

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA ELÉTRICA**

**Pesquisa e Desenvolvimento de Protótipos de Células
a Combustível com Membrana para Troca de Prótons
a Hidrogênio**

**Dissertação submetida à
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
como parte dos requisitos para a
obtenção do grau de Mestre em Engenharia Elétrica.**

HENRIQUE MENNA BARRETO SIMONETTO

Orientador: José Wagner Maciel Kaehler, Dr. Eng.

Porto Alegre, setembro de 2006

Agradecimentos

Aos professores Dr. Vicente Mariano Canalli e Dr. Marçal Pires, que não mediram esforços para o êxito deste projeto de pesquisa. E também pela confiança depositada, oportunizando-me este Mestrado.

Ao meu orientador Dr. José Wagner Maciel Kaehler que mostrou total disponibilidade sempre que requisitado.

Aos diretores da FENG Eng. Eduardo Giugliani e Edgar Bortolini pelo auxílio e interesse no projeto.

Ao SESMIT (Eng Guilherme e Derlan), à Prefeitura Universitária, ao Setor de Projetos de Sistemas de Gases, Eng. Flávio e Sr. Oswaldo pela grande contribuição no projeto do laboratório de células a combustível.

A ANEEL e a CEEE que financiaram este projeto de pesquisa.

Ao gerente de projetos da CEEE, Paulo Renato Soares, a Luiza Garcia e Carlos Raposo.

Ao meu grande amigo e colega Jorge Gavillon que desde os tempos de faculdade mostra um enorme companheirismo, dedicação e espírito de equipe.

Ao futuro Engenheiro Daniel Rosa pela sua contribuição com os leds de alta intensidade.

Aos colegas do projeto e de aula (Marta Baltar, Cenira, Alessandro).

Aos técnicos e estagiários do LCEE (Francisco e Washington) e do LQAmb (Roberto, Isadora, Alexandre) pela grande ajuda e paciência.

Aos meus colegas da Dell Computadores (Godoi, Flávio, Luciano, Ézio, Diego, Fabiana, Patrik, Rodrigo), em particular ao Vilson Lemke, nos momentos que precisei me ausentar para me dedicar à pesquisa e me desenvolver.

Aos meus pais (Antonio Carlos e Lucia), avós (Haddy, Dinorá, Luís e Mari), demais familiares, namorada (Vanessa) e amigos pelo incentivo, pelas palavras de apoio nos momentos difíceis e na compreensão pelos momentos que não pude estar com eles.

Aos seguintes laboratórios, grupos de pesquisa e departamentos da PUCRS que colaboram com o desenvolvimento deste trabalho:

- Laboratório de Química Analítica e Ambiental (LQAmb)
- Laboratório de Conversão Eletromecânica de Energia (LCEE)
- Grupo de Pesquisa em Gestão de Energia (GPGE)
- Setor de Importação
- Laboratório de Controle Hidráulico e Pneumático (LCHP).

Resumo da Dissertação apresentada a PUCRS como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Elétrica.

Pesquisa e Desenvolvimento de Protótipos de Células a Combustível com Membrana para Troca de Prótons a Hidrogênio

Henrique Menna Barreto Simonetto

Setembro de 2006

Orientador: José Wagner Maciel Kaehler, Dr. Eng.

Área de Concentração: Sistemas de Energia.

Linha de Pesquisa: Planejamento e Gestão de Sistemas de Energia.

Projeto de Pesquisa Vinculado: Estudo e Aplicação de Células a Combustível na Geração de Energia – ANEEL-CEEE/PUCRS.

Palavras-chave: célula a combustível, impacto ambiental, fontes alternativas de energia, hidrogênio.

Esta dissertação tem por objetivo realizar uma pesquisa e desenvolver protótipos de células a combustível com membrana para troca de prótons (PEMFC), com funcionamento a hidrogênio. Células a combustível são eficientes dispositivos eletroquímicos que geram energia elétrica com reduzido impacto ao meio ambiente, combinando hidrogênio e oxigênio. Visando um maior entendimento da operação das células a combustível, foi estudado um de seus principais componentes, o MEA (Conjunto Membrana Eletrodo). Foram construídos dois protótipos unitários de PEMFC com funcionamento a hidrogênio, apresentando-se ao longo da dissertação os recursos, materiais, procedimentos de montagem e avaliando-se os principais problemas durante a construção dos protótipos. São apresentadas a metodologia de teste utilizada e as variáveis controladas para permitir uma comparação com as metodologias utilizadas por outros grupos de pesquisa e desenvolvimento. Os resultados obtidos são, assim, comparados com resultados alcançados com células a combustível comerciais, testadas pelo pesquisador, assim como com aqueles resultados apresentados pela literatura. Buscando avaliar a possibilidade futura da continuidade deste trabalho, foi realizado um estudo da perspectiva de investimentos necessários para o desenvolvimento de uma célula a combustível de 1 kW de potência, que possibilite um número maior de aplicações.

Abstract of Dissertation presented to PUCRS as one of the requirements to obtain Masters Degree in Electrical Engineering.

Research and Development of Hydrogen Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC)

Henrique Menna Barreto Simonetto

September 2006

Advisor: José Wagner Maciel Kaehler, Dr. Eng.

Concentration Field: Systems of Energy.

Line of Research: Planning and Management of Systems of Energy.

Linked Research Project: Study and Application of Fuel Cells for Energy Generation.

Keywords: fuel cells, environment impact, alternative sources of energy, hydrogen.

The objective of this dissertation is the research and development of hydrogen operation Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC). Fuel cells are efficient electrochemical devices that generate electric energy with low environmental impact, combining oxygen and hydrogen. Considering the objective to get a deeper knowledge about fuel cells operation, the Membrane Electrode Assembly (MEA), one of the most important fuel cell components, is studied. Two hydrogen PEMFC were developed, presenting resources, materials, assembly process and main problems verified during construction. The tests methodology and variables controlled during the procedure are presented with the objective to perform a comparison with the methodologies used by other researchers and development groups. The results achieved are compared with commercial fuel cells, tested by researcher, and with results presented by literature. Considering the future possibility to proceed this research, an analysis of the investments to develop a 1 kW fuel cell stack, to reach a larger number of applications, was established.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
1.1 Introdução.....	16
1.2 Apresentação do Trabalho.....	17
1.3 Objetivos do Trabalho.....	17
1.4 Apresentação das Etapas do Trabalho.....	18
1.4.1 Revisão Bibliográfica.....	18
1.4.2 Estudo do MEA.....	18
1.4.3 Construção e Montagem dos Protótipos.....	19
1.4.4 Medições e Testes.....	19
1.4.5 Proposta para Aplicação de Módulos de Células a Combustível e Projeção de Custos.....	20
1.5 Principais Contribuições do Trabalho.....	20
1.6 Revisão Bibliográfica.....	20
1.6.1 As Células a Combustível.....	20
1.6.2 Histórico das Células a Combustível.....	21
1.6.3 Princípio Geral de Funcionamento das Células a Combustível.....	22
1.6.4 Classificação das Células a Combustível.....	25
1.6.4.1 PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) – Célula a Combustível com Membrana para troca de Prótons.....	25
1.6.4.1.1 DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) – Célula a Combustível de Uso Direto de Metanol.....	27

1.6.4.2 AFC (Alkaline Fuel Cell) – Célula a Combustível Alcalina.....	27
1.6.4.3 PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell) – Célula a Combustível de Ácido Fosfórico.....	28
1.6.4.4 MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) – Célula a Combustível de Carbonato Fundido.....	29
1.6.4.5 SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) – Célula a Combustível de Óxido Sólido.....	30
1.6.4.6 Célula a Combustível de Zinco- Ar.....	31
1.6.4.7 Movimento de Cargas no Interior dos Diversos Tipos de Células a Combustível.....	32
1.6.5 Aplicações das Células a Combustível.....	34
1.6.5.1 PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) – Célula a Combustível com Membrana para troca de Prótons.....	34
1.6.5.2 AFC (Alkaline Fuel Cell) – Célula a Combustível Alcalina.....	35
1.6.5.3 PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell) – Célula a Combustível de Ácido Fosfórico.....	36
1.6.5.4 MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) – Célula a Combustível de Carbonato Fundido.....	37
1.6.5.5 SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) – Célula a Combustível de Óxido Sólido.....	38
1.6.6 Tabela Resumo dos Principais Tipos de Células a combustível.....	39
1.6.7 Eficiência Energética das Células a combustível.....	39
1.7 Conclusões.....	41
2. ESTUDO DO MEA (MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY OU CONJUNTO MEMBRANA ELETRODO).....	42
2.1 Introdução.....	42
2.2 Descrição do MEA.....	43
2.2.1 Processo de Geração de Eletricidade na Célula de Combustível.....	44
2.2.2 A Camada Difusora de Gases (GDL).....	46
2.2.3 Gerenciamento da água.....	48
2.3 Tipos de MEAs Adquiridos e Características.....	49
2.4 MEAs Produzidos na PUCRS.....	50

2.5 Conclusões.....	50
3. DESENVOLVIMENTO E MONTAGEM DE DOIS PROTÓTIPOS	
APRIMORADOS DE CÉLULA A COMBUSTÍVEL PEM A HIDROGÊNIO.....	52
3.1 Introdução.....	52
3.2 Alterações Propostas em Protótipo a Hidrogênio Desenvolvido.....	53
3.3 Descrição dos Problemas Enfrentados.....	54
3.3.1 Escolha dos materiais e contato elétrico.....	54
3.3.2 Estanqueidade do conjunto.....	55
3.4 Especificações dos Protótipos Construídos.....	57
3.5 Materiais e Recursos para a Montagem.....	58
3.5.1 Placas de Suporte Externas.....	58
3.5.1.1 Aberturas no lado do cátodo.....	58
3.5.2 Eletrodos.....	59
3.5.2.1 Canais de passagem dos gases nos eletrodos.....	60
3.5.3 Juntas de Silicone.....	61
3.5.4 Conjunto membrana eletrodo (MEA).....	62
3.5.5 Parafusos, porcas, arruelas e isolante termo-retrátil para fixação do conjunto.....	63
3.5.6 Conectores e mangueira para alimentação do hidrogênio.....	64
3.6 Montagem dos Protótipos.....	65
3.7 Análise Comparativa.....	71
3.8 Conclusões.....	72
4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS - TESTE E ESTUDO COMPARATIVO	
DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL PEM A HIDROGÊNIO E MEAs	
DESENVOLVIDOS NA PUCRS E AVALIAÇÃO DE MEAs COMERCIAIS.....	74
4.1 Introdução.....	74
4.2 Equipamentos e Materiais utilizados para os Testes.....	75
4.2.1 Gases Hidrogênio, Oxigênio e Nitrogênio.....	75
4.2.2 Medidor da Vazão dos Gases.....	75
4.2.3 Umidificador e Aquecedor do Gás Hidrogênio.....	76
4.2.4 Outros Dispositivos utilizados nos Testes.....	78
4.3 Metodologia Experimental.....	79

4.3.1 Ajuste das Variáveis Operacionais.....	81
4.3.2 Aplicação da Metodologia Experimental em Célula a Combustível Comercial.....	82
4.4 Resultados Experimentais - Teste e Estudo Comparativo das Células a Combustível PEM a Hidrogênio e MEAs Desenvolvidos na PUCRS e MEAs Comerciais.....	83
4.4.1 Teste e Estudo Comparativo das Células a Combustível PEM a Hidrogênio Desenvolvidas na PUCRS.....	84
4.4.1.1 Comparação com outros Estudos.....	86
4.4.1.2 Comparação com Células Comerciais.....	88
4.4.2 MEAs Desenvolvidos na PUCRS.....	89
4.4.3 Teste dos MEAs Comerciais.....	91
4.5 Análise de Resultados.....	92
4.6 Conclusões.....	92
5. PERSPECTIVA DE INVESTIMENTOS PARA A CONTINUIDADE DO TRABALHO ATRAVÉS DA CONSTRUÇÃO DE PROTÓTIPOS DE MÓDULOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.....	94
5.1 Introdução.....	94
5.2 Exemplo de Aplicação de Stack de 4 a 6 Watts.....	95
5.3 Proposta para Desenvolvimento do Protótipo de Stack de 1Kw.....	97
5.4 Conclusões.....	99
6. CONCLUSÃO.....	100
6.1 Sugestões de Trabalhos Futuros.....	101
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	102
ANEXO 1 Development of a PEM Fuel Cell Prototype – Paper.....	106
ANEXO 2 Expectativa de Potência do MEA – E-mail.....	111
ANEXO 3 Cotação do MEA para Projeção do Stack – Arquivo Word.....	113
ANEXO 4 Informação Contida no site do fabricante do MEA – Figura.....	115

LISTA DE ABREVIATURAS

ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
AFC	Alkaline Fuel Cell / Célula a Combustível Alcalina
CEEE	Companhia Estadual de Energia Elétrica
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell / Célula a Combustível de Uso Direto de Metanol
GDL	Gas Diffusion Layer ou Camada Difusora de Gases
IEEE	Institute of Electrical and Electronics Engineers / Instituto dos Engenheiros Elétricos e Eletrônicos
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell / Célula a Combustível de Carbonato Fundido
MEA	Membrane Electrode Assembly ou Conjunto Membrana Eletrodo
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell / Célula a Combustível de Ácido Fosfórico
PEM	Proton Exchange Membrane ou Membrana para Troca de Prótons
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell / Célula a Combustível com Membrana para troca de Prótons
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell / Célula a Combustível de Óxido Sólido

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Desenho de William Grove de sua “gas battery” de 1843.....	22
Figura 1.2: Esquema do princípio de funcionamento com dois eletrodos e eletrólito no centro.....	23
Figura 1.3: Esquema detalhado de funcionamento de uma célula a combustível que utiliza eletrólito de polímero.....	24
Figura 1.4: Estrutura da PEMFC.....	26
Figura 1.5: Estação geradora PC-25 instalada no Paraná.....	28
Figura 1.6: MCFC da MC Power Corporation.....	30
Figura 1.7: SOFC tubular da Siemens.....	31
Figura 1.8: Esquema de funcionamento da célula de zinco-ar.....	32
Figura 1.9: PEMFC de 250 kW da Ballard.....	34
Figura 1.10: Camionete Sprinter fabricada pela Daimler-Benz com PEMFC.....	35
Figura 1.11: Estação geradora PC-25.....	36
Figura 1.12: Instalações do Santa Clara Demonstration Project.....	37
Figura 1.13: Esquema de funcionamento do sistema híbrido da WSPC.....	38
Figura 1.14: Gráfico comparativo de eficiência entre sistemas simples e combinados.....	38
Figura 1.15: Gráfico comparativo de diversos dispositivos e sistemas combinados de geração de energia elétrica.....	41
Figura 2.1: Esquemático da MEA, constituída das camadas catalíticas, GDL e Nafion.....	43
Figura 2.2: O MEA (Membrane Electrode Assembly).....	44

Figura 2.3: Decomposição da molécula de hidrogênio – os prótons passam por dentro da membrana e os elétrons pela carga externa.....	45
Figura 2.4: Eletrodo do MEA, constituído de tecido de carbono, no qual é implementada a camada GDL.....	46
Figura 2.5: Detalhe ilustrando as zonas em que o MEA fica sobreposto pelos eletrodos da célula a combustível.....	47
Figura 2.6: Detalhe da interface entre o MEA com os eletrodos da célula a combustível, demonstrando a função da porosidade da camada difusora de gases (GDL) implementada no eletrodo do MEA (Electrode Substrate).....	48
Figura 3.1: Primeiro protótipo de célula PEM implementado na PUCRS no ano de 2003.....	53
Figura 3.2: Segundo protótipo de célula PEM implementado na PUCRS no ano de 2005.....	53
Figura 3.3: Montagem final do terceiro protótipo de célula a combustível PEM implementado na PUCRS no ano de 2006.....	53
Figura 3.4: Placas de contato elétrico de cobre utilizadas no primeiro protótipo.....	55
Figura 3.5: Teste de estanqueidade da célula a combustível através da imersão em água.....	56
Figura 3.6: Aplicação de silicone líquido no primeiro protótipo.....	56
Figura 3.7: Placa de suporte externa utilizada no protótipo um.....	58
Figura 3.8: Placa de suporte externa utilizada no protótipo dois.....	58
Figura 3.9: Tampões para utilização da célula pelo processo de convecção e conexões de engate rápido para alimentação de ar ou oxigênio Forçados.....	59
Figura 3.10: Eletrodo de grafite, com canais em forma de serpentina, utilizado no primeiro protótipo.....	60
Figura 3.11: Eletrodo de aço inoxidável, com canais paralelos, utilizado no segundo e terceiro protótipos.....	60
Figura 3.12: Junta de silicone importada, mais fina, de 0,3 mm, utilizada nos protótipos dois e três.....	61

