

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

LINCOLN JOSÉ LEPRI

PROJETO E FABRICAÇÃO DE CÉLULA COMBUSTÍVEL

São Paulo
2008

LINCOLN JOSÉ LEPRI

PROJETO E FABRICAÇÃO DE CÉLULA COMBUSTÍVEL

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo, como
parte dos requisitos necessários
para a obtenção do título de
Engenheiro Mecânico – Habilitação
Automação e Sistemas.

São Paulo

2008

LINCOLN JOSÉ LEPRI

PROJETO E FABRICAÇÃO DE CÉLULA COMBUSTÍVEL

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Engenheiro Mecânico – Habilitação em Automação e Sistemas, sob orientação do Prof. Dr. Emílio Carlos Nelli Silva.

São Paulo

2008

FICHA CATALOGRÁFICA

Lepri, Lincoln José

Projeto e fabricação de Célula Combustível / L.J. Lepri –São Paulo, 2008.

70 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Mecânica e Sistemas Mecânicos.

**1.Sistema de geração elétrica I.Lepri, Lincoln José II.Uni-
versidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de
Engenharia de Mecânica e Sistemas Mecânicos.**

*A meus pais, pelo amor, ajuda e conselhos;
A minha irmã, pelas sugestões e companheirismo;
A meu irmão, pela força, conhecimento e guia;
A Felice Donzelli, pelos ensinamentos italianos;
A Família Donzelli, por serem minha família italiana;
A Alfredo Stavale, pelos conselhos paternos.*

Lincoln Lepri

AGRADECIMENTOS

A minha família, por todo o apoio moral e psicológico, carinho e atenção que sempre me deram até hoje.

A nossa família e amigos, que torceram por mim ao longo dessa jornada na Escola Politécnica.

Ao meu padrinho Reynaldo Augusto Vianna pelos conselhos para tomadas de decisão e grande amigo.

Ao orientador Prof. Dr. Emílio Carlos Nelli Silva pelos fortes incentivos e pela orientação na elaboração deste trabalho de conclusão de curso.

Aos professores e funcionários da USP, que além de ensinar, participaram de minha vida, ajudando a lidar com os desafios que elas nos oferecem.

À Escola Politécnica da USP por me proporcionar o conhecimento e crescimento nestes anos da graduação e possibilitar a formação com Duplo-Diploma no Politécnico di Milano, Itália.

*"A herança que lhe deixo é um martelo,
Pode usá-lo para construir ou destruir,
Nunca será velho, nem obsoleto.
Esse martelo é a sua formação."*

José Lepri Neto

RESUMO

Célula Combustível tem sido foco de pesquisas para uma futura substituição do hidrogênio e biocombustíveis às fontes de energia providas do petróleo por apresentar alta eficiência energética, baixo ruído de funcionamento, baixa emissão de poluentes, alta densidade energética e ser alimentada por combustíveis de natureza renováveis.

O presente trabalho de formatura visa o estudo e a concepção de uma célula combustível do tipo “Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEM)”.

A primeira análise é feita sobre a curva de polarização característica do funcionamento estático e a determinação da potência máxima de trabalho. Na sequência, a célula é analisada sob o ponto de vista dinâmico, sendo testada e modelada como um sistema de primeira ordem. Após entendido o funcionamento e os parâmetros da célula, executou-se protótipos de célula combustível unitária de 5 cm² com catalisadores a base de platina, platina e rutênio, e platina e estanho para funcionar com os combustíveis hidrogênio, metanol e etanol. Para finalizar, foram feitos diversos testes comparando o desempenho de cada catalisador com os respectivos combustíveis, e indicando a melhor combinação catalisador-combustível a ser usado.

Palavras-chave: célula combustível, energia renovável, fabricação, protótipo.

ABSTRACT

Fuel Cell has been focus of researches for a future substitution of energy coming from petroleum to hydrogen and biofuels, because of its unique characteristics of high efficiency, low working noise, low pollutant emission, high energy density and able to work with renewable fuels.

This graduation work aims the study and the conception of Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEM). The first analysis is made based on the static polarization curve and finding the maximum power operation of single cell. Following the analysis, the cell is investigated on the dynamic performance, which has been tested and described as a first-order system. After understanding the working process of PEM Fuel Cell, 5 cm²-fuel cell prototypes were manufactured with catalysts based on platinum, platinum and ruthenium, and platinum and tin to work with hydrogen, methanol and ethanol. Finally, several tests comparing the performance of each catalyst with different fuels were performed and the best combination catalyst-fuel to be used in a PEM Fuel Cell is suggested.

Keywords: Fuel cell, renewable energy, manufacturing, prototype.

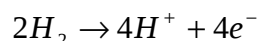
SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	TIPOS DE CÉLULA COMBUSTÍVEL E REAÇÕES GLOBAIS	13
1.1.1	<i>Célula Combustível Alcalina (“Alkaline Fuel Cell – AFC”)</i>	13
1.1.2	<i>Membrana de Troca Protônica (“Proton Exchange Membrane - PEM”).....</i>	14
1.1.3	<i>Célula Combustível a Metanol (“Direct Metanol Fuel Cell – DMFC”).....</i>	15
1.1.4	<i>Célula Combustível de Ácido Fosfórico (PAFC).....</i>	15
1.1.5	<i>Célula Combustível de Óxido Sólido (SOFC)</i>	16
1.2	OBJETIVO	16
1.3	MOTIVAÇÃO.....	17
1.4	ESTRUTURA DO DOCUMENTO	22
2	“PROTON EXCHANGE MEMBRANE (PEM)”	24
2.1	COMPONENTES DA CÉLULA COMBUSTÍVEL.....	25
2.1.1	<i>Eletrodos.....</i>	25
2.1.2	<i>Membrana Eletrolítica</i>	25
2.1.3	<i>Placas Bipolares.....</i>	26
2.2	MODELO ESTÁTICO DA PEM.....	27
2.2.1	<i>Tensão em Circuito Aberto.....</i>	27
2.2.2	<i>Eficiência do “Stack”</i>	30
2.2.3	<i>Perda por Ativação.....</i>	31
2.2.4	<i>Perdas Ôhmicas.....</i>	32
2.2.5	<i>Perda por Concentração</i>	34
2.2.6	<i>Curva de Polarização.....</i>	36
2.3	MODELO DINÂMICO DA CÉLULA COMBUSTÍVEL	37
3	PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE CÉLULA COMBUSTÍVEL	39
3.1	INTRODUÇÃO.....	39
3.2	ETAPAS DE FABRICAÇÃO	39
3.2.1	<i>Parâmetros de projeto.....</i>	40
3.2.2	<i>Síntese do Catalisador.....</i>	40
3.2.3	<i>Preparação da tinta catalítica.....</i>	41
3.2.4	<i>Pintura da camada catalítica</i>	42
3.2.5	<i>Prensagem do MEA.....</i>	45
3.2.6	<i>Montagem da Célula</i>	47
4	TESTES E AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS.....	49
4.1	CARACTERIZAÇÃO ESTÁTICA DA CÉLULA COMBUSTÍVEL.....	49
4.1.1	<i>Célula Combustível PEM da MES-DEA®</i>	49
4.1.2	<i>Célula Combustível do tipo PEM da H-TECH®</i>	55
4.2	CARACTERIZAÇÃO DINÂMICA DA CÉLULA COMBUSTÍVEL.....	58
4.3	SIMULADOR DE CÉLULA COMBUSTÍVEL.....	60
4.4	TESTE COM CATALISADOR 20% DE METAL DE PLATINA E RUTÊNIO (1:1)	63
4.5	TESTE COM CATALISADOR 20% DE METAL DE PLATINA E ESTANHO (3:1)	64
4.6	ANÁLISE DO METANOL	65
4.7	ANÁLISE DO ETANOL	66
5	CONCLUSÃO	67
5.1	TRABALHOS FUTUROS.....	67
	BIBLIOGRAFIA E REFERÊNCIAS.....	69

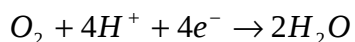
1 INTRODUÇÃO

O processo de fabricação de uma célula combustível é de vital importância para um país que pretenda desenvolver pesquisa na era considerada Economia do Hidrogênio. Somente através do entendimento das tecnologias envolvidas nos processos de fabricação e a solução para os problemas determinantes para essa tecnologia fará com que o Brasil possa ser capaz de diferenciar-se dos países desenvolvidos e ser pioneiro no estudo, no desenvolvimento e fabricação de célula combustível.

A célula combustível foi inventada há mais de 150 anos. Começou com os cientistas Willian Grove, no século XIX, que descobriu pela eletrólise, que a água poderia ser revertida em hidrogênio e oxigênio pela passagem da corrente elétrica. Portanto, a idéia de combinar hidrogênio e oxigênio para produzir água e eletricidade deu origem à célula combustível [4] [5] [6]. A idéia geral de funcionamento é o gás hidrogênio se oxidando, liberando elétrons e íons H^+ (prótons):



No cátodo, o oxigênio reage com elétrons e íons H^+ passando através do eletrólito para formar água e calor:



Portanto, elétrons são produzidos no ânodo e passam pelo circuito até o catodo. Os íons H^+ passam através do eletrólito.

Certos polímeros que permitem essa passagem dos íons, conhecidas também como membranas de troca protônica (“Próton Exchange Membrane”) têm a mesma função dos ácidos usados por Grove. Por cálculo estequiométrico, uma molécula de oxigênio reage com duas moléculas de hidrogênio para produzir quatro elétrons que passam pelo circuito elétrico, fluindo do ânodo para o cátodo. O

cátodo recebe a designação de positivo e o ânodo como negativo. O processo pode ser ilustrado pela figura seguinte:

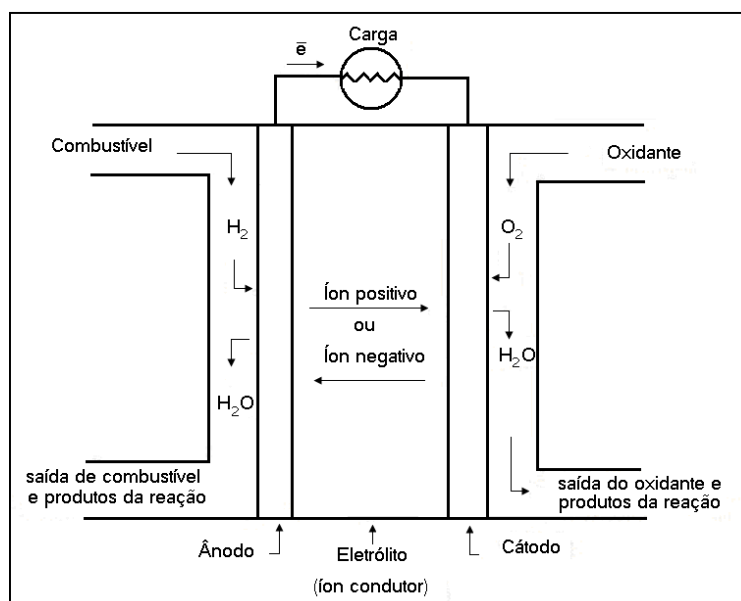


Figura 1 – Processo eletroquímico de uma célula combustível

Fonte: Fuel Cell Handbook

Energia deve ser fornecida de modo que a reação passe o chamado "vale de energia", ou seja, fornecimento de energia de ativação para que aconteça o processo de reação exotérmica. Algumas maneiras de lidar com baixa taxa de reação é a utilização de catalisadores, aumento da temperatura de operação da célula para aumentar a cinética das reações e por último o aumento da área do eletrodo. Atualmente, célula combustível foi criada com áreas de contato milhares de vezes maiores que a sua área nominal. Isso foi somente possível através dos métodos avançados de nanotecnologia.

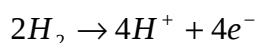
Com a finalidade de proporcionar uma maior tensão nos terminais do sistema, a célula combustível pode ser organizada em forma de pilhas ("stack") em modo paralelo, para aumentar a corrente fornecida; ou inseridas em série, para aumento de tensão. Esta flexibilidade da célula combustível permite ao engenheiro uma fácil adaptação da potência específica utilizada no projeto.

1.1 Tipos de célula combustível e reações globais

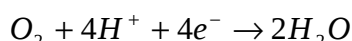
Durante os últimos anos diversas tecnologias e materiais têm sido desenvolvidos para diversos tipos de aplicações, seja móvel ou estacionário. Neste trabalho serão analisadas as principais células em pesquisas atualmente, suas vantagens e desvantagens, e maiores campos de atuação. Maiores detalhes da tecnologia escolhida será apresentada no capítulo seguinte que apresenta a célula PEM [1] [6].

1.1.1 Célula Combustível Alcalina (“Alkaline Fuel Cell – AFC”)

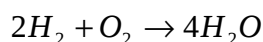
O eletrólito dessa célula é uma solução de hidróxido de potássio (KOH), o que confere a uma reação de oxidação muito mais rápida quando comparada com a reação de eletrólito ácido. O uso de metais não preciosos e materiais não nobres podem ser utilizados no projeto, o que garante vantagem econômica a célula, diminuindo seu custo atual devido ao alto custo dos materiais usado como catalisadores. A temperatura de operação é 90°C, mas dependendo da concentração eletrolítica, esse valor pode ser mais elevado. A solução de hidróxido de potássio pode variar de 30 a 50% e a eficiência do sistema pode chegar de 60 a 70%. Algumas experiências têm demonstrado ciclo de vida em operação cerca de 15.000 horas. A reação no ânodo é:



A reação no cátodo é:



Reação total:



A recirculação do eletrólito é capaz de manter uma barreira confiável a fuga do gás hidrogênio. Essa ação contribui também para o resfriamento do

processo e supressão das águas residuais e das impurezas que se acumulam no interior das células. A principal desvantagem desta célula é o fato dos eletrólitos alcalinos reagirem com dióxido de carbono (CO_2), resultando em carbonatos que bloqueiam o fluxo de combustível, diminuindo a condutividade, tornando as células com baixa estabilidade e baixa vida útil. A célula alcalina deve ser operada com combustíveis que são extremamente puros (hidrogênio e oxigênio ou ar sem a presença de CO_2).

Mesmo que a purificação não seja difícil de ser realizada, este processo impacta em maiores custos e maiores dimensões do sistema. A principal aplicação para esta tecnologia esta no campo militar como submarinos, exploração espacial e de geração estacionária.

1.1.2 Membrana de Troca Protônica (“Proton Exchange Membrane - PEM”)

O eletrólito é uma fina membrana de condução protônica. A membrana é revestida com material catalisador em ambos os lados que formam cátodo e ânodo. Também pode operar em baixas temperaturas como 80°C , com bom funcionamento a frio e alta eficiência com temperaturas maiores. No cátodo é fornecido gás oxigênio ou ar atmosférico, e no ânodo é fornecido hidrogênio. Em casos em que o hidrogênio seja proveniente de um reformador, filtros são adicionados para a remoção do monóxido de carbono (CO) e o dióxido de carbono (CO_2), pois uma vez em contato com a platina danificam o eletrólito, diminuindo o ciclo de vida da célula. Os eletrodos são feitos de membrana permeáveis a passagens protônicas (NAFION[®] da DuPont) que apresenta um desempenho crítico caso a membrana não esteja úmida.

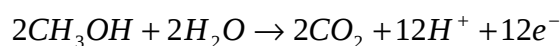
O catalisador, geralmente formado de platina, é necessário nos dois eletrodos e pela razão de seu alto custo, pesquisadores em todo mundo têm se dedicado a alternativas do uso desse metal para a mesma eficiência. Futuras aplicações em mente de pesquisadores sugerem a utilização desse tipo de célula para a geração de energia para veículos automotivos FCV (“Fuel Cell Vehicles”) [7]. O conjunto de reações químicas é o mesmo das reações da célula alcalina.

1.1.3 Célula Combustível a Metanol (“Direct Metanol Fuel Cell – DMFC”)

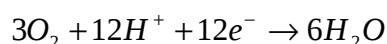
Esta célula é um caso especial de PEM, pois ambas possuem as mesmas estruturas, mas utiliza-se metanol como combustível com o oxigênio ou ar.

Essa é uma boa vantagem no que diz respeito à armazenagem do combustível, pois o álcool, a temperatura ambiente, se encontra no estado líquido e não há problemas significativos em distribuição, armazenagem e segurança.

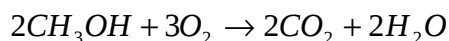
Os principais problemas sobre o uso desse combustível vêm do fato de ser tóxico, corrosivo, eliminar dióxido de carbono e apresentar baixa eficiência quando comparado a outras tecnologias, inclusive a PEM. A reação no ânodo é:



No cátodo, temos:



Reação total:



Algumas aplicações dessa tecnologia atualmente são voltadas para motores elétricos, dispositivos eletro-eletrônicos portáteis e substituição de baterias.

1.1.4 Célula Combustível de Ácido Fosfórico (PAFC)

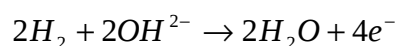
Neste tipo de célula, utiliza-se um eletrólito de ácido fosfórico que para um bom funcionamento opera na faixa de 150°C a 220°C. Apesar de apresentar uma boa estabilidade térmica, química e eletroquímica, possui uma desvantagem fundamental que vem do fato de exigir metais nobres na formulação de seus catalisadores e apresentar baixa eficiência quando comparado a outras células combustíveis alimentadas a hidrogênio.

Principais aplicações são a geração estacionária de potência e calefação. A reação química global é a mesma apresentada para AFC e PEM.

