



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

AVALIAÇÃO E APLICAÇÃO DE TECNOLOGIAS DE CÉLULAS A
COMBUSTÍVEL TIPO PEMFC DESENVOLVIDAS NO IPEN EM UM
MÓDULO DE 500 W_e DE POTÊNCIA NOMINAL

EDGAR FERRARI DA CUNHA

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau
de Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientador:

Prof. Dr. Marcelo Linardi

São Paulo

2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Para aquela que sempre esteve comigo me apoiando.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Marcelo Linardi pela orientação, apoio, confiança e colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pela possibilidade de realizar este trabalho.

Ao Dr. Estevam V. Spinacé, à Dra. Elisabete I. Santiago, ao Dr. Almir. O. Neto e Dr. Fabio C. Fonseca pela paciência, sugestões e discussões, tanto nos conceitos eletroquímicos bem como nos experimentos realizados.

À Dra. Martha L. M. Bejarano, ao MSc. Alexandre B. de Andrade e ao MSc. Eric Robalinho pela grande ajuda, amizade e companheirismo.

Ao Dr. Vanderlei S. Bergamaschi, ao Dr. José A. Seneda e ao MSc. Jamil M. S. Ayoub, pelas discussões e contribuições.

À Dra. Maria A. F. Pires, gerente do Centro de Química e Meio Ambiente, pelo apoio.

À Dra. Fátima M. S. de Carvalho pela colaboração, amizade e apoio.

Ao Dr. Efraim Cekinski, do IPT, pela colaboração e explicações sobre simulação.

Aos pesquisadores e colegas do Centro de Células a Combustível e Hidrogênio pelo incentivo, colaboração e ajuda neste trabalho.

Aos pesquisadores, funcionários e colegas do Centro de Química e Meio Ambiente pelo apoio e em especial a Marta Y. Maekawa pelos desenhos.

A todos os profissionais da ELECTROCELL pela colaboração e trabalho em conjunto no desenvolvimento deste projeto.

A todos os colegas que injustamente foram omitidos.

A todos os meus amigos e familiares que colaboram e apoiaram de alguma forma para a realização deste trabalho.

“If I have been able to see further,
it was only because I stood on the shoulders of giants.”

Sir Isaac Newton

AVALIAÇÃO E APLICAÇÃO DE TECNOLOGIAS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL TIPO PEMFC DESENVOLVIDA NO IPEN EM UM MÓDULO DE 500 W_e DE POTÊNCIA NOMINAL

Edgar Ferrari da Cunha

RESUMO

Este trabalho teve por objetivo avaliar a aplicação de diversas tecnologias de células a combustível tipo PEMFC desenvolvidas no IPEN para obtenção de um módulo de potência de 500 W_e. Foram estudados o aumento de escala na produção de MEAs de 25 cm² para 144 cm² pelo método de impressão a tela; a simulação por fluidodinâmica computacional de canais de fluxo de gases em placas bipolares utilizando o programa COMSOL e; o estudo de desempenho de eletrodos Pt/C desenvolvidos pelo método de redução por álcool, em células individuais de 144 cm². Assim, desenvolveu-se um módulo de 500 W_e de potência nominal, produzido com tecnologia nacional, e com apoio da indústria para possíveis aplicações comerciais. A indústria nacional contribuiu com o hardware do módulo e os sistemas de vedação e refrigeração. Foi realizado um teste de 100 horas em célula unitária de 144 cm² para observação do comportamento do MEA fabricado pelo processo de impressão à tela, bem como das outras tecnologias descritas, e a célula mostrou-se estável neste intervalo de tempo. O módulo desenvolvido com tecnologia nacional apresentou a potência máxima de 574 W_e à corrente de 100 A (694,4 mA cm⁻²). A potência de operação de 500 W_e foi obtida à corrente de 77,7 A (540,1 mA cm⁻²) ao potencial de 6,43 V, com uma eficiência de 43,3%. Em termos de cogeração, a potência térmica ou calor gerado pelo módulo foi de 652 W_t. Deste modo, foram consolidados os experimentos em P&D realizados no IPEN em células a combustível, para produção de potência elétrica. Uma estimativa inicial de custo para o módulo de 500 W_e estudado foi de R\$ 4.500,00, baseando-se apenas nos materiais empregados em sua construção.

EVALUATION AND APPLICATION OF PEMFC FUEL CELL'S TECHNOLOGIES DEVELOPED AT IPEN APPLIED TO A 500 W_e FUEL CELL STACK

Edgar Ferrari da Cunha

ABSTRACT

This work is part of a research project on PEMFC technologies carried out in IPEN to develop and optimize a 500 W_e fuel cell stack. The MEAs scaling up from 25 cm² to 144 cm² produced by the method of sieve printing; computational fluid dynamics by computer simulation of gas flow channels in bipolar plates using COMSOL[®] program and the use of Pt/C electrodes developed by alcohol reduction method in single cells were used to build a stack of 500 W_e nominal power for possible commercial applications, produced with national technology and industrial support. A 100 hours fuel cell's test was carried out in a 144 cm² single cell to study the stability of the MEA fabricated by sieve printing method. This single cell showed good stability within this period of time. The developed stack has reached the maximum power of 574 W_e at 100 A (694.4 mA cm⁻²). The operating power of 500 W_e was obtained at 77.7 A (540.1 mA cm⁻²) and potential of 6.43 V, with efficiency of 43.3%. In terms of cogeneration, the thermal power or generated heat by the stack was 652 W_t. The initial estimated cost for the 500 W_e stack was about R\$ 4,500.00, considering only the used materials for its construction.

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	6
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
3.1 Considerações Gerais	7
3.1.1 Eficiência das células a combustível	8
3.2 Polarizações na célula a combustível.....	11
3.2.1 Polarização por ativação.....	12
3.2.2 Polarização por resistência ôhmica	14
3.2.3 Polarização por concentração	15
3.3 Desenvolvimento de células e módulos de potência tipo PEMFC.....	19
3.3.1 Eletrodos catalíticos.....	19
3.3.2 Eletrólito.....	19
3.3.3 Placas bipolares	22
3.3.4 Simulação e modelagem	22
3.4 Módulos de 500 W _e comerciais	24
4 MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1 Eletrólito (Membrana Nafion®).....	30
4.2 Eletrocatalisadores	31
4.2.1 Método de preparação do eletrocatalisador nacional - IPEN.....	32
4.3 Preparação da tinta catalítica	32
4.4 MEA: Conjunto Eletrodo/Membrana	33
4.4.1 Processos de confecção do MEA	34
4.5 Máquina de impressão à tela.....	39
4.6 Instalação de testes.....	41
4.7 Células unitárias e módulos.....	42
4.7.1 Módulo comercial da Electrochem	42
4.7.2 Protótipo 1	43
4.7.3 Protótipo 2	46
4.8 Avaliação de células e módulos	47
4.9 Simulação.....	49
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	52

5.1	Confeção e caracterização dos MEAs produzidos	52
5.2	Módulo EFC 50 ST de 50 cm ²	53
5.2.1	Cálculo da eficiência e do trabalho elétrico do módulo	60
5.3	Experimentos com o Protótipo 1	61
5.3.1	Experimentos com MEA comercial	61
5.3.2	Experimentos com MEA produzido no IPEN	65
5.4	Experimentos com o Protótipo 2	70
5.5	Experimentos com o módulo de 500 W _e	71
5.5.1	Estimativa aproximada do custo dos materiais do módulo obtido	77
5.6	Experimento da célula unitária 144 cm ² com nova vedação	78
5.7	Experimento prolongado com célula unitária	79
5.8	Experimentos com o eletrocatalisador produzido no IPEN	81
5.9	Simulação 2D por fluidodinâmica computacional	87
5.9.1	Simulação dos canais de fluxo de gás do protótipo 1	88
5.9.2	Simulação dos canais de fluxo de gás do protótipo 2 e módulo	98
6	CONCLUSÕES	106
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	108
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	129

LISTA DE TABELAS

	Página
TABELA 1	Quantidade de artigos publicados no banco de dados Science Direct.....
	7
TABELA 2	Quantidade de patentes depositadas em três escritórios.....
	7
TABELA 3	Característica do módulo de 500 W _e da FuelCell Store.....
	24
TABELA 4	Características do módulo H-500 da Horizon Fuel Cell Technologies.....
	26
TABELA 5	Comparação das propriedades físicas de compósitos de alguns fabricantes.....
	47
TABELA 6	Valor dos fluxos de gases de acordo com a corrente da célula.....
	49
TABELA 7	Vazões de consumo de hidrogênio e oxigênio para corrente de operação de 85 A.....
	76
TABELA 8	Custo de componentes básicos do módulo.....
	78
TABELA 9	Parâmetros da grade para simulação dos canais de fluxo de gás do protótipo 1 para 5662 elementos.....
	88
TABELA 10	Parâmetros da grade para simulação dos canais de fluxo de gás do protótipo 1 para 362368 elementos.....
	90
TABELA 11	Variação do número de elementos com o refinamento da grade nos canais de distribuição de gás do protótipo 2.....
	99
TABELA 12	Parâmetros da grade para simulação do canais de fluxo de gás do protótipo 2 para 606026 elementos.....
	100

LISTA DE FIGURAS

	Página
FIGURA 1 Combustíveis e aplicações das células a combustível.....	2
FIGURA 2 Componentes de uma célula tipo PEMFC.....	3
FIGURA 3 Potenciais envolvidos na operação de uma célula a combustível	10
FIGURA 4 Curva potencial vs. densidade de corrente e polarizações que ocorrem no eletrodo.....	12
FIGURA 5 Representação gráfica da inclinação da equação de Tafel.....	14
FIGURA 6 Representação gráfica da falta de reagente na superfície do eletrodo onde C_0^∞ é concentração inicial do reagente, e δ espessura da camada de Nernst.....	15
FIGURA 7 Representação gráfica da Eq. 21, onde C_0^{Sup} é a concentração do reagente na superfície do eletrodo.....	17
FIGURA 8 Polímeros perfluorados comerciais.....	20
FIGURA 9 Curva de polarização e potência do módulo de 500 W _e da FuelCell Store.....	25
FIGURA 10 Croquis do módulo de 500 W _e da Electrochem.....	25
FIGURA 11 Módulo da BCS de 500 W _e Fuel Cell System (Modelo FCS6432).....	27
FIGURA 12 Curvas de polarização e potência do módulo da BCS de 500 W _e Fuel Cell System (Modelo FCS6432).....	27
FIGURA 13 Aspersão manual da tinta catalítica sobre o substrato. Detalhes: aerógrafo, mesa de vácuo, moldura e molde.....	34
FIGURA 14 Deposição de tinta catalítica pelo método semi-automático.....	35
FIGURA 15 Esquema do método de impressão à tela e alguns de seus componentes de impressão.....	38
FIGURA 16 Máquina de impressão à tela. (a) visão geral, (b) detalhe da tela, sistema de impressão e mesa de vácuo e (c) detalhe do conjunto ótico.....	40
FIGURA 17 Croqui da instalação de testes de células unitárias e módulos.....	41
FIGURA 18 Módulo EFC 50 ST da Electrochem.....	43
FIGURA 19 Módulo da Electrochem: (a) Placas bipolares e placa de fechamento e (b) papel de carbono vedação de silicone e placa de fechamento.....	43
FIGURA 20 Dois perfis do protótipo 1.....	44
FIGURA 21 Placa monopolar, placa de cobre e vedações do protótipo 1.....	45

FIGURA 22	Segunda placa monopolar de compósito do protótipo 1.....	45
FIGURA 23	Placa monopolar de compósito do protótipo 2.....	46
FIGURA 24	Protótipo 2 em operação.....	47
FIGURA 25	Diagrama de blocos do processo de modelagem do COMSOL Multiphysics.....	51
FIGURA 26	MEV de MEAs com deposição de (a) tinta catalítica pelo método de aspersão e (b) pasta catalítica pelo método de impressão à tela.....	53
FIGURA 27	Variação da temperatura das placas bipolares em função do tempo de operação.....	54
FIGURA 28	Relação entre os potenciais das células do módulo.....	54
FIGURA 29	Potenciais das células do módulo EFC50-ST.....	55
FIGURA 30	Potenciais obtidos com a pressurização do módulo.....	56
FIGURA 31	Curva de polarização para o módulo pressurizado a 150 kPa e sem pressurização.....	58
FIGURA 32	Curvas de potência do módulo EFC 50 ST.....	59
FIGURA 33	Curvas de polarização e potencia do MEA ETEK – protótipo 1 - partida frio/quente da célula.....	62
FIGURA 34	Experimento MEA ETEK – protótipo 1 - Variação da corrente em função do aperto da célula.....	63
FIGURA 35	Curvas de polarização e potência do MEA ETEK – protótipo 1 – experimentos de torque e segunda camada difusora.....	65
FIGURA 36	Curvas de polarização e potência MEA IPEN – protótipo 1 – procedimento partida/parada.....	66
FIGURA 37	Curvas de polarização e potência do MEA IPEN – protótipo 1 – efeito da pressão de operação.....	67
FIGURA 38	Curvas de polarização e potência do MEA IPEN – protótipo 1 – ativação do MEA.....	67
FIGURA 39	Curvas de polarização e potência do MEA IPEN – célula unitária 25 cm ² – cortado com área útil de 25 cm ²	68
FIGURA 40	Comparação das curvas de polarização do MEA IPEN 144cm ² e 25 cm ² de área útil.....	69
FIGURA 41	Curvas de polarização e potência do protótipo 2.....	70
FIGURA 42	Curva “parcial” de polarização e potência do módulo de 500 W _e	72
FIGURA 43	Potencial dos MEAs do módulo de 500 W _e em função de correntes de operação.....	73

FIGURA 44	Curvas de polarização e potência “parcial” e experimental do módulo de 500 W _e	73
FIGURA 45	Curvas de polarização e potência do módulo de 500 W _e	74
FIGURA 46	Módulo 500 W _e em operação.....	76
FIGURA 47	Curvas de polarização e potência da célula unitária 144 cm ² com diferentes vedações.....	79
FIGURA 48	Curvas de potencial e temperatura do teste de 100 h com a célula unitária 144 cm ²	80
FIGURA 49	Difratogramas dos eletrocatalisadores Pt/C – 20% Pt (a) comercial ETEK e (b) produzido no IPEN.....	81
FIGURA 50	Curvas de polarização e potência para o eletrocatalisador produzido no IPEN com metodologia nacional.....	83
FIGURA 51	Curvas de polarização e potência para o eletrocatalisador nacional produzido no (IPEN) e o comercial (ETEK).....	84
FIGURA 52	Curvas dos potenciais dos MEAs do módulo sob diferentes correntes de operação.....	85
FIGURA 53	Curvas de polarização e potência do módulo de 500 W _e com o eletrocatalisador nacional (MEA1) produzido no IPEN.....	85
FIGURA 54	Linhas de grade do canal principal e do início dos seis canais de distribuição de gás do protótipo 1. Número de elementos: 5662.....	89
FIGURA 55	Campo velocidade nos canais de gás do protótipo 1 para a simulação com 5662 elementos.....	89
FIGURA 56	Linhas de grade do canal principal e do início dos seis canais de distribuição de gás do protótipo 1. Número de elementos: 362368.....	90
FIGURA 57	Campo velocidade nos canais de gás do protótipo 1 para a simulação com 362368 elementos.....	91
FIGURA 58	Perfil de velocidade na entrada dos seis canais do protótipo 1.....	93
FIGURA 59	Simulação do perfil de velocidade da placa bipolar do protótipo 1..	94
FIGURA 60	Perfil de velocidade do primeiro canal de distribuição de gás do protótipo 1 no meio de sua extensão.....	95
FIGURA 61	Perfil de pressão nos canais da placa bipolar do protótipo 1.....	96
FIGURA 62	Dimensionamento do tamanho de grade para cinco canais de distribuição do fluxo de gás do protótipo 2.....	98

FIGURA 63	Simulação do escoamento do fluxo de gás no interior dos canais para diferentes quantidades de elementos de grade (protótipo 2)....	99
FIGURA 64	Comparação entre tamanhos de grade para simulação dos canais de fluxo de gás do protótipo 2.....	101
FIGURA 65	Perfil do fluxo de velocidade do gás nos canais de fluxo do protótipo 2 para a grade com 606026 elementos.....	102
FIGURA 66	Perfil de velocidade do gás na metade do primeiro canal do protótipo 2.....	103
FIGURA 67	Perfis de velocidade na metade da extensão dos 13 canais de distribuição de gás do protótipo 2.....	104
FIGURA 68	Perfil de pressão dos canais do protótipo 2.....	105
FIGURA 69	Exemplo de um sinal analógico.....	109
FIGURA 70	Exemplo de conversor Analógico Digital.....	110
FIGURA 71	Conversor A/D Potencial – Frequência.....	110
FIGURA 72	Tela do programa desenvolvido em Delphi para monitoração do módulo de 50 W _e da Electrochem.....	112
FIGURA 73	Esquema elétrico do controlador de temperatura.....	125
FIGURA 74	Esquema elétrico do controlador de vazão.....	126

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFC – “*Alkaline Fuel Cell*” – Célula a Combustível Alcalina

CFD – “*Computational Fluid Dynamic*” – Fluidodinâmica Computacional

DMFC – “*Direct Methanol Fuel Cell*” – Célula a Combustível a Metanol Direto

DEFC – “*Direct Ethanol Fuel Cell*” – Célula a Combustível a Etanol Direto

DOE – “*Department of Energy*” (EUA) – Departamento de Energia

EMTU – Empresa Metropolitana de Transportes Urbanos (São Paulo)

GDL – “*Gas Diffusion Layer*” – Camada Difusora de Gás

INPI – Instituto Nacional da Propriedade Industrial

IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – (IPEN/CNEN-SP)

MCFC – “*Molten Carbonate Fuel Cell*” – Célula a Combustível de Carbonato Fundido

MEA – “*Membrane Electrode Assembly*” – Conjunto Membrana/Eletrodo

PAFC – “*Phosphoric Acid Fuel Cell*” – Célula a Combustível de Ácido Fosfórico

PEMFC – “*Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*” – Célula a Combustível de Membrana de Eletrólito Polimérico

SOFC – “*Solid Oxide Fuel Cell*” – Célula a Combustível de Óxido Sólido

UR – Umidade Relativa

USP – Universidade de São Paulo

USPTO – “*United State Patent and Trademark Office*” – Escritório de Patente e Marca Registrada dos Estados Unidos

W_e – Watt elétrico

W_t – Watt térmico

1 INTRODUÇÃO

Com a preocupação, tanto com a escassez dos recursos naturais, bem como com a busca de fontes renováveis e limpas para a obtenção de energia, muito se tem pesquisado sobre novas fontes energéticas e, neste contexto, a energia proveniente de células a combustível vem tomando uma grande importância no cenário mundial.

O princípio de funcionamento das células a combustível (WENDT, 2000; LINARDI, 2002), descoberto por Sir William Grove em 1839, passou a ter fundamental importância na geração de energia elétrica, pois possui um baixo nível de ruído; baixo impacto ambiental, com emissões 10 vezes menor do que as especificadas nos mais restritos regulamentos ambientais (KORDESCH et al., 1996) e; alta eficiência energética, pois é capaz de produzir eletricidade diretamente a partir de reações eletroquímicas, gerando água e calor como produtos.

Atualmente há uma grande quantidade de trabalhos em células do tipo PEMFC (*Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*) para utilização em: aplicações estacionárias, visando a geração de energia elétrica distribuída para utilização em residências, edifícios, bancos; aplicações portáteis em celulares, computadores e aplicações veiculares para veículos leves e pesados. Para BURNS (2002), em um futuro próximo poderá haver fábrica de automóveis produzindo “plataformas sobre rodas” movidas a célula combustível, postos de abastecimento e aplicação de células a combustível em empresas, hospitais, bancos. No Brasil, o funcionamento do primeiro ônibus a célula a combustível em São Paulo está previsto para o primeiro semestre de 2009 (EMTU, 2008).

Além das vantagens de alta eficiência energética, redução do impacto ambiental e do baixo ruído, os desenvolvimentos da economia do hidrogênio e de células a combustível apresentam também a possibilidade de melhor aproveitamento energético (eficiência) das fontes disponíveis, mais oportunidades para empresas e geração de empregos.

Diferentes tipos de células a combustível estão sendo estudados no mundo e sua classificação é baseada nas reações no eletrodo, eletrólito, espécies dominantes de transferência de carga e temperatura de operação. Na FIG. 1 são mostrados os combustíveis que podem ser utilizados, células a combustível consideradas mais promissoras e o campo de aplicação das células a combustível.

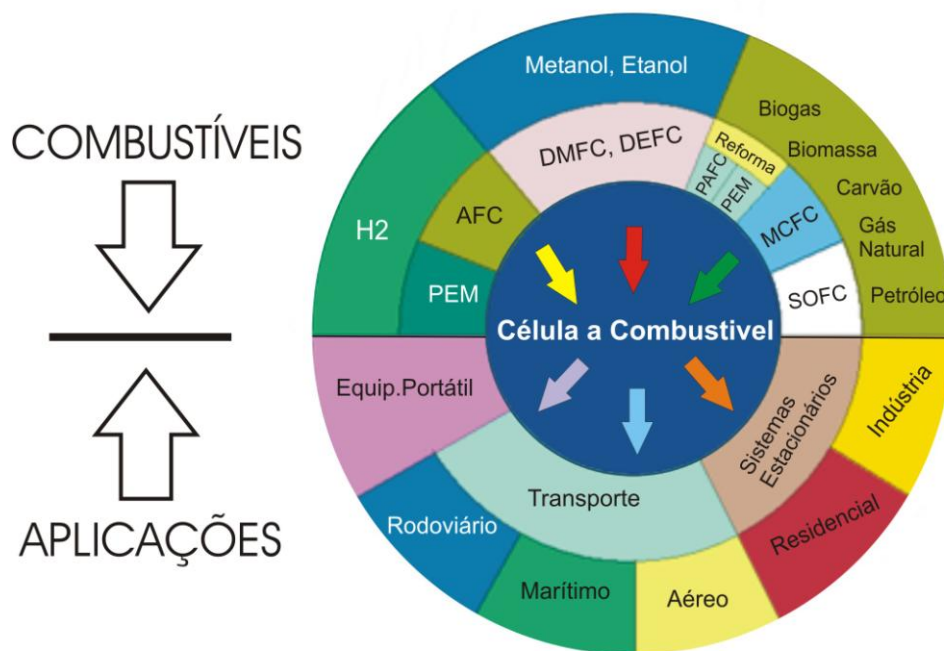


FIGURA 1: Combustíveis e aplicações das células a combustível.
Fonte: http://ec.europa.eu/research/rtdinfo/42/01/print_article_1317_en.html

No IPEN são desenvolvidas as células do tipo PEMFC e SOFC. As células PEMFC apresentam, hoje, características peculiares de baixa temperatura de operação, em torno de 80 °C, alta densidade de potência, rápida partida e alta eficiência, sendo uma opção para aplicações em transporte e portátil. No caso das células tipo SOFC uma característica é a alta temperatura de trabalho, no intervalo de 760 a 1000 °C, sendo indicada para aplicações estacionárias.

Na FIG. 2 é mostrada uma visão expandida de alguns componentes de uma célula a combustível. Para as células do tipo PEMFC, o MEA (*Membrane Electrode Assembly*), em linhas gerais, é composto por um eletrólito sólido, que para este tipo de célula é uma membrana trocadora (condutora) de prótons; dois eletrodos baseados em platina ancorada em negro de fumo posicionadas de cada lado da membrana; e duas camadas difusoras de gás, que podem ser ou tecido

de carbono (*carbon cloth*) ou papel de carbono (*carbon paper*), sobrepostas sobre as camadas catalíticas (MEHTA e COOPER, 2003).

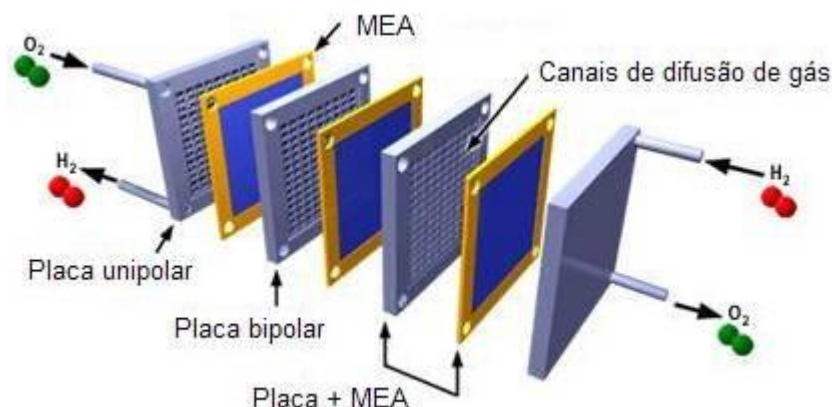


FIGURA 2: Componentes de uma célula tipo PEMFC.
Fonte: <http://www.iitk.ac.in/infocell/iitk/newhtml/storyoftheweek42.htm>

No lado anódico do MEA ocorre a reação de oxidação do combustível, originando os íons H^+ que percorrem o eletrólito na forma de H_3O^+ em direção ao lado catódico onde ocorre a reação de redução do oxigênio, originando água e calor. Os elétrons produzidos no lado anódico circulam por um circuito externo produzindo eletricidade (PAGANIN, 1997).

As placas bipolares, também chamadas de placas separadoras ou placas de campo de fluxo, separam os reagentes das células adjacentes, atuam como coletoras de corrente e formam a estrutura de suporte nos módulos. As placas podem ser fabricadas em grafite, metal ou compósito, uma mistura de grafite e resinas termoplásticas (HERMANN et al., 2005). As placas de grafite possuem boas qualidades de condução eletrônica e boa estabilidade química. As placas bipolares feitas de metal também estão sendo utilizadas com a vantagem de serem bem finas, tornando o módulo bastante leve, entretanto com a desvantagem de serem atacadas no ambiente oxidante/redutor da célula podendo ocasionar a corrosão ou passivação da placa (POZIO et al.; 2008). Um terceiro material utilizado seria um compósito, mistura de grafite e resina, que possui a vantagem de ser resistente ao ambiente, porém a desvantagem de ser mais resistivo que placas de grafite ou de metal (CHO et al., 2004).

O hidrogênio, como vetor energético para as células a combustível, pode ser obtido por diversos processos. Pode-se citar a eletrólise da água, fotólise e

processos termoquímicos, tais como, reforma autotêmica, oxidação parcial e reforma a vapor, que utilizam hidrocarbonetos (metano, metanol e etanol) e biomassa como fonte de hidrogênio (PERNA, 2007; CHEN et al., 2006).

ELAM et al. (2003) apontaram alguns problemas no uso do hidrogênio como vetor energético, sendo este considerado um objetivo de médio a longo prazos. A produção não seria economicamente competitiva quando relacionada com a produção de energia a partir de fontes fósseis, pelo menos em curto prazo. Outros fatores levados em consideração são: a estocagem do hidrogênio, a distribuição deste no território e a questão sobre segurança envolvida no seu manuseio e estocagem.

Neste cenário, no Brasil, as células que utilizam o etanol direto ou a reforma catalítica do etanol para produção de hidrogênio e o seu uso em células tipo PEMFC podem ser de grande utilidade, pois o etanol já é completamente distribuído pelo território nacional de forma segura, e a sua produção, estocagem e manuseio já estão dominados tecnologicamente.

Segundo o DOE (*Department of Energy - EUA*), o objetivo de custo a se atingir para uma célula é de US\$ 30,00 kW⁻¹ para aplicações veiculares (STUMPER e STONE, 2008) e US\$ 2000,00 kW⁻¹ para aplicações estacionárias. No trabalho de ZEGERS (2006), para a célula a combustível ser competitiva com sistemas convencionais, os seus custos não devem exceder US\$ 300,00 kW⁻¹ para aplicações veiculares e US\$ 600,00 kW⁻¹ para aplicações estacionárias. Pesquisas em novos materiais, como eletrocatalisadores, placas bipolares, além de projetos de campo de fluxo de gases e sistemas de controle vêm reduzindo em muito o custo das células a combustível (SQUADRITO et al., 2008).

As simulações utilizando Fluidodinâmica Computacional (*CFD - Computational Fluid Dynamic*) vêm sendo muito empregadas no projeto de células e módulos. A simulação de canais de fluxo, reações eletroquímicas e gerenciamento de água no interior da célula têm contribuído para a diminuição do tempo de projeto e, por consequência, o custo de fabricação, permitindo que se produzam células e módulos mais eficientes (SUI et al., 2008).

O IPEN trabalha desde 1999 no desenvolvimento dos principais componentes de uma célula a combustível tipo PEMFC, tais como, eletrocatalisadores, membranas e na fabricação de conjuntos eletrodo/membrana/eletrodo, normalmente designado por MEA - *Membrane Electrode Assembly*. Este desenvolvimento vem sendo aplicado com sucesso em células unitárias laboratoriais, gerando conhecimento e inovação, refletidos por diversas patentes depositadas no INPI e artigos publicados em periódicos nacionais e internacionais.

Diante deste contexto, o próximo passo para comprovação do desenvolvimento científico realizado no Laboratório de Células a Combustível do IPEN é a aplicação desta tecnologia em um módulo de potência para obtenção de dados confiáveis e de aplicação prática para se fazer a ponte entre a pesquisa e a indústria.

Este trabalho insere-se então, nesta sequência de desenvolvimento utilizando essas técnicas que foram desenvolvidas e testadas em células unitárias pequenas, como ponto de partida para obtenção de um módulo de potência de 500 W_e nominal com possíveis aplicações comerciais. Para tanto, são necessários estudos complementares do método de preparação de MEAs envolvendo aumento de escala; simulação por CFD para análise de fluxo de gases em canais de placas bipolares; teste de materiais utilizados na construção, incluindo os eletrocatalisadores e estudo das variáveis de operação do módulo de 500 W_e.

Outra contribuição importante deste trabalho é toda a tecnologia de arraste que o desenvolvimento do módulo carrega consigo. Desenvolveram-se parcerias com empresas nascentes neste setor e esta interação é de vital importância para o sucesso na produção e comercialização de módulos de célula a combustível no Brasil. Como exemplo, podem-se citar as empresas Electrocell, na manufatura do “hardware” do módulo, e a Evonik Industries Brasil que, através de um convênio, produzirá eletrocatalisadores pelo método desenvolvido no IPEN em escala pré-industrial, para posteriormente, sua possível comercialização.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é, a partir dos conhecimentos científico-tecnológicos desenvolvidos no IPEN em escala laboratorial, nas áreas de eletrocatalisadores, processos de produção e montagem de MEAs e operação em células unitárias, consolidar esta tecnologia para obtenção de um módulo de 500 W_e de potência elétrica nominal. O estudo envolve em uma fase pré-comercial o aumento de escala da área útil do MEA, a produção em escala do MEA e testes de materiais e equipamentos periféricos. Serão avaliados os procedimentos de operação do módulo em estado estacionário; de partida; obtenção dos balanços de massa e energia; cálculo do desempenho geral do módulo; operação do sistema sob variação de carga; cálculo da eficiência do sistema e da capacidade de cogeração; verificação da estabilidade e confiabilidade do sistema, e estimativas de custos.

Como objetivos secundários serão avaliados novos materiais que compõe o módulo, tais como a vedação e placa bipolar e a aplicação de simulação via CFD (*Computational Fluid Dynamics*) para estudo do fluxo de gás nos canais de placas bipolares.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Considerações Gerais

Com toda a problemática de escassez de energia e proteção ao meio ambiente, as pesquisas em células a combustível tem se desenvolvido cada vez mais rapidamente. Uma quantificação desta afirmação pode ser vista na TAB. 1. Esta tabela contempla uma pesquisa realizada em 15 de maio de 2008 no banco de dados do site *Science Direct* (www.sciencedirect.com). A pesquisa mostra o número de publicações em dez anos dividido em dois períodos de cinco anos.

TABELA 1: Quantidade de artigos publicados no banco de dados Science Direct.

Item	Palavra chave	1998-2002	2003-05/2008	% aumento
1	<i>fuel cell</i>	2834	9136	222
2	<i>pemfc</i>	177	838	373
3	<i>bipolar plates</i>	93	271	191
4	<i>catalyst + pemfc</i>	35	276	689
5	<i>electrocatalyst + pemfc</i>	10	34	240
6	<i>stack + pemfc</i>	36	125	247
7	<i>modeling + pemfc</i>	10	103	930

Pode-se notar na TAB. 1 o impressionante aumento no número de artigos publicados nos últimos cinco anos, principalmente no item 7 (*modeling + pemfc*). Para o item 4 (*catalyst + pemfc*), as pesquisas se desenvolveram mais de sete vezes e para o item 5 (*electrocatalyst + pemfc*) e 6 (*stack + pemfc*) acima de três vezes.

Na TAB. 2 é mostrada a pesquisa realizada em três escritórios de patentes: Estados Unidos – USPTO (*United States Patent and Trademark Office*), Brasil – INPI (Instituto Nacional de Propriedade Industrial) e Europa – *European Patent Office*.

TABELA 2: Quantidade de patentes depositadas em três escritórios.

	USPTO	INPI	European Patent Office
<i>pemfc + fuel cell</i>	295		
<i>pemfc + bipolar plates</i>	43		
<i>pemfc + catalyst</i>	239		
<i>pemfc + stack</i>	159		
<i>fuel cell</i>	12443	226	1309

Na primeira coluna da TAB. 2 estão relacionadas algumas palavras chaves para pesquisa nos escritório de patentes. Nota-se na tabela o grande número de patentes da palavra chave “*fuel cell*”. Tanto para o INPI quanto para o *European Patent Office* não foi possível pesquisar por outras palavras chave. Os dados relativos à pesquisa por “*fuel cell*” na USPTO englobam as patentes tanto na área de PEMFC como os outros tipos de células a combustível.

3.1.1 Eficiência das células a combustível

Para se medir a eficiência de uma célula a combustível deve-se definir primeiramente o seu potencial teórico ou potencial de equilíbrio da célula. Este potencial depende das reações eletroquímicas entre os diferentes combustíveis e o oxigênio, além de parâmetros termodinâmicos.

O trabalho elétrico pode ser definido como (BARBIR, 2005):

$$W_{el} = -nFE, \text{ onde} \quad (1)$$

n = número de elétrons por molécula de hidrogênio;
 F = número de Faraday e;
 E = potencial.

Em uma célula galvânica, na qual se inclui a célula a combustível, a quantidade de energia elétrica gerada corresponde à energia livre de Gibbs (ΔG):

$$W_{el} = -\Delta G \quad (2)$$

Portanto, das Eq. 1 e 2 o potencial teórico da célula é, a 25 °C e 1 atm:

$$E_{25C,1atm} = \frac{-\Delta G}{n F} = \frac{237,340 \text{ Jmol}^{-1}}{2 \cdot 96485 \text{ Asmol}^{-1}} = 1,23V \quad (3)$$

A eficiência da célula a combustível pode ser definida como a relação entre a energia elétrica útil produzida e a energia de entrada do gás reagente, que equivale à entalpia do combustível. A energia elétrica produzida em uma célula a combustível provém da energia livre de Gibbs (Eq. 2). Portanto a eficiência termodinâmica máxima de uma célula a combustível é definida pela Eq. 4, que equivale a 83 % para o caso de H₂ e O₂ puros a 25 °C e 1 atm:

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{237,34}{286,08} \times 100 = 83 \% \quad (4)$$

Para BARBIR e GÓMEZ (1997) o cálculo da eficiência real da célula pode ser definido como:

$$\eta_{cc} = \frac{\text{potência elétrica de saída } (P_{cc})}{\text{alimentação de combustível } (F_w)} \quad (5)$$

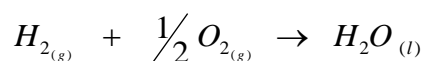
A potência elétrica de saída (P_{cc}) é o produto do potencial da célula (V) e a corrente (I).

$$P_{cc} = V \cdot I \quad (6)$$

A energia de alimentação do combustível (F_w), expresso em Watts, é o produto da taxa de consumo do combustível (H_2) e seu conteúdo de energia, normalmente dado como entalpia (ΔH) ou o poder calorífico superior (HHV – *Higher Heating Value*). O valor de HHV para o H_2 é 142000 J g^{-1} .

A taxa de consumo de H_2 [g s^{-1}] na reação de formação da água é determinada pela Lei de Faraday (Eq. 7) como:

$$q_{H_2} = \frac{m}{n} \frac{I}{F}, \text{ onde} \quad (7)$$



m = massa molar do H_2 ;

I = corrente;

n = nº de elétrons envolvidos;

F = constante de Faraday.

Portanto tem-se para a alimentação de combustível (F_w):

$$F_w = q_{H_2} \cdot HHV = \frac{m}{n} \frac{HHV}{F} I \quad (8)$$

Para uma reação eletroquímica, a expressão $m \cdot HHV (n \cdot F)^{-1}$ da Eq. 8, é chamada de potencial reversível ou termoneutro e tem o valor de 1,482 V. Este

potencial corresponde à energia máxima possível (térmica e elétrica) obtida em uma célula a combustível.

Combinando as Eqs. 5, 6, 7 e 8 tem-se que a eficiência real da célula é:

$$\eta_{cc} = \frac{V}{1,482} \quad (9)$$

Na FIG. 3 são mostrados os potenciais envolvidos em uma célula em operação.

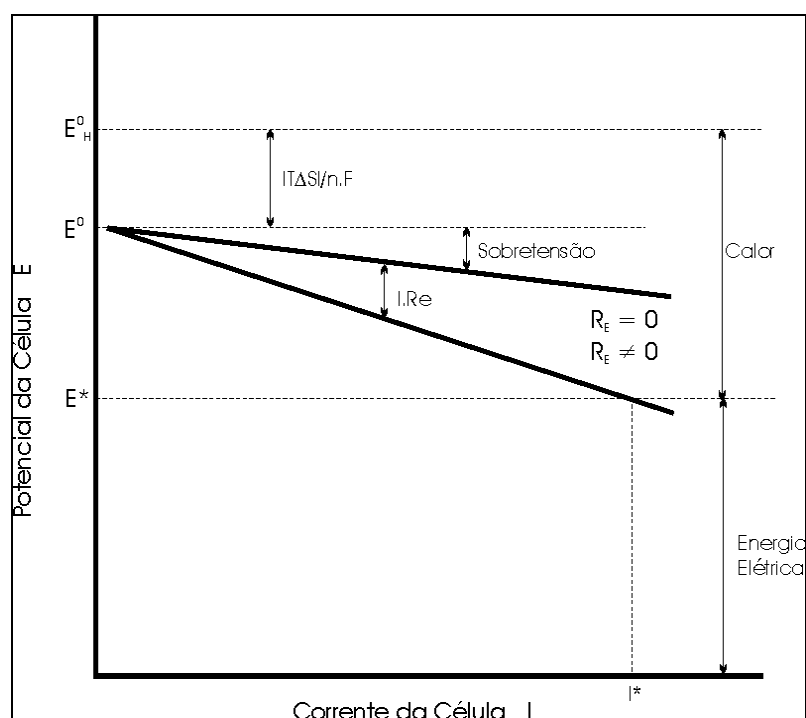


FIGURA 3 – Potenciais envolvidos na operação de uma célula a combustível. E^0 = potencial termodinâmico da célula, E_H^0 = potencial térmico da célula, R_E = resistência do eletrólito, E^* e i^* são o potencial e a corrente da célula sob carga, respectivamente.

Fonte: VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H. A. *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals Technology and Applications*. Volume 1 – Capítulo 4 pag. 27 – 2003.

Na FIG. 3, para a reação de formação de água na célula, tem-se o potencial padrão de $E^0 = 1,23 \text{ V}$ e o potencial térmico definido por $E_H^0 = -\Delta H/nF = 1,482 \text{ V}$.

A eficiência ideal ou termoquímica está relacionada à entalpia da reação. Reescrevendo a Eq. 4, tem-se:

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{-\frac{\Delta G}{n F}}{-\frac{\Delta H}{n F}} = \frac{E^0}{E_H^0} \quad (4^*)$$

3.2 Polarizações na célula a combustível

Polarização é o termo adotado para se referenciar à diferença entre o potencial elétrico teórico e o potencial experimental de uma célula (ver FIG. 3 e FIG. 4). Essa diferença, proveniente de perdas irreversíveis, pode ser traduzida como uma diminuição na eficiência da célula. Estas perdas (polarizações) ocorrem no interior da célula devido aos processos eletroquímicos, perdas ôhmicas ou ainda limitação de transferência de massa, obtendo-se o potencial real ou experimental da célula (HANDBOOK OF FUEL CELL, 2003).

A eficiência ou desempenho da célula a combustível também é afetado pelo projeto dos componentes, bem como pelos materiais empregados. Como exemplo, uma placa bipolar mais resistiva ou mau contato entre os componentes podem ocasionar a diminuição da eficiência pelo aumento da resistência elétrica da célula. Outros fatores que afetam a eficiência são as condições operacionais, ou seja, as variáveis de operação, tais como temperatura e pressão.

A melhor maneira de se verificar o desempenho de um eletrocatalisador, membrana ou componentes de uma célula é por meio de experimentos em bancada de testes. A curva de polarização ou curva $V - i$ (potencial em função da densidade de corrente) representa o desempenho efetivo de uma célula a combustível.

As polarizações podem ser classificadas em: polarização por ativação, polarização por concentração e polarização por resistência ôhmica (LEE, 1998; DOE, 2004; BARBIR, 2005).

Na FIG. 4 têm-se graficamente uma curva do potencial em função da densidade de corrente e as regiões onde cada uma das polarizações é predominante.

Detalhando cada polarização tem-se:

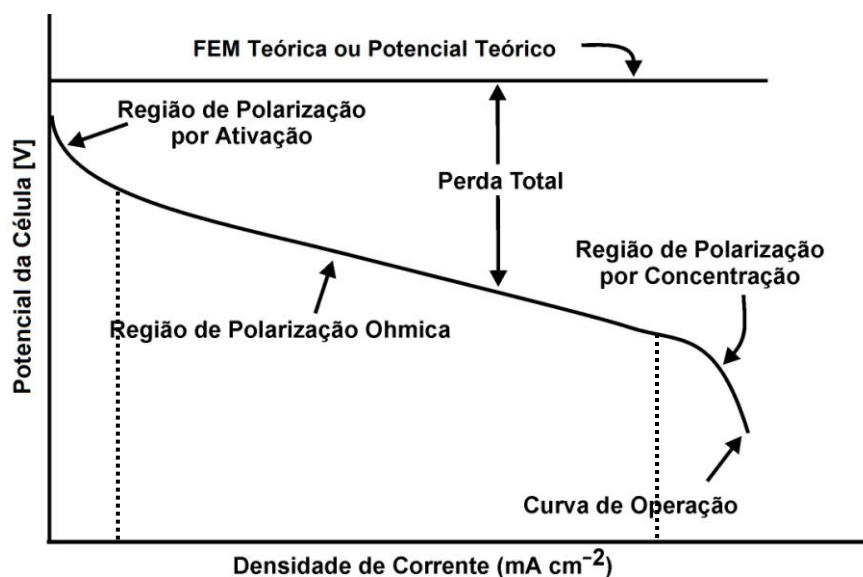


FIGURA 4: Curva potencial vs. densidade de corrente e polarizações que ocorrem no eletrodo.
 Fonte: Fuel Cell Handbook, 7th edition, p. 2-11, 2004.

3.2.1 Polarização por ativação

A polarização por ativação, ou polarização química é um fenômeno que ocorre na superfície do eletrodo. Conforme as reações vão ocorrendo na interface eletrodo/eletrólito, há a formação de íons na superfície do eletrodo, e caso estes íons não sejam removidos, haverá uma queda no desempenho da célula devido essa barreira energética, dificultando a transferência de elétrons. É uma medida de resistência à troca de cargas na interface eletródica. O fenômeno determinante na polarização por ativação total é a cinética de reação de redução do oxigênio (RRO), que é a de menor velocidade nas condições de operação de uma célula tipo PEMFC.

Para se reduzir o efeito da polarização por ativação, pode-se aumentar a pressão no interior da célula ou aumentar a temperatura de operação. A tecnologia de desenvolvimento do eletrodo de difusão gasosa, que possibilitou maximizar a tripla fase reacional (gás/eletrodo/eletrólito), contribuiu também para diminuição deste tipo de polarização.

A equação geral que relaciona a densidade de corrente com a polarização por ativação¹, chamada de equação geral da cinética de eletrodo ou equação de Butler-Volmer, é dada por:

¹ WOLYNEC, S. *Técnicas eletroquímicas em corrosão*. EdUSP, p. 38 – 42, 2003

$$i = i_0 \left[\exp \frac{\alpha n F \eta_A}{R T} - \exp \frac{-(1-\alpha) n F \eta_A}{R T} \right], \text{ onde} \quad (10)$$

i_0 = densidade de corrente de troca;
 α = coeficiente de transferência ou simetria;
 n = número de elétrons envolvidos;
 F = constante de Faraday;
 η_A = polarização por ativação;
 R = constante universal dos gases; e
 T = temperatura.

Para sistemas afastados do equilíbrio na direção anódica, tem-se que a polarização por ativação é muito maior que zero ($\eta_A \gg 0$)² e o segundo termo da Eq. 10 tende a zero. Portanto tem-se:

$$i = i_0 \left[\exp \frac{\alpha n F \eta_A}{R T} \right] \quad (11)$$

Isolando a polarização por ativação, tem-se:

$$\eta_A = \frac{R T}{\alpha n F} \ln \frac{i}{i_0} \quad (12)$$

A Eq. 12, conhecida por equação de Tafel, relaciona a polarização por ativação com as correntes da célula e de troca, e uma forma usual de representar a Eq. 12 é:

$$\eta_A = a + b \ln i \quad (13)$$

² No caso das células a combustível, a velocidade da reação de oxidação do hidrogênio (ROH) é muito maior que a reação de redução do oxigênio (RRO). Portanto a polarização no anodo tende a zero, resultando majoritariamente a limitação pela reação de redução do oxigênio. Desta forma, a densidade de corrente de troca obtida pela curva de Tafel está relacionada à reação de redução de oxigênio.

Onde $a = (-RT/\alpha n F) \ln i_0$ e $b = (RT/\alpha n F)$. O termo b é chamado de inclinação de Tafel e pode ser obtido do gráfico η_A em função de $\log i$. A representação gráfica da curva de Tafel é apresentada na FIG. 5.