Figura 3.13: MEA montada na janela de Mylar.....	62
Figura 3.14: Primeiro protótipo: quatro parafusos para montagem.....	63
Figura 3.15: Segundo protótipo: seis parafusos para montagem.....	63
Figura 3.16: Terceiro protótipo: doze parafusos para montagem.....	63
Figura 3.17: Parafuso, porca, arruela e isolante termo-retrátil.....	64
Figura 3.18: Aquecimento para contração do isolante termo-retrátil.....	64
Figura 3.19: Conectores de engate rápido.....	64
Figura 3.20: Mangueiras de poliuretano conectadas.....	64
Figura 3.21: Placa de suporte externa (lado ânodo).....	65
Figura 3.22: Colocação da junta de silicone.....	65
Figura 3.23: Colocação do eletrodo no lado cátodo.....	66
Figura 3.24: Colocação de junta de silicone.....	66
Figura 3.25: Colocação da MEA montada no suporte de Mylar.....	67
Figura 3.26: Colocação do eletrodo no lado do ânodo.....	67
Figura 3.27: Colocação da placa de suporte externa no lado do ânodo.....	68
Figura 3.28: Colocação das arruelas e porcas Montagem das conexões de engate rápido.....	68
Figura 3.29: Aperto dos parafusos.....	69
Figura 3.30: Colocação dos bornes de conexão elétrica.....	69
Figura 3.31: Tampas utilizadas para operação com ar por convecção (setas azuis), conexões de engate rápido para operação alimentação de ar sintético ou oxigênio (círculos) e anel de borracha (seta vermelha).....	70
Figura 3.32: Montagem final do terceiro protótipo de célula a combustível PEM implementada na PUCRS.....	71
Figura 4.1: Bolhometro, dispositivo utilizado para medir vazão do gás hidrogênio ou oxigênio.....	76
Figura 4.2: Umidificador do gás hidrogênio.....	77
Figura 4.3: Termocirculador marca Quasar (modelo TC100) para aquecer o gás hidrogênio e favorecer a sua umidificação.....	77
Figura 4.4: Umidificador e aquecedor de gases, comercializado pela FuelCellStore.....	77

Figura 4.5: Capela com exaustor utilizada para os testes da célula a combustível.	78
Figura 4.6: Visão geral da bancada de testes utilizada.....	79
Figura 4.7: Diagrama ilustrativo dos equipamentos utilizados e características medidas durante os testes.....	80
Figura 4.8: Célula a combustível PEMFC Kit modelo 1919, fabricada pela h-tec...	82
Figura 4.9: Curva densidade de corrente x potência, obtida mediante o teste da célula a combustível PEMFC Kit modelo 1919, fabricada pela h-tec....	83
Figura 4.10: Evolução da potência obtida pelos protótipos desenvolvidos na PUCRS.....	84
Figura 4.11: Ressalto implementado nos eletrodos, na região de contato com o MEA.....	85
Figura 4.12: Protótipo três em teste.....	86
Figura 4.13: Gotas de água formadas durante o funcionamento.....	86
Figura 4.14: Curva da Densidade de Corrente x Densidade de Potência do terceiro protótipo implementado na PUCRS comparativamente aos resultados publicados pelo IPEN [26].....	87
Figura 4.15: Valor da máxima densidade de potência obtida na terceira célula a combustível (utilizando-se ar atmosférico por convecção como oxidante) desenvolvida, comparando-se com modelo comercial.....	89
Figura 4.16: Curva da densidade de potência obtida pelos MEAs dois (MEA P2) e MEA cinco (MEA P5), implementados na PUCRS, utilizando-se oxigênio.....	90
Figura 4.17: Curvas de densidade de corrente x densidade de potência obtidas através dos testes dos MEAs comerciais que constam na tabela 4.3.	91
Figura 5.1: Protótipos dois e três ligados em série, acionando refletor com leds....	95
Figura 5.2: Curva tensão x corrente dos protótipos dois e três ligados em série....	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Reações nos eletrodos para cada tipo de célula a combustível.....	33
Tabela 1.2: Resumo das características das principais células a combustível.....	39
Tabela 2.1: Tipos de MEAs Adquiridos e Características.....	50
Tabela 2.2: Características dos MEAs comerciais adquiridos e dos MEAs produzidos na PUCRS.....	50
Tabela 3.1: Especificações dos Protótipos Construídos.....	71
Tabela 4.1: Ajuste das variáveis operacionais para os testes.....	81
Tabela 4.2: Características principais dos MEAs implementados na PUCRS que apresentaram melhores resultados (potência gerada).....	90
Tabela 4.3: MEAs comerciais adquiridas da FuelCellStore [18].....	91
Tabela 5.1: Estimativa de custo para implementação de um stack de célula a combustível PEM a hidrogênio de 1kW de potência.....	97

1 INTRODUÇÃO

1.1 Introdução

Este capítulo apresenta os objetivos, a proposta, as etapas desta dissertação e as principais contribuições esperadas. Será desenvolvida a revisão bibliográfica, apresentando o conceito, aspectos gerais, históricos e a descrição do princípio de funcionamento da célula a combustível. Será apresentada ainda uma classificação, sendo descritos os diversos tipos de células existentes, além de exemplos de aplicações desenvolvidas por empresas mundiais, algumas no nível de protótipo, outras já como produto comercial. Posteriormente será apresentada uma tabela resumo com as principais características das células a combustível e um breve estudo da eficiência energética das mesmas. Finalmente, são apresentadas as conclusões do capítulo.

1.2 Apresentação da Dissertação

Esta dissertação é parte integrante de um projeto denominado Estudo e Aplicação de Células a Combustível na Geração de Energia, patrocinado pela ANEEL/CEEE. Este projeto está sendo desenvolvido na PUCRS desde o ano de 2004, inclui onze pesquisadores dedicados em diversas linhas de pesquisa, tais como geração de hidrogênio, estudo e projeto de inversores para condicionamento da energia elétrica gerada pelas células, desenvolvimento de MEAs (Membrane Electrode Assembly ou Conjunto Membrana Eletrodo), pesquisa e desenvolvimento de células a combustível a hidrogênio e a metanol/etanol.

Anteriormente à existência deste projeto da ANEEL/CEEE os alunos pesquisadores Gavillon e Simonetto, que fazem parte do mesmo, já haviam realizado pesquisas na área de célula a combustível a hidrogênio e construído um protótipo. Este protótipo foi apresentado como trabalho de conclusão do curso de Engenharia de Controle e Automação pelos alunos pesquisadores na PUCRS, no final do ano de 2003 [24].

1.3 Objetivos da Dissertação

A seguir são apresentados os principais objetivos desta dissertação:

- Estudo do MEA, que pode ser considerado o componente mais importante da célula a combustível;
- Desenvolvimento de dois protótipos aprimorados de células a combustível PEM (Proton Exchange Membrane ou Membrana para Troca de Prótons), com funcionamento a hidrogênio, apresentando-se os materiais utilizados, procedimentos de construção e montagem, testes de funcionamento e objetivando corrigir as deficiências apresentadas pelo primeiro protótipo implementado [24];

- Realizar testes comparativos de MEAs comerciais e produzidos na PUCRS;
- Apresentar exemplo de utilização de stack (módulo) de 4 a 6 watts de potência e proposta para construção de stack de 1 kW de potência visando atingir um maior número de aplicações e a continuidade do trabalho.

1.4 Apresentação das Etapas da Dissertação

A seguir serão apresentados os principais tópicos que serão desenvolvidos ao longo desta dissertação.

1.4.1 Revisão Bibliográfica

O capítulo um apresenta a revisão bibliográfica, que inclui pesquisa em diversas fontes de informações sobre células de combustíveis, tais como livros, publicações nacionais e internacionais, e *sites* de fabricantes de célula a combustível. Como resultado desta etapa é esperada a formação de conhecimentos amplos sobre células a combustível. Esta etapa foi realizada em conjunto pelos pesquisadores Gavillon e Simonetto no final do ano de 2003 [24] e atualizada posteriormente.

1.4.2 Estudo do MEA

No capítulo dois será estudado o MEA, que é o componente mais importante da célula a combustível e apresenta-se em constante evolução tecnológica. Nos dias atuais existem muitos tipos de MEAs comerciais, com diversas características de projeto, o que pode influenciar nos resultados obtidos [1], em termos de potência elétrica gerada. Para um melhor entendimento das características construtivas, e do efeito de cada uma delas para o resultado obtido

em termos de potência, um estudo mais aprofundado sobre este componente foi realizado. Outro objetivo deste estudo é que o mesmo será importante para definir os tipos de MEAs comerciais que serão adquiridas para análise comparativa e validação dos protótipos de célula a combustível a hidrogênio implementados.

1.4.3 Construção e Montagem dos Protótipos

O capítulo três apresenta a construção e montagem dos dois protótipos de célula a combustível a hidrogênio implementados. Serão apresentados os principais desafios a serem superados para a construção, a especificação dos protótipos, os materiais e técnicas de fabricação utilizados.

1.4.4 Medições e Testes

Após a construção e montagem dos protótipos foi realizada a etapa de medições e testes, apresentada no capítulo quatro, visando principalmente comparar o desempenho destes protótipos com o anterior [24], e realizar uma análise comparativa para verificar se as modificações e as melhorias implementadas tiveram resultado positivo em termos de tensão e corrente. Nesta etapa foram realizados também os testes com os diferentes tipos de MEAs adquiridos para análise comparativa e validação dos protótipos.

1.4.5 Proposta para Aplicação de Módulos de Células a Combustível e Projeção de Custos

Como etapa final desta dissertação será apresentado no capítulo cinco um exemplo de aplicação de módulo de células a combustível, implementado através da associação em série de protótipos desenvolvidos neste trabalho. Será também realizada a projeção de custos para a implementação de um *stack* (módulo) de célula a combustível com membrana para troca de prótons (PEM) de 1 kW de potência. O *stack* consiste em um dispositivo que agrega em um mesmo conjunto várias células a combustível. O objetivo deste dispositivo é obter-se maiores magnitudes de tensão e corrente e conseqüentemente maior potência elétrica, viabilizando uma maior quantidade de aplicações comerciais para o dispositivo e a perspectiva da continuidade da pesquisa.

1.5 Principais Contribuições da Dissertação

Esta dissertação aborda uma tecnologia muito promissora que poderá no futuro ser uma fonte de energia alternativa ao petróleo na geração de energia, cuja tendência é se esgotar em alguns anos. Além disto, a energia gerada pelas célula a combustível pode ser considerada ecologicamente correta, sendo de extrema importância para a sociedade contemporânea, que já experimenta os graves, desagradáveis e irreversíveis efeitos do efeito estufa. Portanto, para garantir a manutenção da vida e o desenvolvimento das novas gerações é necessário encontrar formas de geração de energia menos agressivas ao meio ambiente. Alinhadas com estes objetivos as células a combustível podem ser de grande importância para a sociedade em alguns anos, desta forma, este trabalho visa contribuir com este desenvolvimento, trazendo a tecnologia de construção de célula a combustível para a PUCRS e para a CEEE.

1.6 Revisão Bibliográfica

1.6.1 As Células a Combustível

A célula a combustível é um dispositivo eletroquímico que converte energia química diretamente em energia elétrica e térmica. Na sua grande maioria as células a combustível consomem hidrogênio e oxigênio e, no processo de geração de energia, produzem água e calor. São dispositivos de alta eficiência energética se comparados com outros que utilizam a combustão para conversão de energia [1], como motores e geradores.

Entre as vantagens das células a combustível destaca-se fato de estas praticamente não gerarem poluição atmosférica ou sonora, de serem compactas e de fácil manutenção, de fornecerem energia de qualidade e serem confiáveis [11].

O baixo impacto ambiental da célula a combustível a coloca em destaque. No momento atual crescem as preocupações com o desenvolvimento sustentável e com os impactos do atual modelo energético, nesse contexto a geração de energia através de tecnologias alternativas tem um papel preponderante. Um dos exemplos de situação que não encontra solução no modelo energético vigente, é que 80% da energia comercial produzida no mundo é originária de combustíveis fósseis [12]. O efeito estufa é resultado, principalmente, da utilização desses combustíveis. Num contexto onde as pesquisas com fontes de energia renovável como eólica, solar e biomassa são estimuladas, o hidrogênio e as células a combustível podem desempenhar um função crucial. Podem ser o elo entre essas fontes de energia, e a necessidade de transportadores químicos de energia e de dispositivos eficientes de conversão.

Outro aspecto atrativo das células a combustível é a possibilidade de geração distribuída de energia elétrica. As vantagens desta logística de geração de eletricidade são a ausência de perdas de transmissão, insensibilidade às

intempéries e aos distúrbios conseqüentes, menor impacto ambiental, facilidade e rapidez de instalação [13].

1.6.2 Histórico das Células a Combustível

O conceito de células a combustível existe há mais de 150 anos e sua invenção é atribuída a William Grove. Ele teve a idéia durante seus experimentos sobre eletrólise de água, quando imaginou como seria o processo inverso, ou seja, reagir hidrogênio com oxigênio para gerar eletricidade [11] (figura 1.1). O termo célula a combustível surgiu em 1839, criado por Ludwig Mond e Charles Langer [11].

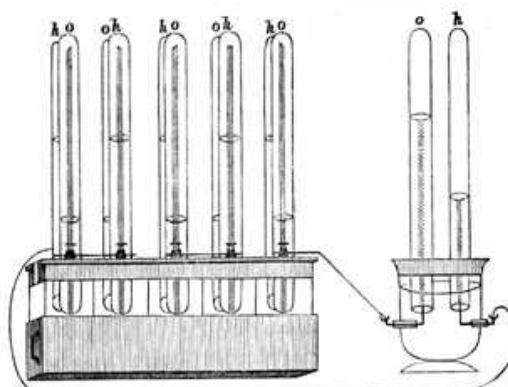


Figura 1.1: Desenho de William Grove de sua “bateria a gás” de 1843.
Fonte: [11]

A primeira célula a combustível bem sucedida aconteceu devido às descobertas do engenheiro Francis Bacon em 1932, porém problemas técnicos adiaram a sua realização até 1959 por Harry Karl Ihrig [11].

No final dos anos 50, a NASA necessitou de geradores de eletricidade para missões espaciais. Células a combustível foram desenvolvidas especificamente para aplicações dessa ordem [11], assim o projeto *Gemini*, o projeto *Apollo* e, mais recentemente, as missões espaciais *Shuttle* fizeram uso das células a combustível [1].

1.6.3 Princípio Geral de Funcionamento das Células a Combustível

As células a combustível funcionam de forma similar a baterias que convertem energia química diretamente em energia elétrica e térmica. Elas possuem uma operação contínua graças à alimentação constante de um combustível.

A conversão ocorre por meio de duas reações químicas parciais em dois eletrodos separados por um eletrólito apropriado: a oxidação de um combustível no ânodo e a redução de um oxidante no cátodo.

A célula a combustível tem o hidrogênio como combustível, o oxigênio como oxidante e a formação de água como produto, além da liberação de elétrons livres, que podem gerar trabalho elétrico [11] [14]. A figura 1.2 ilustra a construção esquemática das células a combustível.

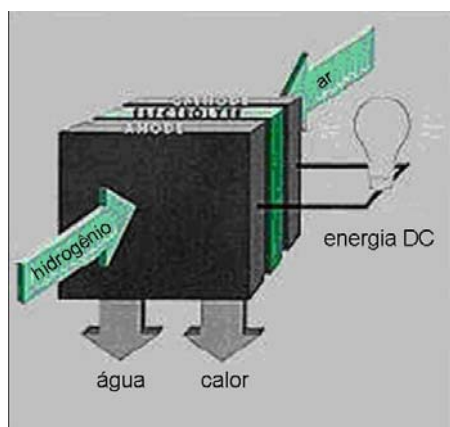


Figura 1.2: Esquema do princípio de funcionamento com dois eletrodos e eletrólito no centro.

Fonte: [1]

O potencial padrão teórico (E) de uma célula a combustível de H_2/O_2 é 1,229 V, com produção de água líquida, e 1,18 V, com produção de vapor [1].

O potencial padrão é, porém, influenciado pela temperatura de operação e pela corrente drenada, sofrendo redução de seu valor com o incremento de qualquer um dos dois fatores. Também a resistência interna de componentes reais reduz os valores ideais de potencial. A diferença de potencial total gerada será tanto maior quanto maior for o número de células associadas em série, numa pilha.

De acordo com a figura 1.3, a célula a combustível, da mesma forma que uma bateria, realiza um movimento interno de íons, carregados positiva ou negativamente, entre seus eletrodos (ânodo e cátodo) com vistas a realizar um movimento externo de cargas elétricas (elétrons) entre seus pólos (positivo e negativo) e, dessa forma, gerar energia. O eletrólito é o elemento que desempenha a função vital da transferência de cargas elétricas na forma de íons.

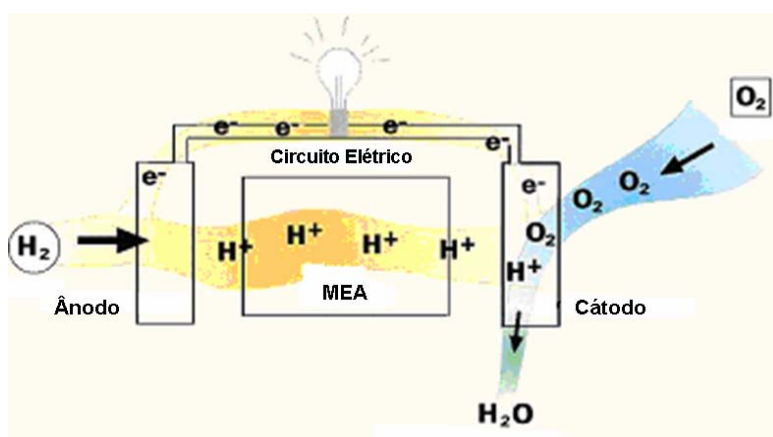


Figura 1.3: Esquema detalhado de funcionamento de uma célula a combustível que utiliza eletrólito de polímero.

Fonte: [12]

Externamente há uma diferença de potencial entre o pólo positivo e o pólo negativo. Quando é conectada uma carga, os elétrons movimentam-se do pólo negativo para o positivo (sentido real da corrente) ou cargas fictícias positivas movimentam-se do pólo positivo para o negativo (sentido convencional da corrente).

