

Trabalho de Formatura Iniciação Científica

Modelagem Matemática de Célula a Combustível tipo PEM

Aluno: Keith Takizawa

Orientador: Dr. Adonis M. Saliba Silva – CCN – IPEN

Co-orientador: Dr. Marcelo Linardi – CCTM – IPEN

Supervisora: Dra. Nina S. T. Hirata – DCC – IME

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Instituto de Matemática e Estatística

2003

Parte I
Tema: parte técnica

Tabela dos principais símbolos	3
Introdução	4
1.0 - Célula a combustível	6
1.1 - Ânodo	6
1.2 - Cátodo	6
1.3 - Eletrólito	6
1.4 - Tipos de células a combustível	7
1.5 - Eficiência	8
2.0 - Membrana Polimérica Trocadora de Prótons	9
3.0 - Metodologia empregada	13
4.0 - Teorias e sistemas estudados	13
4.1 - Eletroquímica	13
4.2 - Computação	14
5.0 - Modelos estudados / empregados	14
6.0 - Resultados	18
7.0 - Conclusões	19
Referências bibliográficas	19
Referências Web	21
Informações complementares	21

Parte II
Tema: experiência Iniciação Científica & BCC

1. Desafios e frustrações	22
2. Disciplinas relevantes	23
3. Membros da equipe	23
4. Ambiente IME e ambiente IPEN	23
5. Observação sobre a aplicação prática	24
6. Dicas e incentivo para a atuação na área	24

Tabela dos principais símbolos

ΔGr : energia livre de reação Gibbs (J)

ΔHr : entalpia da reação (J)

ΔS^o : entropia (mudança padrão)

$\eta_{\text{eletroquímico}}$: eficiência

v_{stack} : tensão total do módulo ou stack de células a combustível (V)

v_{fc} : tensão de um célula a combustível unitária (V)

i_{fc} : densidade de corrente de uma célula a combustível (A/cm^2)

E : potencial termodinâmico (V)

η_{act} : sobretensão por ativação (V)

η_{ohm} : sobretensão ôhmica (V)

η_{conc} : sobretensão por concentração (V)

E^o : potencial de referência (V)

$p_{H_2}^*$: pressão parcial do hidrogênio (atm)

$p_{O_2}^*$: pressão parcial do oxigênio (atm)

T_0 : temperatura padrão (K)

T_{fc} : temperatura da célula a combustível (K)

x_{H_2O} : fração molar de água

$v_{f_{act}}$: função da sobretensão por ativação

R_{ohm} : resistência da membrana polimérica à condução de íons (Ω)

t_m : espessura da membrana (m)

σ_m : condutividade da membrana ($\Omega \cdot cm$)⁻¹

λ_m : número inteiro indicador da quantidade de água na membrana

i_{max} : densidade de corrente máxima (A/cm^2)

R: constante da lei dos gases

n: número de mols

F: constante de Faraday

Parte I

Introdução

Seguindo uma tendência mundial, criou-se no IPEN - CNEN/SP, [16], em 1998 uma nova frente de estudos na área de fontes energéticas eficientes e de baixo impacto ambiental. Conseqüentemente, escolheu-se como novo projeto institucional o estudo e desenvolvimento de sistemas associados à tecnologia de ***células ou pilhas a combustível***.

A invenção das células ocorreu há mais de 160 anos (1838), por *William Robert Grove* [1]. Durante uma experiência de eletrólise da água, quebra da molécula de água em hidrogênio e oxigênio por eletricidade, ele notou que, por um curto espaço de tempo e após seu término, ocorria a passagem de corrente entre os eletrodos, indicando uma reação de sentido contrário ao almejado.

Por terem custo muito elevado sua aplicação prática deu-se somente na década de 60, no programa espacial norte-americano. As células eram capazes de fornecer energia suficiente para a operação da nave espacial e fornecer, como resíduo, um elemento muito precioso para os astronautas: água.

Com o grande desenvolvimento na área de materiais dos últimos 15 anos, esta tecnologia, associada à crescente exigência de baixo impacto ambiental, tornou-se bastante promissora no cenário mundial de energia. As células a combustível representam, já a médio prazo, uma alternativa tanto para motores a combustão (unidades móveis), como para geradores de energia de médio porte (100kW) até plantas da ordem de MWatts de potência (unidades estacionárias) [1,2,3].

O modelo econômico atual é baseado na economia do petróleo.

Grande parte dos males enfrentados globalmente possuem alguma relação com a grande dependência relativa ao petróleo, destas, 3 são as mais importantes:

1)

Neste ano de 2003 presenciamos a guerra do Iraque. Da geologia temos estimativas teóricas dizendo que o pico das reservas petrolíferas chegará nos próximos 50 anos. Recentes estudos de renomados geólogos indicam que este pico poderá chegar entre 2010 e 2037. Essas estimativas incluem capacidade das reservas já descobertas e que ainda serão descobertas.

Com a chegada do pico, 70% das reservas se encontrarão no Oriente Médio, aumentando o conflito geopolítico.

2)

O mundo sofre com a poluição descontrolada e mudanças climáticas ocasionadas por ela. Com 67% da energia mundial vinda de termoelétricas o aquecimento global não tenderá a diminuir.

3)

Hoje, de cada US\$1,00 emprestado aos países em desenvolvimento, em torno de US\$0,83 deverá ser devolvido para pagamento de dívidas contraídas na década de 70 devido ao embargo do petróleo. O petróleo que foi utilizado para mover a matriz tecnológica desses países foi o principal responsável pelo endividamento deles.

E há ainda diversos outros fatores a serem argumentados com implicações nas mais diversas áreas, como desemprego, insegurança, etc.

Os problemas mostrados acima são parte de um estudo exposto em Setembro de 2002 pela Fundação de Tendências Econômicas. Ela realizou extensa pesquisa de impacto relativa a adoção da tecnologia de células a combustível pelos países.

