ideais e CNTP

A Figura 4.2 demonstra que, apesar de existir uma diferença de potencial total entre os eletrodos visto pelo circuito externo, internamente à célula estes valores estão distribuídos pelas semi-reações ocorridas nas interfaces membrana-eletrodos.

Apesar destas condições ideais não ocorrerem na prática, a compreensão destas semi-reações é de extrema importância para a compreensão do princípio dinâmico de funcionamento da célula, e por consequência, avaliar como os parâmetros construtivos e operacionais influenciam no seu desempenho.

Uma vez consideradas as perdas internas conforme descritas nas fases da Figura 4.1, um perfil típico de potenciais internos da célula PEMFC pode ser levantado, conforme indicado na Figura 4.3.

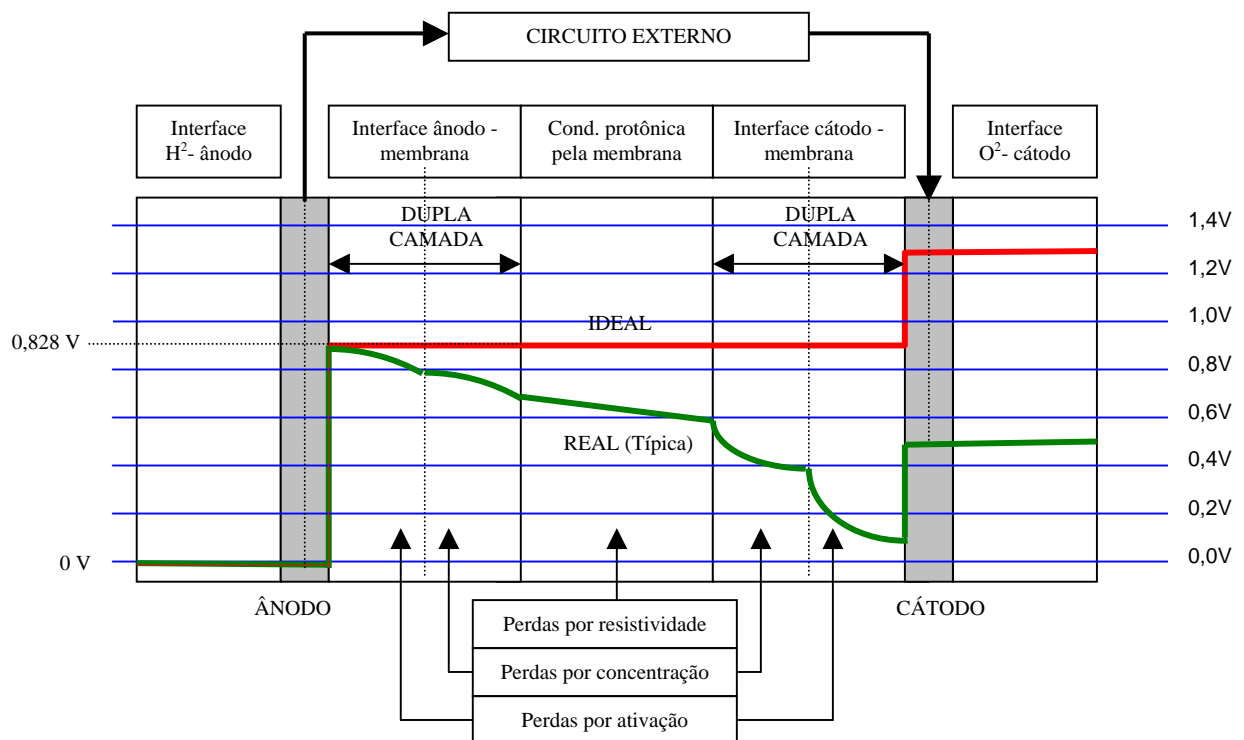


Figura 4.3 – Comparativo de potenciais internos a célula PEMFC em condições ideais e reais em CNTP

Mesmo com a impossibilidade de indica-la em escala (a região de dupla camada é extremamente delgada), a Figura 4.3 exemplifica um perfil típico do funcionamento da célula PEMFC, demarcando a contribuição das principais regiões internas ativas.

CAPÍTULO V

DADOS OPERACIONAIS DAS CÉLULAS PEMFC

5.1 Introdução

Neste capítulo, a célula combustível PEMFC será analisada conforme a variação das grandezas operacionais elementares, considerando-se dois regimes distintos: o comportamento do regime estático de carga, onde as medições relacionadas a mudanças de carga serão feitas após o equilíbrio do sistema (não se levando em conta os transitórios), e o comportamento do regime dinâmico de carga, onde será estudado o transitório produzido durante as mudanças de carga em uma célula a combustível.

5.2 Grandezas operacionais elementares

Para o procedimento operacional de produção de energia elétrica através de uma pilha combustível PEMFC, algumas ítems externos de alimentação e controle deverão ser fornecidos sendo que é através do controle destas grandezas que é feito o controle operacional da pilha. A grandeza destes itens deve ser medida e alterada facilmente através de controles externos, conforme esquema elementar indicado na Figura 5.1.

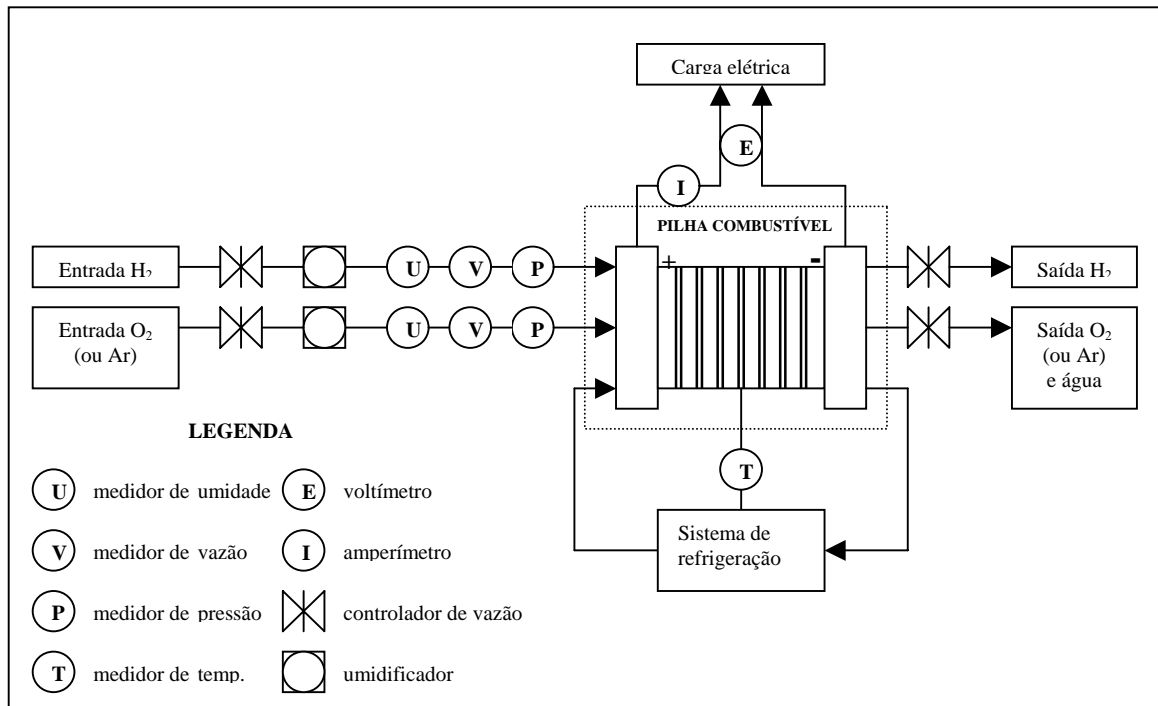


Figura 5.1 – Esquema elementar típico de operação de uma pilha PEMFC

A célula a combustível funciona basicamente como uma fonte de corrente, portanto será analisada a resposta de tensão produzida pela célula a partir da variação da corrente elétrica requerida pela carga e das variáveis operacionais básicas do sistema, sendo as principais variáveis operacionais detalhadas a seguir.

5.2.1 Corrente elétrica operacional

Na célula a combustível, a corrente de operação (I_{op}) é função exclusiva da carga elétrica alimentada. Como o valor da tensão é variável conforme a alimentação dos gases e a temperatura de operação, para a alimentação da maioria das cargas elétricas é necessária a utilização de inversores de frequência CC-CA ou CC-CC, que possam fornecer à carga uma tensão constante ou com pequenas variações.

Em uma pilha com várias células, a variação da tensão é de tal magnitude que se tornou necessário o desenvolvimento de inversores específicos que possam ser utilizadas em conjunto com células a combustível, possuindo estes conversores uma maior tolerância nos valores de tensão de entrada.

5.2.2 Temperatura de operação

A Temperatura de operação da célula a combustível (T_{op}), deverá ser controlada por um sistema independente, e durante os cálculos utilizados neste trabalho serão mensuradas em Kelvin (K). Numa célula típica PEMFC, o sistema de refrigeração faz circular uma substância refrigerante (geralmente água) em um circuito fechado, passando pelas células de refrigeração e por um componente de refrigeração forçada, como um radiador, que deverá ter capacidade e velocidade de refrigeração suficientes para a eliminação do calor gerado, mantendo a temperatura de operação da célula abaixo da temperatura de vaporização da água. Como a célula a combustível não perde energia em forma de vibração ou ruído, toda a energia perdida será sob forma de calor sendo portanto, facilmente calculada.

5.2.3 Transporte dos gases

O controle da alimentação dos gases é de suma importância para o funcionamento da célula, pois além de fornecer o combustível necessário para a reação de oxi-redução, é responsável também pelo transporte da umidade necessária para o bom funcionamento da membrana polimérica. As principais grandezas envolvidas na alimentação dos gases são:

P_{H_2} – Pressão parcial de alimentação do gás hidrogênio (em atm);

P_{O_2} – Pressão parcial de alimentação do gás oxigênio ou ar (em atm);

ϕ_{H_2} – Umidade relativa do gás hidrogênio (em porcentagem);

ϕ_{O_2} – Umidade relativa do gás oxigênio ou ar (em porcentagem);

m_{H_2} – Fluxo de massa do gás hidrogênio (em Kg/s);

m_{O_2} – Fluxo de massa do gás oxigênio (em Kg/s);

m_{Ar} – Fluxo de massa de ar (em Kg/s).

O consumo dos gases geralmente é indicado pela suas estequiometrias, isto é, a relação entre a quantidade de gás fornecido ao sistema e a quantidade de gás efetivamente consumido pela reação, portanto teremos também:

λ_{H_2} – Estequiometria da alimentação do gás hidrogênio (adimensional);

λ_{O_2} – Estequiometria da alimentação do gás oxigênio (adimensional).

λ_{Ar} – Estequiometria da alimentação do ar (adimensional).

5.3 Célula PEMFC em regime estático de carga

Desconsiderando-se o transitório existente durante as mudanças de carga, o comportamento elétrico de uma célula a combustível PEMFC é determinado pela tensão máxima que pode ser produzida por uma célula (tensão de circuito aberto ou tensão ideal) e pelas perdas energéticas existentes durante sua operação.

Dentre as principais perdas a serem consideradas estão: as perdas por ativação e concentração no ânodo e no cátodo e a perda pela resistência ôhmica da célula, sendo que cada uma delas ocorre predominantemente durante um regime de carga (valor de corrente elétrica) operacional da célula, produzindo um comportamento que pode ser representado de forma típica pelo gráfico da Figura 5.2.

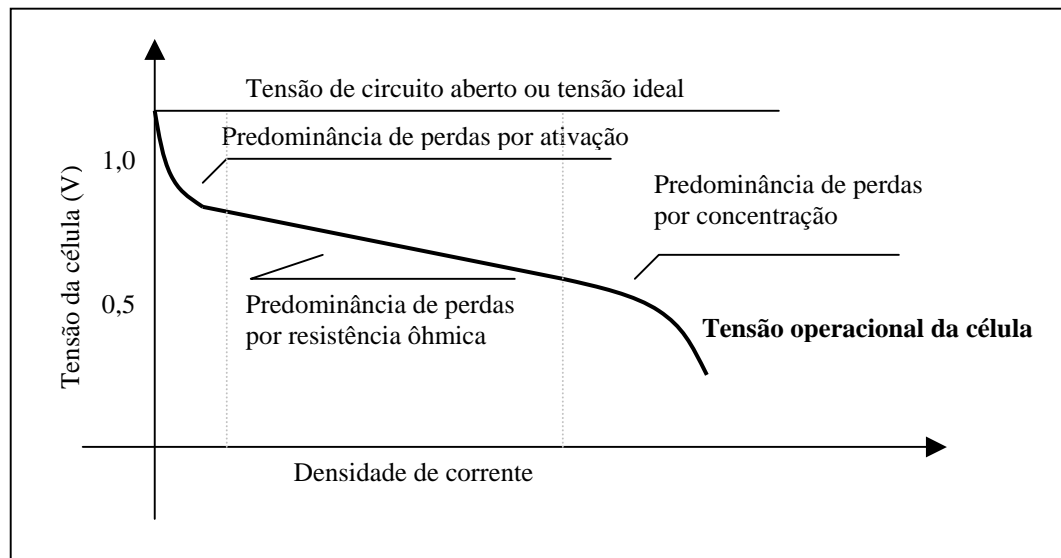


Figura 5.2 – Curva de polarização típica de uma célula PEMFC [1]

A ordem de grandeza das perdas por ativação e concentração somadas no cátodo são substancialmente maiores que no ânodo, pois conforme já demonstrado nas equações 3.1 e 3.2 a reação no cátodo é mais complexa. A ordem de grandeza destas perdas pode ser verificada na Figura 5.3.

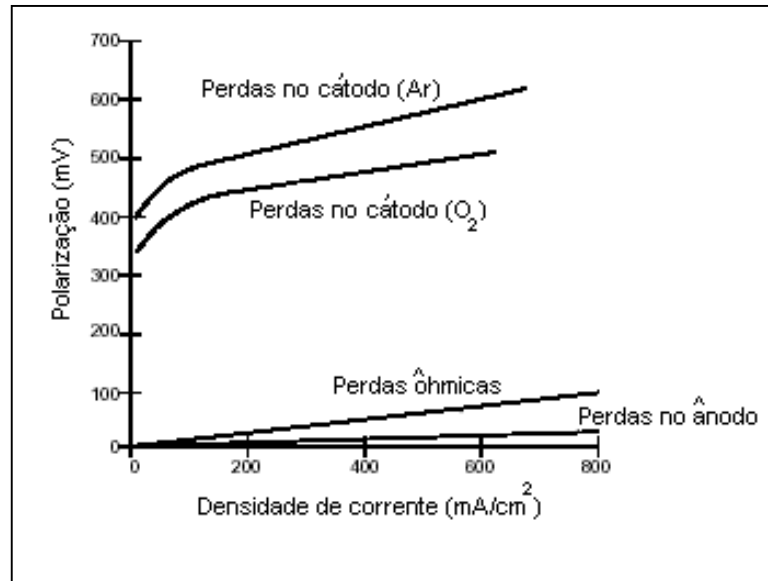


Figura 5.3 – Perdas típicas em uma célula PEMFC [1]

A tensão operacional da célula (V_{op}) pode ser calculada obtendo-se a tensão de circuito aberto (E^0), subtraindo-se as perdas, ou seja:

$$V_{op} = E^0 - \text{perdas} \quad [V] \quad (5.1)$$

ou, mais detalhadamente:

$$V_{op} = E^0 - (V_{av} + V_{ohm} + V_{con}) \quad [V] \quad (5.2)$$

V_{av} são as perdas por ativação, V_{ohm} são as perdas por resistências ôhmicas e V_{con} são as perdas por concentração.

Tanto a tensão de circuito aberto quanto as perdas durante a operação da célula a combustível PEMFC, variarão de acordo com as propriedades construtivas da célula

(dimensões e características dos materiais utilizados), e das variáveis operacionais utilizadas durante seu funcionamento. A influência das propriedades construtivas não faz parte do escopo deste trabalho, e quando forem necessárias serão adotadas conforme dados fornecidos pelos fabricantes.

5.3.1 Tensão de circuito aberto ou tensão ideal

O valor máximo de tensão produzida (tensão de circuito aberto, tensão reversível ou tensão ideal) em uma célula a combustível é específica da reação global ocorrida na célula. No caso da PEMFC, ela pode ser calculada pela diferença energética entre o estado inicial dos reagentes ($\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$) e a resultante final (H_2O)[2]. A máxima tensão produzida pela célula (E^0) para a reação ocorrida na célula ($\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$) sendo calculada pela fórmula:

$$E^0 = - \Delta G / n * F \quad [V] \quad (5.3)$$

n é o número de mols de elétrons envolvidos na reação por mol de H_2 , F é constante de Faraday que representa a carga transferida por mol de elétrons, e ΔG é a variação da energia livre de Gibbs ocorrida na reação que é calculada pela fórmula:

$$\Delta G = \Delta H - T * \Delta S \quad [J] \quad (5.4)$$

Onde:

ΔH - variação da entalpia na reação;

ΔS - variação da entropia na reação;

T - temperatura da reação.