A descrição apresentada aqui sobre polarização leva em conta a cinética do eletrodo. Diversos outros processos contribuem para na polarização por ativação como: absorção das espécies reagentes, transferência de elétrons através da dupla camada, dessorção dos produtos e natureza da superfície do eletrodo/eletrocatalisador.

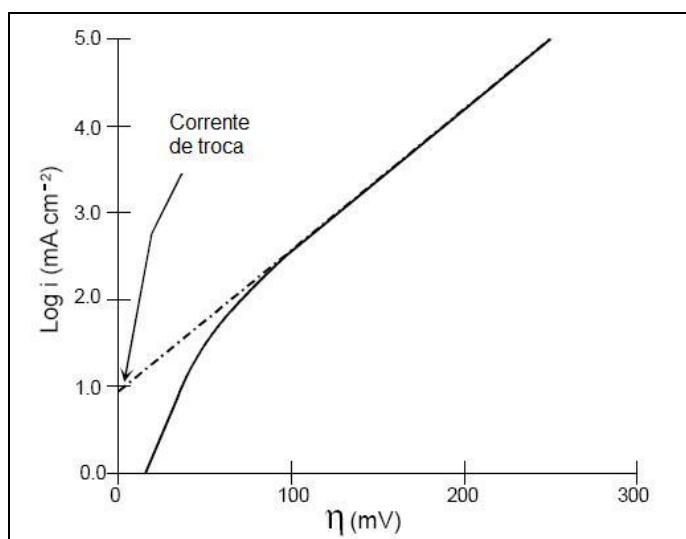


FIGURA 5: Representação gráfica da inclinação da equação de Tafel.
Fonte: DOE-Fuel Cell Handbook, p. 2-13, 2004

3.2.2 Polarização por resistência ôhmica

O principal componente responsável pela polarização ôhmica é o eletrólito (membrana), ou seja, a polarização ôhmica ocorre principalmente devido à resistência do fluxo de íons no eletrólito. Também contribuem para o aumento da polarização ôhmica a resistência do fluxo de elétrons através do sistema eletrodo/eletrólito e a resistência de contato e dos componentes de condução elétrica, tais como as placas bipolares. Para diminuir a polarização ôhmica devido ao eletrólito deve-se procurar aumentar a sua condutividade iônica. Para o sistema eletrodo/eletrólito deve-se aumentar o contato, quer seja no processo de aplicação ou deposição do eletrodo sobre o eletrólito, como na fabricação do MEA. No caso de placas bipolares, estas deverão ser construídas com materiais que apresentem baixa resistividade. Como a resistência do fluxo de elétrons e

íons obedece a Lei de Ohm, a perda por polarização ôhmica pode ser expressa por:

$$\eta_R = R i \quad (14)$$

Onde R é a resistência total e i é a corrente da célula. A resistência total pode ser escrita como soma das resistências iônica, eletrônica e de contato, mostrada na Eq. 15.

$$R = R_{ionica} + R_{eletrônica} + R_{contato} \quad (15)$$

3.2.3 Polarização por concentração

A polarização por concentração ou por transporte de massa é uma medida da resistência de transporte da espécie ativa para chegar à superfície do eletrodo, ou seja, ocorre quando há uma diferença de concentração da espécie ativa entre o meio e a superfície do eletrodo, principalmente a altas densidades de corrente. Neste caso, diz-se que o processo está limitado pela difusão da espécie ativa à superfície do eletrodo.

Graficamente, a falta de reagente no eletrodo pode ser representada pela FIG. 6.

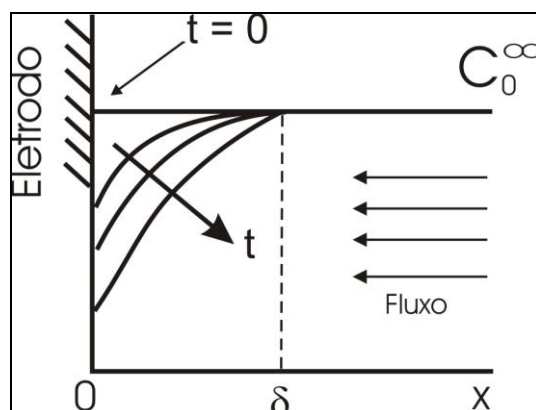


FIGURA 6: Representação gráfica da falta de reagente na superfície do eletrodo, onde C_0^∞ é concentração inicial do reagente, e δ espessura da camada de Nernst.

Fonte: Introdução à Tecnologia de Células a Combustível – TNM 5778 – IPEN.

Com o passar do tempo a concentração do reagente decresce devido a rapidez com que é consumido, ou seja, como ocorre a reação eletroquímica e a velocidade da reação é determinada pela chegada do reagente à superfície ativa. A baixas densidades de corrente e alta concentração do reagente, a perda por

transporte de massa não é significativo. Na última região da curva de polarização (FIG. 3), quando a densidade de corrente é alta, as reações eletroquímicas são rápidas fazendo com que a chegada da espécie ativa seja deficiente.

O transporte de massa pode ser descrito pela primeira Lei da Difusão de Fick:

$$i = n F D \frac{\partial C}{\partial x}, \text{ onde} \quad (16)$$

n = nº de elétrons envolvidos;

F = constante de Faraday;

D = coeficiente de difusão da espécie reagente; e

$\frac{\partial C}{\partial x}$ = variação da concentração em função da distância.

Adotando as seguintes condições de contorno, tem-se:

1 – Para $t = 0$, $C_0(x,0) = C_0^\infty$, onde C_0 é a concentração, C_0^∞ é a concentração inicial do gás (distante do eletrodo),

2 - Para $t \neq 0$, $x = 0 \longrightarrow C_0(x,t) = C_0^{sup}$, onde C_0^{sup} é a concentração do gás na superfície do eletrodo, assumindo que a velocidade de reação seja muito rápida a ponto do sistema entrar em equilíbrio logo,

$x = \delta \longrightarrow C_0(x,t) = C_0^\infty$, onde δ é a espessura da camada de difusão de Nernst.

Pela Segunda Lei de Fick ou Segunda Equação Fundamental da Cinética de Difusão, tem-se

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \quad (17)$$

Aplicando as equações de contorno, tem-se

$$\frac{\partial C_0}{\partial t} = D \left. \frac{\partial^2 C_0}{\partial x^2} \right|_{x=0} = 0 \quad (18)$$

Portanto:

$$\left. \frac{\partial^2 C_0}{\partial x^2} \right|_{x=0} = 0 \quad (19)$$

$$\frac{\partial C_0}{\partial x} = cte \quad (20)$$

$$C_0 = ax + b \quad (21)$$

Graficamente tem-se:

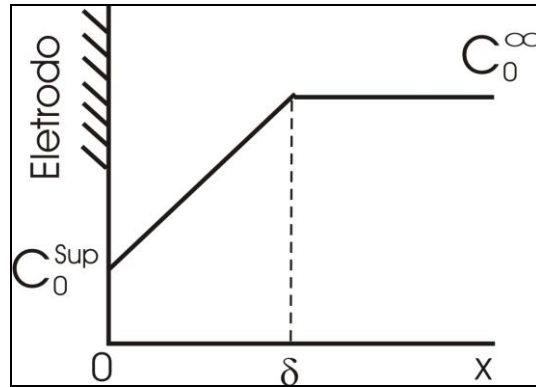


FIGURA 7 Representação gráfica da Eq. 21, onde C_0^{Sup} é a concentração do reagente na superfície do eletrodo.

Fonte: Introdução à Tecnologia de Células a Combustível – TNM 5778 – IPEN.

Pela FIG. 7, a Eq. 21 resulta:

$$C_{0(x)} = \left(\frac{C_0^{\infty} - C_0^{Sup}}{\delta} \right) x + C_0^{Sup} \quad (22)$$

Sabendo que a Equação de Nernst é dada por:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_0^{Sup} \quad (23)$$

E que a equação de Nernst para a espécie reagente no equilíbrio, quando a corrente é zero, tem-se:

$$E_{i=0} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_0^{\infty} = E_{Eq} \quad (24)$$

Como a diferença entre os potenciais (ΔE) produzida pela diferença de concentração no eletrodo é denominada polarização por concentração, tem-se:

$$\eta_{Conc} = \Delta E = E^0 + \frac{RT}{n F} \ln C_0^{Sup} - E^0 + \frac{RT}{n F} \ln C_0^\infty \quad (25)$$

$$\eta_{Conc} = \frac{RT}{n F} \ln \frac{C_0^{Sup}}{C_0^\infty} \quad (26)$$

Para a variação da concentração em função da distância, tem-se:

$$\frac{dC}{dx} = \frac{C_0^\infty - C_0^{Sup}}{\delta} \quad (27)$$

Portanto a Equação de Fick (Eq. 16) resulta:

$$i = n F D \frac{C_0^\infty - C_0^{Sup}}{\delta} \quad (28)$$

Quando todo reagente é consumido no eletrodo, C_0^{Sup} é igual a zero, e a corrente obtida é denominada corrente limite. Portanto:

$$i_{lim} = n F D \frac{C_0^\infty}{\delta} \quad (29)$$

Rearranjando as Eq. 28 e a 29, tem-se:

$$\frac{C_0^{Sup}}{C_0^\infty} = 1 - \frac{i}{i_{lim}} \quad (30)$$

Substituindo a Eq. 30 na Eq. 26, a polarização por concentração resulta:

$$\eta_{Conc} = \frac{RT}{n F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_{lim}} \right) \quad (31)$$

Portanto, o potencial da célula pode ser escrito:

$$E_{Cel} = E^0 - \eta_A - \eta_R - \eta_{Conc} \quad (32)$$

3.3 Desenvolvimento de células e módulos de potência tipo PEMFC

Na montagem de um módulo de células a combustível (“*stack*”), diversos materiais e metodologias foram estudados com o objetivo de melhorar o desempenho e reduzir custos. As pesquisas para a diminuição de metal nobre no eletrocatalisador, o desenvolvimento de membranas que possam trabalhar a temperaturas acima de 100 °C, materiais alternativos para o grafite como placa bipolar, estudo de fluidodinâmica computacional para escoamento de gases em canais de fluxo e estudo de materiais de vedação do módulo, são alguns dos exemplos para se obter um produto que atenda às necessidades energéticas do mundo moderno e também visando a diminuição de custos para tornar viável a aplicação em larga escala. A seguir são discutidos alguns materiais e componentes que foram desenvolvidos na obtenção de uma célula tipo PEMFC.

3.3.1 Eletrodos catalíticos

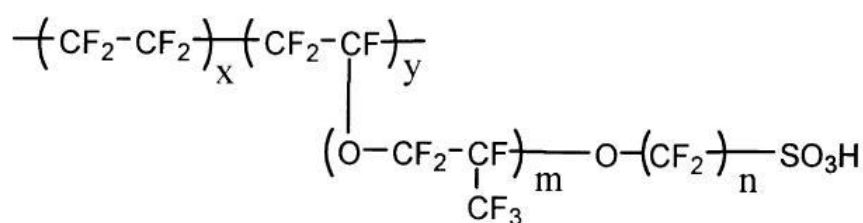
No desenvolvimento dos eletrodos catalíticos (ou camada catalítica), um passo tecnológico importante foi a maximização da interface trifásica (eletrocatalisador/negro de fumo, solução de Nafion[®] e poros) onde há a ancoragem do eletrocatalisador em negro de fumo (“*carbon black*”) e a adição de uma solução de Nafion[®], fato este que reduziu a carga necessária de platina de miligramas por cm² de eletrodo para frações de miligramas por cm² para obtenção de um mesmo desempenho. Os trabalhos de RAISTRICK (1989) e TICIANELLI et al. (1988) mostraram que foi possível diminuir em um décimo a quantidade de platina, de 4,0 mg Pt cm⁻² para 0,35 mg Pt cm⁻², com a aspersão de uma solução de Nafion[®] 5% sobre a camada catalítica. Desta forma, conseguiu-se melhorar a região de tripla fase reacional pela adição de um condutor protônico na estrutura do eletrodo. Estudos realizados por GÖTZ e WENDT (1998) e FRANCO (2005), entre outros, mostraram que eletrocatalisadores à base de platina utilizando misturas binárias e ternárias com outros metais diminuem a quantidade de platina e agregam melhor desempenho aos eletrodos, utilizando como combustíveis o gás proveniente de reforma ou o metanol.

3.3.2 Eletrólito

Na PEMFC, o eletrólito é, geralmente, um polímero condutor de prótons com grupos carregados negativamente acoplados em sua cadeia principal. Na

FIG. 8 são mostradas as diferenças das cadeias poliméricas de algumas membranas comerciais.

O Nafion[®] é uma membrana composta por um polímero perfluorado de tetrafluorpolietileno com grupamentos sulfônicos, cuja principal característica deste tipo de membrana é permitir a passagem do íon H⁺, na forma de H₃O⁺, do lado anódico para o lado catódico em presença de água.



Nafion [®] 117	$m \geq 1, n=2, x=5-13.5, y=1000$
Flemion [®]	$m=0, 1; n=1-5$
Aciplex [®]	$m=0, 3; n=2-5, x=1.5-14$
Dow membrane	$m=0, n=2, x=3.6-10$

FIGURA 8: Polímeros perfluorados comerciais.
Fonte: Prog. Polym. Sci. n. 25, p. 1466 (2000).

O primeiro módulo PEMFC desenvolvido e operado na espaçonave Gemini utilizava uma membrana de poliestireno ácido sulfônico e teve o seu desempenho prejudicado devido à degradação da membrana. Com o desenvolvimento do Nafion[®] em 1968, o desempenho e vida útil das células tipo PEMFC melhoraram significativamente, pois a cadeia principal de polímero perfluorado conferiu boas propriedades térmicas, químicas e mecânicas às membranas (RIKUKAWA e SANUI, 2000). Diversas firmas, entre elas a Dupont e Dow Química, desenvolveram membranas a base de ácido sulfônico perfluorado objetivando um aumento de condutividade e capacidade de retenção de água (hidratação) (WAKZOE et al., 1995; FUEL CELL HANDBOOK, 2000).

A grande limitação na utilização de membranas perfluoradas é a temperatura de operação do módulo. A hidratação da membrana é decisiva para que ocorra a movimentação dos íons H⁺, na forma de H₃O⁺, do lado anódico para o catódico. Para isso, a temperatura de operação não deve exceder 100 °C à pressão atmosférica, pois ocorre a desidratação da membrana diminuindo em muito a sua condutividade. Os estudos de RIKUKAWA e SANUI (2000)

mostraram o decréscimo de condutividade em relação ao aumento de temperatura, pois segundo os autores, a condutividade obtida a 80 °C foi 10 vezes menor que a obtida a 60 °C.

Por outro lado, o aumento de temperatura da célula é benéfico, pois aumenta a cinética de reação de oxidação do hidrogênio e redução do oxigênio e permite que se utilize gás de reforma com até 100 ppm de CO, que em operações de célula a baixa temperatura contaminam os sítios de platina diminuindo o desempenho. CHU e JIANG (1999) e PAGANIN et al. (1998) estudaram o comportamento da temperatura sobre membranas de Nafion® e sobre módulos de células a combustível e concluíram que pelo aumento da temperatura de operação da célula, podem-se obter melhores resultados no desempenho.

Os estudos de adição de óxidos hidrofílicos feitos por DAMAY e KLEIN (2003) visaram melhorar a retenção de água pela membrana de modo que se possa operar a temperaturas de 140 °C. No trabalho de LIU et al. (2003), os autores desenvolveram compósitos de Nafion® e Teflon® que apresentaram melhores resultados em relação aos que utilizavam apenas Nafion®. MATOS et al. (2007) estudaram membranas compósitas de nanotubos de titanato/Nafion® para trabalhar em células tipo PEMFC a temperaturas de 130 °C onde as curvas de polarização refletem o efeito competitivo entre o aumento de retenção de água, devido à grande área superficial dos nanotubos, e à diminuição da condutividade protônica do compósito.

Nos experimentos de WANG et al. (2003) foi avaliado o efeito da temperatura, utilizando-se um modelo matemático baseado nas equações de condutividade, momento e energia, entre outras, no qual observou-se que as curvas de polarização obtidas pelo modelo apresentaram resultados melhores que as obtidas experimentalmente, principalmente na região de alta densidade de corrente. Esta diferença é devida ao modelo matemático não levar em conta a presença de água líquida nos eletrodos reduzindo a porosidade efetiva das camadas de difusão de gás e da camada de eletrocatalisador. Os estudos de CHEDDIE e MUNROE (2006) mostram um modelo matemático utilizando uma membrana de polibenzimidazol (PBI). Este tipo de membrana vem sendo muito pesquisado por poder trabalhar em temperaturas acima de 150 °C.

3.3.3 Placas bipolares

Os requisitos técnicos para um material ser utilizado como placa bipolar são: boa condutividade térmica e elétrica; resistência mecânica; alta densidade; estabilidade química tanto em ambientes oxidantes como redutor; ser de baixo custo; e de fácil manuseio e fabricação (MÉRIDA et al., 2001). O grafite é o material que mais atende estes requisitos, porém, sabe-se que as placas bipolares representam a quase totalidade do peso e do volume de um módulo. Com a diminuição na espessura das placas bipolares, obtendo-se placas bastante delgadas, a sua produção em grafite se torna inviável devido à dificuldade de usinagem e, por consequência, a sua produção em série. As placas de grafite vêm sendo substituídas por placas de compósito, mistura de grafite e resinas, que podem ser prensadas e produzidas em grandes quantidades mais facilmente.

As placas bipolares de grafite de alta pureza vêm sendo substituídas por materiais grafitados de baixo peso e custo. Plásticos condutores e placas metálicas, tais como alumínio e aço inoxidável, são uma alternativa. Mas devido a problemas de durabilidade e resistência elétrica (WILKINSON, 1997), esses materiais apresentaram propriedades inferiores às placas de grafite.

Diversos estudos foram realizados por WILKINSON (1997), MAKKUS et al. (2000), HEINZEL et al. (2004), MIDDELMAN et al. (2003) e BLUNK et al. (2006) na busca de outros materiais ou compósitos de carbono/polímeros para reduzir o custo das placas e facilitar a sua fabricação, obtendo bom resultado na condução eletrônica e com baixo custo de produção.

No desenvolvimento de placas bipolares de compósito, a empresa Electrocell patenteou a composição e o processo de fabricação de uma placa distribuidora de fluxo de gás. Esta placa é formada por um compósito base formado por aglomerantes, carga de grafite e aditivos. Também é feita a adição de nanotubos e/ou fibras de carbono a este compósito base em quantidade variando de 0,3 a 10% em peso (ELECTROCELL, 2006).

3.3.4 Simulação e modelagem

Com o avanço computacional, a simulação e a modelagem matemática em células a combustível vêm se tornando um dos meios mais rápidos e menos

custoso para se projetar futuras células e módulos, pois através desses métodos podem-se entender os fenômenos que ocorrem nas células diminuindo o número custoso de experimentos. SPRINGER et al. (1991) foram um dos primeiros a realizarem estudos de modelos de uma dimensão em estado estacionário de uma célula a combustível. RHO e SRINIVASAN (1994) realizaram estudos de fenômenos de transporte de massa em modelo de uma dimensão para a reação de redução de oxigênio, incluindo o transporte de massa na camada difusora de gás (*GDL – Gas Diffusion Layer*) utilizando a equação de Maxwell-Stefan e a equação de Butler-Volmer para o controle de transferência de massa na camada catalítica. Em trabalho posterior, BABOLI e. KERMANI (2008) estudaram modelos bi-dimensionais, onde a equação de Maxwell-Stefan foi utilizada como modelo de fluxo difusivo de mistura de gases multi-componentes.

COSTAMAGNA (2001) realizou estudos para um modelo 3D dos balanços de massa, energia e momento de uma célula e os validou com base em dados experimentais. O modelo identificou a distribuição dos parâmetros físico-químicos dentro de uma célula incluindo zonas de desidratação da membrana e condensação de água.

WANG (2004) e WEBER e NEWMAN (2004) fizeram uma revisão de diversos modelos e estudos em CFD (Computational Fluid Dynamics) analisando diversos parâmetros envolvidos na célula, aplicando modelos físico-químicos e algoritmos numéricos.

Atualmente diversos programas vêm sendo utilizados para a simulação e modelagem de canais de fluxo, reações de redução e oxidação e materiais, tais como Star-CD®, COMSOL® e FLUENT. Como exemplo, pode-se citar o trabalho de BACA et al. (2008) onde, com o programa Star-CD®, é apresentado um modelo em 3D, fase única e não isotérmico com as seguintes características: fluxo multicomponente, transferência de calor por condução e convecção, transporte de espécies através de meio poroso, reações eletroquímicas e condução de carga protônica e iônica.

3.4 Módulos de 500 W_e comerciais

Serão relacionados neste capítulo quatro módulos comerciais de 500 W_e e suas características. As descrições foram obtidas da internet e em alguns casos o detalhamento completo do módulo não foi possível, faltando alguns dados de construção e operação.

Na TAB. 3 são apresentadas as características de um módulo de 500 W_e da *FuelCell Store*.

TABELA 3: Característica do módulo de 500 W_e da FuelCell Store.

Especificações técnicas	
Tipo de célula	PEMFC
Número de células	32
Área	64 cm ²
Potência:	500W _e 20V, 600W _e 18V
Reagentes	H ₂ /ar, gás reforma/ar, H ₂ /O ₂
Temperatura	Ambiente - 70 °C
Pressão	1-5 psi
Umidificação:	Umidificação própria
Refrigeração	Água
Peso (aprox.)	14 libras
Dimensões (aprox.)	20 cm x 13 cm x 13 cm
Taxa de fluxo máximo de saída	Aprox. 6 L min ⁻¹ à máxima potência
Tempo da partida	Instantâneo
Eficiência do módulo	50% à máxima potência

Fonte: <http://fuelcellstore.com/en/pc/viewPrd.asp?idcategory=8&idproduct=378>

As curvas de polarização e potência do módulo são apresentadas na FIG. 9.

Pelos dados da FIG. 9, para o módulo da FuelCell Store, a potência de 500 W_e foi obtida à corrente de 27,5 A e 18,0 V, aproximadamente. Este dado corresponde à densidade de corrente de 429,7 mA cm⁻² ao potencial de 0,56 V para cada célula unitária.

O preço deste módulo é US\$ 9.437,00.

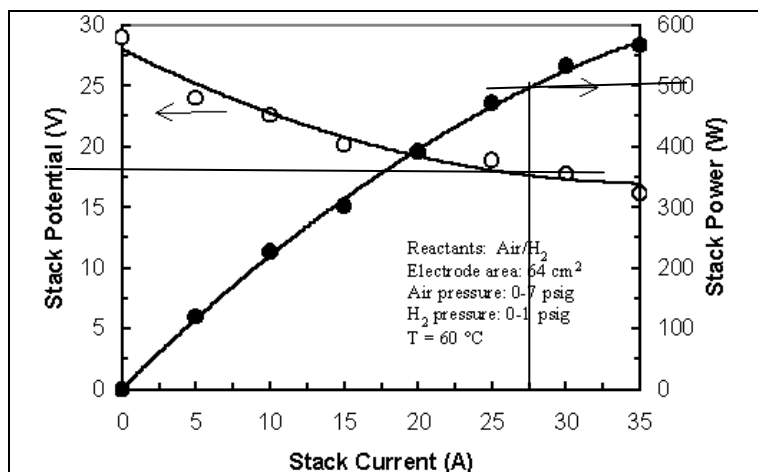


FIGURA 9: Curva de polarização e potência do módulo de 500 W_e da FuelCell Store.
 Fonte: <http://fuelcellstore.com/en/pc/viewPrd.asp?idcategory=8&idproduct=378>

O módulo EFC-100-500W da Electrochem possui área útil de 100 cm² e resfriado por água ou ar. Tem formato retangular para facilitar o resfriamento por ar, e ao mesmo tempo, quando se deseja operar em condições de alta densidade de potência, ele possui placas refrigerantes para refrigeração a água.

Na FIG. 10 são apresentados dois croquis do módulo de 500 W_e da Electrochem.

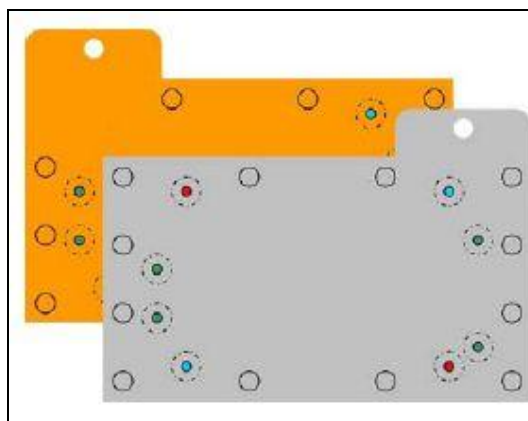


FIGURA 10: Croquis do módulo de 500 W_e da Electrochem.
 Fonte: <http://fuelcell.com/index.asp?PageAction=VIEWPROD&ProdID=265>

Pode-se notar, pelos croquis do módulo, uma forte tendência na construção de módulos retangulares que, como dito anteriormente, facilitam o resfriamento e, provavelmente, melhoram o gerenciamento de água. O preço deste módulo é US\$ 27.000,00 com MEAs e vedações incluídas. Possui 24 células unitárias construídas em grafite com dimensões 4" x 8".

O módulo da Horizon possui 36 células, mas não é informada a área útil de cada MEA.

Na TAB. 4 são apresentadas as características do módulo H-500 da Horizon Fuel Cell Technologies.

TABELA 4: Características do módulo H-500 da Horizon Fuel Cell Technologies.
Especificações Técnicas

Tipo de célula	PEMFC
Número de células	36
Potência	500W _e
Desempenho	21V @ 24A
Potencial da válvula de purga	12V
Potencial do ventilador	12V
Reagentes	H ₂ e ar
Temperatura externa	5 a 35 °C
Temperatura máxima do módulo	65 °C
Composição	99.999 % H ₂ seco
Pressão H ₂	7,2 – 9,8 psi
Taxa de fluxo de gás	6,4 L min ⁻¹
Umidificação	Umidificação própria
Refrigeração	Ar (ventilador integrado)
Peso (c/ ventilador e gabinete)	2800 g
Dimensões	250mm x 190mm x 75mm
Potencial de corte baixo	18 V
Corrente de corte	30 A
Tempo de partida	Instantâneo
Eficiência do módulo	45% operando a 21V

Fonte: <http://www.horizonfuelcell.com/store/h500.htm>

O preço deste módulo é US\$ 3.435,00.

O módulo da BCS de 500 W_e (modelo FCS6432) possui as seguintes características:

- Potência de 500 W_e a cerca de 20 V.
- Opera com H₂/ar, mas também com gás de reforma/ar.
- Pressão dos reagentes baixa, mas altas pressões podem ser usadas.
- Instantânea potência de saída.

- Requer refrigeração por água, mas o sistema pode ser resfriado com ventiladores.
- Dimensões: (aprox.): 20 cm (L) x 14.5 cm (C) x 14.5 cm (H).
- Temperatura de operação: 60 °C.
- Pressão de H₂: 0 – 1 psig. - Pressão do ar: 0 – 7 psig.

Na FIG. 11 é apresentado o módulo da BCS.



FIGURA 11: Módulo da BCS de 500 W_e Fuel Cell System (Modelo FCS6432).
<http://bcsfuelcells.com/500W%20Fuel%20Cell%20System.htm>

Na FIG. 12 são mostradas as curvas de polarização e potência.

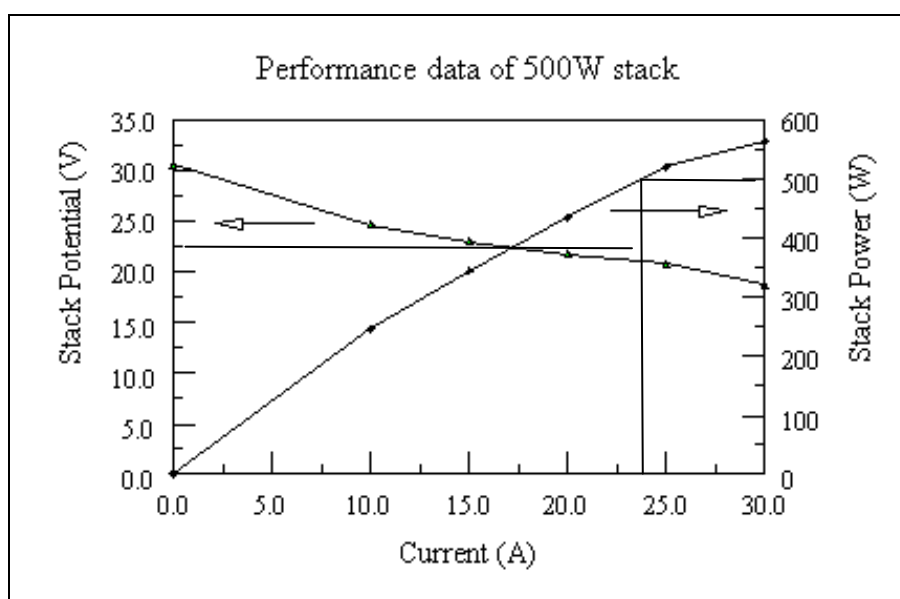


FIGURA 12: Curvas de polarização e potência do módulo da BCS de 500 W_e Fuel Cell System (Modelo FCS6432)
<http://bcsfuelcells.com/500W%20Fuel%20Cell%20System.htm>

O módulo da BCS possui 32 células unitárias com 64 cm^2 de área útil cada, e para a potência de 500 W_e , obtém-se, aproximadamente, $23,5 \text{ A}$ de corrente de operação ($367,2 \text{ mA cm}^{-2}$) ao potencial de $21,5 \text{ V}$. A este potencial, a eficiência do módulo é aproximadamente de $45,3 \%$.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento deste trabalho, contou-se com a infra-estrutura do Laboratório do Centro de Células a Combustível do IPEN. Entretanto, foi montado neste laboratório um painel exclusivo para operação de um módulo de potência que dispõe de manômetros, controladores de fluxo, válvulas e rotâmetros para controle e distribuição de gases e controladores/indicadores de temperatura para as células a combustível experimentais e para os umidificadores.

Para operação das células e dos módulos foram utilizados hidrogênio e oxigênio como gases reagentes com grau de pureza 4.5 (99,995 %) e a o desempenho foi avaliado por meio de curvas de polarização, utilizando-se cargas dinâmicas desenvolvidas pela empresa Electrocell modelo CD25A-1 para testes de células unitárias, e pela empresa TDI *Instruments* modelo RBL488 50-150-800 para os testes de módulos.

Os experimentos realizados com as células unitárias e módulos obedeceram a sequência descrita abaixo:

1. Teste módulo de 50 W_e (Electrochem).

Estes testes foram os primeiros a serem realizados no laboratório do IPEN utilizando-se um módulo (“*stack*”), ou seja, um empilhamento de células unitárias. Assim, pode-se estudar os parâmetros de operação e verificar o comportamento individual de cada MEA.

2. Teste em células unitárias de 144 cm² (Electrocell).

As células e o módulo de 144 cm² de área útil (geométrica), devido ao seu tamanho único, foram projetados e construídos. Dois protótipos, cujas diferenças foram, basicamente, os perfis de canais de fluxo das placas bipolares e o método de deposição da camada catalítica, foram fabricados. Com o protótipo 1 foram testados MEAS importados e nacionais produzidos no IPEN pelo método de aspersão. Com os resultados desses experimentos, projetou-se e construiu-se o protótipo 2,

que foi estudado com MEAs nacionais produzidos pelo método de impressão à tela.

3. Teste módulo de 500 W_e.

Com os resultados dos experimentos em células unitárias de 144 cm², construiu-se o módulo de 500 W_e com MEAs produzidos pelo método de impressão à tela e com uma vedação mais macia e fez-se a avaliação de desempenho, estudo dos parâmetros de operação, cogeração e eficiência.

4. Teste em célula unitária de 144 cm² (nova vedação).

Devido a mudança de dureza da vedação, os experimentos com a célula unitária de 144 cm² do protótipo 2 foram refeitos, incluindo um experimento de longa duração de operação de 100 horas.

5. Teste com eletrocatalisador nacional.

Para finalizar o processo de obtenção de um módulo com alto grau de nacionalização, produziu-se o eletrocatalisador nacional pelo método de redução por álcool, patente do Laboratório de Células a Combustível do IPEN, e fabricou-se um MEA para testes em célula unitária do protótipo 2 e posteriormente no módulo de 500 W_e.

Para o desenvolvimento dos MEAs a serem utilizados no módulo de 500 W_e, tomou-se como ponto de partida as técnicas previamente desenvolvidas no Laboratório de Células a Combustível do IPEN. Estas técnicas compreendem o tratamento de membrana, preparação de eletrocatalisadores, preparação de tinta catalítica e procedimentos para produção de MEAs. Nos itens a seguir serão detalhadas estas técnicas e algumas desenvolvidas para a produção de MEAs com maior área útil e, também serão detalhados os componentes e equipamentos empregados neste trabalho.

4.1 Eletrólito (Membrana Nafion®)

O eletrólito utilizado nos experimentos das células unitárias e módulo foi a membrana comercial Nafion® 115, com espessura de 127 microns. As membranas foram pré-tratadas, para limpeza e ativação, segundo os procedimentos de ZAWODZINSKI et al. (1993) por meio de banhos sucessivos

em água ultrapura, solução 3% H_2O_2 , água ultrapura (três vezes), solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ e por fim água ultra pura (três vezes), cada uma das etapas a 80°C por 1 hora.

4.2 Eletrocatalisadores

Nos experimentos foram utilizados dois tipos de eletrocatalisadores nanoestruturados. O primeiro é um produto comercial importado fabricado pela empresa ETEK (C2-20 20%HP Pt em Vulcan XC-72R) e o outro foi produzido no IPEN (20% Pt em Vulcan XC-72R) pelo método de redução por álcool (SPINACÉ, et al., 2003).

A escolha pela utilização do eletrocatalisador comercial da empresa ETEK baseou-se em dois fatos: primeiro, por este ser uma referência em experimentos em células e módulos; e segundo, que os resultados obtidos nos estudos de aumento de escala, testes de novos materiais da célula e determinação das variáveis de operação, servissem de parâmetro para os experimentos realizados com o eletrocatalisador nacional, ou seja, não adicionar outra variável sem testar os novos equipamentos e sua operação. Desta forma, após a determinação dos materiais e dos parâmetros operacionais da célula, os experimentos com o eletrocatalisador nacional, produzido no IPEN pelo método de redução por álcool, poderiam ser comparados aos anteriormente feitos com o comercial importado.

O IPEN desenvolveu e patenteou uma metodologia (SPINACÉ et al., 2003) para preparação de eletrocatalisadores Pt/C, binários ou ternários possibilitando sua utilização em células cujo combustível seja o hidrogênio, metanol, ou etanol. Utilizando esta metodologia simplificada, SPINACÉ et al. (2004) prepararam eletrocatalisadores a base de PtRu/C 1:1 e obtiveram resultados semelhantes a um eletrocatalisador comercial da empresa E-TEK em ensaios de voltametria cíclica. Com o aumento da proporção de Ru no eletrocatalisador, PtRu/C 1:3, os autores observaram a oxidação do etanol a um potencial mais baixo (*“on set potential”*) do que eletrocatalisador comercial, provavelmente, devido a maior presença de óxido de rutênio na superfície das nanopartículas. Este desenvolvimento não foi, entretanto, testado até o momento em módulos de potência.

4.2.1 Método de preparação do eletrocatalisador nacional - IPEN

Após o estabelecimento do melhor procedimento para a confecção de eletrodos e MEAs, utilizando-se o eletrocatalisador nanoestruturado comercial importado (ETEK), foram confeccionados MEAs 144 cm² com eletrocatalisador nacional, produzidos segundo o método de redução por álcool, descrito na patente INPI nº: 0304121-2 – “Processo de preparação de eletrocatalisadores para aplicação em células a combustível com membrana trocadora de prótons”. SPINACÉ, E. V.; VASCONCELOS, T. R. R., OLIVEIRA NETO A.; LINARDI, M., 2003. Segundo os autores, o método de preparação de redução por álcool apresenta a vantagem de obtenção de eletrocatalisadores em apenas uma etapa de síntese utilizando uma metodologia bastante simples. Além disso, outra vantagem é a não necessidade de tratamento térmico para a redução dos metais impregnados no suporte de carbono como em outros métodos de obtenção de eletrocatalisadores.

O processo de produção do eletrocatalisador nacional envolveu as seguintes etapas: mistura da solução de ácido cloro-platínico em água e etileno glicol; ultrassom por 15 minutos, refluxo em banho aquecido por óleo de silicone por 3 horas; repouso por 12 horas; filtragem; lavagem com água ultrapura por quatro vezes e secagem em estufa a 70 °C por 3 horas.

4.3 Preparação da tinta catalítica

Dois tipos de tintas catalíticas foram estudados. O primeiro tipo de tinta é apropriado para aplicação de eletrocatalisadores pelo método de aspersão. Esta tinta catalítica foi produzida com o eletrocatalisador comercial da empresa ETEK, C2-20 20% platina em Vulcan XC-72R, e também com o eletrocatalisador produzido no Laboratório de Células a Combustível do IPEN.

O procedimento para preparação da tinta consistiu na determinação da massa do eletrocatalisador, adição de água, dispersão da mistura em ultrassom por 15 minutos, adição da solução de Nafion[®] 5%; e agitação magnética por um período de 12 horas.

O segundo tipo de tinta catalítica tem uma consistência mais viscosa assemelhando-se a uma pasta, cuja exata caracterização é objeto de estudo

atualmente no laboratório. Esta pasta foi desenvolvida para utilização no método de impressão a tela e é composta pelos mesmos componentes da tinta catalítica e a adição de um solvente, cuja função é tornar a pasta menos viscosa para melhor espalhamento desta sobre a tela de impressão. A preparação da pasta catalítica, envolveu os seguintes passos: pesagem do eletrocatalisador; adição de água solvente e solução de Nafion[®] 5 %; agitação da pasta por meio de um dispersor extrator por 15 minutos a 12000 rpm e evaporação, sob agitação magnética e ambiente neutro, da água da pasta até se obter 30 % em massa de sólidos.

4.4 MEA: Conjunto Eletrodo/Membrana

Quatro MEAs diferentes foram utilizados nos experimentos deste trabalho, um comercial importado da empresa ETEK e outros três montados no laboratório do IPEN. O MEA comercial possuía as seguintes características: área útil de 12 cm x 12 cm; carga de 0,4 mg Pt cm⁻² no anodo e catodo (20% Pt em Vulcan XC-72); camada difusora ELAT/DS/C/V2 em ambos os lados e membrana Nafion[®] 115, lote # MB091902-2, código do produto DNNA WO # 5250. A camada difusora ELAT consiste de tecido de carbono recoberto por uma mistura de Teflon[®] e negro de fumo (*“carbon black”* – comercialmente Vulcan).

No IPEN foram fabricados três tipos de MEAs. O primeiro pelo processo de aspersão com carga de 0,4 e 0,6 mg Pt cm⁻² no anodo e no catodo, respectivamente, utilizando o eletrocatalisador importado da empresa ETEK – C2-20 20% Pt em Vulcan XC-72R, lote #C0740621, tecido de carbono teflonado (30% Teflon[®]) importado da empresa Electrochem EC-CC1-060T como camada difusora e membrana Nafion[®] 115 como eletrólito. O segundo MEA foi fabricado pelo processo de impressão à tela com a carga de platina, eletrocatalisador e eletrólito iguais ao primeiro MEA. A diferença foi a utilização de papel de carbono teflonado (30% Teflon[®]) importado da empresa Electrochem EC-TP1-060T como camada difusora. O terceiro MEA foi fabricado pelo processo de aspersão e utilizou o eletrocatalisador nacional produzido no IPEN pelo método de redução por álcool, com a mesma carga de platina e eletrólito dos dois MEAs anteriores e papel de carbono da empresa Electrochem como camada difusora.

4.4.1 Processos de confecção do MEA

No estudo de aumento de escala das células a combustível, foi introduzido um novo procedimento de deposição da pasta catalítica sobre membrana e de fabricação de MEAs por impressão à tela, com o objetivo de se obter um aumento de produção associado ao aumento de área útil dos MEAs, este próprio para utilização no módulo de 500 W_e ou em módulos de maior potência. Abaixo serão detalhados os métodos de deposição de tinta/pasta catalítica utilizados no Laboratório de Células a Combustível do IPEN.

4.4.1.1 Método por aspersão – “*spray method*”

O método por aspersão foi o primeiro método desenvolvido no IPEN para deposição de tinta catalítica. A aspersão da tinta é ser feita sobre um substrato, que pode ser ou o eletrólito (membrana) ou a camada difusora, utilizando um aerógrafo. O substrato é preso a uma moldura sobre uma mesa de vácuo aquecida a 115 °C e sobre ele é colocado um molde vazado com as dimensões da área útil desejada. O controle da quantidade de eletrocatalisador depositado no substrato é feito por diferença de massa.

Na FIG 13 é mostrada a aspersão da tinta catalítica sobre o substrato pelo método de aspersão de maneira manual.

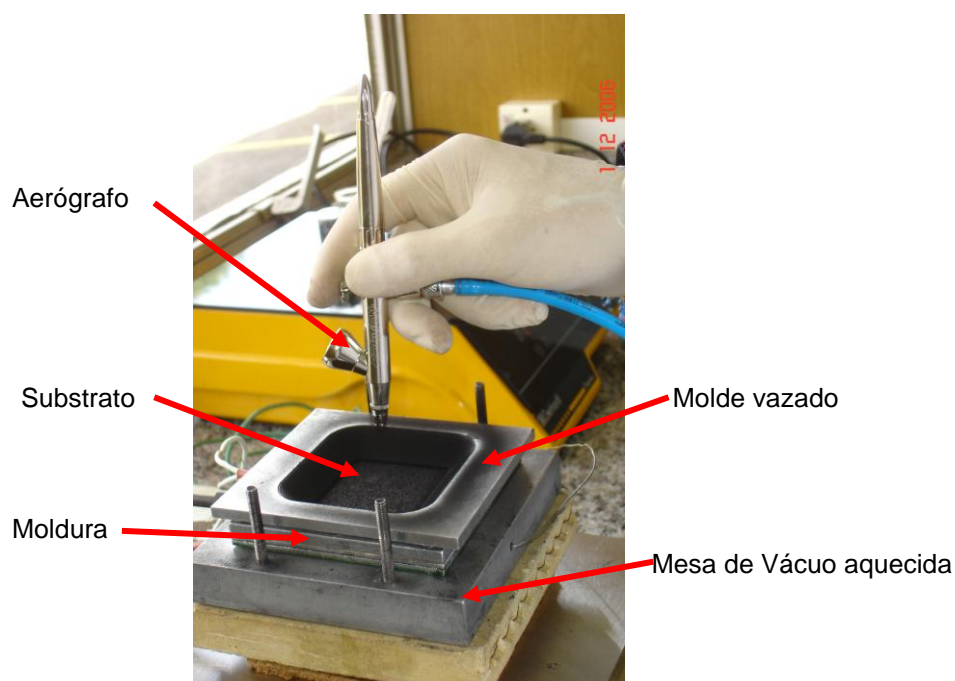


FIGURA 13: Aspersão manual da tinta catalítica sobre o substrato. Detalhes: aerógrafo, mesa de vácuo, moldura e molde.

O processo de aspersão iniciou-se de maneira manual e posteriormente de forma semi-automática através de um equipamento confeccionado pela empresa Electrocell para a deposição das camadas catalíticas. Neste equipamento, a mesa de vácuo com aquecimento e a moldura, com o eletrólito e o molde, são posicionados sob o aerógrafo que está fixado a um braço mecânico. Este braço está conectado a um sistema de correias comandadas por um programa de computador que delimita os movimentos do braço mecânico, em um plano X-Y, dentro da área de deposição da tinta.

Na FIG. 14 é mostrado o aerógrafo montado no braço mecânico e o conjunto mesa de vácuo, moldura e molde no processo de deposição da tinta pelo método semi-automático.

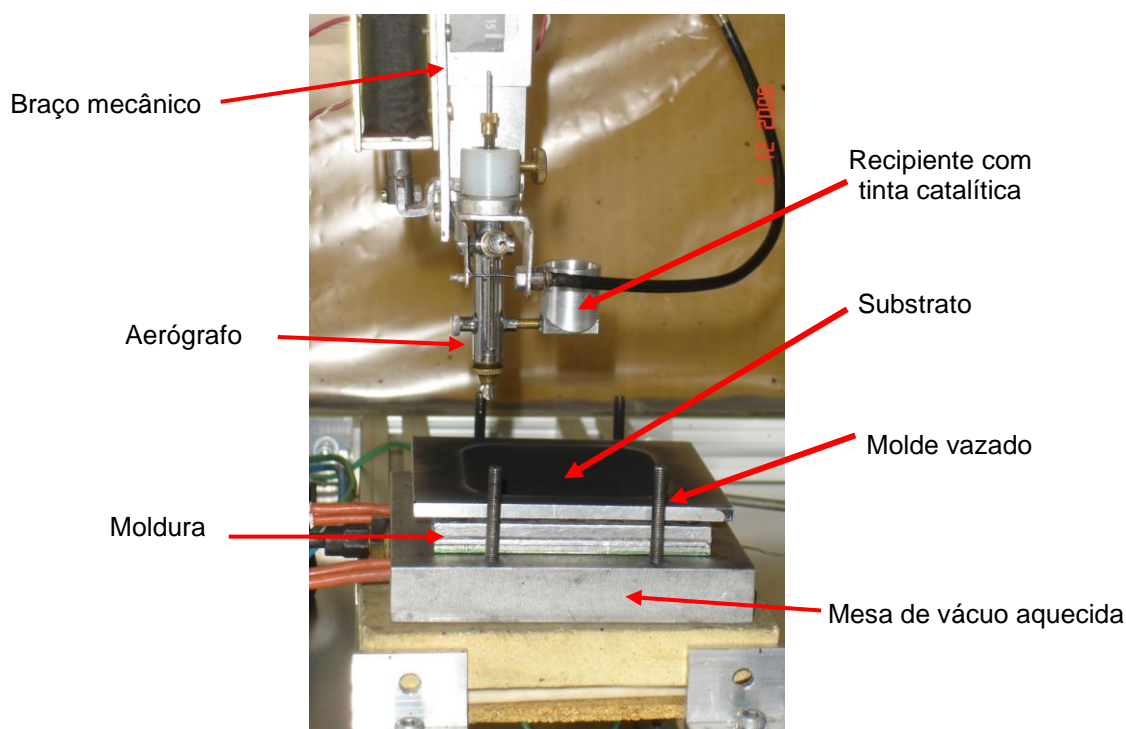


FIGURA 14: Deposição de tinta catalítica pelo método semi-automático.