Vislumbra-se a chamada Economia do Hidrogênio, uma economia apoiada no uso do hidrogênio, combustível “eterno” e sem dono, como principal fonte energética. A melhor forma de empregar o hidrogênio como combustível é através das células a combustível.

Recentes estudos feitos pelo FED a respeito da área de TI indicam que o futuro problema da informática não estará na infraestrutura e sim no fornecimento de energia, que se encontra envelhecida e problemática no âmbito mundial. A geração distribuída de energia poderá ser uma alternativa para o progresso do setor aliando alta confiabilidade e flexibilidade de novos equipamentos integrados à tecnologia de células a combustível.

O desenvolvimento de células associa outras áreas de estudo, como por exemplo a produção de hidrogênio a partir da **reforma** [1*] de outros combustíveis - fósseis, de biomassa, etc -, incluindo-se aí o etanol (álcool), estratégico para o Brasil, mecanismos de segurança para o transporte de gás hidrogênio, etc.

Além disso, considera-se a produção de hidrogênio também via eletrólise da água, que pode ser efetuada tanto por processo fotovoltaico, energia eólica, pequenas centrais elétricas (PCH's), ondas do mar, uma infinidade de outras fontes não constantes, renováveis e limpas.

Considera-se sua produção até mesmo aproveitando-se a energia térmica gerada no núcleo de reatores nucleares [4,5,6].

A energia obtida por esses meios e aplicada em eletrolisadores produzirá hidrogênio de alta pureza que, uma vez armazenado, poderá ser convertido em energia elétrica através das células a combustível de forma constante.

1.0 Célula ou Pilha a Combustível (CC) – Fuel Cell

Célula a combustível é um dispositivo eletroquímico que combina um combustível (como hidrogênio, metanol ou etanol) e oxigênio e, com a ajuda da eletrocatalise [2*], produz eletricidade, calor e água. Podem ser vistas como baterias (pilhas) químicas, isto é, dispositivos que convertem energia química diretamente em energia elétrica e térmica. Entretanto, uma característica fundamental as difere das baterias comuns: os reagentes (energia química) não estão estocados em seu interior. Esta vantagem lhe confere um funcionamento contínuo.

Ao ser utilizado gás hidrogênio puro como fonte de energia numa célula a combustível e oxigênio como oxidante [2], puro ou advindo do ar atmosférico, a reação química resultante da operação gera, além de eletricidade, calor e vapor de água pura.

Esta conversão ocorre por meio de duas reações químicas parciais em dois eletrodos, ânodo e cátodo, separados por um eletrólito apropriado de acordo com o tipo de célula.

O material do eletrodo também influi na reação, é nele que temos o chamado eletrocatalisador cuja função é acelerar uma reação química, participando da reação sem ser consumido. Seu efeito é fundamental sobre a cinética da reação e difere de acordo com o tipo de célula.

1.1 Ânodo

É onde ocorre a oxidação.

Ele fornece a interface entre o combustível e o eletrólito, catalisa a reação de oxidação de combustível e conduz elétrons para o circuito externo.

1.2 Cátodo

É onde ocorre a redução.

Suas funções são: fornecer a interface entre o oxigênio e o eletrólito, catalisar a reação de redução de oxigênio (conhecida como *RRO*) e conduzir elétrons do circuito externo até a reação.

1.3 Eletrólito

A função do eletrólito é transportar uma das espécies iônicas envolvidas nas reações eletroquímicas e prevenir a condução eletrônica entre os eletrodos (curto-circuito). Pode ser um líquido, um polímero ou um sólido.

O eletrólito pode ser de dois tipos: *alcalino* e *ácido*.
O foco deste trabalho está no tipo ácido cuja reação é dada por:

Ânodo:



Cátodo:



Total:



A principal intenção é utilizar os elétrons livres para realizar trabalho elétrico.

Três dados são importantes para entender o comportamento da célula: potencial, comumente dado em volts, a densidade de corrente e a densidade de potência, que é a corrente produzida pela reação por área ativa da célula (A/cm^2) e a potência produzida pela reação por área ativa da célula (W/cm^2), respectivamente.

1.4 Tipos de células a combustível

Tipo	Eletrólito (espécie transportada)	Faixa de Temp. (°C)	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Alcalina (AFC)	KOH (OH ⁻); 2 mm	60 – 90	Alta eficiência (83% teórica)	<ul style="list-style-type: none"> • Sensível a CO₂; remoção de água • Gases ultra puros, sem reforma 	<ul style="list-style-type: none"> • Espaçonaves • Aplicações militares
Membrana (PEMFC) [DMFC]	Polímero: Nafion® (H ₃ O ⁺) ≅ 0,1 mm	80 - 90	<ul style="list-style-type: none"> • Altas densidade de potência e eficiência. • Operação flexível: robustas • [Oxidação direta de um álcool] 	<ul style="list-style-type: none"> • Custo da membrana e catalisador • Contam. da Pt por CO até 100 ppm • [Permeabilidade da membrana] • [baixas i e potência específica] 	<ul style="list-style-type: none"> • Veículos automotivos • Espaçonaves • Unidades estac.