De acordo com a figura 1.3, internamente tem-se, de um lado, o ânodo, que é por onde entra o hidrogênio na célula. O ânodo recebe elétrons do hidrogênio formando íons H^+ . Como o ânodo recebe elétrons internamente, externamente deve cedê-los, sendo o pólo negativo da célula.

Do outro lado tem-se o cátodo, que é a entrada do oxigênio na célula. O cátodo cede elétrons para o oxigênio formando íons negativos. Como o cátodo cede elétrons internamente, externamente deve recebê-los, sendo o pólo positivo da célula.

1.6.4 Classificação das Células a Combustível

A classificação mais usual das células a combustível é de acordo com o tipo de eletrólito utilizado [1] [11] [14] [15] [16], que determina de maneira geral o modo de funcionamento. Este pode ser uma solução líquida, uma membrana sólida ou mesmo um material cerâmico. A seguir, serão apresentados os principais tipos de células ordenados segundo sua temperatura de operação, por ser este também um fator preponderante na determinação do modo de operar da célula. A temperatura de operação da célula é determinante na escolha do material construtivo, também a temperatura de operação tem uma estreita ligação com o tipo de eletrólito tendo em vista que aqueles que são líquidos são adequados para baixas temperaturas e os sólidos, em sua maioria trabalham melhor em altas temperaturas. Outro fator afetado pela temperatura é o tipo de combustível a ser utilizado, nas células de baixas temperaturas é usado, na maioria dos casos o hidrogênio, sendo necessário um reformador para utilização de outros combustíveis. Já as células de alta temperatura de operação aceitam outros combustíveis como gás natural e mesmo monóxido de carbono.

1.6.4.1 PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) – Célula a Combustível com Membrana para troca de Prótons

A PEMFC utiliza eletrólito de polímero sólido (os íons são prótons) e opera na faixa de temperatura de 80°C a 100°C. Este tipo de célula apresenta alta densidade de potência e flexibilidade de operação. Em função de trabalhar em baixas temperaturas, a PEMFC rapidamente entra em temperatura de operação. Esta tecnologia é ideal para aplicações automotivas e também já possui diversas implementações estacionárias de pequena e média potência.

Sua característica principal é o uso de uma membrana de polímero sólido como eletrólito com capacidade de transportar prótons (H^+) e bloquear a passagem de elétrons. Esta membrana tem depositada em suas duas superfícies uma fina camada de platina que é o catalisador da reação química (figura 1.4). A reduzida espessura da membrana PEM permite que este tipo de célula tenha também peso e volume reduzidos [16].

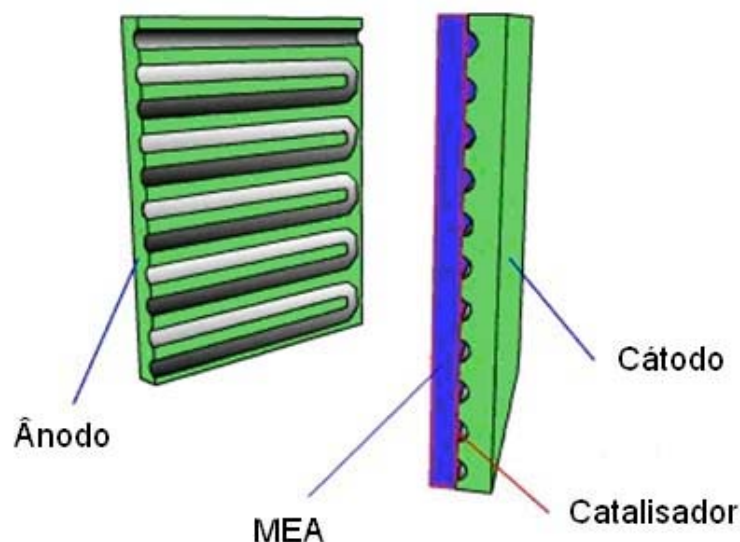


Figura 1.4: Estrutura da PEMFC
Fonte: [16]

A PEMFC também apresenta algumas desvantagens como o alto custo da membrana. No caso de se usar um reformador, cujo objetivo é extrair

hidrogênio de hidrocarbonetos para viabilizar a utilização de outros combustíveis, existe o problema da contaminação com monóxido de carbono (CO). Este gás é um resíduo da ação do reformador e reage com a platina (catalisador). Com isso se reduz drasticamente o rendimento da célula. As diversas técnicas utilizadas para reduzir o CO a níveis aceitáveis (<10ppm) como oxidação seletiva ou utilização de catalisadores, ou aumentam os custos, ou reduzem a eficiência total do sistema. Atualmente estão sendo desenvolvidos catalisadores de platina/rutênio que devem tolerar até 200ppm de CO [1] [15] [11].

1.6.4.1.1 DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*) – Célula a Combustível de Uso Direto de Metanol

Esta célula é na verdade uma PEMFC. Ela opera utilizando um conjunto de acessórios que garantem a entrada na célula de uma solução aquosa pura de metanol [17]. Dessa forma é dispensado o estágio reformador. É descrito um teste com uma célula de 6 W com eficiência de pico de 26% [17]. Atualmente podem ser encontrados comercialmente módulos de células a combustível de uso direto de metanol de 50 W a 65 W de potência [31].

1.6.4.2 AFC (*Alkaline Fuel Cell*) – Célula a Combustível Alcalina

A AFC utiliza eletrólito de hidróxido de potássio (os íons são OH^-). e opera na faixa de temperatura de 65°C a 220°C [1]. Esta foi a primeira célula a combustível moderna a ser desenvolvida, na década de 1960, no âmbito das pesquisas da NASA para prover a missão *Apollo* com energia elétrica a bordo. Seu projeto foi baseado nos trabalhos de Francis Bacon realizados na década de 1930 [1].

A AFC apresenta como vantagens dispensar o uso de metais nobres como catalisadores, trabalhar em baixas temperaturas e apresentar eficiência em

torno de 60% [1] [14]. Como problemas, apresenta a intolerância a CO e CO₂, necessitando ser alimentada com hidrogênio e oxigênio puros [1] [14] [15] [16].

1.6.4.3 PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cell*) – Célula a Combustível de Ácido Fosfórico

A PAFC utiliza eletrólito de ácido fosfórico (os íons são prótons) e opera na faixa de temperatura de 160°C a 220°C. É a célula com tecnologia mais sedimentada e com diversas aplicações comerciais, dados de 2000 já apontavam à instalação, em diversos lugares do mundo, de mais de 220 estações geradoras de 200 kW modelo PC-25, a primeira em produção comercial, que será descrita no item 1.4.5.3 [1] [15]. Em 2001 a COPEL, distribuidora de energia do estado do Paraná adquiriu três destas estações [13] (figura 1.5). Esta célula apresenta tolerância ao dióxido de carbono (CO₂) e outras impurezas, ao contrário de outras células. A PAFC não está restrita ao uso do hidrogênio. Gás natural, metanol e outros combustíveis leves podem ser utilizados se houver um estágio reformador.



Figura 1.5: Estação geradora PC-25 instalada no Paraná.
Fonte: [13]

Sua eficiência varia entre 40% e 50%, porém com o reaproveitamento do calor gerado atinge-se uma eficiência superior a 80% [15]. O

calor pode ser reaproveitado para aquecimento de água ou produção de vapor para cogeração. É ideal para aplicações estacionárias de pequena e média potência [1] [15].

As PAFC apresentam como desvantagem o problema da corrosão interna, a necessidade de reformador e a utilização de metal nobre (platina) como catalisador [1] [11] [16].

1.6.4.4 MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*) – Célula a Combustível de Carbonato Fundido

A MCFC utiliza como eletrólito carbonatos fundidos (os íons são CO_3^{--}) e opera na faixa de temperatura de 600°C a 700°C. Este tipo de célula apresenta vantagens por trabalhar em altas temperaturas: tolerância a monóxido e dióxido de carbono, possibilidade de utilizar eletrodos de níquel em substituição ao catalisador de platina (redução de custos). Aplicações com cogeração e processamento direto de combustíveis dentro da célula dispensando reformador são possíveis. A eficiência da MCFC é próxima de 50%, e com cogeração chega a 60 – 65% [15], ideal para médias e grandes potências.

Na temperatura de operação da MCFC, uma mistura de carbonatos alcalinos forma um sal fundido altamente condutivo, com íons carbonato realizando a condução de cargas [1] [14] [15].

Esta célula apresenta algumas desvantagens como corrosão do cátodo pelo eletrólito e instabilidade mecânica em função das altas temperaturas, que reduz a vida útil [1] [11] [15].



Figura 1.6: MCFC da MC Power Corporation.
Fonte: [14]

1.6.4.5 SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*) – Célula a Combustível de Óxido Sólido

A SOFC utiliza eletrólito de zircônia – ZrO_2 (os íons são oxigênio – O^{2-}) e opera na faixa de temperatura de $600^{\circ}C$ a $1000^{\circ}C$ [1]. A SOFC é uma célula de alta eficiência (45 a 65%) [1][15] que utiliza eletrólito cerâmico, apresentando a grande vantagem de evitar a corrosão interna. Em função das altas temperaturas de operação, reforma internamente diversos tipos de combustíveis para extrair hidrogênio, reduzindo custos com o estágio reformador. É ideal para médias e grandes potências e para cogeração [15].

Podem ser classificadas como células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária (ITSOFC), operando na faixa entre $600^{\circ}C$ e $800^{\circ}C$ e em SOFC tubulares (TSOFC), operando na faixa de $1000^{\circ}C$ [1]. Uma TSOFC da Siemens pode ser vista na figura 1.7.



Figura 1.7: SOFC tubular da Siemens.
Fonte: [19]

As altas temperaturas também causam problemas, especialmente no caso das SOFC tubulares, que operam na faixa de 1000°C . A expansão térmica dos materiais causando desajustes mecânicos, a restrição na seleção de materiais de fabricação e a alta complexidade dos processos de fabricação são problemas encontrados [1] [11]. No caso da ITSOFC, que opera na faixa de 600°C a 800°C , há o problema da redução significativa da condutividade e da cinética do eletrólito cerâmico com a redução da temperatura [1].

1.6.4.6 Célula a Combustível de Zinco-Ar

Este tipo de célula se inclui em uma classe a parte, tendo em vista que nem mesmo utiliza hidrogênio como combustível. Na célula de zinco-ar pequenas esferas de zinco reagem com o oxigênio do ar para gerar potência elétrica (figura 1.8), especialmente em aplicações automotivas. O zinco, ao reagir, transforma-se em zincato, que é dissolvido no eletrólito de hidróxido de potássio. O veículo é reabastecido retirando-se da célula, o eletrólito com zincato dissolvido e repondo-se novo eletrólito e esferas de zinco. A estação de reabastecimento

passa, então, a realizar a eletrólise do zinco em zinco e hidróxido de potássio para abastecer novo veículo. Aplicações experimentais com este tipo de célula foram reportadas em camionetes utilizadas no serviço postal na Alemanha [17].

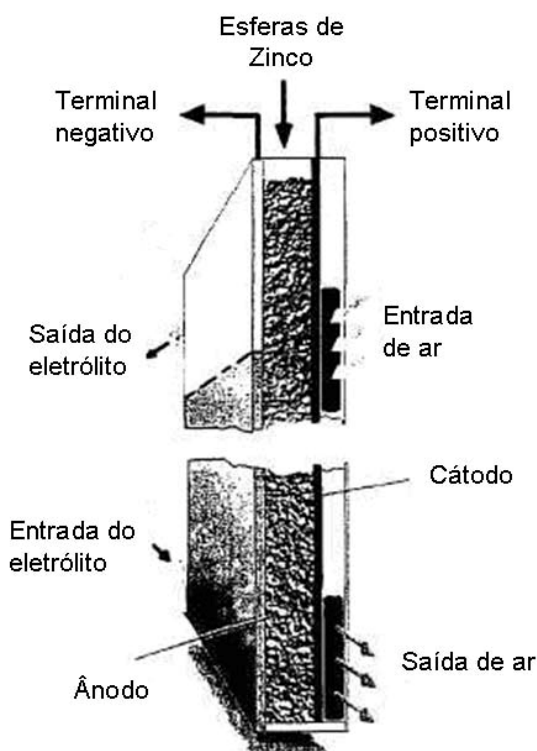


Figura 1.8: Esquema de funcionamento da célula de zinco-ar.
Fonte: [17]

1.6.4.7 Movimento de Cargas no Interior dos Diversos Tipos de Células a Combustível

Conforme o tipo de eletrólito, e conseqüentemente o tipo de célula, serão transportados os íons positivos ou negativos. Nas PEMFC os íons H^+ (prótons) são transportados pelo eletrólito sólido (membrana de polímero) até o cátodo onde se somam aos íons O^{2-} para formar água. Nas PAFC o transporte de íons é similar, porém usando o eletrólito de ácido fosfórico (H_3PO_4) para transportar os prótons. Nas AFC os íons OH^- , formados pela reação do oxigênio com a água no cátodo são transportados pelo eletrólito alcalino de KOH para o

ânodo, onde irão reagir com os íons H^+ para formar água. Nas MCFC, o O_2 reage com o CO_2 na presença de elétrons do cátodo para formar íons CO_3^{2-} , que são transportados pelo eletrólito até o ânodo onde reagem com os íons H^+ resultando em CO_2 e água. Finalmente, nas SOFC o O_2 forma íons O^{2-} no cátodo, que são transportados pelo eletrólito até o ânodo, onde reagem com os H^+ para formar água. A tabela 1.1 apresenta um resumo das reações de eletrodo.

Tabela 1.1: Reações nos eletrodos para cada tipo de célula a combustível.

TIPO DE CÉLULA	REAÇÃO ANÓDICA	REAÇÃO CATÓDICA										
PEMFC e PAFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$										
AFC	$H_2 + 2(OH)^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH)^-$										
MCFC	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ $CO + CO_3^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$										
SOFC	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ $CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^-$ $CH_4 + 4O^{2-} \rightarrow 2H_2O + CO_2 + 8e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$										
LEGENDA: <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 33%;">e^- – elétron</td> <td style="width: 33%;">O_2 – oxigênio</td> </tr> <tr> <td>CO – monóxido de carbono</td> <td>H^+ – íon hidreto</td> </tr> <tr> <td>CO_2 – dióxido de carbono</td> <td>OH^- – íon hidroxila</td> </tr> <tr> <td>CO_3^{2-} – íon carbonato</td> <td>O^{2-} – íon oxigênio</td> </tr> <tr> <td>H_2 – hidrogênio</td> <td>H_2O – água</td> </tr> </table>			e^- – elétron	O_2 – oxigênio	CO – monóxido de carbono	H^+ – íon hidreto	CO_2 – dióxido de carbono	OH^- – íon hidroxila	CO_3^{2-} – íon carbonato	O^{2-} – íon oxigênio	H_2 – hidrogênio	H_2O – água
e^- – elétron	O_2 – oxigênio											
CO – monóxido de carbono	H^+ – íon hidreto											
CO_2 – dióxido de carbono	OH^- – íon hidroxila											
CO_3^{2-} – íon carbonato	O^{2-} – íon oxigênio											
H_2 – hidrogênio	H_2O – água											

Fonte: [14]

É de se ressaltar, ainda, o fato de que a dissociação do H_2 e do O_2 , primeiro passo da reação química que ocorre no interior da célula a combustível, necessita de um catalisador. Na PEMFC e na PAFC o catalisador deve ser um metal nobre (platina), na AFC e nas células a combustível de temperaturas mais altas pode ser um metal comum como o níquel [1] [14] [15].

1.6.5 Aplicações das Células a Combustível

A seguir serão descritas algumas aplicações das células a combustível. Existem diversas empresas investindo em células, que se encontram em diferentes fases de desenvolvimento.

1.6.5.1 PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) – Célula a Combustível com Membrana para troca de Prótons

A Ballard Generation Systems, subsidiária da Ballard Power Systems, produziu protótipos de 250 kW para geração estacionária baseados em PEMFC (figura 1.9). Em uma estação geradora que iniciou o funcionamento experimental em 1997, os testes já foram concluídos, comprovando uma eficiência elétrica esperada de 40%. A empresa pretende continuar os testes com estações protótipo até 2004 [1] [20].



Figura 1.9: PEMFC de 250 kW da Ballard.
Fonte: [20]

Na área automotiva a Ballard realizou testes entre 1999 e 2001 em seis ônibus alimentados a hidrogênio nas cidades de Chicago (EUA) e Vancouver

(Canadá), percorrendo uma distância total de 188.000 km e transportando mais de 200.000 passageiros. Destaca-se que a única emissão atmosférica desses ônibus foi vapor de água. Em colaboração com a Ballard, a Daimler-Benz desenvolveu diversos veículos (figura 1.10), alimentados inicialmente a hidrogênio e posteriormente a metanol, como o Classe-A, apresentado em 1997. Outras grandes montadoras como GM, Volkswagen, Volvo, Honda, Chrysler, Nissan, Toyota e Ford anunciaram planos de construir protótipos de veículos baseados em PEMFC e alimentados a hidrogênio, metanol ou gasolina [1] [21].



Figura 1.10: Camionete Sprinter fabricada pela Daimler-Benz com PEMFC.
Fonte: [21]

1.6.5.2 AFC (*Alkaline Fuel Cell*) – Célula a Combustível Alcalina

Células alcalinas de 1,5 kW foram usadas na década de 1960 no programa *Apollo* da NASA. Hoje as AFC são utilizadas nas missões Shuttle (ônibus espacial). Três células de 12 kW já foram empregadas em pelo menos 87 missões com 65.000 horas de voo. A International Fuel Cells Corporation (IFC) desenvolveu uma célula de 30 kW, para a marinha americana usar a 1.500 m de profundidade. Todos estes modelos utilizam oxigênio e hidrogênio puros [1] [17].