Após a deposição da tinta catalítica sobre o eletrólito ou substrato (camada difusora), a última etapa para obtenção do MEA é a prensagem. Devido ao aumento da área útil, os parâmetros definidos para prensagem de MEAs com 25 cm^2 , prensagem a $246,85 \text{ kgf cm}^{-2}$ por três minutos a $125 \text{ }^\circ\text{C}$, não apresentaram resultados satisfatórios, pois após a prensagem, a camada difusora se soltava do eletrólito. Para solucionar este problema, a pressão de prensagem,

o tempo de prensagem e as placas de alumínio foram otimizados. Aumentaram-se a pressão para 444,33 kgf cm⁻² e o tempo de prensagem para cinco minutos.

Na literatura, um estudo recente realizado por PRASANNA et al. (2008), o método de aspersão foi utilizado em testes de durabilidade em célula de 25 cm² com diferentes metodologias de fabricação de MEAs e a deposição de tinta catalítica em membrana se mostrou mais eficiente que a sobre o papel de carbono em experimentos de 1000 horas.

O método de deposição de tinta catalítica por aspersão no IPEN mostrou-se muito eficiente para MEAs com áreas úteis até 25 cm², e para produção de lotes pequenos, ideal para trabalhos de pesquisa em geral. Com o aumento de escala da área útil de 25 cm² para 144 cm² e objetivando a produção de MEAs em escala semi-industrial, o método por aspersão se mostrou inviável em relação ao tempo de deposição da tinta. O tempo para fabricação de um MEA de 144 cm² pelo método de aspersão não é inferior a 12 horas, independente de o método de deposição ser manual ou semi-automático.

Atualmente, novas máquinas para impressão pelo método de aspersão vêm sendo desenvolvidas no mercado exterior (*Ultrasonic Systems, Inc.* e *Asymtek*)³. Essas máquinas dispõem de sistemas de ultra som para impedir o entupimento do bico dispersor, e um gerenciamento do sistema de movimentação do braço mecânico que possibilita a deposição de tinta catalítica em áreas maiores. O preço desta máquina está, entretanto, em torno de US\$ 80.000,00.

4.4.1.2 Método por impressão à tela – “*sieve printing method*”

A deposição de pasta catalítica pelo método de impressão à tela foi feita sobre a membrana utilizando a máquina EKRA, modificada, adquirida na Alemanha. Algumas tentativas foram feitas para pintura sobre a camada difusora, mas a pasta não aderiu ao tecido de carbono teflonado. Atualmente, estudos de deposição de pasta catalítica em papel de carbono estão em andamento no

³ *Ultrasonic Systems, Inc*: www.ultraspray.com. - *Asymtek*: www.asymtek.com

laboratório do IPEN com novos tamanhos de malha da tela e diferentes tipos de camada difusora.

Por este método de deposição, a membrana foi secada em estufa a 120 °C por 15 minutos, colocada sobre a mesa de vácuo da máquina, a pasta catalítica foi colocada sobre a tela, o sistema de impressão fez com que a pasta fosse pressionada pelo rodo de borracha através da tela. O controle da quantidade da carga de platina foi feito por diferença de massa. Dependendo da carga, repetiu-se a operação de quatro a seis vezes e o posicionamento da membrana foi auxiliado pelo conjunto ótico existente na máquina. Este conjunto ótico possibilita a sobreposição exata de cada camada catalítica coincidindo a anterior com a próxima a ser depositada.

Após a deposição do primeiro eletrodo, o conjunto foi secado em estufa a 120 °C por 15 minutos e a carga de platina foi determinada gravimetricamente. Para formação do segundo eletrodo, foi realizado o mesmo procedimento descrito acima. Terminada a deposição das duas camadas catalíticas, a membrana recebeu um tratamento químico com solução de HNO_3 5 % por 30 minutos à temperatura de ebulição e lavagem em água ultrapura para remoção do ácido. Após a lavagem, a membrana com as camadas catalíticas foi secada entre folhas de papel de filtro e armazenada adequadamente para posterior montagem na célula.

Para efeito comparativo, a deposição de tinta catalítica pelo método de aspersão para fabricação de um MEA com área útil de 144 cm², ou seja, “pintura” de dois eletrodos, requer em média 16 horas de operação. Pelo processo de impressão à tela, podem ser produzidos de 10 a 12 MEAs no mesmo período.

Os MEAs fabricados pelo método de impressão à tela foram utilizados nos experimentos da célula unitária do protótipo 2 (item 5.4) e do módulo de 500 W_e (item 5.5). As características destes MEAs foram: área útil de 144 cm², membrana Nafion[®] 115 como eletrólito, carga de 0,4 e 0,6 mg Pt cm⁻² no anodo e catodo, respectivamente, e papel de carbono como camada difusora.

Na FIG. 15 é mostrado um esquema do método de impressão a tela e alguns de seus componentes.

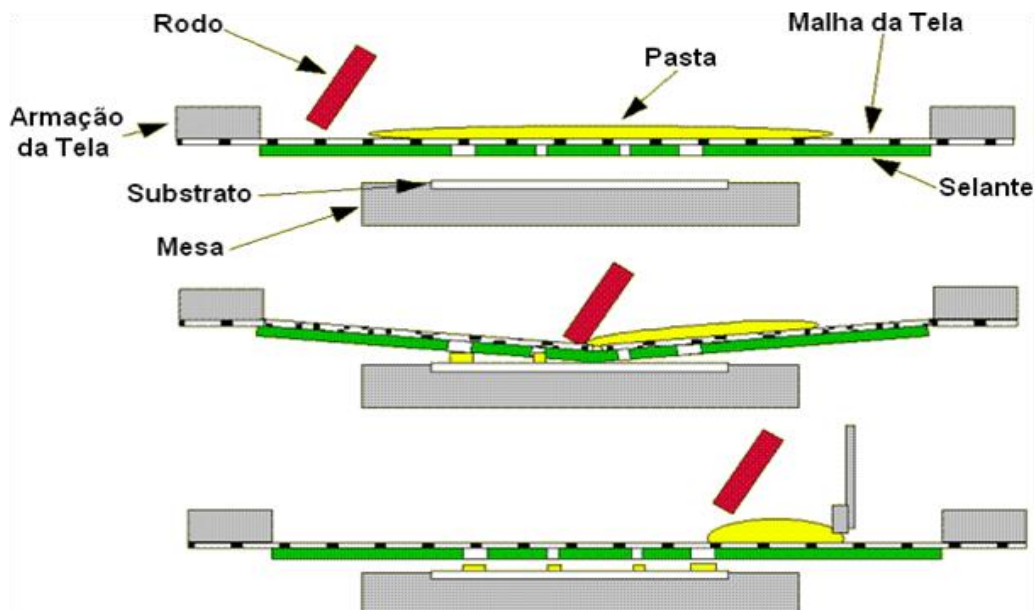


FIGURA 15: Esquema do método de impressão à tela e alguns de seus componentes de impressão.

Fonte: <http://www.g-e-m.com/info/indust/indust3.html>

A modificação na preparação do MEA que foi utilizado neste trabalho foi a substituição do tecido de carbono por papel de carbono como camada difusora. Conforme mencionado anteriormente, houve dois motivos para substituição da camada difusora, o primeiro foi a aplicabilidade, ou uso generalizado, do papel de carbono, visto que até o presente momento, em todas as montagens de células unitárias no IPEN foi utilizado apenas o tecido de carbono como camada difusora. O segundo motivo foi a supressão de uma etapa na produção de MEAs, isto é, foi retirado o processo de prensagem da membrana à camada difusora de gás. Neste trabalho, a membrana com a camada catalítica foi montada diretamente na célula entre dois papéis de carbono, não necessitando da etapa de prensagem.

A título de comparação processual, relata-se aqui duas patentes que utilizam o método de impressão à tela no Escritório de Patentes dos Estados Unidos –USPTO, a de número 4185131 de janeiro de 1980 (*Screen printing method for making an eletrochemical cell electrode*) e 6645660 de novembro de 2003 (*Screen-printing paste and screen-printing method of fabricating a gas diffusion electrode*). A primeira patente descreve a deposição da pasta em um substrato poroso, o papel de carbono, mas esta pasta contém apenas carbono e Teflon®. Depois da camada formada, é adicionada à platina segundo a patente 3979227 de 1976 (*Method for catalyzing a fuel cell electrode and an electrode so*

produced), quando se aplica um potencial no eletrodo e um material contendo um catalisador solubilizado é adicionado para formação da camada catalítica.

A patente de 2003 descreve a fabricação de uma pasta à base de dois polímeros, sendo um hidrofóbico (Teflon®) e outro um ligante (polibutil acrilato-polimetacrilato), um solvente com alto ponto de ebulição (butil glicolato) e platina em carbono. O método de impressão forma uma camada de eletrodo entre 3 e 40 microns e a deposição da pasta é feita sobre papel de carbono segundo a patente 4229490 de 1980 (*Novel method for catalyst application to a substrate for fuel cell electrodes*), que utiliza pastas à base de Teflon®, platina negra e grafite. A patente de 1980 ressalta que com o método de deposição por impressão à tela produz camadas mais homogêneas de eletrólito que pelo método spray, pois o método spray apresentou dificuldades de controlar a espessura e a uniformidade da camada depositada e entupimentos do bico de aspersão pelo material catalítico.

4.5 Máquina de impressão à tela

O primeiro passo para a fabricação de MEAs em escala semi industrial e de maior área útil foi a aquisição de uma máquina de impressão à tela (*sieve printing*), com sistema ótico, da empresa alemã EKRA que foi adaptada para uso específico de deposição de camada catalítica sobre um substrato.

Os componentes básicos da máquina são: mesa de vácuo onde é colocado o substrato (membrana) ou camada difusora que receberá a pasta catalítica; moldura com tela de nylon ou outro material onde está gravado o formato da área útil do MEA; um rodo metálico para espalhamento da pasta sobre a tela de nylon e outro de borracha para deposição da pasta catalítica; sistema ótico para posicionamento do substrato na mesa de vácuo e bomba de vácuo para posicionar adequadamente o substrato à mesa.

Na FIG.16 são mostrados uma visão geral máquina de impressão EKRA, o detalhe do sistema de impressão e o detalhe do conjunto ótico.

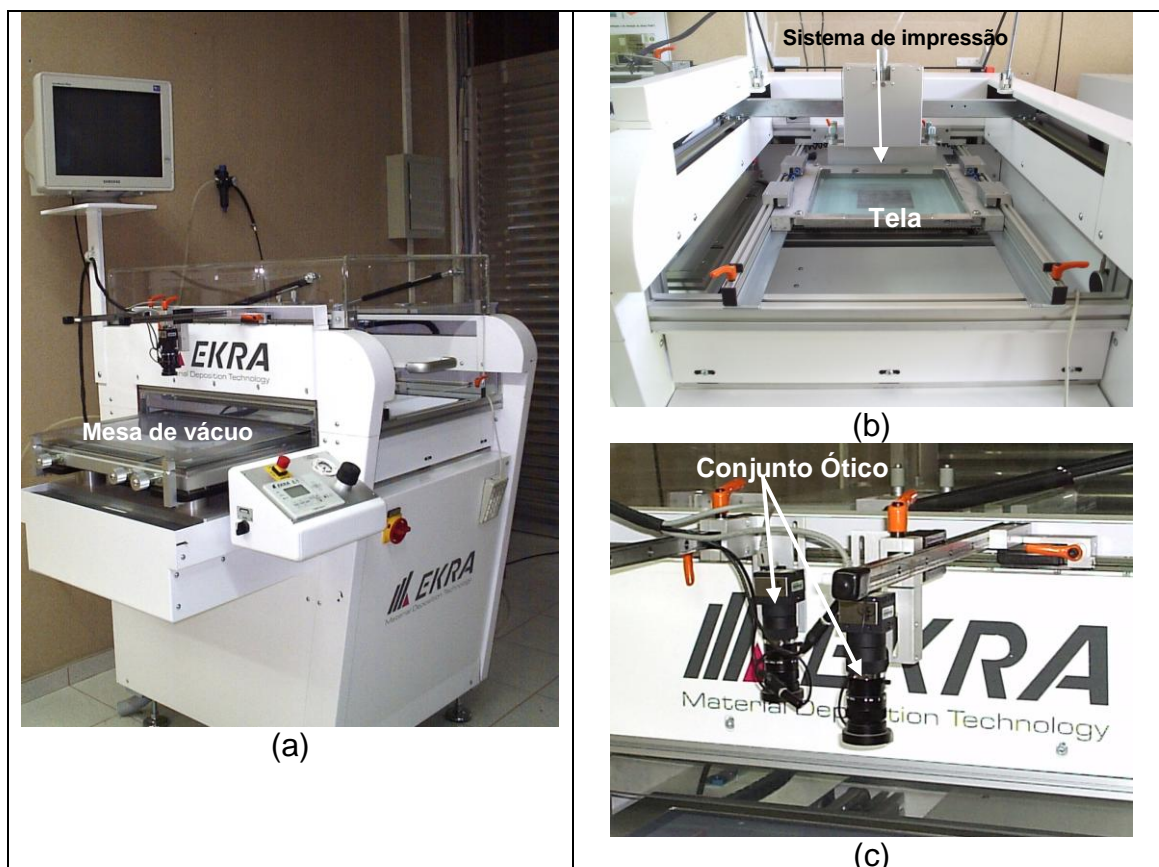


FIGURA 16: Máquina de impressão à tela. (a) visão geral, (b) detalhe da tela, sistema de impressão e mesa de vácuo e (c) detalhe do conjunto ótico.

Esta máquina, originalmente utilizada para deposição de pasta condutora em circuitos impressos, foi adaptada para utilização da deposição das camadas catalíticas sobre o substrato. O conjunto ótico foi uma peça importante adicionada à máquina, pois facilitou a sobreposição das camadas catalíticas fazendo com que estas fossem coincidentes a cada deposição da pasta.

Para operação da máquina, diversos parâmetros foram avaliados para se obter uma deposição de pasta homogênea sobre a membrana. Pode-se citar: a velocidade e pressão do rodo e a altura da mesa de impressão.

Para o processo de impressão, duas telas de nylon foram importadas da empresa Koenen com especificação para eletrodos com áreas úteis de 25 e 144 cm². Com o uso elas se deterioraram e, devido ao alto custo e demora no processo de compra das telas importadas, surgiu a necessidade do desenvolvimento de uma tela e de selantes nacionais. A empresa Pro-Screen, em conjunto com o IPEN, vem estudando e produzindo telas de nylon com diferentes mesh e diferentes selantes nacionais e importados com o objetivo de substituir a

tela importada. Os estudos com novas telas mostraram que o nylon é bastante resistente à pasta, mas o selante se deteriora com o Nafion[®] existente na pasta catalítica.

4.6 Instalação de testes

Os estudos de operação de células unitárias, módulo e aumento de escala, envolveram os seguintes equipamentos: (i) um módulo comercial da empresa Electrochem EFC 50-ST com 50 cm² de área útil; (ii) um protótipo de célula unitária fabricado pela empresa Electrocell para MEAs com 144 cm² de área útil, denominado protótipo 1; e (iii) um protótipo de célula unitária com área útil de 144 cm² fabricado pela empresa Electrocell, denominado protótipo 2, que posteriormente foi ampliado para obtenção do módulo de 500 W_e.

Na FIG. 17 é mostrado um croqui da instalação de testes de células e módulos.

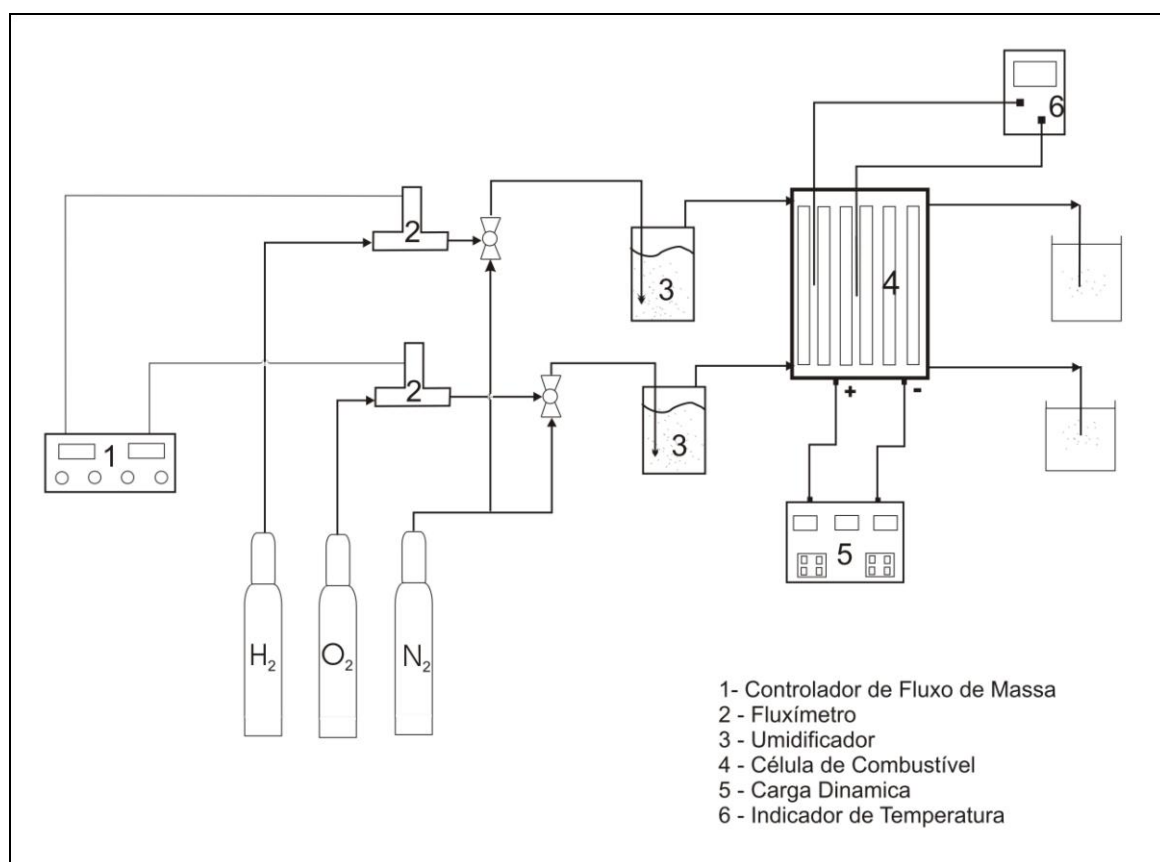


FIGURA 17: Croqui da instalação de testes de células unitárias e módulos.

4.7 Células unitárias e módulos

Foram utilizados dois tipos de células unitárias e dois tipos módulos. O primeiro foi um módulo comercial da empresa Electrochem de 50 W_e de potência; o segundo foi uma célula unitária, denominado protótipo 1, construída pela empresa Electrocell para estudos de aumento de escala de MEA, materiais de construção e variáveis de operação. O terceiro foi construído também pela empresa Electrocell, denominado protótipo 2, para avaliação de novos materiais, nova configuração de canais de gases e estudo dos parâmetros de operação. Este protótipo de célula unitária posteriormente foi ampliado para obtenção do módulo de 500 W_e.

Para a operação do módulo de 500 W_e, utilizou-se a experiência de operação de células unitárias de 5 e 25 cm² existentes no Laboratório de Células a Combustível do IPEN, para o estudo das variáveis de operação de módulos, tais como: vazão de gases de alimentação, temperaturas das células e dos umidificadores e pressão de trabalho. A seguir são descritas as características dos módulos e células citadas, utilizadas neste trabalho.

4.7.1 Módulo comercial da Electrochem

O módulo EFC 50 ST da empresa Electrochem possui: sete MEAs com Nafion[®] 115 como eletrólito; área útil de 50 cm²; eletrodos anódico e catódico com carga de 1,0 mg Pt cm⁻², 20% Pt/C em massa; e papel de carbono (*carbon paper*) como camada difusora de gases. Possui, também, seis placas bipolares e duas placas monopolares em grafite de 10 mm de espessura (*“endplates”*) e configuração de fluxo de gases por canais paralelos; duas placas coletoras de corrente em cobre banhadas a ouro com espessura de 3 mm; e duas placas de fechamento em alumínio com espessura de 13 mm.

Na FIG. 18 é mostrado o módulo da Electrochem e na FIG. 19 são mostradas as placas bipolares, o papel de carbono que compõe o MEA e a vedação em silicone do módulo.

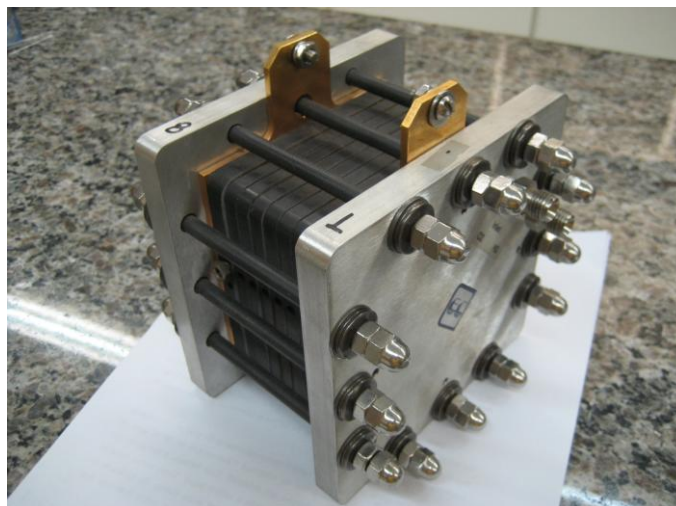


FIGURA 18: Módulo EFC 50 ST da Electrochem.

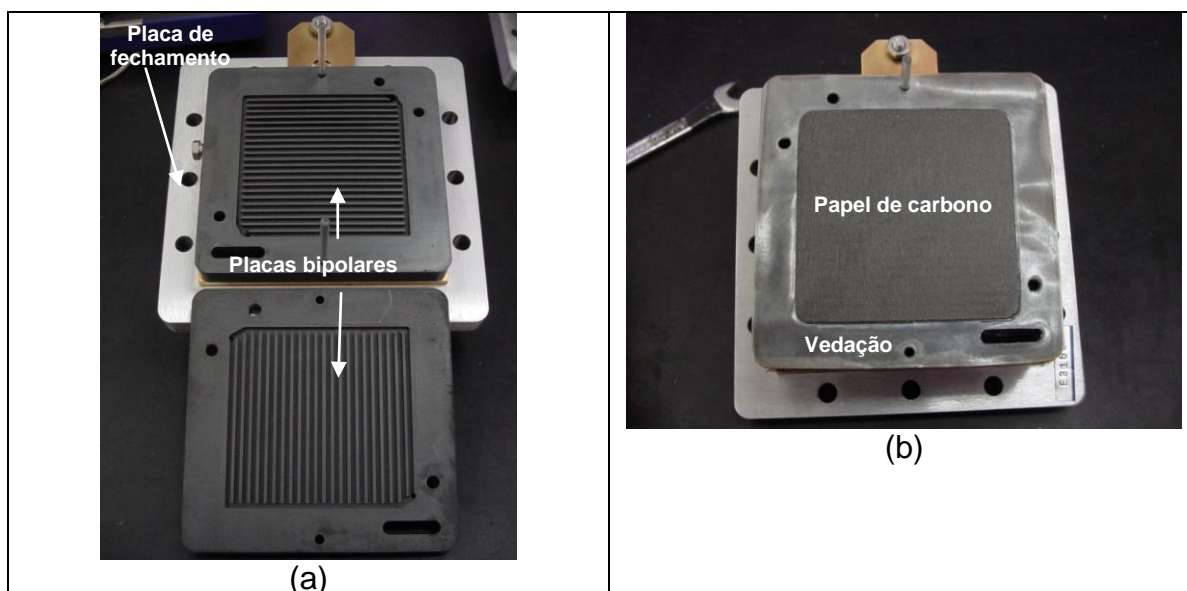


FIGURA 19: Módulo da Electrochem: (a) Placas bipolares e placa de fechamento e (b) papel de carbono vedação de silicone e placa de fechamento.

4.7.2 Protótipo 1

Os protótipos 1, 2 e o módulo de 500 W_e foram construídos pela empresa brasileira Electrocell, localizada no IPEN no Centro Incubador de Empresas Tecnológicas - CIETEC, com a finalidade de estudar a operação de células unitárias e módulos com MEAs de 144 cm² de área útil como também a avaliação dos materiais internos em relação aos materiais, montagem e vedação.

As placas coletoras de corrente do protótipo 1 são de cobre banhadas a ouro e espessura de 4 mm e as placas de fechamento são de aço inoxidável com 2,8 cm de espessura. Placas de isolamento em Corian[®], mistura de mineral

natural e acrílico, com espessura de 10 mm foram colocadas entre as placas de fechamento e as coletoras de corrente para isolamento elétrico da célula. Na FIG. 20 são mostrados dois perfis do protótipo 1.

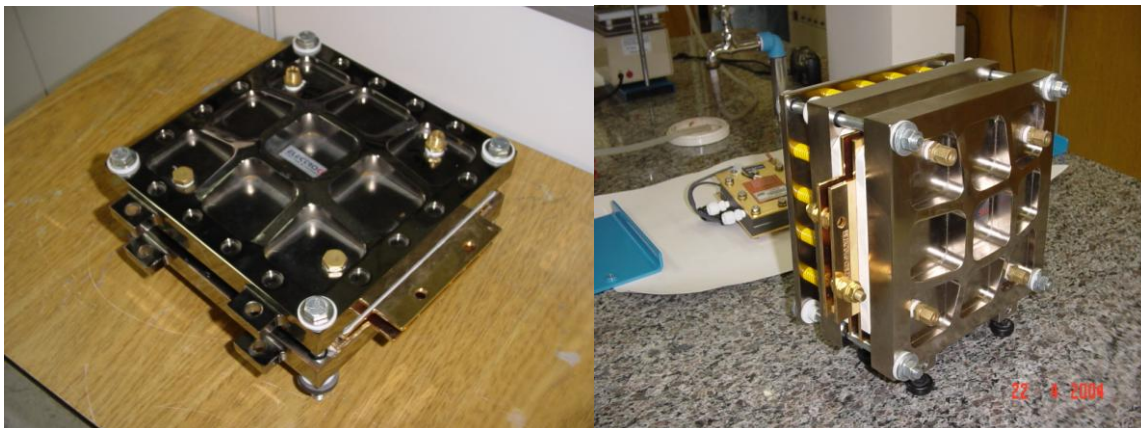


FIGURA 20: Dois perfis do protótipo 1.

As placas monopolares do protótipo 1 foram construídas em compósito⁴ com dimensões: 4,4 mm de espessura, 17,5 cm de largura e 17,5 cm de comprimento. Para vedação foi utilizado Teflon[®], tanto entre as placas bipolares como nas placas coletoras de corrente.

As placas monopolares foram confeccionadas com dois perfis de canais de fluxo de gases diferentes. Um deles possui configuração mista, ou seja, mistura de canais em serpentina e paralelos, e o outro apenas de canais paralelos. A entrada de gás de ambas as placas se faz por um canal principal que, no caso da placa mista, deriva para os seis canais de distribuição de gás que percorrem a placa, e no caso da placa com canais paralelos, o canal principal distribui o gás para os 30 canais da placa simultaneamente. As dimensões dos canais de fluxo de gás são: 2 mm de largura, 2 de mm parede e 1 mm de profundidade. Na FIG. 21 são mostradas a placa monopolar, a placa de cobre banhada a ouro e a vedação em Teflon[®] do protótipo 1.

⁴ Compósito: material composto basicamente por carbono e resina em substituição ao grafite para produção de placas bipolares. Fonte: comunicação pessoal - Electrocell

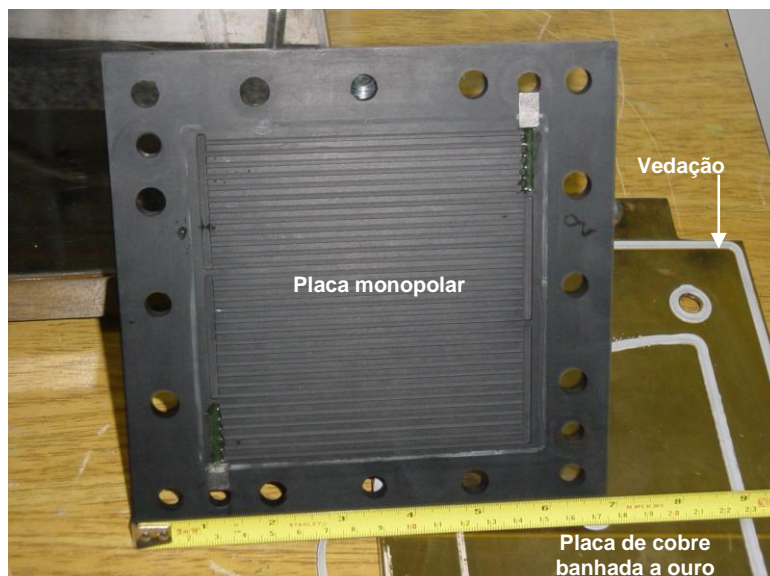


FIGURA 21: Placa monopolar, placa de cobre e vedações do protótipo 1.

Com o objetivo de melhorar a vedação do protótipo 1, entre outras melhorias, foi construída uma segunda placa monopolar de compósito com diferenças construtivas e outro material de vedação.

Na FIG. 22 é mostrada a segunda placa do protótipo 1 com a configuração de distribuição de canais de gases em perfil misto. Como se pode observar, a principal diferença entre as duas placas foi a troca da vedação de Teflon® por silicone e a retirada de alguns orifícios na lateral da placa devido {a mudança de projeto. Para esta placa, uma máquina foi desenvolvida para deposição automática do silicone com objetivo de obter uma espessura mais uniforme, garantindo uma melhor vedação do sistema.

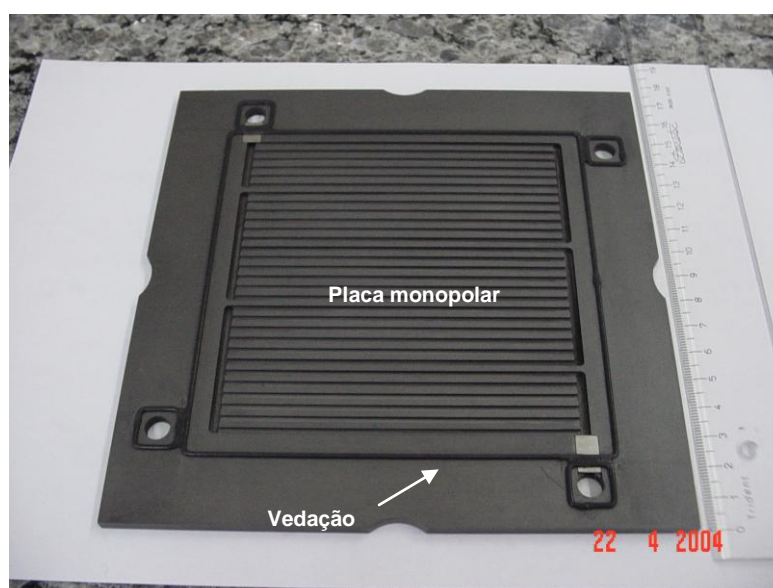


FIGURA 22: Segunda placa monopolar de compósito do protótipo 1.

4.7.3 Protótipo 2

O protótipo 2 tem uma concepção totalmente diferente do protótipo 1. Ele foi construído com placas de fechamento em alumínio anodizado de 1 cm de espessura, permitindo uma grande redução do peso da célula; placas monopolares de compósito de 3 mm de espessura; refrigeração por ar externo, entrada de gases por múltiplos canais e perfil de canais de distribuição de gases em serpentina. Na FIG. 23 são mostrados os canais de distribuição de fluxo de gás e o canal de entrada (*“manifold”*) do protótipo 2.

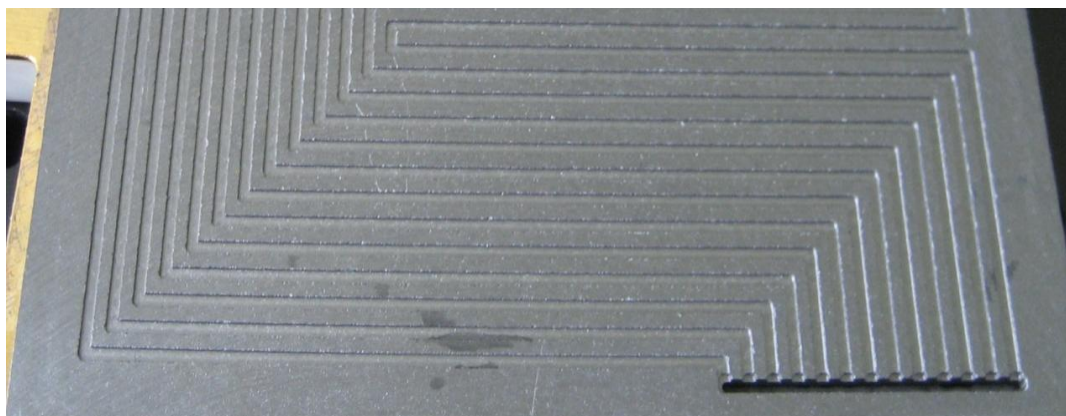


FIGURA 23: Placa monopolar de compósito do protótipo 2.

A placa de compósito do protótipo 2 consiste de uma mistura grafite/polipropileno moldada por compressão e posterior usinagem dos canais de gases. Os canais de fluxo possuem largura de 1,5 mm, profundidade de 0,5 mm e parede de 1,65 mm.

Na TAB. 5 estão listadas algumas propriedades físicas de algumas placas de fabricantes e da placa utilizada neste trabalho. A placa da empresa Electrocell é muito semelhante à placa da empresa Plug Power e nos quesitos resistência mecânica e permeabilidade ela se encontra dentro dos objetivos requeridos pelo DOE (EUA). Entretanto, serão necessários maiores estudos para melhorar a condutividade da placa.

Com as modificações feitas no protótipo 2, procurou-se obter uma redução do peso total, teste de novos materiais, definir a geometria de placas bipolares com refrigeração por ar externo e melhorar a alimentação dos gases para as células e canais do módulo.

TABELA 5: Comparação das propriedades físicas de compósitos de alguns fabricantes.

Fabricante	Condutividade [S cm ⁻¹]	Resistência mecânica à flexão [MPa]	Permeabilidade H ₂ [cm ³ cm ⁻² s ⁻¹]
GE	119	36,2	
LANL	60	29,6	
Plug Power	55	40,0	
NanoSonic/VT	271	95,8	2 10 ⁻⁸
Electrocell (Protótipo 2)	55	35,0 (ASTM D-790)	< 2.10 ⁻⁶
Objetivo DoE (2010)	> 100	> 25	< 2 10 ⁻⁶

Fonte: *Economical High Performance Thermoplastic Composite Bipolar Plates*. 2006 DOE Hydrogen Program Merit Review. Dr. Michael J. Bortner, NanoSonic, Inc.

Na FIG. 24 é mostrado a célula unitária do protótipo 2 em operação.

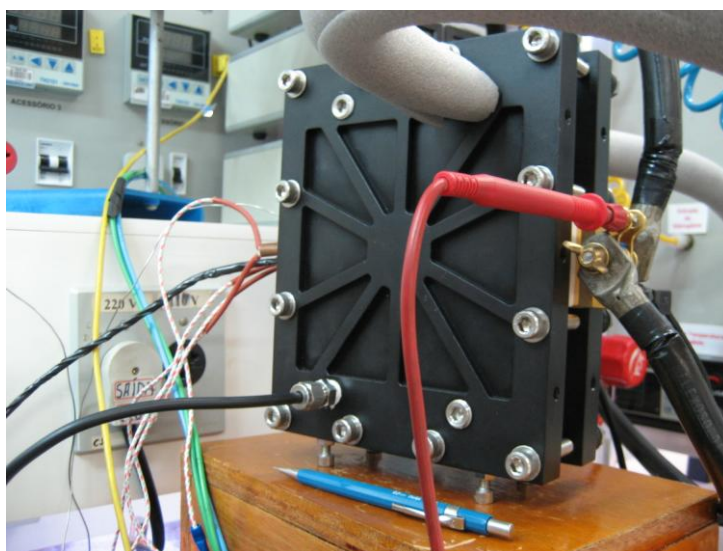


FIGURA 24: Protótipo 2 em operação.

4.8 Avaliação de células e módulos

Os desempenhos de células unitárias e dos módulos de 50 W_e e 500 W_e foram medidos através de curvas de polarização por meio de duas cargas dinâmicas de baixíssima resistência, a primeira delas da empresa brasileira Electrocell, modelo CD25A-1, e outra da empresa norte-americana TDI, modelo RBL488 50-150-800. Estes aparelhos simulam cargas de corrente contínua para testar pilhas, geradores e fontes de corrente-contínua similares. As medidas de impedância foram realizadas na carga dinâmica da TDI acoplado ao impedancímetro da Gamry.

Toda a operação dos módulos foi realizada em uma estação de trabalho projetada pelo IPEN e construída pela Electrocell com suporte do Laboratório de Células a Combustível do IPEN. Nesta estação foram controladas as vazões e pressões dos gases de alimentação, temperaturas do módulo e dos umidificadores.

As vazões dos gases foram controladas por fluxímetros da empresa *MKS Instruments* Tipo 247 regulado para os gases hidrogênio e oxigênio e o controle de temperatura foi feito com o aparelho TH2131 da empresa THERMA com termopares do tipo K. Um conjunto de válvulas e manômetros controlou a vazão e a pressão de operação, respectivamente. A estanqueidade de células e módulos foi testada com o aparelho Leakator 10 da empresa Bacharach para detectar vazamento de hidrogênio.

Os cálculos de fluxo de H_2 e O_2 foram baseados no número de Faraday, corrente da célula, volume molar, taxa de conversão e temperatura de operação da célula (BARBIR, 2005). Para o H_2 as equações são:

$$\dot{n}_{H2en} = \frac{I}{2F} 60 \quad (33)$$

$$V_{H2cons} = \dot{n}_{H2en} \dot{V}_{M_{H2}} n_{cel} \quad , \text{ onde:} \quad (34)$$

\dot{n}_{H2en} = nº moles de H_2 consumido;

I = corrente de operação;

n = nº de elétrons envolvidos;

F = constante de Faraday;

V_{H2cons} = volume de H_2 consumido;

$\dot{V}_{M_{H2}}$ = volume molar na temperatura de operação; e

n_{cel} = nº de células.

Na TAB. 6 são mostrados os fluxos de H_2 e O_2 para alguns valores de corrente e para uma célula unitária operando à temperatura de 65 °C e um potencial de 0,6 V sem excesso de gases.

Tabela 6 – Valor dos fluxos de gases de acordo com a corrente da célula.

Corrente [A]	Anodo [H ₂] Vazão [mL min ⁻¹]	Catodo [O ₂] Vazão [mL min ⁻¹]
50	431,3	215,7
40	345,1	172,5
30	258,8	129,4
20	172,5	86,3
10	86,2	43,1
1	8,6	4,3

Na operação de células e módulos o primeiro passo foi a ativação, ciclagem ou condicionamento do MEA. Este procedimento é denominado de “*pushing up*” (CARMO, 2008) e consiste em aumentar a corrente ao máximo, aguardar 5 minutos e zerar a corrente por 1 minuto. Esta operação deve ser feita periodicamente até que se obtenha o estado estacionário da célula, ou seja, a corrente não se altera com o tempo a um determinado potencial. O objetivo deste procedimento é favorecer a ativação dos sítios da platina e umidificação da membrana obtendo uma homogeneização dos íons H⁺ no seu interior. Para os MEAs de 144 cm² de área útil, um tempo de ativação de 24 horas de operação foram suficientes para obtenção das primeiras curvas de polarização para análise do desempenho de células unitárias e módulo.

Após a ativação da célula, para se obter a curva de polarização e verificar o desempenho do módulo, foi feita a leitura do par corrente/potencial partindo-se da corrente máxima, fornecida pela célula, até zero, ou seja, até o potencial de circuito aberto.

Para obtenção de curvas de impedância das células e módulo, utilizou-se a carga dinâmica da empresa TDI acoplada a um computador com o programa *Gamry Instrument Framework*.

4.9 Simulação

A simulação dos fenômenos que ocorrem em uma célula a combustível vem sendo muito empregada no projeto e fabricação de novos componentes, como exemplo, os perfis dos canais de fluxo de gases em placas bipolares, e no

estudo dos processos químicos e físicos decorrentes da geração de corrente elétrica em função das reações químicas dos gases que alimentam a célula.

A fluidodinâmica computacional (CFD - *Computational Fluid Dynamic*) utiliza algoritmos e métodos numéricos para analisar e resolver problemas envolvendo escoamento de fluidos, possibilitando a redução de tempo no desenvolvimento de um projeto e, por consequência, seus custos. As equações envolvidas em CFD representam os fenômenos de conservação de massa, energia e momento [FORTUNA, 2000].

Para as simulações foi utilizada uma estação de trabalho com um processador Intel Xeon 5320 2,8 GHz, 16 Gb de memória RAM e o programa simulador de fluidodinâmica computacional *COMSOL Multiphysics* 3.3a da empresa COMSOL. O programa *COMSOL Multiphysics* apresenta as leis da física por meio de equações diferenciais e o processo de modelagem inclui a seleção de leis da física apropriadas para representar um fenômeno, ajuste, verificação e validação do modelo.

Na FIG. 25 é apresentado um diagrama de blocos do processo de modelagem adotado pelo *COMSOL Multiphysics*. Para simulação do fluxo de H_2 nos canais da placa bipolar, aplicaram-se as equações de Navier-Stokes, para escoamento de fluidos, e da continuidade, para conservação de massa. Foram feitos os desenhos das placas bipolares pelo *COMSOL Multiphysics*, escolheu-se o grafite e H_2 como material e fluido, definiram-se as condições de contorno e operação, fez-se um estudo de malha (grade) para discretização da placa e obtiveram-se os resultados. Caso sejam estudados outros fenômenos, por exemplo, o fluxo de H_2 em meio poroso representado pela lei de Darcy, outras equações (leis da física) devem ser adicionadas ao modelo.

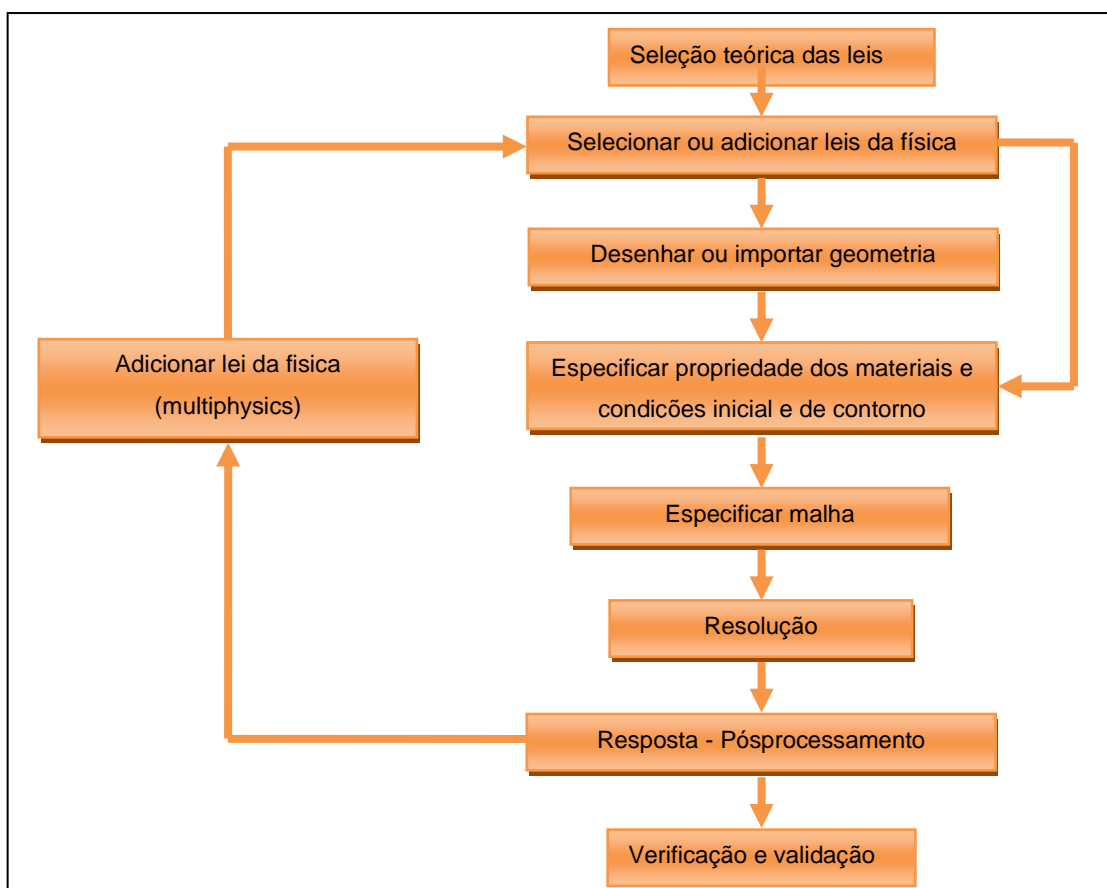


FIGURA 25: Diagrama de blocos do processo de modelagem do COMSOL Multiphysics.
Fonte: <http://www.comsol.com/products/multiphysics/education/tutorials/>

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os itens a seguir relatam os resultados da confecção e caracterização dos MEAs, os resultados experimentais para cada tipo de célula, módulo e eletrocatalisador e de simulação dos canais de fluxo de gás.

5.1 Confecção e caracterização dos MEAs produzidos

O processo de deposição de tinta catalítica empregado no IPEN baseava-se apenas no método por aspersão, onde a tinta é aspergida sobre o eletrólito ou camada difusora por meio de um aerógrafo. Devido a algumas limitações deste método, descritas no item 4.4.1.1, foi implementado neste trabalho o método de deposição de pasta catalítica por impressão à tela. Este método apresenta como principal vantagem a fabricação de MEAs com maior área útil e em maior quantidade com alta reprodutibilidade.

Na FIG. 26 são mostradas micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da tinta/pasta catalítica aplicada sobre o eletrólito (a) pelo método de aspersão, e (b) pelo método de impressão à tela.