Para a reação ocorrida na célula, em CNTP temos da literatura básica de eletroquímica:

$$\Delta G = \Delta H - T * \Delta S$$

$$\Delta G = - 285.823 \text{ J} - (298,15 \text{ K}) * (-163.2 \text{ J/K})$$

$$\Delta G = - 237.165 \text{ J}$$

$$E^0 = - \Delta G / n * F$$

$$E^0 = - (-237.165 \text{ J}) / (2 * 96.487 \text{ J/V})$$

$$E^0 = 1,229 \text{ V}$$

Portanto, a tensão de circuito aberto para uma célula combustível em condições normais de temperatura e pressão (CNTP) é de 1,229V. Para um melhor detalhamento, deve-se levar em consideração as possíveis variações dos valores operacionais como temperatura de operação e pressão parcial dos combustíveis no valor da tensão de circuito aberto da célula PEMFC.

5.3.2 Perdas por ativação

Também denominada tensão de polarização por ativação, a energia de ativação está presente em toda reação eletroquímica onde a velocidade da reação nos eletrodos é baixa. Na célula a combustível as perdas por ativação representam a energia inicial necessária para vencer a dupla camada nos eletrodos, representando uma queda de tensão nos terminais da célula.

As perdas por ativação (V_{atv}) são dominantes na parte inicial da reação química, ou seja, quando a densidade de corrente na célula é baixa [1]. São quedas de tensão que variam com o aumento da densidade de corrente. A perda por ativação pode ser definida através da equação de Tafel:

$$V_{atv} = \frac{R T_{op}}{\alpha n F} \ln \left(\frac{j_{op}}{j_0} \right) \quad [V] \quad (5.5)$$

Onde:

R - constante universal dos gases (8,314 J/K.mol);

F - constante de Faraday (96.487 C);

T_{op} - temperatura de operação;

n - número de mols;

j_{op} - densidade de corrente de operação da célula;

j_0 - densidade de corrente de troca no eletrodo;

α - coeficiente de transferência eletrônica.

O coeficiente de transferência eletrônica possui um valor entre 0 e 1 representando a proporção da energia disponível no eletrodo que é utilizada na reação eletroquímica [11]. Seu valor é determinado pela reação ocorrida no eletrodo e pelas características construtivas e dos materiais utilizados no eletrodo, principalmente aqueles que influenciam na sua eficiência catalítica, tendo valores diferentes para o cátodo (α_c) e para o ânodo (α_a).

Os valores da densidade de corrente de troca nos eletrodos da célula (j_0), variam com a pressão parcial dos gases de alimentação e temperatura de operação. Seu valor tem

dependências diferentes nos dois eletrodos, que serão detalhadas separadamente nas perdas de ativação do cátodo e ânodo. Como a densidade de corrente é diretamente proporcional ao valor da corrente, e sendo a área da célula constante, podemos definir que as perdas variam analogamente com a densidade de corrente e com a corrente, portanto:

$$V_{\text{atv}} = \frac{R T_{\text{op}}}{\alpha n F} \ln \left(\frac{i_{\text{op}}}{i_0} \right) \quad [V] \quad (5.6)$$

As quedas de tensão por ativação ocorrem nos dois eletrodos, sendo significativamente maior no lado do cátodo, pois a energia de ativação necessária para a redução do oxigênio na célula a combustível será cerca de 5 a 6 vezes maior do que a energia necessária para a oxidação do hidrogênio [1].

5.3.3 Perdas ôhmicas

A resistência ôhmica da célula ocorre devido a dois fatores distintos: A resistência que o eletrólito (membrana polimérica) oferece ao fluxo de íons e a resistência oferecida pelos eletrodos, difusores de gás e placas separadoras ao fluxo de elétrons. Os valores de resistência ôhmica são dados essencialmente construtivos, que poderão sofrer variações devido à temperatura de operação e no caso do eletrólito sofrerá alterações também conforme a variação da umidade necessária para a condução protônica.

Se considerarmos R_m a resistência do eletrólito, R_{cj} a resistência do conjunto eletrodos + difusores + placas separadoras, podemos considerar a seguinte equação para a queda de tensão devido às perdas ôhmicas (V_{ohm}) na célula:

$$V_{ohm} = (R_m + R_{cj}) \cdot i_{op} \quad [V] \quad (5.7)$$

5.3.4 Perdas por concentração

Sempre que um dos reagentes é consumido pela reação eletroquímica nos eletrodos da célula, existe a incapacidade da vizinhança do meio em manter a concentração inicial junto ao eletrodo [1]. Este gradiente de concentração do reagente próximo ao eletrodo produz uma queda de tensão no valor da tensão elétrica da célula, denominada perda por concentração ou tensão de polarização por concentração.

Na prática, os fatores que mais contribuem para a polarização por concentração são o transporte lento dos íons pela membrana em situações de alta densidade de corrente, o que coloca sua influência predominante em condições extremas de carga. A queda de tensão gerada pelas perdas por concentração (V_{con}) pode

ser calculada pela fórmula:

$$V_{con} = \frac{R T_{op}}{nF} \ln \left(1 - \frac{j_{op}}{j_L} \right) \quad [V] \quad (5.8)$$

ou,

$$V_{con} = \frac{R T_{op}}{nF} \ln \left(1 - \frac{i_{op}}{i_L} \right) \quad [V] \quad (5.9)$$

Sendo que i_{op} é a corrente operacional da célula e i_L é a corrente limite do eletrodo, possuindo valores diferentes para o cátodo ($i_{L,c}$) e o ânodo ($i_{L,a}$). Os valores de i_L dependerão das condições construtivas, como a área da célula, desenho dos canais que

levam os gases internamente a célula, características dos difusores de gás, da membrana, etc. Os valores de i_L também sofrerão influência de variáveis operacionais relacionadas à alimentações dos gases. Na prática, a utilização de altas pressões de alimentação e estequiometrias dos gases de alimentação, ou a operação das células fora das condições críticas de carga, levam a possibilidade das perdas por concentração serem desprezadas na operação das células PEMFC.

5.4 Células PEMFC em regime dinâmico de carga

Conforme descrito na Figura 5.2, quando ocorre uma variação da carga alimentada por célula a combustível, ou seja, uma variação da sua corrente elétrica operacional, isto provocará uma variação no valor da tensão de trabalho da célula. Porém esta variação não é instantânea, existindo um regime transitório devido à capacitância gerada na membrana polimérica por um efeito complexo denominado “efeito de dupla camada” que será detalhado na sequência. Levando-se em consideração a influência desta capacitância, o circuito equivalente da célula PEMFC pode ser indicado de uma maneira simplificada conforme a Figura 5.4:

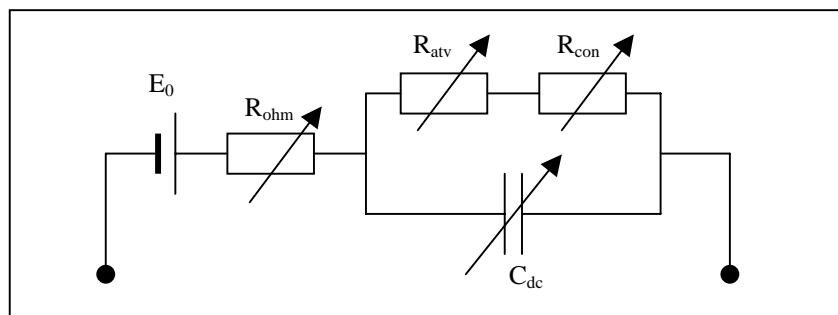


Figura 5.4 – Circuito elétrico simplificado de uma célula PEMFC

E_0 representa a tensão ideal, R_{ohm} representa a resistência ôhmica, R_{atv} representa a resistência por ativação, R_{con} representa a resistência por concentração e C_{dc} representa a capacitância da membrana devido ao efeito de dupla camada.

Quando o circuito impõe uma mudança no valor da tensão em um circuito RC alimentado em corrente contínua, o valor da tensão se altera exponencialmente entre seu valor inicial até seu valor final. Os gráficos da Figura 5.5 mostram estes transitórios para alterações impostas em $t = 0s$.

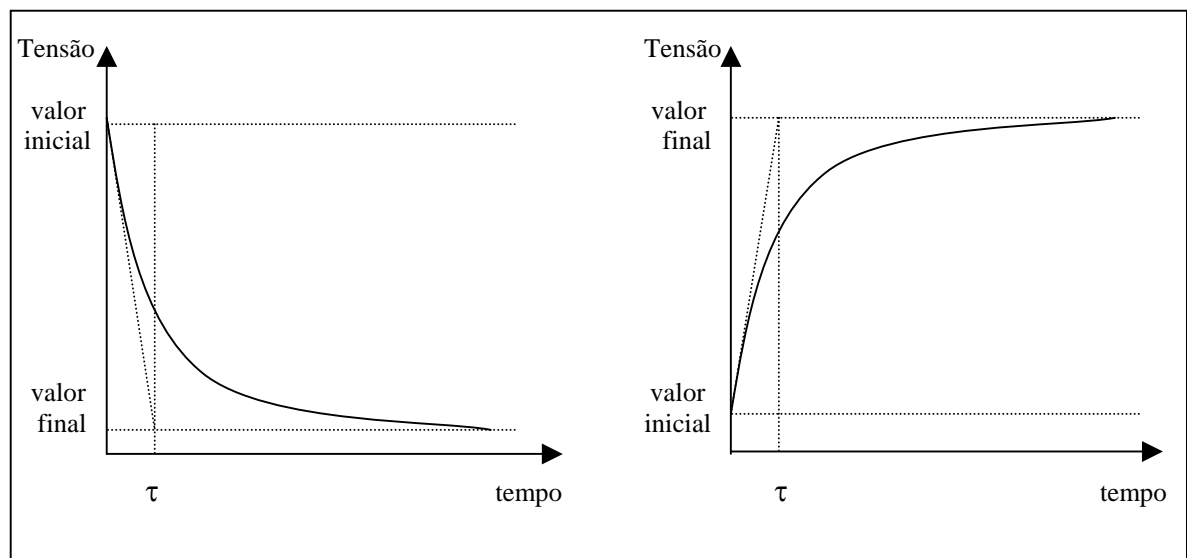


Figura 5.5 – Curvas do transitório da alteração do valor de tensão em circuitos RC

A constante de tempo τ é uma medida de tempo útil para a análise de circuitos RC em corrente contínua do circuito representado na Figura 5.4 podendo ser calculada pela expressão:

$$\tau = R_{th} \cdot C_{dc} \quad [seg] \quad (5.10)$$

Sendo que R_{th} é a resistência de Thevenin, sendo que a equação que representa o comportamento da tensão durante o transitório pode ser expressa por:

$$v(t) = v(\infty) + [v(0+) - v(\infty)] * \exp(-t/\tau) \quad [V] \quad (5.11)$$

Onde $v(\infty)$ é o valor final ao qual a tensão tenderá após a variação da carga, e $v(0+)$ é o valor inicial da tensão antes da modificação do valor da carga alimentada pela célula PEMFC. O valor da tensão se aproxima de seu valor final assintoticamente, pois teoricamente elas nunca o atingirão. Porém, na prática, fazendo $t = 5 \cdot \tau$, calcularemos uma mudança com uma grandeza de 99,3 % da mudança total, podendo ser considerado, que a partir deste valor de tempo, estará a tensão suficientemente próxima de seu valor final para ser considerada estável.

5.4.1 Efeito de dupla camada

Sempre que dois materiais diferentes e eletricamente carregados estão em contato, existe um acúmulo de cargas nas superfícies de contato ou uma transferência de carga de um para o outro. Na célula PEMFC, nos encontros eletrodo/membrana, os dois fenômenos ocorrem simultaneamente, caracterizando desta maneira, além da formação de uma corrente elétrica, duas regiões distintas, com comportamento similar a de capacitores elétricos (Figura 5.6). Este efeito é denominado efeito de dupla camada, e ocorre durante a operação da MEA.

A primeira região é definida pelo distanciamento físico entre a superfície do eletrodo e os íons mais da membrana mais próximos deste, definindo dois planos rígidos de carga, determinando o plano externo de Helmholtz. A segunda região, denominada camada de difusão de Nernst, é criada pela relativa lentidão de movimentação dos íons pela membrana, criando um gradiente de concentração iônica próximo aos eletrodos [11].

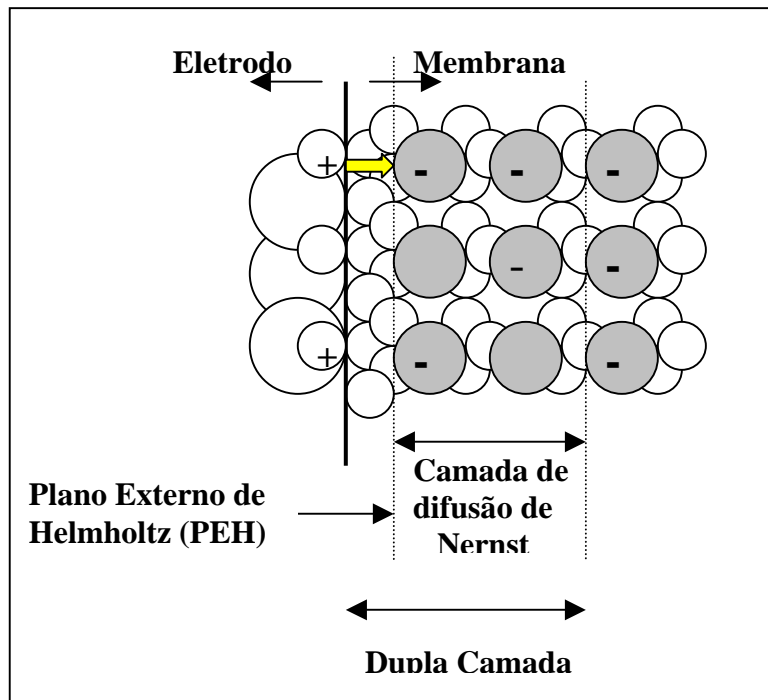


Figura 5.6 – Modelo simplificado da dupla camada

Quando o valor de corrente elétrica requisitada pela carga é alterado, é afetada a concentração de cargas nos eletrodo/membrana alterando os valores de tensão de ativação e concentração nos eletrodos. Como esta variação não é imediata, pois existe um tempo específico para sua estabilização, é caracterizado um efeito similar ao de carga e descarga de um capacitor. É importante salientar que a tensão sobre as camadas internas às duplas camadas da MEA referente à sua resistência ôhmica responde à Lei de Ohm e, portanto, tem alteração simultânea com a variação de corrente da carga, não sofrendo este efeito capacitivo.

Com isso, pode-se indicar o comportamento elétrico da MEA como sendo o de um capacitor (C_{dc}) em paralelo com as resistências de ativação (R_{atv}) e de concentração (R_{con}), em série com a sua resistência ôhmica (R_m). No comportamento global da célula, deve-se levar em consideração a ligação em série das resistências ôhmicas dos difusores e placas

separadoras, perfazendo o circuito equivalente indicado anteriormente na figura 5.4. Convém salientar que, devido ao fato do efeito capacitivo da dupla camada não ser exatamente o de um capacitor clássico (nestes não existe condução elétrica significativa pelo dielétrico), este circuito é somente uma aproximação teórica, permitindo as adaptações a serem feitas no item 6.3, possibilitando também afirmar que a célula a combustível é vista por um inversor alimentado pela mesma, como um circuito resistivo-capacitivo cuja grandeza é dependente das dimensões da célula e da carga alimentada pelo inversor.

5.5 Gerenciamento de massas e energético na célula PEMFC

Durante seu funcionamento, as células PEMFC consomem hidrogênio e oxigênio, produzindo vapor de água, calor e energia elétrica. A quantidade de hidrogênio e oxigênio consumidos e vapor de água produzido são características próprias da reação de oxidação e redução e, portanto, diretamente proporcionais à corrente elétrica requisitada pela carga alimentada pela célula.

A produção de calor e energia elétrica dependerão da eficiência operacional da célula, como será mostrado a seguir.

5.5.1 Consumo de hidrogênio e sua estequiometria

Na reação química ocorrida na célula (Equação 4.3), cada mol de H_2 e em conjunto com meio mol de O_2 produzem um mol de H_2O e dois mols de elétrons ($2 \cdot n$). Com isto teremos uma carga elétrica transferida pelos elétrons ($Q_{el, total}$) de:

$$Q_{eb,total} = n(\text{Número de Elétrons}) * e(\text{Carga do elétron})$$

$$Q_{eb,total} = 2 * n * -e \quad [\text{Coulomb} / \text{mol}] \quad (5.12)$$

Como a constante de Faraday (F), indica a carga de um mol de elétrons, a carga transferida por mol de H_2 ($Q_{H_2,total}$) será de :

$$Q_{H_2,total} = -2F \quad [\text{Coulomb} / \text{mol}] \quad (5.13)$$

Como corrente elétrica é a alteração de carga por unidade de tempo, teremos para uma célula:

$$\text{Total de } H_2 \text{ utilizado} = \frac{i_{op}}{2F} \quad [\text{mols} / \text{s}] \quad (5.14)$$

Portanto, para uma pilha combustível com um número de células indicada por N_{cel} , teremos:

$$\text{Total de } H_2 \text{ utilizado} = \frac{i_{op} * N_{cel}}{2F} \quad [\text{mols} / \text{s}] \quad (5.15)$$

Considerando que a massa molar do gás H_2 é de $2,02 * 10^{-3}$ kg/mol teremos:

$$H_2 \text{ utilizado} = \frac{2,02 * 10^{-3} * i_{op} * N_{cel}}{2F}$$

$$H_2 \text{ utilizado} = 1,05 * 10^{-8} * i_{op} * N_{cel} \quad [kg / s] \quad (5.16)$$

Portanto a estequiometria de alimentação do gás hidrogênio(λ_{H_2}) na célula será de :

$$\lambda_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{1,05 * 10^{-8} * i_{op} * N_{cel}} \quad (5.17)$$

Onde m_{H_2} é o fluxo de massa de hidrogênio para a célula em kg/s.