1.6.5.3 PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cell*) – Célula a Combustível de Ácido Fosfórico

Destaca-se como exemplo a estação geradora de 200 kW PC-25, a primeira em produção comercial (figura 1.11). Esta PAFC foi desenvolvida pela International Fuel Cells Corporation (IFC), uma divisão da United Technologies Corporation (UTC). A PC-25 demonstrou ser uma opção efetiva de geração de energia para prédios comerciais e instalações industriais em função de ser superior as soluções convencionais em confiabilidade, eficiência, impacto ambiental e instalação. Graças a essas qualidades a PC-25 está sendo instalada em diversas aplicações como hospitais, hotéis, grandes prédios comerciais, indústrias, estações de tratamento de água e instituições [1] [15].



Figura 1.11: Estação geradora PC-25.

Fonte: [22]

Resultados da operação de diversas unidades da PC-25 até Agosto de 2000 são os seguintes: 3,5 milhões de horas totais de operação para o parque instalado, 40% de eficiência elétrica e eficiência total próxima a 80% em aplicações com cogeração, uma estação já tendo atingido 50.000 horas de operação e diversas outras entre 35.000 e 40.000 horas de operação [1].

1.6.5.4 MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*) – Célula a Combustível de Carbonato Fundido

Esta é uma tecnologia mais recente, considerada de segunda geração [14]. No *Santa Clara Demonstration Project* a Energy Research Corporation (ERC) instalou, em 1996, na localidade de Santa Clara, no Estado da Califórnia, EUA, uma estação geradora de 1,8 MW (figura 1.12). A estação que, em operação chegou a atingir 1,9 MW de potência, continha mais de 4.000 células individuais agrupadas em 16 pilhas de aproximadamente 125 kW. Os testes duraram praticamente um ano. Em Junho de 2000, a ERC concluía os testes de uma unidade de 250 kW, com eficiência de 45%. Está nos planos da empresa comercializar uma estação de 3 MW, a gás natural, com eficiência de 57% [1] [15].



Figura 1.12: Instalações do *Santa Clara Demonstration Project*.
Fonte: [14]

1.6.5.5 SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*) – Célula a Combustível de Óxido Sólido

Assim como as MCFC, também são consideradas de segunda geração. A Siemens Westinghouse Power Corporation (SWPC) já tem diversos sistemas operando em instalações de usuários. O sistema de maior potência é de 220 kW e usa um conceito inovador de sistema híbrido célula a combustível/turbina a gás (figura 1.13). Nesse sistema pioneiro uma SOFC tubular de 200 kW está associada a uma turbina a gás de 20 kW. A célula a combustível trabalha a uma pressão de 3,5 atm e substitui a câmara de combustão da turbina. Está nos planos da SWPC colocar no mercado um sistema híbrido de 1 MW, com eficiência estimada de 60% [1] [15] (figura 1.14).

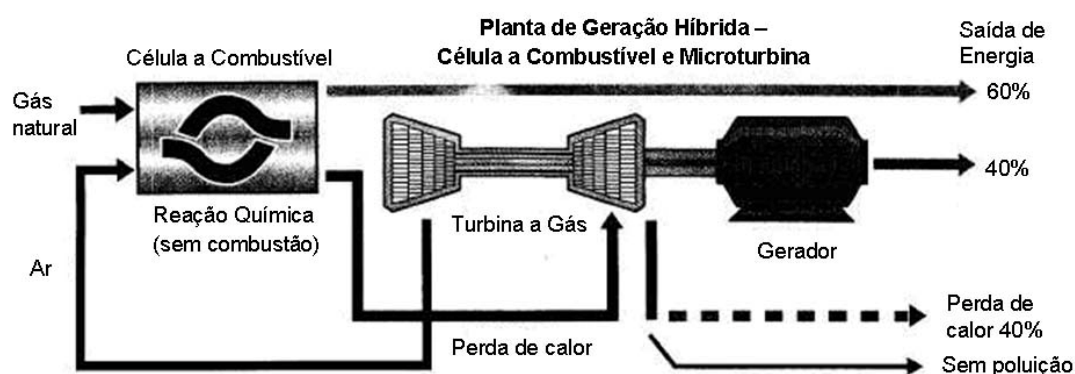


Figura 1.13: Esquema de funcionamento do sistema híbrido da WSPC.
Fonte: [15]

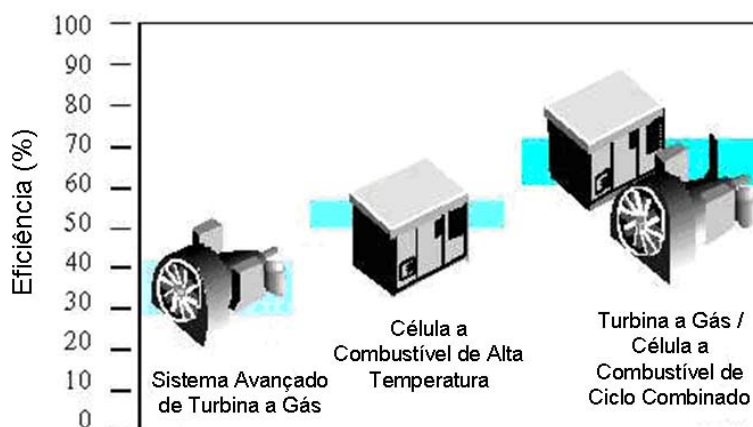


Figura 1.14: Gráfico comparativo de eficiência entre sistemas simples e combinados.
Fonte: [1]

1.6.6 Tabela Resumo dos Principais Tipos de Células a Combustível

Características relevantes das células a combustível são apresentadas na tabela 1.2.

Tabela 1.2: Resumo das características das principais células a combustível.

	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	ITSOFC	TSOFC
Eletrólito	Membrana para troca de prótons	Hidróxido de potássio (KOH)	Ácido Fosfórico (H ₃ PO ₄)	Carbonato fundido	Cerâmico	Cerâmico
Temperatura de operação	80°C	65 – 220°C	205°C	650°C	600 – 800°C	800 – 1000°C
Transportador de cargas	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ⁼	O ⁼	O ⁼
Necessário reformador para CH ₄	Sim	Sim	Sim	Não	Não	Não
Potência gerada	Baixa e média	Baixa	Baixa e média	Média e alta	Média e alta	Média e alta

Fonte: [15]

1.6.7 Eficiência Energética das Células a Combustível

Diferentemente dos motores de combustão, que têm sua eficiência teórica (máxima) determinada pelo ciclo de Carnot, a eficiência teórica (η) das células a combustível equacionada em 1.1 é dada pela relação entre a energia útil produzida (W) e a variação da energia química dos reagentes ou entalpia (ΔH) [1] [11].

$$\eta = \frac{W}{\Delta H} \quad (1.1)$$

Em uma situação ideal, a energia elétrica utilizável (W) é equivalente à variação de energia livre (ΔG), que, substituída na equação 1.1 resulta na equação 1.2 [1] [11]:

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (1.2)$$

A eficiência dada pela equação 1.2 tem uma fraca dependência da temperatura quando comparada à dada pelo ciclo de Carnot. Assim as células a combustível, especialmente em baixas temperaturas, atingem eficiência bem superior à dos motores a combustão [1] [11].

A variação de energia química dos reagentes ou entalpia (ΔH) da reação entre o hidrogênio e o oxigênio nas CNTP é 285,8 kJ/mol e a variação de energia livre que irá gerar energia elétrica é de 237,1 kJ/mol. Desta maneira tem-se uma eficiência teórica (η) de 83% para uma célula a combustível ideal operando com hidrogênio e oxigênio puros [1] [11].

$$\eta = \frac{237,1}{285,8} = 0,83 \quad (1.3)$$

Na prática as células a combustível atingem eficiência de 55% a 60%, porém, com reaproveitamento do calor gerado através de cogeração chega-se a valores de rendimento próximos a 80% [1] [11]. A figura 1.15 apresenta um gráfico comparativo, indicando a eficiência de diversos dispositivos e sistemas combinados, utilizados na geração de energia elétrica, comparativamente às células a combustível.

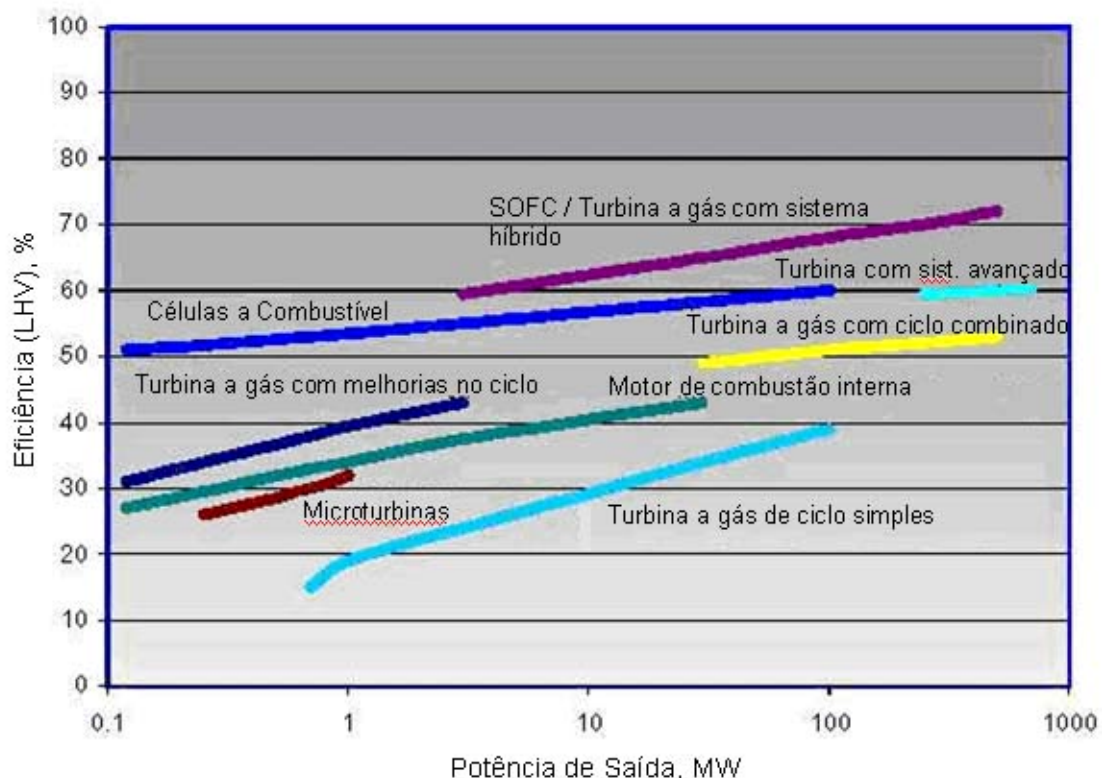


Figura 1.15: Gráfico comparativo de diversos dispositivos e sistemas combinados de geração de energia elétrica.

Fonte: [1]

1.7 Conclusões

Neste capítulo foram apresentados os objetivos e as etapas da dissertação. Foram avaliadas as principais contribuições da mesma ao projeto de pesquisa que está sendo desenvolvido na PUCRS. Durante a etapa de revisão bibliográfica foi estudado o histórico das células a combustível e seus diferentes tipos, avaliado o movimento de cargas no interior das células, mostradas as qualidades e vantagens das células a combustível em relação às tecnologias convencionais, bem como apresentados problemas que ainda necessitam ser superados, permitindo deste modo, vislumbrar as inúmeras potencialidades da utilização deste tipo de dispositivo para geração de energia, uma área de estudos de grande potencial. No próximo capítulo será estudado o MEA (Conjunto Membrana Eletrodo), pode se dizer que este é o componente mais importante da célula a combustível.

2. ESTUDO DO MEA (*MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY* OU CONJUNTO MEMBRANA ELETRODO)

2.1 Introdução

Além de ser freqüentemente mencionado na literatura como o componente mais importante da célula a combustível PEM, fundamental para o processo de geração de energia, o MEA merece destaque especial. Sua operação simples e a alta densidade de potência fazem com que as PEMFC (*Proton Exchange Membranes Fuel Cell*) sejam as únicas células a combustível atualmente sendo consideradas viáveis para equipar veículos de transporte de passageiros [23].

Neste capítulo será descrito o MEA, serão apresentados os seus componentes, suas principais características, e as reações eletroquímicas envolvidas no processo de geração de energia. A seguir será abordado um importante processo, fundamental para a operação eficiente da célula a combustível, denominado gerenciamento da água [23]. Serão apresentadas também as características dos diferentes tipos de MEAs comerciais, adquiridos para estudo e análise comparativa. Finalmente serão apresentados os MEAs produzidos na PUCRS e as conclusões deste capítulo.

2.2 Descrição do MEA

A principal função do MEA é decompor o hidrogênio em prótons e elétrons, reação principal da célula a combustível, e responsável pela geração de energia. O mesmo é formado pela prensagem de eletrodos permeáveis de ambos os lados da membrana de Nafion, que é um polímero ácido orgânico poli-perflourosulfônico fabricado pela Dupont, utilizado em células de combustível e outras aplicações. As moléculas de hidrogênio e o oxigênio não atravessam o Nafion como ocorre nos eletrodos permeáveis. O Nafion permite a passagem apenas dos prótons do hidrogênio decompostos durante o processo químico. Como a reação entre o hidrogênio e o oxigênio não é espontânea torna-se necessária a utilização de um catalisador. O catalisador utilizado nos MEAs é a platina, que é usualmente aplicada sobre um tecido (ou papel) de carbono, o qual funciona como eletrodo permeável. Este eletrodo conduz as cargas elétricas e é permeável aos gases hidrogênio e oxigênio (ou ar). A figura 2.1 apresenta um desenho esquemático do MEA, ilustrando as camadas catalíticas, o tecido de carbono (substrato) que contém a camada difusora de gases (*gas diffusion layers* ou GDL) que serão detalhadas a seguir, e a membrana de Nafion (meio por onde passam os prótons de hidrogênio - H^+).

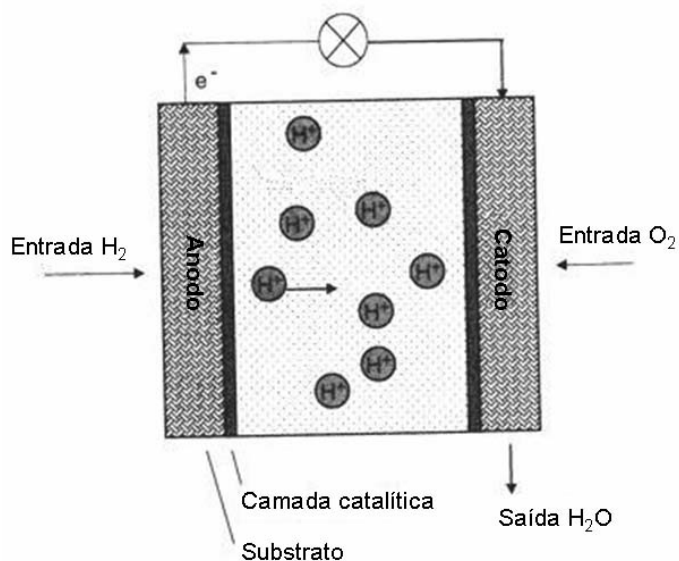


Figura 2.1: Esquemático da MEA, constituída das camadas catalíticas, substrato e Nafion (meio por onde passam os prótons de hidrogênio - H^+).

Fonte: [23]

O MEA possui duas regiões claramente identificáveis fisicamente. Uma região escura devido à presença dos eletrodos (área reativa da mesma [23]) que é a área que realmente participa do processo de decomposição do hidrogênio e geração de eletricidade, e uma área transparente, que é a mesma membrana de Nafion, sem aplicação de eletrodos, funcionando apenas como isolante evitando curto circuito entre o ânodo e o cátodo, e impedindo a passagem de gases. Na figura 2.2, é possível identificar a área reativa (escura) da membrana e a borda isolante transparente.



Figura 2.2: O MEA (Membrane Electrode Assembly).

2.2.1 Processo de Geração de Eletricidade na Célula de Combustível

A célula é alimentada com hidrogênio (H_2) no lado do ânodo, onde o catalisador (platina) faz com que os átomos de hidrogênio liberem elétrons e se convertam em íons hidreto (H^+), que são prótons livres. Os elétrons viajam em forma de corrente elétrica, que pode gerar trabalho elétrico antes de regressar pelo lado do cátodo da célula de combustível, onde ocorre a alimentação com oxigênio. Ao mesmo tempo, os prótons se difundem através da membrana (eletrólito) até o cátodo, onde se combinam com os elétrons e com o oxigênio para produzir água, completando assim o processo, conforme ilustra a figura 2.3.

Seguem abaixo indicadas as equações da reação química que ocorrem durante o processo:

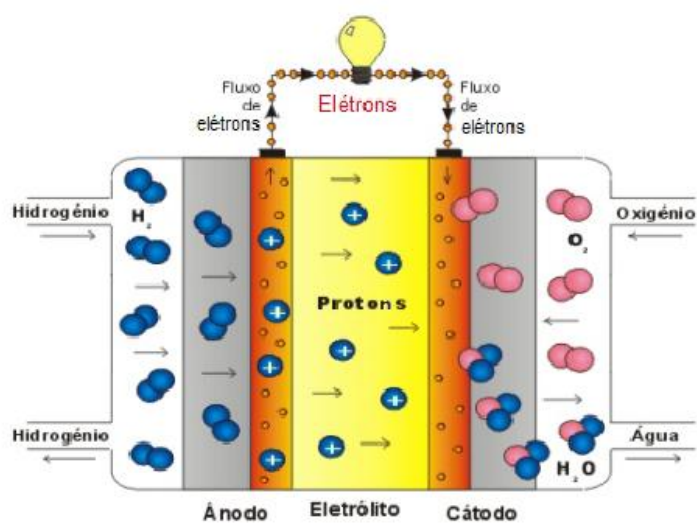
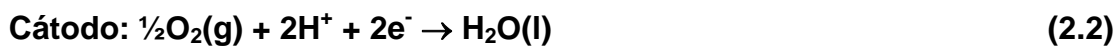


Figura 2.3: Decomposição da molécula de hidrogênio – os prótons passam por dentro da membrana e os elétrons pela carga externa.