Pode-se notar na FIG. 26 (a) que pelo método de aspersão, as partículas depositadas sobre a membrana apresentaram-se aglomeradas e com uma provável formação de camadas não homogêneas de eletrocatalisador, provavelmente devido à dificuldade na deposição da tinta catalítica entre camadas sucessivas. Esta dificuldade é causada pela evaporação do solvente presente na tinta, tornando-a mais viscosa e obstruindo o bico do aerógrafo prejudicando a reprodutibilidade do método. Na FIG. 26 (b), o método de deposição por impressão à tela mostrou uma alta uniformidade geométrica do eletrodo, sem uma significativa porosidade, mostrando ser mais adequado para eletrodos de maior área útil e produção semi-industrial.

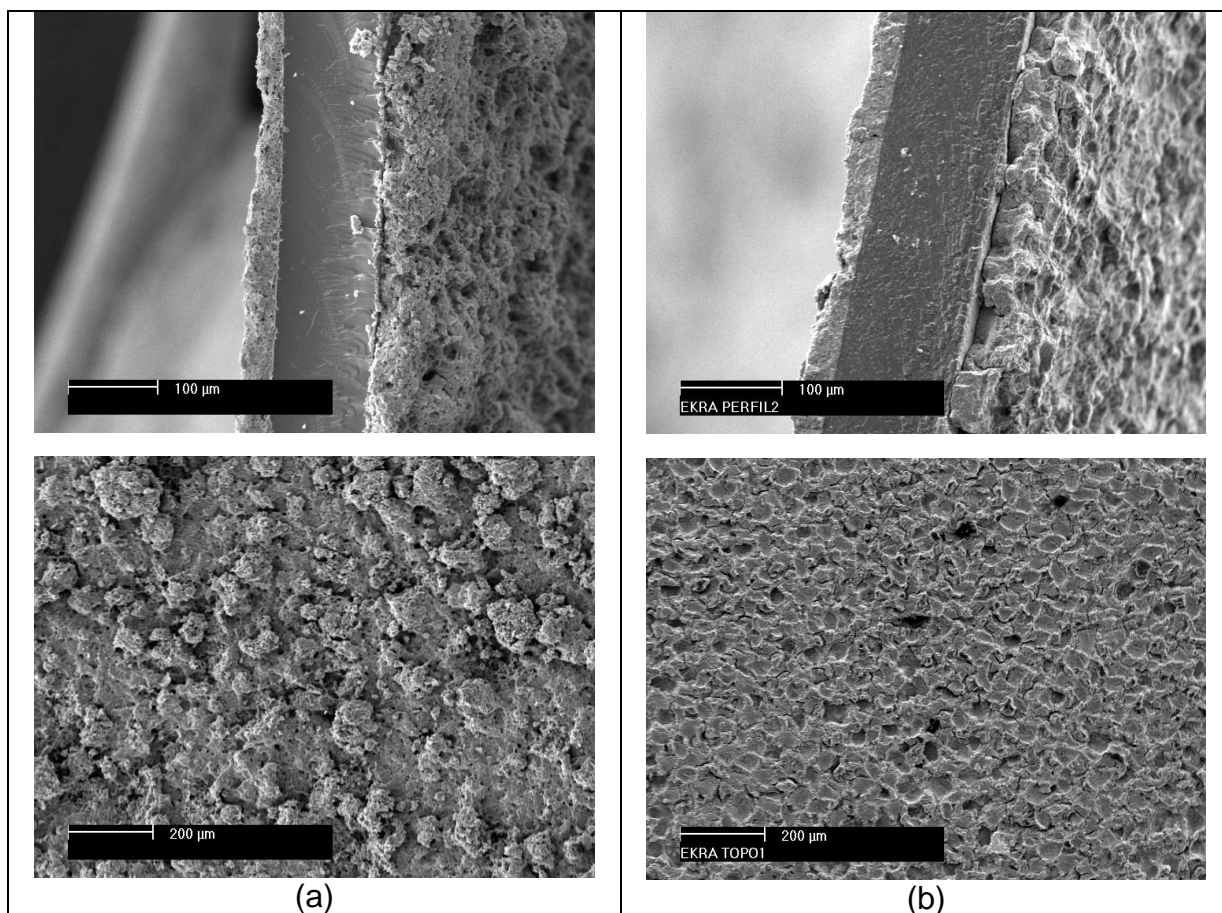


FIGURA 26: MEV de MEAs com deposição de (a) tinta catalítica pelo método de aspersão e (b) pasta catalítica pelo método de impressão à tela.

5.2 Módulo EFC 50 ST de 50 cm²

Iniciaram-se os experimentos deste trabalho com o módulo da Electrochem com MEAs de 50 cm² de área útil e com potência de 50 W_e. Esses experimentos foram os primeiros a serem realizados com um módulo de potência no IPEN e possibilitaram ter um primeiro contato com esta tecnologia e um estudo das variáveis de operação que influenciam no seu desempenho.

Na FIG. 27 é mostrado o comportamento da temperatura de cada placa bipolar do módulo em função do tempo de operação em minutos. A primeira curva, para t = zero, representa o preaquecimento do módulo até 35 °C. As outras curvas foram feitas com uma corrente de operação de 10 A, potência de 50 W_e, pressão atmosférica, temperatura do umidificador de H₂ e de O₂ 70°C, vazões médias de 0,92 L min⁻¹ para o H₂ e 0,55 L min⁻¹ para o O₂ e 100 % de umidade relativa. Pode-se notar a evolução da temperatura com o passar do tempo e um aquecimento maior nas placas posicionadas no centro do módulo, atingindo uma temperatura acima de 85 °C. Por este motivo, foi colocado um sistema de

resfriamento do módulo e que no primeiro instante obteve-se uma média de 64,4 °C (curva 00:46), e com o passar do tempo a temperatura média atingiu 68,6 °C (curva 01:57). Segundo o fabricante, esta célula não necessita de refrigeração, entretanto pelos resultados experimentais concluiu-se que o resfriamento do módulo se faz necessário.

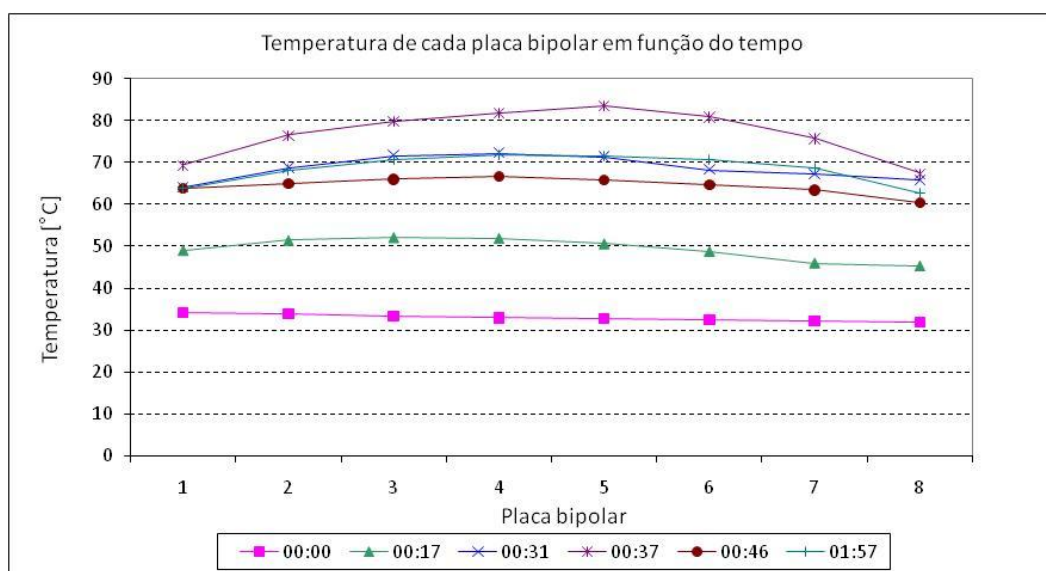


FIGURA 27: Variação da temperatura das placas bipolares em função do tempo de operação. Cond. de operação: pressão atmosférica, Tumid H_2 e Tumid O_2 70°C, vazões médias de 0,92 L min⁻¹ H_2 e 0,55 L min⁻¹ O_2 , 100 %UR.

Na FIG. 28 é mostrado o potencial do módulo em função de quatro correntes de operação, CA (circuito aberto), 1,0 A e duas leituras a 5,0 A (5 A e 5 A_3).

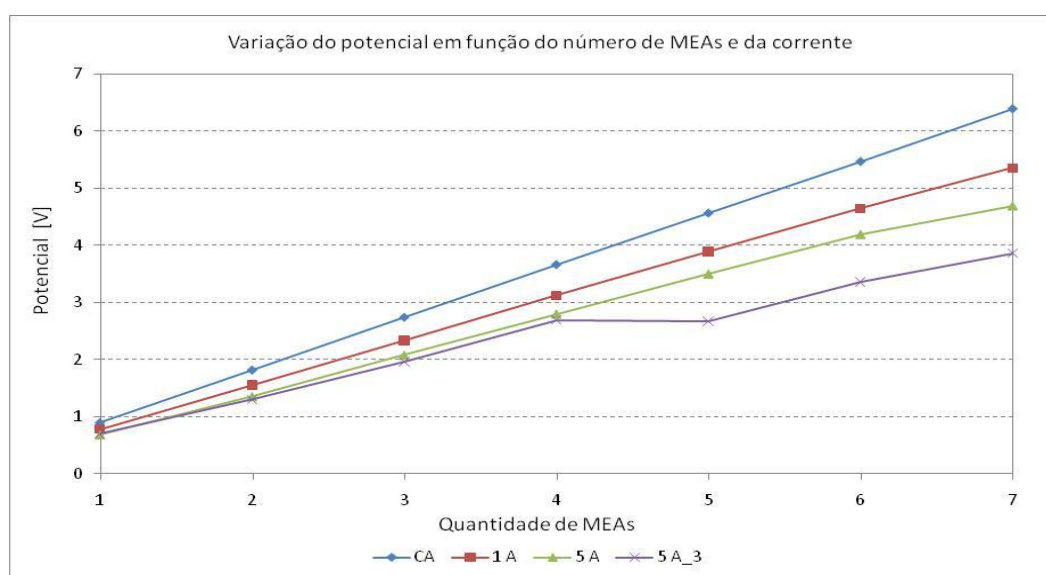


FIGURA 28 – Relação entre os potenciais das células do módulo. Cond. de operação: pressão atmosférica, temperatura média dos módulos de 58 °C, Tumid H_2 e Tumid O_2 70°C, vazões médias de 0,92 e 0,55 L min⁻¹ de H_2 e O_2 , respectivamente, 100 %UR.

Na FIG. 28 pode-se observar a contribuição de cada MEA no acréscimo do potencial total do módulo. Obteve-se 6,38 V para o potencial de circuito aberto, aproximadamente 0,91 V por MEA, e para as curvas de 1 A e 5 A, o potencial do módulo foi 5,35 V e 4,69 V, respectivamente. Após 20 minutos de operação, à corrente de 5,0 A, foi medido o potencial de cada MEA, a curva 5 A_3. Esta curva apresentou uma queda de potencial no quinto MEA, refletindo no potencial do módulo que decresceu para 3,86 V. Para melhor observar os dados de operação, foi refeito o gráfico da FIG. 28 a partir do potencial individual de cada MEA.

O gráfico com o potencial de cada MEA é apresentado na FIG. 29.

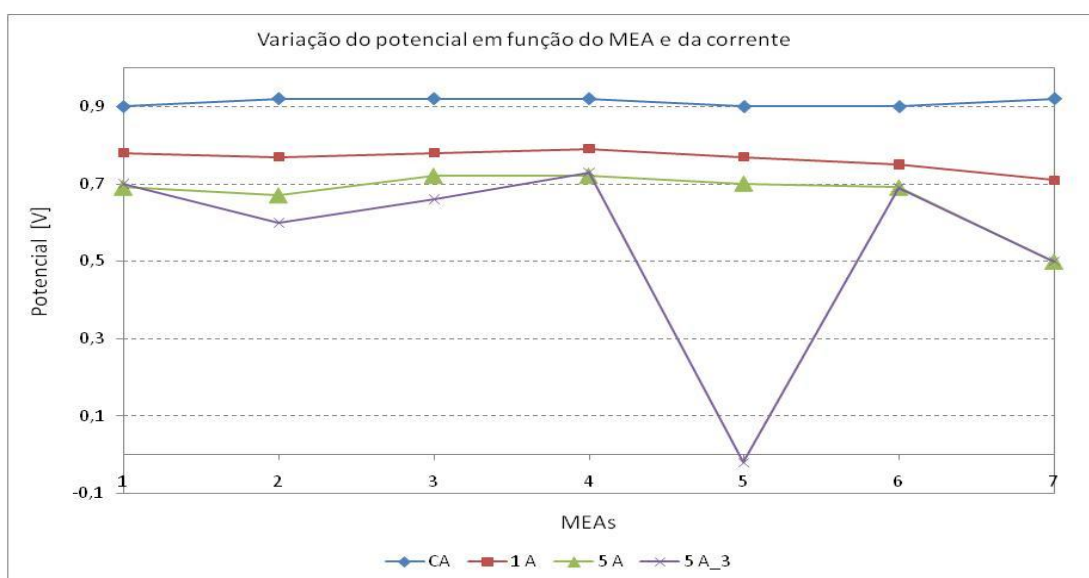


FIGURA 29 – Potenciais das células do módulo EFC50-ST. Condições de operação: pressão atmosférica, temperatura média dos módulos de 58 °C, Tumid H₂ e Tumid O₂ 70°C, vazões médias de 0,92 e 0,55 L.min⁻¹ de H₂ e O₂, respectivamente, 100 %UR.

Como se pode observar na FIG. 29, o MEA 5 apresentou potencial abaixo de zero na curva 5 A_3, demonstrando a queda de potencial do módulo ocorrida na FIG 28. Pelo menos duas hipóteses para esta queda foram formuladas. A primeira seria o rompimento da membrana devido a algum erro de operação e a segunda, o impedimento da chegada dos gases nos sítios ativos. Para a primeira hipótese, o módulo foi desmontado e com uma inspeção por meio de um microscópio, não foi observada nenhuma ruptura na membrana. Para a segunda hipótese, a queda de potencial da célula foi decorrente da falta de hidrogênio ou oxigênio, provavelmente devido a condensação do vapor de água nos canais de distribuição ou na entrada dos gases do MEA 5 impedindo a chegada dos gases à camada catalítica. Na literatura, segundo os experimentos de PEKULA et al.

(2005), foi observada a condensação de água nos canais de gases para densidades de corrente de $0,05 \text{ A cm}^{-2}$ do lado anódico proveniente da umidificação do hidrogênio pela técnica de radiografia com nêutrons e radioscopia. Para o experimento realizado, apesar da densidade de corrente ser de $0,1 \text{ A cm}^{-2}$, a possibilidade de que a condensação do vapor de água nos canais pudesse bloquear a passagem de gás é bastante factível, principalmente levando-se em consideração que este módulo não possui sistema de aquecimento inicial.

Após esta observação, diversos outros MEAs apresentaram uma queda de potencial conforme ocorrido com o MEA 5 em outros experimentos. Tentativas de jatos de oxigênio e hidrogênio foram feitas com parcial sucesso, obtendo a desobstrução dos canais por pouco tempo. Com o aumento da vazão do hidrogênio para $1,2 \text{ L min}^{-1}$ e do oxigênio para $1,1 \text{ L min}^{-1}$ e, posteriormente, com o preaquecimento do módulo foi possível realizar experimentos sem a ocorrência de queda de potencial dos MEAs, provavelmente tanto devido a uma melhor distribuição dos gases no interior do módulo, quanto a um maior arraste de água e conseqüente maior facilidade da chegada dos gases nos sítios ativos.

Outro parâmetro de operação estudado foi a pressurização do módulo. Na FIG. 30 é mostrado o comportamento do potencial em função da pressão de operação para as três correntes de 1,0, 5,0 e 10,0 A.

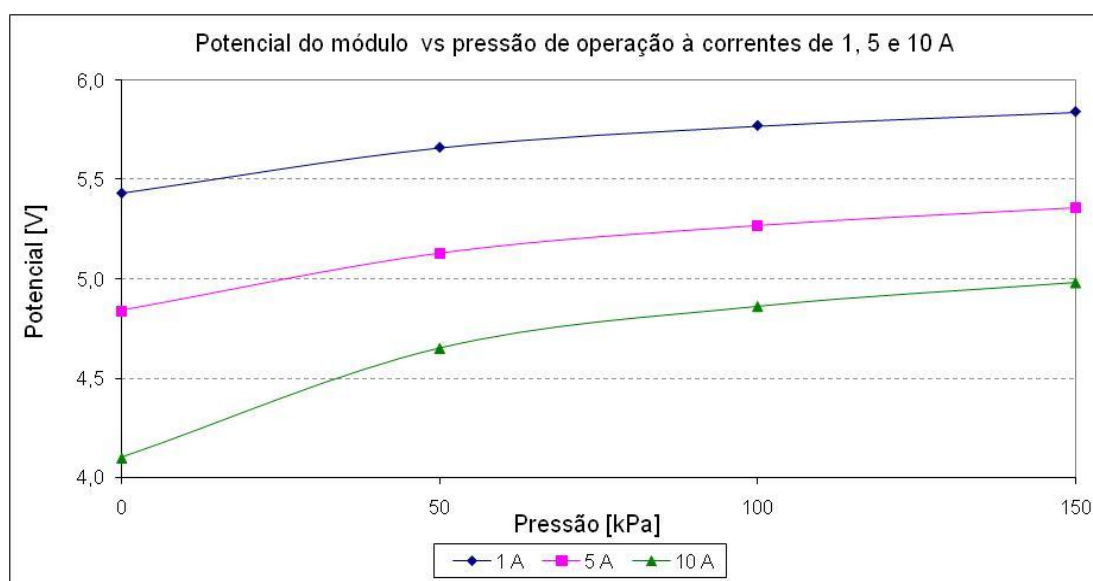


FIGURA 30: Potenciais obtidos com a pressurização do módulo. Condições de operação: temperatura média dos módulos de 58°C , Tumid H_2 e Tumid O_2 70°C , vazões de $1,2 \text{ L min}^{-1} \text{ H}_2$ e $1,1 \text{ L min}^{-1} \text{ O}_2$, 100 %UR.

Na FIG. 30 nota-se um aumento no desempenho do módulo com a pressurização. Para a corrente de 1,0 A, o aumento de potencial foi de 7,6 % em relação às pressões de 0 e 150 kPa. Analogamente, para 5,0 A obteve-se 10,7% de aumento e para 10,0 A, 21,5% de aumento. O aumento no potencial da célula com o aumento de pressão pode ser explicado pelo aumento das pressões parciais dos reagentes e dos produtos pela equação de Nernst, Eq. 35:

$$E = E_0 + \frac{R T}{n F} \ln \left(\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{0,5}}{P_{H_2O}} \right), \text{ onde} \quad (35)$$

E = potencial da célula;

E_0 = Potencial da célula no equilíbrio;

R = constante universal dos gases;

T = temperatura;

n = número de elétrons envolvidos;

F = constante de Faraday;

P_{H_2} = pressão parcial do hidrogênio;

P_{O_2} = pressão parcial do oxigênio; e

P_{H_2O} = pressão parcial da água.

O aumento de pressão de operação, também provoca um aumento na densidade de corrente de troca, segundo a Eq. 36. (BARBIR, 2005):

$$i_0 = i_0^{ref} \left(\frac{P}{P_0} \right)^\gamma, \text{ onde} \quad (36)$$

i_0^{ref} = densidade de corrente de troca (a temperatura e pressão de referência, 25 °C e 101,25 kPa, respectivamente) por superfície de área catalítica [A cm⁻² Pt];

P = pressão operação;

P_0 = pressão de referência/ambiente; e

γ = coeficiente de pressão.

Como a densidade de corrente de troca também é diretamente proporcional às concentrações dos reagentes, ocorre um aumento no potencial (Eq. 37).

$$i_0 = n F k_{0,j} C_{Ox} \exp \left(\frac{-\alpha_{Rd} F E_R}{R T} \right) = n F k_{0,b} C_{Rd} \exp \left(\frac{-\alpha_{Ox} F E_R}{R T} \right), \text{ onde} \quad (37)$$

i_0 = densidade de corrente de troca;
 n = número de elétrons;
 F = constante de Faraday
 i_0 = densidade de corrente de troca;
 α = coeficiente de transferência ou simetria;
 n = número de elétrons envolvidos;
 F = constante de Faraday;
 η_A = polarização por ativação;
 $k_{0,j}$ e $k_{0,b}$ = coeficiente de taxa da reação de redução e oxidação;
 C_{Ox} e C_{Rd} = concentração na superfície das espécies reagentes;
 E_R = potencial de equilíbrio;
 R = constante universal dos gases; e
 T = temperatura.

O efeito da pressão de operação pode ser verificado na FIG. 31, na qual são mostradas duas curvas de polarização, uma realizada sem pressurização da célula e outra com uma pressurização de 150 kPa.

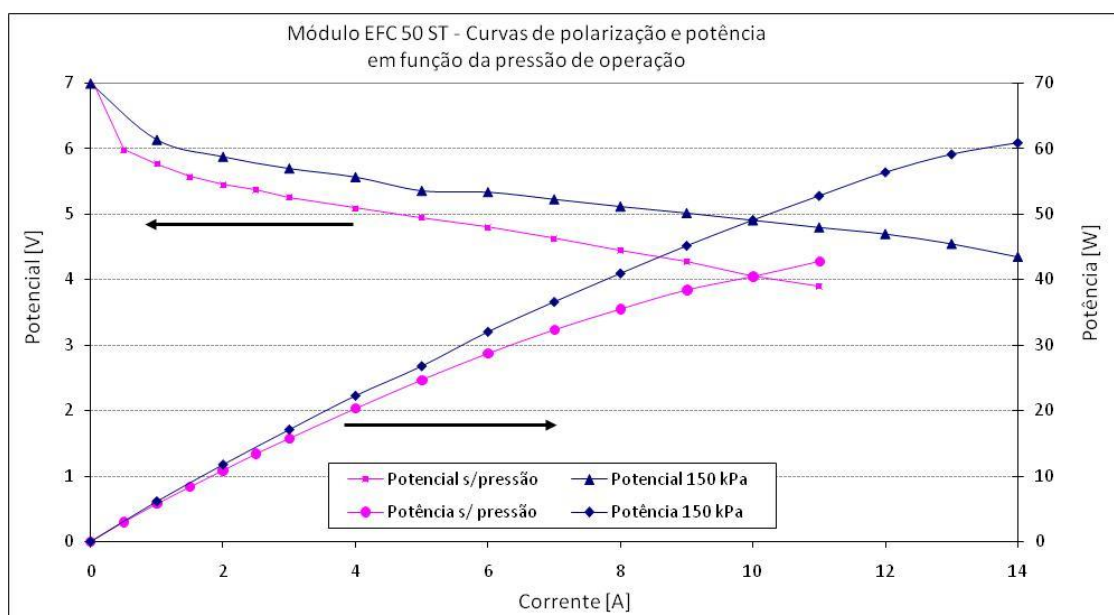


FIGURA 31 – Curva de polarização para o módulo pressurizado a 150 kPa e sem pressurização. Condições de operação: temperatura média dos módulos de 56 °C, Tumid H₂ e Tumid O₂ 70°C, vazões de 1,2 L min⁻¹ H₂ e 1,1 L min⁻¹ O₂, 100 %UR

Como se pode observar na FIG. 31, houve uma melhora no desempenho da célula com o aumento de pressão. Exemplificando, a 10 A, obteve-se as potências de 40,5 W_e e 49,1 W_e para os experimentos sem pressão e 150 kPa, respectivamente. Isto representa um aumento de acima de 20% na potência do módulo.

O efeito da pressão pode ser visto no trabalho de SANTARELLI e TORCHIO (2007) no qual foram estudados alguns parâmetros de operação. Para o caso do aumento da pressão de operação, os autores observaram um aumento na potência máxima de 54% à pressão de 3,1 bar em relação a pressão de 1 bar. Outro efeito observado com o aumento da pressão, principalmente a altas correntes, foi a estabilidade do potencial da célula.

Na FIG. 32 são mostradas três curvas de potência do módulo para três diferentes experimentos, com variação na vazão de gases e posição do módulo.

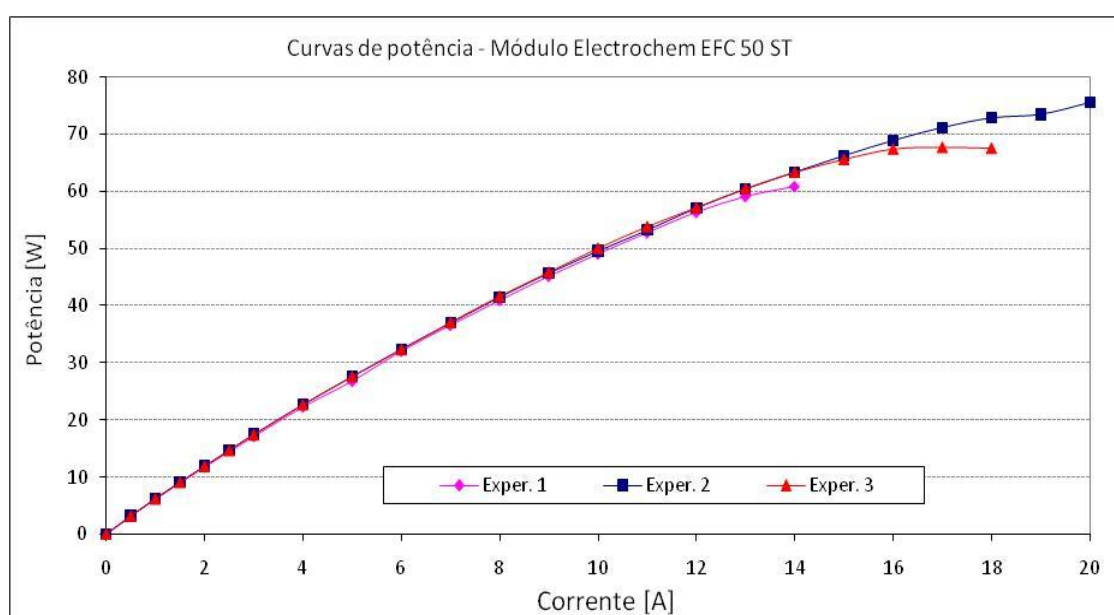


FIGURA 32 – Curvas de potência do módulo EFC 50 ST. Condições de operação: temperatura média dos módulos de 56 °C, 100 %UR, pressão de 150 kPa, Tumid H₂ e Tumid O₂ 70°C, Exper. 1 - vazões de 1,2 L min⁻¹ H₂ e 0,78 L min⁻¹ O₂, Exper. 2 - vazões de 1,2 L min⁻¹ H₂ e 1,1 L min⁻¹ O₂. Exper. 3 - vazões de 1,2 L min⁻¹ H₂ e 1,1 L min⁻¹ O₂, módulo inclinado.

Na FIG. 32, as condições de pressão, temperatura e umidade foram mantidas constante para os três experimentos, nos valores de 150 KPa e 58 °C e 100% UR, respectivamente. Para o experimento 1 foram fixadas as vazões de H₂ em 1,2 L min⁻¹ e O₂ em 0,78 L min⁻¹. Para o experimento 2 modificou-se a vazão de O₂ para 1,1 L min⁻¹, e para o experimento 3 utilizaram-se as mesmas vazões do experimento 2, e operou-se o módulo inclinado. Como se pode notar, do experimento 1 para o 2, houve uma melhora significativa em termos de se obter correntes mais altas e por conseqüência potências mais altas. Esse fato se deve, provavelmente, devido à maior vazão de oxigênio que ocasionou o arraste de água que era formada no catodo, liberando uma área maior para reação ou ainda ao melhor fornecimento de oxigênio para cada célula individual do módulo. Para o

experimento 3, como os canais do módulo tem o perfil em paralelo, optou-se operá-lo inclinado, de forma que os canais formassem um ângulo de 45° em relação ao plano, buscando melhorar o escoamento de água. Aparentemente este posicionamento em nada contribuiu para a melhora do desempenho.

Conforme a FIG. 32, todos os três experimentos atingiram o potencial de operação do módulo de 50 W_e e, que apesar da pouca variação das condições de operação, apresentaram um desempenho muito semelhante entre eles.

Uma contribuição importante alcançada nos experimentos com este módulo foi o desenvolvimento de um sistema de monitoração e controle de módulos. Quando se iniciaram os trabalhos de operação do módulo, toda a monitoração do potencial de cada célula era feito manualmente, incluindo os controles de vazão dos gases e arrefecimento do módulo. O sistema de monitoração e controle possibilitou a obtenção dos potenciais de cada célula do módulo, controle de vazão dos gases e temperatura da célula, em tempo real. No Anexo A encontra-se o programa desenvolvido em Delphi e a descrição do equipamento para monitoração do módulo.

5.2.1 Cálculo da eficiência e do trabalho elétrico do módulo

Para o cálculo da eficiência, utilizou-se a Eq. 9:

$$\eta_{cc} = \frac{V}{1,482} \quad (9)$$

Em operação, o potencial médio obtido em cada célula unitária foi de 0,70 V para a potência de 50 W_e. Aplicando a Eq. 9, tem-se:

$$\eta_{cc} = \frac{0,70}{1,482} 100$$

$$\eta_{cc} = 47,3 \%$$

No cálculo do trabalho elétrico, para transformação de um mol de reagentes, o máximo trabalho obtido é expresso como a diferença em energia livre molar: ΔG . Para o módulo da Electrochem, o potencial médio obtido à densidade de corrente de 200 mA.cm⁻² foi de 0,70 V em cada célula unitária.

Matematicamente, utilizando as Eqs. 1 e 2, anteriormente escritas, para o cálculo do trabalho elétrico, tem-se:

$$W_{el} = \Delta G = -n F E \quad (1)(2)$$

$$W_{el} = - 2 \cdot 96485 \cdot 0,70$$

$$W_{el} = - 135.079 \text{ J mol}^{-1}$$

$$W_{el} = - 135 \text{ kJ mol}^{-1}$$

5.3 Experimentos com o Protótipo 1

Para estudos de aumento de escala do MEA e da célula, definiu-se que a área útil do MEA seria de 144 cm². A escolha deste tamanho de MEA visou a obtenção de uma célula e, posteriormente um módulo de 500 W_e com pequeno tamanho e de fácil montagem/desmontagem.

Nos experimentos com o protótipo 1 foram utilizados tanto o MEA importado da empresa ETEK como o MEA produzido no Laboratório de Células a Combustível do IPEN pela técnica de aspersão utilizando o processo semi-automático com a mesa X-Y.

5.3.1 Experimentos com MEA comercial

O MEA comercial importado da empresa ETEK tem como características a dimensão de 12 cm x 12 cm de área útil (geométrica), carga de 0,4 mg Pt cm⁻² (20% Pt em Vulcan XC 72) anodo e catodo, camada difusora de gás ELAT/05/C/V2 em ambos os lados e Nafion[®] 115 como eletrólito. Os experimentos com este MEA formaram a base para o estudo e avaliação dos parâmetros de aumento de escala da célula que foram, posteriormente, utilizados para comparação com os experimentos realizados nos MEAs produzidos no IPEN.

Os primeiros testes com o MEA comercial objetivaram medir o desempenho em operações com partida a frio e a quente. Na FIG. 33 são mostradas duas curvas de polarização e suas respectivas curvas de potência. A curva de polarização potencial I foi realizada com a partida a frio da célula e a curva de polarização potencial II com a célula na temperatura de 65 °C.

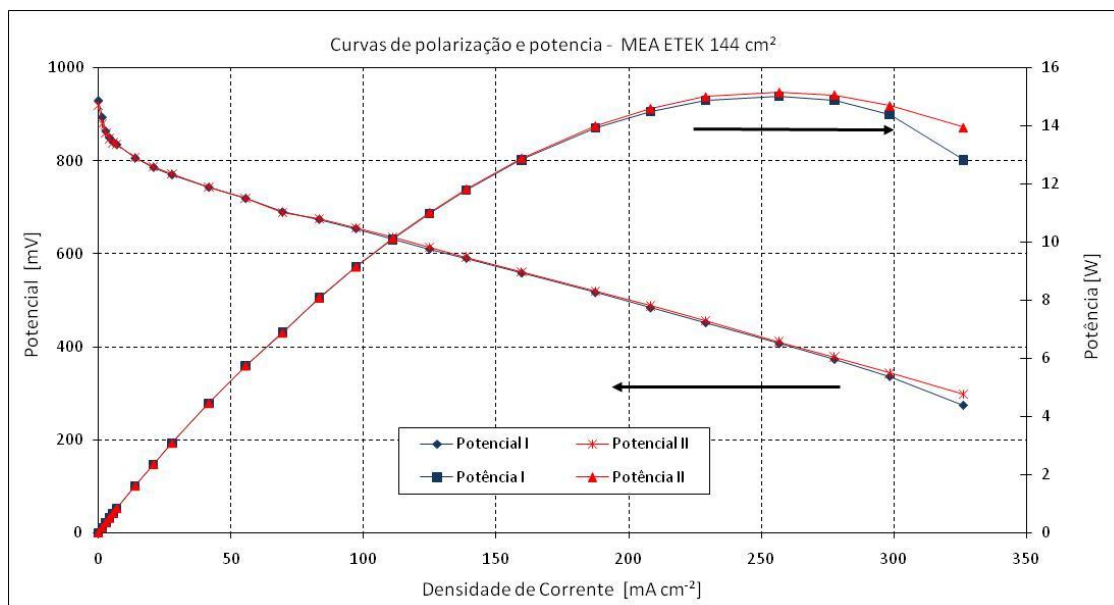


FIGURA 33: Curvas de polarização e potencia do MEA ETEK – protótipo 1 - partida frio/quente da célula. Potencial I e potencia I obtidas com partida a frio da célula e potencia II e potencia II com temperatura da célula de 65 °C, 100 %UR.

Como as curvas de polarização foram obtidas varrendo-se da densidade de corrente mais alta para zero, pode-se notar na FIG. 33 que no início da operação, a curva potência I, obtida na partida a frio da célula, apresentou um desempenho menor que a curva potência II, esta obtida a 65 °C. A partir da quarta leitura de densidade de corrente, a 256 mA cm⁻², a diferença entre o potencial das duas curvas foi de apenas 4,0 mV, que reflete em uma diferença de potência de apenas 0,2 W_e a mais para o experimento realizado com a célula a 65 °C, tornando os desempenhos praticamente iguais. Se for contabilizado o tempo entre leituras de 3 minutos, pode-se concluir que em nove minutos atingiu-se o mesmo desempenho para os dois experimentos.

Experimentos com o torque de fechamento da célula foram realizados para melhorar o contato elétrico entre os componentes internos da célula diminuindo a resistência interna.

Na FIG. 34 são mostrados os valores de corrente obtidos em três experimentos realizados com três diferentes torques de fechamento da célula.

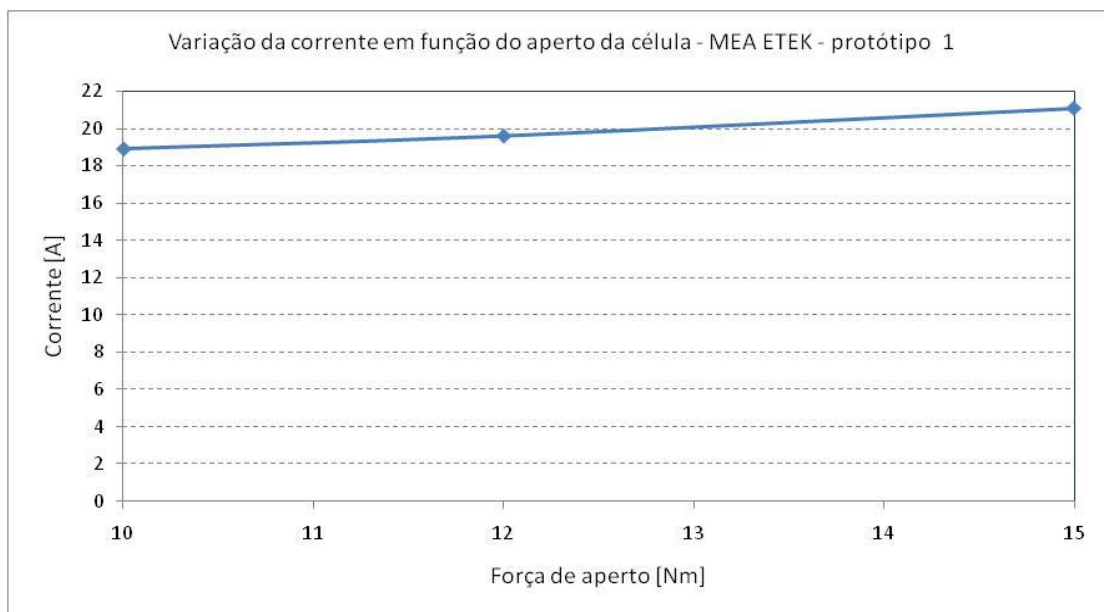


FIGURA 34: Experimento MEA ETEK – protótipo 1 - Variação da corrente em função do aperto da célula.

Pela FIG. 34 pode-se notar que com o torque de 15 N m obteve-se a corrente de 21,1 A e com o torque de 10 N m 18,9 A, Conseguiu-se uma melhora de 11,6% no desempenho da célula com o maior aperto da célula. Não foi aplicado um torque maior para fechamento da célula devido a possibilidade de trinca da placa monopolar.

SU et al. (2008) estudaram os efeitos da força de compressão no desempenho de células tipo PEMFC. A abordagem feita não foi em relação ao aumento do contato elétrico entre os componentes da célula, mas com as propriedades de transporte da camada difusora de gás, especificamente a porosidade e a permeabilidade, que afetam os cálculos numéricos no desempenho da célula. Neste caso, concluiu-se que o transporte de massa é predominante na região dos canais de gases e que nos cantos da parede dos canais existe uma alta densidade de corrente não uniforme que pode ocasionar pontos quentes (*hot spots*) durante a operação os quais podem danificar o MEA. Entretanto, a aplicação de uma força de compressão apropriada, bem como a geometria e dimensões da relação canal/parede, são requeridas para evitar pontos quentes.

Outro estudo de compressão da camada difusora realizado por LEE et al. (1999) mostrou a comparação entre três tipos de camada difusora para três torques diferentes. Pelos dados experimentais, cada camada difusora comporta-

se diferentes com o aumento do torque. Para o caso do papel de carbono, quando foram aplicados os três torques, 100, 125 e 150 lbf pol (11,3, 14,1 e 16,9 N m), o melhor desempenho foi do experimento com menor torque. Foi observado que os torques maiores quebraram o papel de carbono e com isso, a condutividade elétrica entre o MEA e a placa bipolar diminuiu. Para o caso do ELAT, o melhor desempenho foi alcançado com o torque intermediário, porque segundo os autores, como o ELAT é um material poroso e compressível, com o aumento do torque a porosidade diminuiu e a condutividade elétrica aumentou. O menor desempenho encontrado para o torque de 150 lbf pol se deveu ao fato do aumento da resistência à transferência de massa devido a compressão da camada difusora.

Como se obteve um melhor desempenho da célula com o aumento do torque de fechamento, mas com a impossibilidade de se aumentar o torque de fechamento e ocorrer trincas na placa, optou-se pela colocação de uma camada a mais de tecido de carbono do lado anódico para melhorar o contato elétrico interno. A escolha pelo lado anódico se deveu ao fato de não haver a formação de água em operação e, por consequência, uma probabilidade menor de encharcamento do eletrodo, e também, devido as moléculas de hidrogênio possuírem tamanho menor que as do oxigênio, e elas atravessarem as camadas difusoras mais facilmente.

Na FIG. 35 são mostrados três experimentos: o primeiro realizado sem a segunda camada difusora e sem torque; o segundo com a segunda camada difusora e o terceiro com torque máximo de 15 N m. Como se observa, a densidade de corrente do experimento I foi de $111,1 \text{ mA cm}^{-2}$ a 599 mV, para o experimento II, $166,7 \text{ mA cm}^{-2}$ a 600 mV e para o experimento III, $145,8 \text{ mA cm}^{-2}$ a 594 mV. Os dados obtidos mostraram que com a adição da segunda camada difusora foi possível obter um contato elétrico melhor entre ela e as placas monopolares, diminuindo a resistência elétrica do sistema. Para o experimento III, apesar de apresentar um desempenho melhor em relação ao experimento I, este ficou abaixo do obtido com a adição da segunda camada difusora. Provavelmente, o torque máximo com o qual a célula foi apertada, não foi suficiente para obter um bom contato entre a camada difusora e as placas monopolares devido à dureza da vedação.

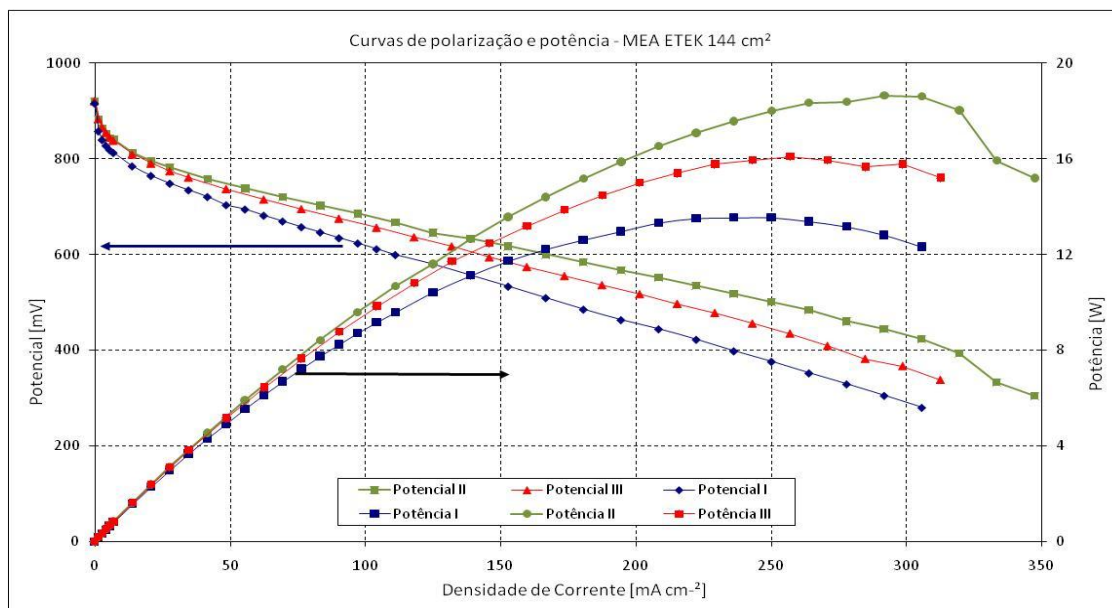


FIGURA 35: Curvas de polarização e potência do MEA ETEK - protótipo 1 – experimentos de torque e segunda camada difusora. Experimento I – sem torque e sem segunda camada difusora. Experimento II – com segunda camada difusora. Experimento III com torque máximo. Condições de operação: $T_{cel}=65\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{umidif}=85\text{ }^{\circ}\text{C}$, pressão ambiente, vazão $\text{H}_2=517\text{ mL min}^{-1}$ e vazão $\text{O}_2=258\text{ mL min}^{-1}$, 100 %UR.

5.3.2 Experimentos com MEA produzido no IPEN

Os primeiros experimentos com os MEAs produzidos no Laboratório de Célula a Combustível do IPEN foram fabricados pelo método de aspersão e eram compostos por: Nafion[®] 115; eletrocatalisador ETEK 20 % Pt em Vulcan XC 72R; camada difusora produzida pela empresa Electrochem tipo EC-CC1-060T (tecido de carbono teflonado); e carga de platina 0,4 e 0,6 mg Pt cm⁻² no anodo e catodo, respectivamente.

Na FIG. 36 são mostradas as curvas de polarização e de potência realizadas com este MEA no protótipo 1. Como se pode observar, houve uma grande diferença de desempenho entre os dois experimentos, ambos realizados nas mesmas condições de operação. No experimento I ocorreu um erro de operação no dia anterior ocasionando o encharcamento da célula, ou seja, ao final da operação do dia anterior, as mangueiras de saída dos gases da célula não foram retiradas dos frascos borbulhadores e, com o resfriamento da célula e dos umidificadores, ocorreu a diminuição da pressão no interior dos umidificadores succionando a água dos frascos borbulhadores para o interior da célula, encharcando-a e, por consequência, obteve-se um baixo desempenho da célula na operação no dia seguinte. Para o experimento II, a célula foi aberta e fez-se a secagem do MEA e da célula com papel toalha e, depois de montada,

com nitrogênio seco. A curva potencial II representa o desempenho da célula após a secagem da célula. Pode-se notar claramente o aumento de desempenho decorrente da secagem da célula. Isso mostra a importância de uma metodologia de operação para partida e parada da célula.

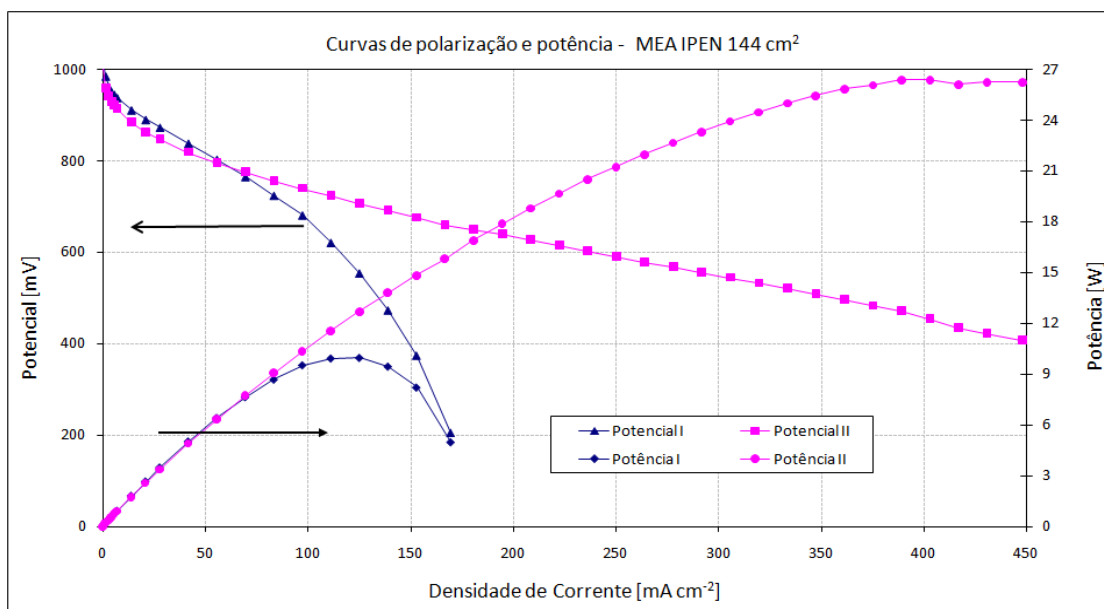


FIGURA 36: Curvas de polarização e potência MEA IPEN – protótipo 1 – procedimento partida/parada. Experimento I: célula encharcada. Experimento II: operação normal. Condições de operação.: T_{cel}: 70 °C, T_{umid}: 85 °C, pressão ambiente, 100% UR, 0,4, 0,6 mg Pt cm⁻², anodo e catodo, respectivamente.