5.5.2 Consumo de oxigênio e ar e sua estequiometria

Analisando a Equação 5.14 e considerando que a relação entre o número de mols de H_2 e O_2 utilizados na reação é de 2:1, a carga transferida por mol de O_2 ($Q_{O_2, total}$), será de :

$$Q_{O_2, total} = - 4F \quad [Coulomb / mol] \quad (5.18)$$

Como corrente elétrica é a alteração de carga por unidade de tempo, teremos para uma célula:

$$Total\ de\ O_2\ utilizado = \frac{i_{op}}{4F} \quad [mols / s] \quad (5.19)$$

Portanto, para uma pilha combustível com um número de células indicada por N_{cel} , teremos:

$$Total\ de\ O_2\ utilizado = \frac{i_{op} * N_{cel}}{4F} \quad [mols / s] \quad (5.20)$$

Considerando que a massa molar do gás O_2 é de $28,97 * 10^{-3}$ kg/mol, teremos:

$$O_2\ utilizado = \frac{28,97 * 10^{-3} * i_{op} * N_{cel}}{4F}$$

$$O_2\ utilizado = 0,75 * 10^{-7} * i_{op} * N_{cel} \quad [kg / s] \quad (5.21)$$

Caso a célula seja alimentada diretamente com ar, podemos utilizar a relação da proporção de oxigênio no ar como sendo de 21%, teremos:

$$Ar\ utilizado = \frac{0,75 * 10^{-7} * i_{op} * N_{cel}}{0,21}$$

$$Ar\ utilizado = 3,57 * 10^{-7} * i_{op} * N_{cel} \quad [kg / s] \quad (5.22)$$

Portanto a estequiometria de alimentação do gás oxigênio(λ_{O_2}) na célula será de :

$$\lambda_{H_2} = \frac{m_{O_2}}{0,75 * 10^{-7} * i_{op} * N_{cel}} \quad (5.23)$$

Onde m_{O_2} é o fluxo de massa de oxigênio para a célula em kg/s, e caso a célula seja alimentada diretamente com ar, a estequiometria de alimentação de ar (λ_{Ar}) será de:

$$\lambda_{Ar} = \frac{m_{Ar}}{3,57 * 10^{-7} * i_{op} * N_{cel}} \quad (5.24)$$

Onde m_{Ar} é o fluxo de massa de ar para a célula em kg/s.

5.5.3 Concentração do gás hidrogênio no ânodo

Para o cálculo da eficiência dos eletrodos, é importante calcular a concentração do gás existente para sua alimentação. Nas proximidades do ânodo, a concentração do gás hidrogênio (C_{hid}) pode ser calculada em função da sua densidade (d_{hid}) e sua massa molar (MM_{hid}). O valor da concentração do gás variará juntamente com a pressão e temperatura, conforme a lei universal dos gases. A uma temperatura de 20°C e pressão de 1 atm, no ânodo teremos:

$$d_{hid} = 0,083 \text{ Kg/m}^3 = 8,3 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$$

$$MM_{hid} = 2 \text{ g/mol}$$

Portanto teremos:

$$C_{hid} = \frac{d_{hid}}{MM_{hid}} \quad (5.25)$$

$$C_{hid} = \frac{8,3 \times 10^{-5}}{2}$$

$$C_{hid} = 4,15 \times 10^{-5} \quad [mol/cm^3] \quad \text{a } 20^\circ\text{C e } 1 \text{ atm.}$$

Pela equação de Clapeyron, teremos:

$$\frac{P_1}{C_1 * T_1} = \frac{P_2}{C_2 * T_2} \quad .$$

$$C_2 = \frac{C_1 * T_1 * P_2}{P_1 * T_2} \quad (5.26)$$

$$C_{hid} = \frac{4,15 \times 10^{-5} * 293,15 * P_{hid}}{1 * T_{op}}$$

$$C_{hid} = \frac{1,2166 \times 10^{-2} * P_{hid}}{T_{op}} \quad [mol/cm^3] \quad (5.27)$$

5.5.4 Concentração do gás oxigênio no cátodo

Nas proximidades do cátodo, a concentração do gás oxigênio (C_{ox}) pode ser calculada em função da sua densidade (d_{ox}) e sua massa molar (MM_{ox}). O valor da concentração do gás variará juntamente com a pressão e temperatura, conforme a lei universal dos gases. A uma temperatura de 20°C e pressão de 1 atm, no cátodo teremos:

$$d_{ox} = 1,33 \text{ Kg/m}^3 = 1,33 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$$

$$MM_{ox} = 32 \text{ g/mol}$$

Portanto teremos:

$$C_{ox} = \frac{d_{hid}}{MM_{hid}} \quad (5.28)$$

$$C_{ox} = \frac{1,33 \times 10^{-3}}{32}$$

$$C_{ox} = 4,156 \times 10^{-5} \quad [\text{mol/cm}^3] \quad \text{a } 20^\circ\text{C e } 1 \text{ atm.}$$

Conforme a equação (5.26):

$$C_{ox} = \frac{4,156 \times 10^{-5} * 293,15 * P_{hid}}{1 * T_{op}}$$

$$C_{ox} = \frac{1,2183 \times 10^{-2} * P_{hid}}{T_{op}} \quad (5.29)$$

Caso seja utilizado o ar atmosférico no lugar do oxigênio puro, deve-se considerar o porcentual médio da existência de oxigênio na composição do ar atmosférico (21%). Portanto teremos:

$$C_{ox} = \frac{1,2183 \times 10^{-2}}{T_{op}} * 0,21 * P_{hid}$$

$$C_{ox} = \frac{2,5584 \times 10^{-3}}{T_{op}} * P_{hid} \quad (5.30)$$

Convém salientar que estes valores são das concentrações dos gases próximos aos eletrodos, e não das concentrações diretamente nos eletrodos, pois estes dependem também do número de pontos com platina nos eletrodos e da proporção de adsorção dos gases.

5.5.5 Produção de calor

Durante o funcionamento da célula combustível não existem perdas de energia por vibração ou ruído, assim toda energia perdida durante o processo será dissipada em forma de calor. Portanto a potência dissipada em forma de calor (P_{calor}) pode ser facilmente calculada através de um balanço energético conforme indicado a seguir:

$$P_{calor} = P_{total} - P_{utilizada} \quad [W] \quad (5.31)$$

$$P_{calor} = (E^0 * i_{op}) - (V_{op} * i_{op}) \quad [W] \quad (5.32)$$

$$P_{calor} = (E^0 - V_{op}) * i_{op} \quad [W] \quad (5.33)$$

O cálculo desta potência é importante para o dimensionamento do sistema de refrigeração, pois para que a temperatura de operação da célula seja mantida em um ponto ótimo de operação, o sistema de refrigeração deve estar dimensionado para a dissipação deste valor, devendo também possuir dinâmica suficiente para acompanhar suas alterações.

5.5.6 Eficiência máxima e eficiência operacional

A eficiência máxima (η_{max}) de uma célula PEMFC é usualmente dimensionada a partir de leis da termodinâmica. Estas leis indicam que em qualquer reação reversível, a eficiência máxima é dada pela relação entre a energia livre disponível indicada pela energia livre de Gibbs (ΔG), e a energia total indicada pela variação da entalpia na reação (ΔH), ou seja :

$$\eta_{max} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (5.34)$$

Isto indica que nem toda energia química disponível poderá ser efetivamente transformada em energia elétrica, pois parte dela será necessária para que a própria reação aconteça. Para o caso de uma célula PEMFC trabalhando em CNTP teremos:

$$\eta_{max} = \frac{237,1}{285,8} \quad \frac{[kJ/mol]}{[kJ/mol]}$$

$$\eta_{max} = 0,83 \text{ ou } 83\%$$

Este valor não sofre variações significativas com alterações das variáveis operacionais. Sendo assim, em uma aproximação realista, a eficiência operacional (η_{op}) da célula PEMFC pode ser calculada pela relação entre a potência elétrica produzida no momento ($P_{utilizada}$) e a potência máxima disponível (P_{max}), ou seja:

$$\eta_{op} = \frac{P_{utilizada}}{P_{max}} \quad (5.35)$$

$$\eta_{op} = \frac{V_{op} * i_{op}}{(1,229 * i_{op}) / 0,83} \quad (5.36)$$

$$\eta_{op} = 0,675 * V_{op} \quad (5.37)$$

Isto mostra que a eficiência operacional de uma célula PEMFC pode ser indicada como sendo diretamente proporcional ao valor da tensão produzida pela célula. Como o valor da tensão diminui com o aumento da corrente, um aumento da carga alimentada por uma célula a combustível produz um aumento do valor da corrente elétrica e uma diminuição do valor da tensão com uma conseqüente diminuição na eficiência operacional.

Conforme indicado na Figura 5.7, na região de operação da célula onde a eficiência é alta, a potência elétrica fornecida pela célula é baixa, oferecendo uma alta relação peso/potência, o que não é indicado para a maioria das utilizações de células PEMFC.

O ponto de operação é conseguido com a determinação do número de células que compõe a pilha combustível adotada para a alimentação da carga. Para cada tipo de

aplicação é indicado um ponto de operação, sendo comumente utilizadas pilhas PEMFC onde a tensão de operação de cada célula durante sua operação nominal de potência é entre de 0,5V e 0,6V.

Portanto para uma tensão nominal de 12V, será necessária uma pilha combustível PEMFC contendo entre 20 e 24 células individuais em série. A definição da corrente nominal será feita de acordo com a área dos eletrodos, com valores até $3,0\text{A}/\text{cm}^2$, dependendo do ponto de operação previsto para a célula.

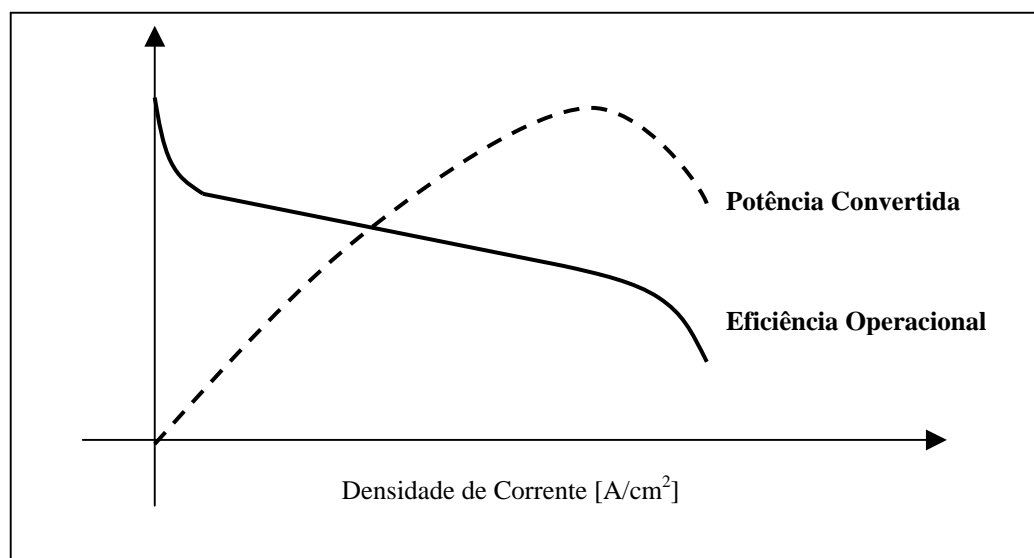


Figura 5.7 – Curvas típicas de eficiência e potência em uma célula PEMFC

Em outros tipos de células a combustível com alta temperatura de operação, onde é possível o reaproveitamento da energia térmica dissipada com a utilização de sistemas de co-geração, a relação entre a eficiência total do sistema e os valores de tensão e corrente não é tão representativa.

5.6 Gerenciamento hídrico da célula PEMFC

O gerenciamento hídrico das células a combustível de membrana polimérica é um fator de extrema importância, influenciando diretamente em todas as grandezas operacionais durante o funcionamento deste modelo de célula.

A membrana polimérica só permite uma boa condução protônica quando a mesma se encontrar altamente umidificada (fator de umidificação próximo a 100%). Caso isso não ocorra, os grupos sulfônicos existentes na estrutura química da membrana, responsáveis pela condução dos íons de hidrogênio perdem eficiência prejudicando o funcionamento da célula como um todo.

A umidade necessária para o funcionamento da membrana é fornecida através da umidificação dos gases de alimentação, que geralmente operam com fatores de umidificação próximos a 100%. Um grande desafio durante o projeto de pilhas combustíveis PEMFC é permitir que esta umidificação chegue até a membrana com a menor perda possível e, ao mesmo tempo não permitir que esta umidade sofra condensação, fazendo com que as gotículas de água obstruam a passagem dos gases pelos canais da placa separadora, pelos difusores de gases ou junto aos eletrodos.

Fatores construtivos como o desenho dos canais na placa separadora e a escolha do material a ser utilizado nos difusores de gases, e fatores operacionais como a manutenção das altas taxas de umidade dos gases, trabalham em conjunto para que este objetivo seja alcançado.

Outro fator de extrema importância é a manutenção da temperatura de funcionamento da célula abaixo da temperatura de vaporização da água, o que levaria a

uma perda de umidade através da saída excessiva de vapor de água e o conseqüente ressecamento da célula.

5.7 Contaminação por monóxido de carbono (CO)

Células a combustível PEMFC são robustas, de fácil manutenção e operação simplificada devido à baixa temperatura de operação. Possui vida útil elevada podendo ultrapassar facilmente 40.000 horas[6].

O maior problema operacional das células PEMFC é a sua alta sensibilidade à contaminação por monóxido de carbono (CO). Isto ocorre quando os gases utilizados na alimentação da célula não são puros, contendo concentrações significativas desta substância (acima de 20 ppm) em sua composição [6].

O efeito desta contaminação pode ser explicado de maneira simplificada como sendo uma diminuição da eficiência dos eletrodos devido a uma ligação estável entre as partículas de monóxido de carbono e a platina, “ocupando” o catalisador. Para diminuir este efeito, os eletrodos são produzidos a partir de uma composição de platina e rutênio (Pt +Ru), mais resistente a esta contaminação.

Caso a célula seja contaminada, o processo pode ser revertido através de procedimentos específicos. Este estudo foi detalhado considerando-se uma presença não relevante de partículas de monóxido de carbono nos gases de alimentação e, portanto, desprezando o efeito de contaminação por CO. A maior influência deste tipo de contaminação encontra-se nos cálculos de perda por ativação, que para um estudo específico, deverão ter suas equações modificadas para englobar esta nova variável.

CAPÍTULO VI

MODELAGEM MATEMÁTICA DA CÉLULA PEMFC

6.1 Introdução

A elaboração da simulação computacional da operação de uma célula a combustível se constitui em um trabalho complexo, envolvendo vários conceitos teóricos elétricos, químicos, físicos e matemáticos em conjunto com equações semi-empíricas, de tal forma que possibilitem uma análise correta do comportamento da célula às modificações das variáveis operacionais. Obter uma simulação com respostas corretas é de suma importância, pois possibilita o desenvolvimento de sistemas eletrônicos de alimentação e controle para células combustíveis sem a necessidade de um grande número de protótipos experimentais.

Para a simulação computacional as equações utilizadas foram desenvolvidas a partir da base teórica e detalhadas, para o caso específico das células PEMFC, conforme indicado a seguir.

6.2 Influência das variáveis operacionais

Neste estudo, foi utilizado um conjunto de desenvolvimentos matemáticos, com o objetivo de se obter o melhor detalhamento possível da influência das variáveis operacionais do processo. As variáveis construtivas, quando necessárias, serão adotadas conforme dados fornecidos pelos fabricantes, não sofrendo detalhamentos.

6.2.1 Tensão de circuito aberto

Para uma simulação que leve em consideração as possíveis variações da temperatura de operação (T_{op}), pressão parcial do hidrogênio (P_{H_2}), e do oxigênio (P_{O_2}), a tensão de circuito aberto pode ser calculada pela equação de Nernst:

$$E_{Nernst} = \frac{1}{2F} * \{ \Delta G + \Delta S(T_{op} - T_{ref}) - R * T_{op} * [\ln(P_{H_2}^*) + 1/2 \ln(P_{O_2}^*)] \} [V] \quad (6.1)$$

Onde:

F - constante de Faraday (96487 C/mol);

R - constante universal dos gases (8,314 J/K.mol);

T_{op} - Temperatura de operação da célula (K);

T_{ref} - Temperatura de referência (298,15 K).