Fonte: [14]

2.2.2 A Camada Difusora de Gases (GDL)

Nos mais recentes e modernos eletrodos de células a combustível é adicionada uma camada difusora de gases (GDL). Esta camada, constituída por pó de carbono e PTFE (politetrafluoretileno, mais conhecido como teflon) é implementada, pelo processo de pulverização, sobre o eletrodo do MEA que pode ser um tecido (figura 2.4) ou papel de carbono. O eletrodo do MEA também pode ser chamado de substrato [23].



Figura 2.4: Eletrodo do MEA, constituído de tecido de carbono, no qual é implementada a camada GDL.

O eletrodo do MEA (ou substrato) no ânodo deve ser poroso para permitir a passagem do gás hidrogênio e também eletricamente condutor para permitir a passagem dos elétrons. As camadas GDL exercem uma função muito importante para o desempenho da célula a combustível. No lado do ânodo, além de permitir que o hidrogênio atinja a zona reativa dentro do eletrodo (camada catalítica), faz com que o hidrogênio atinja zonas da camada catalítica em que não teria acesso normalmente [23], pois estas regiões estão entre os canais de fluxo do gás (figura 2.5), bloqueadas pelas regiões do eletrodo necessárias a condução de corrente elétrica (áreas sobrepostas do MEA, indicadas na figura 2.5). Caso o MEA não possua as camadas GDL o hidrogênio e o oxigênio não

conseguem atingir integralmente a camada catalítica, reduzindo a eficiência da célula a combustível.

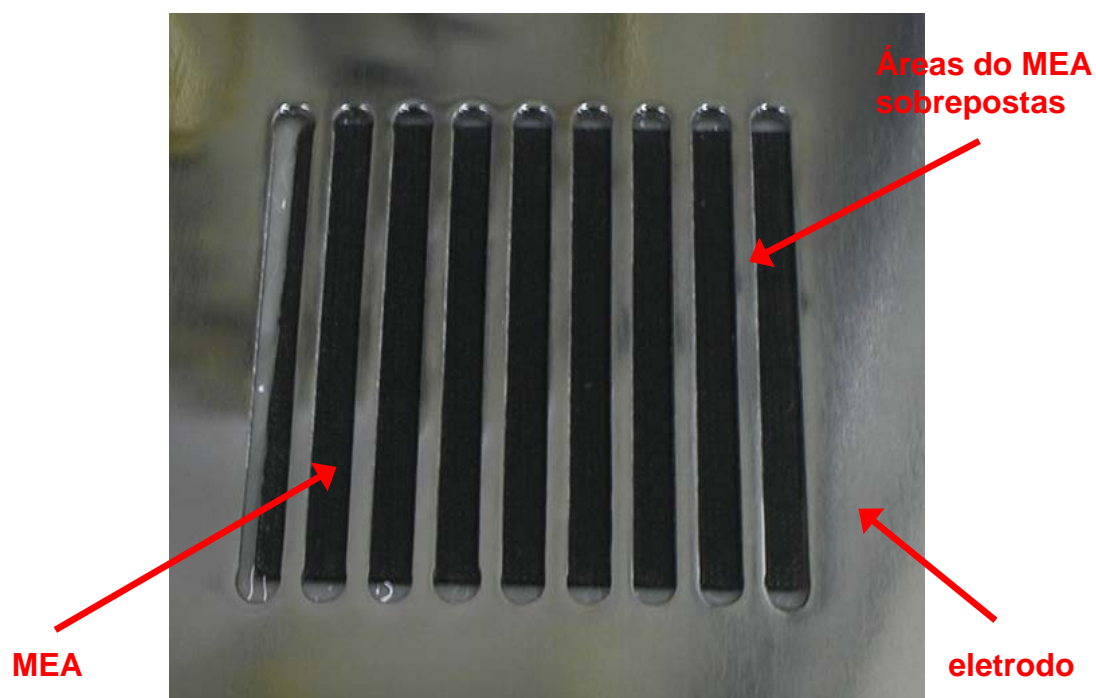


Figura 2.5: Detalhe ilustrando as zonas em que o MEA fica sobreposto pelos eletrodos da célula a combustível.

A figura 2.6 apresenta uma ilustração em corte da interface entre o MEA e o eletrodo da célula a combustível, onde é possível verificar a importância da camada GDL, implementada no eletrodo do MEA, na camada identificada nesta figura como substrato [23].

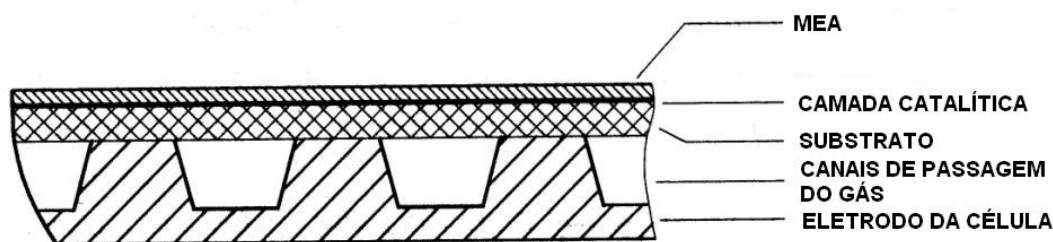


Figura 2.6: Detalhe da interface entre o MEA com os eletrodos da célula a combustível, demonstrando a função da porosidade da camada difusora de gases (GDL) implementada no eletrodo do MEA (substrato).

Fonte: [23]

No cátodo a função do eletrodo do MEA (ou substrato) é ainda mais importante, pois ele deve permitir a saída da água (produto da reação química da célula a combustível, de acordo com a equação 2.2), sob o risco de a água bloquear a passagem do gás dentro do substrato e impedir a chegada do oxigênio até a região catalítica do MEA.

2.2.3 Gerenciamento da água

A condução de prótons em membranas poli-perfluorosulfônicas, tais como o Nafion, é fortemente dependente do nível de hidratação da mesma, portanto é necessário que a membrana esteja sempre bem umidificada [1] [23], para que a mesma apresente uma menor resistência ao fluxo de íons, aumentando a eficiência da reação. Além disto, um fluxo adicional de água do anodo para o cátodo está presente e associada à movimentação dos prótons através da membrana e, para evitar que isto gere uma escassez de umidade, freqüentemente utiliza-se o processo de umidificação do gás hidrogênio. Quando as MEAs são submetidas a temperaturas acima de 100 °C, na pressão atmosférica, a condutividade decresce significativamente devido à desidratação [23].

2.3 Tipos de MEAs Adquiridos e Características

Com o objetivo de se estudar os diferentes tipos deste importante componente da célula a combustível, avaliar as diferenças de desempenho, e adquirir conhecimento sobre os MEAs comerciais atualmente disponíveis, após pesquisa entre diversos fabricantes adquiriu-se diferentes tipos de MEAs, do fabricante norte-americano FuelCellStore [18], que mostrou maior disponibilidade de produtos e preço competitivo. A escolha dos MEAs para aquisição foi cuidadosa, com o objetivo de adquirir-se MEAs de especificações diferentes, que viabilizassem análise comparativa. As principais diferenças entre os MEAs adquiridos estão na concentração de catalisador (platina), que variou de 0,2 a 4 mg/cm² no ânodo e de 0,3 a 4 mg/cm² no cátodo, dependendo do modelo de MEA. Teoricamente a maior concentração de platina nos eletrodos deveria resultar em maiores magnitudes de corrente. Porém, em testes realizados pela Ballard, com um stack chamado Mark V, revelaram que eletrodos com baixa concentração de platina ($\leq 0,25$ mg/cm² no anodo e $\leq 0,60$ mg/cm² no catodo) funcionaram tão bem quanto eletrodos com alta concentração de platina (4 a 8 mg/cm²) [1].

Outra importante diferença entre os MEAs adquiridos está na existência ou não de GDL (já explicado anteriormente). Os MEAs com GDL também são conhecidos como MEA de 5 camadas (layers), pois as camadas 4 e 5 do MEA referem-se ao GDL. A área reativa é de 25 cm² (5 X 5 cm) para todos os MEAs estudados. A tabela 2.1 mostra um resumo das principais especificações dos MEAs adquiridos. Nesta tabela foi também implementado um código (chamado id) para os MEAs, que foi adicionado pelos pesquisadores apenas para facilitar a identificação de cada um, a área total (área reativa + área não reativa, conforme ilustrado na figura 2.2), o nome do fabricante e também o código do fabricante para cada uma dos MEAs.

Tabela 2.1: Tipos de MEAs Adquiridos e Características.

id	descrição	GDL	DIMENSÃO (cm)		CATALISADOR - CONC PLATINA (mg/cm ²)		fabricante	cod fabric
			área reativa	área total	ânodo	cátodo		
A1	5L HP Self Humidifying MEA 25 cm ²	sim	5x5	8x8	0,2	1	fuelcellstore	597610
B1	3 LAYER SL-117 MEA 25 cm ² Nafion 11	não	5x5	8x8	0,3	0,3	fuelcellstore	590769
C1	5L SP O MEA NAFION 105	sim	5x5	10,5x10,5	4	4	fuelcellstore	591014

2.4 MEAs Produzidos na PUCRS

Como parte integrante deste projeto de pesquisa um grupo de pesquisadores da Faculdade de Química da PUCRS está trabalhando no estudo, projeto e desenvolvimento de protótipos de MEAs. Este grupo produziu até o momento cinco protótipos, que foram testados nas células a combustível desenvolvidas neste trabalho. A tabela 2.2 apresenta, além dos MEAs comerciais adquiridos, os protótipos desenvolvidos na PUCRS, e as suas principais características, que são bastante similares às características dos MEAs adquiridos, viabilizando uma análise comparativa. Os resultados dos testes dos MEAs adquiridos e produzidos na PUCRS bem como a análise comparativa serão abordados posteriormente, no capítulo 4 deste trabalho.

Tabela 2.2: Características dos MEAs comerciais adquiridos e dos MEAs produzidos na PUCRS.

id	descrição	GDL	DIMENSÃO (cm)		CATALISADOR - CONC PLATINA (mg/cm ²)		fabricante	cod fabric
			área reativa	área total	ânodo	cátodo		
A1	5L HP Self Humidifying MEA 25 cm ²	sim	5x5	8x8	0,2	1	fuelcellstore	597610
B1	3 LAYER SL-117 MEA 25 cm ² Nafion 11	não	5x5	8x8	0,3	0,3	fuelcellstore	590769
C1	5L SP O MEA NAFION 105	sim	5x5	10,5x10,5	4	4	fuelcellstore	591014
P1	MEA 1	não	5x5	7,5x7,5	0,2	0,4	PUCRS	-
P2	MEA 2	sim	5x5	7,5x7,5	0,2	0,4	PUCRS	-
P3	MEA 3	sim	5x5	7,5x7,5	0,2	0,1	PUCRS	-
P4	MEA 4	sim	5x5	7,5x7,5	0,2	0,4	PUCRS	-
P5	MEA 5	sim	5x5	7,5x7,5	0,4	1	PUCRS	-

2.5 Conclusões

Este capítulo apresentou o componente que é freqüentemente tratado como o mais importante da célula a combustível PEM, o MEA (conjunto membrana eletrodo). Apresentou-se sua descrição, princípio de funcionamento, e destacou-se um importante processo, fundamental para a operação eficiente das células a combustível, o gerenciamento da água. Foi ilustrada e comentada a camada difusora de gases e ainda apresentadas as MEAs comerciais adquiridas e as produzidas na PUCRS. Ambas serão testadas e comparadas nos próximos capítulos deste trabalho.

3. DESENVOLVIMENTO E MONTAGEM DE DOIS PROTÓTIPOS APRIMORADOS DE CÉLULA A COMBUSTÍVEL PEM A HIDROGÊNIO

3.1 Introdução

Este capítulo tem por objetivo detalhar o projeto e montagem de dois protótipos de célula a combustível PEM, que foram implementados após o primeiro protótipo, produzido no final do ano de 2003, como trabalho de conclusão do curso de graduação dos alunos Gavillon e Simonetto, com artigo publicado no VI Induscon [24] (vide anexo um), conferência promovida pelo IEEE Sul Brasil. Ao longo deste capítulo serão apresentadas de forma detalhada as etapas de projeto, construção e montagem dos novos protótipos. Serão também abordados os problemas enfrentados durante o desenvolvimento e testes do primeiro protótipo [24]. Finalmente serão descritas as características dos protótipos dois e três, comentados os materiais utilizados para fabricação, detalhados os procedimentos de construção e montagem e ainda realizada uma análise comparativa entre os protótipos construídos.

3.2 Alterações Propostas no Primeiro Protótipo Desenvolvido

A experiência adquirida com a construção do primeiro protótipo de célula a combustível PEM (figura 3.1) na PUCRS, no ano de 2003 [24], bem como seu funcionamento satisfatório motivaram, nos anos de 2004 e 2005, com o apoio do projeto de P&D da ANEEL/CEEE, a implementação de um novo protótipo, que será chamado de protótipo dois, ou segundo protótipo (figura 3.2). Já no ano de 2006 verificou-se a necessidade de construir-se um novo protótipo, implementando outras melhorias ou corrigindo deficiências ainda existentes no segundo. O último protótipo de célula a combustível PEM implementado na PUCRS será chamado de protótipo três, ou terceiro protótipo (figura 3.3).



Figura 3.1: Primeiro protótipo de célula PEM implementado na PUCRS no ano de 2003.



Figura 3.2: Segundo protótipo de célula PEM implementado na PUCRS no ano de 2005.



Figura 3.3: Montagem final do terceiro protótipo de célula a combustível PEM implementado na PUCRS no ano de 2006.

O segundo e o terceiro protótipos incorporaram muitas alterações em relação ao primeiro, como a utilização de materiais pioneiros no projeto de células de combustível PEM. Foram implementadas alterações para melhoria da estanqueidade, maior versatilidade na utilização (possibilidade de operação com ar forçado ou por convecção ou oxigênio puro) e também maior facilidade na montagem. Além disto, foram incorporadas alterações estéticas importantes, visando tornar o produto com melhor apresentação e acabamento. Todas estas modificações serão detalhadas nos próximos tópicos deste capítulo.

3.3 Descrição dos Problemas Enfrentados

3.3.1 Escolha dos materiais e contato elétrico

Um dos pontos fundamentais para o sucesso no desenvolvimento de uma célula a combustível é a adequada escolha dos materiais que constituirão cada componente da mesma. Através da construção do primeiro protótipo pode-se experimentar na prática, os efeitos indesejáveis causados pela escolha incorreta dos mesmos. Pela característica construtiva de uma célula a combustível, onde todos os materiais são sobrepostos, a correta escolha dos materiais é fundamental para garantir o adequado contato elétrico entre os componentes da célula, sem ele geram-se deficiências de contato elétrico que podem ser modeladas como resistências elétricas entre os materiais do conjunto, afetando gravemente o resultado obtido, em termos de corrente e potência.

Os principais problemas do primeiro protótipo, com relação ao contato elétrico estão relacionados ao material da placa de contato elétrico que, por ser de cobre (figura 3.4) oxidava com o passar do tempo, ocasionando a perda de contato com os eletrodos da célula.



Figura 3.4: Placas de contato elétrico de cobre utilizadas no primeiro protótipo.

Posteriormente, este material foi substituído por alumínio, que também não se mostrou adequado ao ambiente úmido da célula a combustível, apresentando o mesmo problema que as placas de cobre. Finalmente, no segundo e terceiro protótipos as placas de contato elétrico foram eliminadas, pois, para esta finalidade, passaram a ser utilizados os próprios eletrodos da célula a combustível.

Para utilização como eletrodos, escolheu-se o grafite, após revisão bibliográfica, pois o mesmo apresentava as características necessárias ao projeto e também era o material mais utilizado e indicado para fabricação de eletrodos de células a combustível [1][23][25]. Verificou-se na prática que este é um material bastante caro, difícil para usinar e ainda bastante frágil e pesado.

3.3.2 Estanqueidade do conjunto

Outra questão muito importante no desenvolvimento de uma célula a combustível PEM é a garantia de que não ocorrerão vazamentos durante a operação, principalmente de gás hidrogênio, para garantir a segurança das pessoas e instalações. Devido a este fator, todos os protótipos foram submetidos a testes de estanqueidade com imersão em água, antes da operação (figura 3.5).