Pela FIG. 36, no experimento I se obteve 121,4 mA cm⁻² a 600 mV e para o experimento II, realizado após secagem do MEA, obteve-se 236,1 mA cm⁻² a 603 mV, ou seja, uma melhora de quase 100 % no desempenho.

Para se verificar o efeito da pressão no desempenho da célula, foram realizados testes com pressurização da célula a 150 kPa. Na FIG. 37 é mostrada a relação entre duas curvas de polarização e as correspondentes curvas de potência; uma realizada à pressão ambiente e outra com pressurização de 150 kPa.

Conforme se pode ver na FIG. 37, com a pressurização da célula a 150 kPa houve um aumento na densidade de corrente de 225,7 mA cm⁻² para 301,4 mA cm⁻² a 600 mV, indicando um aumento acima de 30% no desempenho da célula.

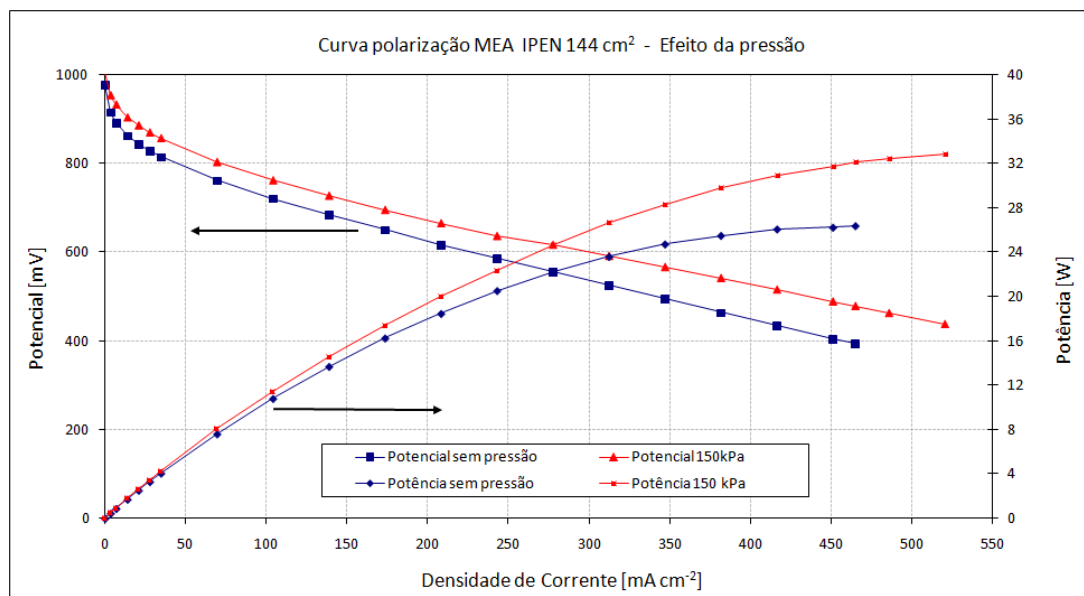


FIGURA 37: Curvas de polarização e potência do MEA IPEN – protótipo 1 – efeito da pressão de operação. Condições de operação: Fluxo de gases de acordo com a corrente de operação, $T_{cel}=65\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{umidif}=85\text{ }^{\circ}\text{C}$; $0,4, 0,6\text{ mg Pt cm}^{-2}$, anodo e catodo, respectivamente, 100 %UR.

Na FIG. 38 são mostradas duas curvas de polarização antes e depois da ativação (Item 4.8) do MEA do IPEN produzido pelo método de aspersão pelo processo semi-automático na mesa X-Y.

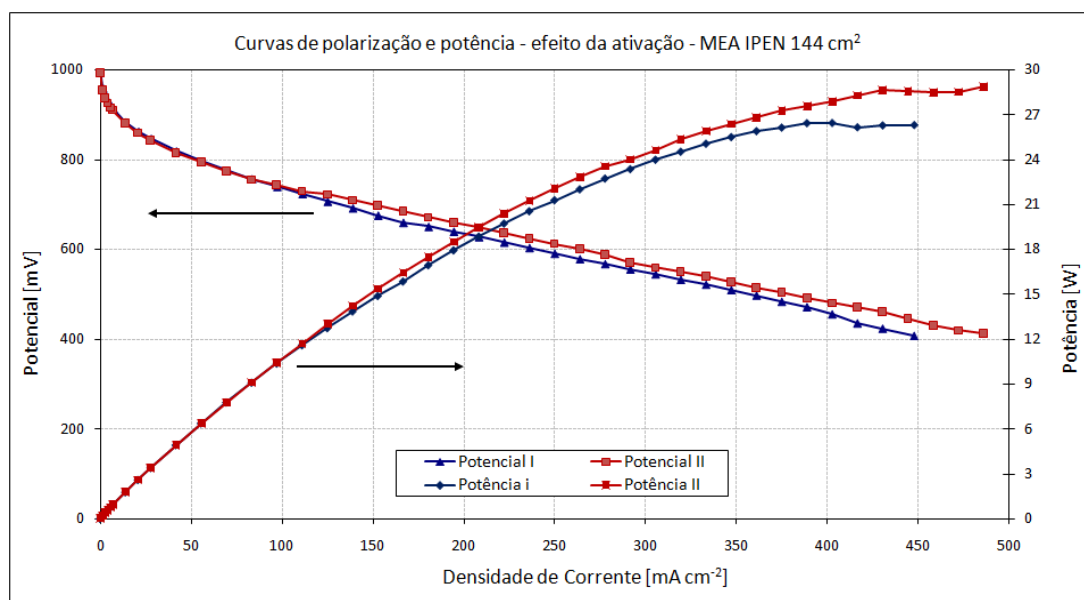


FIGURA 38: Comparação de curvas de polarização MEA IPEN – protótipo 1 – ativação do MEA. Experimento I: sem ativação; experimento II: com ativação. Condições de operação: Fluxo de gases de acordo com a corrente de operação, $T_{cel}=65\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{umidif}=85\text{ }^{\circ}\text{C}$; $0,4, 0,6\text{ mg Pt cm}^{-2}$, anodo e catodo, respectivamente, 100 %UR.

Para o experimento I, antes da ativação, obteve-se a densidade de corrente de $236,1\text{ mA cm}^{-2}$ a 603 mV e após ativação, experimento II,

263,9 mA cm⁻² a 600 mV. O processo de ativação melhorou o desempenho da célula em mais de 10%.

Apesar do MEA IPEN ter apresentado um resultado de desempenho melhor que o MEA comercial da ETEK, 263,9 mA cm⁻² (FIG. 38) versus 166,7 mA cm⁻² (FIG. 35) ambos a 600 mV, ele apresentou um resultado abaixo do esperado. Os experimentos realizados no laboratório do IPEN por FREY e LINARDI (2004), resultaram em uma densidade de corrente de 830 mA cm⁻² a 600 mV operando-se com uma célula unitária de 25 cm² com deposição de tinta catalítica por aspersão sobre tecido de carbono. Com o aumento de escala da área útil do MEA para 144 cm², esperava-se atingir, pelo menos, um desempenho de 70 % em relação ao obtido em células menores, ou seja, uma densidade de corrente de 580 mA cm⁻² no potencial de 600 mV. Devido ao fato do desempenho da célula não ter alcançado o esperado, houve dúvidas se isso se devia à célula ou ao MEA de 144 cm² de área útil. Então, para se avaliar este parâmetro, cortou-se o MEA e este foi testado em células de 25 cm², célula esta bastante estudada no laboratório de células a combustível do IPEN..

Na FIG. 39 é mostrado o resultado das curvas de polarização e potência do MEA de 144 cm² de área útil cortado e montado em células unitárias de 25 cm².

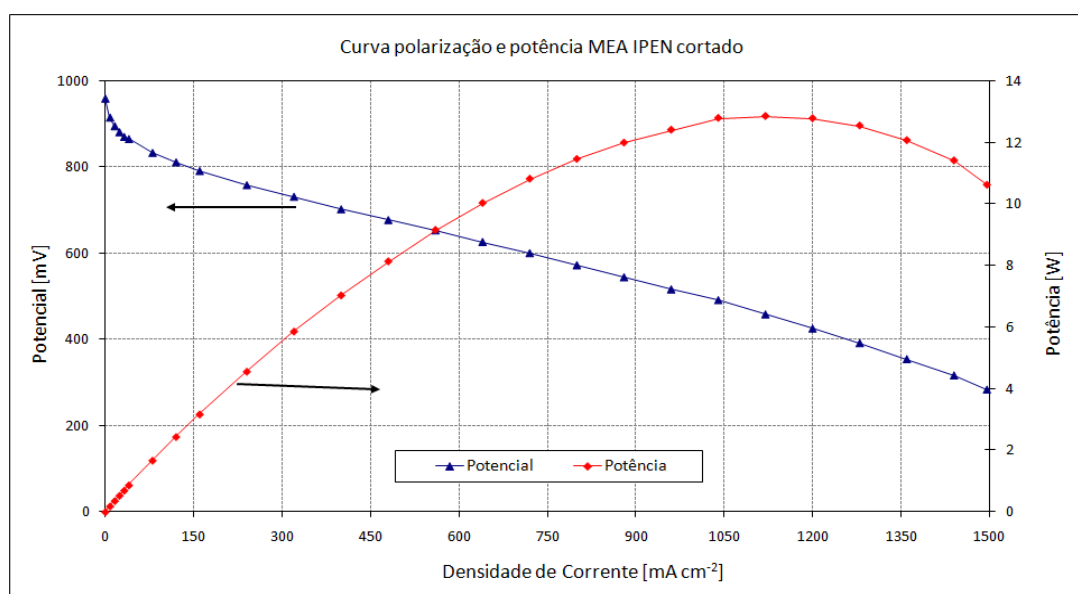


FIGURA 39: Curvas de polarização e potência do MEA IPEN – célula unitária de 25 cm² – cortado com área útil de 25 cm². Condições de operação: Fluxo de gases de acordo com a corrente de operação, T_{cel}=65 °C, T_{umidif}=85 °C, 0,4 e 0,6 mgPt cm⁻² anodo e catodo, respectivamente, pressão ambiente, 100 %UR.

Pela FIG. 39 nota-se que a célula atingiu uma densidade de corrente de 720 mA cm^{-2} a um potencial de 601 mV, e devido ao bom desempenho do MEA na célula de 25 cm^2 de área útil, se pode concluir que o fraco desempenho do protótipo 1 não foi devido ao método de fabricação do MEA no IPEN.

Na FIG. 40 é mostrado, para efeito de comparação, o resultado das curvas de polarização do MEA IPEN com 144 cm^2 e com 25 cm^2 de área útil. Conforme se observa, entre o MEA de 144 cm^2 , onde se obteve $256,9 \text{ mA cm}^{-2}$, e o de 25 cm^2 , com densidade de corrente de 720 mA cm^{-2} , ambos ao potencial de 600 mV, houve uma diferença de desempenho acima de 170 %.

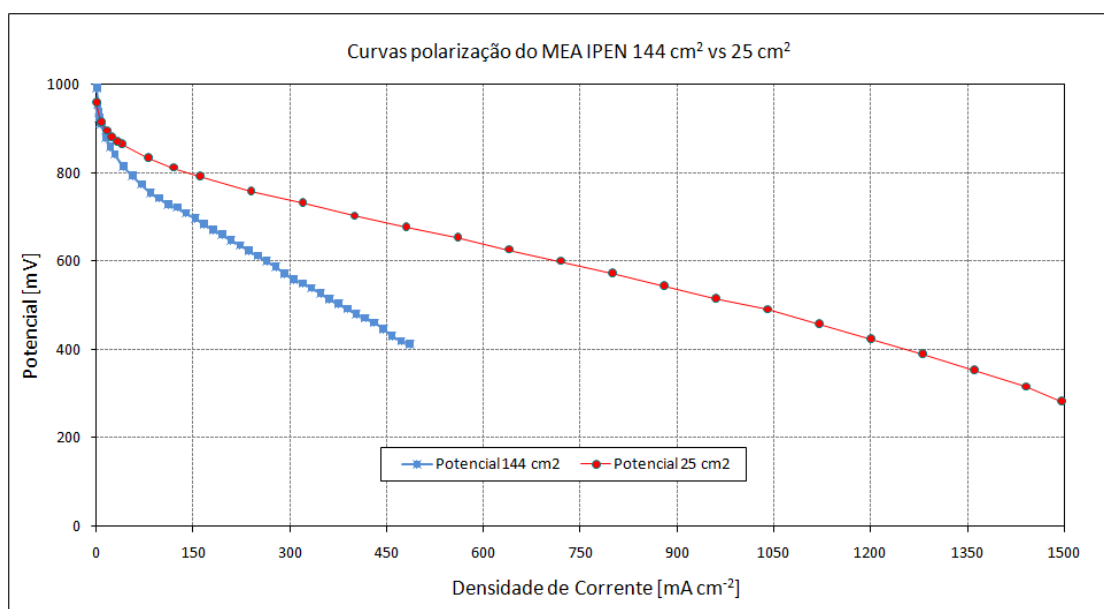


FIGURA 40: Comparação das curvas de polarização do MEA IPEN 144 cm^2 e 25 cm^2 de área útil. Condições de operação: $T_{\text{cel}}=65^\circ \text{C}$, $\text{Umidade}=85^\circ \text{C}$, 0,4 e 0,6 mgPt cm^{-2} anodo e catodo, respectivamente, pressão ambiente, 100 %UR.

Cabe ressaltar aqui que a comparação de desempenho entre as células de 144 cm^2 e 25 cm^2 não é muito aplicável, pois não é só o aumento de escala do MEA que influencia no seu desempenho, variáveis em relação à construção da célula, tais como: a distribuição de gases, canais de fluxo, entrada de gases na célula, e em relação à operação, como exemplo: vazões de gases, umidificação da membrana e gerenciamento de água no interior da célula, determinam o seu funcionamento. No caso da célula de 25 cm^2 , provavelmente a chegada dos gases aos sítios reacionais foi mais eficiente, quer fosse pela melhor distribuição

dos gases nos canais de fluxo, propiciando a chegada de gases aos sítios ativos, ou pelo gerenciamento de água, evitando zonas de acúmulo de água.

5.4 Experimentos com o Protótipo 2

Objetivando melhorar o desempenho da célula de 144 cm^2 em relação ao protótipo 1, foi proposto um novo projeto, denominado protótipo 2. Neste projeto foi utilizado um novo compósito para a placa bipolar com espessura de 3 mm, canais de gases em serpentina, entrada de gases por vários canais e refrigeração por ar externo.

Para os experimentos realizados com o protótipo 2, utilizou-se MEAs confeccionados pelo método de impressão à tela e como camada difusora, o papel de carbono da empresa Electrochem. A carga de platina permaneceu a mesma, 0,4 e 0,6 mg Pt cm^{-2} , anodo e catodo, respectivamente, e como eletrólito o Nafion[®] 115. Como explicado anteriormente, a introdução do método de deposição de eletrocatalisadores por impressão à tela possibilitou a fabricação de MEAs com maior área útil em um tempo menor e a utilização de papel de carbono como camada difusora suprimiu a etapa de prensagem da camada difusora à membrana.

Na FIG. 41 são apresentadas curvas de polarização e potência do protótipo 2.

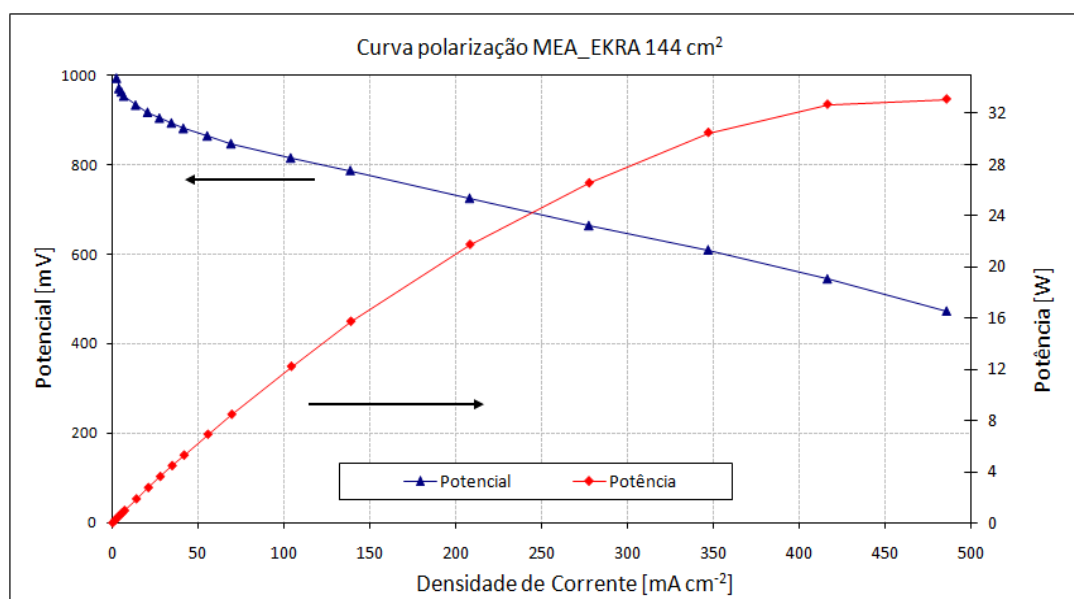


FIGURA 41: Curvas de polarização e potência do protótipo 2.
Condições de operação: T_{cel} : 65 °C, T_{umid} : 85 °C, pressão ambiente, 100% UR, 0,4 e 0,6 mgPt cm^{-2} anodo e catodo, respectivamente.

Conforme se pode observar na FIG. 41, para o protótipo 2 obteve-se uma densidade de corrente de $357,6 \text{ mA cm}^{-2}$ a 600 mV. Comparando-se com o protótipo 1, onde foi obtida uma densidade de corrente de $263,9 \text{ mA cm}^{-2}$ (FIG. 38) no mesmo potencial e nas mesmas condições de operação, pode-se concluir que as modificações implementadas no protótipo 2 melhoraram significativamente o desempenho do módulo.

Apesar deste melhor desempenho (35% maior) do protótipo 2 na densidade de corrente, não se atingiu o desempenho “teórico” de 580 mA cm^{-2} a 600 mV como esperado. Assim, na desmontagem do protótipo 2 observou-se que a camada difusora de gás estava pouco marcada pelas placas monopolares, indicando que o contato elétrico entre a camada difusora e a placa não foi satisfatório, ocasionando uma perda significativa de desempenho. Uma das causas possíveis para esta observação seria a dureza da vedação e falta de torque no fechamento da célula. Para evitar a trinca da placa monopolar com um aperto maior da célula, optou-se pela substituição da dureza da vedação de silicone de 70 Shore para 45 Shore. Os resultados desta modificação estão detalhados nos experimentos com o módulo de $500 W_e$.

5.5 Experimentos com o módulo de $500 W_e$

Os experimentos realizados com a célula unitária de 144 cm^2 são úteis para estudar o comportamento dos parâmetros de operação perante o aumento de escala da área útil do MEA antes da montagem de um módulo de potência, com vários MEAs em série. Consequentemente, a próxima etapa foi a montagem do módulo com 10 células unitárias e determinação das variáveis de operação e o desempenho geral do módulo.

Na FIG. 42 é mostrado o primeiro estudo de desempenho do módulo de $500 W_e$. Como se pode observar, existem duas regiões de trabalho, operação e previsão. Na região de operação, a curva de polarização foi feita até a corrente de 30 A, devido à limitação da temperatura de operação, isto é, o sistema de arrefecimento existente no laboratório não era suficiente para refrigerar o módulo em correntes mais altas. Sendo assim, obtiveram-se os dados para a curva de polarização até 30 A e projetou-se a região (previsão) de queda ôhmica até 100 A.

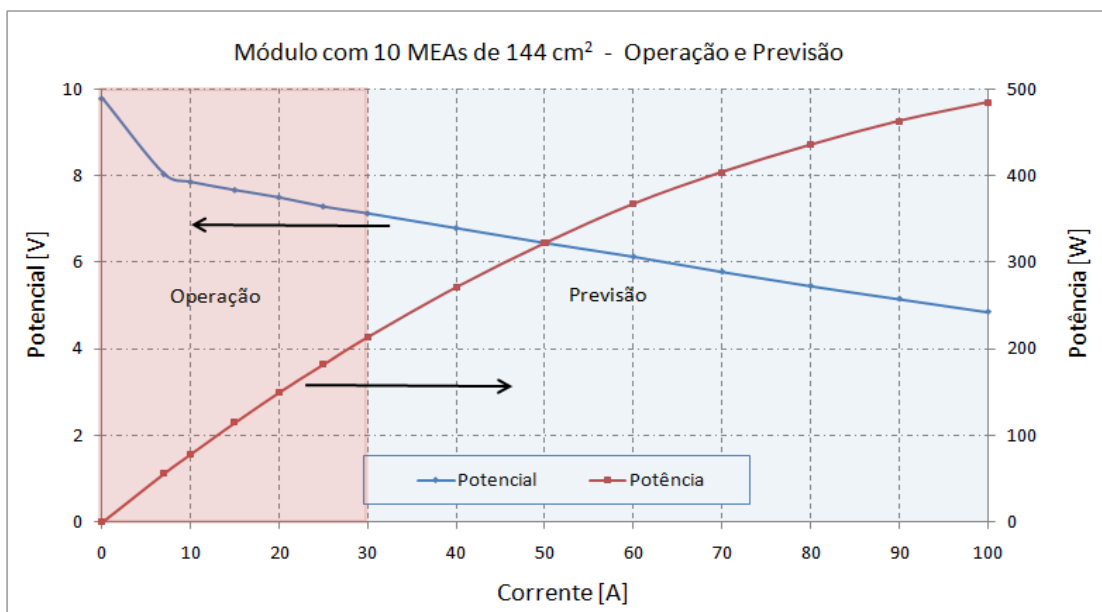


FIGURA 42: Curva “parcial” de polarização e potência do módulo de 500 W_e.

Durante a montagem de um sistema de arrefecimento, foram realizados os procedimentos para ativação dos MEAs do módulo, ou seja, alternou-se a corrente entre circuito aberto e a máxima que o módulo suportou. Nestas operações pode-se constatar o aumento de temperatura do módulo em altas correntes, por exemplo, pode-se citar que à corrente de 90 A durante 1 minuto, a temperatura das placas bipolares centrais atingia 90 °C.

Após montagem do sistema de arrefecimento foi possível realizar a completa ativação do módulo e medir o seu desempenho.

Na FIG. 43 são mostradas as curvas de potencial dos MEAs do módulo em função de diferentes correntes de operação.

Pode-se notar na FIG. 43 que no início de operação do módulo o MEA 1 apresentou-se praticamente inativo e o MEA 4 um valor de potencial abaixo dos outros. Após algumas etapas de ativação, o MEA 1 “ativou-se” e puderam ser feitas as curvas em diversas correntes de operação. Neste processo de ativação, as vazões de H₂ e O₂ são frequentemente alteradas em função da corrente exigida do módulo.

Pela FIG 43 observa-se também, que todos os MEAs apresentaram homogeneidade, pois os valores de potenciais foram praticamente constantes entre eles.

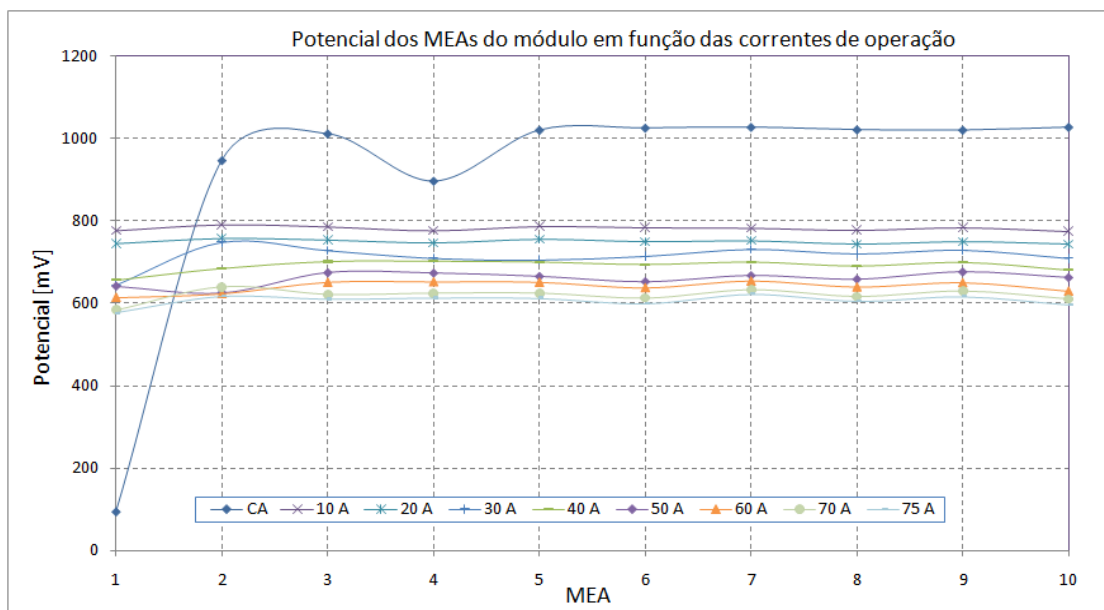


FIGURA 43: Potencial dos MEAs do módulo de 500 W_e em função de correntes de operação. Condições de operação: T_{cel}: 70 °C, T_{umid}: 85 °C, pressão ambiente, vazão de H₂: 9,0 L min⁻¹, vazão O₂: 8,0 L min⁻¹, 0,4, 0,6 mgPt cm⁻², anodo e catodo, respectivamente, 100% UR.

Na FIG. 44 são apresentadas duas curvas de polarização e potência deste módulo. A curva de potencial “parcial” foi a primeira do módulo onde se estimaram os valores de potencial a partir de 30 A. A curva de potencial experimental foi obtida após a ativação do módulo e montagem do sistema de arrefecimento.

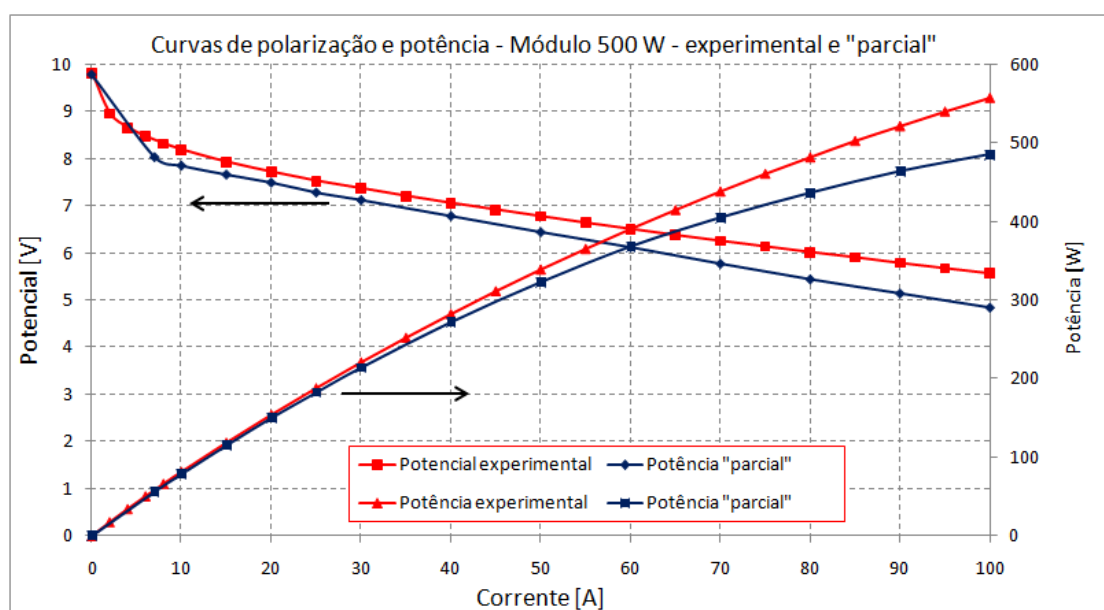


FIGURA 44: Curvas de polarização e potência “parcial” e experimental do módulo de 500 W_e. Condições de operação: T_{cel}: 70 °C, T_{umid}: 85 °C, pressão ambiente, vazão de H₂: 9,75 L min⁻¹, vazão O₂: 8,8 L min⁻¹, 0,4, 0,6 mgPt cm⁻², anodo e catodo, respectivamente, 100% UR.

Nota-se na FIG. 44 que o resultado obtido com a curva de polarização “parcial”, embora tenha sido estimada, apresentou um resultado comparável a uma curva sem ativação dos MEAs do módulo. Após a ativação dos MEAs, a curva de polarização experimental apresentou um bom desempenho e obteve-se 558 W_e de potência à densidade de corrente de 694,4 mA cm⁻² ao potencial de 5,58 V.

Na FIG. 45 são mostradas as curvas de polarização e potência do módulo.

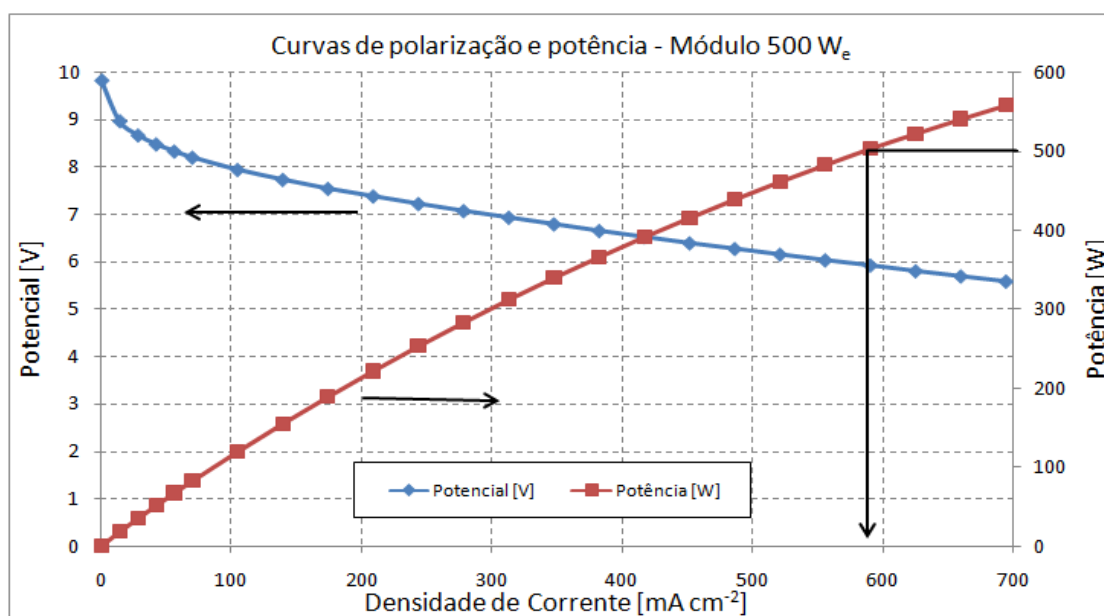


FIGURA 45 – Curvas de polarização e potência do módulo de 500 W_e.
Condições de operação: T_{mod}: 65 °C, T_{umid}: 75 °C, pressão ambiente,
vazão H₂ 9,75 L min⁻¹, vazão O₂ 8,8 L min⁻¹, 100% UR.

Como se pode observar na FIG. 45, a potência máxima atingida pelo módulo foi de 558 W_e no potencial de 5,58 V à corrente de 100 A (694,4 mA cm⁻²) e na potência de operação de 500 W_e obteve-se um potencial de 5,92 V à corrente de 85 A (590,3 mA cm⁻²). Comparando-se os resultados do módulo com os da célula unitária do protótipo 2 (FIG. 41), célula esta construída com as mesmas placas bipolares e de fechamento, o módulo apresentou a 603 mV por célula uma densidade de corrente de 555,6 mA cm⁻², indicando uma grande melhora no desempenho, pois na célula unitária a densidade de corrente obtida a 600 mV foi de 357,6 mA cm⁻². Houve uma melhora de aproximadamente 55% no desempenho do módulo, que pode ser atribuído à diminuição da dureza do

silicone na vedação do módulo que promoveu o melhor contato entre as camadas difusoras e as placas bipolares.

Cabe ressaltar que os resultados do módulo em relação à densidade de corrente obtida ao potencial de 600 mV por célula, foi muito superior ao teórico esperado de 480 mA cm^{-2} , conforme mencionado no final do item 5.3.2. A razão desta melhora se deveu, muito provavelmente, à mudança da dureza da vedação que, sendo mais macia, proporcionou um melhor contato elétrico entre as camadas difusoras de gás e as placas bipolares.

Observando-se dois módulos de $500 W_e$ produzidos comercialmente descritos no item 3.4, o da FuelCell Store e da BCS Fuel Cells, estes apresentaram características bastante diferentes do módulo projetado neste trabalho. O módulo da FuelCell Store possui 32 células e a potência de $500 W_e$ foi obtida à corrente de 27,0 A e 17,8 V, aproximadamente. Estes dados correspondem à densidade de corrente de $421,8 \text{ mA cm}^{-2}$ ao potencial de 0,55 V cada célula. O módulo da BCS possui aparentemente 32 células e na potência de $500 W_e$, obtém-se, aproximadamente, 23,5 A de corrente de operação ao potencial de 21,5 V.

Apesar das diferenças de projeto do módulo do IPEN em relação aos comerciais, a potência de operação de $500 W_e$ foi alcançada ao potencial de 5,92 V à corrente de 85 A (590 mA cm^{-2} de densidade de corrente), indicando, quanto à potência, a viabilidade das tecnologias aqui desenvolvidas para possível comercialização de um módulo de $500 W_e$.

Na FIG. 46 é mostrado o módulo de $500 W_e$ em operação. Pode-se ver o umidificador, as placas bipolares e os conectores. Um sistema de monitoramento dos potenciais em tempo real - “*on line*” - de cada célula do módulo foi testado com sucesso. Cada placa bipolar foi conectada a um sensor para medição do potencial tornando possível o seu monitoramento e detectar o mau funcionamento do módulo.

Utilizando-se a Eq. 9 para determinar a eficiência do módulo com a potência de $500 W_e$, obteve-se uma eficiência real do módulo de aproximadamente 40 %.

$$\eta_{cc} = \frac{0,592}{1,482} 100$$

$$\eta_{cc} = 39,9 \%$$

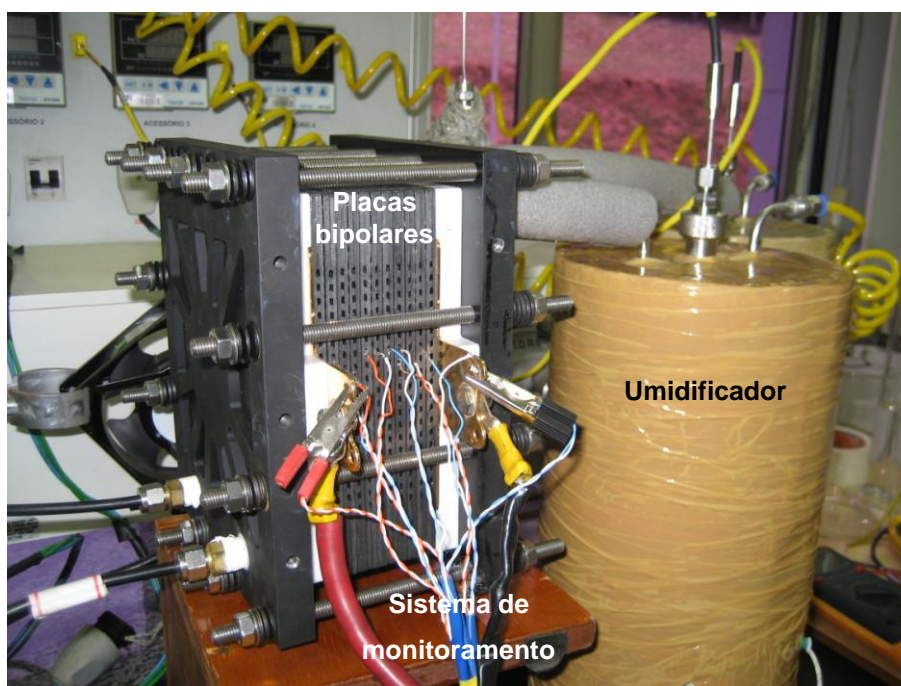


FIGURA 46: Módulo 500 W_e em operação.

Os cálculos do consumo de hidrogênio e oxigênio são baseados na corrente de operação do módulo. Com as Eqs. 33 e 34, descritas anteriormente, são calculadas as vazões dos gases que estão apresentadas na TAB. 7. Como base de cálculo, utilizou-se os dados da curva de polarização da FIG. 45 na qual se obteve uma potência de 503 W_e, potencial de 0,59 V à corrente de 85 A em operação.

$$\dot{n}_{H2en} = \frac{I}{nF} 60 \quad (33)$$

$$V_{H2cons} = \dot{n}_{H2en} \dot{V}_{H2} n_{cel} \quad (34)$$

TABELA 7: Vazões de consumo de hidrogênio e oxigênio para corrente de operação de 85 A.

Gás	Vazão [mL min ⁻¹]	Vazão com 30 % de excesso [mL min ⁻¹]
Hidrogênio	7,33	9,53
Oxigênio	3,67	4,77

Para o balanço de energia, adotou-se que a energia do combustível que reagiu foi transformada em eletricidade e calor.

Energia do combustível reagido = Calor gerado + Eletricidade gerada

$$\frac{I}{2F} H_{HHV} n_{cel} = Q_{ger} + I V_{cel} n_{cel}, \text{ onde:} \quad (38)$$

I = corrente de operação;

F = nº de Faraday;

H_{HHV} = poder calorífico superior do hidrogênio;

n_{cel} = nº de células do módulo;

Q_{ger} = calor gerado; e

V_{cel} = potencial da célula.

No balanço de energia, para o cálculo do calor gerado devem-se fazer duas considerações, a água que sai do módulo se encontra no estado líquido ou no estado vapor. Nos cálculos da Eq. 38, se a água sair do módulo no estado líquido, utiliza-se o poder calorífico superior do hidrogênio (286 kJ mol^{-1}), e para a água deixando o módulo no estado gasoso, utiliza-se o poder calorífico inferior (241 kJ mol^{-1}).

Portanto o calor gerado para as duas considerações é:

$$Q_{gerH_2O(l)} = 758,3 W_t$$

$$Q_{gerH_2O(v)} = 560,1 W_t$$

Conforme descrito por BARBIR (2005), esta é uma forma simples de calcular o calor envolvido no módulo. Não se está levando em consideração o calor com que os gases reagentes entram, bem como o calor retirado pelos gases que não reagem na operação.

5.5.1 Estimativa aproximada do custo dos materiais do módulo obtido

Na TAB. 8 são descritos os preços de mercado de alguns componentes básicos do módulo. Para os cálculos foram adotados: dez MEAs com área útil de 144 cm^2 ; carga de platina de 0,4 e 0,6 mg Pt cm^{-2} no anodo e catodo, respectivamente, e perda de 50% de pasta catalítica na pintura do MEA pelo método de impressão á tela.

TABELA 8: Preço de componentes básicos do módulo.

Componente	Qtdade	Unid.	Preço [R\$]
Eletrocatalisador comercial ETEK 20% Pt/C	11	g	556,00
GDL – papel Toray	20	pç	1487,50
Membrana Nafion [®] 115	0,25	m ²	854,00
Solução de Nafion [®] 5% em álcool	130	mL	410,00
2 EtilEtoxi	8	mL	11,00

Observações: Itens como mão de obra, eletricidade, telas de impressão e solventes para impressão e limpeza não foram incluídos, pois dependeram de fatores como: número e qualificação dos operadores, tempo de preparação e pintura dos MEAs e utilização de telas importadas e nacionais.

Fonte: 1 e 2 Site ETEK – www.etek-inc.com

3 e 4 Site Ion Power – www.ion-power.com

Foi feita uma pesquisa para obter o preço de placas bipolares de compósito na internet e foi escolhida a placa da EcoComposite (<http://www.ecocomposite.net/files/LargeBipolarPlate4.pdf>) pelas suas dimensões e características. Ele possui área útil de 12,5 x 12,5 cm, espessura de 6 mm, resistência a flexão de 10,8 MPa e resistividade elétrica no plano de 12 mΩcm. O preço desta placa para compras entre 11 e 25 unidades é de US\$ 24,95 por placa (US\$ = 2,50 R\$ - R\$ 62,40 por placa).

Para finalizar a estimativa do custo dos materiais do módulo, são necessárias as placas condutoras de corrente, que normalmente é uma placa de cobre banhada a ouro, e as placas de fechamento em alumínio. No trabalho de ANDRADE (2008) o custo desses itens foi de R\$ 576,00. Portanto, o custo aproximado dos materiais deste módulo seria em torno de R\$ 4.500,00.

5.6 Experimento da célula unitária 144 cm² com nova vedação

Devido ao bom resultado de densidade de corrente alcançado pelo módulo de 590,3 mA cm⁻², se questionou se o fraco desempenho da célula unitária foi realmente devido à dureza da vedação. Para dirimir esta dúvida. Montou-se uma célula unitária com a nova vedação e fizeram-se novas curvas de polarização.

Na FIG. 47 são mostradas duas curvas de polarização e potência para experimentos feitos com a vedação com dureza menor de 45 Shore e com a dureza maior de 70 Shore.

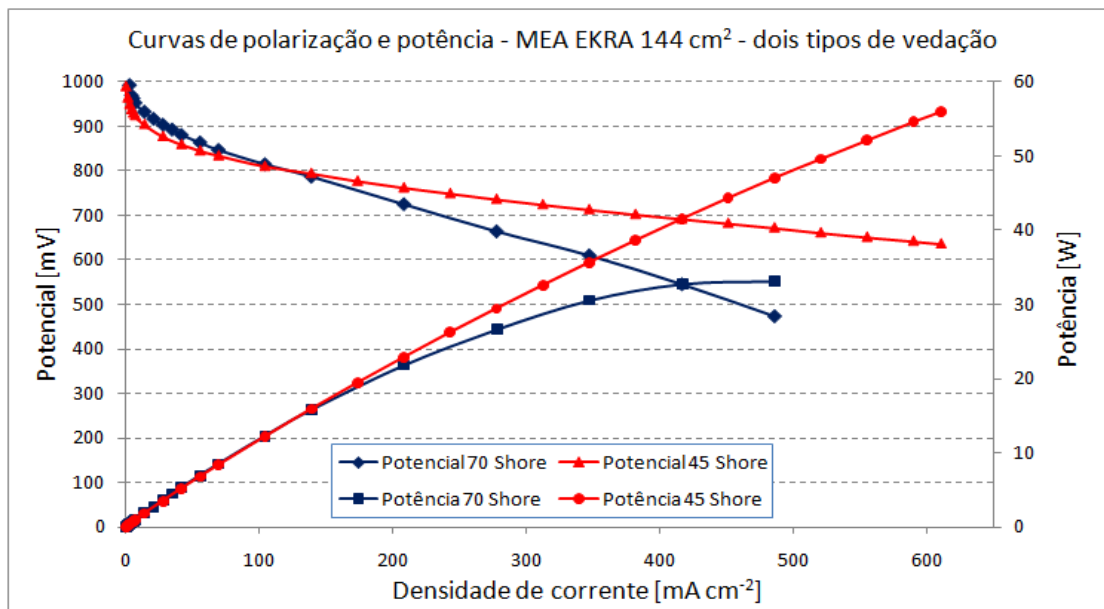


FIGURA 47: Curvas de polarização e potência da célula unitária 144 cm² com diferentes vedações. Vedação com dureza 70 Shore e vedação com dureza 45 Shore.

Na FIG. 47, a célula com vedação de maior dureza obteve uma potência máxima de 33,1 W_e à corrente de 70 A (486,1 mA cm⁻²). Para a mesma corrente, a célula com vedação de dureza menor atingiu a potencia de 47 W_e. Este fato representa um desempenho 42% melhor e a potência máxima atingida pela célula foi de 56 W_e à corrente de 88 A (611,1 mA cm⁻²), comprovando se a importância da especificação de materiais para montagem da célula.

5.7 Experimento prolongado com célula unitária

Com objetivo de testar o MEA produzido pelas metodologias desenvolvidas no IPEN, fez-se um teste prolongado de 100 horas na célula unitária de 144 cm² para se avaliar o desempenho em função do tempo de operação. Os parâmetros de operação foram: 70 A de corrente, temperatura dos umidificadores de hidrogênio e oxigênio em 75 °C e vazão de hidrogênio em 0,75 L min⁻¹ e de oxigênio em 0,5 L min⁻¹ e pressão ambiente. A escolha de se operar a 70 A baseou-se na facilidade de se manter a temperatura da célula estável, não necessitando de um dispositivo especial para controlar a temperatura, apenas ventilação forçada constante.

Na FIG. 48 são mostradas as curvas de potencial e temperatura durante o experimento de 100 horas.