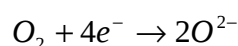
1.1.5 Célula Combustível de Óxido Sólido (SOFC)

O eletrólito na célula a combustível é um sólido de óxido metálico, geralmente ítrio, estabilizado com óxido de zircônio (ZrO_2). A célula opera entre 600°C a 1000°C . Tipicamente, o ânodo é Co-ZrO ou Ni -ZrO cermet, e no cátodo é Sr-dopado com LaMnO. Pode funcionar com hidrogênio, biogás e gás natural sem o perigo de contaminação como acontece nas células precedentes.

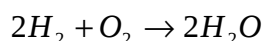
A reação no ânodo é dada pela equação:



A reação no catodo é:



Reação Total:



SOFC é a tecnologia mais promissora para aplicação na área de geração distribuída e calefação.

1.2 Objetivo

O objetivo principal deste trabalho de formatura foi dividido em dois projetos. O primeiro foi na caracterização dos parâmetros de duas células combustível fornecido pela empresa suíça MES-DEA[®] e pela alemã H-TECH[®] utilizando hidrogênio como combustível. Este trabalho foi desenvolvido para o programa de Duplo Diploma entre a Escola Politécnica da Universidade de São Paulo com o Politecnico di Milano, Itália. A segunda parte do trabalho foi o projeto e a execução de um protótipo de uma célula combustível nacional atendendo às perspectivas futuras ao mercado brasileiro operando a hidrogênio, metanol e etanol

e as respectivas análises dos catalisadores desenvolvidos a base de platina, rutênio e estanho para essa aplicação.

1.3 Motivação

A motivação específica deste trabalho de formatura foi o desenvolvimento de uma célula combustível que pudesse funcionar com hidrogênio, metanol e etanol, tornando-a flexível aos preços dos combustíveis tradicionais e interessante para o mercado brasileiro consolidado com etanol; outra motivação importante foi o desenvolvimento de uma tecnologia de ponta, que através da nanotecnologia, pode tornar essa fonte alternativa de energia cada vez mais viável; outra motivação a adicionar seria o conhecimento dos materiais e métodos de produção indispensáveis para fabricação da célula combustível.

A motivação geral deste trabalho foi devido às importantes características das células combustíveis para o cenário atual de fornecimento de energia.

Primeiramente a flexibilidade de funcionamento e com vários combustíveis como hidrogênio, metanol e etanol. Outra característica importante é a baixa ou até a nula emissão de poluentes com rendimento de funcionamento entre 35% a 60%. Além de ser livre de ruído, apresenta-se como uma fonte alternativa de eletricidade para aplicações móveis, para veículos elétricos, sistemas híbridos e sistema de geração distribuída.

Veículos híbridos são veículos movidos por mais de uma fonte de energia. A tendência para mudança para este tipo de veículo em todo o mundo, especialmente no Japão, Estados Unidos e Europa, propõe para as próximas gerações uma nova concepção de veículos à energia elétrica. Num futuro, carros a hidrogênio poderão ser ligados à rede elétrica e serem recarregados como são feitos atualmente os telefones celulares. Isso ainda não é possível, devido ao elevado custo dos componentes e a própria geração, armazenagem e comercialização do combustível hidrogênio.

O conceito de geração distribuída para o fornecimento de eletricidade e calefação residencial, que é possível atualmente com painéis solares e eólicos, tornará possível também para a aplicação com células combustíveis,

eliminando fenômenos da natureza indesejáveis como a falta de vento ou baixa incidência solar que tornam os atuais geradores com baixa confiabilidade em tempos de alta demanda.

Outra motivação importante têm sido os estudos realizados para uma melhor minimização do consumo de combustível proveniente do petróleo. As principais preocupações provenientes da nossa sociedade e das bases governamentais tem sido a economia de combustível e de redução das emissões de poluentes. Para os próximos anos, novas formas sustentáveis de energia independente do petróleo serão uma das principais questões globais e o hidrogênio poderá ser uma delas.

Quanto à economia de combustível, o petróleo como uma fonte primária de energia e principal fornecedor energético das necessidades da sociedade para aquecimento, eletricidade e bens de consumo, criou na população mundial a necessidade e a dependência desse produto. O primeiro sintoma foi percebido diante a primeira crise do petróleo em 1973. A Organização dos Países Exportadores de Petróleo, OPEP, o cartel de petróleo mais poderoso atualmente, determinou um reajuste do preço do barril do petróleo, colocando a economia mundial em altos índices de inflação e instabilidade. Na figura abaixo, mostra a dependência do petróleo atualmente e o aumento da demanda em seu consumo para os próximos anos. Previsões otimistas prevêem um preço modesto para o petróleo ate meados do ano 2010. Por outro lado, o mundo em plena expansão econômica continuará consumindo combustível, aumentando a demanda e preços sendo especulados e poderão repetir a história de 40 anos atrás.

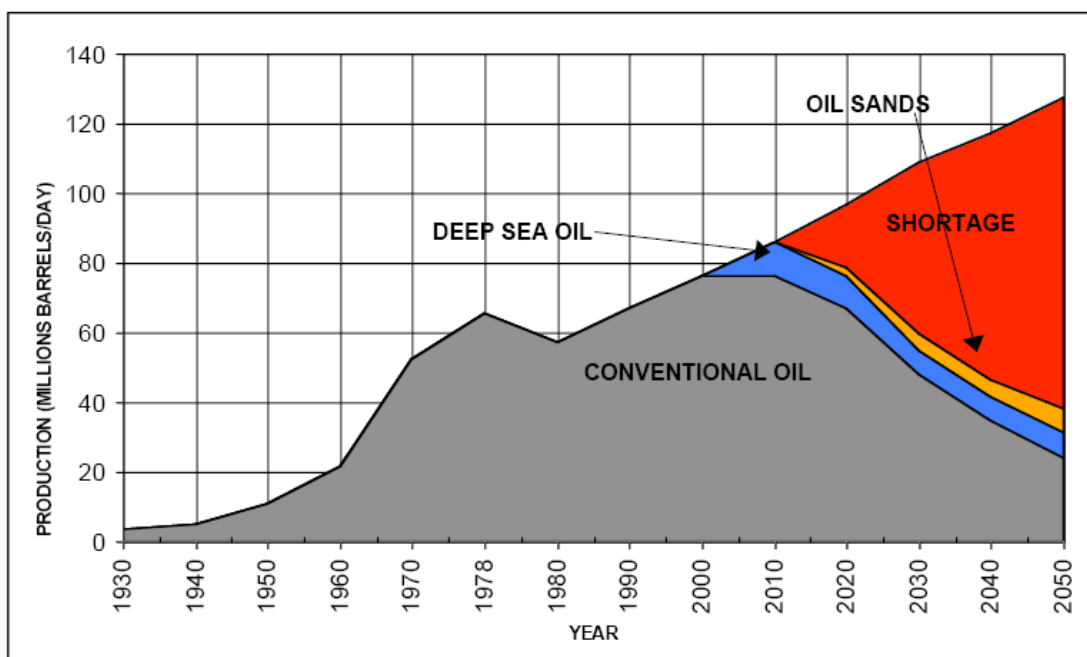


Figura 2 – Produção anual de petróleo (milhões de barris/dia)
 Fonte: “Key World Energy Statistics”, International Energy Agency, 2006

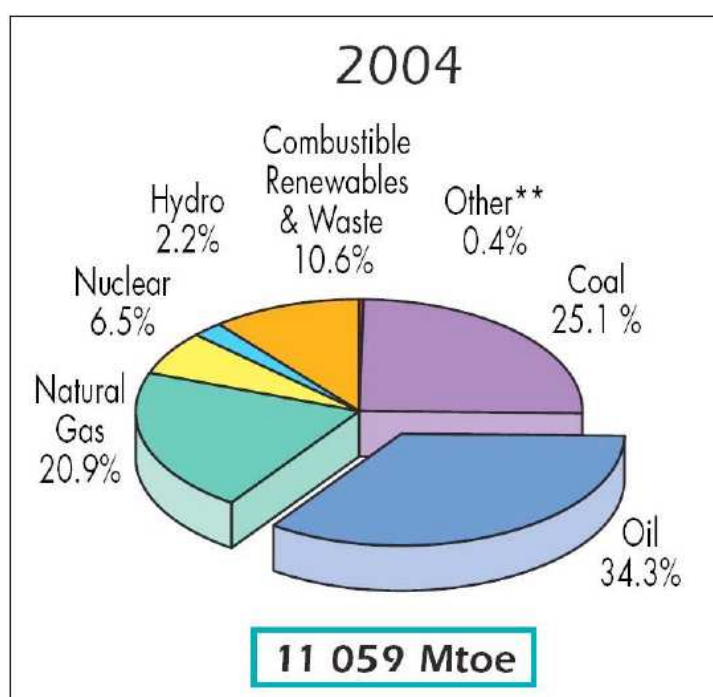


Figura 3 – Consumo energético mundial
 Fonte: “Key World Energy Statistics”, International Energy Agency, 2006

Outra importante motivação para a utilização de células combustíveis vem do fato de veículos movidos a motor diesel e gasolina terem baixa eficiência devido a perdas térmicas e por atrito mecânico. Além disso, em situações de ponto-morto, momento que não há necessidade de geração de potência, motores

de combustão interna continuam consumindo combustível. No caso dos veículos híbridos, parte da energia cinética que é perdida no momento de freada pode ser recuperada, transformando-a em energia elétrica e carregando a bateria auxiliar, fazendo que aumente o rendimento do sistema. No caso em que o carro esteja estacionado, o motor a combustão poderá ser desligado e o motor elétrico teria a função de acelerar o veículo no seu estágio inicial e após atingir uma rotação admissível, o motor de combustão interna poderia novamente ser utilizado, eliminando gastos desnecessários de combustível e aumentando a quilometragem por litro.

No ponto de vista de redução das emissões, é parcialmente correto dizer que o uso do hidrogênio é um combustível limpo. A reação química entre o combustível hidrogênio com o oxigênio, resultará água, calor e eletricidade, mas a questão está na origem do hidrogênio.

Apesar de estar presente em quase todos os compostos da natureza, o hidrogênio não se encontra na sua forma molecular pronto para ser utilizado. Diversas partes do mundo estão desenvolvendo pesquisas com a finalidade de diminuir o custo dos materiais utilizados e permitir essa tecnologia mais competitiva, com elevada eficiência de conversão e baixa emissão de poluentes. Os principais processos conhecidos atualmente são: reforma de gás metano e de álcoois, eletrólise e processos biológicos.

O processo de reforma é o processo mais promissor atualmente, que por sua vez, não deixa de ser um processo poluente devido à liberação de gás carbônico e monóxido de carbono para a obtenção do hidrogênio. Existem técnicas de separação dos gases obtidos através de filtros para que a célula seja alimentada apenas com combustível puro.

O processo de armazenagem de energia na forma líquida para o processo de reforma está na forma de álcoois. Eles são utilizados diretamente no sistema de células de combustível como metanol e etanol. Para que isso seja possível, novos catalisadores são adicionados à platina na região do cátodo.

A eletrólise é um processo não poluente (desde que a fonte de energia elétrica utilizada seja de hidrelétricas, solar ou eólica) em que o hidrogênio é liberado logo após a quebra das moléculas de água. O Brasil, por exemplo, onde a maior parte do setor energético provém de centrais hidrelétricas, a produção de hidrogênio pode ser vista como produto estratégico para o armazenamento de

energia quando a produção de energia elétrica das hidrelétricas não corresponde à energia consumida. Por exemplo, quando o consumo diminui significativamente durante o período noturno, a energia elétrica atenderia a produção de hidrogênio. No caso dos países europeus essa estratégia seria de difícil implementação, devido a maior parte da eletricidade vir de plantas termelétricas, com baixa eficiência e alta taxa de poluição.

Outra forte motivação está relacionada ao processo biológico, que a partir do processo de fotossíntese de certas algas, o hidrogênio é liberado como subproduto de seu processo de respiração. Na Universidade da Califórnia, Berkeley, pesquisadores realizaram estudos com a alga verde *Chlamydomonas reinhardtii* e realizaram modificações genéticas para um aumento da escala de produção para que pudessem ser aplicadas para fins comerciais [5]. Este processo tende a ser o método mais econômico, não poluente e independente do petróleo para o futuro.

Todos esses aspectos enfatizam pesquisas em fontes de energia renováveis para conseguirem a dependência do petróleo, utilizando-o para a produção de energia elétrica e para alimentação energética de veículos [1] [2]. Possíveis fontes renováveis em pesquisas e tentativas comerciais são destacadas a seguir:

1. Energia eólica que converte energia elétrica a partir de energia cinética dos ventos;
2. Energia solar fornecida pelos raios solares convertida em energia elétrica ou térmica;
3. Geotérmica, a energia vinda a partir de energia térmica do magma terrestre;
4. Energia da Biomassa convertida a partir da queima de compostos orgânicos ou do gás produzido pela decomposição de bagaço da cana-de-açúcar ou de lixo orgânico;
5. Energia hidrelétrica gerada a partir da energia cinética da água transformada nas turbinas;
6. Álcool: energia química proveniente da fermentação de plantas com alto teor de açúcar;
7. Biodiesel: energia química convertida através de transesterificação de gorduras e óleos.

8. Hidrogênio: energia química fornecida por eletrólise da água e processos de reforma convertida através de célula combustível;

Para se obter um aumento em eficiência energética com um melhor aproveitamento do consumo de energia, dispositivos de potência e de acionamento desempenham um papel fundamental para o sistema: motores elétricos e conversores de alta potência elétrica com alta eficiência e menos perdas de conversão com supercondensadores e baterias avançadas desenvolvidas para um maior acúmulo de energia passam a desempenhar um papel fundamental no processo.

Um sistema de controle confiável e robusto é necessário para garantir um bom desempenho e baixo consumo de energia usando semicondutores avançados ativados por microcontroladores. Devido ao alto custo de uma célula combustível, estima-se que para os próximos anos, a demanda de modernos veículos elétricos será mais promissora nos veículos elétricos leves chamados de “*Light Electrical Vehicle*” (LEV) [3]. Analisando o ciclo de condução normal para uma motocicleta de pequeno porte com velocidade urbana média de 30 km/h, com vida útil de 45000 km, uma aplicação dessa tecnologia é viável economicamente. Nesse caso, a utilização de célula combustível deve ser dimensionada para 10kW com durabilidade de aproximadamente 1500 horas.

Com objetivo de otimização energética e de alto desempenho foram necessários estudos adicionais para atingir e executar a meta estabelecida além de estudos da célula e análises do modelo estático e dinâmico.

1.4 Estrutura do documento

O Capítulo 1 apresenta os conceitos básicos e algumas tecnologias de célula combustível em estudo atualmente, o objetivo e a motivação para esse Trabalho de Formatura. No Capítulo 2 são descritos os principais componentes da célula de tipo PEM, identificando o modelo estático e dinâmico do sistema. O capítulo 3 demonstra as principais etapas para a fabricação de um protótipo de célula combustível, ilustrando todos os procedimentos necessários até a concepção

real da célula. No capítulo 4, resultados obtidos nos testes feitos na célula são analisados e comparados para se obter a conclusão e recomendação final descrita no capítulo 5. Nesse mesmo capítulo são adicionados considerações finais relacionadas no que se refere à catalisadores a serem utilizados para hidrogênio, metanol e etanol. Finalmente, referências bibliográficas e os anexos são apresentados para aprofundamentos e consultas.

2 “PROTON EXCHANGE MEMBRANE (PEM)”

O conhecimento do funcionamento do sistema de células combustível é fundamental para que o sistema corresponda com a potência de projeto e um melhor desempenho do sistema de controle. A partir da tensão teórica que o sistema deva fornecer, diversas perdas devem ser consideradas com intuito de uma melhor explicação de comportamento do funcionamento da célula combustível.

Partindo do que é observado no sistema real, a tensão em circuito aberto apresenta valor inferior ao valor teórico e o sistema fornece um fluxo de corrente inicial havendo uma rápida queda na tensão com perfil logarítmico até o momento em que ocorre a estabilização da corrente. Essa região é chamada de Perda por Ativação.

Entre 200 a 900 mA, a tensão cai menos rapidamente e com pendência linear, sendo denominada de região Ôhmica. Para valores acima de 900mA, a tensão volta cair rapidamente com perfil exponencial, região denominada de Perda por Concentração. A célula combustível é normalmente medida em termos de densidade de corrente (mA/cm^2), a título de comparação de células que possuam áreas diferentes entre si.