Aplicando-se estes valores na Equação 6.1 chega-se à simplificação [4]:

$$E^0 = 1,229 - 0,85.10^{-3} * (T_{op} - 298,15) - 4,31.10^{-5} * T_{op} * [\ln(P_{H_2}^*) + 1/2 \ln(P_{O_2}^*)] [V] \quad (6.2)$$

Na Equação 6.2, é mostrada a relação entre o valor da tensão ideal e suas principais variáveis operacionais (temperatura de operação e pressão de alimentação de hidrogênio e oxigênio), as demais variáveis não influenciam significativamente este valor.

6.2.2 Perdas por ativação no cátodo

Detalhando-se melhor a Equação 5.5, levando-se em consideração o efeito das variáveis de operação no valor de i_0 no cátodo como sendo[6]:

$$i_{0,c} = n_c \cdot F \cdot A \cdot k^0 \cdot (C_{proton}^*)^{1-\alpha_c} \cdot (C_{H_2O}^*)^{\alpha_c} \cdot (C_{O_2}^*)^{1-\alpha_c} \exp(-\Delta FE_c / R \cdot T_{op}) [A] \quad (6.3)$$

Onde:

n_c - número de mols de reagente no cátodo;

ΔFE_c - energia de ativação da reação no cátodo (J/mol);

A - área útil da célula (cm²);

α_c - coeficiente de transferência de carga no cátodo (adimensional);

k^0 - constante intrínseca do grau da reação(cm/s);

C_{proton}^* - Concentração total de prótons na membrana (mol/cm³);

$C_{H_2O}^*$ - Concentração de água na membrana (mol/cm³);

$C_{O_2}^*$ - Concentração de Oxigênio na interface eletrodo/membrana (mol/cm³).

Trabalhando matematicamente em conjunto as Equações 5.5 e 6.3, resulta para o cátodo o seguinte valor de tensão de ativação [4]:

$$V_{atv,c} = \xi_1 + \xi_2 \cdot T_{op} + \xi_3 \cdot T_{op} \cdot \ln(C_{O_2}^*) + \xi_4 \cdot T_{op} \cdot \ln(i) \quad [V] \quad (6.4)$$

Onde:

$$\xi_1 = \frac{\Delta FE_c}{n_c \cdot \alpha_c} \quad (6.5)$$

$$\xi_2 = \frac{R}{n_c \cdot F \cdot \alpha_c} \ln(4 \cdot F \cdot k^0) + \frac{R}{n_c \cdot F \cdot \alpha_c} \ln(A) + \frac{R}{n_c \cdot F} \ln(C_{H_2}^*) \quad (6.6)$$

$$\xi_3 = \frac{R (1 - \alpha_c)}{n_c \cdot F \cdot \alpha_c} \quad (6.7)$$

$$\xi_4 = \frac{R}{n_c \cdot F \cdot \alpha_c} \quad (6.8)$$

Sendo que $C_{H_2}^*$ - Concentração de Hidrogênio na interface eletrodo/membrana (mol/cm³).

6.2.3 Perdas por ativação no ânodo

Detalhando-se melhor a Equação 5.5 levando em consideração o efeito das variáveis de operação no valor de i_0 no ânodo, teremos [6]:

$$i_{0,a} = n_a \cdot F \cdot A \cdot k^0 \cdot C_{H_2}^* \cdot \exp(-\Delta FE_a / R \cdot T_{op}) \quad [A] \quad (6.9)$$

Onde:

n_a - número de mols de reagente no ânodo;

ΔFE_a - energia de ativação da reação no ânodo (J/mol);

A - área útil da célula (cm^2);

α_a - coeficiente de transferência de carga no ânodo(adimensional);

k^0 - constante intrínseca do grau da reação(cm/s);

$C_{H_2}^*$ - Concentração de Hidrogênio na interface eletrodo/membrana (mol/cm^3).

Trabalhando matematicamente em conjunto as Equações 5.5 e 6.9 , resulta para o cátodo o seguinte valor de tensão de ativação [5]:

$$V_{av,c} = \xi_5 + \xi_6 \cdot T_{op} \cdot \ln(C_{H_2}^*) + \xi_7 \cdot T_{op} \cdot \ln(i) \quad [V] \quad (6.10)$$

onde :

$$\xi_5 = \frac{\Delta FE_a}{n_a \cdot F \cdot \alpha_a} \quad (6.11)$$

$$\xi_6 = - \frac{R \cdot \ln(n_a \cdot F \cdot A \cdot k^0)}{n_a \cdot F \cdot \alpha_a} \quad (6.12)$$

$$\xi_7 = \frac{R}{n_a \cdot F \cdot \alpha_a} \quad (6.13)$$

Conforme já comentado, a tensão de ativação do ânodo terá valores bem inferiores à tensão de ativação do cátodo, podendo ser até desprezada no estudo do comportamento operacional de uma célula PEMFC alimentada com hidrogênio puro.

6.2.4 Resistência ôhmica da membrana polimérica

A resistência ôhmica da membrana polimérica (R_m) representa a resistência que é encontrada na transferência protônica através da membrana sólida, podendo ser calculada através da equação:

$$R_m = \frac{\rho_m \cdot l}{A} \quad [\Omega] \quad (6.14)$$

Onde:

ρ_m - resistividade da membrana ($\Omega \cdot \text{cm}$);

l - espessura da membrana (cm);

A - área útil da membrana - área correspondente aos eletrodos (cm^2).

Para a membrana Nafion[®], tem-se as espessuras típicas indicadas na Tabela 6.1 [8]:

Tabela 6.1 – Espessuras típicas das membranas Nafion[®]

Membrana	Espessura Nominal (mm)	Espessura quando seca (mm)	Espessura quando hidratada (mm)	Espessura quando MEA (mm)
Nafion 117	0,178	$0,183 \pm 0,003$	$0,208 \pm 0,005$	$0,148 \pm 0,002$
Nafion 115	0,127	$0,141 \pm 0,003$	$0,161 \pm 0,003$	$0,100 \pm 0,002$
Nafion 1135	0,089	$0,091 \pm 0,002$	$0,111 \pm 0,002$	$0,075 \pm 0,003$
Nafion 112	0,051	$0,050 \pm 0,002$	$0,058 \pm 0,003$	$0,040 \pm 0,002$

O valor da resistividade (ρ_m) das membranas Nafion[®] pode ser calculado pela expressão[4]:

$$\rho_m = \frac{181,6 \left[1 + 0,03 * \left(\frac{i_{op}}{A} \right) + 0,062 * \left(\frac{T_{op}}{303} \right)^2 * \left(\frac{i_{op}}{A} \right)^{2,5} \right]}{\left[\lambda - 0,634 - 3 * \left(\frac{i_{op}}{A} \right) \right] * \exp \left[4,18 * \left(\frac{T_{op} - 303}{T_{op}} \right) \right]} \quad [\Omega \cdot \text{cm}] \quad (6.15)$$

Sendo que λ é a relação do número de mols de água para cada grupo sulfônico existente na membrana. O valor de λ indica a umidade relativa da membrana, sendo influenciado pelas umidades relativas dos gases de alimentação, suas estequiometrias e características construtivas envolvidas na eficiência do transporte e manutenção da umidade da membrana. A literatura indica o valor de λ como sendo de aproximadamente 14 correspondente à membrana imersa em ar umidificado a 100%, e aproximadamente 22 o valor correspondente à membrana imersa em água [4].

Para a simulação computacional, o valor de λ será calculado através de uma equação empírica com parâmetros construtivos influenciados pelas variáveis operacionais, sendo as principais os valores de umidade relativa dos gases de alimentação e suas estequiometrias.

6.2.5 Resistência ôhmica dos eletrodos, difusores e placas

As resistências ôhmicas dos eletrodos, difusores e placas são valores dependentes exclusivamente das suas características construtivas e, portanto, de valores facilmente obtidos experimentalmente. Estes valores podem sofrer alterações com a temperatura de operação, sendo que esta relação deverá ser fornecida pelos respectivos fabricantes, ou obtidas experimentalmente.

6.2.6 Perdas por concentração no cátodo

Estas perdas serão simuladas de acordo com a Equação 5.9, sendo que o valor da corrente limite no cátodo ($i_{L,c}$) será adotada [11] através da equação:

$$i_{l,c} = \frac{R \cdot T_{op} \cdot A \cdot \gamma \cdot C_{ion,m}}{n_c \cdot F \cdot \delta_c} \quad [A] \quad (6.16)$$

Onde:

n_c - número de mols de reagente no cátodo;

γ - condutância iônica da membrana (Siemens.cm²/mol);

A - área útil da célula (cm²);

δ_c - espessura da camada de difusão de Nernst no cátodo (cm);

F - constante de Faraday (96487 C/mol);

R - constante universal dos gases (8,314 J/K.mol);

T_{op} - Temperatura de operação da célula (K);

$C_{ion,m}$ - Concentração iônica na membrana (mol/cm³).

6.2.7 Perdas por concentração no ânodo

Estas perdas serão simuladas conforme a Equação 5.9, sendo que o valor da corrente limite no ânodo ($i_{L,a}$) será calculada através da equação:

$$i_{l,a} = \frac{R \cdot T_{op} \cdot A \cdot \gamma \cdot C_{ion,m}}{n_a \cdot F \cdot \delta_a} \quad [A] \quad (6.17)$$

Onde:

n_a - número de mols de reagente no ânodo;

δ_a - espessura da camada de difusão de Nernst no ânodo(cm);

6.3 Transitório da tensão em circuitos RC

Para a análise dos transitórios ocorridos na célula PEMFC, o primordial é a obtenção do valor da capacitância equivalente ao efeito de dupla camada (C_{dc}). Este valor possui uma grandeza de alguns Farads (F), podendo ser calculado como uma função das características físicas e construtivas da membrana.

O valor desta capacitância tem variação diretamente proporcional à área útil da célula e à corrente operacional, sendo também influenciada pela temperatura de operação da célula. Para a simulação computacional realizada neste trabalho, foram utilizados valores referentes às membranas Nafion[®] utilizadas na construção dos protótipos.

Com isso, o valor de τ poderá ser calculado por:

$$\tau = \frac{(V_{atv} + V_{con}) \cdot C_{dc}}{i_{op}} \quad [seg] \quad (6.18)$$

CAPÍTULO VII

ANÁLISE COMPORTAMENTAL DAS CÉLULAS PEMFC

7.1 Metodologia e dispositivos utilizados

Para a simulação computacional será utilizado o software Matlab[®], sendo os dados de entrada as grandezas construtivas e operacionais da célula PEMFC em estudo, conforme diagrama indicado no Anexo I e detalhamento teórico indicado nos capítulos anteriores. Inicialmente foram adotados valores padrões para a alimentação dos gases de acordo com condições normais de operação. Os valores iniciais adotados para o funcionamento das pilhas a combustível são os indicados na Tabela 7.1:

Tabela 7.1 – Valores padrões adotados para a alimentação das células a combustível

Símbolo	Descrição	Valor
P_{H_2}	Pressão parcial de alimentação do gás Hidrogênio	1.1 atm
P_{O_2}	Pressão parcial de alimentação do gás Oxigênio ou Ar	1.1 atm
ϕ_{H_2}	Umidade relativa do gás Hidrogênio	95%
ϕ_{O_2}	Umidade relativa do gás Oxigênio ou Ar	95%
λ_{H_2}	Estequiometria de alimentação do gás hidrogênio	1.1
λ_{O_2}	Estequiometria de alimentação quando Oxigênio Puro	1.1
λ_{Ar}	Estequiometria de alimentação quando Ar Atmosférico	2.5
	<i>Gás normalmente utilizado como reagente no cátodo</i>	Oxigênio Puro

Para uma análise comparativa com as simulações obtidas, foram realizadas medições experimentais na empresa UNITECH sediada em Cajobi/SP, pioneira no desenvolvimento de tecnologias e materiais para montagem de pilhas combustíveis. As medições foram feitas utilizando-se três protótipos distintos:

- Protótipo 1

Protótipo de célula a combustível unitária, montado em bancada de testes com principais características construtivas conforme a Tabela 7.2:

Tabela 7.2 – Características construtivas do protótipo 1

Descrição	Símbolo	Valor	Unidade
Área da célula	A_{cel}	5	cm ²
Numero de células	N_{cel}	1	-
Membrana	-	Nafion 112	-
Coef. de trans. eletrônica (cátodo)	α_c	0,43	-
Coef. de trans. eletrônica (ânodo)	α_a	1,0	-
Const. do grau da reação (cátodo)	k_c^0	2,7	cm/s

É importante salientar que devido aos experimentos serem realizados em protótipos finalizados, com excessão às características dimensionais como área útil, número de células da pilha e membrana utilizada, todas as características construtivas intrínsecas foram estimadas após a obtenção experimental das curvas de operação dos mesmos.

O processo de obtenção destes valores é extremamente trabalhoso, sendo de grande valia para futuras simulações a obtenção dos mesmos através da utilização de materiais comerciais padronizados ou a determinação destes parâmetros conforme análises físico-químicas específicas individualizadas, das partes componentes da célula.

Este protótipo demonstrou um comportamento típico sob as condições normais de operação conforme indicado na Figura 7.:

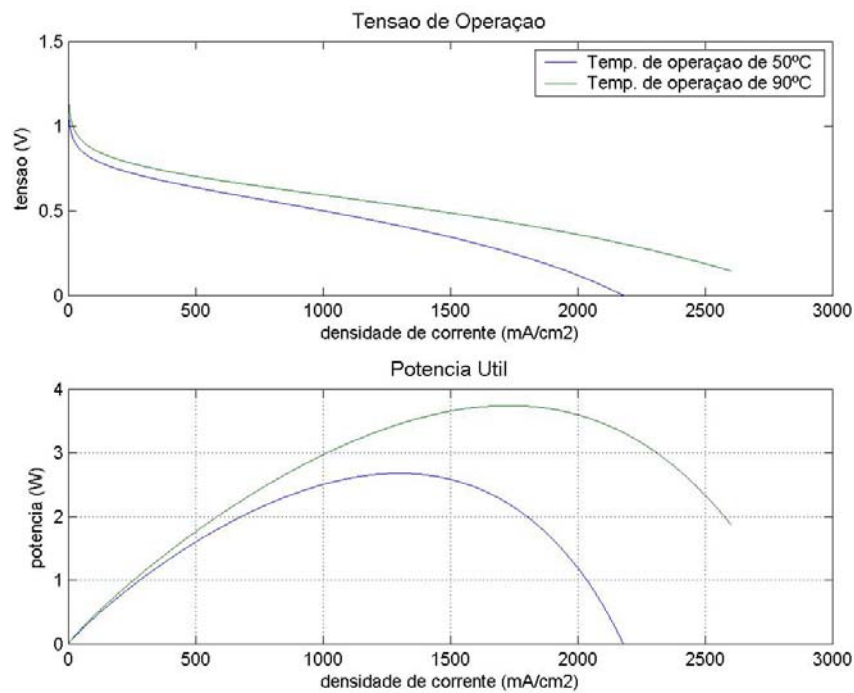


Figura 7.1 – Curvas típicas de tensão e potência do protótipo 1

- Protótipo 2

Protótipo de célula combustível unitária, montada em bancada de testes com principais características construtivas conforme a Tabela 7.3. Seu comportamento típico sob as condições normais de operação se apresentou conforme indicado na Figura 7.2:

Tabela 7.3 – Características construtivas do protótipo 2

Descrição	Símbolo	Valor	Unidade
Área da célula	A_{cel}	20	Cm^2
Numero de células	N_{cel}	1	-
Membrana	-	Nafion 112	-
Coef. de trans. eletrônica (cátodo)	α_c	0,43	-
Coef. de trans. eletrônica (ânodo)	α_a	1,0	-
Const. do grau da reação (cátodo)	k_c^0	3,5	Cm/s

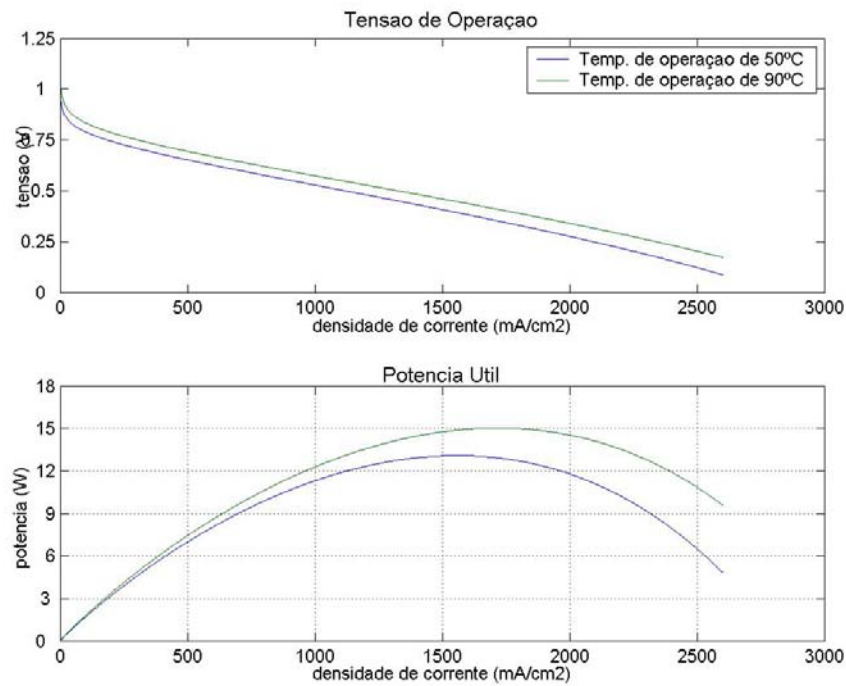


Figura 7.2 – Curvas típicas de tensão e potência do protótipo 2

- Protótipo 3

Protótipo de pilha combustível formada de duas células, montada em bancada de testes com características construtivas principais conforme a Tabela 7.4. Seu comportamento típico sob as condições normais de operação é indicado na Figura 7.3:

Tabela 7.4 – Características construtivas do protótipo 3

Descrição	Símbolo	Valor	Unidade
Área da célula	A_{cel}	80	Cm^2
Numero de células	N_{cel}	2	-
Membrana	-	Nafion 112	-
Coef. de trans. eletrônica (cátodo)	α_c	0,43	-
Coef. de trans. eletrônica (ânodo)	α_a	1,0	-
Const. do grau da reação (cátodo)	k_c^0	1.3	cm/s

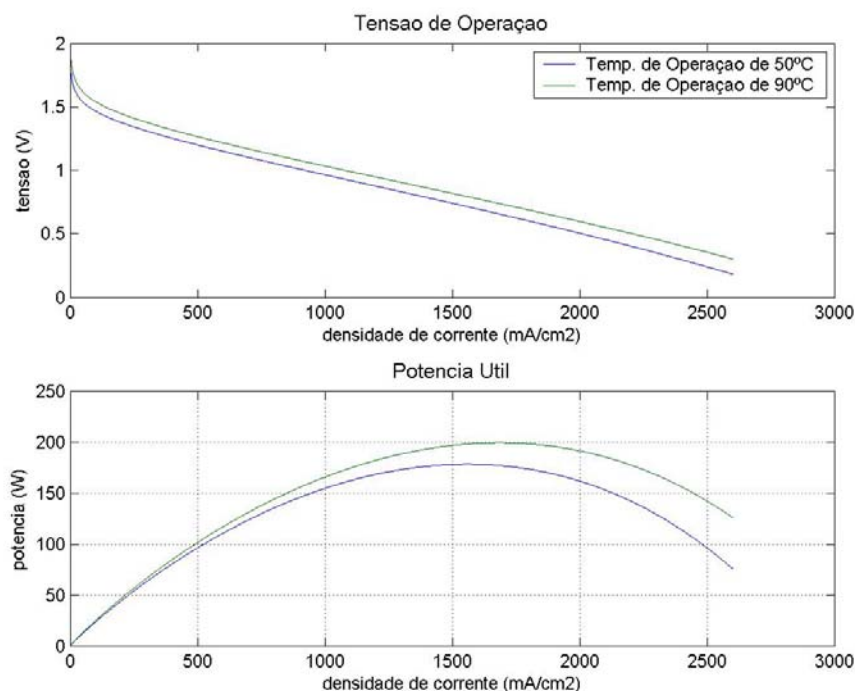


Figura 7.3 – Curvas típicas de tensão e potência do protótipo 3

Todos os protótipos, bem como os sistemas de monitoramento e controle das variáveis operacionais como temperatura de operação e pressão, umidade e vazão da alimentação dos gases, foram desenvolvidos pela UNITECH, com tecnologia nacional, sendo a simulação de carga realizada através de um dispositivo de controle de carga eletrônica fabricado pela Hewlett-Packard®.

As medições foram realizadas por sensores e aparelhos específicos, sendo o software supervisor desenvolvido pela UNITECH para esta finalidade, sendo inestimável a contribuição desta empresa para a realização deste trabalho.

7.2 Análise da utilização de ar atmosférico em substituição ao oxigênio puro

Para a análise referente à utilização de oxigênio puro ou ar atmosférico como reagente no cátodo, foi utilizado o protótipo 2 trabalhando com uma temperatura

operacional de 50°C. Os demais valores para alimentação dos gases foram adotados conforme as condições normais de operação detalhadas na Tabela 7.1. Os valores obtidos experimentalmente e através da simulação computacional estão indicados na figura a seguir:

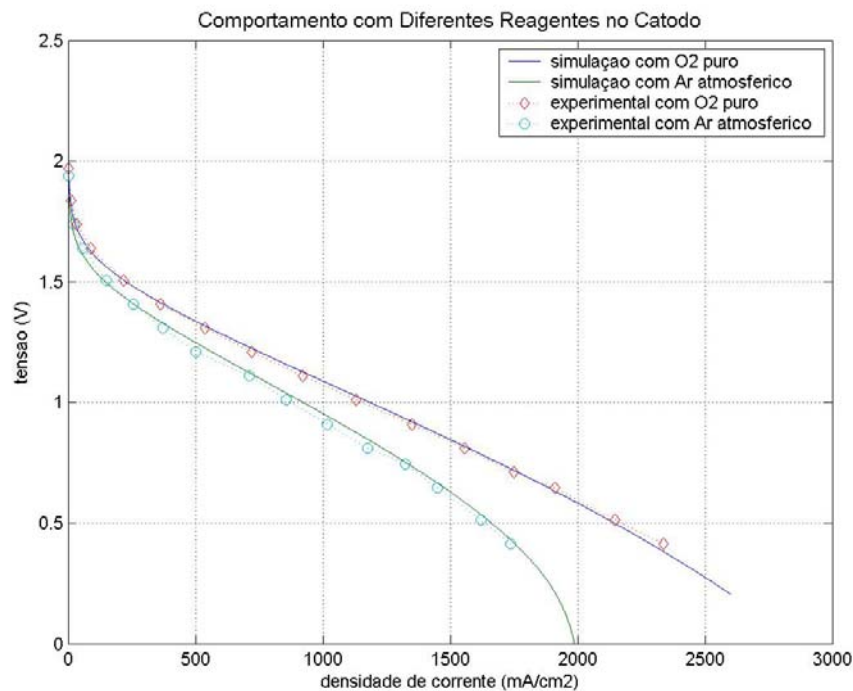


Figura 7.4 – Comportamento da célula PEMFC em condições otimizadas com oxigênio puro e ar atmosférico

O resultado exposto na Figura 7.4, além de demonstrar a eficiência do modelo desenvolvido e do sucesso na obtenção dos parâmetros construtivos, demonstra também a influência da utilização do ar atmosférico em substituição ao oxigênio puro.

Na prática esta substituição, apesar de trazer perda de eficiência, é vantajosa em projetos comerciais, pois evita que seja necessário o transporte e estocagem do oxigênio, sendo que o maior desafio atual para a tecnologia de células a combustível PEMFC é

justamente encontrar uma maneira eficiente de estocagem de quantidades substanciais de combustíveis gasosos, no caso, o hidrogênio.

A diminuição da eficiência demonstrada é proveniente de dois fatores. O primeiro é a menor concentração de oxigênio na composição do ar atmosférico, eleva-se às perdas por concentração no cátodo (Figura 7.5). As perdas ôhmicas e as perdas por ativação no ânodo não sofrem alteração, pois não dependem desta variável.

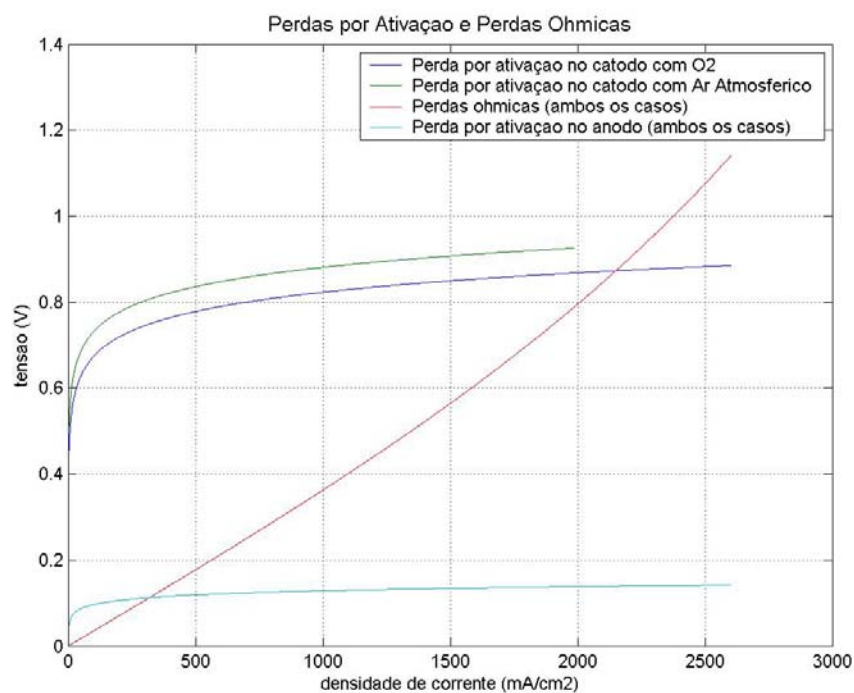


Figura 7.5 – Perdas por ativação e perdas ôhmicas no comparativo de alimentação entre oxigênio puro e ar atmosférico

O segundo fator a influenciar esta variação é a perda por concentração no cátodo. Com a diminuição da concentração de gás combustível, a corrente máxima possível neste eletrodo diminui e, somando o fato do experimento ter sido realizado a uma temperatura relativamente baixa (50°C), traz a curva de resposta da célula em altas densidades de corrente próxima ao limite de saturação (concentração de oxigênio na interface eletrodo-

membrana próximo de zero). Como este fato ocorre em uma região onde a potência útil já é descendente ($> 1,0 \text{ A/cm}^2$), ainda seria possível a utilização desta pilha nestas condições de operação. A Figura 7.6 mostra também que as perdas por concentração no ânodo, devido à sua pequeníssima grandeza, são irrelevantes no processo.

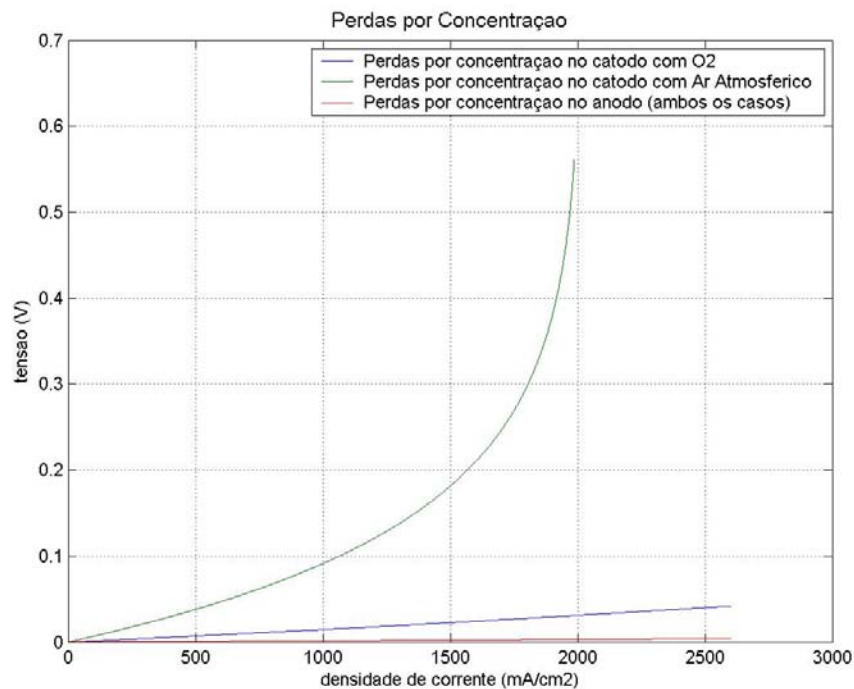


Figura 7.6 – Perdas por concentração no comparativo de alimentação entre oxigênio puro e ar atmosférico

7.3 Influência da temperatura de operação

Para uma análise relacionada à influência da temperatura de operação no desempenho das células PEMFC, foi utilizado o protótipo 1 alimentado com oxigênio puro, sendo que os demais valores para alimentação dos gases foram adotados conforme as condições normais de operação indicadas na Tabela 7.1.

As curvas foram obtidas experimentalmente e através de simulação computacional considerando-se temperaturas de operação de 30°C, 50°C e 70°C, sendo os resultados obtidos indicados na figura a seguir:

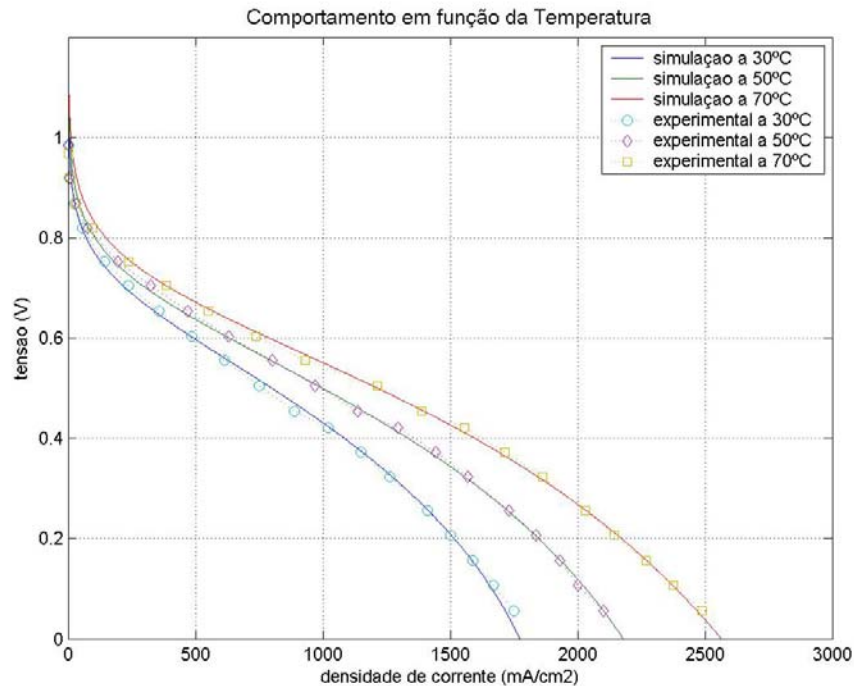


Figura 7.7 – Comportamento da célula PEMFC em função da temperatura de operação

Como geralmente o calor responsável pelo aquecimento da célula é gerado pela própria reação, leva-se algum tempo após seu acionamento inicial para chegar à temperatura desejada. Este tempo é função da carga que esta sendo alimentada pela célula e pelas suas perdas características, pois praticamente toda a energia perdida é dissipada em forma de calor, portanto quanto maiores forem as perdas, mais rápido será o aquecimento.

Este fato influenciou na opção da realização do experimento prático em uma faixa mais baixa de variação de temperatura. Além disso, no caso dos experimentos realizados, este tempo foi abreviado com o pré-aquecimento controlado dos gases de alimentação.

Conforme já detalhado nos capítulos anteriores, a temperatura de operação da célula PEMFC é a variável operacional de maior abrangência, tendo influência em todos os outros processos internos da célula.

Devido ao fato da reação total ocorrida na célula ser exotérmica, e a existência de uma temperatura limite de operação ($\approx 100^{\circ}\text{C}$), as células PEMFC devem possuir um sistema eficiente de refrigeração. O conhecimento do comportamento da célula em função da temperatura de operação é de suma importância para o projeto desses sistemas.

Como todas as perdas internas são influenciadas pela variação da temperatura de operação, vamos analisá-las individualmente.

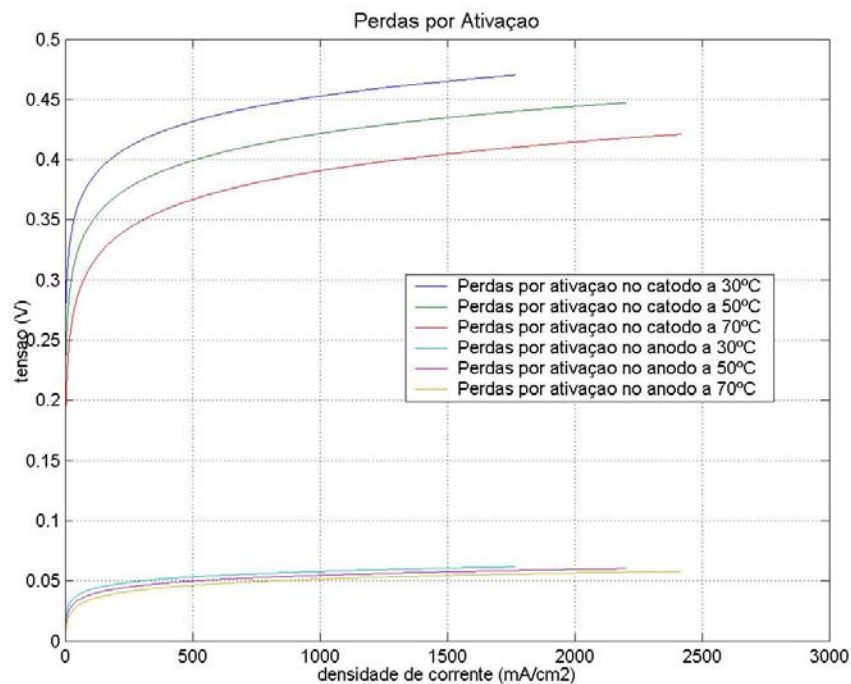


Figura 7.8 – Perdas por ativação em função da temperatura de operação

As perdas por ativação são as mais influentes na faixa normal de operação das células PEMFC, ou seja, na faixa onde a potência útil é crescente. Portanto seu controle

age diretamente na eficiência da célula. Sua grandeza é inversamente proporcional à temperatura de operação, e quanto mais próximo for o valor da temperatura do limite da vaporização da água, mais eficiente será a operação da célula.