Tipo	Eletrólito (espécie transportada)	Faixa de Temp. (°C)	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Ácido fosfórico (PAFC)	H ₃ PO ₃ (H ₃ O ⁺) Matriz SiC; 0,1 mm	160 - 200	<ul style="list-style-type: none"> • Maior desenvolvimento tecnológico 	<ul style="list-style-type: none"> • Controle da porosidade do eletrodo • Ainda sensibilidade a CO (> 2 %) • Eficiência limitada pela corrosão 	<ul style="list-style-type: none"> • Unidades estac. (100 kW a alguns MW) • Cogeração eletricidade/calor
Carbonatos fundidos (MCFC)	Carbonatos Fundidos (CO ₃ ²⁻) Matriz LiAlO ₂ 0,5-1,0 mm	650 - 700	<ul style="list-style-type: none"> • Tolerância a CO e CO₂ • Alta eficiência teórica (78%) • Eletrodos à base de Ni • Reforma na célula 	<ul style="list-style-type: none"> • Problemas de materiais • Necessidade da reciclagem de CO₂ • Interface trifásica de difícil controle • Corrosão 	<ul style="list-style-type: none"> • Unidades estac. de 100 kW – 1MW • Cogeração
Cerâmicas (SOFC)	ZrO ₂ (O ²⁻) 50 – 100 μm	800 – 1000	<ul style="list-style-type: none"> • Alta eficiência cinética favorável • Reforma na célula 	<ul style="list-style-type: none"> • Problemas de materiais expansão térmica • Necessidade de pré-reforma 	<ul style="list-style-type: none"> • Unidades estac. de 10 kW a 1 MW • Cogeração

Observação importante: PEMFC e DMFC são células a combustível que utilizam membrana polimérica, mas diferem no tipo de combustível. A DMFC usa metanol e possui comportamento distinto a PEMFC. DMFC não será tratada nesse trabalho.

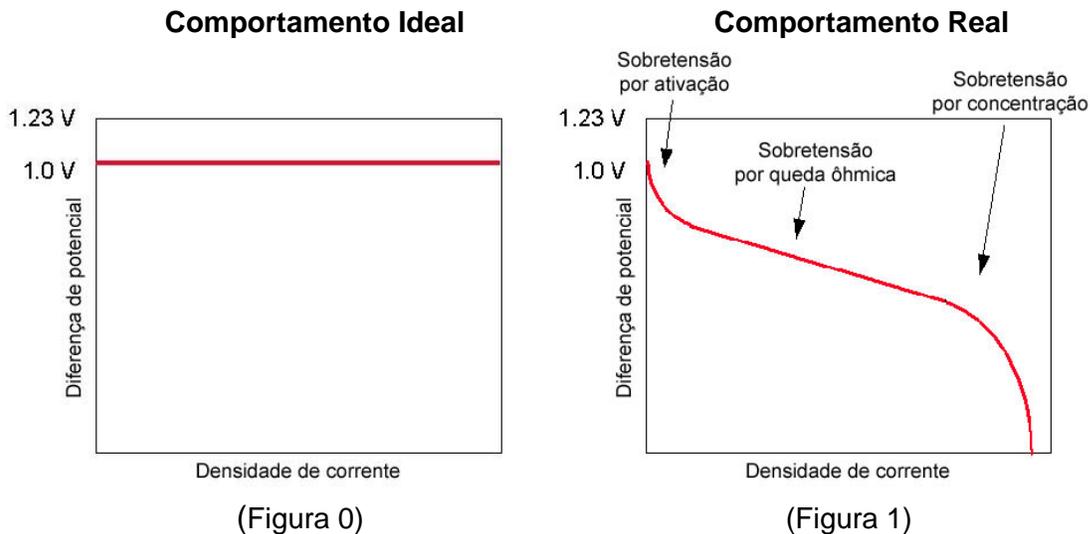
1.5 Eficiência

Ao contrário dos motores a combustão, que têm sua eficiência teórica (máxima) determinada pelo *Ciclo de Carnot*, a eficiência teórica das CC é dada pelo quociente entre a energia livre de reação (Gibbs) ΔGr e a entalpia da reação ΔHr e usualmente supera 90% (0.4):

$$\eta_{\text{eletroquímico}} = \frac{\Delta Gr}{\Delta Hr} \quad (0.4)$$

Entretanto, a eficiência elétrica na prática é menor pelo efeito de **sobretensões**, que são desvios do potencial de equilíbrio da célula, diminuindo seu potencial teórico.

Pode-se ver, nas figuras abaixo, o efeito das sobretensões no funcionamento da célula a combustível:



Esses gráficos são curvas de polarização: a curva de polarização descreve graficamente o comportamento da célula a combustível quando em operação.

No comportamento real de uma célula, podemos notar 3 regiões bem definidas: sobretensão por ativação, resistência ôhmica e por concentração.

Cada uma delas é função de uma série de parâmetros relativos à sua constituição, construção e operação.

2.0 Membrana Polimérica Trocadora de Prótons – PEMFC

Os vários tipos de CC existentes e classificados segundo a sua temperatura de operação, envolvem materiais constituintes distintos e técnicas de construção diversas, implicando em tecnologias diferentes de fabricação de eletrodos e de operação e manutenção das células.

Esta iniciação restringiu-se ao estudo da tecnologia de operação de células a membrana polimérica trocadora de prótons: a do tipo **PEMFC** (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*).

A tecnologia PEM se deve à *General Electric* em meados dos anos 60 advinda do trabalho de *Thomas Grubb* e *Leonard Niedrach*. A companhia desenvolvia pequenas células a combustível para um programa com a *U.S. Navy's Bureau of Ships (Electronics Division)* e a *U.S. Army Signal Corps*. Posteriormente, serviu como parte do programa espacial tripulado da *NASA*, projeto *Gemini*.

PEMFC são células de baixa temperatura de operação, que utilizam uma membrana polimérica como eletrólito. Suas vantagens inerentes: a alta eficiência (densidade de potência maior que todos os outros tipos), menor peso por volume, fácil gerenciamento do eletrólito e fácil "start up" (liga/desliga). Devido à baixa temperatura de operação e utilizando-se ar como alimentação do cátodo, tem-se emissão zero para NO_x .

São as mais promissoras como alternativa para motores a combustão por serem robustas.

Sua aplicação em unidades estacionárias e portátil é promissora.

Atualmente, o fator determinante para a sua entrada no mercado é ainda o seu elevado custo.