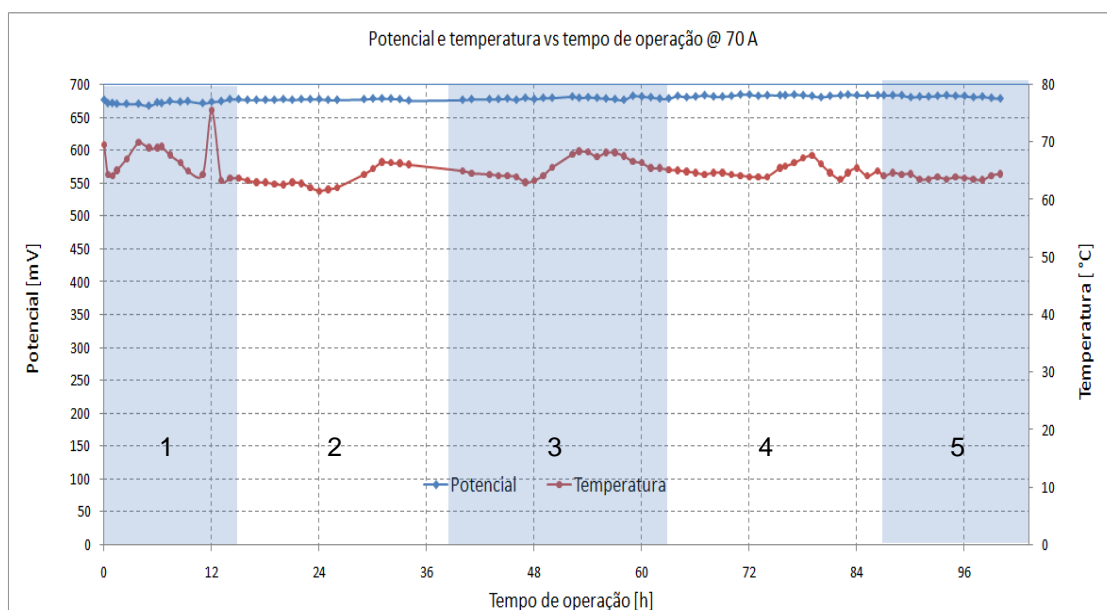


FIGURA 48: Curvas de potencial e temperatura do teste de 100 h com a célula unitária 144 cm^2 . Cond. operação: corrente 70 A, pressão ambiente, Umid O_2 e H_2 : 75°C , vazão de H_2 : $0,75 \text{ L min}^{-1}$, vazão O_2 : $0,50 \text{ L min}^{-1}$,

Como se pode notar na FIG. 48, o potencial da célula apresentou-se bastante estável durante todo o período de operação e o potencial médio obtido no experimento foi de $679,4 \text{ mV}$ com um desvio padrão de $3,9 \text{ mV}$. A potência média foi de $47,6 \text{ W}_e$ com desvio de $0,3 \text{ W}_e$ e para a densidade de potência obteve-se a média de $0,33 \text{ W}_e \text{ cm}^{-2}$. A temperatura se manteve bastante estável e com média de $65,1^\circ\text{C}$ com desvio de $2,1^\circ\text{C}$. Os retângulos de 1 a 5 no interior do gráfico representam os períodos diários de 24 horas e como se pode notar, normalmente a célula aquecia no período da tarde e resfriava durante a noite e manhã seguinte. Isto foi um reflexo da oscilação da temperatura do laboratório, já que não havia controle de temperatura no módulo.

A curva de temperatura da FIG. 48 apresenta um valor discrepante em 12 horas de operação. Esta observação se deveu a um erro de operação com o intuito de aumentar a temperatura da célula, ou seja, desligou-se o sistema de resfriamento com 11 horas de operação e demorou-se a religar este sistema e na leitura de 12 horas a temperatura se encontrava acima de 75°C . Após isso, optou-se para deixar o sistema de resfriamento sempre ligado, e atuar apenas em

caso extremo de queda ou aumento da temperatura, ou seja, uma variação maior que 15 °C entre a célula e os umidificadores.

Também, pode-se observar na FIG. 48, uma pequena tendência de melhora no desempenho da célula, pois a curva de potencial apresenta uma leve inclinação ascendente com o passar do tempo, significando uma ativação lenta e progressiva ainda no período de 100 horas estudado.

5.8 Experimentos com o eletrocatalisador produzido no IPEN

Todos os experimentos de aumento de escala, desde a preparação da tinta e pasta catalítica até a operação de células unitárias, passando pelo estudo das variáveis de operação e escolha dos materiais de construção do módulo, foram feitos com eletrocatalisador comercial importado da empresa ETEK (C2-20 20% Pt em Vulcan XC-72R). Na busca da nacionalização do módulo, foi produzido um eletrocatalisador para testes em célula unitária e no módulo baseado no método de redução por álcool desenvolvido nos laboratórios de IPEN (Patente INPI n. 0304121-2, 2003).

O eletrocatalisador Pt/C - 20% Pt desenvolvido no IPEN foi caracterizado por DRX e comparado ao comercial da empresa ETEK. Na FIG. 49 são mostrados os difratogramas dos eletrocatalisadores comercial e do IPEN.

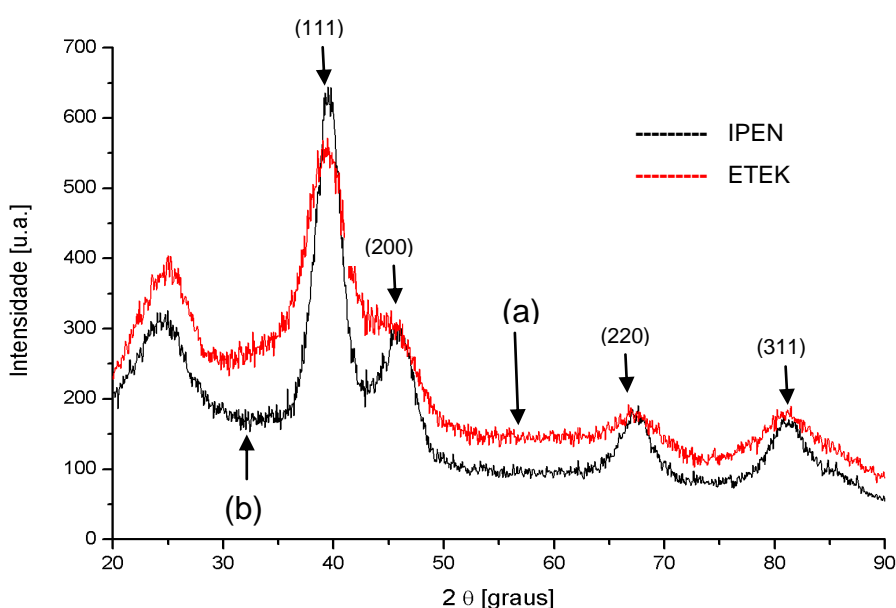


FIGURA 49: Difratogramas dos eletrocatalisadores Pt/C – 20% Pt (a) comercial ETEK e (b) produzido no IPEN.

Como se observa na FIG. 49, o difratograma do eletrocatalisador do IPEN apresenta os picos 2θ em aproximadamente 40, 46, 67 e 82 correspondentes aos planos (111), (200), (220) e (311), respectivamente, característicos da platina com arranjo cristalino cúbico de face centrada.

Para se determinar o tamanho médio de cristalito das partículas de platina suportadas em carbono, utilizou-se a Equação de Scherrer (Eq. 39) no pico referente ao plano (220) e assumiu-se que as partículas têm formato esférico.

$$d = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta}, \text{ onde:} \quad (39)$$

k = cte de proporcionalidade que depende da forma das partículas, assumidas como sendo esféricas (0,9);
 λ = comprimento de onda de radiação do Cu (1,5406 Å); e
 β = largura a meia altura do pico (rad) e θ ângulo de reflexão.

Utilizando a Equação de Scherrer, obteve-se para o tamanho de cristalito do eletrocatalisador comercial 2,15 nm e para eletrocatalisador do IPEN 2,83 nm. Segundo STARZ et al. (1999) o diâmetro característico da partícula para um eletrocatalisador 20 % Pt/C é de $2,5 \pm 0,5$ nm e, tanto o comercial da ETEK, como o desenvolvido no IPEN pelo método de redução por álcool, estão nesta faixa.

Para a verificação do desempenho do eletrocatalisador nacional produzido no IPEN em um MEA de grande área útil, foi produzido um MEA pelo método de aspersão com área útil de 144 cm² e testado nas mesmas condições de operação do eletrocatalisador comercial importado da empresa ETEK.

O primeiro teste com o eletrocatalisador produzido no IPEN foi realizado em célula unitária de 144 cm² e as curvas de polarização e potência antes e depois da ativação são mostradas na FIG. 50. As condições de operação foram: pressão ambiente, temperatura dos umidificadores: 75 °C, vazão de H₂ 0,75 L min⁻¹ e de O₂ 0,5 L min⁻¹, temperatura média da célula: 64 °C, 100 % UR.

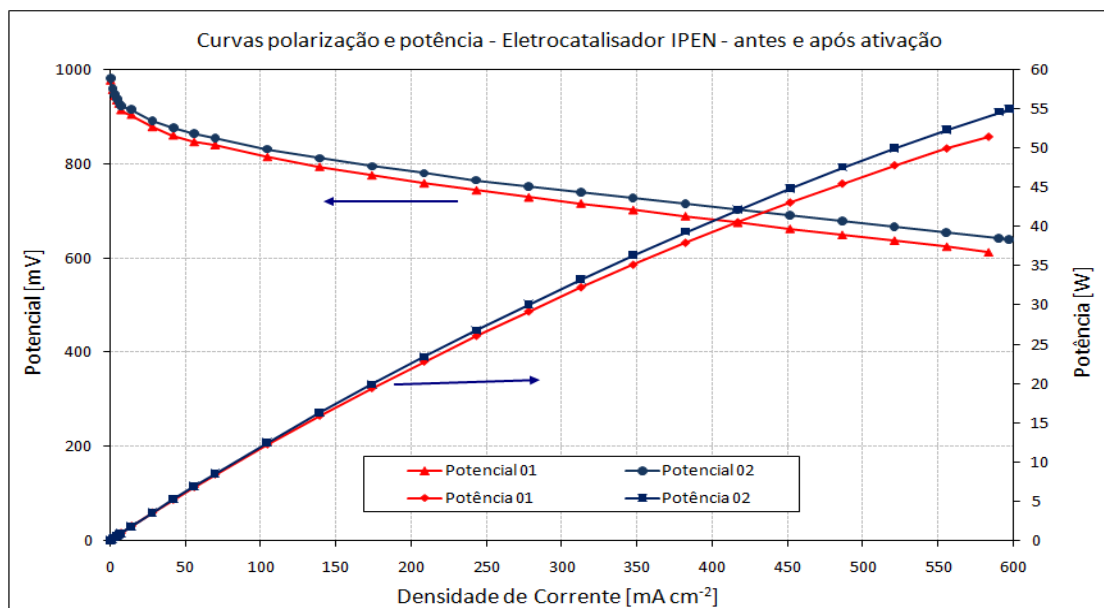


FIGURA 50: Curvas de polarização e potência para o eletrocatalisador produzido no IPEN com metodologia nacional antes (01) e após ativação (02). Cond. operação: pressão ambiente, temperatura dos umidificadores: 75 °C, vazão de H₂: 0,75 L min⁻¹, vazão de O₂: 0,5 L min⁻¹, temperatura média da célula: 64 °C, 100 % UR.

Na FIG. 50, as curvas de potencial 01 e de potência 01 foram obtidas no experimento antes da ativação do MEA e as curvas de potencial 02 e de potência 02 após ativação. Como se pode observar, para 70 A (486,1 mA cm⁻²) obteve-se potenciais de 649 mV e 680 mV para antes e depois da ativação, respectivamente, indicando uma melhora de quase 5%.

Comparando o resultado do eletrocatalisador comercial no experimento de 100 horas (FIG. 48), quando se obteve a 70 A um potencial médio de 679,4 mV, o eletrocatalisador nacional, que alcançou 680 mV (FIG. 50), é uma alternativa bastante viável para fabricação no Brasil e com desempenho muito semelhante ao comercial importado.

Este desempenho se reflete na potência alcançada, ou seja, a 50 W_e obteve-se uma densidade de corrente de 520,8 mA cm⁻², densidade esta considerada boa para operações por longos períodos, pois não ocorre os riscos de sobreaquecer a célula e danificar o eletrocatalisador.

Em termos gráficos, os desempenhos do eletrocatalisador fabricado no IPEN e o comercial da empresa ETEK são mostrados na FIG. 51, por meio das curvas de polarização e potência.

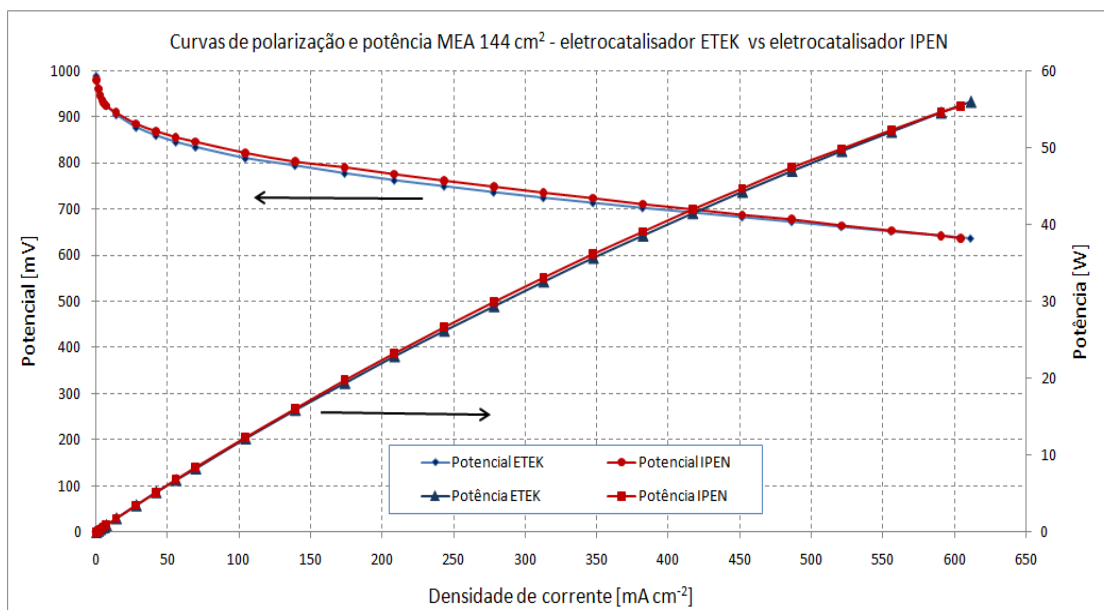


FIGURA 51: Curvas de polarização e potência para o eletrocatalisador nacional produzido no (IPEN) e o comercial (ETEK). Cond. operação: pressão ambiente, temperatura dos umidificadores: 75 °C, vazão de H₂: 0,75 L min⁻¹, vazão de O₂: 0,5 L min⁻¹, temperatura média da célula: 64 °C 100 % UR.

Pelas curvas da FIG. 51 o desempenho do eletrocatalisador do IPEN se comparou ao da ETEK em toda a faixa de densidade de corrente de operação, comprovando que o método de redução por álcool desenvolvido no IPEN produz um eletrocatalisador com desempenho equivalente ao da empresa ETEK, mesmo para eletrodos de grande área útil, com aplicações em módulos de potência.

Importante salientar que, não apenas o eletrocatalisador nacional apresentou um desempenho semelhante ao importado, como também o método de fabricação do MEA mostrou-se bastante reprodutível.

Após os experimentos em célula unitária do eletrocatalisador produzido no IPEN, este foi colocado no módulo para observar o seu desempenho em relação aos outros MEAs com eletrocatalisador comercial da empresa ETEK, mas por questões de escala de produção, não foi possível, neste momento, a substituição de todos os MEAs do módulo. Para se evitar problemas de deslocamento de vedações e desalinhamento de placas bipolares, o MEA com eletrocatalisador nacional foi colocado na posição 1 do módulo.

Na FIG. 52 é mostrado o resultado dos os potenciais de cada MEAs do módulo em diferentes condições de corrente de operação.

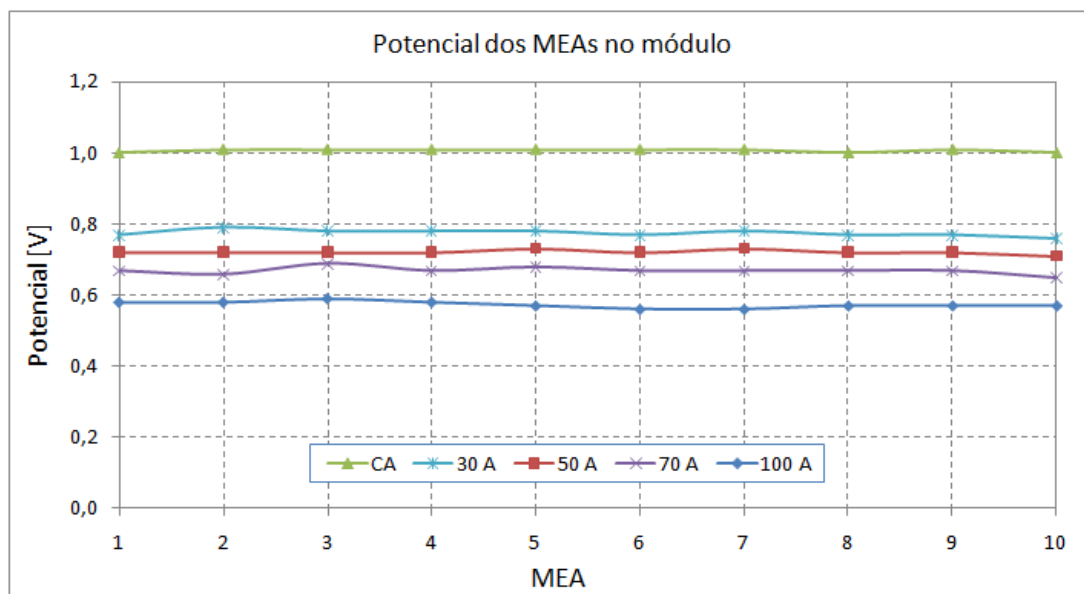


FIGURA 52: Curvas dos potenciais dos MEAs do módulo sob diferentes correntes de operação. Cond. operação: Temperatura média do módulo: 65 °C; pressão ambiente; vazão de H₂ 10 L min⁻¹; vazão de O₂ 8 L min⁻¹; 100 % UR.

Como se pode observar na FIG. 52, o potencial do MEA 1 (eletrocatalisador nacional) obteve um desempenho equivalente aos MEAs com eletrocatalisador comercial importado para todas as cinco correntes de operação. Este experimento comprovou novamente o desempenho semelhante entre os eletrocatalisadores do IPEN e da ETEK para MEAs de grande área útil.

Na FIG. 53 são mostradas as curvas de polarização e potência do módulo de 500 W_e com o eletrocatalisador nacional na posição 1 do módulo.

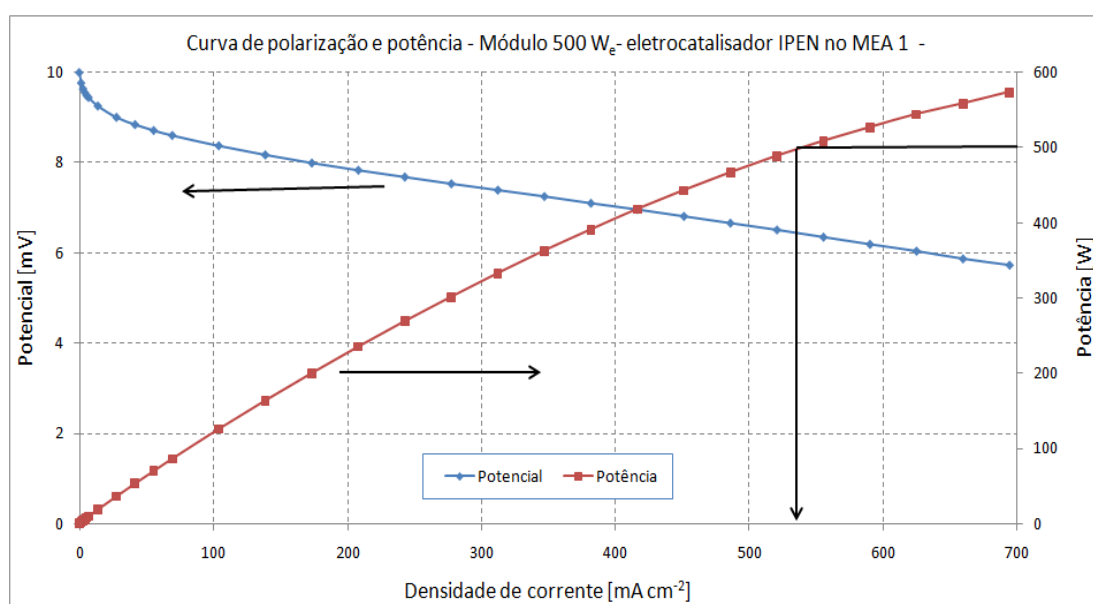


FIGURA 53: Curvas de polarização e potência do módulo de 500 W_e com o eletrocatalisador nacional (MEA1) produzido no IPEN. Cond. operação: Temperatura média do módulo: 65 °C; pressão ambiente; vazão de H₂ 10 L min⁻¹; vazão de O₂ 8 L min⁻¹; 100 % UR

Pela FIG. 53, a potência máxima obtida pelo módulo foi de 574 W_e à corrente de 100 A (694,4 mA cm⁻² de densidade de corrente) ao potencial de 5,74 V. Na potência de operação do módulo de 500 W_e, a densidade de corrente foi de 540,1 mA cm⁻² ao potencial de 6,43 V.

Apesar das diferenças apresentadas pelo módulo do IPEN em relação aos comerciais, os resultados alcançados de potencial e de densidade de corrente, 6,43 V a 540,1 mA cm⁻², respectivamente, indicam a viabilidade das tecnologias aqui desenvolvidas para possível comercialização de um módulo de 500 W_e.

Para a determinação da eficiência do módulo, utilizou-se a Eq. 9:

$$\eta_{cc} = \frac{0,643}{1,482} 100$$

$$\eta_{cc} = 43,4 \%$$

Obteve-se uma eficiência maior do módulo em relação ao anteriormente relatado no item 5.5, provavelmente devido à ativação do MEA em consequência dos diversos experimentos realizados.

Utilizou-se a Eq. 38 do item 5.5 para cálculo do calor gerado pelo módulo, admitindo-se que a água que sai do módulo se encontra no estado líquido, e que foi obtida a potência de 500 W_e à corrente de 77,7 A e no potencial de 6,43 V, tem-se que:

$$\frac{I}{2F} H_{HHV} n_{cel} = Q_{ger} + I V_{cel} n_{cel} \quad (38)$$

$$Q_{gerH2O(l)} = \frac{I}{2F} H_{HHV} n_{cel} - I V_{cel} n_{cel}$$

$$Q_{gerH2O(l)} = 652 \text{ W}_t$$

Analogamente, se a água deixa o módulo no estado vapor, utilizando-se o poder calorífico inferior do hidrogênio que é de 241 kJ mol⁻¹, tem-se que o calor gerado é:

$$Q_{gerH2O(v)} = 470,8 W_t$$

Em termos de cogeração, o calor gerado ou potência térmica de 652 W_t poderia ser utilizado no aquecimento dos umidificadores, por exemplo.

Comparando-se os cálculos de eficiência e do calor gerado neste experimento com os do item 5.5, que foram: $\eta_{cc} = 39,9 \%$, $Q_{gerH2O(l)} = 758,3 W_t$ e $Q_{gerH2O(v)} = 560,1 W_t$, percebe-se que, devido se obter uma maior eficiência ($\eta_{lfc} = 43,4 \%$), provavelmente pela melhor ativação dos MEAs, obteve-se menores valores de calor gerado.

5.9 Simulação 2D por fluidodinâmica computacional

Neste trabalho foram incluídos alguns estudos preliminares de fluidodinâmica computacional (CFD – Computational Fluid Dynamic) para se estudar os perfis de canais de fluxo dos gases nos protótipos 1 e 2, otimizando-os. Para este fim, foi utilizado o programa COMSOL versão 3.3 de fluidodinâmica computacional.

As equações que regem o estudo de fluxo de gases nos canais são a de Navier-Stokes (Eq. 40), para escoamento de fluidos, e da continuidade (Eq. 41), para conservação de massa.

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} - \nabla \cdot \eta \left(\nabla u + (\nabla u)^T \right) + \rho (u \cdot \nabla) u + \nabla p = 0 \quad (40)$$

$$\nabla \cdot u = 0, \text{ onde:} \quad (41)$$

ρ = densidade;
 t = tempo
 u = vetor velocidade;
 η = viscosidade; e
 p = pressão.

Para todas as simulações que foram realizadas, as condições de contorno foram as mesmas: gás hidrogênio, temperatura da célula de 353 K, a vazão de gás foi de 1 L min⁻¹, e pressão zero na saída dos canais de fluxo (pressão absoluta).

5.9.1 Simulação dos canais de fluxo de gás do protótipo 1

Iniciou-se a simulação dos canais de fluxo de gases do protótipo 1 pela determinação do tamanho de grade que atuará na geometria dos canais. A geometria é dividida em pequenos elementos (grade ou malha) para aplicação das equações e simulação do fenômeno. Quanto menor a grade, melhor o resultado se aproxima do fenômeno real.

Dois pontos importantes que determinam os parâmetros da grade são o tamanho e complexidade da geometria estudada. Dependendo do caso, a escolha de uma grade muito pequena, gerando muitos elementos, pode ocasionar a não convergência da simulação, devido à limitação computacional.

Para o primeiro estudo de grade do protótipo 1, o programa COMSOL habilita diversos modos para geração da grade. Neste estudo escolheu-se o modo “*extra fine*” e foi gerada uma grade com 5662 elementos, ou seja, a geometria foi dividida em 5662 elementos triangulares. Na TAB. 9 estão descritos os parâmetros de grade para o modo normal.

TABELA 9: Parâmetros da grade para simulação dos canais de fluxo de gás do protótipo 1 para 5662 elementos.

Grade	
Número de pontos na grade	4289
Número de elementos triangulares	5662
Número de graus de liberdade	32972
Número de elementos de fronteira	3024

Na FIG. 54 é mostrada a grade gerada pelo COMSOL no modo “*extra fine*” para a entrada de gás pelo canal principal (“*manifold*”) e o início dos seis canais de distribuição de gás do protótipo 1.

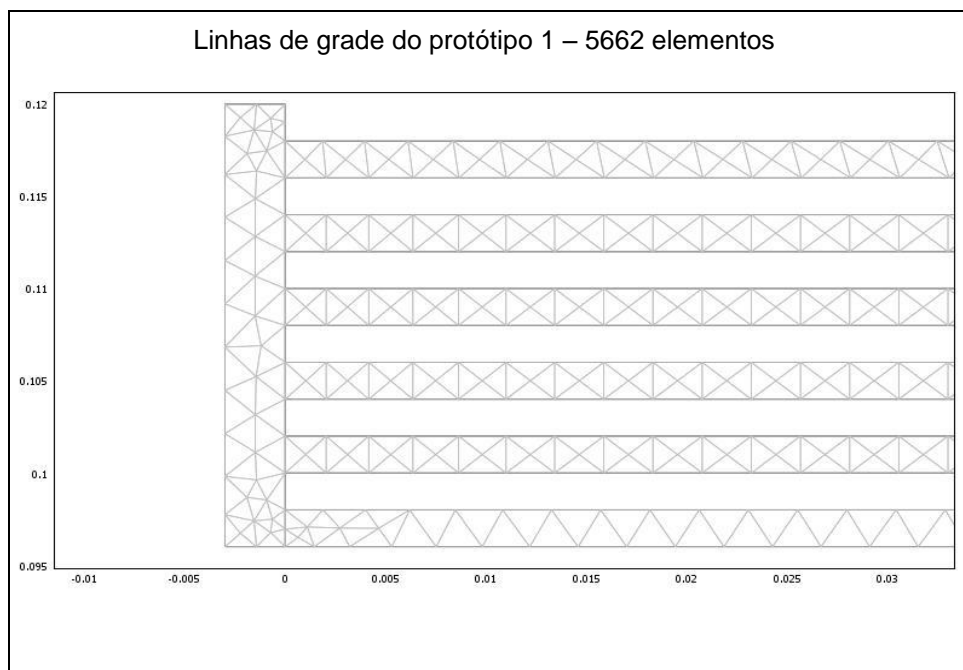


FIGURA 54: Linhas de grade do canal principal e do início dos seis canais de distribuição de gás do protótipo 1. Número de elementos: 5662.

O resultado da simulação do campo velocidade para o protótipo 1 com uma grade composta por 5662 elementos é apresentado na FIG. 55.

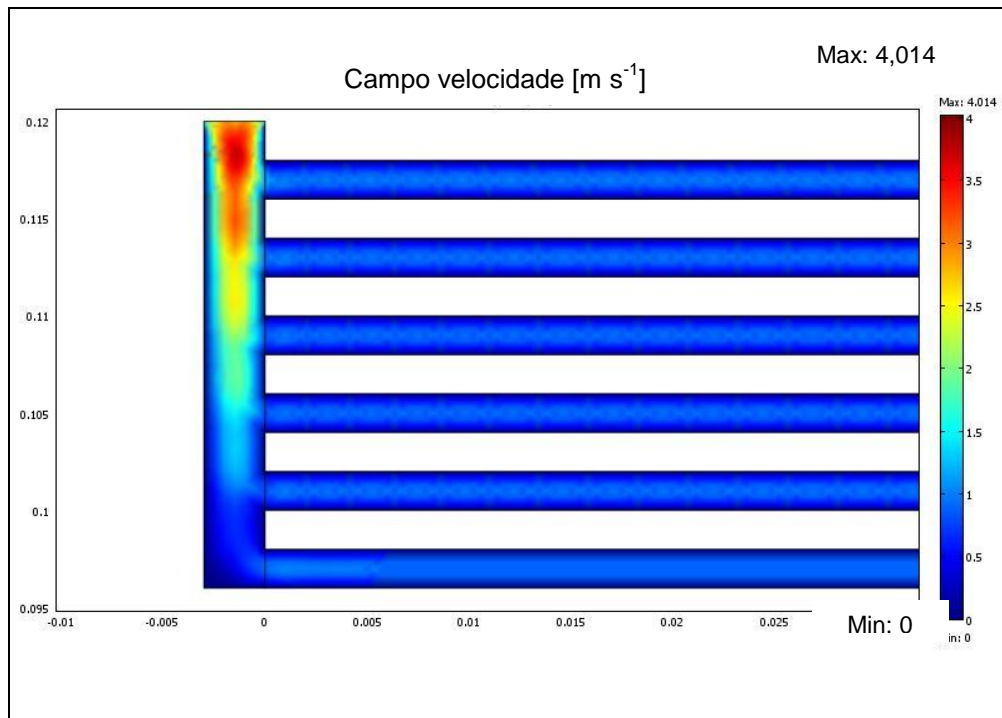


FIGURA 55: Campo velocidade nos canais de gás do protótipo 1 para a simulação com 5662 elementos.

Na FIG. 55 podem-se observar os perfis de velocidade do canal principal e a distribuição do gás pelos seis canais. A velocidade máxima na alimentação do gás foi de $4,014 \text{ m s}^{-1}$ localizou-se próxima à entrada do canal principal.

O COMSOL dispõe de um recurso que pode refinar a grade, ou seja, permite diminuir o tamanho da grade em um determinado local da geometria ou na peça inteira. Este refinamento permite a obtenção de respostas mais aproximadas do fenômeno que está ocorrendo na célula.

Continuando o estudo de grade, foram feitos três refinamentos na geometria inteira e obteve-se 362368 elementos. Os dados do novo parâmetro de grade são apresentados na TAB. 10.

TABELA 10: Parâmetros da grade para simulação dos canais de fluxo de gás do protótipo 1 para 362368 elementos.

Grade	
Número de pontos na grade	192976
Número de elementos triangulares	362368
Número de graus de liberdade	1689664
Número de elementos de fronteira	24192

Nas FIG. 56 e FIG. 57 são apresentadas as linhas de grade e os perfis de velocidade, respectivamente, para a grade com 362368 elementos.

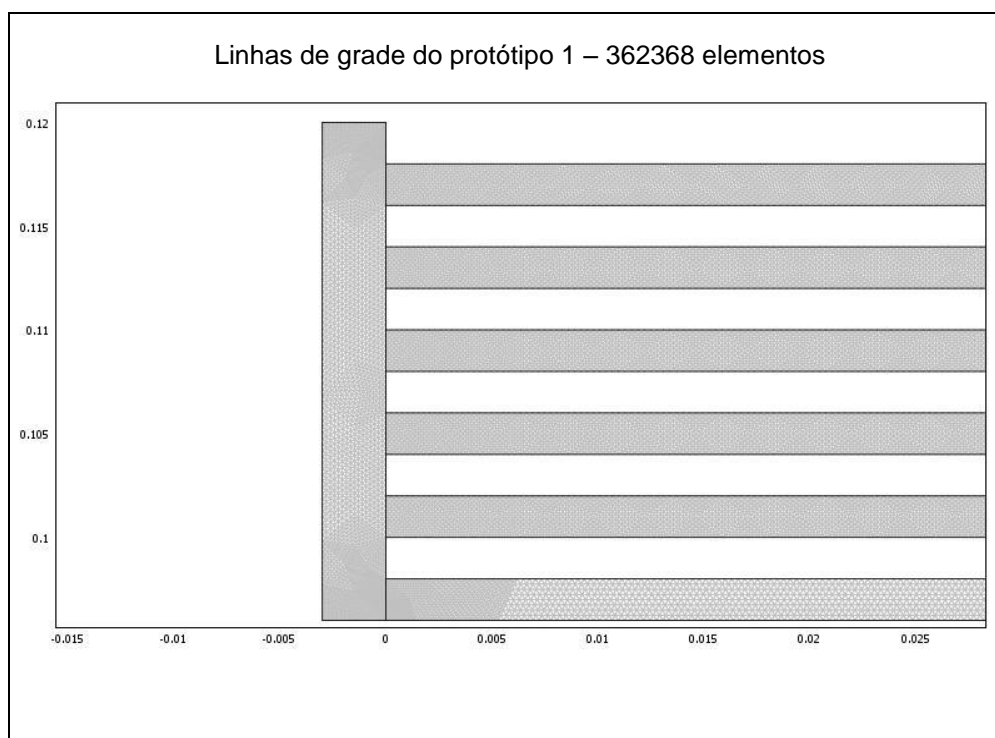


FIGURA 56: Linhas de grade do canal principal e do início dos seis canais de distribuição de gás do protótipo 1. Número de elementos: 362368.

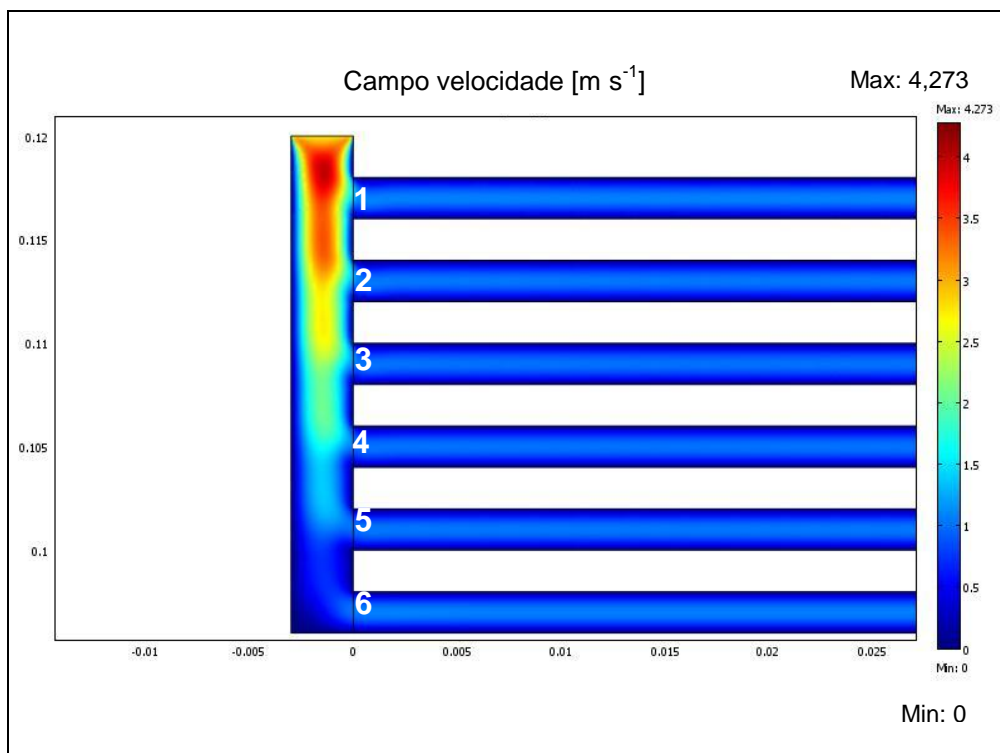


FIGURA 57: Campo velocidade nos canais de gás do protótipo 1 para a simulação com 362368 elementos.

Com um número maior de elementos, pode-se observar na FIG. 57 que a representação gráfica da velocidade está mais bem definida, isto é, a coloração do perfil de velocidade se apresenta mais contínua, mais uniforme.

Neste estudo de grade, a velocidade máxima atingiu $4,273 \text{ m s}^{-1}$, valor maior que o encontrado na simulação com um menor número de elementos, ou seja, foram obtidas duas respostas para as mesmas condições de contorno.

Para se verificar o resultado de uma simulação, o COMSOL dispõe de uma ferramenta denominada integração de fronteira - “*boundary integration*” e esta ferramenta calcula a integral da variável estudada em uma fronteira ou superfície determinada, que no caso de simulação em 2D é representada por uma linha. Este valor calculado pode ser comparado com algum parâmetro determinado e conhecido, que neste caso foi a vazão do fluxo de gás do canal de entrada especificada como uma das condições de contorno, e correspondeu a 1 L min^{-1} . Portanto utilizou-se este valor para verificar o resultado de cada uma das simulações. Sabendo-se que a área de entrada do canal principal é de 6 mm^2 , o valor calculado da velocidade na entrada do canal foi de $2,77 \text{ m s}^{-1}$.

Para o primeiro estudo de grade, foi obtido o valor de $0,0077 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para a integração de fronteira e para o segundo $0,008312 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Dividindo-se estes valores pela largura da borda de integração, que é de 3 mm, obteve-se $2,57 \text{ m s}^{-1}$ para a primeira simulação e $2,77 \text{ m s}^{-1}$ para a segunda. Por estes cálculos, a simulação com 362368 elementos resultou em uma velocidade na entrada do canal principal igual à especificada na condição de contorno. Desta forma pode-se dizer que a simulação com maior número de elementos representou uma melhora significativa da simulação do escoamento do hidrogênio no interior dos canais.

Uma terceira simulação foi realizada com um número menor de elementos, 90592 elementos que geraram 630108 graus de liberdade. O cálculo da velocidade pela integração de fronteira resultou em $2,74 \text{ m s}^{-1}$ para a entrada de gás no canal principal, uma diferença de aproximadamente 1 % em relação ao calculado na condição de contorno. Dependendo das exigências do projeto, o resultado desta simulação com menor número de elementos pode se apresentar perfeitamente aceitável.

Com base neste estudo de grade é que se percebe o quanto esta ferramenta pode ser útil. Dependendo dos resultados e da exatidão requerida pelo projeto, pode-se economizar tempo de processamento e, inclusive, utilizar um computador com menos recursos para se obter uma simulação que represente o fenômeno em estudo.

A partir de uma simulação com o COMSOL, podem-se obter diversas outras informações em qualquer local do canal de fluxo de gás. Neste caso, com a simulação do fluxo de hidrogênio, pode-se determinar o perfil de velocidade na entrada dos seis canais de distribuição que derivam do canal principal, números de 1 a 6 da FIG. 57. O perfil de velocidade de cada canal é mostrado na FIG. 58.

Na FIG. 58, no eixo das abscissas são mostradas as medidas da largura para cada canal de 0,002 m com parede de 0,002 m entre eles, e nas ordenadas a velocidade do gás. Todos os perfis de velocidade apresentaram um perfil parabólico com um leve deslocamento para a esquerda do centro do canal. Se for considerada posição de operação da célula, os canais se encontram na posição

horizontal, e este deslocamento se apresenta pouco acima do centro do canal. Como as medidas de velocidade foram tomadas próximas ao canal principal de entrada do gás, a interferência causada pela distribuição do gás provocou este deslocamento do perfil de velocidade.

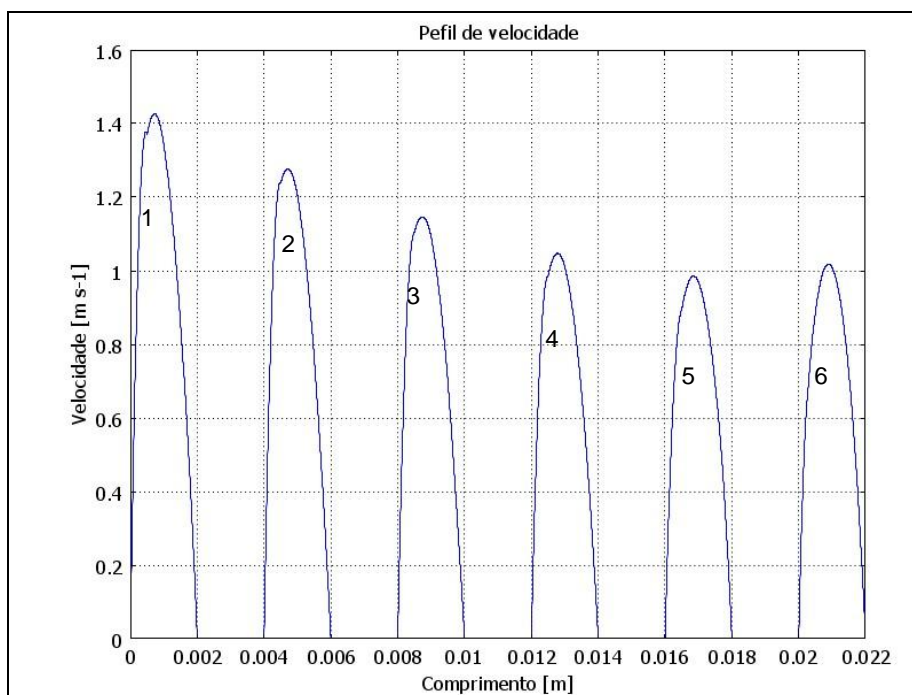


FIGURA 58: Perfil de velocidade na entrada dos seis canais do protótipo 1.

O primeiro canal, o mais próximo da entrada apresentou a maior velocidade, $1,44 \text{ m s}^{-1}$ e conforme o gás é distribuído pelos canais, a velocidade em cada um decresce. Pode-se notar na FIG. 58, que o canal 6 apresentou uma velocidade ligeiramente maior que o canal 5, isto porque o canal 6 recebeu o restante do gás que não foi distribuído nos canais anteriores.

Como a geometria dos canais de fluxo do protótipo 1 é simples, foi possível realizar a simulação dos perfis de velocidade da placa bipolar inteira com o maior número de elementos, 362368. Estes perfis de velocidade são mostrados na FIG. 59.

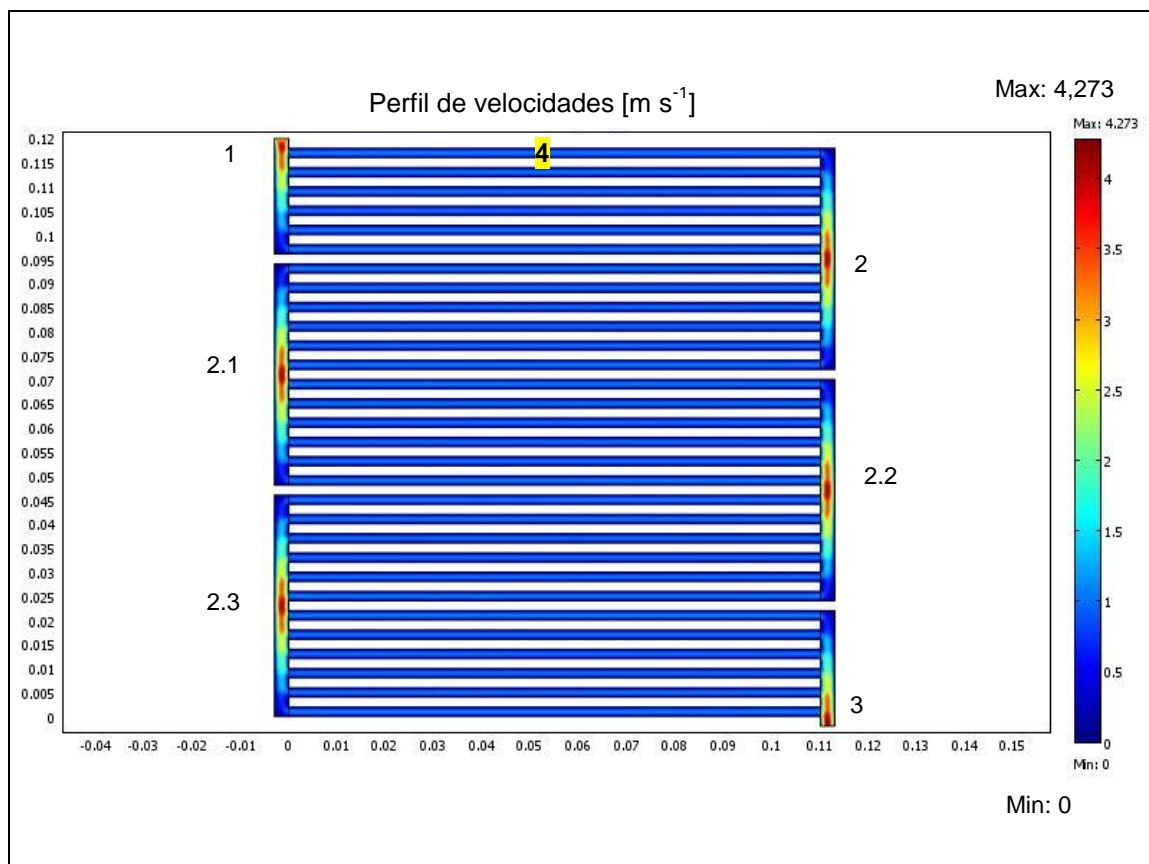


FIGURA 59: Simulação do perfil de velocidade da placa bipolar do protótipo 1. Condições de simulação: temperatura: 353 K, vazão de gás: 1 L min^{-1} , pressão zero na saída da placa.