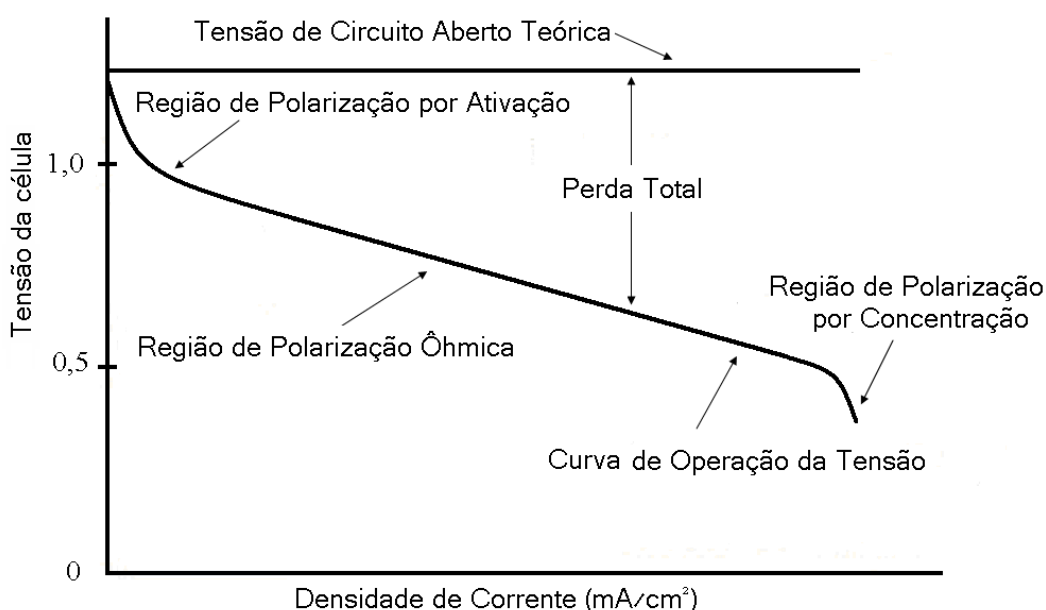


Figura 4 - Curva de Polarização do circuito ideal e real de tensão x corrente.

2.1 Componentes da Célula Combustível

Os principais componentes da célula a combustível são os Eletrodos, Membrana eletrolítica e as Placas Bipolares [5] [8] [7]. Principais características de funcionamento e dos materiais de cada componente são descritos abaixo e desenvolvido nos próximos capítulos.

2.1.1 Eletrodos

O local onde as reações químicas acontecem é na região dos eletrodos junto com membrana catalítica. Geralmente são construídas por uma camada de catalisador (atualmente platina, NAFION[®] e carbono) depositado em um tecido de carbono com teflon. O conjunto eletrodo com membrana catalítica recebe o nome conhecido internacionalmente como MEA – “Membrane Electrolyte Assembly” ou conjunto de membrana eletrolítica. A razão da existência de um tecido de carbono é o fácil depósito dos catalisadores, aumento da superfície de contato e uma melhor difusão dos gases que irão reagir.

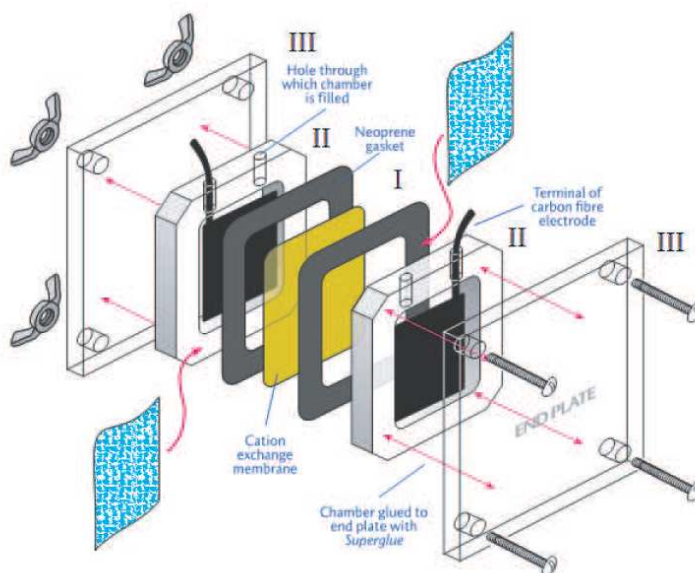


Figura 5 – I) Membrana Eletrolítica; II) Eletrodos; III) Placas Bipolares
Fonte: Fuel Cell Handbook

2.1.2 Membrana Eletrolítica

A passagem de prótons do ânodo para o cátodo é feita através de uma membrana eletrolítica. Íons H^+ liberados através da oxidação do gás hidrogênio

na região dos catalisadores encontram polímeros que permitem essa transferência. Construída de politetrafluoreto (PTFE), essa membrana polimérica possui propriedade hidrofílica e para um correto funcionamento, deve sempre permanecer úmida. Isso é apontado como um dos principais problemas da célula a ser eliminado através de pesquisas avançadas na área. O material mais conhecido e comercializado mundialmente trata-se do NAFION[®], produzido pela DuPont. Temperatura de funcionamento pode chegar até 100°C para que a célula seja alimentada por água na forma líquida e para que não degrade as propriedades físico-químicas da membrana.

2.1.3 Placas Bipolares

A principal função das placas bipolares não é apenas fornecer suporte estrutural para o “stack”, mas servem para captação eletrônica e bloqueio de oxidação dos metais devido ao meio ácido que se forma com íons H^+ .

Normalmente constituídos de carbono, devida a sua alta condutividade, as chapas são colocadas na parte do ânodo e no cátodo. Através de canais usinados com perfis preferencialmente em forma de serpentina garantem que o gás reaja com toda a área do catalisador depositado no tecido de carbono.

Outras propriedades especiais do carbono, tais como a impermeabilidade ao gás e resistência a corrosão química com os fluidos reagentes apontam esse material como ideal a ser utilizado na célula atualmente.

Desenvolvimento de placas com espessura mais finas e mais fáceis de serem usinadas com as mesmas características elétricas resulta diretamente na questão de densidade de potência e custo do “stack” que atualmente é uma variável importante de dimensionamento.

Além do grande desafio em produzi-lo com alta precisão, o grande custo tem sido seu maior desafio. Estudos têm sido feitos para substituir esses materiais por polímeros condutores compostos de carbono para haver maiores expectativas de serem utilizados em automóveis e na produção de energia de maneira economicamente viável.

2.2 Modelo Estático da PEM

Após o conhecimento dos diversos componentes que fazem uma célula combustível produzir água e eletricidade a partir de hidrogênio e oxigênio, o conjunto deve garantir características de funcionamento confiáveis e informações técnicas importantes para o projetista. A seguir, serão explicados cálculos teóricos do funcionamento da célula em circuito aberto e as diversas fases de perdas na curva de polarização.

2.2.1 Tensão em Circuito Aberto

Em um modelo de célula combustível, eficiência é quantificar quanto de energia química é transformada em energia elétrica de saída. A energia química é quantificada em energia livre de Gibbs (ΔG). Essa energia é definida como a energia disponível para realizar trabalho externo, negligenciando qualquer trabalho feito por mudanças na pressão ou volume [5].

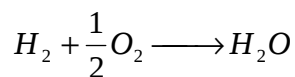
Quando se trata de reações químicas, defini-se ponto de zero energia que corresponde ao nível dos elementos puros, no estado normal, em condições normais de temperatura e pressão (25°C e 0,1 MPa). A energia de formação de Gibbs é encontrada usando a diferença da variação de entalpia ΔH com a variação de entropia ΔS para uma temperatura T constante. Entropia e entalpia são dependentes da pressão e temperatura:

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

A mudança na energia de Gibbs, mede quanta energia foi liberada a partir da reação de uma molécula de combustível, calculada pela diferença da energia livre de Gibbs dos produtos com a energia livre de Gibbs dos reagentes:

$$\Delta G_{\text{reação}} = G_{\text{produto}} - G_{\text{reagente}}$$

No caso de uma PEM:



$$\Delta G_f = G_{H_2O} - G_{H_2} - \frac{1}{2}G_{O_2}$$

A energia de formação de Gibbs varia à medida que a temperatura varia. Abaixo são listados diferentes valores para cada valor de temperatura [5]:

Estado da Água	Temperatura (Celsius)	Energia Livre de Gibbs KJ/mol
Líquido	25	-237,2
Líquido	80	-228,2
Gasoso	80	-226,1
Gasoso	100	-225,2
Gasoso	200	-220,4
Gasoso	400	-210,3
Gasoso	600	-199,6
Gasoso	800	-188,6

Tabela 1 – Energia de ativação de Gibbs
Fonte: Fuel Cell Explained

Para cada molécula de água produzida a partir de uma molécula de hidrogênio, dois elétrons passam pelo circuito. Portanto, para cada mol de hidrogênio que reage, haverá a produção de dois moles de elétrons, de acordo com a lei de Faraday:

$$-2.N.e = -2.F$$

Onde N é o número de Avogrado ($6,022 \times 10^{23}$), e é a carga elétrica de um elétron ($1,602 \times 10^{-19}$ Coulombs) e F é a constante de Faraday (96485 C).

Sabemos que potência é definida como o produto da tensão por corrente, de modo que o trabalho elétrico realizado será igual à carga elétrica pela tensão:

$$\Delta W = \Delta C.E$$

Teoricamente, se todo trabalho fosse convertido, seria equivalente a energia livre de Gibbs liberada no processo:

$$\Delta G_f = -2.F.E$$

Para a célula combustível a hidrogênio, temos:

$$E = \frac{\Delta G_f}{-2.F}$$

Chamada de força eletro-motriz (FEM) ou Tensão de Circuito Aberto Reversível. Em Condições Normais de Temperatura e Pressão (CNTP), temos que E :

$$E_{H_2/O_2}^0 = \frac{-237,3}{-2.96485} = 1,229V$$

Esta equação é descrita apenas para tensão teórica assumindo condição padrão. Para diferentes pressões e temperaturas, adota-se a equação de Nernst:

$$E_t = E^0 - \frac{RT}{2.F} \ln[\Pi_i a_i^{v_i}]$$

Esta equação leva em consideração a temperatura T , atividade a_i , o coeficiente estequiométrico v_i dos reagentes e dos produtos. Se reagentes e produtos são gases ideais, a atividade a_i pode ser substituída por pressões parciais. A pressão parcial da água na forma líquida pode ser considerada unitária. No nosso caso, em que o oxigênio é fornecido pelo ar, temos a equação final para a tensão em circuito aberto:

$$E_t = E^0 - \frac{RT}{2.F} \ln \left[\frac{P_{O_2}^{3/2}}{P_{H_2} (0,21 P_{ar})^{1/2}} \right]$$

2.2.2 Eficiência do “Stack”

Visto que a energia de Gibbs varia com temperatura e pressão, em muitos casos essa definição não é muito útil. A energia elétrica produzida é comparada ao calor que seria produzido pela queima desse combustível, denominado calor específico, correspondendo a variação do valor de entalpia de formação:

$$\eta = \frac{\text{energia elétrica produzida}}{-\Delta h_f}$$

Quando ocorre a queima do hidrogênio e temos água como subproduto em fase de vapor definimos Δh_f , o Calor Específico Superior (HHV) é equivalente a $241,83 \text{ kJmol}^{-1}$. Quando o produto é a forma líquida, o valor de Δh_f é $285,84 \text{ kJmol}^{-1}$, chamado Calor Específico Inferior (LHV). Portanto, a eficiência máxima é dada pela seguinte fórmula:

$$\eta_{\text{possível}} = \frac{\Delta g_f}{\Delta h_f}$$

A tensão de funcionamento está diretamente relacionada com a eficiência do sistema:

$$E = \frac{\Delta h_f}{-2.F}$$

A força eletromotriz calculada considerando HHV é igual a 1,48 e considerando LHV é 1,25. A eficiência da célula é dada por:

$$\eta_{\text{célula}} = \frac{V_c}{1,48}$$

Definindo como coeficiente de utilização:

$$\mu_f = \frac{m_R}{m_e}$$

onde m_R corresponde a massa de combustível que reagiu e m_e corresponde a massa de entrada de combustível, temos a eficiência global dada por :

$$\eta_{célula} = \mu_f \frac{V_c}{1,48} 100\%$$

2.2.3 Perda por Ativação

A cinética de reação entre o eletrodo e as interfaces do eletrólito provoca uma perda da tensão criada pela reação química de transferência de elétrons ao eletrodo. A reação de oxidação no ânodo é mais lenta que a do cátodo, passando ao ânodo a posição de fator limitante de reação na região de ativação da célula. Como a corrente consumida no sistema é elevada, este potencial diminui chegando a um valor de perda constante. Este fenômeno observado pela primeira vez por Tafel, que sugeriu que esta perda poderia ser aproximada por:

$$V_{at} = A \ln \left(\frac{i}{i_0} \right)$$

A constante de reação eletroquímica A é mais elevada para menores tempos de reações eletroquímicas; i é a densidade de corrente elétrica; i_0 é a densidade de troca de corrente.

Mesmo que a constante A tenha sido extraída de experimentos, em 1976, McDougall demonstrou que esta constante para uma célula combustível a hidrogênio poderia assumir o valor teórico definido por:

$$A = \frac{RT}{2\alpha F}$$

$$0 \leq \alpha \leq 1$$

onde α é conhecido como coeficiente de troca de carga [5].

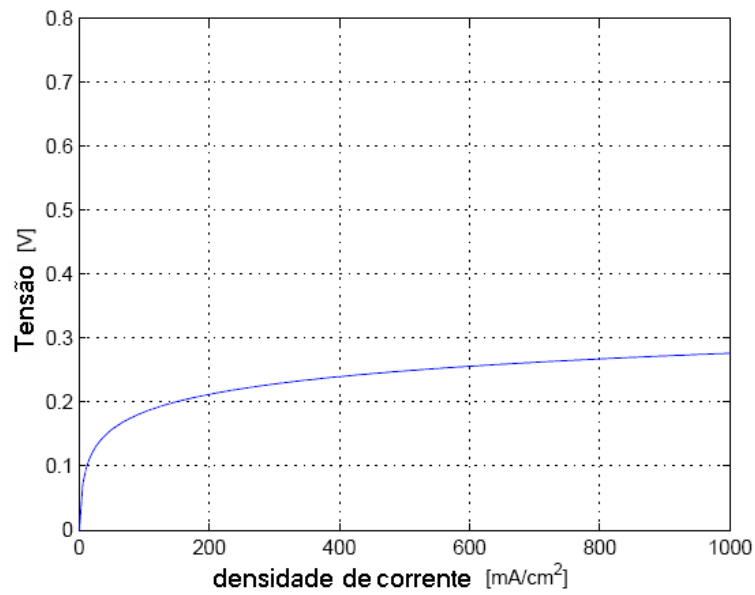


Figura 6 – Perda por Ativação

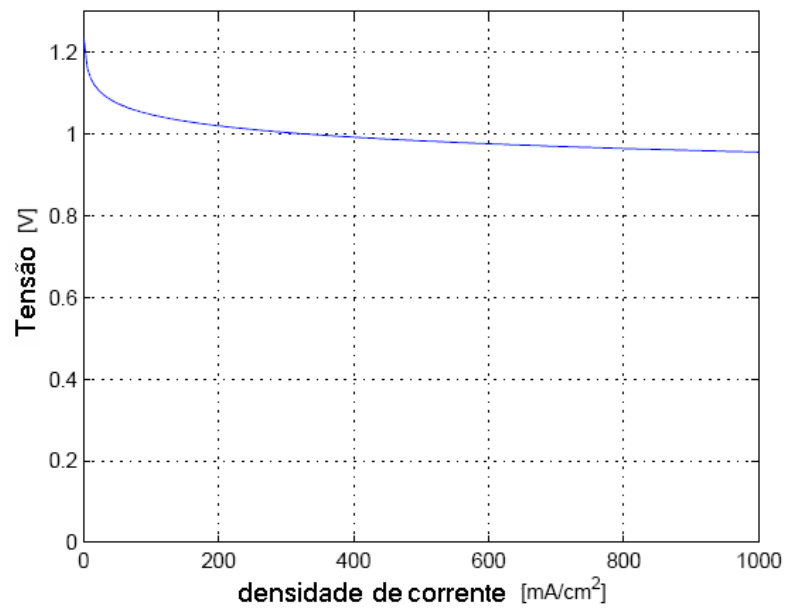


Figura 7 – Curva de Polarização com Perda por Ativação

2.2.4 Perdas Ôhmicas

O fluxo de elétrons através do material dos eletrodos e através do eletrólito cria uma queda linear na tensão do sistema. Normalmente essa resistência é causada pelo teor de água da membrana, pela espessura do eletrólito, pela interconexão do eletrólito com a membrana catalítica e pela resistência das placas

bipolares. A magnitude desta perda é descrita pela Lei de Ohm:

$$\Delta V_{Ohm} = R.i$$

Várias pesquisas vêm sendo feitas com propostas de minimizar essas perdas através de espessuras mais finas, eletrodos com maior condutibilidade elétrica e membranas eletrolíticas menos resistivas. Na figura 8, o gráfico descreve a equação de queda de potencial dada pela equação acima e na figura 9 descreve a curva de polarização influenciada pela queda ôhmica:

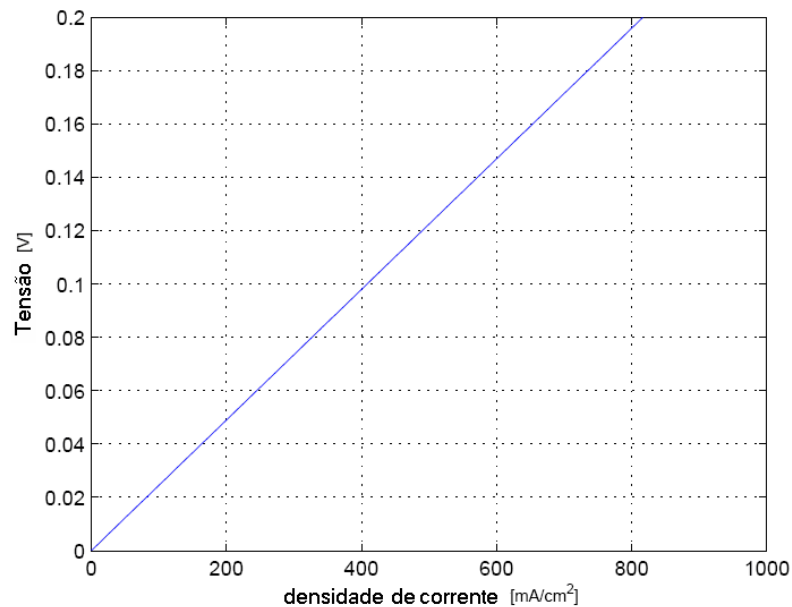


Figura 8 – Perda Ôhmica

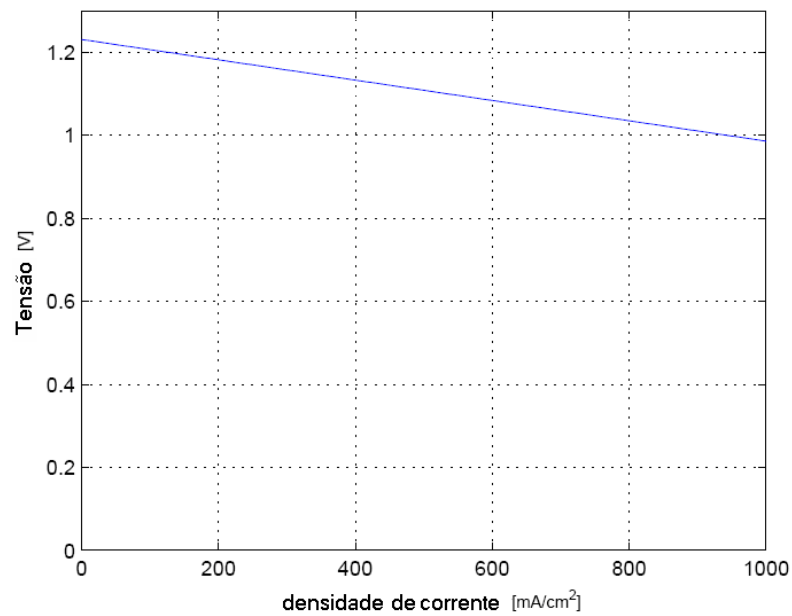


Figura 9 – Curva de Polarização com Perda Ôhmica

2.2.5 Perda por Concentração

Este tipo de perda é causado pela insuficiência dos canais de fluxo em manter a concentração inicial do fluido que reagiu, significando que há uma ligeira redução da concentração do combustível à medida que este vai sendo consumido. É necessário suprir o fluxo correto de reagentes ao longo de toda a área do eletrodo para manter a potência determinada pelo usuário. Esse fenômeno é também conhecido por Perda por Transporte. A taxa de fluxo do gás é diretamente dependente da sua pressão e da corrente absorvida pelo sistema.