As células a combustível tipo PEMFC devem o seu atual, relativamente avançado, estado de desenvolvimento tecnológico à membrana Nafion®. Esta membrana foi desenvolvida nos anos 60 para a produção eletrolítica de cloro pela empresa norte americana *DuPont*. O material da membrana consiste, basicamente, de um polímero perfluorado, que possui unidades de tetrafluoropoliétileno ($n = 5$ a 13), ligado a um éter, que, por sua vez está ligado a um ácido sulfônico [17].

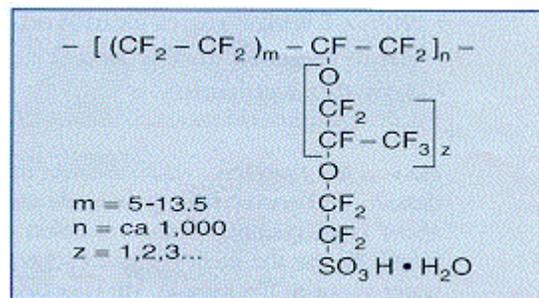


Figura 2
Estrutura química do Nafion®

Devido a sua estrutura baseada no Teflon®, a membrana Nafion® herda sua resistência mecânica, química (inércia química) e térmica.

Mas o que lhe confere propriedades excepcionais para o uso em células é a cadeia sulfônica ácida, ilustrada pela *figura 2*.

Esta cadeia absorve água atribuindo uma alta condutividade e seletividade iônica à membrana.

É a chave para a condução de íons H^+ e a difusão eletro-osmótica.

A figura abaixo [18] ilustra os sítios hidrofóbicos e hidrofílicos quando a membrana se encontra umidificada:

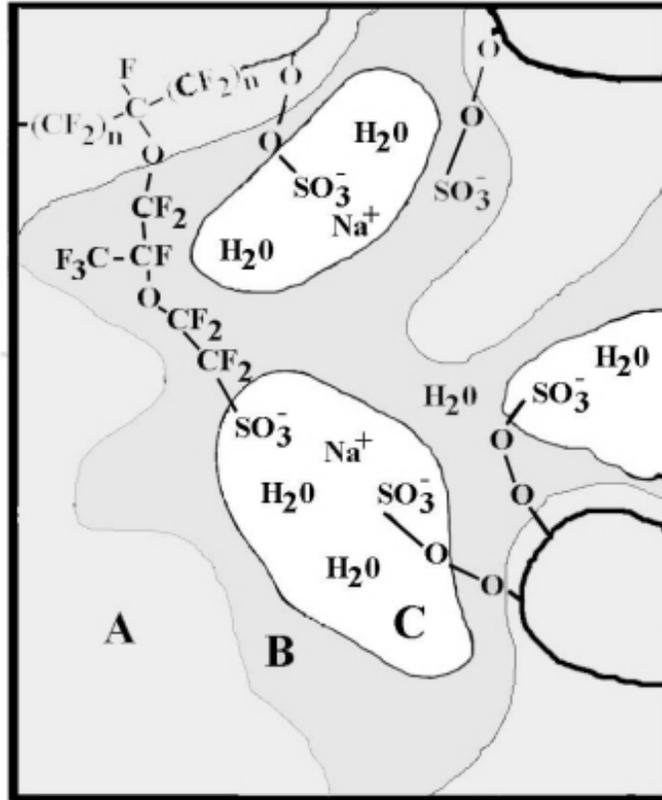


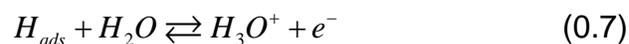
Figura 3: interfaces no Nafion®

Elevando-se a temperatura até próxima de 100°C, eleva-se a pressão de vapor e a membrana seca. A membrana seca não é condutora. Este efeito limita a operação da célula tipo PEMFC de 80 a 90°C.

As desvantagens deste tipo de célula encontra-se no gerenciamento de água na membrana e contaminação da Pt por CO à temperatura de operação.

Vale ressaltar que a platina é um metal caro, com valor de mercado superior ao ouro.

As reações químicas na célula PEM, relativas ao ânodo, são dadas a seguir:



“ads” se refere à molécula adsorvida pela platina.

E as reações no lado do cátodo:



Nesta conversão consome-se um oxidante, o oxigênio, e é uma verdadeira reação de combustão chamada **combustão a frio**.

Uma única célula tem o potencial aproximado de 0.5 a 0.8V, quando gera uma corrente de 500mA/cm². São comumente referidas como **MEA** (*Membrane-Electrode Assembly*).

MEA é o conjunto composto pelos eletrodo ânodo, membrana e eletrodo cátodo, considerando suas respectivas camadas difusoras e catalíticas:

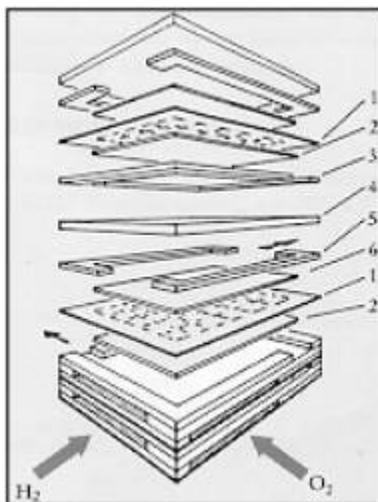


Figura 4: MEA

Onde:

- 1) Placa bipolar.
- 2) cátodo.
- 3) moldura do cátodo.
- 4) eletrólito.
- 5) moldura do ânodo.
- 6) ânodo.

Tais células são empilhadas (**stacks ou módulos**) para produzir tensão útil (de 100 a 300V).

3.0 Metodologia empregada

Esta iniciação científica englobou o estudo da teoria de eletroquímica e pesquisas bibliográficas afim de determinar o estado da arte em modelagens de células a combustível.