Como especificado anteriormente, o perfil de distribuição dos canais de gases do protótipo 1 é uma mistura de canais retos e serpentina. Na FIG. 59, o ponto 1 indica a entrada de gases no canal principal. No ponto 2 tem-se um estrangulamento devido a geometria em serpentina e a chegada do gás pelos seis canais em paralelo, ocorrendo um aumento de velocidade. Este estrangulamento se repete em outros três pontos da placa, pontos 2.1, 2.2 e 2.3. O ponto 3 indica a saída de gás da placa bipolar e o ponto 4 está posicionado na metade do comprimento do canal 1.

Na FIG. 60 é mostrado o perfil de velocidade do primeiro canal de distribuição de gás na metade de sua extensão, indicado pelo número 4 da FIG 59.

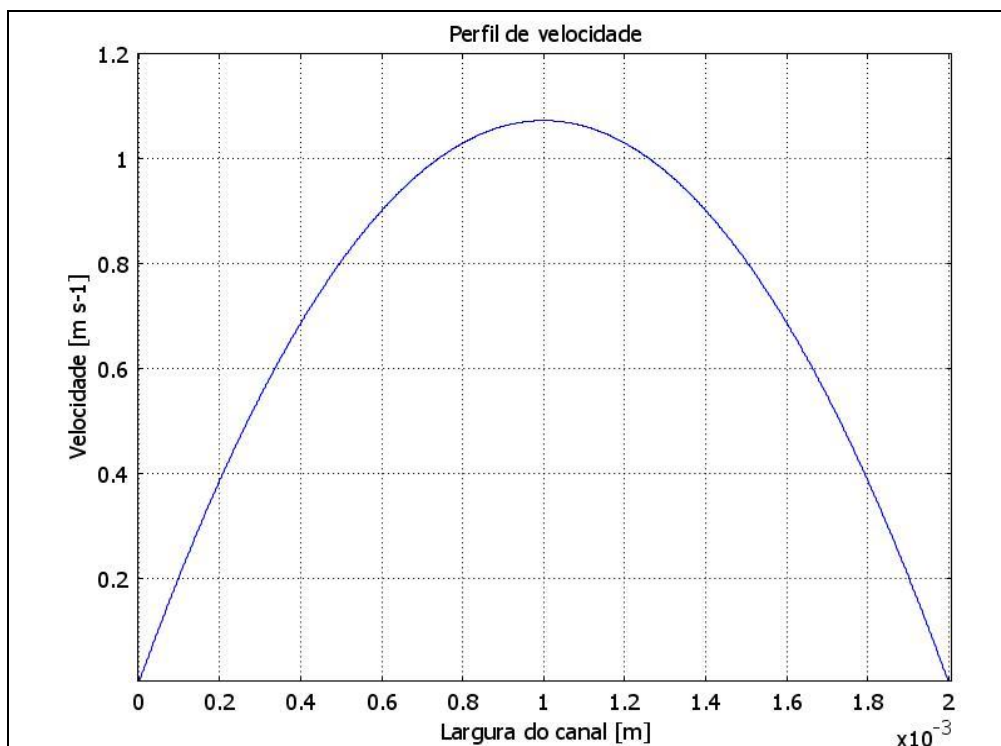


FIGURA: 60: Perfil de velocidade do primeiro canal de distribuição de gás do protótipo 1 no meio de sua extensão.

Apesar de o canal ser retangular, o perfil de velocidade apresentado na FIG. 60, se assemelha ao perfil de um fluido em uma tubulação (Eq. 42), ou seja, apresenta um perfil de velocidade bem desenvolvido com a forma de parábola, e com a velocidade máxima no centro do canal, e valor de $1,07 \text{ m s}^{-1}$.

$$V = K R^2 \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right], \text{ onde:} \quad (42)$$

K = constante dependente da viscosidade do fluido, pressão, aceleração da gravidade e comprimento da tubulação;

R = raio da tubulação; e

r = raio genérico.

Outra informação que se pode obter da simulação com o COMSOL é a perda de carga que ocorre na placa. Na FIG: 61 é mostrado o perfil de pressão ao longo dos canais da placa.

tubulações com suficiente precisão, desde que esta queda seja da ordem até 30% da pressão de entrada, por (BARBIR, 2005):

$$\Delta P = f \frac{L}{D_H} \rho \frac{\bar{v}^2}{2} + \sum K_L \rho \frac{\bar{v}^2}{2}, \text{ onde:} \quad (44)$$

f = fator de fricção;
 L = comprimento do canal;
 D_H = diâmetro hidráulico;
 \bar{v} = velocidade média; e
 K_L = resistência local.

O diâmetro hidráulico é definido como quatro vezes a área da secção transversal dividido por seu perímetro. Para um canal retangular típico com largura w e profundidade d , tem-se:

$$D_H = \frac{2wd}{w + d} \quad (45)$$

O comprimento do canal é dado por:

$$L = \frac{A}{N(w + w_p)}, \text{ onde:} \quad (46)$$

A = área útil da célula;
 N = número de canais (para uma configuração paralela);
 w = largura do canal; e
 w_p = largura da parede entre canais.

Utilizando-se os seguintes valores: 2 mm para espessura de parede e largura de canal, pressão ambiente, temperatura da célula de 65 °C, número de canais 30, área útil 144 cm², e utilizando a Eq. 44, encontra-se uma perda de carga de 7,38 Pa. Este valor foi 2,2 vezes menor que o calculado pela simulação, pois no cálculo do comprimento do canal é considerada uma configuração de fluxo de gás apenas em paralelo, e não levando em consideração os 4 estrangulamentos provocados pelo perfil em serpentina, que, certamente, aumentam a perda de carga.

5.9.2 Simulação dos canais de fluxo de gás do protótipo 2 e módulo

Para a placa bipolar do protótipo 2 e do módulo, foram realizados os mesmos estudos de simulação do protótipo 1. As condições de contorno foram as mesmas do protótipo 1: temperatura de 353 K, pressão zero na saída de gás da placa, e vazão de entrada de gás de 1 L min^{-1} , conforme dito anteriormente. Com base nesta vazão e com a área de entrada de gás de $19,5 \text{ mm}^2$, o cálculo da velocidade de entrada resultou em $0,9 \text{ m s}^{-1}$, valor este utilizado como condição de contorno para os cálculos de integração de fronteira.

Na FIG. 62 são mostrados o canal principal e cinco canais de distribuição de fluxo de gás do protótipo 2, cada um com um tamanho de grade. A primeira grade gerou 17075 elementos para a placa inteira, representado pelo número 5. A seguir foram feitos refinamentos de grade apenas nos outros canais de distribuição, ou seja, nos canais 1, 2, 3 e 4 aplicaram-se 8, 6, 4 e 2 refinamentos, respectivamente.

Na TAB. 11 pode-se ver a variação no número de elementos ocasionada pelo refinamento da grade.

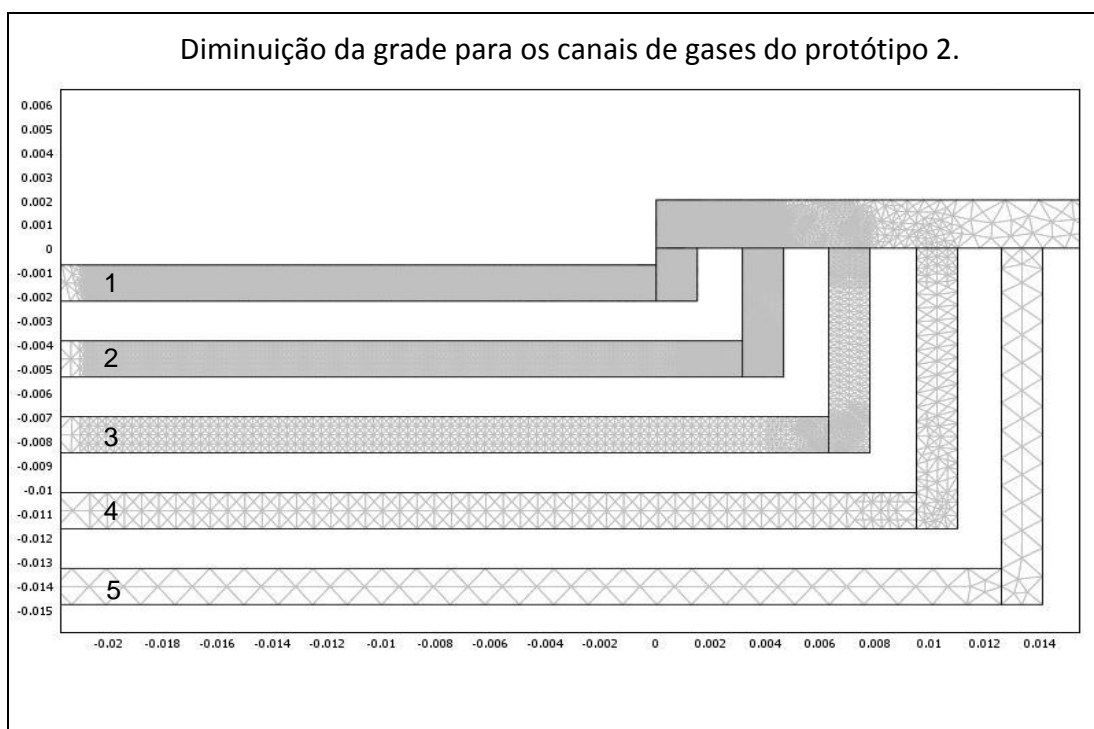


FIGURA 62: Dimensionamento do tamanho de grade para cinco canais de distribuição do fluxo de gás do protótipo 2.

TABELA 11: Variação do número de elementos com o refinamento da grade nos canais de distribuição de gás do protótipo 2.

Canais	Refinamentos	Número de elementos	Variação
placa inteira		17075	
4 – 3 – 2 – 1	2	19462	2387
3 – 2 – 1	4	26968	7506
2 – 1	6	47604	20636
1	8	92180	44576

Pode-se ver na TAB. 11 o crescimento quase exponencial do número de elementos com a diminuição no tamanho de grade de cada canal. Exemplificando, com um refinamento apenas de 2 vezes no canal 1, última linha da tabela, este aumentou em mais de 44000 elementos em sua geometria, ou seja, foram gerados mais elementos no refinamento de um canal do que na grade da placa inteira.

Na FIG. 63 são mostrados os perfis de velocidade dos cinco canais de distribuição de gás de acordo com o número de elementos de grade especificados na TAB. 11.

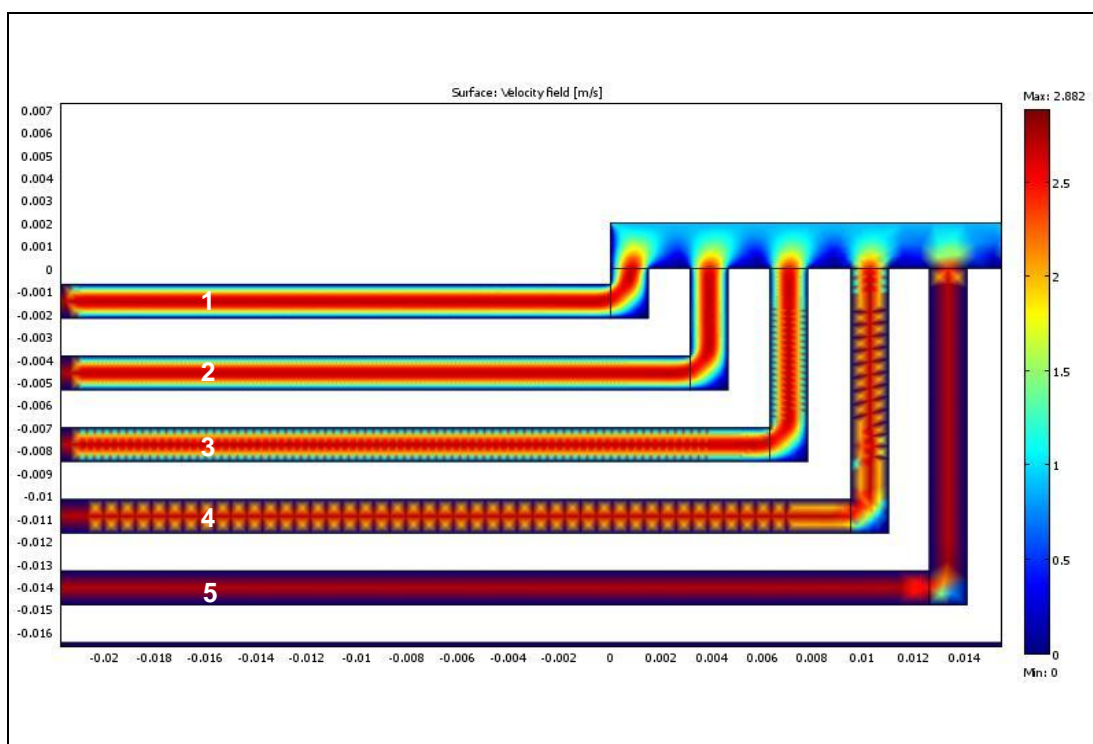


FIGURA 63: Simulação do escoamento do fluxo de gás no interior dos canais para diferentes quantidades de elementos de grade (protótipo 2).

Na FIG. 63 observa-se a diferença de definição do perfil de velocidade para cada canal do protótipo 2. No canal 1 consegue-se visualizar com nitidez o perfil de velocidade e os pontos onde a velocidade do gás foi nula, nas bordas do canal e no canto da curva. Comparando-se visualmente o canal 1 e o canal 5, foi possível observar a importância de se estudar e determinar o número de elementos de grade que representará o fenômeno, conforme verificado para o protótipo 1.

Para a FIG. 63 o canal 2 apresentou um resultado visual semelhante ao canal 1 e com quatro vezes menos elementos de grade, refletindo isso, em uma diminuição de tempo de simulação e de recurso computacional caso fosse escolhido os parâmetros de grade do canal 2 para a simulação. Fato este, semelhante ao ocorrido na terceira simulação do protótipo 1 com 90592 elementos, onde se obteve, pelo cálculo pela integração de fronteira da velocidade de entrada, um valor praticamente igual ao que se obteve com um número de elementos bem maior.

Na TAB. 12 são apresentados os parâmetros de grade com 606026 elementos para o protótipo 2.

TABELA 12: Parâmetros da grade para simulação dos canais de fluxo de gás do protótipo 2 para 606026 elementos.

Grade	
Número de pontos na grade	344372
Número de elementos triangulares	606026
Número de graus de liberdade	2973934
Número de elementos de fronteira	64152

Na FIG. 64 são mostradas quatro simulações em que se utilizou a metodologia do estudo de canal.

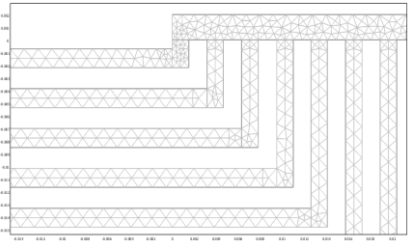
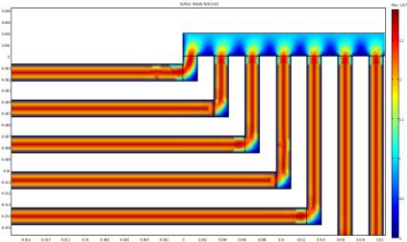
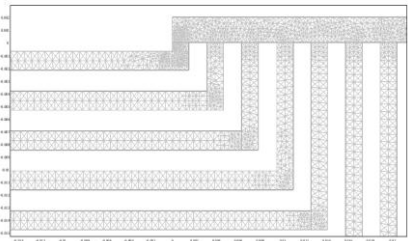
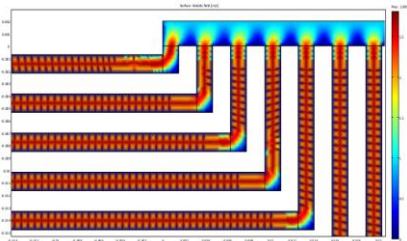
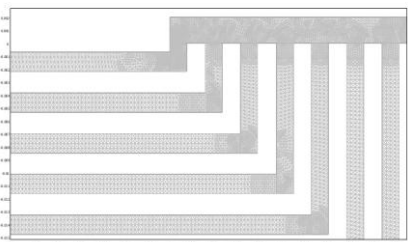
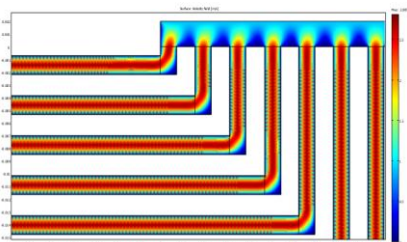
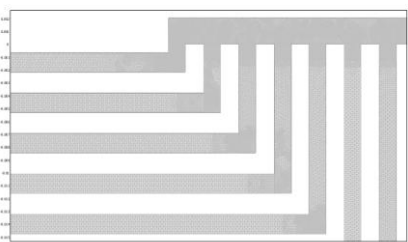
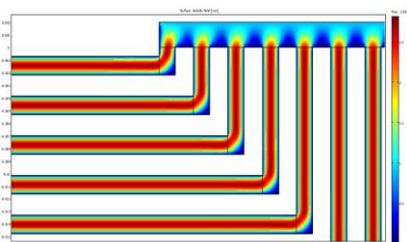
Dados da simulação	Grade	Simulação
<p>nº elementos: 17075</p> <p>graus de liberdade: 96282</p> <p>velocidade máxima: $2,877 \text{ m s}^{-1}$</p> <p>tempo resolução: 14 s</p>		
<p>nº elementos: 73621</p> <p>graus de liberdade: 301639</p> <p>velocidade máxima: $2,805 \text{ m s}^{-1}$</p> <p>tempo resolução: 69 s</p>		
<p>nº elementos: 307953</p> <p>graus de liberdade: 1467893</p> <p>velocidade máxima: $2,805 \text{ m s}^{-1}$</p> <p>tempo resolução: 335 s</p>		
<p>nº elementos: 626026</p> <p>graus de liberdade: 2973934</p> <p>velocidade máxima: $2,807 \text{ m s}^{-1}$</p> <p>tempo resolução: 949 s</p>		

FIGURA 64: Comparação entre tamanhos de grade para simulação dos canais de fluxo de gás do protótipo 2.

Na FIG. 64 verifica-se em quanto o número de elementos foi aumentado, quando se refina a grade da placa inteira. Iniciou-se com 17075 elementos para uma grade feita pelo “modo normal” do COMSOL[®] e após oito refinamentos, se obteve 626026 elementos para a placa inteira.

Na FIG. 65 é apresentado o resultado do perfil de velocidade dos canais de fluxo do protótipo 2 a partir dos parâmetros descritos na TAB. 12.

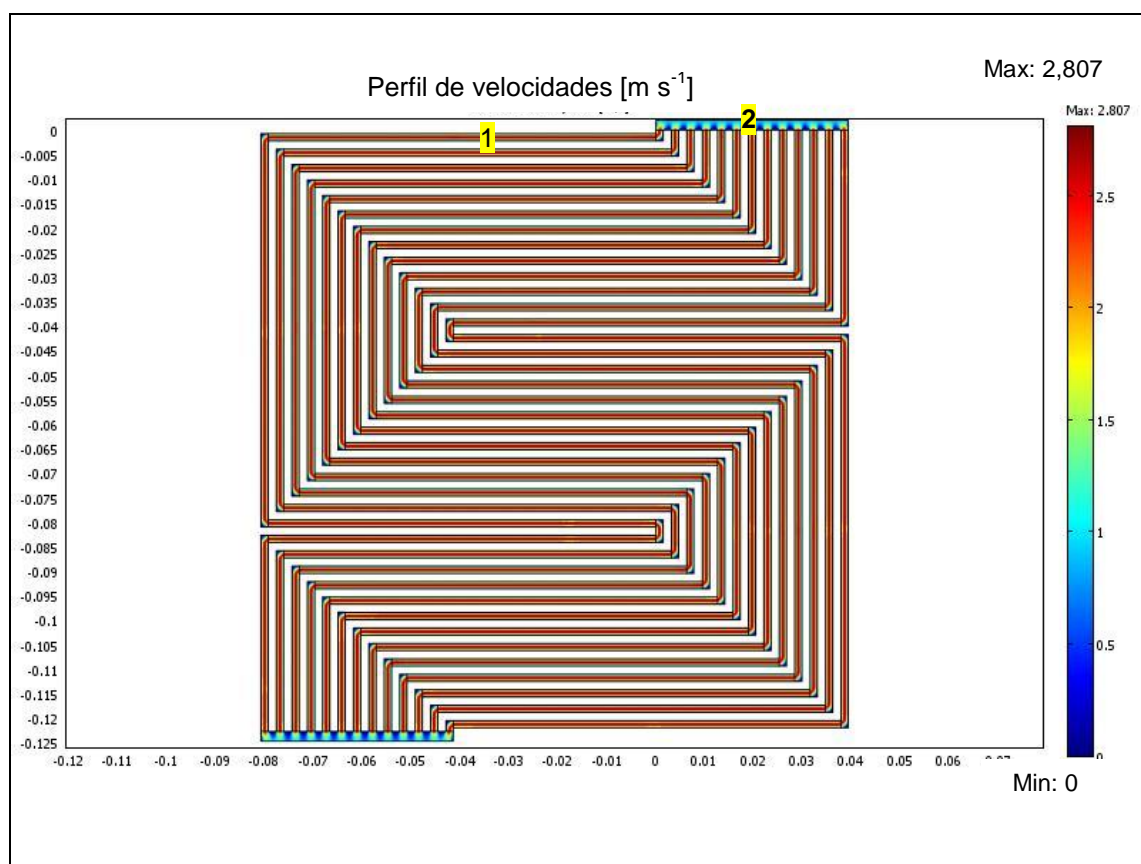


FIGURA 65: Perfil do fluxo de velocidade do gás nos canais de fluxo do protótipo 2 para a grade com 606026 elementos.

Conforme é mostrado na FIG. 65, a velocidade máxima foi de $2,807 \text{ m s}^{-1}$ e um perfil de velocidade totalmente diferente do protótipo 1, devido a reformulação da geometria dos canais. Pode-se observar que não houve pontos de estrangulamento nem de acúmulo de gás nos canais.

Para o protótipo 2, comparou-se os dados acima de parâmetro de grade com uma outra simulação na qual a grade possuía 307866 elementos com 1471939 graus de liberdade.

Conforme citado anteriormente, a condição de contorno de velocidade na entrada de gás na placa foi de $0,9 \text{ m s}^{-1}$. A integração da fronteira para a primeira simulação com 606026 elementos resultou em uma velocidade de entrada de $0,899 \text{ m s}^{-1}$ e um tempo de simulação de 855,1 s. Para a segunda simulação com 307866 elementos, foi obtida a velocidade de $0,915 \text{ m s}^{-1}$ pela integração da

fronteira e o tempo de resolução foi de 311,8 s, um tempo quase três vezes menor que o da primeira simulação. Felizmente, para a geometria em estudo e simulação em 2D estudando apenas um fenômeno, fluxo de gases, os tempos de resolução foram baixos, permitindo um bom detalhamento no tamanho de grade.

Na FIG. 66 é mostrado o perfil de velocidade do primeiro canal do protótipo 2 na metade de sua extensão, ponto 1 da FIG. 65.

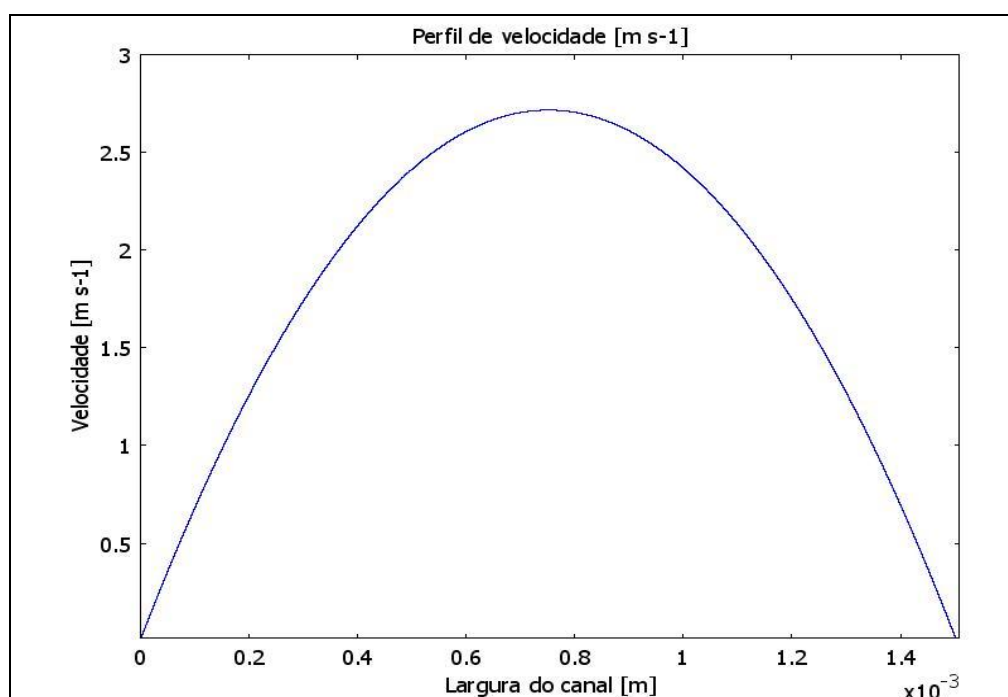


FIGURA 66: Perfil de velocidade do gás na metade do primeiro canal do protótipo 2.

Como se observa na FIG. 66, o perfil de velocidade se encontra bem desenvolvido com a velocidade máxima no centro do canal, semelhante perfil de velocidade de protótipo 1.

Na FIG. 67 são mostrados os perfis de velocidade na metade da extensão dos treze canais de distribuição de gás do protótipo 2.

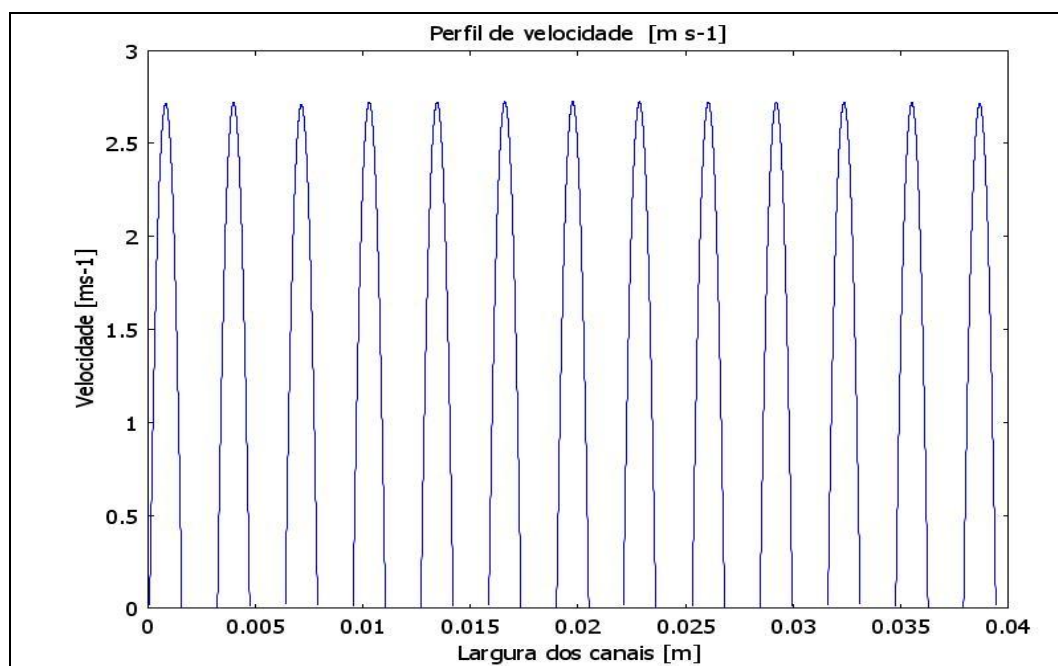


FIGURA 67: Perfis de velocidade na metade da extensão dos 13 canais de distribuição de gás do protótipo 2.

Como se nota na FIG. 67, todos os perfis de velocidade apresentaram o mesmo comportamento, ou seja, o canal principal da entrada, ponto 2 na FIG. 63, distribuiu igualmente o gás pelos 13 canais fazendo com que a velocidade fosse a mesma em todos eles. Comparando estes perfis de velocidade com os do protótipo 1 (FIG. 58), observa-se como é importante a entrada de gás distribuída para homogeneização das velocidades no interior dos canais.

Na FIG. 68 é apresentada a perda de carga para toda a placa bipolar do protótipo 2. O perfil de pressão dos canais apresentou uma perda de carga de 37,04 Pa. Comparando-se este resultado com o do protótipo 1, onde se obteve uma perda de carga de 16,45 Pa, o protótipo 2 apresenta uma perda de carga acima de duas vezes. Este fato pode ser facilmente explicado pelas dimensões dos canais do protótipo 2, que são mais estreitos e menos profundos que os do protótipo 1 e pela configuração dos canais.

Apesar da maior perda de carga do protótipo 2, se forem comparadas as velocidades do gás na metade do canal para os dois protótipos, FIG. 66 e FIG. 60, o protótipo 2 apresentou uma velocidade quase três vezes maior do que o protótipo 1, devido às menores dimensões dos canais de distribuição de gases, fato este que melhorou o desempenho da célula e do módulo.

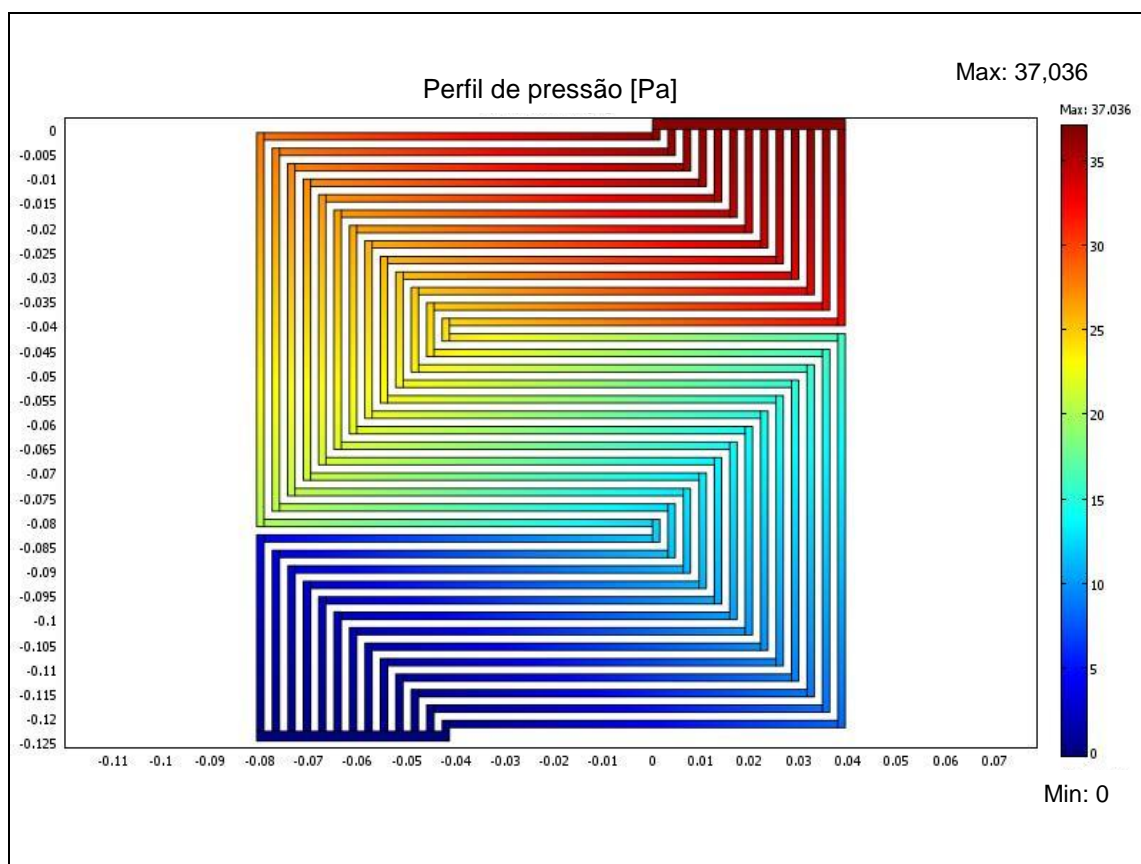


FIGURA 68: Perfil de pressão dos canais do protótipo 2.

Portanto, o diferente perfil dos canais do protótipo 2 e o tipo de alimentação de gás, ocasionaram uma maior velocidade do gás em relação ao protótipo 1, possibilitando uma melhora no arraste da água existente nos canais e uma melhor distribuição do gás pelos canais. Provavelmente, devido a estas modificações, foi possível obter um desempenho melhor conforme observado na FIG. 41 em relação à FIG. 38.

Foram feitas diversas tentativas de simulação dos canais de fluxo do protótipo 2 em 3D, entretanto sem sucesso. Mesmo para um número de grade relativamente baixo, com 322979 elementos, foram gerados 3319746 graus de liberdade, crescendo de modo exponencial, e a simulação do campo velocidade não se mostrou bem definida. Tentou-se aumentar do número de elementos, mas devido à limitação computacional, a simulação não foi concluída. Em termos de tempo de simulação do modelo em 3D, a simulação com a grade de 322979 elementos ultrapassou 24000 s, não se obtendo um resultado satisfatório.

6 CONCLUSÕES

A técnica de CFD mostrou ser uma boa ferramenta na simulação de perfis de canais de fluxo de gases contribuindo, no futuro, para otimização no projeto e fabricação de placas bipolares. Pode-se comparar dois perfis de canais de fluxo de gases e verificar uma maior velocidade dos gases no perfil em serpentina, pois se obteve uma melhor distribuição dos gases pelo canal principal, do que no perfil misto de canais paralelos e serpentina cuja entrada principal foi feita por apenas um canal.

Com os experimentos da célula de 144 cm^2 pode-se verificar que a relação de desempenho entre uma célula unitária de 25 cm^2 e a de 144 cm^2 não é proporcional ao aumento do tamanho de área útil e, basicamente as variáveis que podem influenciar este comportamento são: dificuldade no gerenciamento de água nos canais de fluxo, distribuição e difusão de gás na camada catalítica e gerenciamento de calor da célula. Estas variáveis devem, portanto, ser controladas com especial atenção.

No teste de partida a frio, a célula tipo PEMFC mostrou uma grande versatilidade, pois em menos de 10 minutos, a potência obtida se comparou a experimentos onde a célula já havia sido previamente aquecida.

Um teste de confiabilidade de 100 horas de operação em célula unitária de 144 cm^2 foi realizado com sucesso. Obteve-se uma boa estabilidade em operação com tendências de melhora com o tempo, neste intervalo estudado.

A potência de operação do módulo de 500 W_e foi alcançada à densidade de corrente de $540,1 \text{ mA cm}^{-2}$ ao potencial de $6,43 \text{ V}$, obtendo-se assim um produto com possíveis utilizações comerciais, somente com tecnologia nacional, desde que os estudos de longa duração confirmem os resultados obtidos. O módulo apresentou uma eficiência de $43,4\%$ e uma capacidade de cogeração de 652 W_t . Estes resultados superaram em mais de 10% a expectativa de desempenho, pois se obteve a densidade de corrente de 625 mA cm^{-2} (90 A) ao potencial de 605 mV com o módulo em operação.

O eletrocatalisador nacional apresentou o mesmo desempenho do eletrocatalisador comercial importado.

Resumindo, agrupando todos os resultados encontrados nos experimentos e simulações pode-se afirmar que foi desenvolvido um módulo com possíveis aplicações comerciais com grande grau de nacionalização e que permitiu o desenvolvimento com áreas afins da indústria nacional, objeto deste trabalho.

7 SUGETÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Caracterizar cientificamente a pasta catalítica através de medidas de viscosidade para sua melhor padronização.

Desenvolver no Brasil uma emulsão para a tela de impressão de forma que não se necessite da importação de telas.

Realizar modelagem em 2D e 3D de canais de fluxo para se projetar e fabricar novas configurações de canais de fluxo em placas bipolares, otimizando-as, incluindo na simulação reações catalíticas com balanço de massa e energia para completar os modelos de células a combustível.

Realizar operações com pressurização do módulo.

Realizar operações H_2 /ar com o módulo e comparar com H_2/O_2 .

Montar um módulo somente com MEAs feitos com eletrocatalisadores produzidos pelo método de redução por álcool desenvolvido no IPEN.

Redesenhar os umidificadores para aproveitar o calor gerado pelo módulo para seu aquecimento. Projetar e confeccionar um sistema de refrigeração mais eficiente.

Avaliar a confiabilidade e durabilidade do módulo por meio de testes prolongados, acima de 100 horas, de operação juntamente com o desenvolvimento de um sistema de monitoração, aquisição de dados e controle das variáveis de operação.

Ampliar o módulo de 500 W_e para um módulo de 1 kW_e com tecnologia nacional.

ANEXO A

Desenvolvimento de placa de aquisição de dados e software para monitoração e controle de do módulo de 50 W_e da Electrochem.

A placa tem como função digitalizar as variáveis analógicas da célula e enviar esses dados para o computador e para os controladores de vazão e temperatura.

Sabe-se que para fazer a interface com o computador e os outros elementos eletrônicos é preciso trabalhar com sinais digitais, porém a maioria dos fenômenos físicos, como corrente, temperatura, potencial, são analógicos (FIG. 69).

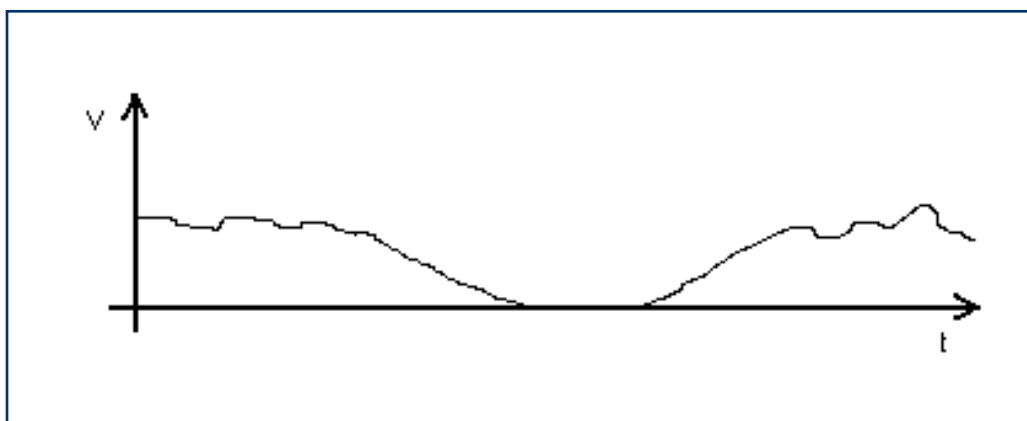


FIGURA 69: Exemplo de um sinal analógico

Há diversos métodos para se transformar um sinal de potencial de analógico para digital. Na FIG. 69 há um esquema bem simplificado dessa transformação. Quando o potencial for acima de 0,8 V, o sinal de saída será de 12,0 V. Quando o potencial é inferior a 0,8 V, o sinal de saída será zero.

Outro tipo de conversão é o método que chamado Potencial – Freqüência. Este método tem como entrada um sinal analógico e como saída um potencial de 12 V, porém quanto maior o potencial de entrada, maior será a freqüência de saída (FIG. 70).

O conversor funciona em conjunto com um contador, que conta os pulsos que foram gerados durante certo tempo. Na FIG. 71 a taxa de conversão é de 1400 Hz V⁻¹.

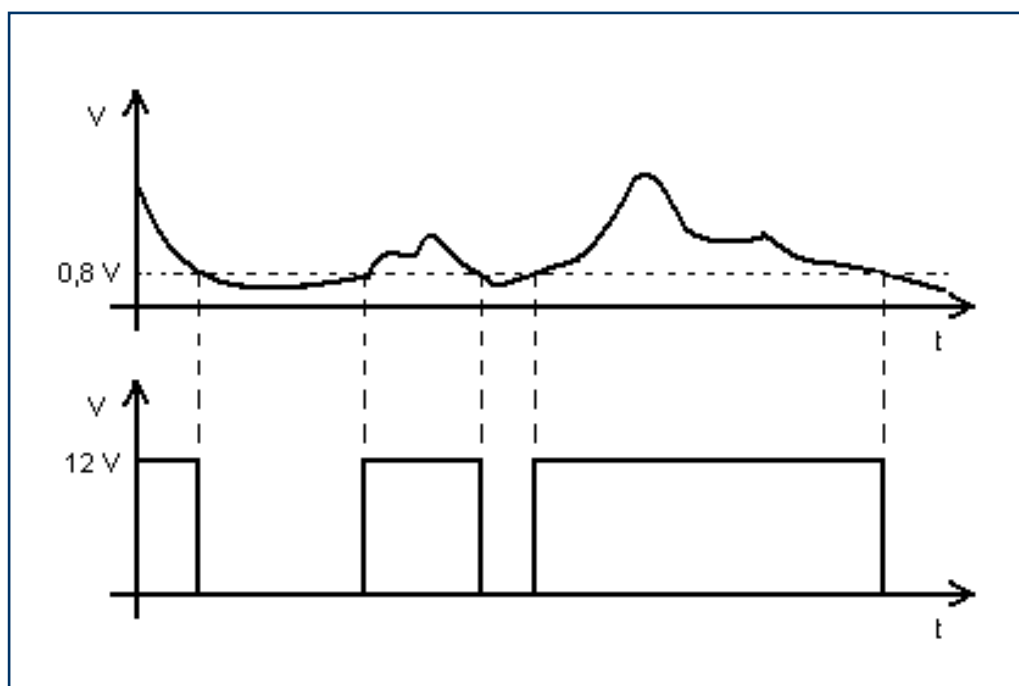


FIGURA 70: Exemplo de conversor Analógico/Digital

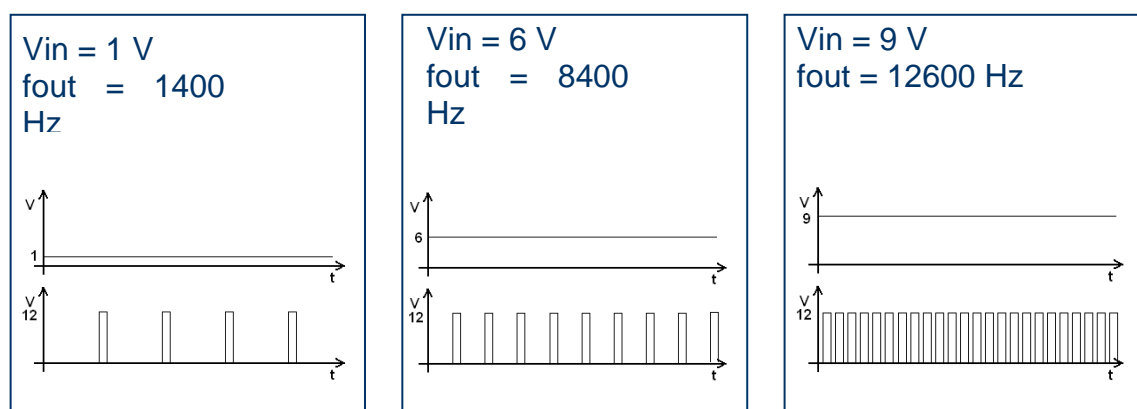


FIGURA 71: Conversor A/D Potencial - Frequência

Na placa de aquisição de dados, os dados são chaveados e convertidos um a um na seguinte ordem:

- 1 – Corrente
- 2 – Potencial da célula 1
- 3 – Potencial da célula 2
- 4 – Potencial da célula 3
- 5 – Potencial da célula 4
- 6 – Potencial da célula 5
- 7 – Potencial da célula 6
- 8 – Potencial da célula 7
- 9 – Temperatura do umidificador
- 10 – Temperatura da célula

Após a coleta desses dados são calculadas as vazões dos gases Oxigênio e Hidrogênio a partir da corrente, na própria placa.

O próximo passo é o envio desses dados, que é feito na seguinte ordem:

- 1 – Corrente para o PC
- 2 – Potencial da célula 1 para o PC
- 3 – Potencial da célula 2 para o PC
- 4 – Potencial da célula 3 para o PC
- 5 – Potencial da célula 4 para o PC
- 6 – Potencial da célula 5 para o PC
- 7 – Potencial da célula 6 para o PC
- 8 – Potencial da célula 7 para o PC
- 9 – Temperatura do umidificador para o PC
- 10 – Temperatura da célula para o PC
- 11 – Vazão calculada de gás Oxigênio para o PC
- 12 – Vazão calculada de gás Hidrogênio para o PC
- 13 – Vazão calculada de gás Oxigênio para o Controlador de Vazão
- 14 – Vazão calculada de gás Hidrogênio para o Controlador de Vazão
- 15 – Temperatura da célula para o Controlador de Temperatura
- 16 – Temperatura do umidificador para o Controlador de Temperatura

As vazões necessárias de hidrogênio e oxigênio são dadas pelas equações:

$$\Phi_{H_2} = 8,626945 \times I \times n^{\circ} \text{cell} / TC$$

$$\Phi_{O_2} = 4,313473 \times I \times n^{\circ} \text{cell} / TC, \text{ onde:}$$

Φ_{H_2} : Vazão do gás Hidrogênio [mL min⁻¹]

Φ_{O_2} : Vazão do gás Oxigênio [mL min⁻¹]

I : corrente requerida [A]

$n^{\circ} \text{cell}$: quantidade de células do módulo

TC: Taxa de conversão

No caso utilizou-se um módulo COM 7 células e uma taxa de conversão de 50 %. Portanto as vazões em função da corrente são:

$$\Phi_{H_2} = 120 \times I$$

$$\Phi_{O_2} = 60 \times I$$

A placa de aquisição de dados monitora a corrente e envia o sinal para o controlador de vazão, que é o responsável por regular a vazão.

Foi desenvolvido um programa em Delphi para a exibição e monitoração das variáveis do módulo. O programa tem a finalidade apenas de exibição de dados, não interferindo na operação.