Pela equação de Nernst temos um parâmetro da queda de tensão quando há uma mudança na pressão do gás:

$$\Delta V_{Nernst} = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$

Se P_1 é a pressão quando densidade de corrente é zero e supondo

que pressão varia linearmente rápido do zero para a atual densidade de corrente i , a pressão P_2 pode ser obtida com a relação:

$$P_2 = P_1 \left(1 - \frac{i}{i_l} \right)$$

Assim, temos a expressão para Perda por Concentração:

$$\Delta V_{trans} = \frac{-RT}{2\alpha F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_l} \right)$$

Dependendo da complexidade do modelo, a seguinte equação é uma alternativa usada para tratar os dados desta região:

$$\Delta V_{trans} = m \cdot \exp(n \cdot i)$$

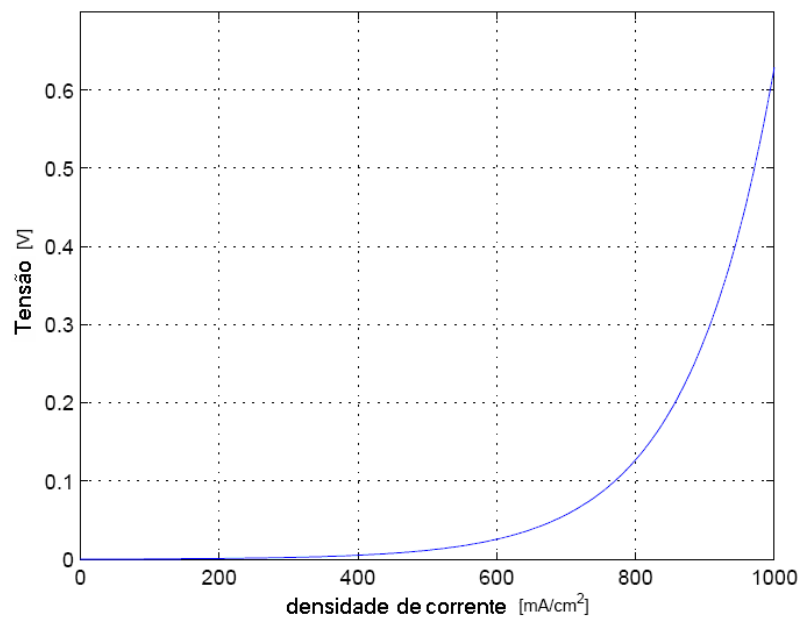


Figura 10 – Perda por Concentração

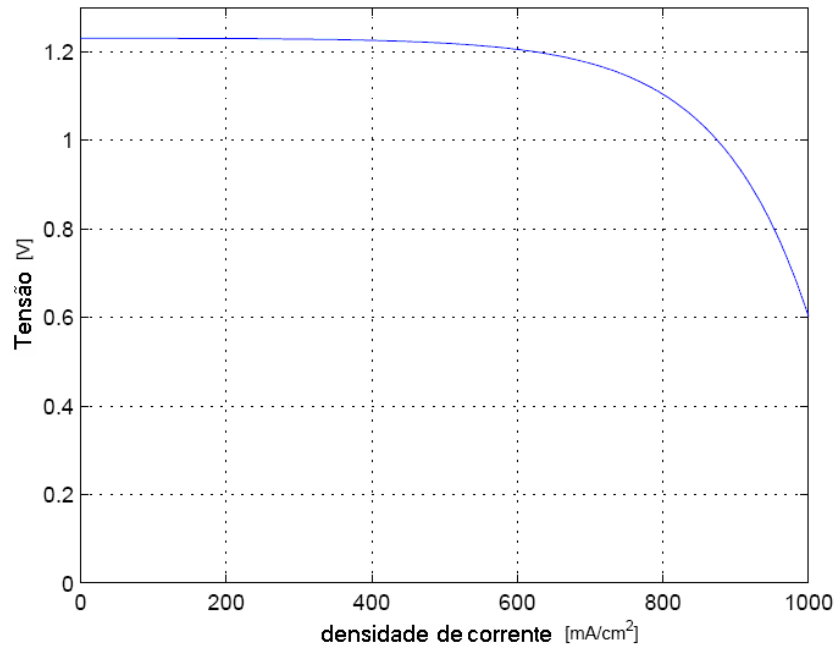


Figura 11 – Curva de Polarização com Perda de Concentração

2.2.6 Curva de Polarização

A Curva de Polarização é utilizada para o projeto de potência do sistema, em que todos os parâmetros têm como base a máxima potência e a máxima tensão em que a célula deve ser utilizada. A característica da curva é dada pela combinação pelas equações de Tensão em Circuito Aberto, Perda por Ativação, Perda Ôhmica e Perda por Concentração:

$$V_{total} = E_t - A \ln \left(\frac{i}{i_0} \right) - R \cdot i - m \cdot \exp(n \cdot i)$$

$$E_t = E^0 - \frac{RT}{2.F} \ln \left[\frac{P_{O_2}^{3/2}}{P_{H_2} (0,21 P_{ar})^{1/2}} \right]$$

O experimento realizado para se obter a curva de tensão/corrente, que caracteriza a curva de polarização de uma célula combustível, é alterar a resistência de carga no terminal das células, registrando o valor de corrente e de tensão correspondente para cada valor de resistência [6]. Com os resultados

obtidos, utiliza-se a ferramenta de “*data-fitting*” de MATLAB para estimar os coeficientes da equação da curva de polarização definida por:

$$V_{total} = E_o - A \log(1000.i) - R.i - m.\exp(n.i)$$

Achados os coeficientes em MATLAB de E_o , A , R , m e n , pode-se finalmente traçar o gráfico característico da célula:

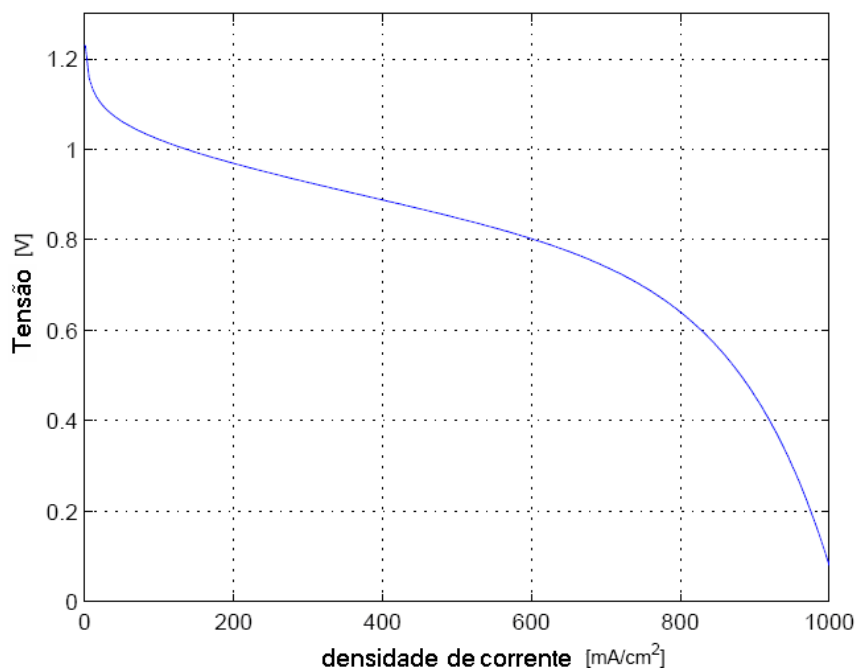


Figura 12 – Curva de Polarização de célula unitária

2.3 Modelo Dinâmico da Célula Combustível

A célula combustível possui um comportamento dinâmico muito baixo quando comparadas à variação de concentração de hidrogênio e mudança de cargas. Esse estudo é importante para aplicações onde a demanda de potência deve ser fornecida com o mínimo de atraso possível.

Para a avaliação de carga dinâmica, existem diversas técnicas de análise como Método de Resistência de Corrente Alternada, Método de Resistência a Alta Frequência, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e Técnica da Interrupção de Corrente. As duas últimas técnicas citadas são as mais aplicadas atualmente.

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) consiste na aplicação de uma onda senoidal de tensão com diversos valores de frequência e verificando o valor da corrente como saída do processo. A partir dos dados de corrente coletados, a impedância do sistema pode ser calculada aplicando a razão fasorial da tensão pela corrente.

Um modelo de circuito equivalente proposto na figura 13 é tomado como base dos experimentos realizados em [4] e [11]. No circuito equivalente, o valor da impedância pode ser encontrado traçando-se gráficos de impedância pela frequência. Para este tipo de experimento, geradores especiais de sinais e sistema de aquisição devem ser robustos devido a grande diferença de valores de capacitância e impedância nos experimentos.

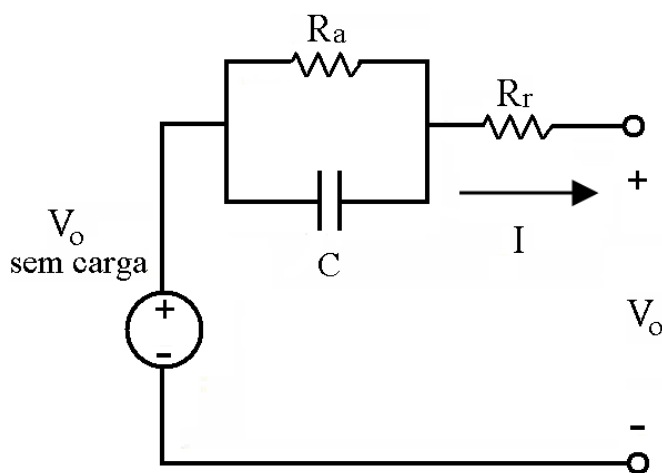


Figura 13 – Circuito Equivalente

Esse método de resposta temporal de sistemas é largamente utilizado em técnicas de controle moderno, interpretando a resposta da célula após a mudança do ponto de operação devido ao conversor DC/DC ou mudança de resistência da carga do sistema [5]. Mede-se o tempo que a resposta atinge 63% do valor de equilíbrio final e calculam-se os parâmetros do sistema, supondo-o de primeira ordem.

Essa técnica foi utilizada para caracterizar a célula combustível H-TECH[®]. Logo após que ocorre uma interrupção, a célula tende a se estabilizar em seu novo ponto de funcionamento e a velocidade que o sistema desenvolve para chegar a esse novo ponto é descrito como sistema de primeira ordem.

3 PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE CÉLULA COMBUSTÍVEL

3.1 Introdução

Este trabalho foi possível ser realizado partindo do conhecimento e aplicação do sistema de célula combustível estudado e projetado na Itália. A célula combustível era vista como um sistema que fornecia potência, mas sem detalhes de materiais necessários para a concepção desse protótipo.

Desde 1998, o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) vem liderando no Brasil com suas modernas instalações de equipamentos específicos da área e conhecimento de pesquisa e desenvolvimento de células combustíveis. Foca-se não somente em pesquisas em célula combustível como também em processos alternativos de produção de hidrogênio através da reforma de etanol, que significa alto valor estratégico para o Brasil e sendo considerado elemento de emissão zero, uma vez que todo CO₂ gerado na queima do álcool foi absorvido pela biomassa durante seu processo de crescimento.

Os processos de fabricação das células são iguais independentemente do combustível a ser alimentado. A diferença acontece no uso de catalisadores específicos e porcentagem de platina em cada elemento.

3.2 Etapas de fabricação

A etapa de fabricação de célula combustível começa na síntese do catalisador. Após esse processo, prepara-se a tinta catalítica a ser utilizada na pintura do tecido de carbono. Na seqüência, adiciona-se a membrana de NAFION[®] em todo o conjunto para seguir um processo de prensagem a quente. A partir desse ponto referimos ao conjunto o nome de MEA ("Membrane Electrode Assembly"). Este será fixado entre as placas bipolares de grafite de acordo com pressões e temperaturas estabelecidas. A análise em teste de bancada finaliza o processo de fabricação, verificando-se o desempenho esperado teoricamente.

3.2.1 Parâmetros de projeto

A partir do conhecimento da potência e densidade de corrente máxima admitida no projeto, define-se a área do tecido de carbono, tipo de catalisador e carga de platina, que são parâmetros fundamentais que antecedem a fabricação de qualquer célula combustível. Em nosso projeto será utilizada área de 5 cm², catalisador platina/platina para trabalhar com hidrogênio, platina/rutênio para trabalhar com metanol e platina/estanho para trabalhar com etanol. A carga de platina utilizada nos experimentos é 1 mg de platina/cm² e para 100 mg de catalisador são utilizados 20 mg de platina.

3.2.2 Síntese do Catalisador

Nessa etapa inicial, pesa-se $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sal que contém platina, na quantidade desejada e adiciona-se juntamente ao cloreto de rutênio (RuCl_3) ou cloreto de estanho (SnCl_2) ao carbono “black” em pó, agitando-os em ultra-som. Após esse processo, adiciona-se a esse componente uma solução de boro hidreto de sódio (NaBH_4). Toda a mistura segue um processo de filtragem e lavagem, que finalmente passa por um processo de secagem em forno elétrico durante 2 horas em 70°C.



Figura 14 – Filtragem do catalisador

3.2.3 Preparação da tinta catalítica

A tinta catalítica é composta por catalisador, NAFION[®] líquido e álcool isopropílico. Caso o sistema de pintura seja manual, para 5 cm² de área de tecido de carbono serão necessários 37,97 mg de catalisador para 3,94 ml de NAFION[®] e 1 ml de álcool isopropílico agitados em ultra-som por 10 minutos. Em seguida, são levados a um sistema de evaporação forçada para total evaporação do solvente.

Para o processo de pintura com auxílio de uma máquina de dois eixos, o processo leva em conta os mesmos números com 100% de perda e passa por um disruptor durante 5 minutos e coloca-se em agitação magnética por um período de 12 horas para uma boa homogeneização da mistura.



Figura 30 – Preparação da tinta catalítica

3.2.4 Pintura da camada catalítica

Esse processo de pintura pode ser feito de três maneiras. O primeiro trata-se de um processo manual, em que gotas de álcool isopropílico são adicionadas para obtenção de uma camada pastosa. Com auxílio de um pincel, preenche-se o tecido de carbono. Esse processo é indicado para células com até 5 cm² pois trata-se de um processo demorado e a qualidade final depende da experiência de quem faz a pintura.



Figura 15 – Corte dos tecidos de carbono.