Para melhor entendimento, foram necessários acompanhamentos de testes experimentais e método de construção empregado conduzidos no laboratório de células a combustível do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais, CCTM - IPEN.

Para a construção do programa optou-se pela linguagem Java, devido a sua biblioteca gráfica e as classes nativas, que poderão ser utilizadas caso os cálculos fiquem muito pesados com o tempo e desenvolvimento.

A supervisora IME-USP é a professora Dra. Nina S. T. Hirata.

4.0 Teorias e sistemas estudados

4.1 Eletroquímica:

Para entender o funcionamento das células a combustível, iniciou-se um estudo sobre as células galvânicas, pois as células a combustível estão inclusas nesta categoria.

Existe um fenômeno denominado Dupla Cama Elétrica (DCE) que influi em sua operação. Diversos modelos de dupla camada elétrica tentam explicar sua natureza e comportamento, e uma peça importante é a adsorção química. Uma visão geral dos modelos e da adsorção foi realizada.

Os estudos da cinética do eletrodo e características da membrana são fundamentais para o entendimento das sobretensões. Entre as sobretensões vistas, temos: polarização por ativação, polarização por transferência de massa, polarização por cristalização e polarização ôhmica.

A eletrocatalise é uma das chaves da tecnologia. Saber selecionar corretamente a superfície catalítica, a superfície não-catalítica e fazer relacionamentos com a corrente de intercâmbio e coeficiente de Tafel é essencial.

Compreender a estrutura, funcionamento e composição da camada difusora e os eletrodos de difusão gasosa (EDG) são importantes nas considerações sobre os gases reagentes.

Considerar a teoria química com as características das células a combustível pode-se compreender melhor a classificação por tipo utilizada para as células

a combustível, os sistemas de células a combustível criados e os sistemas globais.

Estudou-se também, a produção de hidrogênio via eletrólise, o método de reforma de combustíveis primários e processos de purificação de hidrogênio.

4.2 Computação:

O programa, feito na linguagem Java (J2SE).

Utilizou-se intensamente a biblioteca padrão e os recursos Graphic2D, para a interface gráfica.

Houve a necessidade de alguns testes com regressões estatísticas para encontrar a pressão de saturação de vapor d'água, Software R [19].

No laboratório, o hardware e software Gamry [20] foi utilizado em experimentos práticos. Esse software realiza testes de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS – Electrochemical Impedance Spectroscopy) através de um módulo conectado entre a célula e um microcomputador.

Foram feitas pesquisas e alguns testes com softwares CFD (Computational Fluid Dynamic) disponíveis no mercado e de forma gratuita. Ainda sem ligação com a modelagem, mas com possível aplicação no futuro devido o desenvolvimento de códigos em métodos numéricos em dinâmica dos fluidos, construção de malhas 2D e 3D, pré-processamento, processamento e visualização de resultados para um MEA.

5.0 Modelos estudados/empregados

Esta seção apresentará as principais equações utilizadas e referências para os respectivos autores para a construção de uma curva de polarização.

Como observação importante, o modelo mecanicista utilizado para cálculos de variáveis não tratadas poderão ser encontrados nos trabalhos de Amphlett [9,10] e Stefanopoulou [14].

Os eletrodos considerados na modelagem são os de difusão gasosa (EDG) com nano partículas de Pt (Platina) ancoradas sobre negro de fumo e solução de Nafion®. A platina é o eletrocatalisador.

A maioria dos modelos considerados admitem que a temperatura da célula a combustível é constante, uniforme e completamente controlada por algum sistema de resfriamento em todas as interfaces: camadas difusora, catalítica e membrana.

Como um módulo (stack) de células a combustível compreende de múltiplas células a combustível conectadas em série, sua tensão total, v_{stack} , pode ser simplificada por:

$$v_{stack} = numero_celulas.v_{fc} \quad (0.12)$$

v_{fc} é a tensão de uma célula unitária.

A corrente do módulo é igual a de uma única célula.

Neste sentido, o comportamento é igual às fontes DC em série.

A densidade de corrente é definida como corrente por área:

$$i_{fc} = \frac{corrente_celula}{area_celula} \quad (0.13)$$

A área da célula é comumente 25 cm² (5x5) ou 144 cm² (12x12).

A tensão da célula é calculada pela combinação de modelos baseados na física e relações empíricas da eletroquímica. Em conformidade com a *figura 1*, temos:

$$v_{fc} = E + \eta_{act} + \eta_{ohm} + \eta_{conc} \quad (0.14)$$

“E” é a tensão de circuito aberto, também chamado de potencial termodinâmico da reação.

Ele é definido pela equação de Nernst:

$$E = E^o - \frac{RT}{nF} \ln[p_{H_2}^* (p_{O_2}^*)^{0.5}] \quad (0.15)$$

As pressões são relativas às pressões parciais de concentração de cada reagente.

Amphlett [9,10] derivou esta equação utilizando potenciais de referência padrão ($E_0^o = 1.229V$ e $T_0 = 298.15K$).

$$E = \left\{ E_0^o + (T - T_0) \left(\frac{\Delta S^o}{nF} \right) \right\} - \frac{RT}{nF} \ln[p_{H_2}^* (p_{O_2}^*)^{0.5}] \quad (0.16)$$

Chegando a:

$$E = 1.229 - 0.85 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298.15) + 4.3085 \cdot 10^{-5} \cdot T \left[\ln(p_{H_2}^*) + \frac{1}{2} \ln(p_{O_2}^*) \right] \quad (0.17)$$

Guzzella [13] considera o potencial da célula como uma função sobre diversas variáveis:

$$v_{fc}(i_{fc}, T_{fc}, p_{O_2}^*, p_{H_2}^*, x_{H_2O}, \dots) \quad (0.18)$$

A sobretensão por ativação é um fenômeno relacionado à quebra e formação de ligações químicas, também está relacionada a transferência de elétrons. Sofre influência da Dupla Camada Elétrica (DCE) [3*] e é dada pela seguinte função (Guzzella [13]):

$$\eta_{act} = v f_{act}(T_{fc}, p_{O_2}, p_{H_2}) \cdot (1 - e^{c_1 \cdot i_{fc}}) \quad (0.19)$$

Stefanopoulou [14] considera um resultado semelhante:

$$\eta_{act} = v_0 + v a (1 - e^{c_1 \cdot i_{fc}}) \quad (0.20)$$

va, v0 e c1 são variáveis com forte dependência da pressão parcial de oxigênio e da temperatura. Podem ser determinados por regressões estatísticas.