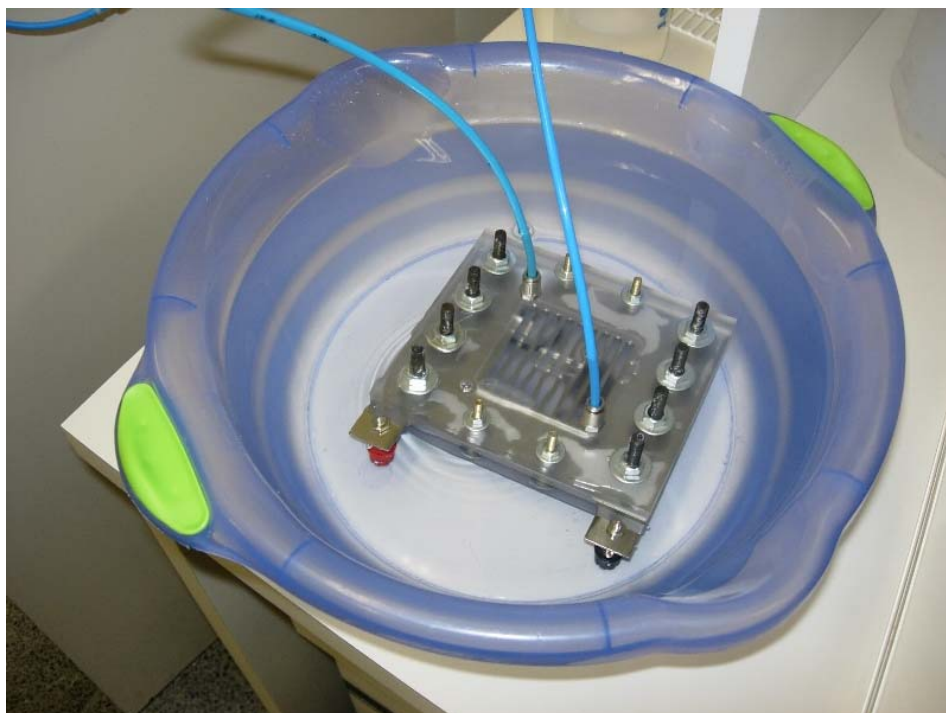


Figura 3.5: Teste de estanqueidade da célula a combustível através da imersão em água.

No primeiro protótipo construído a vedação especificada no projeto era uma junta de silicone sólida. Aplicava-se ainda adesivo de silicone líquido (figura 3.6), durante o processo de montagem do protótipo.



Figura 3.6: Aplicação de silicone líquido no primeiro protótipo.

Ficou evidente a fragilidade do primeiro protótipo neste sentido, e a cada desmontagem do mesmo eram necessárias várias tentativas de montagem para garantir a estanqueidade do conjunto. Nos protótipos dois e três várias

alterações foram implementadas visando eliminar-se a necessidade da utilização de silicone líquido durante a montagem. Entre as alterações implementadas destaca-se o maior número de parafusos e junta de silicone sólida mais fina.

3.4 Especificações dos Protótipos Construídos

Os três protótipos desenvolvidos são células de combustível com membrana para troca de prótons (PEM). Estas células operam a temperaturas relativamente baixas (cerca de 80 °C), tem alta densidade de potência, podem variar rapidamente sua saída de potência, para atender mudanças na demanda de potência, e são muito adequadas para aplicações como os automóveis, onde um arranque rápido é exigido ou como dispositivos substitutos de baterias [11].

Da mesma forma que o primeiro protótipo, o segundo e o terceiro foram construídos para trabalhar com um MEA de 25 cm² de área útil, tamanho de maior disponibilidade comercial e menor custo. O principal objetivo dos protótipos dois e três está na tentativa de eliminar os problemas descritos anteriormente, tais como dificuldade de usinagem, custo e densidade do grafite, contato entre os componentes, estanqueidade e aparência.

A tensão teórica de uma célula a combustível ideal, alimentada com O₂ e H₂ puros é de 1,229 V [1]. As células PEM, trabalhando a 80 °C atingem uma tensão máxima de 1,17 V [1]. Para as células desenvolvidas foi estabelecida uma expectativa de tensão de circuito aberto em torno de 1 V [1], para operação utilizando H₂/ar.

3.5 Materiais e Recursos para a Montagem

3.5.1 Placas de Suporte Externas

Para uma melhor apresentação e acabamento do protótipo, as placas de suporte externo, que no primeiro protótipo eram fabricadas com fibra de vidro, foram substituídas por acrílico transparente, proporcionando uma alteração estética importante (vide figuras 3.7 e 3.8). Os principais objetivos das placas de suporte externo são dar estabilidade mecânica à célula a combustível e possibilitar a vedação entre as camadas mediante a compressão.



Figura 3.7: Placa de suporte externa utilizada no protótipo um.



Figura 3.8: Placa de suporte externa utilizada no protótipo dois.

3.5.1.1 Aberturas no lado do cátodo

Alterou-se também o conceito da célula no lado do cátodo. No primeiro protótipo somente era possível a utilização de ar, através do processo de convecção. No segundo protótipo foram acrescentadas conexões de engate rápido no lado do cátodo, semelhantes as que existem no lado do anodo para entrada do hidrogênio, que possibilitam a utilização de ar ou oxigênio forçado. Além disto, foram acrescentados tampões (figura 3.9), desta forma pode-se operar a célula com a alimentação de ar por convecção (com os tampões abertos)

ou com ar (com os tampões fechados) utilizando-se as entradas com conexões de engate rápido, ou ainda utilizar-se oxigênio puro forçado, em substituição ao ar.

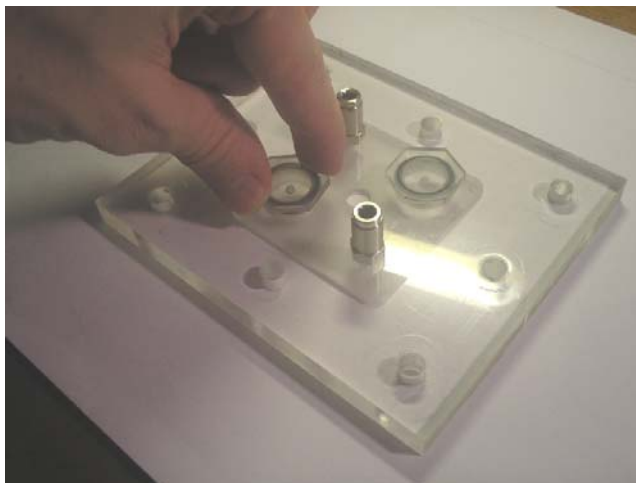


Figura 3.9: Tampões para utilização da célula pelo processo de convecção e conexões de engate rápido para alimentação de ar ou oxigênio forçados.

3.5.2 Eletrodos

Considera-se a mudança mais importante, implementada a partir do segundo protótipo a alteração no material dos eletrodos, que foi trocado do grafite (figura 3.10), utilizado no primeiro protótipo, por aço inoxidável (figura 3.11), material que recentemente vem sendo empregado em células a combustível [2][3][4][5][6][7][8][9]. O aço inoxidável é um bom condutor elétrico e térmico, e possui excelentes propriedades mecânicas. Como propriedades indesejáveis estão a limitada resistência a corrosão e a dificuldade e custo do processo de usinagem. Para reduzir o efeito da corrosão deste material no ambiente úmido da célula a combustível frequentemente usam-se *coatings* (ou pintura protetiva) [3][7]. A mudança do material dos eletrodos possibilitou ainda a eliminação das placas de contato elétrico, que eram utilizadas no protótipo um, pois o eletrodo assumiu também esta função. A eliminação de um componente da célula é bastante importante, pois reduz o risco de problemas de contato.



Figura 3.10: Eletrodo de grafite, com canais em forma de serpentina, utilizado no primeiro protótipo.



Figura 3.11: Eletrodo de aço inoxidável, com canais paralelos, utilizado no segundo e terceiro protótipos.

3.5.2.1 Canais de passagem dos gases nos eletrodos

As principais funções dos eletrodos ilustrados nas figuras 3.10 e 3.11, que possuem os canais para passagem dos gases são [23]:

- Condução de corrente elétrica
- Condução de calor
- Controle do fluxo de gases
- Remoção da água no cátodo

Através da leitura do item 2.2.2 (no capítulo anterior) pode-se concluir que, no projeto de um eletrodo de célula a combustível, deve existir um balanço entre o fornecimento de gás e condução de corrente elétrica. O melhor condutor de corrente elétrica seria uma chapa plana na interface com o MEA, porém esta não possibilitaria o acesso dos gases hidrogênio e oxigênio ao MEA. Já uma estrutura totalmente aberta não possibilitaria a condução de corrente elétrica. Portanto, optou-se por uma estrutura intermediária [23], que permitisse o acesso dos gases e a condução de corrente elétrica, conforme figura 3.11.

Quanto aos canais para fluxo de gases optou-se pela construção de canais paralelos (figura 3.11). Este conceito apresenta a vantagem de possuir um diferencial de pressão menor entre a conexão de entrada e de saída dos gases [23]. Porém, apresenta uma desvantagem [23] em relação a tipo serpentina pois, caso um dos canais paralelos seja obstruído (por água, por exemplo) o mesmo deixará de operar, pois o fluxo passará pelo caminho mais fácil (outros canais) fazendo com que uma região da membrana não opere.

3.5.3 Juntas de Silicone

A junta de silicone é um componente fundamental para garantir a estanqueidade do conjunto. A junta de silicone utilizada inicialmente no protótipo um apresentava espessura de 1 mm. Esta não se mostrou adequada pois ocasionava problemas de contato elétrico, devido a sua grande espessura para a aplicação. Desta forma, para os próximos protótipos optou-se pela utilização de uma junta importada mais fina, de 0,3 mm (figura 3.12), indicada para utilização em células a combustível, o que eliminou o problema de contato entre os componentes da célula.

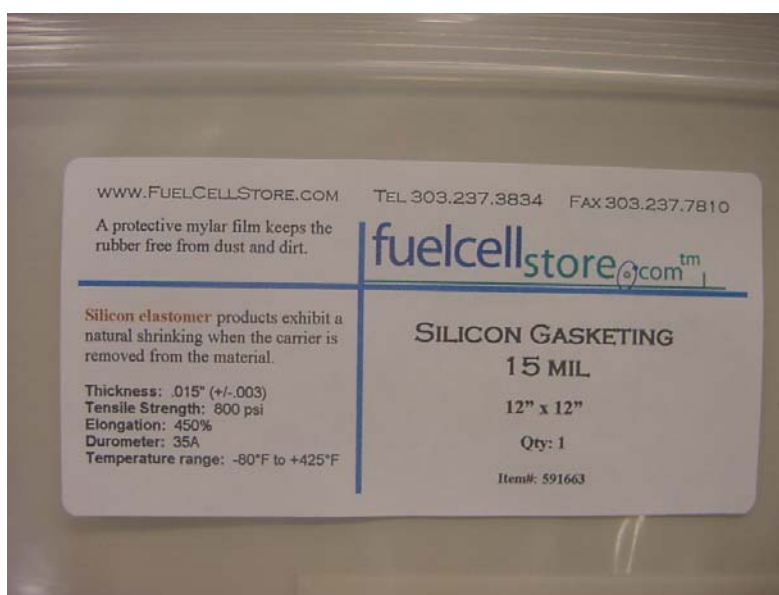


Figura 3.12: Junta de silicone importada, mais fina, de 0,3 mm, utilizada nos protótipos dois e três.

3.5.4 Conjunto membrana eletrodo (MEA)

O MEA (figura 3.13), para ser utilizada na célula a combustível deve ser montada em uma janela de Mylar que proporciona sustentação e garante o isolamento elétrico entre os eletrodos. O Mylar é um material também desenvolvido pela DuPont. Este consiste em um filme de poliéster utilizado em larga escala como substrato de laminação em estruturas de embalagens flexíveis alimentícias, possui resistência a baixas e altas temperaturas, funciona como barreira contra gases e umidade, apresenta ótima resistência a impactos e proporciona isolamento elétrico. Em função destas características o Mylar é utilizado na célula a combustível como material isolante entre os eletrodos.

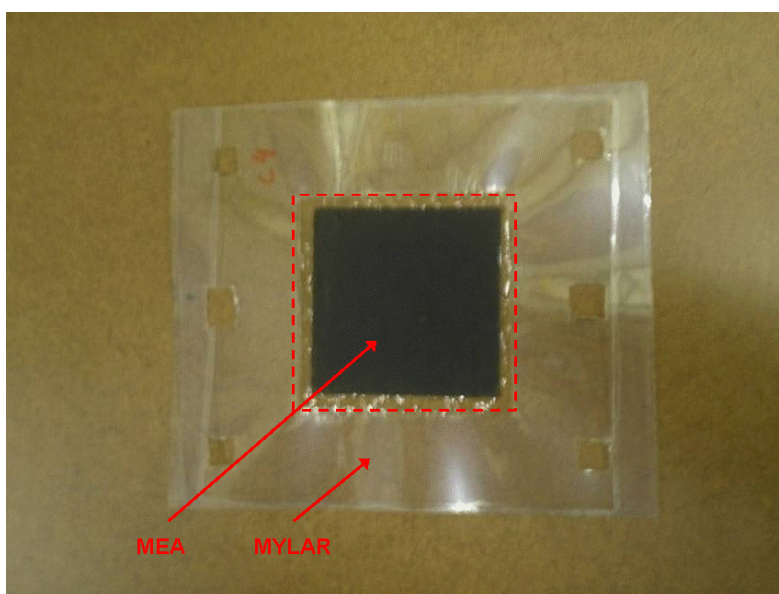


Figura 3.13: MEA montada na janela de Mylar.

3.5.5 Parafusos, porcas, arruelas e isolante termo-retrátil para fixação do conjunto

Conforme citado anteriormente, um dos principais problemas do primeiro protótipo (figura 3.14) foi de estanqueidade, um dos motivos para isto é de que os 4 parafusos não eram suficientes para garantir a uniformidade de pressão ao longo do perímetro da célula, mesmo aplicando-se elevado torque nos parafusos a pressão não atingia as regiões intermediárias do conjunto, ocorrendo vazamento do gás hidrogênio. Deste modo foi necessária a implementação de parafusos adicionais nestas regiões, com o objetivo de conseguir uma maior uniformidade de contato e melhor vedação do conjunto, com menor possibilidade de vazamentos de gases a ainda eliminar-se a necessidade de utilização de silicone líquido para vedação, reduzindo de forma importante o tempo para a montagem da célula. No protótipo dois (figura 3.15), foram especificados 8 parafusos para a montagem da célula, porém estes ainda não se mostraram suficientes para garantir a estanqueidade esperada. Desta forma no protótipo três (figura 3.16) foram especificados 12 parafusos.

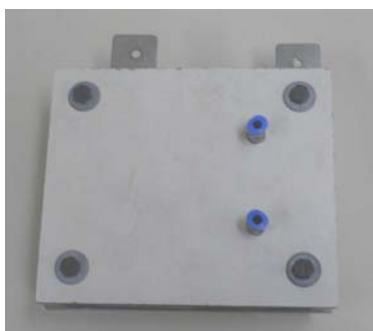


Figura 3.14: Primeiro protótipo: quatro parafusos para montagem.



Figura 3.15: Segundo protótipo: seis parafusos para montagem.

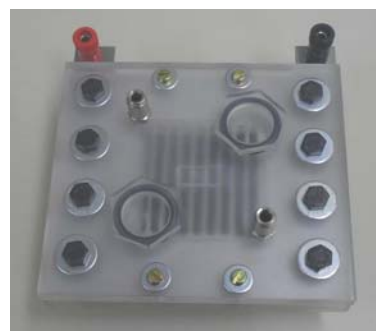


Figura 3.16: Terceiro protótipo: doze parafusos para montagem.

Para a preparação dos parafusos foi utilizado isolante termo-retrátil para evitar curto circuito entre os pólos positivo e negativo da célula. A figuras 3.17 e 3.18 ilustram o preparo dos parafusos.



Figura 3.17: Parafuso, porca, arruela e isolante termo-retrátil.

Fonte: [25]



Figura 3.18: Aquecimento para contração do isolante termo-retrátil.

Fonte: [25]

3.5.6 Conectores e mangueira para alimentação do hidrogênio

Os conectores e mangueiras permitem a entrada do gás hidrogênio no lado do ânodo e ar (ou oxigênio) no lado do cátodo da célula. A entrada do gás hidrogênio é realizada pela conector inferior do eletrodo pois, como o hidrogênio é mais leve que o ar, é facilitada sua circulação. Foram utilizados para a montagem dos protótipos conectores com engate rápido (figura 3.19) para mangueira de 4 mm de diâmetro de poliuretano (figura 3.20), que tem como característica ser inerte e impermeável ao hidrogênio.



Figura 3.19: Conectores de engate rápido.

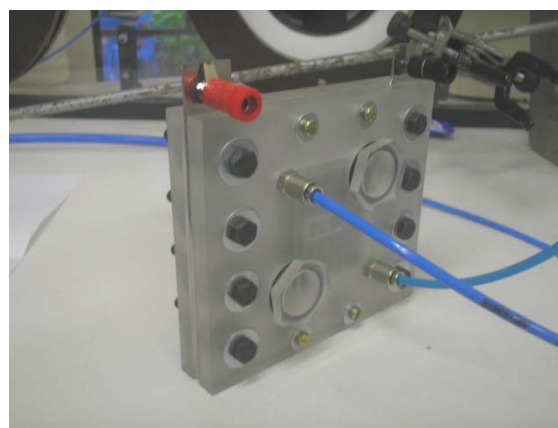


Figura 3.20: Mangueiras de poliuretano conectadas.

3.6 Montagem dos Protótipos

Após a preparação dos materiais foi realizada a montagem do protótipo de célula a combustível PEM, produzido na PUCRS. O procedimento realizado para a montagem do protótipo três foi o seguinte:

- a) A montagem inicia posicionando-se a placa de suporte externa do lado ânodo na mesa (figura 3.21).