Conforme indicado na Figura 7.8, a simulação computacional demonstrou que as quedas de tensão devido às perdas por ativação no cátodo são significativamente maiores, devido à baixa cinética das reações envolvidas. Este comportamento também foi preponderante durante este experimento, fazendo com que as perdas por ativação catódicas, se mostrasse uma componente muito mais sensível à variação de temperatura.

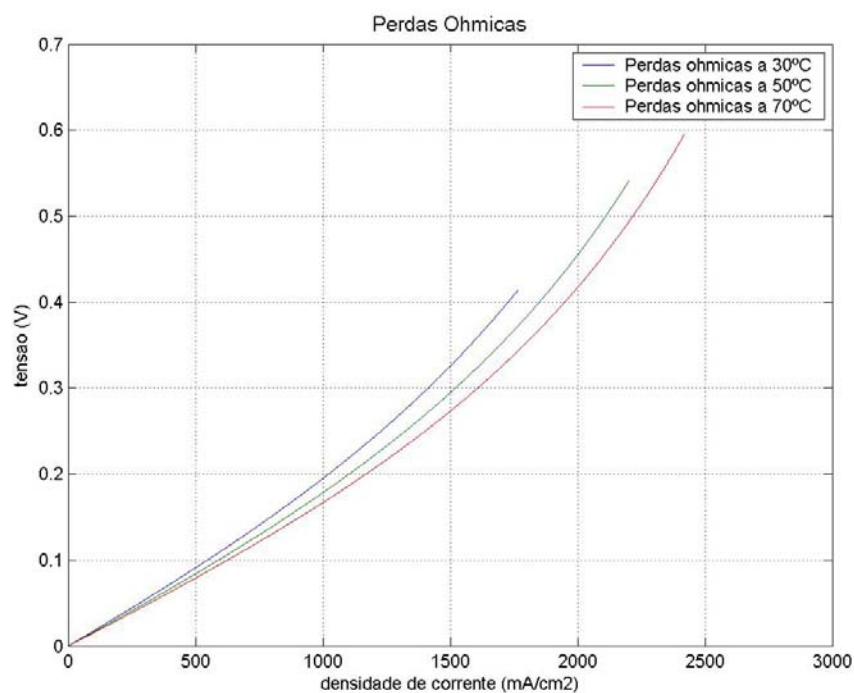


Figura 7.9 – Perdas ôhmicas em função da temperatura de operação

As perdas ôhmicas demonstradas na Figura 7.9 são formadas por dois componentes básicos. O primeiro é a resistência elétrica dos materiais condutores responsáveis pela condução eletrônica, como placas separadoras e eletrodos. Sua grandeza é relativamente

pequena (entre 15% e 20% do total) e tem sua variação diretamente proporcional à temperatura de operação, porém esta variação não é significativa devido à estreita faixa de variação da temperatura (40°C).

O segundo componente é resistência elétrica do material responsável pela condução protônica, ou seja, a membrana polimérica. Sua grandeza é inversamente proporcional à temperatura de operação, e como demonstrou ser muito mais sensível à variação de temperatura, determina o comportamento geral das perdas ôhmicas. Portanto, para uma mesma densidade de corrente, quanto maior for a temperatura, menor serão as perdas ôhmicas.

A temperatura de operação influencia também nas perdas por concentração. Estas perdas só se tornam significativas em condições operacionais próximas da corrente limite dos eletrodos, já na faixa descendente de potência útil. Por isso costumam ser desprezadas na maioria das simulações computacionais onde só existe o interessante de análise da célula em condições normais, desconsiderando-se as condições extremas, especialmente importantes em nosso estudo.

No experimento realizado, pode ser verificado nas Figuras 7.10 e 7.11 a pouca influência destas perdas em temperaturas normais de operação. Porém em uma situação mais específica como a 30°C, a corrente limite dos eletrodos diminui a ponto destas perdas se tornarem relevantes. Nota-se também que a temperatura influencia proporcionalmente nas perdas por concentração dos dois eletrodos sendo, em condições normais de operação, sempre mais expressivas no cátodo.

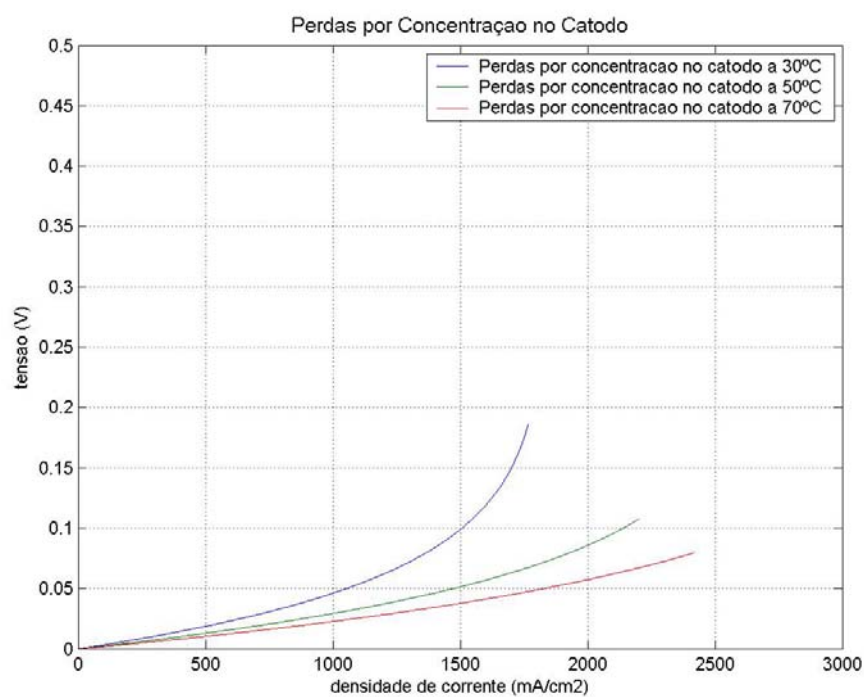


Figura 7.10 – Perdas por concentração no cátodo em função da temperatura de operação

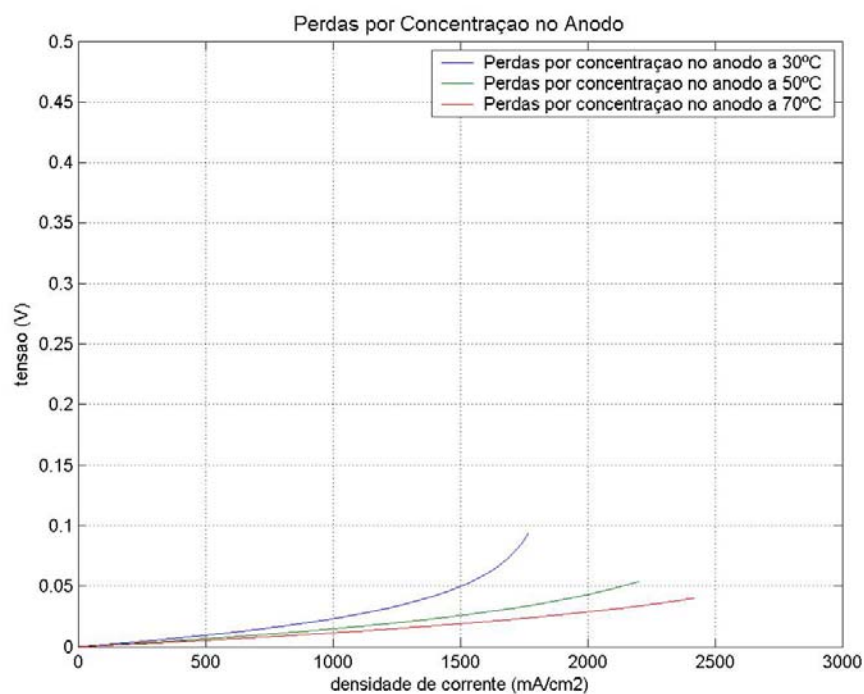


Figura 7.11 – Perdas por concentração no ânodo em função da temperatura de operação

7.4 Influência dos valores de pressão dos gases de alimentação

Para a análise referente à influência dos valores de pressão de alimentação dos gases de alimentação no desempenho das células PEMFC, foi utilizado o protótipo 1 alimentado com oxigênio puro, trabalhando com uma temperatura de operação de 50°C, sendo que os demais valores para alimentação dos gases foram adotados conforme as condições normais de operação indicada na Tabela 7.1.

O experimento prático e a posterior simulação foram realizados alterando-se conjuntamente a pressão de alimentação dos gases do ânodo e cátodo.

Foram obtidas as curvas de resposta para os valores de 1atm, 2atm e 3atm, sendo o resultado obtido conforme detalhado na Figura 7.12.

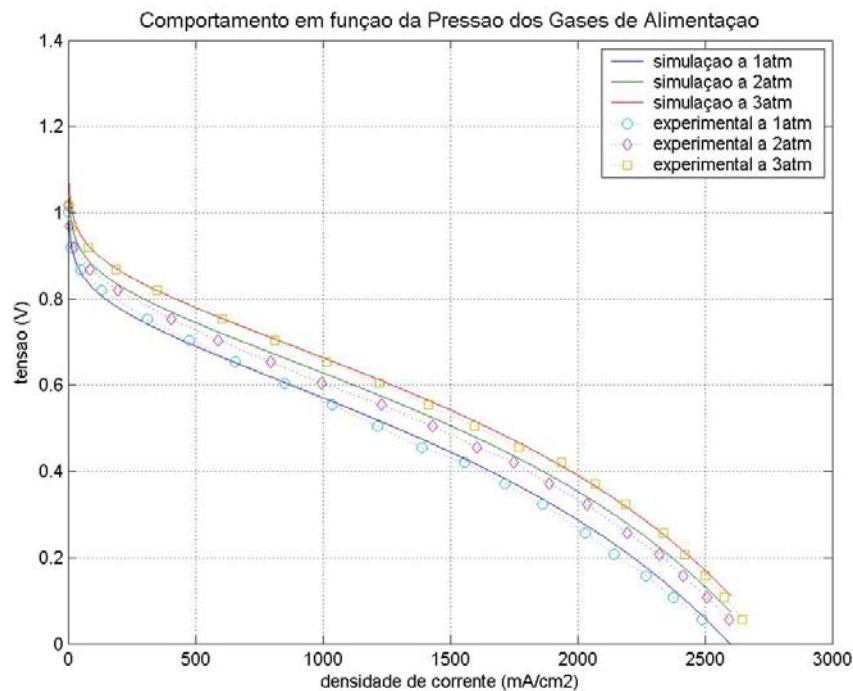


Figura 7.12 – Comportamento da célula PEMFC em função da pressão dos gases de alimentação

Apesar da variação simultânea dos valores de pressão de alimentação dos gases nos dois eletrodos, seu efeito no comportamento da célula PEMFC foi relativamente pequeno. Para uma melhor compreensão deste fato, é importante salientar que os valores de pressão de alimentação dos gases são significativos em dois fatores internos da célula, nas quedas de tensão devido às perdas por ativação e na definição da corrente limite dos eletrodos, não tendo nenhuma influência nas perdas ôhmicas, conforme indica o resultado da simulação exposto na Figura 7.13.

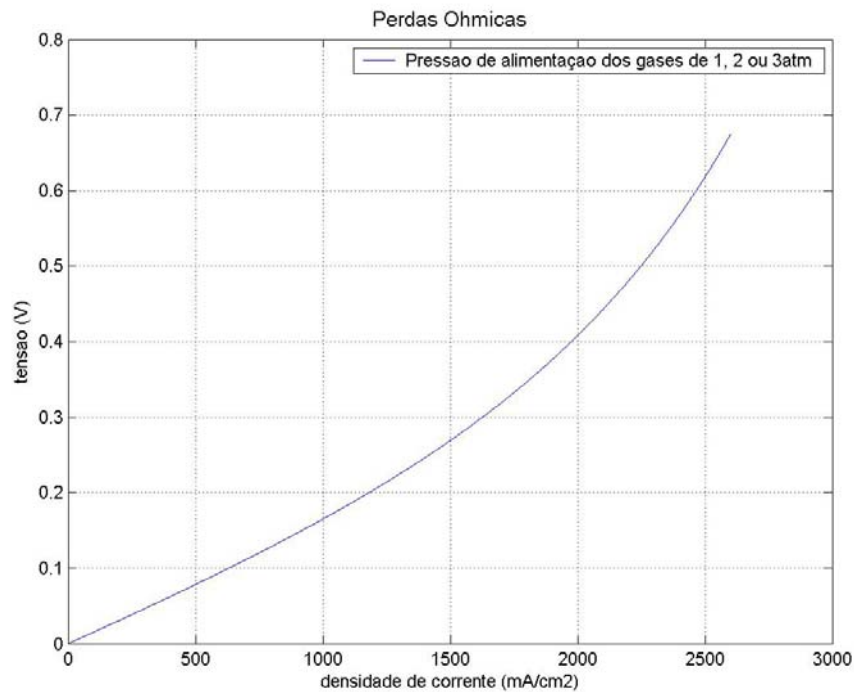


Figura 7.13 – Perdas ôhmicas em função da pressão dos gases de alimentação

A influência nas perdas por ativação ocorrida durante o experimento está indicada no gráfico da Figura 7.14. Pode-se notar que com o aumento da pressão dos gases de alimentação ocorre uma diminuição na queda de tensão devido às perdas por ativação. Este fato ocorre devido ao aumento da cinética das reações ocorridas nos eletrodos, produzindo um maior número de portadores de carga, fato este que diminuem as perdas por ativação.

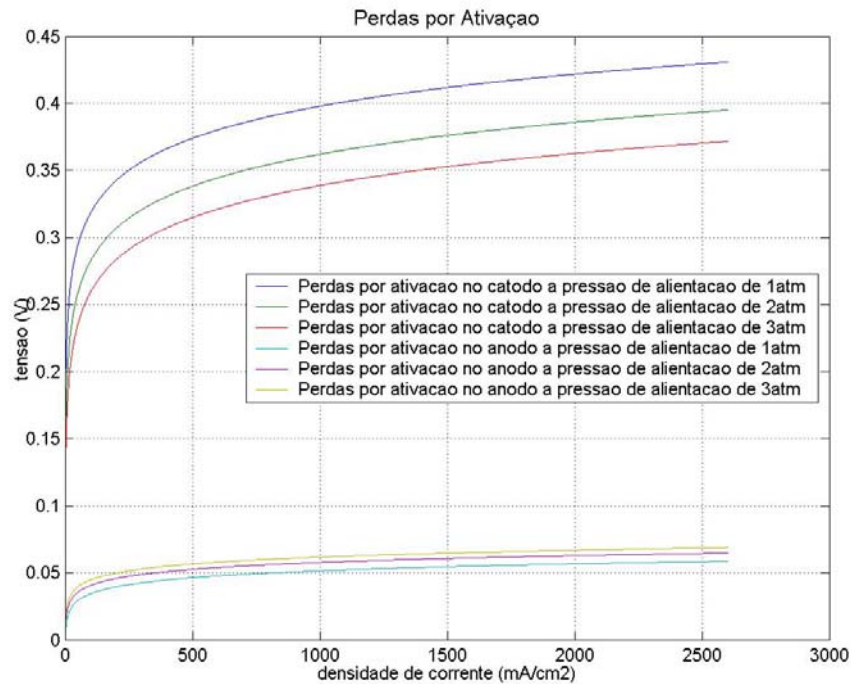


Figura 7.14 – Perdas por ativação em função da pressão dos gases de alimentação

Este efeito diminui consideravelmente com o aumento dos valores de pressão dos gases de alimentação, sendo detectado em simulações posteriores um decréscimo praticamente nulo para pressões acima de 5atm.

O aumento na pressão dos gases de alimentação produz um acréscimo no valor da corrente suportada pelos eletrodos, provocando uma diminuição nas perdas por concentração.

Os valores de alimentação dos gases adotados para este experimento levaram a corrente limite de operação dos eletrodos a valores superiores aos possíveis devido às perdas por ativação e ôhmicas, fazendo com que as perdas por concentração nos eletrodos fossem desprezíveis (inferiores a 0,02V), conforme indicado nas Figuras 7.15 e 7.16.