De acordo com o modelo experimental, essas equações poderão ter resultados distintos.

O estudo de novos eletrocatalisadores e/ou sistemas binários/ ternários/ quaternários de catalisadores refletirão com significância nesta região.

A sobretensão por resistência ôhmica é função da condutividade da membrana (Springer [8]). É proporcional a densidade de corrente produzida e possui a seguinte forma:

$$\eta_{ohm} = i_{fc} \cdot R_{ohm} \quad (0.21)$$

$$R_{ohm} = \frac{t_m}{\sigma_m} \quad (0.22)$$

Esta sobretensão ocorre devido à resistência da membrana polimérica em transferir íons H^+ e resistência das placas coletoras em transferir elétrons. Em especial, novos tipos de membranas influirão nesta região.

A condutividade da membrana é função da umidade da membrana, temperatura e pressões parciais (Springer [8]):

$$\sigma_m = (b_{11} \cdot \lambda_m - b_{12}) \exp \left[b_2 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T_{fc}} \right) \right] \quad (0.23)$$

λ_m é um inteiro indicador da quantidade de água na membrana.

Varia de 0 (0% de água) a 14 (100% de água):

$$\lambda_m = [0, 14] \quad (0.24)$$

b_{11} e b_{12} são valores empíricos que podem ser encontrados em [8].

A sobretensão por concentração é resultado da mudança de concentração dos reagentes na reação.

Guzzella [13], indica uma aproximação para a sobretensão por concentração:

$$\begin{aligned} \eta_{fc}^c(i_{fc}, T_{fc}, p_{O_2}^*, p_{H_2}^*, x_{H_2O}, \dots) = \\ = E(T_{fc}, p_{O_2}, p_{H_2}) - \eta_{act}(T_{fc}, p_{O_2}, p_{H_2}) \cdot (1 - e^{c_1 \cdot i_{fc}}) - \left(R(x_{H_2O}, T_{fc}) + \left[c_2 \cdot \frac{i_{fc}}{i_{max}} \right]^{c_3} \right) \cdot i_{fc} \end{aligned} \quad (0.25)$$

Que pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} \eta_{fc}^c(i_{fc}, T_{fc}, p_{O_2}^*, p_{H_2}^*, x_{H_2O}, \dots) = \\ = E(T_{fc}, p_{O_2}, p_{H_2}) - \eta_{act}(T_{fc}, p_{O_2}, p_{H_2}) \cdot (1 - e^{c_1 \cdot i_{fc}}) - R(x_{H_2O}, T_{fc}) \cdot i_{fc} + \left[c_2 \cdot \frac{i_{fc}}{i_{max}} \right]^{c_3} \cdot i_{fc} \end{aligned} \quad (0.26)$$

A função R acima faz referência à sobretensão por resistência ôhmica.

A última equação é a aproximação da sobretensão por concentração, e é dada por:

$$\eta_{conc} = \left[c_2 \cdot \frac{i_{fc}}{i_{max}} \right]^{c_3} \cdot i_{fc} \quad (0.27)$$

A sobretensão por concentração está relacionada ao transporte de O₂ à superfície do eletrodo e ao processo de formação de moléculas de água no cátodo.

Essa sobretensão é fortemente dependente da estrutura do cátodo.

c_2 , c_3 , i_{max} , são variáveis com forte dependência da pressão parcial de gases reagentes e da temperatura. Podem ser determinados por regressões estatísticas ou empiricamente. De acordo com o modelo experimental, essas equações poderão ter resultados distintos.

7.0 Resultados

Um programa gráfico Java, figura 5, capaz de comparar dados advindos de experimentos em laboratório (vermelho) com os dados simulados pelo programa (azul). A figura 5 mostra uma janela gráfica do programa de final de Setembro de 2003.

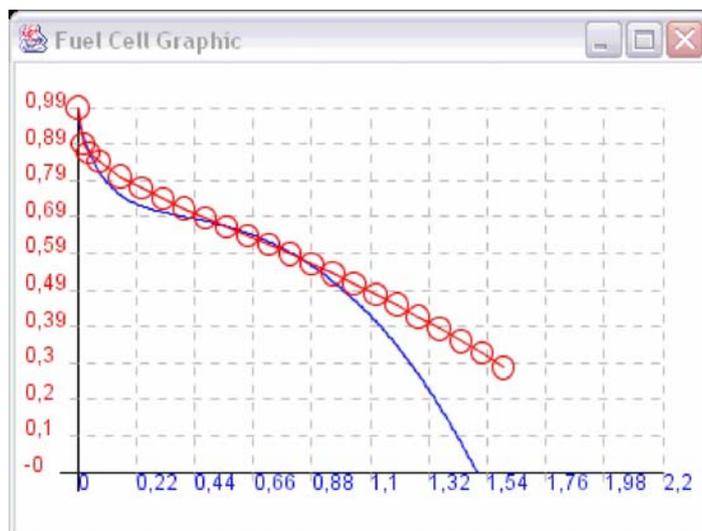


Figura 5: janela gráfica do programa

O programa é basicamente composto por 3 principais classes: uma responsável por fazer cálculos, outra realiza conversão para o formato gráfico e a última é responsável pela interface gráfica. O programa ainda está sendo modificado e melhorado.