O segundo processo ocorre em uma máquina de dois eixos, recomendável para células de 25 cm² a 144 cm² e os procedimentos acontecem da seguinte maneira:

- Coloca-se o tecido de carbono na moldura metálica auxiliar e corta-se o excesso das bordas;
- Seca-se o conjunto em uma estufa a 100°C por um período de uma hora;
- Ajusta-se a mesa de vácuo da máquina para uma temperatura de 115°C para facilitar a evaporação dos solventes da tinta;
- Aplica-se o jato de tinta catalítica utilizando um aerógrafo a uma distância mínima de 5 cm e distância máxima de 15 cm, com pressão de 1 a 3 bar, com nitrogênio ou ar comprimido;

- Pesa-se constantemente o conjunto até obter a carga desejada do catalisador;
- Seca-se novamente o conjunto na estufa a 100°C durante um intervalo de tempo de 15 a 30 minutos;
- Pesa-se novamente o conjunto para obter a massa final de camada catalisadora;

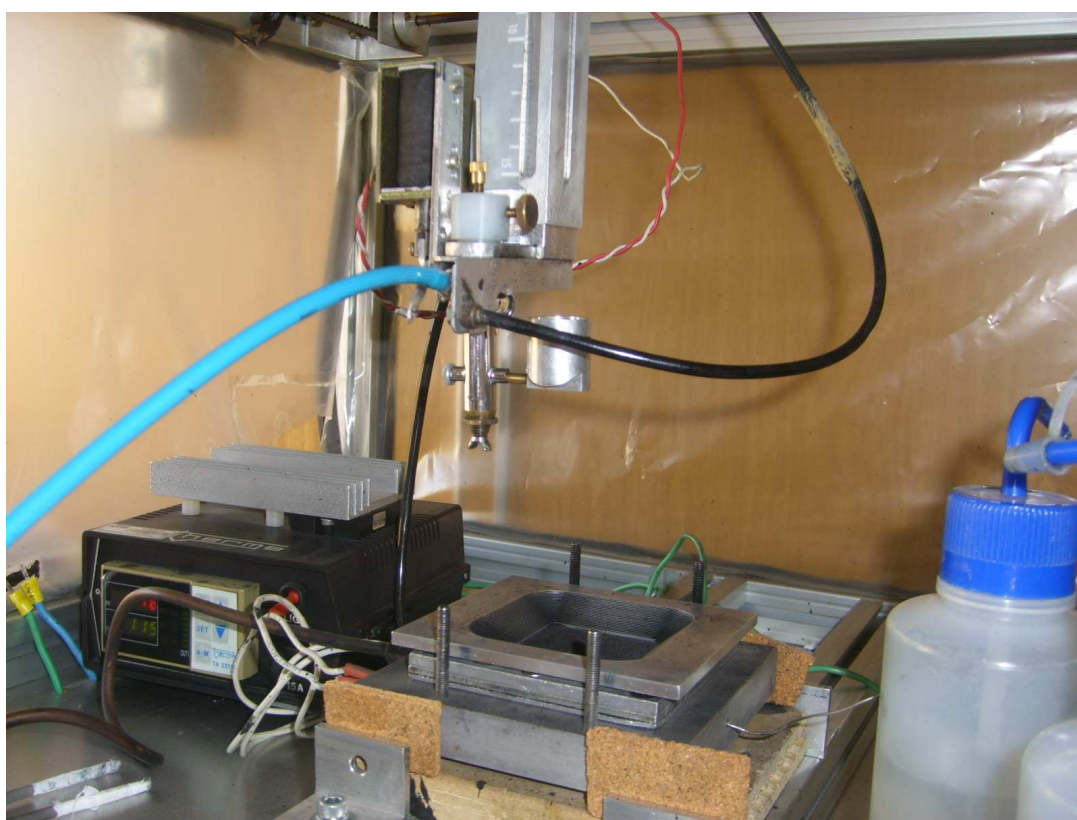


Figura 16 – Pintura na máquina de dois eixos

O terceiro procedimento é a pintura em uma máquina semi-industrial pelo processo similar a um “Silk Screen”, mas não foram utilizados em nosso experimento sendo recomendável para experimentos que necessitem precisão e larga escala de produção.



Figura 17 – Máquina semi-industrial para pintura em larga escala

3.2.5 Prensagem do MEA

Nessa etapa serão adicionados os separadores feitos à base de polímeros isolantes e a membrana de NAFION[®] entre as duas camadas, responsável pela condução protônica. O processo consiste em:

- Colocar o tecido de carbono nos espaços vazios dos separadores, sobre uma placa de alumínio tratada com carbono.

- A membrana de NAFION[®] 117 é adicionada sobre uma das placas;
- As duas placas são sobrepostas uma a outra;
- O conjunto é elevado a uma prensa pré-aquecida a 105°C;
- O conjunto é prensado a 500 Kgf e espera-se chegar a temperatura de equilíbrio novamente;
- Quando o conjunto está a 105°C, aumenta-se a temperatura a 125°C e ajusta-se a pressão para 6 toneladas;
- Após 5 minutos, retira-se o conjunto e aguarda o resfriamento a temperatura ambiente.

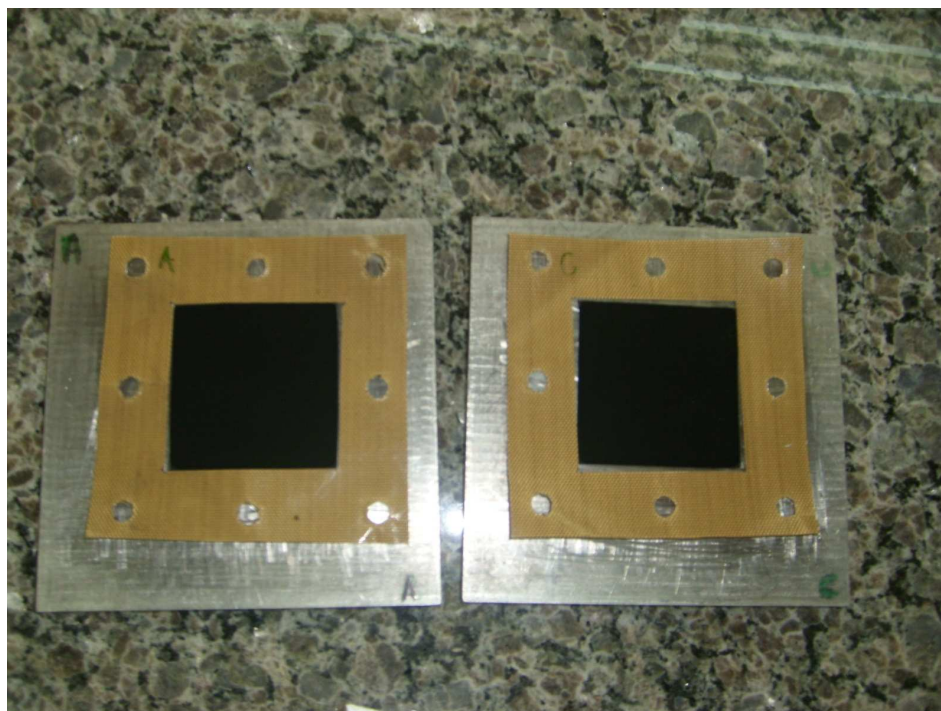


Figura 18 – Tecido de carbono com separadores em placas de alumínio.

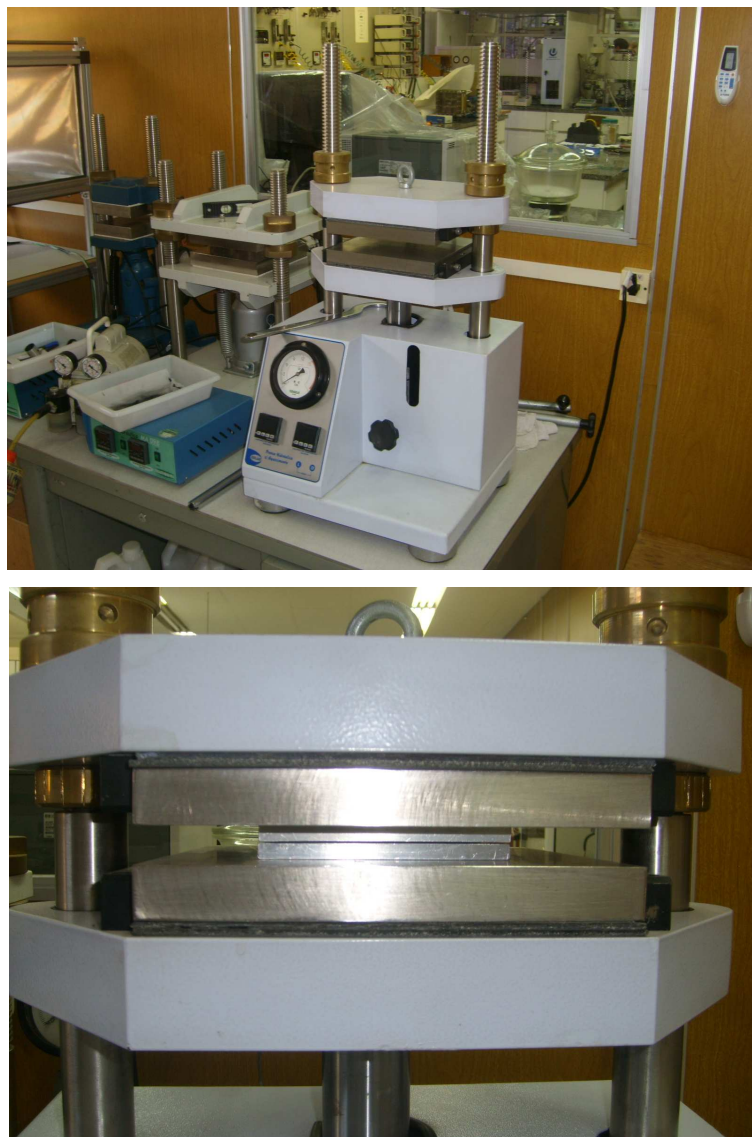


Figura 19 – Prensa com pré-aquecimento e placas submetidas à pressão.

3.2.6 Montagem da Célula

O MEA é colocado entre as placas bipolares de grafite, com seus respectivos lados catódicos e anódicos respeitados, lembrando que os catalisadores Pt/Ru e Pt/Sn fazem parte do ânodo. Todos os parafusos são ajustados com torque de 50 N.m para evitar vazamento de gás.

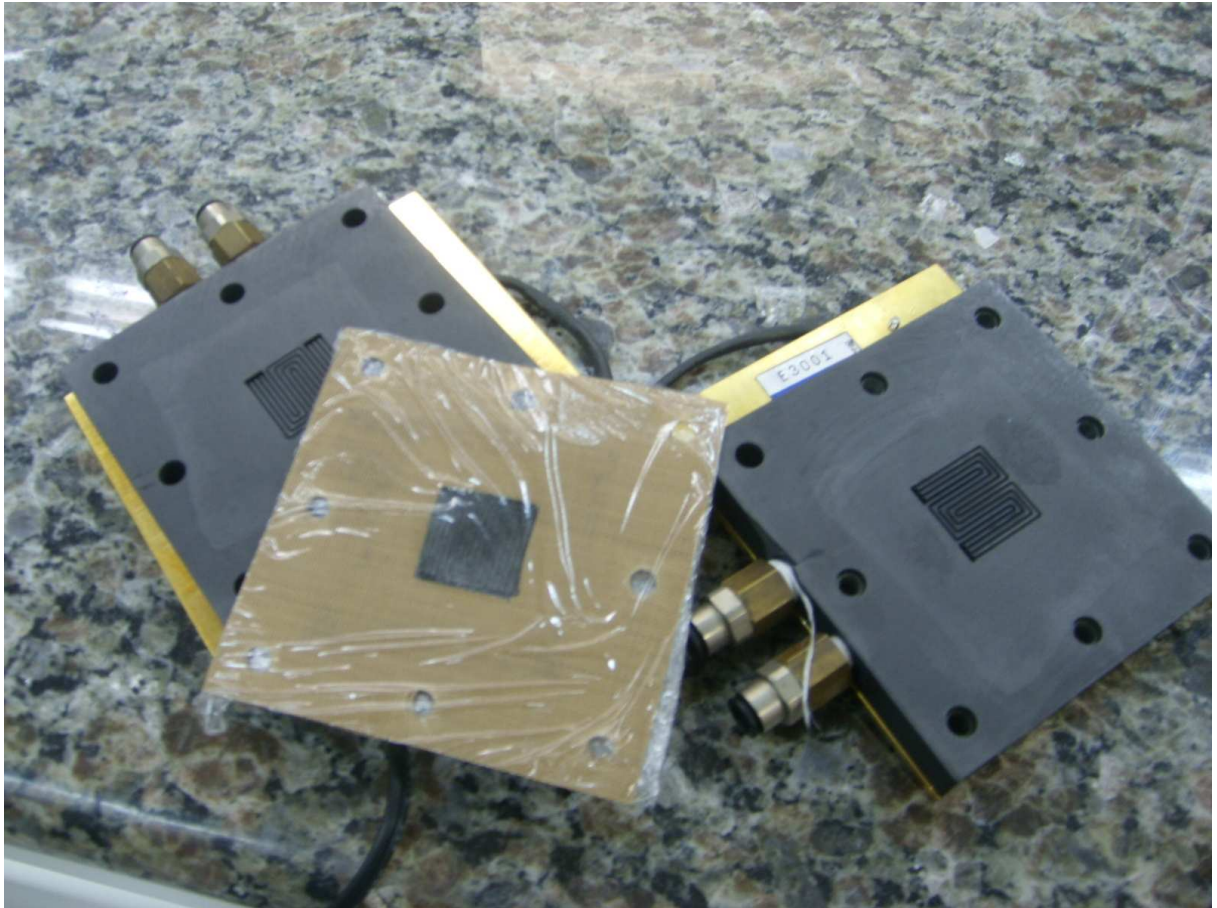


Figura 20 – MEA (protegido) entre as placas bipolares

4 TESTES E AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS

4.1 Caracterização Estática da Célula Combustível

A caracterização da curva de polarização da célula combustível foi feita com duas marcas diferentes de fabricantes: MES-DEA[®] e H-TECH[®]. O propósito visa constatar o mesmo comportamento da curva de polarização nos dois sistemas proposto pela teoria [5].

4.1.1 Célula Combustível PEM da MES-DEA[®]

A célula combustível PEM da fabricante suíça MES-DEA[®] utilizada na caracterização da curva de polarização apresenta diversas vantagens de gerenciamento de sistema e densidade de potência competitiva para ser utilizada em ("*Light Electrical Vehicle*") (LEV) [3]. Apresenta como principais características:

1. Uso contínuo de combustíveis sem a necessidade de uso de gases reagentes úmidos, evitando assim a necessidade de umidificadores mais complexos que deixariam o sistema mais pesado;
2. Possibilidade de trabalhar a pressão ambiente, eliminando a utilização de compressores de ar;
3. Resfriamento com ar, evitando resfriamento complexo a líquido;
4. Alta densidade de potência;

O principal problema da célula combustível refere-se ao gerenciamento de água e umidificação da PEM foi possível resolver através de canais especiais de circulação de água, aplicação de camada difusora, materiais otimizados para uma temperatura de trabalho em torno de 63°C com fluxo estequiométrico de ar em torno de 2,5 a 4,5; canal de hidrogênio sem saída, evitando desperdício de gases e curto-circuitos em intervalos de 20 segundos por um período de 50ms para a célula permanecer úmida.

As principais características físicas e químicas da célula combustível MES-DEA[®] são as seguintes:

- A densidade de corrente a 0,6 V no valor de 0,80 A/cm², correspondendo a 0,48 W/cm² para uma célula unitária;
- Placas bipolares retangulares com dimensão de 48 x 172 mm;
- Placas bipolares feitas de folha de grafite com densidade mássica de 1,8 g/cm³ e resistividade planar de 0,2 Ω .cm;
- Camada difusora de gases feita em tecido de carbono com catalisadores dissolvidos com NAFION[®];
- MEA composto de platina em ambas as faces com área ativa de 61cm² e com densidade de corrente de 950 mA/cm²;
- Placas bipolares com canais estruturados, com perfil serpentina, feitos a partir de compostos de grafite, com 80% do material correspondendo a grafite sintético e 20% de resina polimérica;
- Resistividade catódica e anódica entre 0,10 e 0,15 Ω .cm;
- Placa metálica especial entre o MEA com canais para rápido resfriamento.