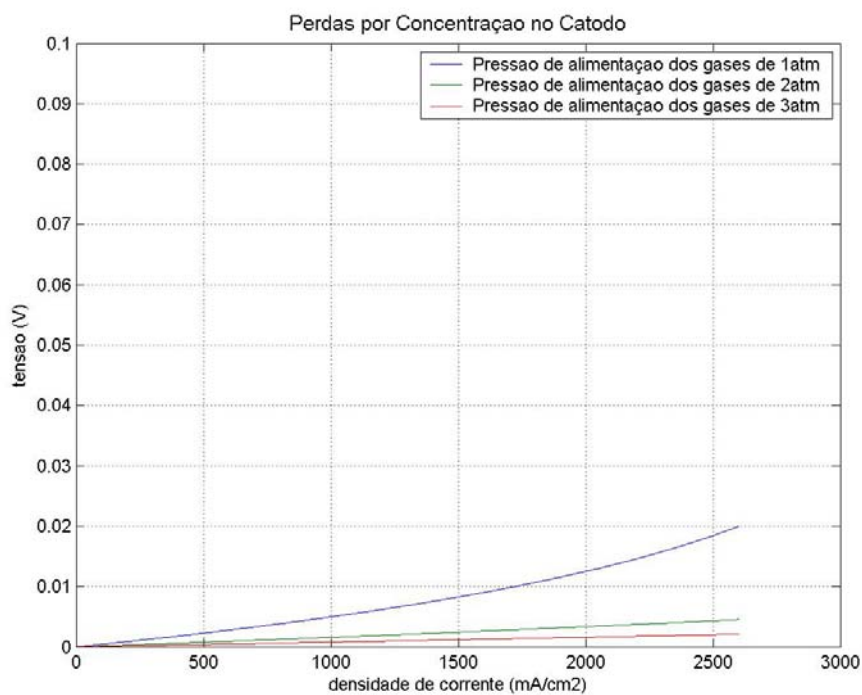


Figura 7.15 – Perdas por concentração no cátodo em função da pressão dos gases de alimentação

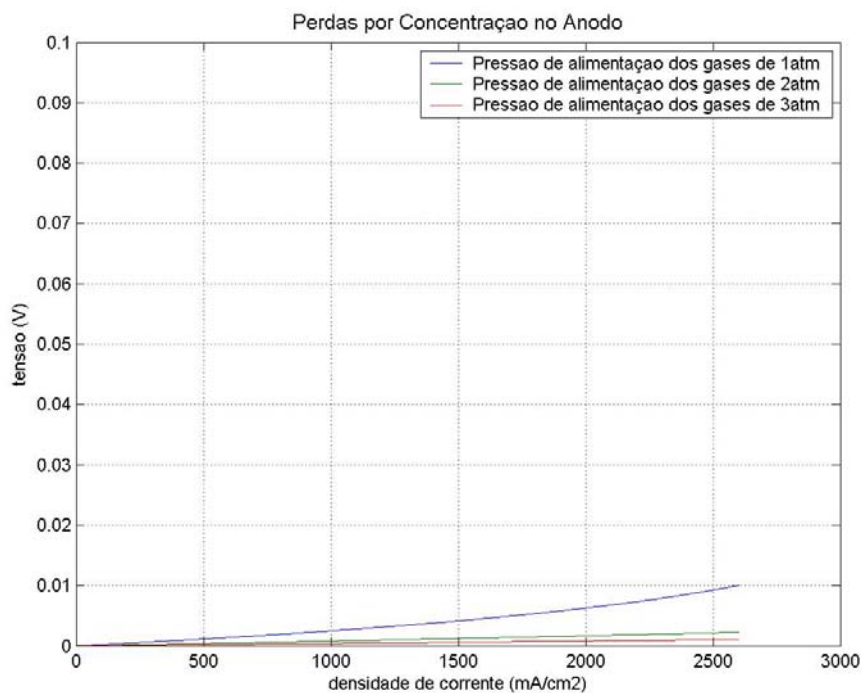


Figura 7.16 – Perdas por concentração no ânodo em função da pressão dos gases de alimentação

7.5 Influência das estequiometrias dos gases de alimentação

O aumento das estequiometrias dos gases de alimentação somente influencia no valor da corrente suportada pelos eletrodos, provocando uma diminuição nas perdas por concentração. Porém conforme explicação do item anterior, os demais valores de alimentação adotados para este experimento impedem que esta influência seja relevante.

Na prática operacional de células a combustível, a estequiometria na alimentação dos gases tem a função principal de ajudar na eliminação da água que se deposita nos canais de condução das placas separadoras e dos suportes difusores de gás, geralmente através de processos de purga.

Devido a esse fato, geralmente são utilizados valores de estequiometrias próximos ao valor unitário sendo que o uso de altas estequiometrias acarretaria uma perda de gases combustíveis (exceto no caso do ar atmosférico), o que diminuiria consideravelmente a eficiência da célula.

Para a análise desta influência foi realizada uma simulação do protótipo 1 alimentado com oxigênio puro, trabalhando com uma temperatura de operação de 50°C, com as curvas definidas para valores de estequiometrias de 1, 2 e 3; sendo os demais valores para alimentação dos gases adotados conforme as condições normais de operação adotadas neste trabalho.

O resultado da simulação está indicado na Figura 7.17, sendo que o experimento prático neste caso não foi possível devido à falta na bancada de testes de um processo de controle dos valores de estequiometrias de alimentação com precisão suficiente para esta análise.

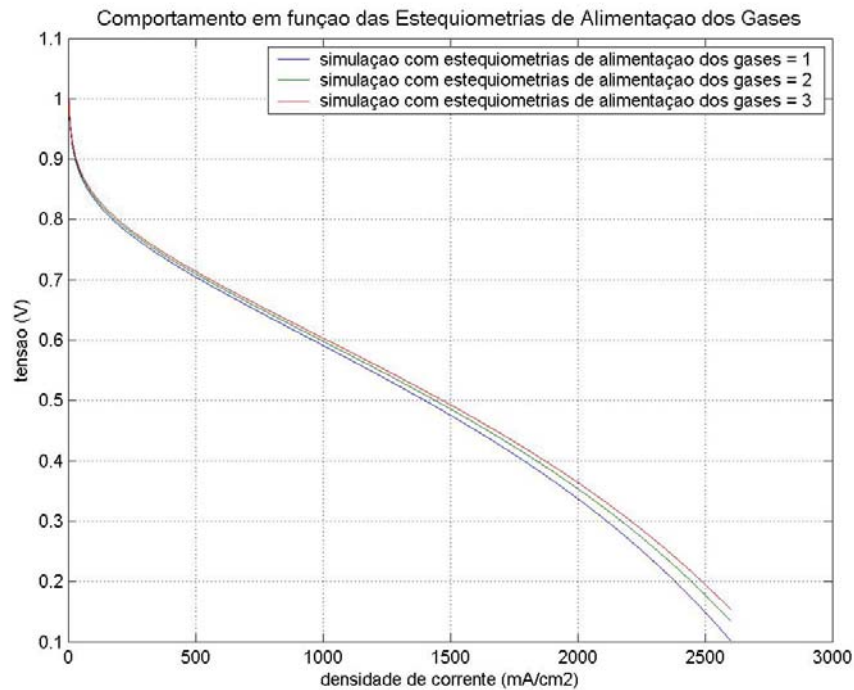


Figura 7.17 – Comportamento da célula PEMFC em função das estequiometrias dos gases de alimentação

7.6 Influência dos valores de umidade relativa dos gases de alimentação

A grande influência da prévia umidificação dos gases de alimentação das células PEMFC está em se manter a umidade necessária para uma boa condução protônica da membrana polimérica. Alguns modelos de células denominados de auto-umidificadoras possuem um sistema de reaproveitamento do vapor de água produzido pela reação para melhorar o valor de λ da membrana.

Para a análise desta influência foi realizada uma simulação do protótipo 1 alimentado com oxigênio puro, trabalhando com uma temperatura de operação de 50°C, sendo que o experimento prático neste caso também não foi possível devido a fatores semelhantes ao estudo das estequiometrias.

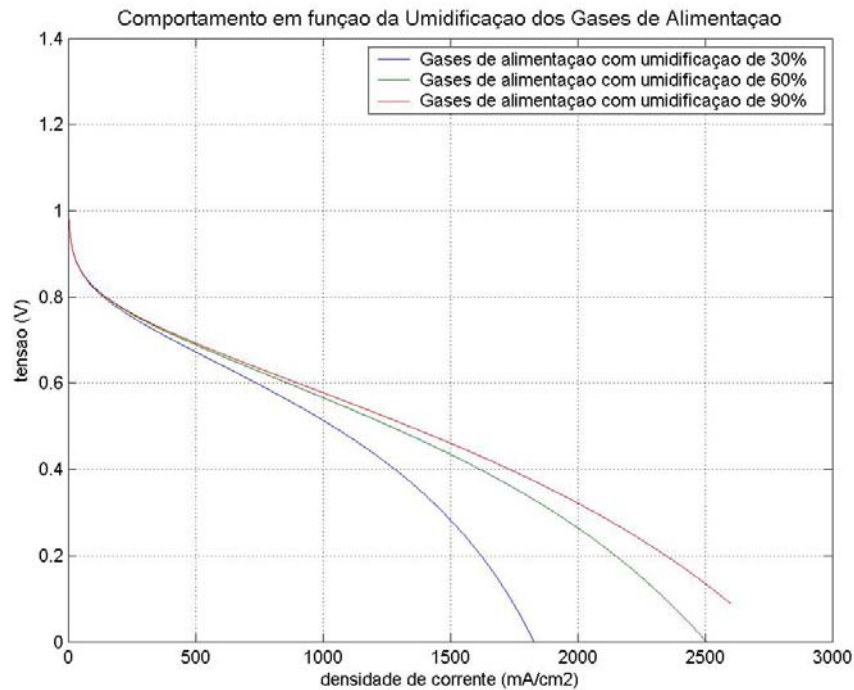


Figura 7.18 – Comportamento da célula PEMFC em função das umidades relativas dos gases de alimentação

Na prática operacional de células PEMFC, existe a preocupação de se manter índices de umidificação dos gases sempre próximos a 100% levando a membrana ao máximo índice de umidificação possível. Porém para uma melhor análise do efeito desta variável as curvas da simulação computacional foram geradas com a variação simultânea dos valores de umidificação dos gases de alimentação nos eletrodos para valores de 30%, 60% e 90%; sendo os demais valores para alimentação dos gases adotados conforme as condições normais de operação adotadas neste trabalho, sendo o resultado indicado na Figura 7.18.

Os valores de umidificação dos gases de alimentação influenciam somente nas perdas ôhmicas, mais especificamente na resistência elétrica para condução protônica da membrana conforme indicado na Figura 7.19.

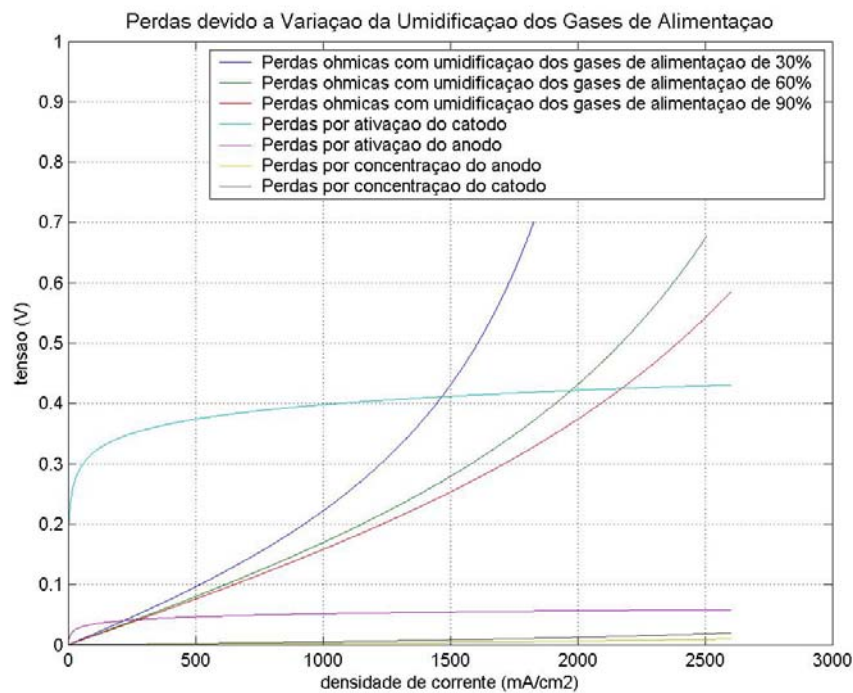


Figura 7.19 – Perdas parciais em função das umidades relativas dos gases de alimentação

O comportamento geral da célula no caso em estudo, demonstrou que a resistência elétrica da membrana cresce exponencialmente com o seu ressecamento, justificando manter-se os índices de umidificação dos gases sempre próximos a 100%.

7.7 Análise do transitório

Nas células a combustível, toda vez que ocorre uma variação na carga alimentada, constata-se um efeito transitório devido à capacitância da dupla camada. O estudo deste efeito é de suma importância, pois abre a possibilidade da otimização de transitórios em sistemas elétricos através da utilização de sistemas híbridos contendo células a combustível.

Para a análise deste transitório foram realizados experimentos práticos em conjunto com a simulação computacional do protótipo 3, alimentado com oxigênio puro, sendo seu comportamento analisado através da variação de algumas grandezas operacionais.

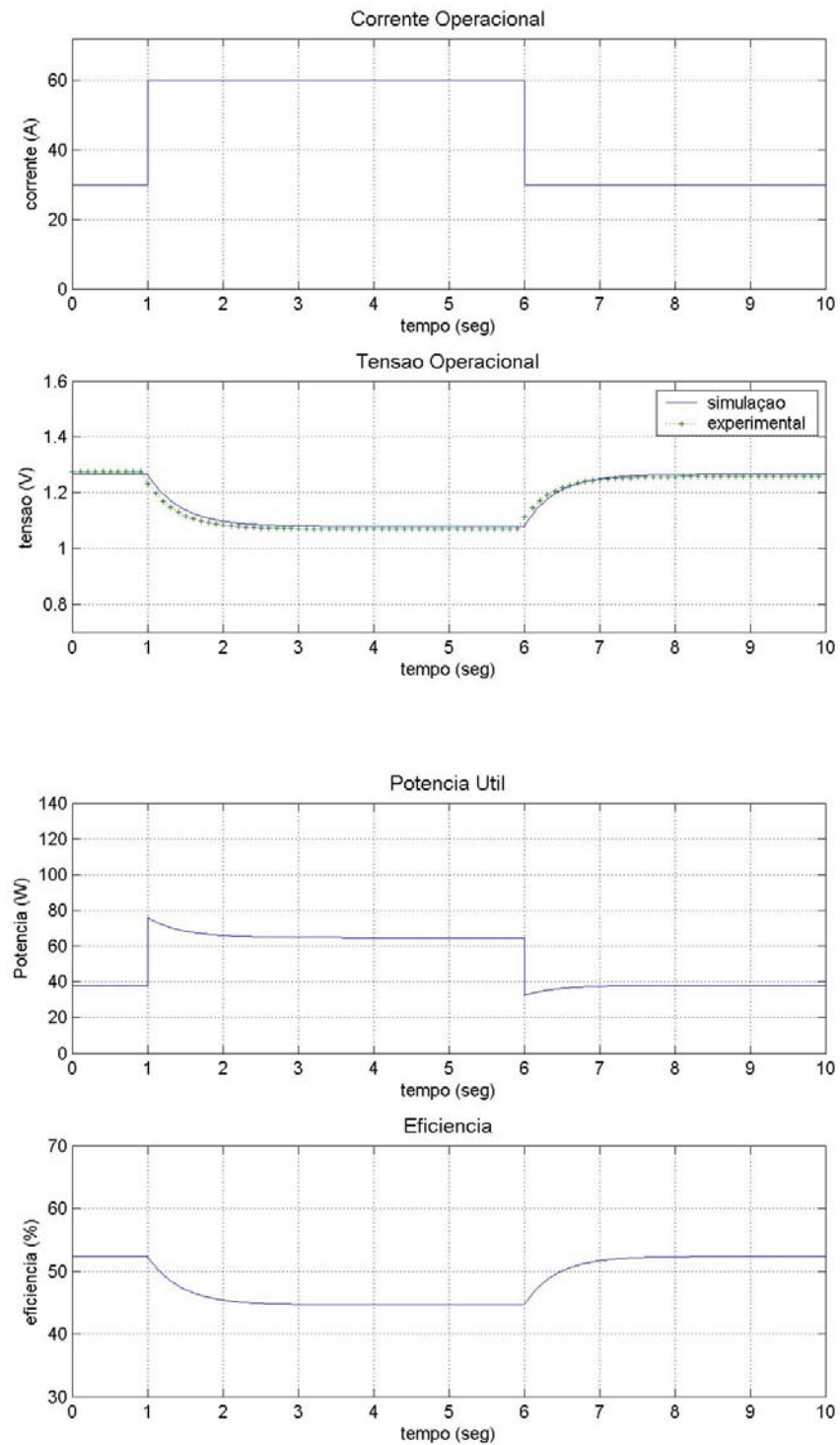


Figura 7.20 – Comportamento transitório típico do protótipo 3

Para uma compreensão inicial deste efeito foi realizado um experimento a temperatura de operação de 50°C, onde foi imposto um pulso de corrente a partir de um patamar de 30A até o valor de 60A, durante um período de 5 segundos. As demais grandezas operacionais foram adotadas segundo os valores normais de operação para alimentação dos gases citados anteriormente neste trabalho.