Ainda não é possível considerar a curva simulada pelo programa como parâmetro para futuras experiências. Também não foi possível relacionar os softwares CFD disponíveis gratuitamente com o programa.

Os ajustes necessários para adequar o modelo estudado e implementado deverá ser fruto de futuro estudo e alvo de um trabalho de mestrado a ser realizado por Dionísio Fortunato da Silva.

Este trabalho foi parcialmente apresentado no 1º Encontro de Células a Combustível (IPEN) em Outubro de 2003, ilustrado pela figura 5, versão utilizada.

8.0 Conclusões

A modelagem do comportamento de uma célula a combustível é difícil e envolve conhecimentos específicos de outras áreas de conhecimento.

Um modelo ajustado para a realidade das células poderá envolver a utilização de softwares CFD, regressões estatísticas e dados de pesquisas sobre o ponto ótimo de operação.

A diminuição de gastos em experiências em laboratório e entendimento mais aprofundado dos mecanismos que interferem em sua eficiência são os incentivos para que novos estudos em simulação sejam feitos.

Referências Bibliográficas

- [1] Handbook of Batteries and Fuel Cells.
David Linden
McGraw-Hill Book Company, New York, 1984.
- [2] Brennstoffzellentechnik
H. Wendt, M. Götz
Chemie in unserer Zeit, 6 (1997) 301-309.
- [3] Electricity generation by fuel cells
H. Wendt, B. Rohland
Kerntechnik 56,3 (1991) 161-166.
- [4] Industrieseminar Brennstoffzellen des Zentrums für Sonnenenergie
und Wasserstoff-Forschung
Neu – Ulm, Alemanha, 25-26 Jan. 1994
- [5] The clean machine
R. H. Williams
Technology Review, abril (1994) 20-30
- [6] Hydrogen as an alternative automotive fuel.
Fuel cell engines for vehicles.
Cleaner cars.

- Automotive Engineering Review
Out. (1994); Fev. (1997) e Jun. (1997).
- [7] Journal of Power Sources
Modeling fuel cell stacks systems
J.H.Lee, T.R. Lalk (1998)
- [8] Polymer Electrolyte Fuel Cell Model
T.E. Springer, T.A. Zawodzinski and S. Gottesfeld (1991)
J. Electrochem. Soc.
- [9] Performance Modeling of the Ballard Mark IV
Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell
J.C. Amphlett, R. M. Baumert, R. F. Mann, B. A. Peppley and P.R.
Roberge (1995)
Empirical Model Development
J. Electrochem. Soc.
- [10] Performance Modeling of the Ballard Mark IV
Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell
J.C. Amphlett, R. M. Baumert, R. F. Mann, B. A. Peppley and P.R.
Roberge (1995)
Mechanistic Model Development
J. Electrochem. Soc.
- [11] A Water and Heat Management Model for
Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells
Trung V. Nguyen and Ralph E. White (1993)
J. Electrochem. Soc.
- [12] A Mathematical Model of the Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cell
Dawn M. Bernardi and Mark W. Verbrugge (1992)
J. Electrochem. Soc.
- [13] Control Oriented Modelling of Fuel Cell Based Vehicle
Presentation in NSF Workshop on the Integration of Modeling and
Control for Automotive Systems (1999)
L. Guzzella
- [14] Modeling and control for PEMFC stack system
Jay T. Pukrushpan, Anna G. Stefanopoulou, Huei Peng
American Control Conference 2002
- Fundamentos de Eletroquímica
R. Denaro
Ed. Edgard Blucher
- Tecnologia de células a combustível
Hartmut Wendt, Michael Gotz e Marcelo Linardi (1999)
Química Nova
- Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias
Hartmut Wendt, Eliana M. Aricó e Marcelo Linardi (2001)
Química Nova

Modeling a 500W polymer electrolyte membrane fuel cell
Andrew Richard Balkin
University of Technology, Sydney

Referências Web

- [16] <http://www.ipen.br>
- [17] <http://www.permapure.com/newweb/Medical/Medical.htm>
- [18] <http://www.psrc.usm.edu/mauritz/nafion.html>
- [19] <http://www.r-project.org/>
- [20] <http://www.gamry.com/>
- <http://www.vug.uni-duisburg.de/MOUSE/>
- Texto de *Jeremy Rifkin* sobre a "**Economia do Hidrogênio**"
http://www.emagazine.com/january-february_2003/0103feat1.html
- <http://www.h2cars.biz/>

Informações complementares:

[1*] Reforma: transformação catalítica heterogênea de um combustível primário que pode ser um hidrocarboneto (como gás natural, gasolina, etc) ou um álcool (etanol, metanol, propanol) em gás de reforma. Gás de reforma é uma mistura gasosa que contém hidrogênio, vapor d'água, CO e CO₂.

[2*] Eletrocatalise é a aceleração de uma reação de eletrodo por uma substância que não é consumida na reação global. É função da temperatura, utilização (*ageing*), corrosão, envenenamento, etc.

[3*] Dupla camada elétrica ocorre devido a distribuição desigual de cargas através da superfície de interface (por exemplo, metal/eletrólito). Ela causa interferência em parâmetros cinéticos e na velocidade da reação eletrodica.

Parte II

1. Desafios e frustrações encontrados.

Minha iniciação científica difere das iniciações realizadas este ano por ser baseada numa aplicação da computação em outra área. Ela foi a primeira do IPEN em modelagem de células a combustível PEM e foram vários os desafios encontrados.

Os estudos na área de modelagem começaram do zero.

Não havia um modelo pronto nem artigos pré-escolhidos.

Já existem alguns softwares muito bons nessa área, como aqueles que tratam de dinâmica de fluídos (CFD) específicos para células, mas o IPEN ainda não possui dado o seu elevado custo (e mensalidades anuais). A idéia foi obter experiência em modelagem.