A curva de polarização da célula combustível fornecida pelo fabricante é ilustrada a seguir:

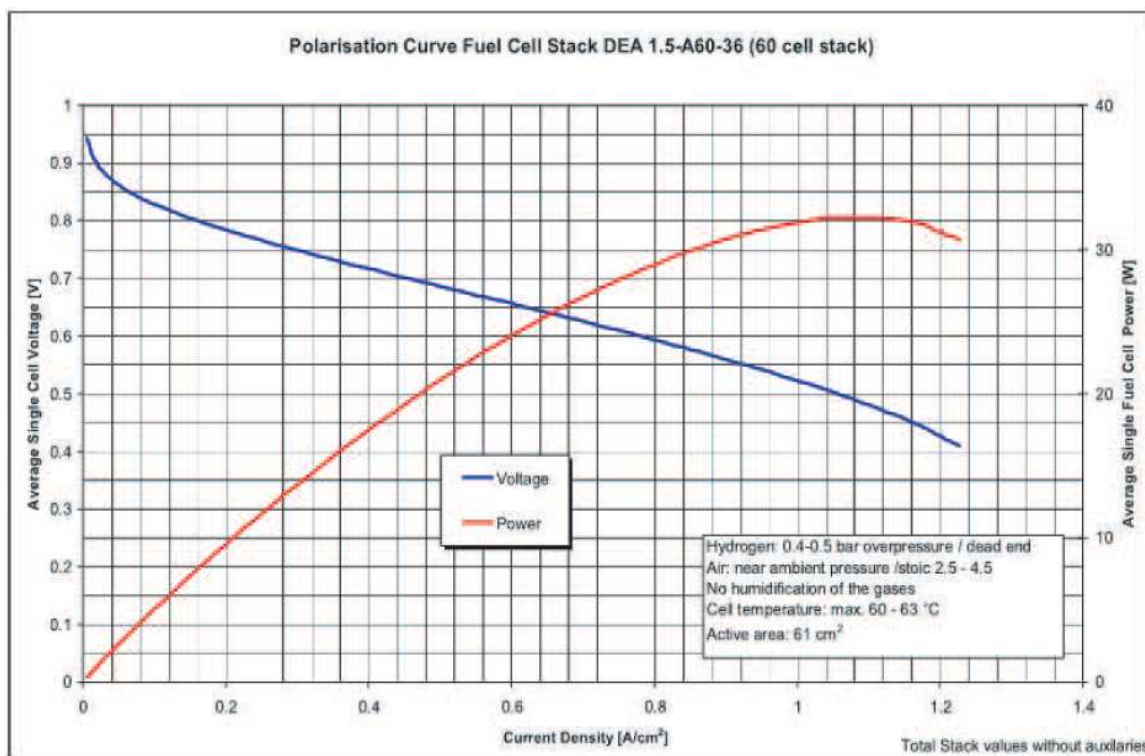


Figura 21 – Curva de polarização da célula MES-DEA[©]

O experimento para coleta de dados começa pelo fluxo de hidrogênio e oxigênio úmidos através das placas bipolares com uma determinada vazão e pressão de funcionamento com temperatura da célula em operação mantida em 90°C por resistências auxiliares e calor da própria reação. Após atingir o equilíbrio térmico, a célula combustível é conectada a um dispositivo de carga dinâmica, que consiste num potenciômetro que varia a resistência para absorver corrente do sistema e garante melhor leitura dos dados.

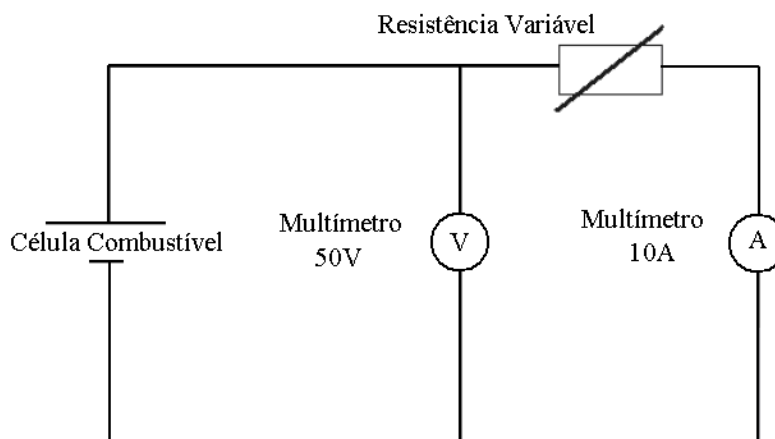


Figura 22 – Circuito de teste

Os seguintes registros de tensão e corrente são adquiridos comutando o dispositivo e aguardando aproximadamente 20 segundos para que o sistema se estabilize, de modo que os dados não sejam registrados no período transitório [6] [10]. Na sequência, são apresentados os dados experimentais da célula combustível produzida pela MES-DEA[®]:

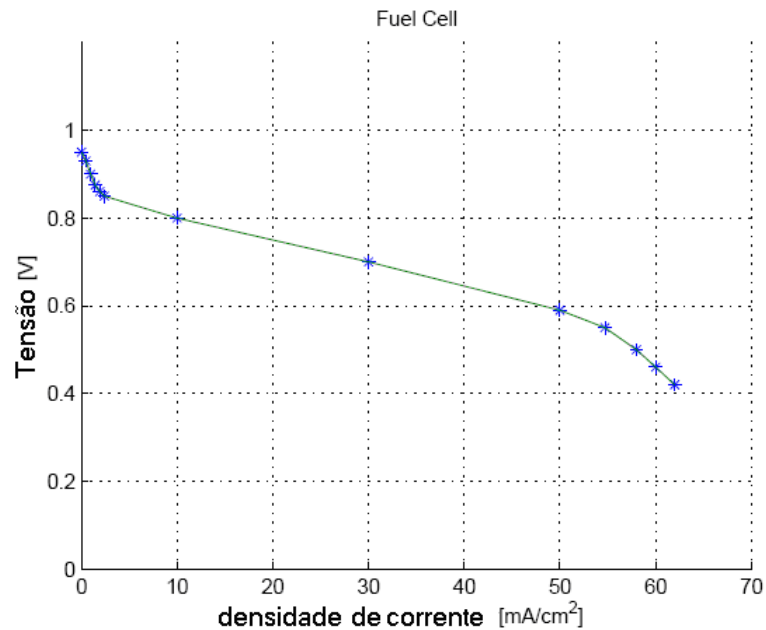


Figura 23 – Curva de polarização da tensão

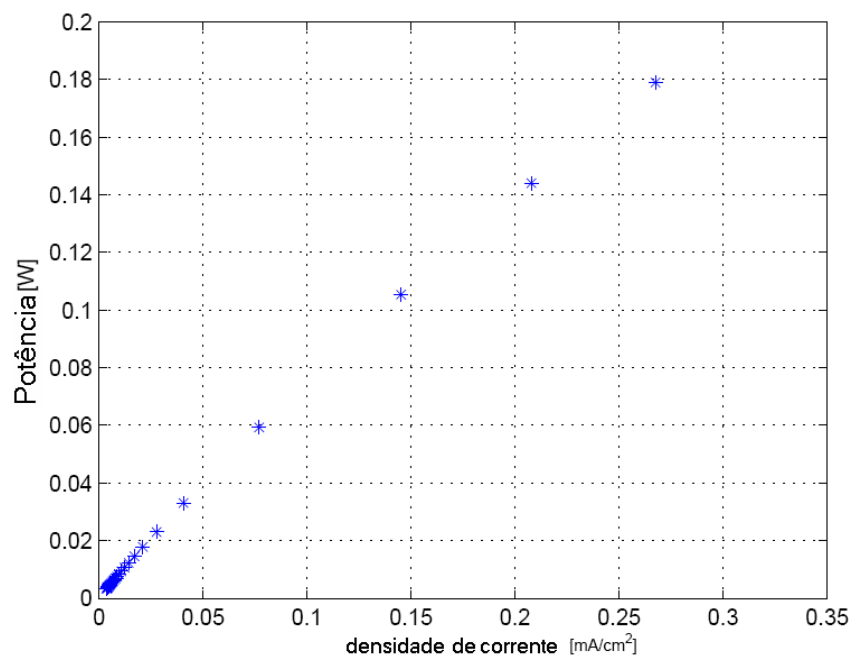


Figura 24 – Curva de polarização da potência

Usando métodos de análise de dados [9], MATLAB apresenta os seguintes resultados para os coeficientes para a célula MES-DEA[®]:

$$V_{total} = 0,9167 - 0,00418 \log(1000.i) - 0,00569.i - 2,713.10^{-13} \exp(0,4272.i)$$

```
>> ftype= fitttype('EO - R*x +m*exp(n*x) -A*log(1000*x)')

ftype =

    General model:
        ftype(A,EO,R,m,n,x) = EO - R*x +m*exp(n*x) -A*log(1000*x)

>> ris=fit(i',v', ftype)
Warning: Start point not provided, choosing random start point.
> In fit>handlewarn at 715
    In fit at 315

ris =

    General model:
        ris(x) = EO - R*x +m*exp(n*x) -A*log(1000*x)
    Coefficients (with 95% confidence bounds):
        A =    0.003515    (-0.005608, 0.01264)
        EO =    0.9234    (0.8425, 1.004)
        R =    0.009882    (-0.01172, 0.03148)
        m =    1.265e-010    (-4.562e-006, 4.562e-006)
        n =    0.4235    (-721, 721.8)
```

Figura 25 – Estimativa dos parâmetros utilizando MATLAB

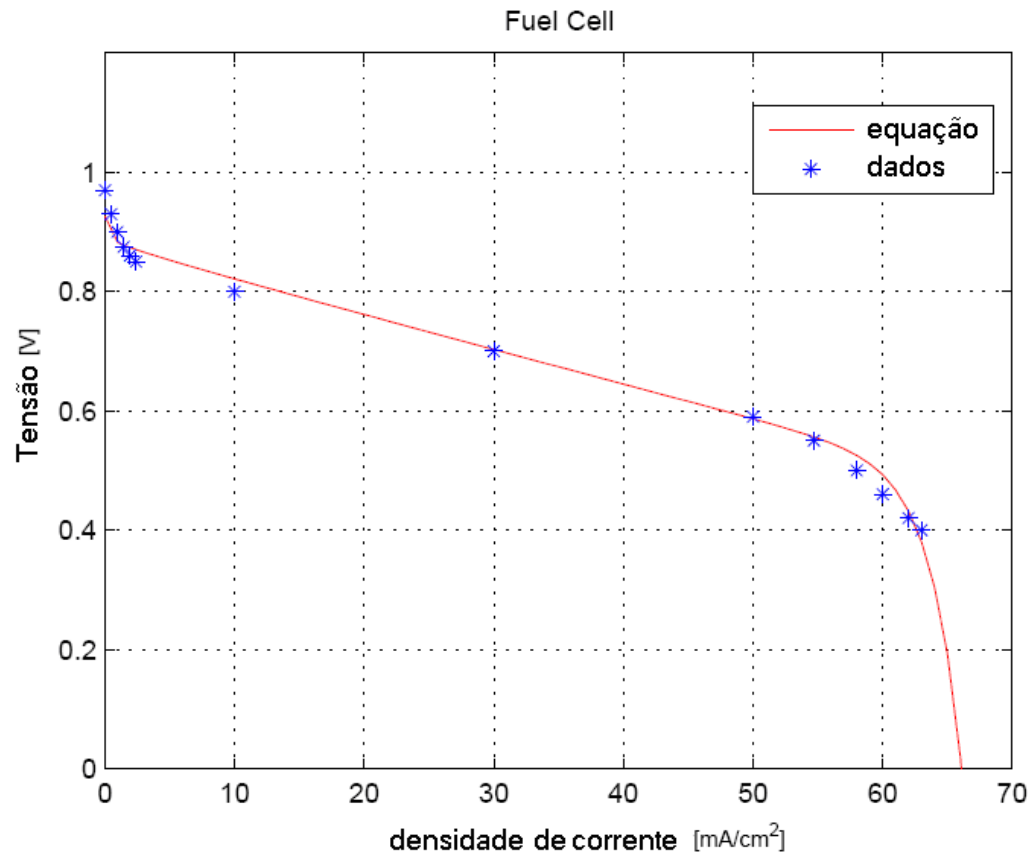


Figura 26 – Curva de tensão determinada com dados experimentais

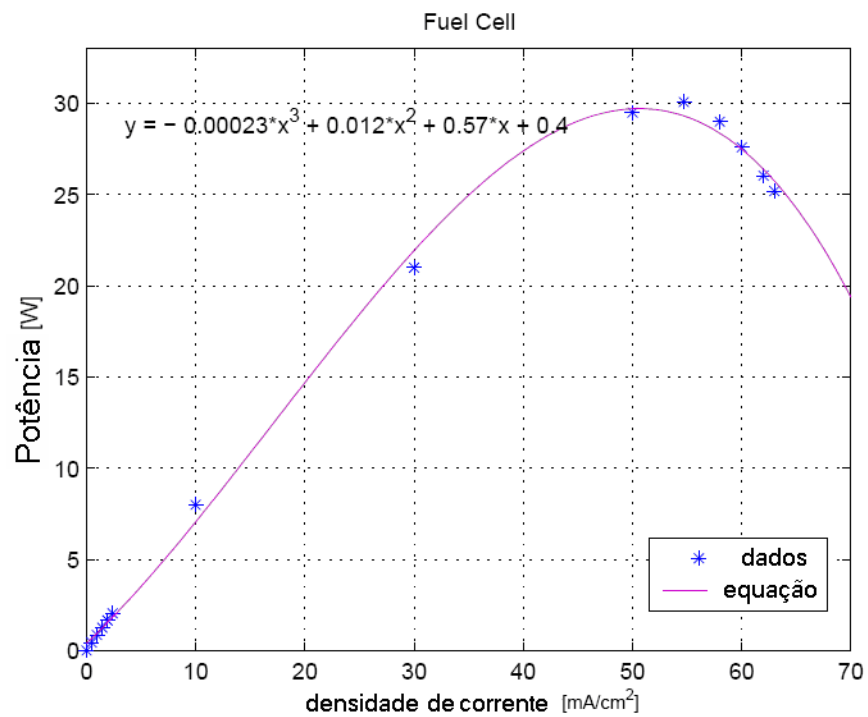


Figura 27 – Curva de potência determinada com dados experimentais

4.1.2 Célula Combustível do tipo PEM da H-TECH[®]

Os dados deste teste foram extraídos de uma célula combustível unitária produzida pela indústria alemã H-TECH[®] com a finalidade de ilustrar os procedimentos para maior compreensão.

Dados experimentais para o modelo estático de célula combustível foram adquiridos em laboratório utilizando diversos valores de resistências, modificadas somente no valor de escala.

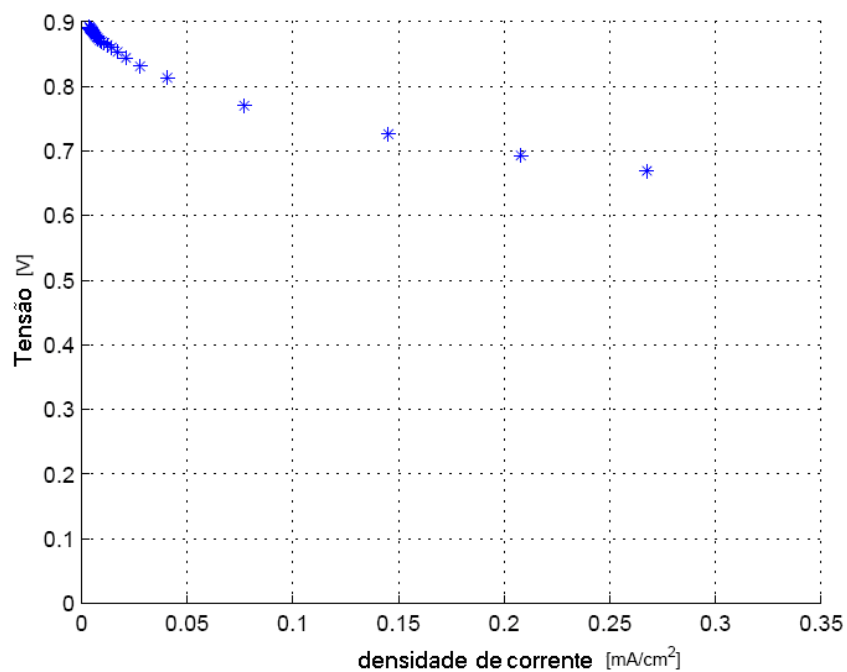


Figura 28 – Curva de polarização em termos de tensão.

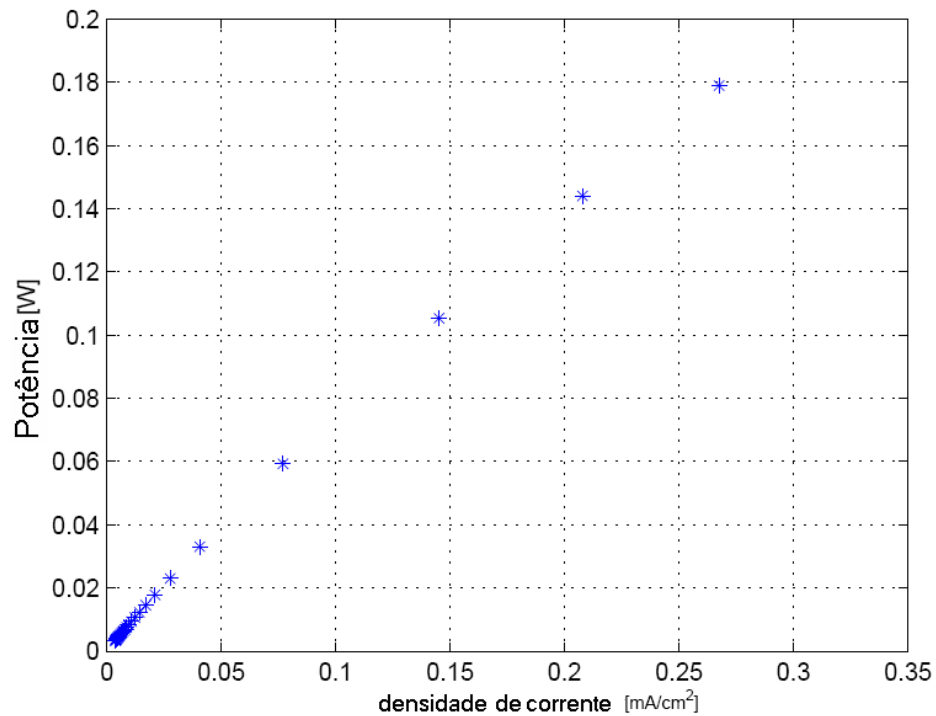


Figura 29 – Curva de polarização em termos de potência.