O comportamento da tensão, e por consequência os valores de potência útil e eficiência da célula nesta variação podem ser observados na Figura 7.20.

Conforme pode ser observado pelo modelo elétrico simplificado indicado na Figura 5.1, todas as grandezas, exceto o E_0 (tensão ideal), sofrem variação com a alteração da corrente. Apesar dos valores das perdas indicadas pelas quedas de tensão (V_{atv} , V_{ohm} e V_{con}) elevarem-se com o aumento da corrente operacional, suas respectivas resistências equivalentes (R_{atv} , R_{ohm} e R_{con}) diminuem de valor. Concomitantemente, o valor da capacitância equivalente (C_{dc}), tem seu valor diretamente proporcional ao da corrente.

Este fato determina que o tempo de estabilização, que é proporcional à constante τ calculada pela equação 6.18, seja distinto para cada ponto da curva de resposta de tensão das células PEMFC. Como o valor de C_{dc} varia mais rapidamente que o valor da somatória das resistências de ativação e concentração, o tempo do processo transitório em altas densidades de corrente é superior do encontrado em baixas densidades de corrente e, em casos extremos, podendo chegar ao dobro do valor.

A Figura 7.21 exhibe os resultados de experimentos e simulações realizados com aplicação de pulsos de corrente de 5 segundos, a uma temperatura de operação de 50°C em duas faixas de operação distintas, uma baixa (6,5A a 24A) e outra moderadamente alta (72A à 108A), sendo estes valores escolhidos com o intuito de provocarem uma variação de 0,2V na tensão de operação da célula.

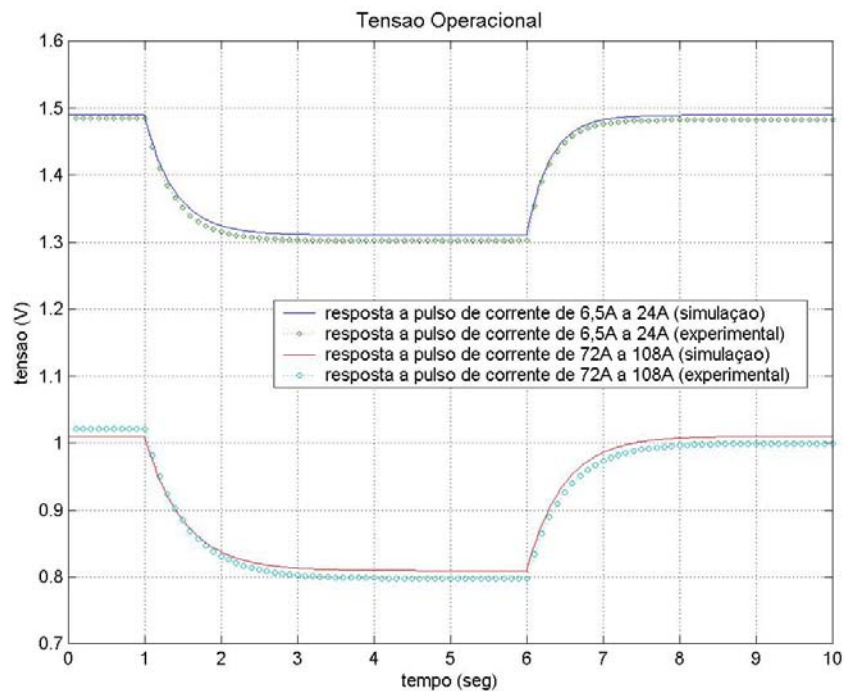


Figura 7.21 – Comparativo do transitório relacionado a diferentes faixas de densidades de corrente.

Pode-se observar que o tempo para estabilização da tensão na faixa mais alta de densidade de corrente é discretamente superior ao encontrado na faixa mais baixa. Outro fato a ser notado é que, apesar de parecerem iguais, o tempo de estabilização da tensão provocado pela subida do pulso de corrente é ligeiramente superior ao tempo de estabilização referente à descida do pulso. Esta diferença tende a ser menos acentuada quando a célula estiver operando nas faixas de alta densidade de corrente, devido à pouca variação das resistências de ativação e concentração nestas faixas de operação.

A influência das variáveis operacionais no transitório também dependerá da região de densidade de corrente onde a célula estará operando. As influências destas variáveis sobre as resistências de ativação e concentração já foram focos de estudo neste trabalho, sendo que a única variável com influência sobre a capacitância da célula é a temperatura de

operação da célula, mesmo assim não influenciando significativamente o tempo do transitório quando estudada de maneira isolada.

Somando-se a somatória das influências operacionais com a influência da faixa de densidade de corrente onde a célula está operando, pode-se notar uma leve alteração no tempo do transitório. Na Figura 7.22 é mostrada uma simulação demonstrando o efeito combinado destas influências em duas situações distintas de operação que possuem a mesma resposta de tensão em estudo estático de carga.

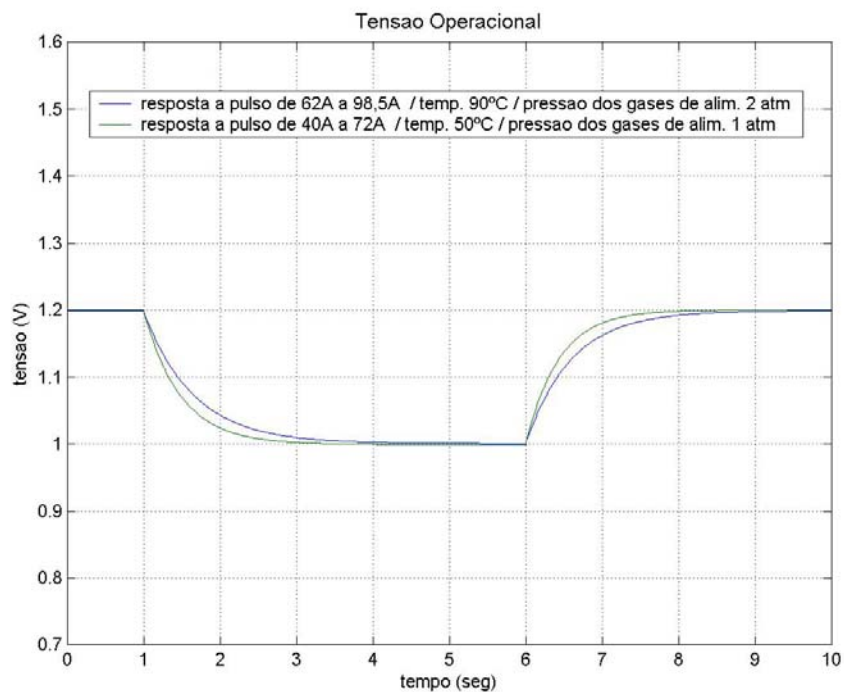


Figura 7.22 – Comparativo do transitório relacionado a situações distintas com mesma resposta de tensão em regime estático de carga.

Na primeira situação o protótipo 3 está operando com temperatura de 50°C alimentado com dos gases com pressão de 1atm e estequiometria unitária, respondendo com 1,2V e 1,0V à um pulso de corrente entre 40A e 72A. Na outra situação a operação é realizada com temperatura de 90°C, pressão de alimentação dos gases de 2atm e mesma estequiometria, tendo a mesma faixa de resposta de tensão a um pulso de corrente entre

62A e 98,5A. Pode-se notar uma alteração no tempo do transitório entre os patamares, de tensão, sendo o tempo de estabilização cerca de 30% maior no segundo caso. É importante salientar que apesar de terem a mesma resposta de corrente, estas situações representam diferentes resultados de potência e, por consequência, diferentes valores de eficiência na operação da célula.

Um dado importante sobre o transitório das células a combustível PEMFC é o fato do valor da capacitância ser diretamente proporcional à área da célula, ou seja, quanto maior a célula maior o tempo do transitório, portanto quando existirem células de grande porte comerciais, interligadas ao sistema elétrico existente, o conhecimento deste efeito será de grande valia para a análise de sua influência na malha energética.

CAPÍTULO VIII

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

8.1 Conclusões

Este trabalho comprovou a possibilidade da utilização de recursos computacionais para a simulação do comportamento de células a combustível de membrana polimérica, considerando o efeito dos vários fatores construtivos e operacionais envolvidos neste processo.

A construção desta simulação computacional mostrou-se um trabalho complexo, envolvendo vários conceitos teóricos elétricos, químicos, físicos e matemáticos em conjunto com equações semi-empíricas, que possibilitaram uma análise correta do comportamento da célula, comprovada por experimentos práticos desenvolvidos em protótipos.

A maior dificuldade encontrada durante a elaboração deste trabalho foi estimar os valores referentes às características dos materiais utilizados na construção dos protótipos. Isto ocorreu devido ao fato desta tecnologia estar no Brasil ainda em fase de desenvolvimento, e não estar disponível comercialmente. A grande parte dos processos construtivos e materiais utilizados na elaboração dos protótipos foram desenvolvidos pela própria Unitech, sendo inviável a desmontagem nos mesmos para a obtenção de valores intrínsecos a cada componente através de análises laboratoriais específicas. A partir da existência no mercado de materiais específicos para construção de células a combustível, com as respectivas características, este trabalho deve ser facilitado.

Obter uma simulação estática e dinâmica com respostas corretas é de suma importância para a possibilidade de desenvolvimento de sistemas eletrônicos de alimentação e controle para

células a combustível. Uma simulação confiável também permitirá antecipar resultados relacionados a modificações necessárias durante o desenvolvimento de células para usos específicos. No caso das curvas obtidas neste trabalho, a precisão só foi possível após um árduo trabalho de obtenção de valores estimados das características físico-químicas dos materiais dos protótipos que, aplicados às equações propostas, produzissem a resposta esperada.

A tecnologia de células a combustível tem observado grande evolução, trazendo cada vez mais seus custos para patamares comerciais, transformando-se em uma alternativa limpa, renovável e descentralizada de produção de energia elétrica. A última grande barreira a ser vencida é encontrar um meio eficiente e seguro para o armazenamento do hidrogênio sendo que, caso vencido este entrave, deve ocasionar uma verdadeira revolução nos princípios e conceitos das matrizes energéticas atuais.

8.2 Sugestão para futuros trabalhos

Como se trata de uma tecnologia relativamente nova, o campo para estudos envolvendo a utilização de células combustíveis dentro da engenharia elétrica é vasto, sendo colocado como sugestões temas como:

- 1 - O desenvolvimento de inversores CC-CC e CC-CA específicos para células a combustível;
- 2 - O desenvolvimento de sistemas eletrônicos para o controle de alimentação dos gases e refrigeração;
- 3 - O estudo detalhado das características de cada elemento componente da célula, envolvendo o desenvolvimento de novos procedimentos laboratoriais para o levantamento das

características técnicas individuais dos componentes, o que permitirá um detalhamento mais preciso das perdas;

4 - O estudo dos efeitos da utilização de células a combustível em paralelo com outras fontes de energia elétrica;

5 - O estudo do efeito capacitivo característico das células a combustível na eficiência dos inversores, na integração com a rede elétrica existente e na operação de equipamentos elétricos;

6 - O estudo comparativo detalhado entre a utilização das células a combustível e a utilização de outras fontes de energia.

BIBLIOGRAFIA

- [1] EG&G Services Parsons, Inc. Science Applications Internacional Corporation, **Fuel Cell Handbook**, Fifth Edition, U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, West Virginia, 2000.
- [2] THOMAS, S.; ZALBOWITZ M.; **Fuel Cells – Green Power**, Los Alamos National Laboratory, U.S. Department of Energy, Office of Advanced Automotive Technologies, 2001.
- [3] WENDT, H.; GÖTZ M.; LINARDI M.; **Tecnologia de Células a Combustível**, Química Nova, volume 23, número 4, São Paulo, 2000.
- [4] CORRÊA, J. M.; FARRET, A. F.; CANHA, L.N.; **An Analysis of the Dynamic Performance of Proton Exchange Membrane Fuel Cells Using an Electrochemical Model**, 27th Annual Conference of IEEE Industrial Electronics Society, pg. 141-146, 2001.
- [5] AMPHLETT, J.C; et al.; **A Practical PEM Fuel Cell Model for Simulating Vehicle Power Sources**, Department of Chemistry and Chemical Engineering, Royal Military College of Canada, Ontario, pg. 221-226, 1995.
- [6] RODRIGUES, A.; et al.; **Carbon Monoxide Poisoning of Proton-Exchange Membrane Fuel Cell**, Department of Chemistry and Chemical Engineering, Royal Military College of Canada, Ontario, pg. 768-773, 1995.
- [7] BALKIN, A. R.; **Modelling a 500W Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell**, Faculty of Engineering, University of Technology, Sydney, 2002.
- [8] SLADE, S.; et al.; **Ionic Conductivity of an Extruded Nafion 1100 EW Series of Membranes**, Journal of The Electrochemical Society, número149, pg. 1556-1564, 2002.
- [9] PATHAPATI, P.R.; XUE, X.; TANG, J.; **A New dynamic model for Predicting Transient Phenomena in PEM Fuel Cell System**, Elsevier Renewable Energy, Department of Mechanical Engineering, The University of Connecticut, 2004.
- [10] GIACOMINI, M. T.; **Preparação, Caracterização e Propriedades Catalíticas de Filmes de Politiofeno Contendo Eletrocatalizadores Dispersos**, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.
- [11] ATKINS, P. W.; **Físico-Química**, Volumes 1, 2 e 3, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 1999.
- [12] MENNOLA, T.; **Design and Experimental Characterization of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells**, Department of engineering Physics and Mathematics, Helsinki University of Technology, Helsinki, 2000.
- [13] DAVIS, M. W.; **Development and Evaluation of a Test Apparatus for Fuel Cells**, Department of Mechanical Engineering, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, 2000.

- [14] PASSOS, R. R.; TICIANELLI, E.A.; **Effects of the Operacional Condictions on the Membrane and Electrode Properties of a Polymer Electrolyte Fuel Cell**, Journal of The Brazilian Chemical Society, número 4, pg. 483-489, 2002.
- [15] BENZIGER, J.B.; et al.; **The Autohumidification Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell**, Princeton University, Princeton, 2001.
- [16] POPOV, V.; FARRET, F.A.; CANHA, L.N.; CORREA, J.M.; **Parâmetros e Sinais de Referência para Automação de Sistemas com Células de Combustível Usados no Gerenciamento de Curvas de Carga**, Congresso Brasileiro de Automática, Natal, 2002.
- [17] SUZUKI, T.; MURATA, H.; HATANAKA, T.; MORIMOTO Y.; **Analysis of the Catalyst Layer of Polymer Electrolyte Fuel Cells**, R&D Review of Toyota CRDL, volume 39, número 3, 2003.
- [18] BRUCE, L.; **Conceptual Design and Modeling of a Fuel Cell Scotter for Urban Asia**, Department of Mechanical and Aerospace Engineering, Princeton University, Princeton, 1999.
- [19] GOMES, E. H.; **Pesquisa e Desenvolvimento no Brasil de Células a Combustível**, Portal Célula a Combustível, (www.celulaacombustivel.com.br), acesado em 25/11/2004.
- [20] GOMES, E. H.; **Células a Combustível Portáteis**, Portal Célula a Combustível, (www.celulaacombustivel.com.br), acesado em 25/11/2004.
- [21] BENZIGER, J.B.; et al.; **The Stirred Tank Reactor Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell**, Princeton University, Princeton, 2003.
- [22] GEMMEN R.; FAMOURI P.; **PEM Fuel Cell Electric Circuit Model**, Power electronics for Fuel Cells Workshop, University of California, Irvine, 2002.
- [23] WENDT, H.; LINARDI M.; ARICÓ E. M.; **Células a Combustível de Baixa Potência para Aplicações Estacionárias**, Química Nova, volume 25, número 3, São Paulo, 2002.
- [24] WANG, C.; APPLEBY, A.J.; **High-Peak-Power Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells**, Journal of The Electrochemical Society, número150, pg. 493-498, 2003.
- [25] RALPH, T.R.; HOGARTH, M.P.; **Catalysis for Low Temperature Fuel Cells – Part I: The Cathode Challenges**, Platinum Metals Rev., número 46, 2002.
- [26] RALPH, T.R.; HOGARTH, M.P.; **Catalysis for Low Temperature Fuel Cells – Part II: The Anode Challenges**, Platinum Metals Rev., número 46, 2002.

ANEXO I

DIAGRAMA DE BLOCOS DA MODELAGEM MATEMÁTICA DE UMA PILHA COMBUSTÍVEL