Na FIG. 72 é apresentado um exemplo de como aparecem os dados na tela deste programa

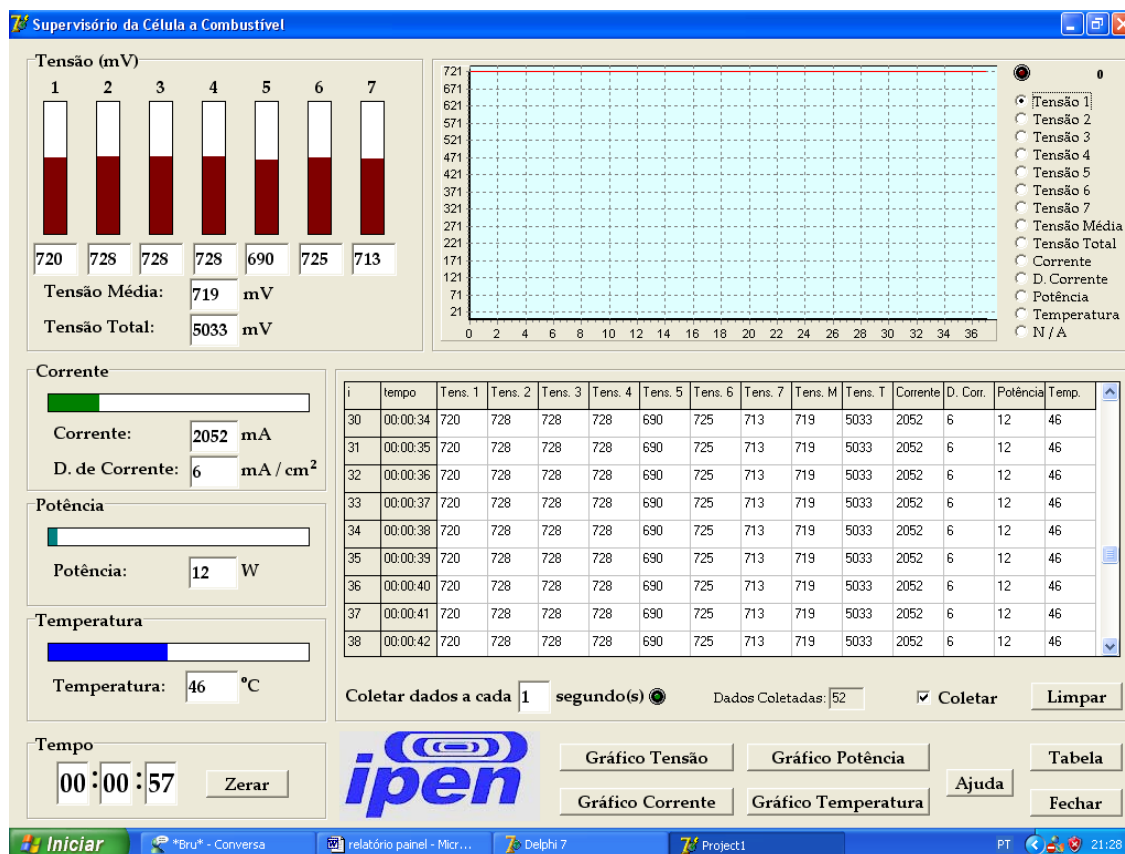


FIGURA. 72 - Tela do programa desenvolvido em Delphi para monitoração do módulo de 50 W_e da Electrochem.

Na FIG. 72 são mostrados: os potenciais de cada célula na lateral superior esquerda da tela; um pouco abaixo o potencial médio das células, e, mais abaixo, o potencial total. Ao lado destes dados, um gráfico onde se pode monitorar qualquer uma das variáveis do módulo. Na segunda metade da tela, vê-se a corrente do módulo, sua densidade de corrente, a potência fornecida, a temperatura do módulo e uma tabela com os valores das variáveis do módulo. No canto inferior esquerdo é mostrado o tempo de aquisição de dados.

Como exemplo, na FIG. 72 o gráfico mostra o potencial da célula 1 no módulo, valor de 720 mV (linha vermelha). Os dados para a formação da tabela

foi gerada com uma taxa de coleta a cada 1 segundo. Esta taxa pode ser alterada conforme a evolução do ensaio a ser feito. Com os botões ao lado do logotipo do IPEN pode-se escolher outro tipo de gráfico a ser gerado, Por exemplo, a temperatura do módulo.

Abaixo se tem o código fonte simplificado do programa escrito em Delphi para monitoração do módulo.

```
Unit Unit1;
```

```
interface
```

```
uses
```

```
Windows, Messages, SysUtils, Variants, Classes, Graphics, Controls, Forms,  
Dialogs, StdCtrls, Gauges, ExtCtrls, TeeProcs, TeEngine, Chart,  
Grids, jpeg, Series;
```

```
type
```

```
TForm1 = class(TForm)  
  Button1: TButton;  
  GroupBox1: TGroupBox;  
  Edit2: TEdit;  
  Edit3: TEdit;  
  Edit4: TEdit;  
  Edit5: TEdit;  
  Edit6: TEdit;  
  Edit7: TEdit;  
  Edit8: TEdit;  
  Gauge1: TGauge;  
  Gauge2: TGauge;  
  Gauge3: TGauge;  
  Gauge4: TGauge;  
  Gauge5: TGauge;  
  Gauge6: TGauge;  
  Gauge7: TGauge;  
  Label1: TLabel;  
  Label2: TLabel;  
  Label3: TLabel;  
  Label4: TLabel;  
  Label5: TLabel;  
  Label6: TLabel;  
  Label7: TLabel;  
  GroupBox2: TGroupBox;  
  Edit1: TEdit;
```

Gauge8: TGauge;
Label8: TLabel;
Label9: TLabel;
Label10: TLabel;
Edit11: TEdit;
Label12: TLabel;
GroupBox3: TGroupBox;
Label11: TLabel;
Edit12: TEdit;
Label13: TLabel;
Gauge9: TGauge;
GroupBox4: TGroupBox;
Label14: TLabel;
Label15: TLabel;
Gauge10: TGauge;
Label16: TLabel;
Label17: TLabel;
Label18: TLabel;
Edit14: TEdit;
Label19: TLabel;
Label20: TLabel;
Label21: TLabel;
Edit15: TEdit;
Label22: TLabel;
GroupBox5: TGroupBox;
Button2: TButton;
Button3: TButton;
Label24: TLabel;
Label25: TLabel;
Edit16: TEdit;
Edit17: TEdit;
Edit18: TEdit;
Button4: TButton;
Edit10: TEdit;
GroupBox6: TGroupBox;
Chart1: TChart;
RadioButton1: TRadioButton;
RadioButton2: TRadioButton;
RadioButton3: TRadioButton;
RadioButton4: TRadioButton;
RadioButton5: TRadioButton;
RadioButton6: TRadioButton;
RadioButton7: TRadioButton;
RadioButton8: TRadioButton;
RadioButton9: TRadioButton;
RadioButton10: TRadioButton;
RadioButton11: TRadioButton;
RadioButton12: TRadioButton;
RadioButton13: TRadioButton;
GroupBox7: TGroupBox;

```

StringGrid1: TStringGrid;
Label26: TLabel;
Edit13: TEdit;
Button5: TButton;
Button6: TButton;
Button7: TButton;
CheckBox14: TCheckBox;
Image1: TImage;
Timer1: TTimer;
Timer2: TTimer;
Button9: TButton;
Series1: TLineSeries;
RadioButton14: TRadioButton;
Edit9: TEdit;
Label23: TLabel;
Timer3: TTimer;
Timer4: TTimer;
Button8: TButton;
Label27: TLabel;
procedure FormCreate(Sender: TObject);
procedure Button1Click(Sender: TObject);
procedure Timer1Timer(Sender: TObject);
procedure Button4Click(Sender: TObject);
procedure Timer2Timer(Sender: TObject);
procedure Edit13Change(Sender: TObject);
procedure Button9Click(Sender: TObject);
procedure Timer3Timer(Sender: TObject);
procedure Timer4Timer(Sender: TObject);
procedure Button8Click(Sender: TObject);
private
  { Private declarations }
public
  { Public declarations }
end;

var
  Form1: TForm1;
  B, BS: integer;
  CORRENTE, T1, T2, T3, T4, T5, T6, T7: integer;
  operando, segundo, minuto, hora, it, tc: integer;
  TEMP2, TMEDIA, DDCORRENTE, POTENCIA: integer;
  gra: integer;
  TTOTAL: real;
  erro: integer;
implementation

uses Unit3;

```

```

{$R *.dfm}
    // Abrir o Form1
procedure TForm1.FormCreate(Sender: TObject);
begin

StringGrid1.ColWidths[0]:=32;
StringGrid1.ColWidths[1]:=50;
StringGrid1.ColWidths[2]:=45;
StringGrid1.ColWidths[3]:=45;
StringGrid1.ColWidths[4]:=45;
StringGrid1.ColWidths[5]:=45;
StringGrid1.ColWidths[6]:=45;
StringGrid1.ColWidths[7]:=45;
StringGrid1.ColWidths[8]:=45;
StringGrid1.ColWidths[9]:=45;
StringGrid1.ColWidths[10]:=45;
StringGrid1.ColWidths[11]:=45;
StringGrid1.ColWidths[12]:=45;
StringGrid1.ColWidths[13]:=45;
StringGrid1.ColWidths[14]:=45;

StringGrid1.Cells[0,0]:='i';
StringGrid1.Cells[1,0]:='tempo';
StringGrid1.Cells[2,0]:='Tens. 1';
StringGrid1.Cells[3,0]:='Tens. 2';
StringGrid1.Cells[4,0]:='Tens. 3';
StringGrid1.Cells[5,0]:='Tens. 4';
StringGrid1.Cells[6,0]:='Tens. 5';
StringGrid1.Cells[7,0]:='Tens. 6';
StringGrid1.Cells[8,0]:='Tens. 7';
StringGrid1.Cells[9,0]:='Tens. M';
StringGrid1.Cells[10,0]:='Tens. T';
StringGrid1.Cells[11,0]:='Corrente';
StringGrid1.Cells[12,0]:='D. Corr.';
StringGrid1.Cells[13,0]:='Potência';
StringGrid1.Cells[14,0]:='Temp.';
end;

    // Tratamento do Botão Fechar
procedure TForm1.Button1Click(Sender: TObject);
begin
Form1.Close;
end;

    TTOTAL:=(T1+T2+T3+T4+T5+T6+T7);
    TMEDIA:=trunc(TTOTAL/7);
    DDCORRENTE:=trunc(CORRENTE/343);
    POTENCIA:=trunc(CORRENTE*TTOTAL/1000000);

```

```

Edit1.Text:=floattostr(CORRENTE);
Edit2.Text:=inttostr(T1);
Edit3.Text:=inttostr(T2);
Edit4.Text:=inttostr(T3);
Edit5.Text:=inttostr(T4);
Edit6.Text:=inttostr(T5);
Edit7.Text:=inttostr(T6);
Edit8.Text:=inttostr(T7);

```

```

Edit10.Text:=floattostr(TEMP2);
Edit14.Text:=inttostr(TMEDIA);
Edit15.Text:=floattostr(TTOTAL);
Edit11.Text:=inttostr(trunc(DDCORRENTE));
Edit12.Text:=inttostr(trunc(POTENCIA));

```

```

Gauge1.Progress:=trunc(T1);
Gauge2.Progress:=trunc(T2);
Gauge3.Progress:=trunc(T3);
Gauge4.Progress:=trunc(T4);
Gauge5.Progress:=trunc(T5);
Gauge6.Progress:=trunc(T6);
Gauge7.Progress:=trunc(T7);
Gauge8.Progress:=trunc(CORRENTE);
Gauge9.Progress:=trunc(POTENCIA);
Gauge10.Progress:=trunc(TEMP2);

```

```

if RadioButton1.checked=true then
if it>0 then
begin
Series1.Clear;
gra:=1;
repeat
Series1.Add(strtoint(StringGrid1.Cells[2,gra]));
gra:=gra+1;
until gra>=it;
end;

```

```

if RadioButton2.checked=true then
if it>0 then
begin
Series1.Clear;
gra:=1;
repeat
Series1.Add(strtoint(StringGrid1.Cells[3,gra]));
gra:=gra+1;

```

```
until gra>=it;
end;
```

```
if RadioButton3.checked=true then
if it>0 then
begin
Series1.Clear;
gra:=1;
repeat
Series1.Add(strtoint(StringGrid1.Cells[4,gra]));
gra:=gra+1;
until gra>=it;
end;
```

```
if RadioButton4.checked=true then
if it>0 then
begin
Series1.Clear;
gra:=1;
repeat
Series1.Add(strtoint(StringGrid1.Cells[5,gra]));
gra:=gra+1;
until gra>=it;
end;
```

```
if RadioButton5.checked=true then
if it>0 then
begin
Series1.Clear;
gra:=1;
repeat
Series1.Add(strtoint(StringGrid1.Cells[6,gra]));
gra:=gra+1;
until gra>=it;
end;
```

```
if RadioButton6.checked=true then
if it>0 then
begin
Series1.Clear;
gra:=1;
repeat
Series1.Add(strtoint(StringGrid1.Cells[7,gra]));
gra:=gra+1;
until gra>=it;
end;
```

```
if RadioButton7.checked=true then
```

```

if it>0 then
begin
Series1.Clear;
gra:=1;
repeat
Series1.Add(strtoint(StringGrid1.Cells[8,gra]));
gra:=gra+1;
until gra>=it;
end;

```

```

if RadioButton8.checked=true then
if it>0 then
begin
Series1.Clear;
gra:=1;
repeat
Series1.Add(strtoint(StringGrid1.Cells[9,gra]));
gra:=gra+1;
until gra>=it;
end;

```

```

if RadioButton9.checked=true then
if it>0 then
begin
Series1.Clear;
gra:=1;
repeat
Series1.Add(strtoint(StringGrid1.Cells[10,gra]));
gra:=gra+1;
until gra>=it;
end;

```

```

if RadioButton10.checked=true then
if it>0 then
begin
Series1.Clear;
gra:=1;
repeat
Series1.Add(strtoint(StringGrid1.Cells[11,gra]));
gra:=gra+1;
until gra>=it;
end;

```

```

if RadioButton11.checked=true then
if it>0 then
begin
Series1.Clear;
gra:=1;

```

```

repeat
Series1.Add(strtoint(StringGrid1.Cells[12,gra]));
gra:=gra+1;
until gra>=it;
end;

```

```

if RadioButton12.checked=true then
if it>0 then
begin
Series1.Clear;
gra:=1;
repeat
Series1.Add(strtoint(StringGrid1.Cells[13,gra]));
gra:=gra+1;
until gra>=it;
end;

```

```

if RadioButton13.checked=true then
if it>0 then
begin
Series1.Clear;
gra:=1;
repeat
Series1.Add(strtoint(StringGrid1.Cells[14,gra]));
gra:=gra+1;
until gra>=it;
end;

```

// Relógio

```

procedure TForm1.Timer1Timer(Sender: TObject);
begin
operando:=operando+1;
segundo:=segundo+1;

```

```

if segundo=60 then
begin
segundo:=0;
minuto:=minuto+1;
if minuto=60 then
begin
minuto:=0;
hora:=hora+1;
end;
end;

```

```

if (segundo div 10)=0 then Edit18.Text:=('0')+inttostr(segundo)

```



```

else Edit18.Text:=inttostr(segundo);
if (minuto div 10)=0 then Edit17.Text:=( '0')+inttostr(minuto)
else Edit17.Text:=inttostr(minuto);
if (hora div 10)=0 then Edit16.Text:=( '0')+inttostr(hora)
else Edit16.Text:=inttostr(hora);
end;

        // Zerar Relogio

procedure TForm1.Button4Click(Sender: TObject);
begin
operando:=0;
segundo:=0;
minuto:=0;
hora:=0;
Edit18.Text:='00';
Edit17.Text:='00';
Edit16.Text:='00';
end;

procedure TForm1.Timer2Timer(Sender: TObject);
begin
    // rotina para mandar it, dt, hora, minuto,
    // segundo, V01, V02, V03, V04, V05, V06, V07, V, etc.
    if CheckBox14.Checked=true then
    begin
        Timer3.Enabled:=true;
        it:=it+1;
        ComLed1.state:=lsON;
        Edit9.Text:=inttostr(it);
        StringGrid1.RowCount:=it+1;
        StringGrid1.Cells[0,it]:=inttostr(it);
        StringGrid1.Cells[1,it]:=Edit16.Text+(':')+Edit17.Text+(':')+Edit18.Text;
        StringGrid1.Cells[2,it]:=Edit2.Text;
        StringGrid1.Cells[3,it]:=Edit3.Text;
        StringGrid1.Cells[4,it]:=Edit4.Text;
        StringGrid1.Cells[5,it]:=Edit5.Text;
        StringGrid1.Cells[6,it]:=Edit6.Text;
        StringGrid1.Cells[7,it]:=Edit7.Text;
        StringGrid1.Cells[8,it]:=Edit8.Text;
        StringGrid1.Cells[9,it]:=Edit14.Text;
        StringGrid1.Cells[10,it]:=Edit15.Text;
        StringGrid1.Cells[11,it]:=Edit1.Text;
        StringGrid1.Cells[12,it]:=Edit11.Text;
        StringGrid1.Cells[13,it]:=Edit12.Text;
        StringGrid1.Cells[14,it]:=Edit10.Text;
    end;

end;

```

```

//mudança do tempo entre coletas de dados
procedure TForm1.Edit13Change(Sender: TObject);
begin
if Edit13.text="" then tc:=1000 else tc:=1000*(strtoint(Edit13.text));
Timer2.Interval:=tc;
end;

procedure TForm1.Button9Click(Sender: TObject);
begin
it:=0;
StringGrid1.RowCount:=2;
StringGrid1.Cells[0,1]:="";
StringGrid1.Cells[1,1]:="";
StringGrid1.Cells[2,1]:="";
StringGrid1.Cells[3,1]:="";
StringGrid1.Cells[4,1]:="";
StringGrid1.Cells[5,1]:="";
StringGrid1.Cells[6,1]:="";
StringGrid1.Cells[7,1]:="";
StringGrid1.Cells[8,1]:="";
StringGrid1.Cells[9,1]:="";
StringGrid1.Cells[10,1]:="";
StringGrid1.Cells[11,1]:="";
StringGrid1.Cells[12,1]:="";
StringGrid1.Cells[13,1]:="";
StringGrid1.Cells[14,1]:="";
Edit9.Text:='0';
erro:=0;
Label27.Caption:='0';
end;

procedure TForm1.Button8Click(Sender: TObject);
begin
Form3.Show;
end;

end.

```

Para o controle de temperatura, escolheram-se as temperaturas de trabalho de 50 °C e 90 °C para o módulo e para os umidificadores, respectivamente. Para o módulo, quando o controlador recebe os dados de temperatura, ele compara com dois limites, limite inferior de 45 °C e superior de 55 °C. Se a temperatura estiver abaixo de 45 °C, uma resistência elétrica é

acionada para aquecimento da célula. Caso a temperatura for superior a 55 °C, o sistema de arrefecimento do módulo aciona um sistema de ventilação forçada. Para o umidificador, os limites para atuação do controlador é de mais ou menos 2 °C, ou seja, se a temperatura for inferior a 88° C as resistências de aquecimento são ligadas e permanecem até que a temperatura atinja de 92 °C.

As temperaturas do umidificador e do módulo são medidas por termopares do tipo K e o controlador de temperatura recebe estes sinais da placa de aquisição. Os sinais chegam ao controlador digitalmente, representados por um número binário de 8 bits. O sinal recebido varia de 0000 0000 até 1111 1111, sendo que o 0000 0000 representa 0 °C, enquanto que o 1111 1111 representa 200 °C. Pode-se analisar a resolução:

$$\text{Resolução} = \Delta T / (2^n - 1)$$

$$\text{Resolução} = 200 / (2^8 - 1)$$

$$\text{Resolução} = 0,7843^\circ \text{ C}$$

Isto significa que:

0000 0000 corresponde a 0° C

0000 0001 corresponde a 0,78° C

0000 0010 corresponde a 1,56° C

0000 0011 corresponde a 2,35° C

0000 0100 corresponde a 3,14° C e assim por diante.

Para se determinar qual o número binário que representa as temperaturas limites de controle, 45, 55, 88 e 92° C, utiliza-se a seguinte relação:

$$\text{Nível} = T / \text{Resolução}$$

$$\text{Nível1} = 45 / 0,7843$$

$$\text{Nível1} = 57,37$$

$$\text{Nível2} = 55 / 0,7843$$

$$\text{Nível2} = 70,13$$

$$\text{Nível3} = 88 / 0,7843$$

$$\text{Nível3} = 112,20$$

$$\text{Nível4} = 92 / 0,7843$$

$$\text{Nível4} = 117,30$$

Arredondando-se os valores obtidos e comparando-se com os valores de temperatura limite, tem-se:

Nível1:

$$57 \times 0,7843 = 44,70$$

$$\text{erro1} = 45 - 44,70 = 0,30$$

Nível2:

$$70 \times 0,7843 = 54,90$$

$$\text{erro2} = 55 - 54,90 = 0,10$$

Nível3:

$$112 \times 0,7843 = 87,84$$

$$\text{erro3} = 88 - 87,84 = 0,16$$

Nível4:

$$117 \times 0,7843 = 91,76$$

$$\text{erro4} = 92 - 91,76 = 0,24$$

Analisando os valores dos erros resultantes da conversão analógico/digital, percebe-se que utilizar 8 bits para representar as temperaturas é bastante aceitável.

Convertendo os valores obtidos nos cálculos dos níveis de temperatura em números em binários, tem-se:

$$\text{Nível1b} = 57_{\text{d}} = 0011\ 1001_{\text{b}}$$

$$\text{Nível2b} = 70_{\text{d}} = 0100\ 0110_{\text{b}}$$

$$\text{Nível1b} = 112_{\text{d}} = 0111\ 0000_{\text{b}}$$

$$\text{Nível1b} = 117_{\text{d}} = 0111\ 0101_{\text{b}}$$

Esses são os valores que devem ser implementados na rotina do programa do microcontrolador que fará o controle de temperatura. Sendo a variável T1 a temperatura do módulo, T2 a temperatura do umidificador, AC1 o aquecedor do módulo, AC2 o radiador do módulo e AC3 o aquecedor do umidificador, tem-se:

Se $T1 < 0011\ 1001$ então AC1 deve ser ligado e AC2 desligado

Se $T1 > 0100\ 0110$ então AC2 deve ser ligado e AC1 ligado

Se $0011\ 1001 \leq T1 \leq 0100\ 0110$ então AC1 e AC2 devem ser desligados

Se $T2 < 0111\ 0000$ então AC3 deve ser ligado até que $T2 = 0111\ 0101$

Para controlar estes dados foi utilizado um microcontrolador PIC16F84A, fabricado pela Microchip, que é capaz de fazer o procedimento acima.

Na FIG. 73 é apresentado o esquema elétrico de ligação dos componentes para controle de temperatura do módulo e dos umidificadores.

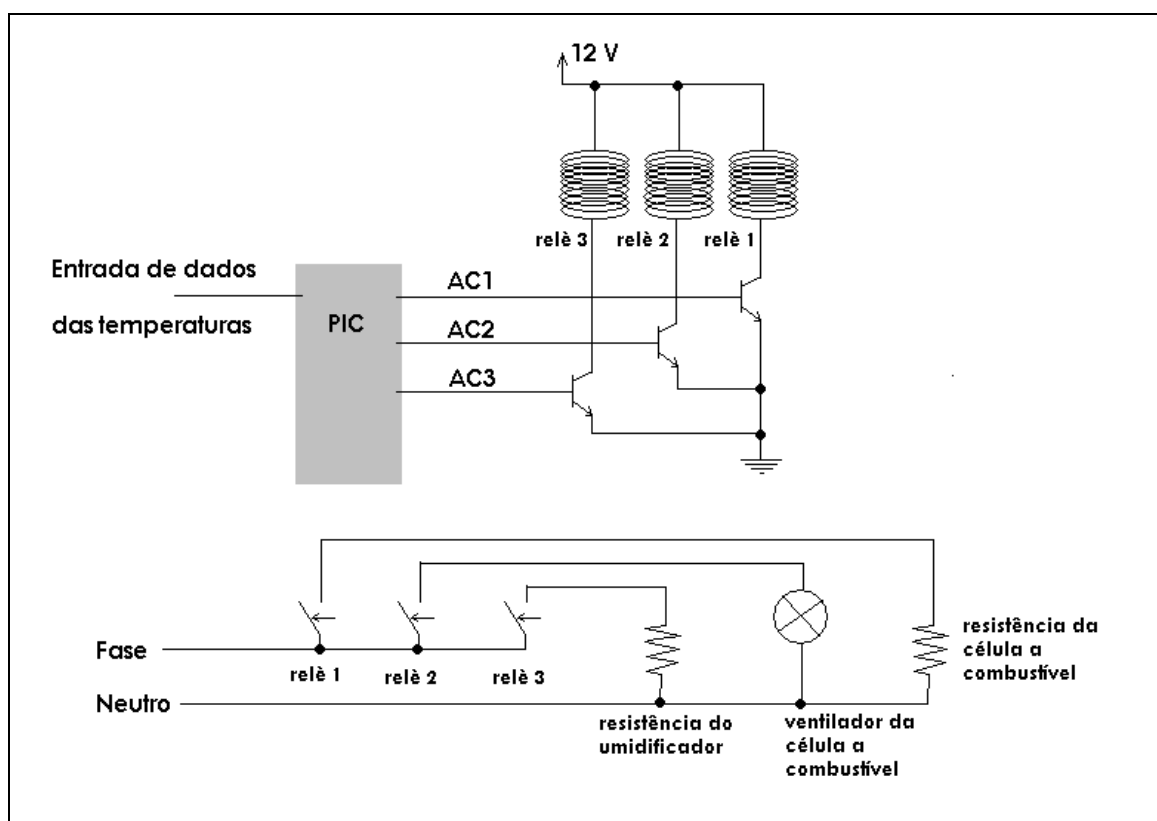


FIGURA 73 - Esquema elétrico do controlador de temperatura.

Na FIG. 73 os dados de temperatura do módulo e do umidificador são recebidos pelo microcontrolador PIC16F84A, onde são gerados três sinais de saídas: sinal AC1: resistência elétrica colocada nas laterais do módulo, que quando acionada aquece o módulo; sinal AC2: ventilador que fica na próxima ao módulo, que ao ser acionado refrigera o módulo; sinal AC3: resistência colocada internamente no umidificador, que quando acionada aquece a água.

Um transistor BC 548 opera como chave para acionamento do ventilador e das resistências do módulo e do umidificador. Quando ele está em corte o relê

está desativado, quando o transistor está saturado o relé será ativado, e acionará o ventilador ou as resistências de acordo com a necessidade da operação.

Para o controle automático de vazão utilizou-se um microcontrolador PIC16F877. Este microcontrolador tem um número maior de terminais de saída e entrada em relação ao utilizado para o controlador de temperatura, como mostrado na FIG. 74.

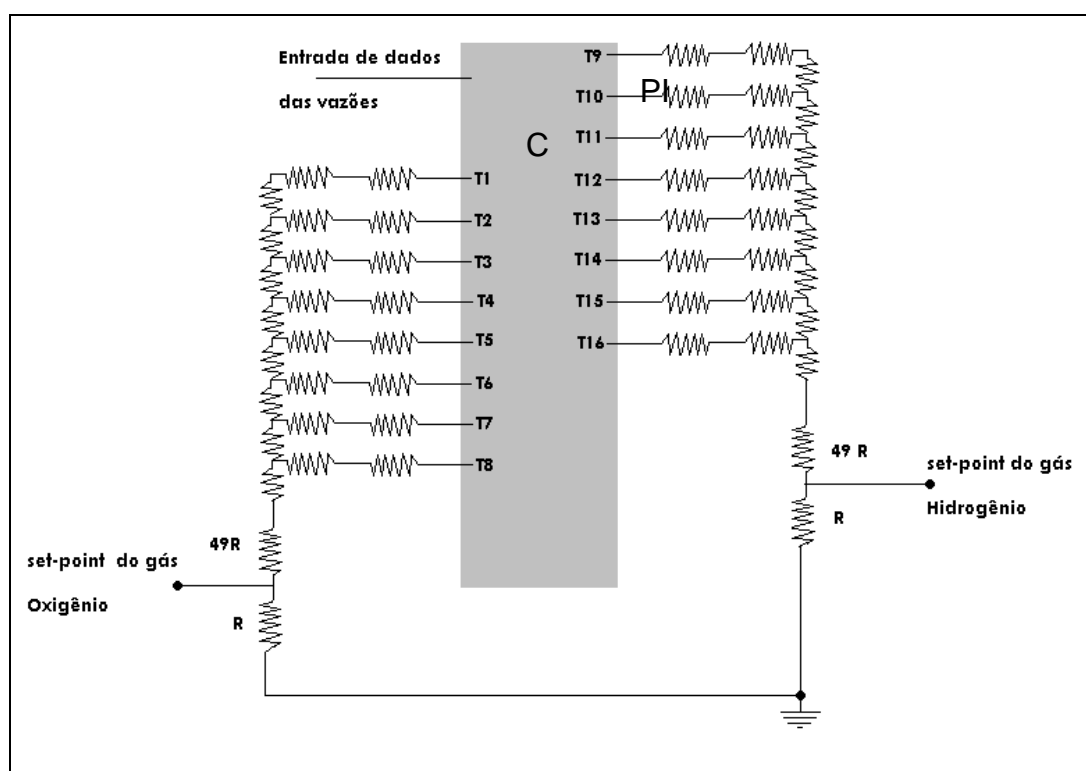


FIGURA 74.- Esquema elétrico do controlador de vazão

O controle de vazão foi feito de forma manual e lenta, e, uma vez que as vazões dos dois gases devem mudar simultaneamente e rapidamente para um valor de corrente desejado no módulo, a automação do controle de vazão trouxe um ganho considerável de tempo e precisão na obtenção das curvas de polarização.

O processo de controle foi feito de forma inversa à aquisição de dados, deve-se transformar um sinal digital para um analógico.

A partir da corrente de operação do módulo, o programa calcula a vazão de gás e envia um sinal para o controlador de vazão.

Um exemplo para o sinal de entrada pode ser: 0001 1111 0011 1100. Os 8 primeiros bits referem-se à vazão de gás oxigênio e os 8 seguintes referem-se à vazão de gás hidrogênio.

A função do microcontrolador é colocar esses dados em diferentes terminais, e mantê-los fixos até o recebimento de novos sinais:

A partir desses estados de terminais é possível transformar o sinal de digital para analógico utilizando uma técnica chamada de rede R-2R.

T1: 0	T9: 0
T2: 0	T10: 0
T3: 0	T11: 1
T4: 1	T12: 1
T5: 1	T13: 1
T6: 1	T14: 1
T7: 1	T15: 0
T8: 1	T16: 1

Obtêm-se então um sinal proporcional à vazão. Quando os terminais apresentam 0000 0000 o potencial de saída é de 0 V, e quando os terminais apresentam 1111 1111 o potencial de saída é de 5 V.

Porém a faixa de trabalho do controlador de vazão mássico tem uma razão de $10 \text{ L min}^{-1} \text{ V}^{-1}$, ou seja, colocando-se um potencial de 1 V no “*set-point*” se tem uma vazão de 10 L min^{-1} . Para aumentar a sensibilidade do controle é necessário utilizar-se um divisor de potencial.

Para se dimensionar o divisor de potencial, primeiramente deve-se saber qual a vazão de gases máxima que será necessária para operação do módulo. Adotou-se para este módulo a taxa de 1 L min^{-1} de gás.

Quando os terminais obtiverem 1111 1111 o “*set-point*” deve ser de 0,1 V. Portanto a relação $5 \text{ V} / 0,1 \text{ V}$ equivale dividir o potencial obtido pela rede R-2R por 50.

Neste caso para dimensionar os resistores do divisor de Potencial deve-se colocar um resistor R, com um terminal no terra e outro no “*set-point*”, e um resistor 49R com um terminal no “*set-point*” e o outro na saída da rede R-2R.

Para o cálculo da resolução, tem-se:

$$\text{Resolução} = \Delta\Phi / (2^n - 1)$$

$$\text{Resolução} = 1000 - 0 / (2^8 - 1)$$

$$\text{Resolução} = 3,92 \text{ mL min}^{-1}$$

Esta resolução já é aceitável, pois é inferior ao valor que consegue ajustar manualmente o controlador de fluxo, que é de 10 mL min^{-1} .

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BABOLI, M. K.; KERMANI, M. J. *A Two-dimensional, Transient, Compressible Isothermal and Two-phase model for the Air-side Electrode of PEM Fuel Cells*, **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 7644 – 7654, 2008

BACA, C. M.; TARVIS, R.; BANG, M. *Three-dimensional, Single-phase, Non-isothermal CFD model of a PEM Fuel Cell*. **J. Power Sources**, n. 178, p. 269-281, 2008.

BALDO, W. R. ***Desenvolvimento de um método de preparação de conjuntos eletrodo - membrana - eletrodo para células a combustível a membrana trocadora de prótons (PEMFC)***. 2003. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

BARBIR, F. ***PEM Fuel Cells – Theory and Practice***. Elsevier Academic Press, 2005.

BARBIR, F.; GOMEZ, T. *Efficiency and Economics of Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cell*. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 22, n. 10/11, p. 1027 – 1037, 1997.

BURNS, L. D.; McCORMICK, J. B.; BORRONI-BIRD, C. E. *Um Futuro Limpo*, **Sci. Am.**, Ano 1, n. 6, p. 80 – 89, 2002.

BLUNK, R.; ELHAMID, M. H. A., LISI, D.; MIKHAISL, D. *Polymeric Composite Bipolar Plates for Vehicle Applications*. **J. Power Sources**, n.156, p. 151-157, 2006.

CARMO, M. ***Preparação, caracterização e avaliação de carbono funcionalizado para aplicações em células a combustível tipo PEM***. 2008. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

CHEDDIE, D.; MUNROE, N. *Mathematical Model Using PBI Membrane*. **Energy Convers. Manage.** v. 47, p. 1490-1504, 2006.

CHEN, Y.; XU, H.; WANG, Y.; JIN, X.; XIONG, G. *Hydrogen production from liquid hydrocarbon fuels for PEMFC*. **Application Fuel Process. Technol.**, n. 87, p. 971–978, 2006.

CHO, E. A.; JEON, U. S.; HÁ, H. Y.; HONG, S. A.; OH, I. H. *Characteristics of composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cell*. **J. Power Sources**, n.125, p. 178-182, 2004.

CHOI, K. H.; PARK, D. J; RHO, Y. W.; KHO, Y. T.; LEE, T. H. *A study of internal humidification of an integrated PEMFC stack*. **J. Power Sources**, n. 74 p. 146-150, 1998.

CHU, D.; JIANG, R. *Performance of polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) stacks. Part 1. Evaluation and simulation of an air-breathing PEMFC stack*. **J. Power Sources**, n. 83, p. 128 – 133, 1999.

COSTAMAGNA, P. *Transport phenomena in polymeric membrane fuel cells*. **Chem. Eng. Science**, n. 56, 323 – 332, 2001

DAMAY, F.; KLEIN, L. C. *Transport properties of Nafion® composite membranes for proton-exchange membranes fuel cells*. **Solid State Ion.**, n. 162-163, p. 261–267, 2003.

DOE **Fuel Cell Handbook, Seventh Edition**, EG&G Technical Services, Inc. 2004.

ELAM, C. C.; PADRÓ, C. E. G. ; SANDROCK, G.; LUZZI, A.; LIMBLAD, P.; HAGEN, E. F. *Realizing the hydrogen future: the International Energy Agency's efforts to advance hydrogen energy technologies*. **Int. J. Hydrogen Energy**, n. 28, p. 601 – 607, 2003

ELECTROCELL *Composição de Placa Distribuidora de Fluxo de Gás para Células a Combustível e Processo de Fabricação de Placa Distribuidora de Fluxo de Gás para Células a Combustível*. **INPI** n. PI0604768-8, 2006.

EMTU, 2008 – Ônibus a Hidrogênio Começa a ser Realidade – **Jornal O Estado de São Paulo**, p. A20, 27 jan. 2008.

FORTUNA, A.O. Técnicas Computacionais para Dinâmica dos Fluidos – Conceitos Básicos e Aplicações. Edusp, 2000.

FRANCO, E. G. ***Desenvolvimento de Novos Eletrocatalisadores para Células a Combustível a Membrana Polimérica Trocadora de Prótons***. 2005. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP, São Paulo.

FREY, T.; LINARDI, M. *Effects of membrane electrode assembly preparation on the polymer electrolyte membrane fuel cell performance*. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 99 – 105, 2004.

GOTZ, M.; WENDT, H. *Binary and ternary anode catalyst formulations including the elements W, Sn and Mo for PEMFCs operated on methanol or reformat gas*. **Electrochimica Acta**, v. 43, no. 24, p. 3637 – 3644, 1998.

HANDBOOK OF FUEL CELL ***Fundamentals Technology and Applications***. John Wiley & Sons Ltd., v. 1, c. 5 p. 31, 2003.

HEINZEL, A.; MAHLENDORF, F.; NIEMZIG, O.; KREUZ, C. *Injection moulded low cost bipolar plates for PEM fuel cells*. **J. Power Sources**, n. 131, p. 35–40, 2004.

HERMANN, A.; CHAUDBURI, T.; SPAGNOLI, P. *Bipolar plates for PEM fuel cells: a Review*. **Int. J. Hydrogen Energy**, n. 30, p. 1297 – 1302, 2005.

JIANG, R; CHU, D., *Stack design and performance of polymer eletrolyte membrane fuel cell*. **J. Power Sources**, v. 93, p. 25 – 31, 2001.

JOHNSON, R.; MORGAN, C.; WITMER, D.; JOHNSON, T. *Performance of a proton exchange membrane fuel cell stack*. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 26, p. 879 – 887, 2001.

KORDESCH, K.; SIMADER, G. *Fuel cell and their applications*, **VCH Verlagsgesellschaft mbH**, p. 12, 1996

LEE, J. H; LALK, T. R.; APPELBY, A. J., *Modeling electrochemical performance in large scale proton exchange membrane fuel cell stacks*. **J. Power Sources**, v. 70, p. 258 – 268, 1998.

LINARDI, M.; WENDT, H.; ARICÓ, E. *Células a Combustível de Baixa Potência para Aplicações Residenciais*, **Química Nova** QN 25, n. 3, p. 470-476, 2002.

LIU, F.; YI, B.; XING, D.; YU, J.; ZWANG, H. *Nafion®/PTFE composite membranes for fuel cell applications*. **J. Membrane Sci.**, v. 212, p.213 – 223, 2003.

MAKKUS, R. C.; JANSSEN, A. H. H.; BRUJIN, F. A.; MALLANT, R. K. A. M. *Use of stainless steel for cost competitive bipolar plates in the SPFC*. **J. Power Sources**, n. 86, p. 274 – 282, 2000.

MATOS, B. R.; SANTIAGO, E. I.; FONSECA, F. C.; LINARDI, M.; LAVAYEN, V.; LACERDA, R. G.; LADEIRA, L. O.; FERLAUTO, A. S. *Nafion-titanate nanotube composite membranes for PEMFC operating at high temperature*. **J. Electrochemical Soc.**, n. 154, p. B1358 – B1361, 2007.

MÉRIDA, W. R.; MCLEAN, G.; DJILALI, N. *Non-planar architecture for proton exchange membrane fuel cells*. **J. Power Sources**, n. 102, p. 178–185, 2001

MEHTA, V.; COOPER, J. S. *Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing*. **J. Power Sources**, n. 114, p. 32 – 53, 2003.

MIDDLEMAN, E.; KONT, W.; VOGELAAR, B.; LENSSEN, J.; WALL, E. de. *Bipolar plates for PEM fuel cell*. **J. Power Sources**, n. 118, p. 44 – 46, 2003.

PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. *Development of small polymer electrolyte fuel cell stacks*. **J. Power Sources**, n. 70, p.55 – 58, 1998.

PAGANIN, V. A. ***Desenvolvimento e Caracterização de Eletrodos de Difusão de Gás para Células a Combustível contendo Nafion como Eletrólito***. 1997. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, São Carlos, São Paulo.

PEKULA, N.; HELLER, K.; CHUANG, P. A.; TURHAN, A.; MENCH, M. M.; BRENIZER, J. S.; ÜNLÜ, K. *Study of water distribution and transport in a polymer electrolyte fuel cell using neutron imaging*. **Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.**, A 542, p. 134-141, 2005.

PERNA, A. Hydrogen from ethanol: *Theoretical optimization of a PEMFC system integrated with a steam reforming processor*. **Int. J. Hydrogen Energy**, n. 32, p. 1811 – 1819, 2007.

POZIO, A.; ZAZA, F.; MASCI, A.; SILVA, R. F. *Bipolar plate materials for PEMFCs: A conductivity and stability study*. **J. Power Sources**, n. 179, p. 631 - 639, 2008.

PRASANNA, M.; CHO, E. A.; LIM, T. H.; OH, I. H. *Effects of MEA fabrication method on durability of polymer electrolyte membrane fuel cells*. **Electrochimica Acta**, no. 53, p. 5434 – 5441, 2008.

QI, Z.; KAUFMAN, A. *Enhancement of PEM fuel cell performance by steaming or boiling the electrode*. **J. Power Sources**, n. 109, p. 227 - 229, 2002.

RAISTRICK, I. A. **Electrode Assembly for use in a Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell**. US Patent nº 4.876.115 de 24 de outubro de 1989.

RHO, Y. W.; SRINIVASAN, S.; KHO, Y. T. *Mass transport phenomena in proton exchange membrane fuel cells using O₂/He, O₂/Ar and O₂/N₂ mixtures. II Theoretical analysis*. **J. Electrochemical Soc.**, n. 141, p. 2089 - 2096, 1994.

RIKUKAWA, M.; SANUI, K. *Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers*. **Prog. Polym. Sci**, n. 25, p. 1463 – 1502, 2000

SANTARELLI, M. G.; TORCHIO, M. F. *Experimental analysis of the effects of the operating variables on the performance of a single PEMFC*. **Energy Conversion and Management**. no. 40, p. 40 – 51, 2007.

SILVA, D. F.; NETO, A. O.; PINO, E. S.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E. V. *PtRu/C electrocatalysts prepared using gamma irradiation*. **J. Power Sources**, n. 170, p. 303 - 307, 2007.

SPINACÉ, E. V., VASCONCELOS, T. R. R.; NETO, A. O.; LINARDI, M., *Processo de Preparação de Eletrocatalisadores para Aplicação em Células a Combustível com Membrana Trocadora de Prótons*. **INPI** n. 0304121-2, 2003.

SPINACÉ, E. V., NETO, A. O.; VASCONCELOS, T. R. R.; LINARDI, M., *Electro-oxidation of ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by alcohol-reduction process*. **J. Power Sources**, v. 137, p. 17 – 23, 2004.

SPINACÉ, E. V., FARIAS, L. A., LINARDI, M., NETO, A. O. *Preparation of PtSn/C and PtSnNi/C electrocatalysts using the alcohol-reduction process*. **Mater. Lett.** v. 62, p. 2099-2102, 2008.

SPRINGER, T. E.; ZAWODZINSKI, T. A.; GOTTESFELD, S. *Modeling and experimental diagnostics in polymer electrolyte fuel cells*. **J. Electrochemical Soc.**, n. 138, p. 2334, 1991.

SQUADRITO, G.; BARBERA, O.; GIACOPPO, G.; URBANI, F.; PASSALACQUA, E. *Polymer electrolyte fuel cell stack research and development*. **Int. J. Hydrogen Energy**, n. 33, p. 1941 – 1946, 2008.

STARZ, K. A.; AUER, E.; LEHMANN, T.; ZUBER, R. *Characteristics of platinum-based electrocatalysts for mobile PEMFC*. **J. Power Sources**, n. 84, p. 167–172, 1999.

STUMPER, J.; STONE, C. *Recent advances in fuel cell technology at Ballard* **J. Power Sources**, n. 176, p. 468–476, 2008

SU, Z. Y.; LIU, C. T.; CHANG, H. P.; LI, C. H.; HUANG, K. J. ;SU, P. C. *A numerical investigation of the effects of compression force on PEM fuel cell performance*. **J. Power Sources**, n. 183, p. 182–192, 2008

SUI, P. C.; KUMAR, S.; DJILALI, N. *Advanced computational tools for PEM fuel cell design. Part 1. Development and base case simulations*. **J. Power Sources**, n. 180, p. 410–422, 2008.

TICIANELLI, E. A.; REDONDO, A.; DEROUIN, I. C. R.; SRINIVASAN, S. *Methods to advance technology of proton exchange membrane fuel cells*. **J. Electrochem. Soc.**, n. 135, p. 2009 - 2014, 1988.

TUSI, M. M.; BRANDALISE, M.; CORREA, O. V.; NETO, A. O.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E. V. *Preparation of PtRu carbon hybrids by hydrothermal carbonization process. Mater. Res.*, vol. 10, n. 2, p. 171 – 175, 2007.

VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H. A. ***Handbook of Fuel Cells – Fundamentals Technology and Applications***. vol. 1, cap. 4, p. 27 – 2003.

WANG, L.; HUSAR, A.; ZHOU, T.; LIU, H. *A parametric study of PEM fuel cell performances. Int. J. Hydrogen Energy*, n. 28, p. 1263 – 1272, 2003

WANG, C. Y. *Fundamental models for fuel cell engineering. Chem Rev*, v. 104, p. 4727-4766, (2004)

WEBER, A. Z.; NEWMAN, J. *Modeling transport in polymer-electrolyte fuel cells. Chem. Rev.*, v. 104, p. 4679-4726, 2004.

WENDT, H.; GÖTZ, M. e LINARDI, M. *Tecnologia de Células a Combustível. Química Nova*, v. 23 (4), p. 538-546, 2000.

WILKINSON, D.; STECK, A. *General Progress in the Research of Solid Polymer Fuel Cell Technology at Ballard*. In: **“Proceedings of the Second International Symposium on New Materials for Fuel Cell and Modern Battery Systems”**, Montreal, Quebec, Canada, July 6 - 10 / 1997

ZAWODZINSKI, T. A.; DEROUIN, C.; RADZINSKI, S.; SHERMAN, R. J.; SMITH, V. T.; SPRINGER, T. E.; GOTTESFELD, S. *Water uptake by and transport through Nafion 117 membranes. J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, n. 4, p. 1041 – 1047, 1993.

ZEGERS, P. *Fuel cell commercialization: The key to a hydrogen economy. J. Power Sources*, n. 154, p. 497 - 502, 2006.

ZHANG, J.; XIE, Z.; ZHANG J.; TANG, Y.; SONG, C.; NAVESSIN, T.; SHI, Z.; SONG, D.; WANG, H.; WILKINSON, D. P.; LIU, Z. S.; HOLDCROFT, S. *High temperature fuel cell. J. Power Sources*, n. 160, p. 872 - 891, 2006.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)