Os resultados da célula combustível H-TECH[®] extraídos através de um osciloscópio são mostrados abaixo:

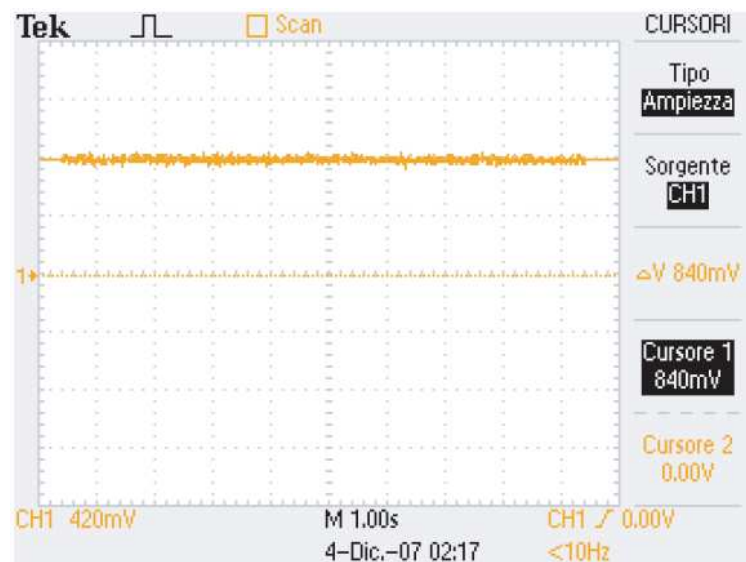


Figura 30 – Célula combustível com carga

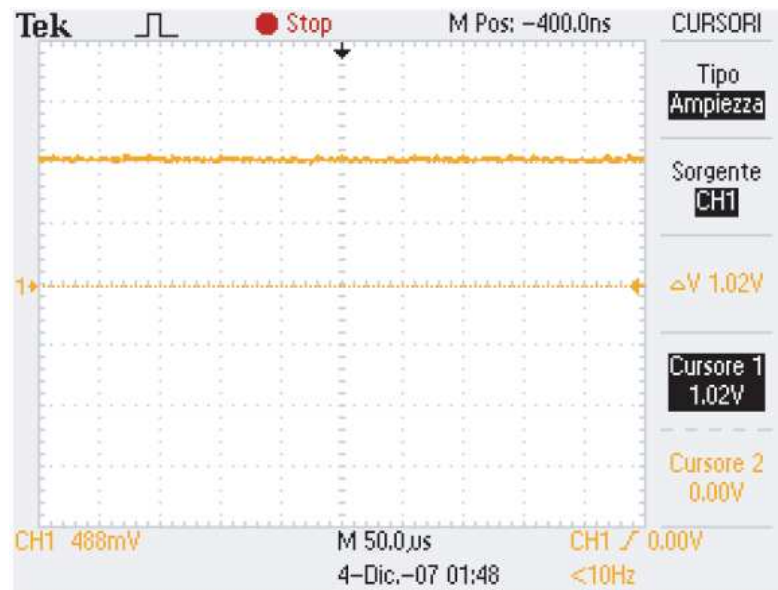


Figura 31 – Célula Combustível em circuito aberto



Figura 32 – Medição em circuito aberto



Figura 33 – Medição em funcionamento

4.2 Caracterização Dinâmica da Célula Combustível

Na análise da resposta do sistema para uma entrada degrau, o sistema apresentou um tempo transiente total de 10 segundos, significando 1,5 segundo para atingir 63,2% do valor final.

Após uma simulação do sistema em de primeira ordem com os parâmetros encontrados experimentalmente em Simulink, nota-se um resultado semelhante aos resultados experimentais. O sistema de primeira ordem pode ser descrito por:

$$V_{out} = E_0 - \frac{R.I}{1 + \tau s} \Rightarrow \frac{V_{out} - E_0}{I} = -\frac{R}{1 + \tau s}$$

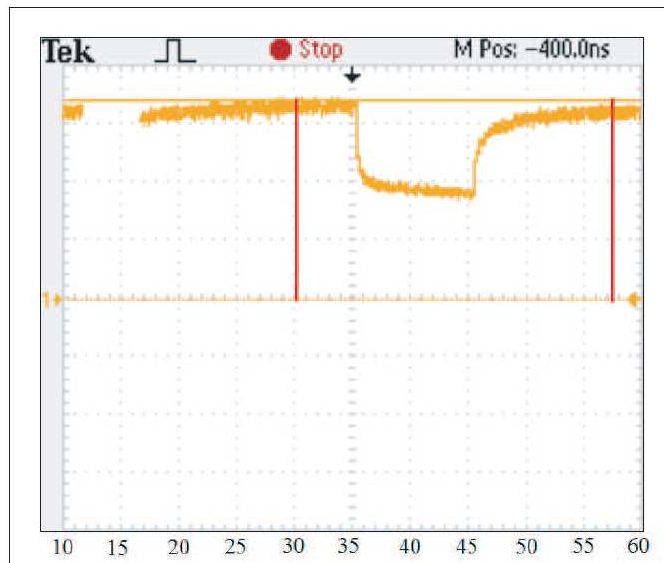


Figura 34 – Resultados extraídos por osciloscópio

Modelo Simulink que fornece uma boa aproximação para a função de transferência calculada experimentalmente:

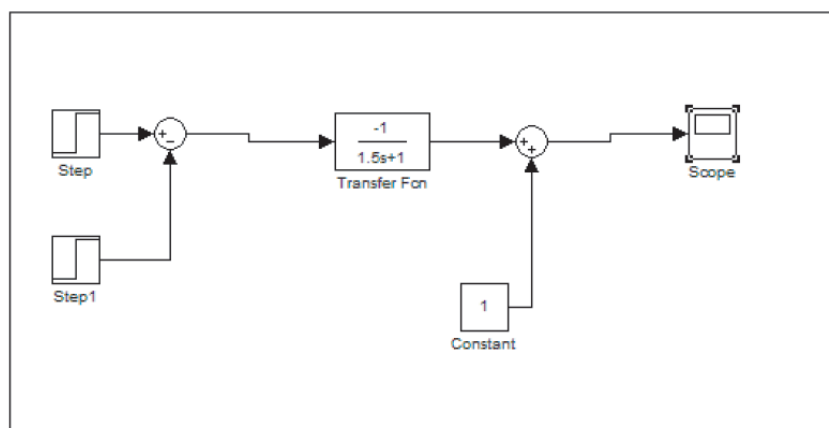


Figura 35 – Modelo para simulação em Simulink

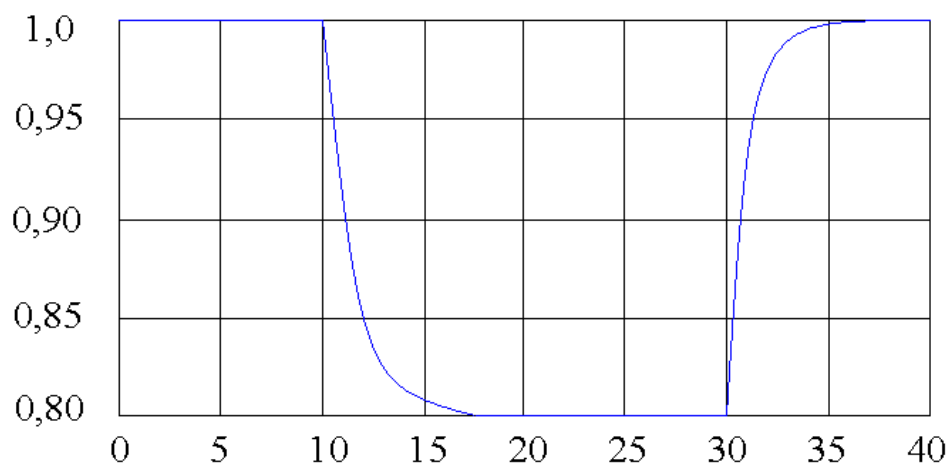


Figura 36 – Resultados obtidos por Simulink

4.3 Simulador de Célula Combustível

O simulador de célula combustível foi desenvolvido baseando-se em parâmetros dados pelo fabricante MES-DEA[®].

Os parâmetros de entrada são a potência e a tensão da bateria auxiliar que alimenta o motor elétrico. Por tratar-se de um sistema de primeira ordem, a função de transferência leva em consideração o tempo de resposta calculado no item anterior [12]. A partir do modelo estático da célula combustível, foram definidas funções que calculam valor de tensão, corrente e o consumo de hidrogênio desenvolvido pelo sistema a partir de uma potência definida [13] [14] [15].

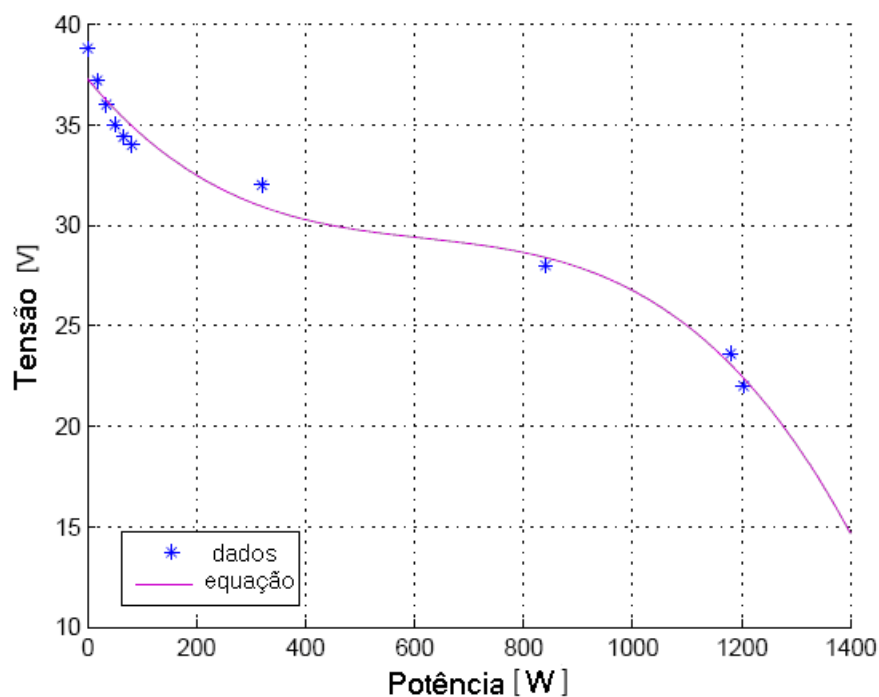


Figura 37 – Tensão em função da potência.

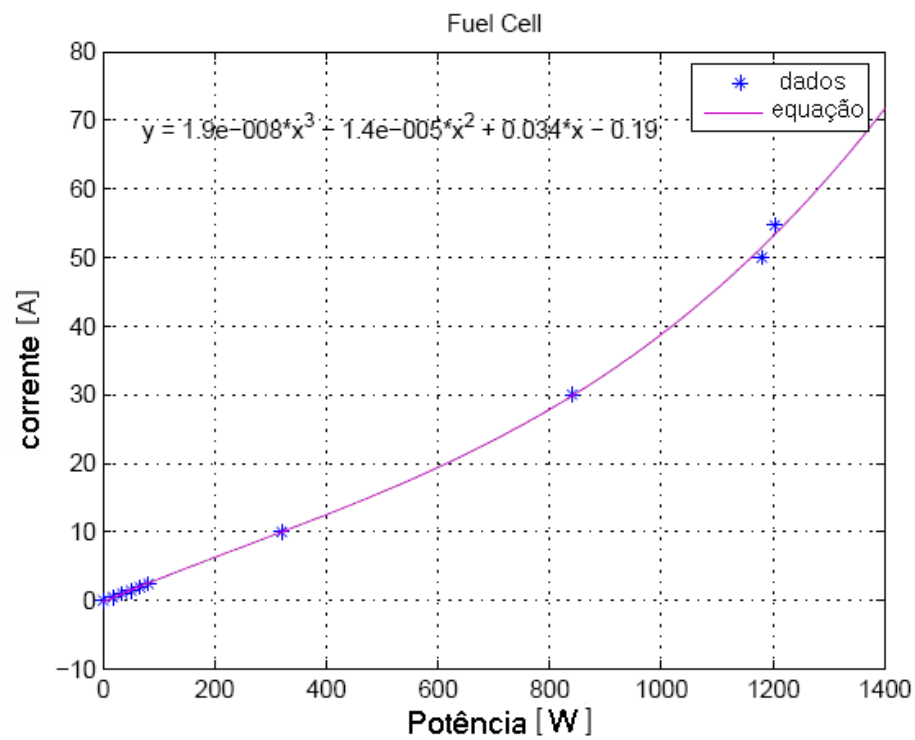


Figura 38 – Corrente em função da potência

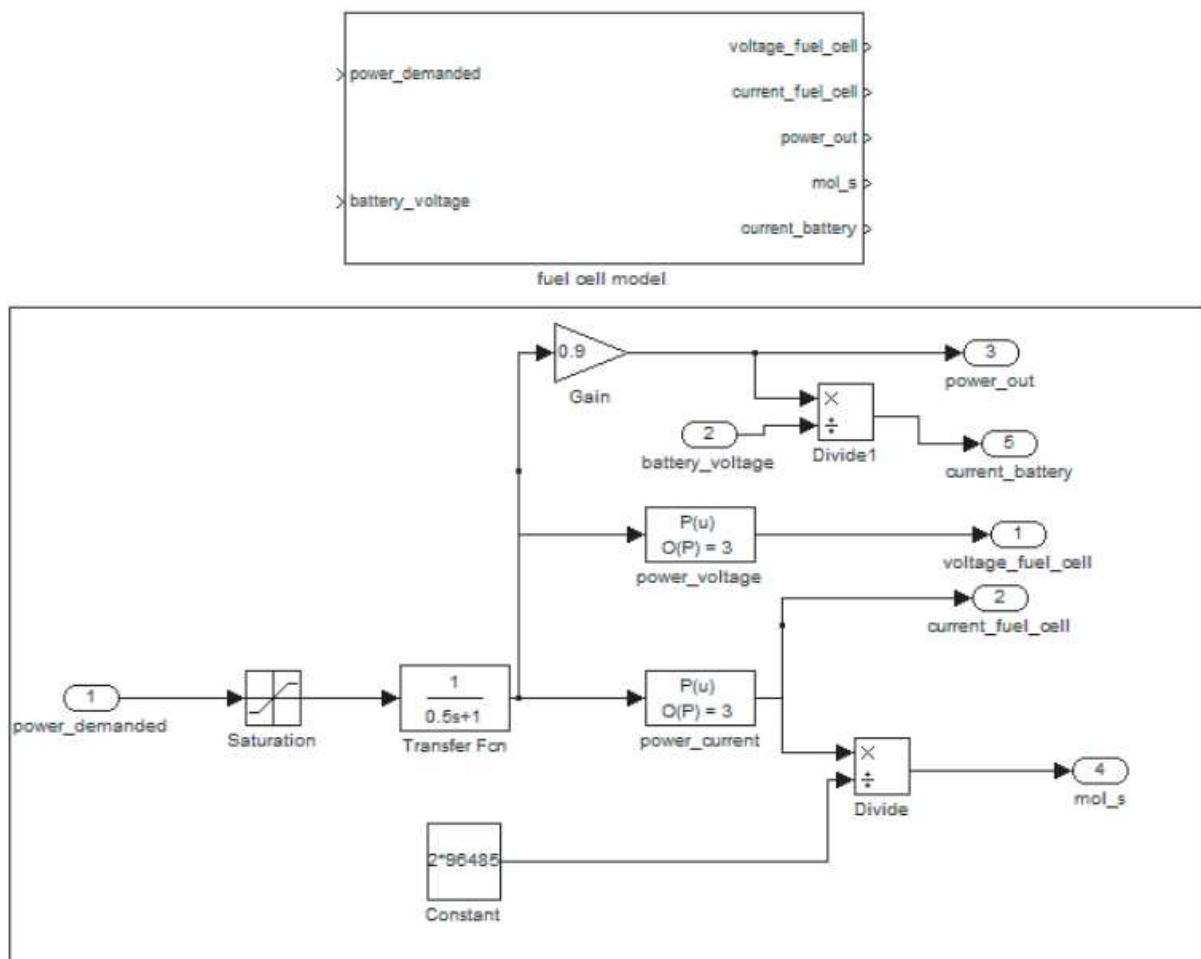


Figura 39 – Modelo Simulink para célula combustível

Os resultados dos testes, realizados com diferentes catalisadores com a finalidade de identificar o mais indicado para a célula combustível de acordo com os combustíveis utilizados como reagentes, são analisados na seqüência.



Figura 40 – Bancada de teste de célula combustível no IPEN

Após os testes realizados em bancada, todos os experimentos são agrupados no gráfico tensão x corrente. Em seguida são comparados entre si para análise de melhor desempenho.

Para os experimentos do combustível hidrogênio foram feitos com fluxo do reagente a 300 ml/min, oxigênio a 200 ml/min, temperatura do umidificador a 85°C e temperatura da célula operando a 80°C.

No caso do combustível metanol, utilizou-se o combustível diluído a 2 molar, fluxo do oxigênio a 515 ml/min, com temperatura de umidificação a 85°C e temperatura da célula a 100°C. Quando o experimento realizado fosse com oxigênio pressurizado, este trabalharia com fluxo de 233 ml/min a 3 bar.

Com o combustível etanol, seguem os mesmos procedimentos e parâmetros adotados pelo metanol.