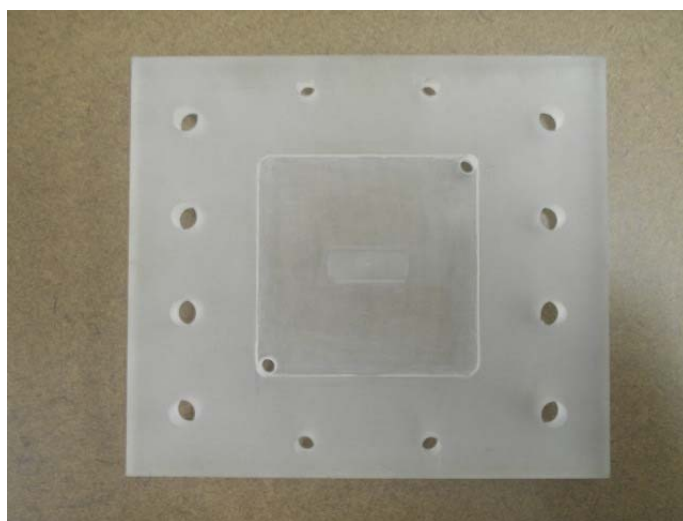


Figura 3.21: Placa de suporte externa (lado ânodo).

- b) A seguir posiciona-se a junta de silicone para vedação na placa de suporte externa (figura 3.22).

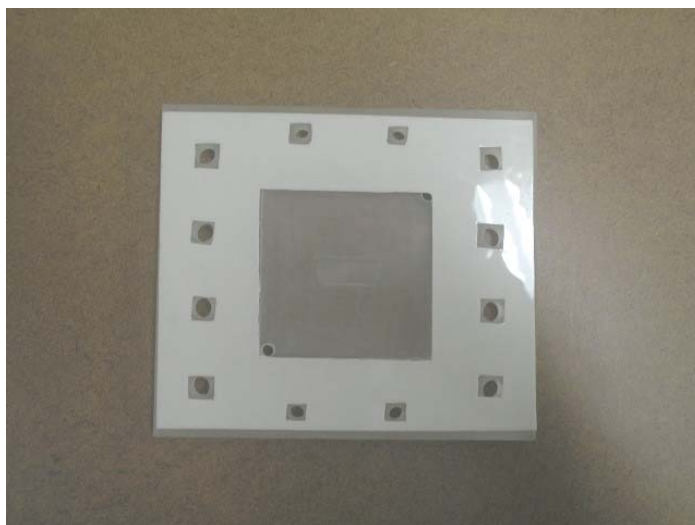


Figura 3.22: Colocação da junta de silicone.

c) Montagem do eletrodo no lado ânodo (figura 3.23).



Figura 3.23: Colocação do eletrodo no lado cátodo.

d) Montagem de outra junta de silicone para vedação (figura 3.24).



Figura 3.24: Colocação de junta de silicone.

e) Montagem da MEA montada no suporte de Mylar (figura 3.25).

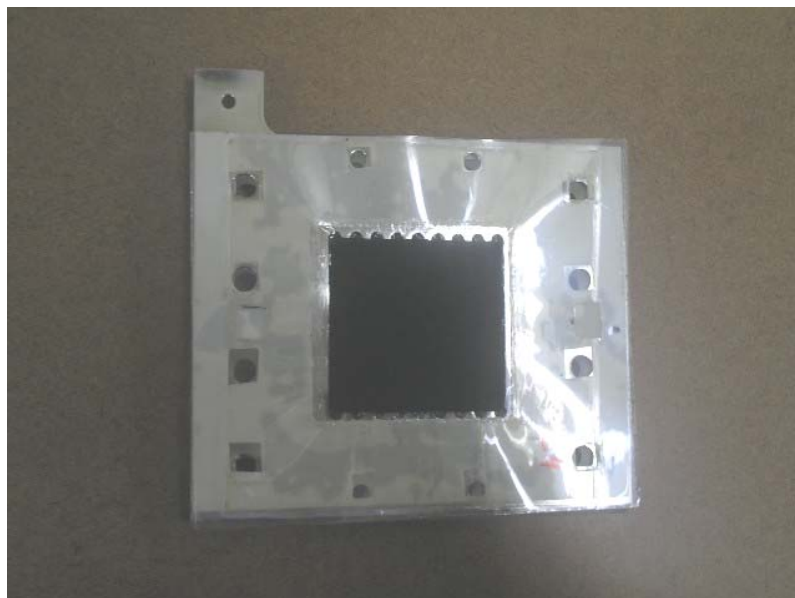


Figura 3.25: Colocação da MEA montada no suporte de Mylar.

f) Montagem do eletrodo no lado do ânodo (figura 3.26).

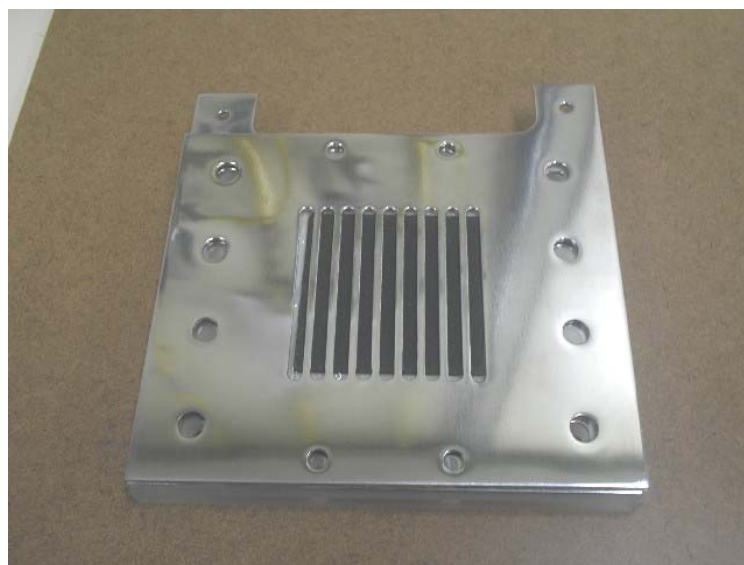


Figura 3.26: Colocação do eletrodo no lado do ânodo.

g) Montagem da placa de suporte externa no lado do ânodo (figura 3.27).



Figura 3.27: Colocação da placa de suporte externa no lado do ânodo.

h) Montagem dos parafusos, arruelas, porcas e conexões de engate rápido nas placas externas, para conexão das mangueiras de passagem dos gases hidrogênio e ar/oxigênio (figura 3.28).



Figura 3.28: Colocação das arruelas e porcas Montagem das conexões de engate rápido.

- i) Aperto dos parafusos na seqüência x (conforme setas) para garantir bom contato entre os componentes e evitar possibilidade de vazamento de gases (figura 3.29).

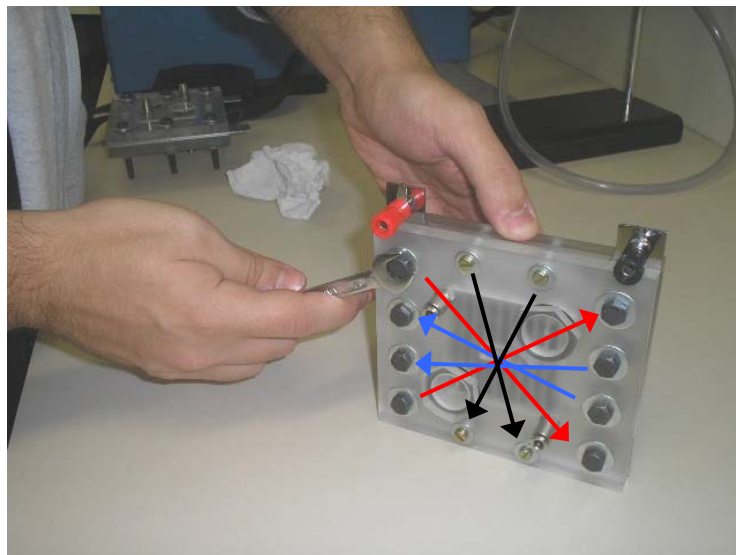


Figura 3.29: Aperto dos parafusos.

- j) Montagem dos bornes de conexão elétrica (figura 3.30).

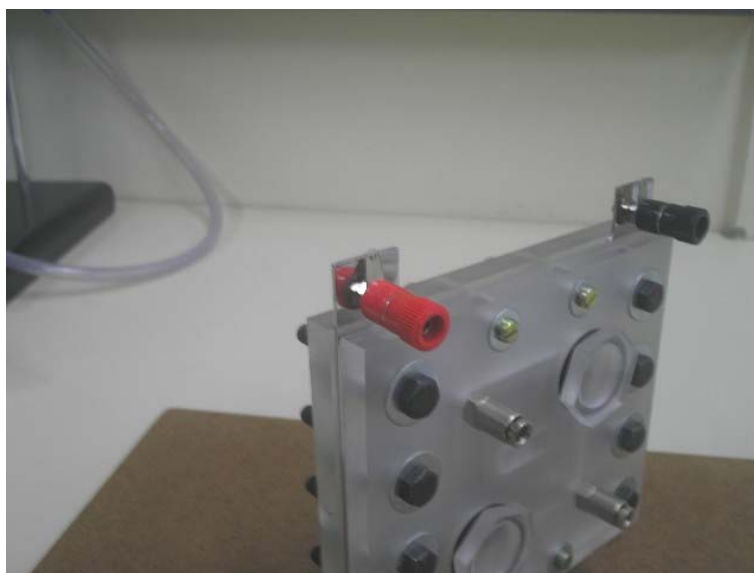


Figura 3.30: Colocação dos bornes de conexão elétrica.

- k) As tampas nas placas externas no lado do cátodo, indicadas pelas setas na figura 3.31 devem ser removidas apenas quando a célula irá operar com a passagem de ar por convecção. Com as tampas montadas, deve ser realizada a alimentação de ar ou oxigênio forçados através das conexões de engate rápido, indicadas pelos círculos na figura 3.31. Para evitar vazamento de ar ou oxigênio cada uma das tampas possui um anel de vedação de borracha, indicado na figura.

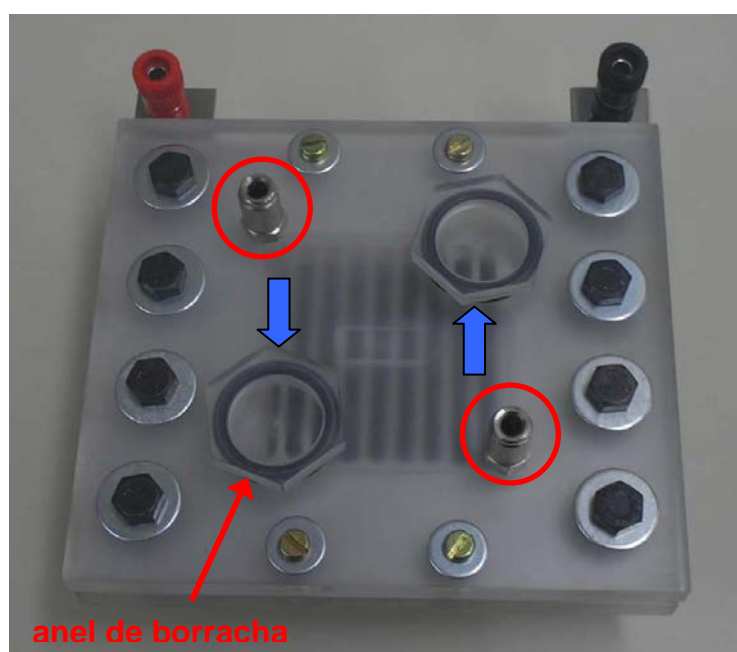


Figura 3.31: Tampas utilizadas para operação com ar por convecção (setas azuis), conexões de engate rápido para operação alimentação de ar sintético ou oxigênio (círculos) e anel de borracha (seta vermelha).

Na figura 3.32 é apresentada a montagem final do terceiro protótipo de célula a combustível desenvolvido na PUCRS.



Figura 3.32: Montagem final do terceiro protótipo de célula a combustível PEM implementada na PUCRS.

3.7 Análise Comparativa

A tabela 3.1 apresenta um resumo das especificações dos protótipos implementados, para análise comparativa.

Tabela 3.1: Especificações dos Protótipos Construídos.

	1º protótipo	2º protótipo	3º protótipo
Tipo de célula	PEM	PEM	PEM
Area útil da membrana [cm²]	25 (5 x 5)	25 (5 x 5)	25 (5 x 5)
Projetado em	nov/03	out/05	fev/06
Material das placas externas	fibra de vidro	acrílico transparente	acrílico transparente
Mat das placas de contato elétrico	cobre	-	-
Material dos eletrodos	grafite	aço inoxidável	aço inoxidável
Nº total de parafusos externos	4	8	12
Vedação utilizada	manta de silicone 1 mm espessura + silicone líquido	manta silicone 0,3 mm espessura (simples)	manta silicone 0,3 mm espessura (dupla)
Passagem hidrogênio no ânodo	serpentina	paralela	paralela
Passagem ar/oxigênio no cátodo	convecção	convecção ou forçada	convecção ou forçada

Todos os protótipos são de células a combustível do tipo PEM, projetados para operar com MEA de 25 cm² de área útil. As principais diferenças entre os protótipos são as placas de suporte externas, que no protótipo um eram de fibra de vidro e foram substituídas por acrílico transparente. Nos protótipos dois e três foram removidas as placas de contato elétrico, pois os bornes de contato elétrico passaram a ser montados diretamente nos eletrodos. Outra diferença importante foi a alteração do material dos eletrodos, que no primeiro protótipo eram de grafite, sendo substituídos por aço inoxidável. A quantidade de parafusos foi também aumentada nos protótipos dois e três, para melhorar a estanqueidade do conjunto. No primeiro protótipo eram utilizados 4, no segundo passou-se a utilizar 8 e no terceiro utilizam-se 12 parafusos para montagem. Com esta alteração viabilizou-se a operação com gases pressurizados no protótipo três. A junta de silicone utilizada para vedação teve sua espessura reduzida de 1 para 0,3 mm nos protótipos dois e três para garantir melhor contato elétrico entre os componentes. Foram modificados também os canais para passagem dos gases e implementadas aberturas no lado do cátodo para viabilizar a operação dos protótipos dois e três tanto com ar por convecção quanto com ar ou oxigênio forçados.

3.8 Conclusões

Neste capítulo foi detalhada a implementação dos protótipos de célula a combustível PEM dois e três, desenvolvidos na PUCRS. Foram apresentadas as alterações, com relação ao primeiro protótipo construído. Posteriormente, foram descritos os problemas enfrentados para o projeto, construção e testes do primeiro protótipo, foram especificados os protótipos dois e três, definidos os materiais utilizados, detalhado os processos de construção e montagem e finalmente realizada uma análise comparativa entre os três protótipos desenvolvidos.

O desenvolvimento dos protótipos de célula a combustível PEM proporcionou a experimentação de técnica construtiva e assimilação da mesma

por parte dos alunos pesquisadores contribuindo para agregar conhecimento. Foram demandadas soluções para diversas questões como a escolha de materiais, correção de vazamentos e problemas de montagem. As principais melhorias obtidas estão relacionadas à potência obtida, que será detalhada no próximo capítulo, rapidez e facilidade de usinagem dos materiais e montagem, estanqueidade, possibilidade de operação com oxigênio puro e a apresentação e acabamento.

4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS - TESTE E ESTUDO COMPARATIVO DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL PEM A HIDROGÊNIO E MEAs DESENVOLVIDOS NA PUCRS E AVALIAÇÃO DE MEAs COMERCIAIS

4.1 Introdução

Neste capítulo serão apresentados os resultados dos testes realizados com os protótipos de células a combustível PEM a hidrogênio e MEAs desenvolvidos na PUCRS. Também serão apresentados os testes realizados com os MEAs comerciais, que foram adquiridos da FuelCellStore [18]. Primeiramente será abordada a metodologia de testes, apresentando-se os equipamentos e materiais necessários e também o procedimento adotado. A seguir, os resultados obtidos, mediante o teste dos protótipos de células a combustível PEM a hidrogênio desenvolvidos na PUCRS, serão comparados com dados de literatura, e com célula a combustível comercial. Posteriormente, serão apresentados os resultados dos testes realizados com os MEAs desenvolvidos na PUCRS, comparando-se os resultados obtidos com MEAs comerciais. Serão apresentados também os resultados de teste comparativo realizado com os MEAs comerciais. Finalmente, serão analisados os resultados obtidos no capítulo.

4.2 Equipamentos e Materiais utilizados para os Testes

Neste item serão descritos os equipamentos e materiais utilizados para a realização dos testes com os protótipos de células a combustível PEM a hidrogênio, com os MEAs desenvolvidos na PUCRS, e ainda com MEAs comerciais. Estes testes foram realizados no Laboratório de Química Analítica e Ambiental (LQAmb) que, com poucas adaptações, como a construção de uma capela com exaustor, que será apresentada a seguir, mostrou-se adequado para a realização dos testes, pois possui inclusive linha de hidrogênio canalizada.

4.2.1 Gases Hidrogênio, Oxigênio e Nitrogênio

Para todos os testes realizados utilizou-se o gás hidrogênio como combustível. Como oxidante utilizou-se oxigênio puro ou ar atmosférico. Nos testes realizados, o oxigênio foi fornecido à célula a combustível através das conexões de engate rápido identificadas na figura 3.27 do capítulo três, mantendo-se as tampas utilizadas para o processo através de ar atmosférico por convecção fechadas. Também se utilizou gás nitrogênio para os testes das células a combustível. Por ser um gás inerte, o nitrogênio é utilizado para efetuar a drenagem do sistema de hidrogênio e oxigênio (tubulações) ao final dos testes [23].