No começo do ano me deparei com um problema que me fez perder certo tempo: eu não conseguia entender como as equações teóricas poderiam ser ajustadas para construir as equações específicas às células a combustível e desejadas pelo programa. Na época, previ que não terminaria minha iniciação, nem teria resultados para serem discutidos no trabalho de formatura. As equações são bem complicadas.

A solução veio do conhecimento de meu orientador, com um artigo feito por Lee e Lalk [7], onde foi possível entender as etapas que eles utilizaram para construir um modelo computacional de um módulo de células a combustível. Esse artigo data de 1998 e é complexo para ser realizado como iniciação científica, mas foi fundamental como passo inicial.

Um intenso período de pesquisa sobre o atual desenvolvimento na área de modelagem de células foi feito e assim alcançou-se um melhor entendimento do problema.

Ao começar a realizar pequenos testes com as equações pesquisadas, erros de valores surgiram, claramente devido à falta de alguns conceitos.

Isso limitou o programa à velocidade de meu entendimento.

No laboratório de células a combustível, tive contato com um programa da empresa Gamry, utilizado para realizar testes na célula a combustível, mas ainda não aprendi todas suas funcionalidades.

Houve a necessidade de minha presença no laboratório algumas vezes: além de melhorar meu entendimento no assunto, o método de construção do MEA, desenvolvido no IPEN, gerou uma patente e já indica sensíveis melhorias com relação aos demais.

Até alguns meses atrás, o comportamento e período de vida das células eram instáveis, o que influi no ajuste e validação.

O período de maior expectativa pelo qual passei foi na apresentação desse programa, e do que havia sido estudado por nós (veja item 3), pelo meu orientador no 1º Encontro de Células a Combustível no IPEN.

Eu esperava críticas, pois este estudo envolve conhecimentos aparentemente básicos na área, e a platéia era formada por pesquisadores, políticos, órgãos do governo federal e representantes de empresas.

Felizmente, ocorreu o contrário das minhas expectativas: houve interesse e incentivo para o prosseguimento deste tipo de estudo.

2. Lista das disciplinas cursadas no BCC mais relevantes para a iniciação científica/estágio.

Dentre as matérias mais relevantes do IME, as de maior ajuda foram: Laboratório de programação I e II, Estrutura de dados, Métodos numéricos em álgebra linear, Sistemas de tempo real, Laboratório digital II, Cálculo I, II e III, Física II, Estatística II e Noções de processos estocásticos.

E as matérias fora de área foram: Química geral e Cristalografia.

Assisti algumas aulas de pós-graduação, ministradas pelo Dr. Marcelo Linardi, e "Electrocatalysis" e "Modern Energy Technologies" ministradas pelo professor aposentado visitante Hartmut Wendt, da Universidade de Darmstadt, Alemanha.

3. Interação com membros da equipe que tenham agido como mentores do trabalho.

Esta iniciação científica não teria sido realizada se não fosse o incentivo da Dra. Dolores Ribeiro Ricci Lazar, pesquisadora do grupo de células a combustível de óxido sólido (SOFC).

Meu co-orientador, Dr. Marcelo Linardi, me deu todo apoio para o entendimento nos aspectos relacionados à química.

Meu orientador, Dr. Adonis Saliba me ajudou a compreender os artigos.

Ele não é pesquisador integral da área de células a combustível, mas era o mais indicado a me orientar. Apenas 10% de seu tempo é dedicado a esta área, pois ele é o responsável pela produção de urânio metálico. Sou muito grato pela dedicação postada a mim.

Um fato curioso também ocorreu nesta iniciação: durante meu aprendizado em aula ministrada pelo Dr. Marcelo Linardi, conheci Dionísio Fortunato da Silva, servidor do IPEN da área de informática e, no começo do ano, aluno de mestrado em transporte de materiais radioativos, ao conhecer o que estava sendo estudado e devido a sua formação em matemática pura, seu interesse foi grande.

Ele acabou por se tornar meu colega nas reuniões com meu orientador e agora se prepara para um mestrado na área de modelagem de células a combustível.

4. Diferenças notadas entre a forma de cooperação com colegas do BCC nas tarefas em grupo das disciplinas e a forma de trabalho conjunto na empresa.

No BCC, nós estudamos assuntos similares e, quando surgem dúvidas, podemos recorrer a outros colegas e professores, enquanto nos estudos de modelagem algumas dúvidas precisam ser guardadas para estudos futuros ou precisam de mais informações técnicas para serem compreendidas.

5. *Observações sobre a aplicação de conceitos estudados nos cursos no contexto prático de aplicações reais.*

Os graduandos em computação recebem uma boa formação teórica acadêmica, uma formação científica se beneficia deste tipo de enfoque, mas existe carência de uma visão mais abrangente de outras áreas, fruto dos poucos créditos de matérias optativas fora de área do currículo.

Essa carência é compensada pelo ritmo imposto pelo curso BCC e do interesse individual do aluno.

6. *Se o aluno fosse continuar atuando na área em que exerceu o estágio, que passos tomaria para aprimorar os conhecimentos técnicos/metodológicos/comerciais/científicos/etc relevantes para esta atividade?*

Células a combustível intersecta uma série de outras áreas, como a física, eletrônica, matemática, computação e as engenharias. E seu desenvolvimento se dará com a contribuição de cada um desses campos de estudo.

Quem deseja atuar nesta área deve se preparar para estudar eletroquímica, físico-química e termodinâmica, principalmente.

Aprender a utilizar ferramentas estatísticas e software's CFD também é desejável.

Atualmente, o principal foco de estudo no Brasil são as células a combustível do tipo PEM e de óxido sólido.

Existe grande expectativa em torno da tecnologia de hidrogênio, ocasionada pela possibilidade de transição para um novo modelo econômico, diminuição da pobreza no mundo e, a longo prazo, mudança nas relações humanas.