4.4 Teste com catalisador 20% de metal de Platina e Rutênio (1:1)

O hidrogênio apresenta um melhor desempenho devido à facilidade de quebra de molécula com apenas dois átomos, seguido do metanol e finalmente do etanol. Isso se deve ao fato de quanto maiores são as moléculas, mais difícil ocorrer catálise, principalmente quando se trata da quebra das ligações carbono-carbono, onde uma grande energia é necessária para essa quebra. Pode-se verificar também, uma melhora significativa do desempenho do metanol quando o comburente oxigênio é alimentado com maior pressão, fazendo com que aumente sítios ativos do catalisador e melhorando a eficiência.

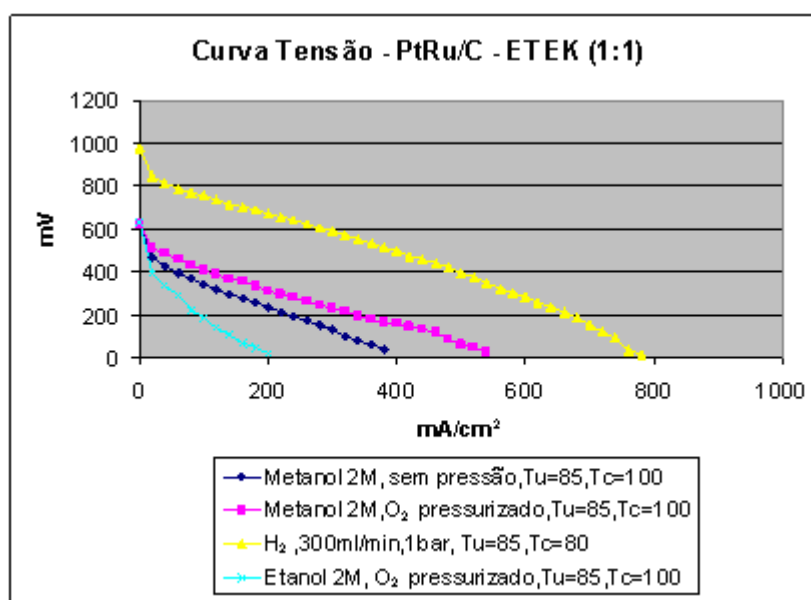


Gráfico 1 – Curva de polarização de tensão com catalisador PtRu/C.

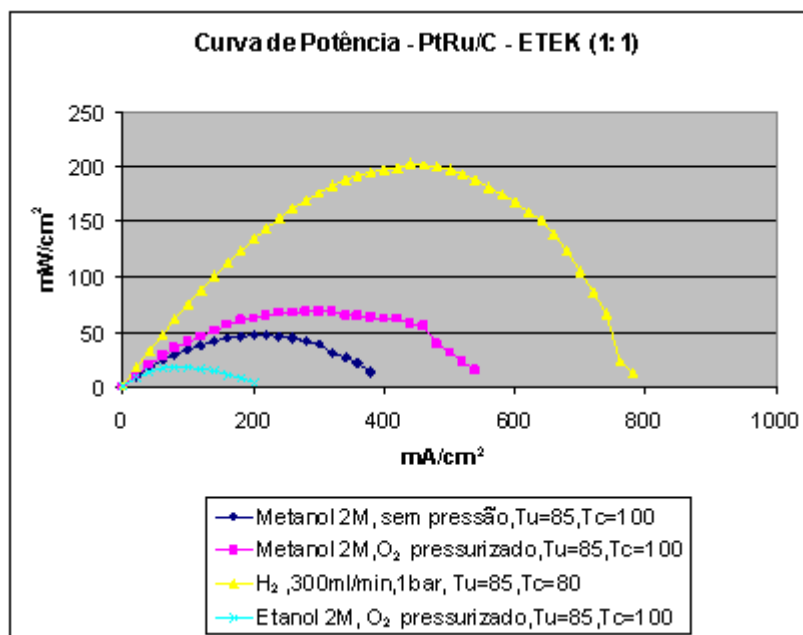


Gráfico 2 – Curva de polarização de potência com catalisador PtRu/C.

4.5 Teste com catalisador 20% de metal de Platina e Estanho (3:1)

O hidrogênio apresenta novamente um melhor desempenho seguido do metanol e finalmente do etanol. Porém podemos notar um acréscimo em melhoria da curva do etanol quando a célula é submetida em teste com catalisador de platina e estanho. No gráfico anterior, com catalisador de platina e rutênio, obtinha-se potência máxima de 20 mW/cm² e corrente de curto-circuito a 200 mA/cm². Com o catalisador de platina e estanho, obtém-se 40 mW/cm² e corrente de curto-circuito a 200 mA/cm². Com o catalisador de platina e estanho, obtém-se 40 mW/cm² e corrente de curto-circuito a 300 mA/cm².

Outro fator importante notado no experimento é do etanol apresentar a mesma eficiência do metanol, ou seja, essa célula pode operar significativamente de forma similar para dois combustíveis diferentes, sendo uma enorme vantagem para célula, pois a torna mais flexível nos períodos de altas oscilações de preços do combustível no mercado global. O desempenho desse catalisador frente aos outros combustíveis permaneceu praticamente inalterado.

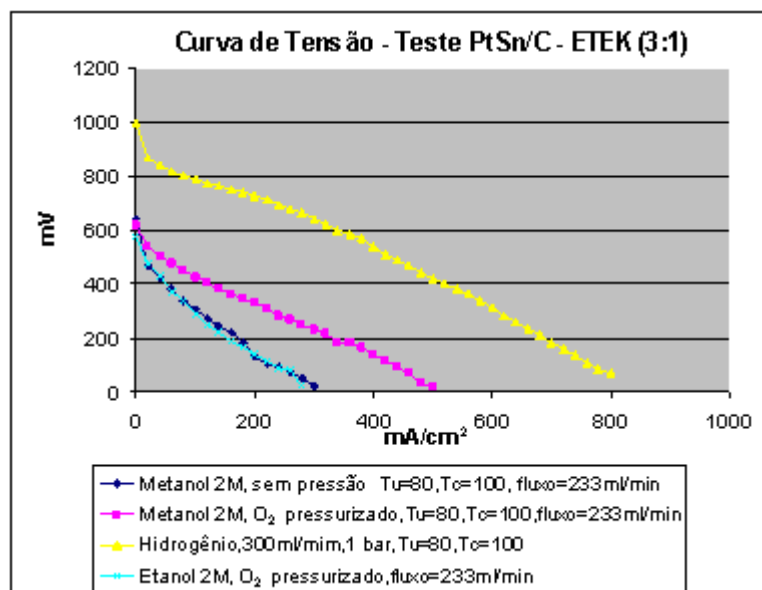


Gráfico 3 – Curva de polarização de tensão com catalisador PtSn/C.

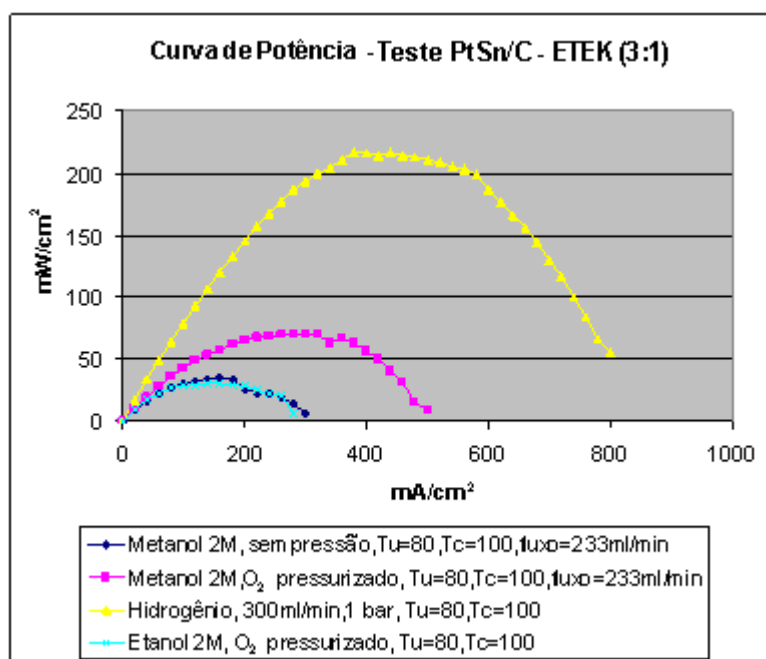


Gráfico 4 – Curva de polarização de tensão com catalisador PtSn/C.

4.6 Análise do Metanol

Nos dois primeiros experimentos o metanol foi comparado entre os diversos tipos de combustíveis promissores para serem utilizados na célula combustível. Num futuro em que o dispositivo torna-se viável economicamente, o

combustível a ser utilizado poderá exercer um papel fundamental na escolha da tecnologia e do catalisador a ser comercializado.

O metanol foi submetido à comparação de desempenho com os dois catalisadores, demonstrando melhor eficiência com o catalisador de platina e rutênio (PtRu/C) como pode ser visto no gráfico 5.

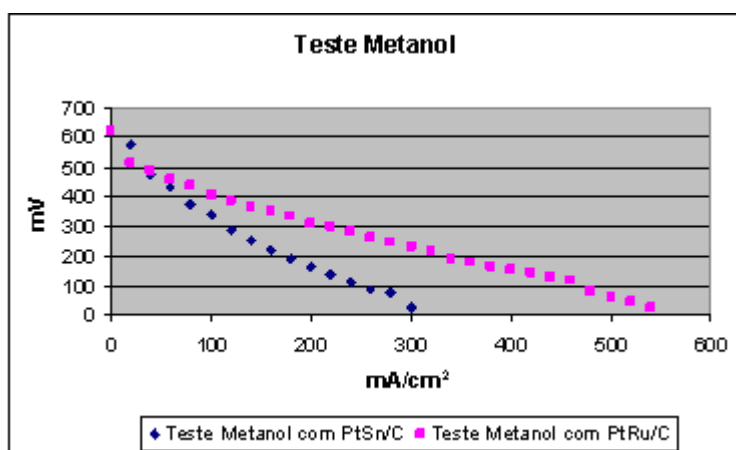


Gráfico 5 – Comparação do metanol com catalisador a base de Rutênio e a base de Estanho.

4.7 Análise do Etanol

Etanol também foi submetido à comparação de desempenho com os dois catalisadores, demonstrando que um melhor desempenho foi atingido através do catalisador platina e estanho (PtSn/C), como observado no gráfico 6.

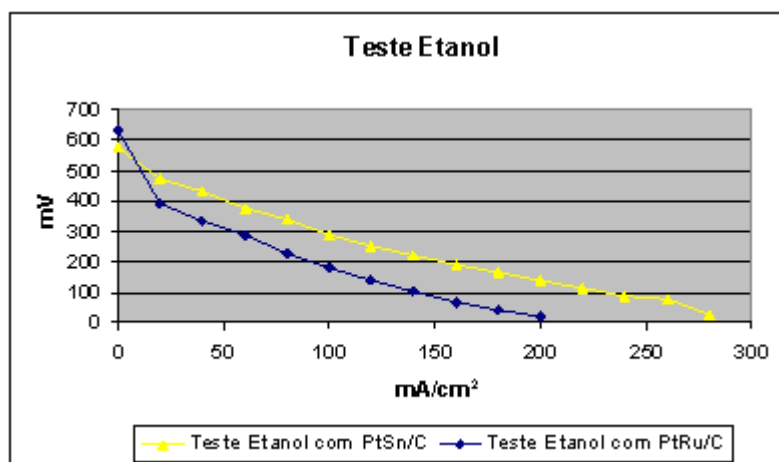


Gráfico 6 – Comparação do etanol com catalisador a base de Rutênio e a base de Estanho.

5 CONCLUSÃO

Pela análise dos resultados obtidos no capítulo 4, conclui-se que o uso do catalisador platina e rutênio tem um efeito mais positivo quando o metanol é utilizado como combustível no sistema de célula combustível. Por outro lado, quando é utilizado o catalisador de platina e estanho, apesar da baixa densidade de potência, o etanol apresenta resultado mais eficiente em relação ao metanol quando alimentado no sistema.

Finalmente a construção de dois protótipos de célula combustível foi desenvolvida, operando em condições de temperatura e pressão pré-determinadas, resultando em dados confiáveis de experimento e possibilitando a análise acima comentada e medições para testes de catalisadores.

A busca da solução de um problema complexo em um curto espaço de tempo desenvolve a criatividade, a concentração e o raciocínio lógico.

Um trabalho de médio porte como este consegue reunir diversos conceitos vistos ao longo dos cinco anos de curso como mecânica dos fluidos, química, materiais, controle e automação, energia, dimensionamento e execução de projetos. Muitos deles, vistos somente na teoria, tornam-se mais claros e desafiantes quando vistos na prática.

O desafio imposto por um trabalho de formatura amadurece o aluno em seu último passo rumo ao mercado de trabalho, podendo solucionar problemas cotidianos que a sociedade necessita atualmente e propor melhorias para o futuro.

5.1 Trabalhos Futuros

O uso da nanotecnologia tem oferecido enormes vantagens para os sistemas de célula combustível. Por tratar-se de nanopartículas, elas maximizam a área de contato das reações, possibilitando melhores resultados e minimizando o uso de catalisadores de alto custo financeiro. Apesar de toda essa tecnologia, o alto valor dos materiais utilizados na célula continua ser o fator limitante para a exploração e desenvolvimento dessa energia alternativa, portanto, pesquisas em

materiais substitutos devem ser pesquisadas para aumentarem a densidade de potência, sem o uso de metais nobres que encarecem a aplicação imediata.

Outra área a ser pesquisada seria o desenvolvimento de membranas catalíticas que não dependessem da água na sua condução protônica e ao mesmo tempo tivessem uma tolerância à temperatura acima de 150°C. Com isso, pode-se aumentar a vida útil da célula, aumentando a confiabilidade e durabilidade do sistema.

Na alternativa de propor novas soluções para veículos automotivos, a densidade de potência do protótipo (quantidade de potência por quilograma) deve passar por novas configurações com propostas de diminuição da massa específica dos componentes auxiliares e das placas bipolares, mantendo suas respectivas propriedades térmicas, elétricas e químicas.

BIBLIOGRAFIA E REFERÊNCIAS

1. PINHEIRO, J.L. O Suprimento de energia através das células combustível. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1998.
2. BARTOLAZZI, A. Le Energie Rinnovabili. Milano: Hoepli, 2007.
3. MAURI, M.; DEZZA, F.C.; PICCIOTTI, G. High efficiency LEV's. IEEE Conference on Industrial Electronics, 2003.
4. ALLISON, C. J. Experimental characterization of a 2.5 kilowatt PEM fuel cell stack. The Ohio State University, 2005.
5. LARMINIE, J.; DICKS, A. Fuel Cell Explained. Wiley, 2003.
6. VOIGT, C.; HOELLER, S.; KUETER, U. Fuel Cell Technology for Classroom Instruction. Books on Demand, 2005.
7. LISTER, S.; MCLEAN, G. PEM Fuel Cell Electrodes. Journal of Power Sources, p.61-76, 2004.
8. STEELE, B. C.; HEINZEL, A. Materials for Fuel Cell Technologies. Nature, n.19, p.423-428, 2001.
9. CHU, D.; JIANG, R.; WALKER, C. Analysis of PEM Fuel Cell stacks using an empirical current-voltage equation. Journal of Applied Electrochemistry, p. 365-370, 2000.
10. BUCCI, G.; CIANCETTA, F.; FIORUCCI, E.; ROTONDALE. Experimental validation of a PEM Fuel Cell dynamic model. International Symposium on Power Electronics, Electrical Drives, Automation and Motion, 2006.
11. LIM, J.; LEE, H.; KIM, S.; SEO, E. Implementation of Fuel Cell Dynamic Simulator. Technical report, Department of Electrical and Electronic Engineering, Gyeongsang National University, Korea.

12. MASOLO, C. Progettazione di un sistema di Trazione Ibrido a Minimo Consumo di Energia. Milano, Politecnico di Milano, 2006.
13. GEORGAKIS, D.; PAPATHANASSIOU, S.; MANIAS, S. Modelling and Control of a Small Scale Grid-connected PEM Fuel Cell System. IEEE Transactions on Energy Conversion, p.1614-1620,2005.
14. SEDGHISIGARCHI, K.; FELIACHI, A. Dynamic and transient analysis of power distribution system switch fuel cells. IEEE Transactions on Energy Conversion, p.423-428, 2004.
15. TAE-WON, L.; SUNG-HO, K.; YOUNG-HO, Y. A 3kw fuel cell generation system using fuel cell. IEEE, p. 833-837, 2004.
16. THOUNTHONG,P. ; RAEL, S.; DAVAT, B. Using fuel cell and supercapacitors for automotive hybrid electrical system, p. 90, 2005.
17. DROLIA, A.; MOHAN, N. An Approach to connect ultracapacitor to fuel cell powered electric vehicle and emulating fuel cell electrical characteristics using Switched Mode Converter. IEEE Conference on Decision and Control. p. 897-901, 2003.
18. MOHAN, N.; UNDELAND, T. M.; ROBBINS, W.P. Power Electronics: Converters, Applications and Design. Wiley, 2002.
19. OLIVEIRA, V.A.; AGUIAR, M.L.; VARGAS, J.B. Sistemas de Controle: Aulas de Laboratório. São Carlos: Universidade de São Paulo, 2005.
20. BOLZERN, P.; SCATTOLINI,R.; SCHIAVONI, N. Fondamenti di controlli Automatici. Milano: McGraw-Hill, 1998.
21. MAPELLI, F.L.; MATUONTO, M. Dalla Teoria al Codice di Macchina: la Scrittura del Codice per un PI Digitale. Milano: Politecnico di Milano, 2007.