4.2.2 Medidor da Vazão dos Gases

O bolhometro, ilustrado na figura 4.1, é utilizado para medir o fluxo de hidrogênio ou oxigênio que está sendo fornecido a célula a combustível durante os testes. O dispositivo utilizado possui marcações externas de 10 ml de volume cada. A determinação do fluxo é realizada medindo-se o tempo que uma bolha de espuma leva para percorrer as marcações de 10 ml indicadas no dispositivo.



Figura 4.1: Bolhmetro, dispositivo utilizado para medir vazão do gás hidrogênio ou oxigênio.

4.2.3 Umidificador e Aquecedor do Gás Hidrogênio

Conforme abordada no segundo capítulo deste trabalho a condução de prótons no MEA é fortemente dependente do nível de hidratação da mesma [1][23]. Utiliza-se assim, o umidificador para fornecer gás hidrogênio umidificado para a célula a combustível. O umidificador utilizado para os testes utiliza água deionizada ultra pura (MiliQ, Millipore) no seu interior (figura 4.2) sendo colocado dentro de um termocirculador da marca Quasar, modelo TC100 (figura 4.3) ajustado com a temperatura de 80°C [1], para aquecer e favorecer a umidificação do gás. Por ser fabricado em vidro, o umidificador utilizado, não permite a operação com gases pressurizados.



Figura 4.2: Umidificador do gás hidrogênio.



Figura 4.3: Termocirculador marca Quasar (modelo TC100) para aquecer o gás hidrogênio e favorecer a sua umidificação.

Para permitir um melhor controle da umidificação dos gases, foram adquiridas duas garrafas umificadoras do fornecedor FuelCellStore [18], apresentadas na figura 4.4. Estas garrafas, fabricadas de aço inoxidável, são especialmente projetadas para operação com células a combustível, podendo operar com uma pressão máxima de 0,68 bar possuindo aquecedor independente. Estes dispositivos estão em processo de instalação no novo laboratório, o LENAG.



Figura 4.4: Umidificador e aquecedor de gases, comercializado pela FuelCellStore.

Fonte: [18]

4.2.4 Outros Dispositivos utilizados nos Testes

Além dos dispositivos citados anteriormente foram utilizados também capela com exaustor (figura 4.5) para maior segurança durante os testes.

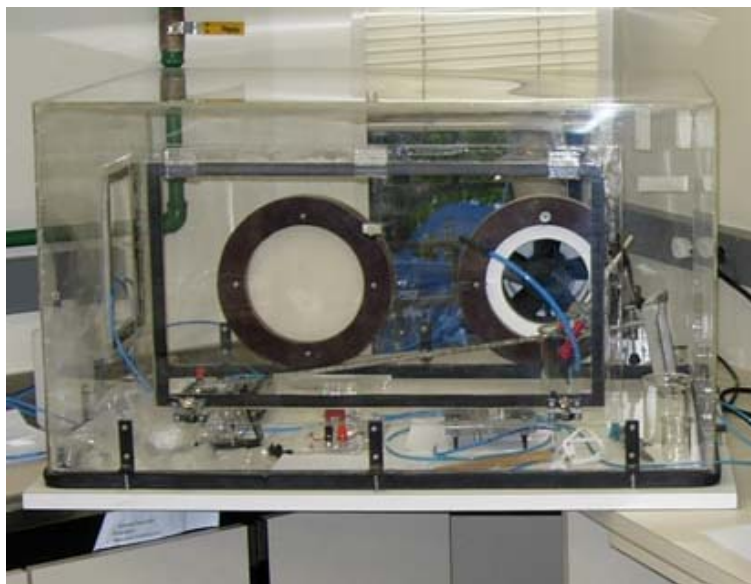


Figura 4.5: Capela com exaustor utilizada para os testes da célula a combustível.

Esta capela foi construída utilizando-se peças disponíveis no LQAmb, uma vez que a obra do laboratório definitivo ainda não havia sido liberada. Para a medição dos valores de tensão obtidos durante os testes, utilizou-se multímetro da marca Minipa (modelo ET2401) com precisão de $\pm 0,5\%$ para esta característica, para a medição da corrente elétrica foi aplicado multímetro gráfico da marca Fluke (modelo 867B), com precisão de $\pm 0,2\%$ para esta característica. Foram utilizados também resistores de potência [32][33] e cabos condutores para conexão elétrica. A figura 4.6 apresenta uma visão geral da bancada de testes utilizada.



Figura 4.6: Visão geral da bancada de testes utilizada.

4.3 Metodologia Experimental

São muitas as variáveis que interferem no funcionamento da célula a combustível [1][23], desta forma deve-se estabelecer uma metodologia padronizada para a realização dos testes, que definam quais as condições de operação e estabeleça um ajuste para as variáveis operacionais que serão controladas. Apesar disto, existem poucas referências na literatura a respeito da metodologia utilizada para testes de funcionamento de células a combustível. O artigo [26], publicada pelo IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares), define algumas condições operacionais, como vazão volumétrica de gases, temperatura de umidificação do hidrogênio e temperatura da célula, que foram usadas como referência.

A figura 4.7 apresenta um diagrama ilustrativo dos equipamentos utilizados e características medidas durante os testes realizados.

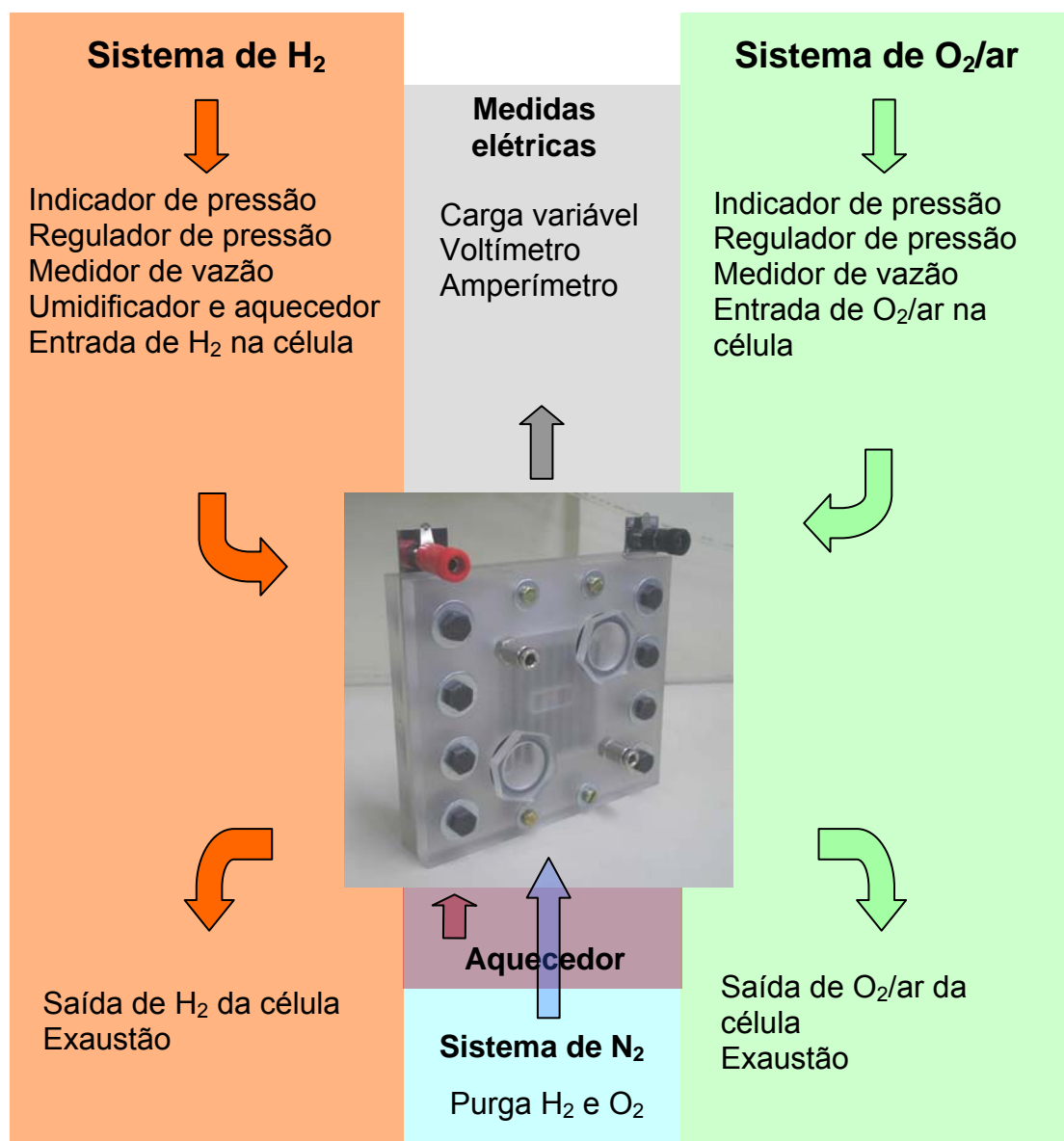


Figura 4.7: Diagrama ilustrativo dos equipamentos utilizados e características medidas durante os testes.

Os sistemas de H₂ e sistema de O₂/ar são utilizados para alimentação da célula a combustível. Ambos possuem reguladores e indicadores de pressão para reduzir a pressão proveniente dos reservatórios (cilindros) dos gases. Os medidores de vazão servem para mensurar a vazão volumétrica de gases H₂ e O₂/ar que está sendo fornecido à célula a combustível. No sistema de H₂ utiliza-se o umidificador e aquecedor de gases ilustrado no item 4.2.3. O item medidas elétricas refere-se aos multímetros utilizados para as medições de corrente e tensão durante os testes e às cargas resistivas variáveis. O aquecedor é utilizado para aquecer a

célula a combustível durante os testes. O sistema de N_2 é utilizado ao final dos testes para efetuar a purga (drenagem) dos sistemas de H_2 e O_2 /ar.

4.3.1 Ajuste das Variáveis Operacionais

A tabela 4.1 especifica quais são as variáveis a serem controladas durante os testes e o valor de ajuste para cada uma.

Tabela 4.1: Ajuste das variáveis operacionais para os testes.

Variáveis operacionais	Valor de ajuste
Vazão volumétrica de hidrogênio	1,5 vezes a estequiométrica
Vazão volumétrica de oxigênio	1,5 vezes a estequiométrica
Temperatura de umidif. do hidrogênio	80 °C
Temperatura da célula	65 °C

Como as instalações e equipamentos utilizados não permitiam a utilização de gases pressurizados efetuaram-se os testes na pressão atmosférica. De acordo com [1][23] uma maior pressão dos gases poderia favorecer os resultados obtidos em termos de densidade de corrente e potência.

As vazões volumétricas dos gases hidrogênio e oxigênio são variáveis importantes de serem controladas [1][26]. Para os testes realizados utilizou-se vazão de gás hidrogênio e de oxigênio de 1,5 vezes a razão estequiométrica [26]. A razão estequiométrica deve ser calculada para se garantir o fornecimento das quantidades mínimas de hidrogênio e oxigênio necessárias para o funcionamento da célula a combustível [1], evitando que a mesma opere com deficiências de alimentação. A razão estequiométrica é calculada em função da máxima corrente elétrica produzida pelo MEA, pressão de operação e eficiência típica [1].

Outra característica importante é a temperatura de operação da célula a combustível [1]. Uma maior temperatura de operação reduz a resistência interna da célula a combustível (resistência ôhmica do eletrólito), portanto,

estabeleceu-se uma temperatura de operação da célula a combustível em 65 °C [26].

4.3.2 Aplicação da Metodologia Experimental em Célula a Combustível Comercial

A metodologia experimental, descrita no item 4.3 foi aplicada para a realização do teste de funcionamento de uma célula a combustível didática comercial de procedência alemã, fabricada pela h-tec [28], adquirida com verbas do projeto de pesquisa. O modelo utilizado foi o PEMFC Kit modelo 1919, ilustrado na figura 4.8 para o qual está especificada uma potência máxima de 200 mW (12,5 mW/cm² do MEA) com a utilização de hidrogênio como combustível e ar atmosférico como oxidante.



Figura 4.8: Célula a combustível PEMFC Kit modelo 1919, fabricada pela h-tec.

A figura 4.9 ilustra curva densidade de corrente x potência obtida com o teste deste kit. Utilizando-se a metodologia experimental descrita anteriormente, fornecendo-se a célula a combustível hidrogênio e ar atmosférico, obteve-se 12,4 mW/cm² de potência máxima, atingindo-se, portanto, um valor correspondente a 99,2% da potência máxima especificada pelo fabricante.

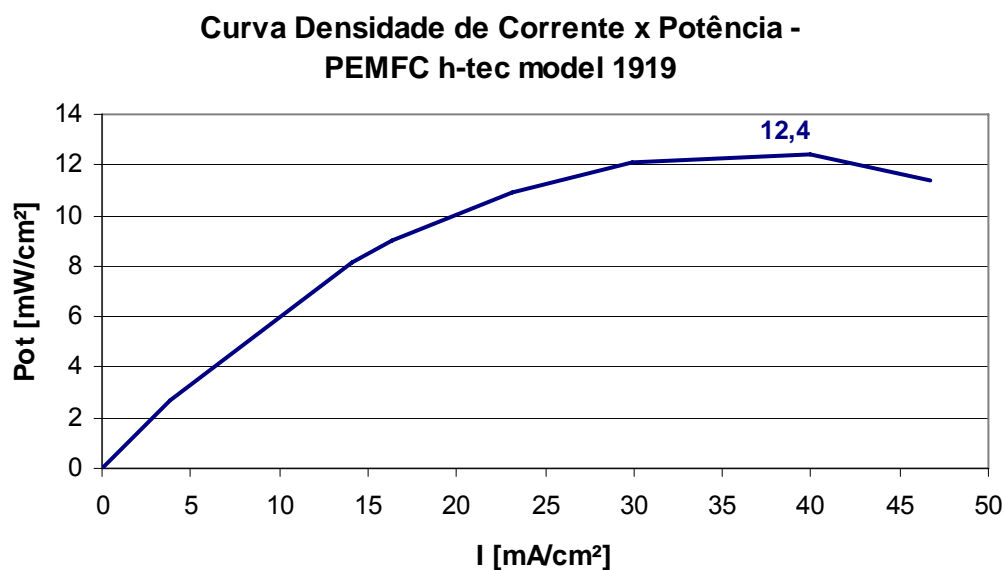


Figura 4.9: Curva densidade de corrente x densidade de potência, obtida mediante o teste da célula a combustível PEMFC Kit modelo 1919, fabricada pela h-tec.

Como o fabricante não especifica as condições do teste em que a célula a combustível atinge sua potência máxima, tais como temperatura de operação, temperatura de umidificação e razão estequiométrica do gás hidrogênio e outras, é difícil realizar uma comparação da potência obtida nos testes com a potência especificada pelo fabricante, porém verifica-se que os resultados foram bastante próximos.

4.4 Resultados Experimentais - Teste e Estudo Comparativo das Células a Combustível PEM a Hidrogênio e MEAs Desenvolvidos na PUCRS e MEAs Comerciais

Ao longo do próximo tópico serão apresentados os resultados dos testes obtidos com os protótipos de célula a combustível PEM a hidrogênio desenvolvidos na PUCRS. Estes serão comparados com resultado apresentado em literatura [26], em condições de teste similares, e com especificações de células a combustível comerciais. Também serão apresentados os resultados dos

testes com os MEAs desenvolvidos na PUCRS, produzidos por outro grupo de pesquisa integrante deste projeto. Após, serão apresentados os resultados dos testes dos MEAs comerciais.

4.4.1 Teste e Estudo Comparativo das Células a Combustível PEM a Hidrogênio Desenvolvidas na PUCRS

A seguir são apresentados os resultados obtidos pelos protótipos de célula a combustível construídos na PUCRS. A figura 4.10 ilustra a evolução da densidade de potência conseguida durante o desenvolvimento deste trabalho.

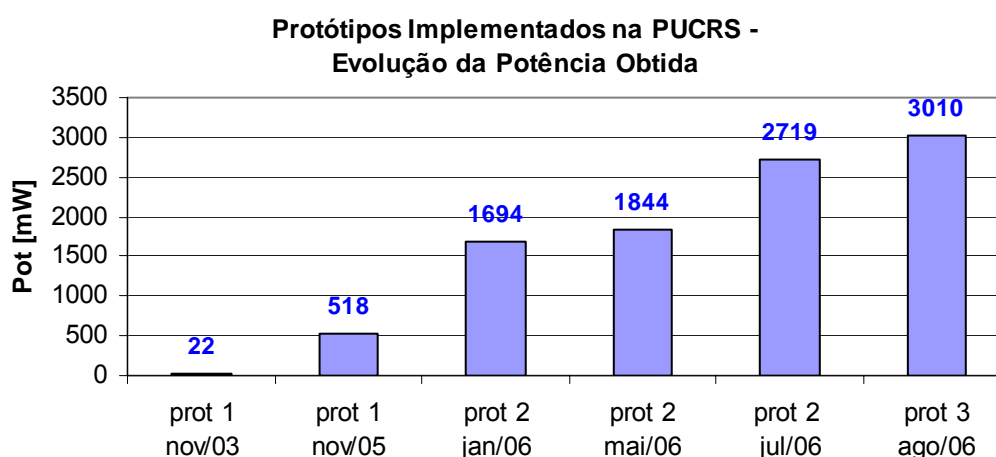


Figura 4.10: Evolução da potência obtida pelos protótipos desenvolvidos na PUCRS.

No primeiro protótipo construído, cujo primeiro teste foi realizado em Novembro de 2003, a densidade de potência obtida foi de apenas $0,9 \text{ mW/cm}^2$ de área reativa do MEA (que é de 25 cm^2). Isto ocorreu devido ao contato elétrico deficiente entre os eletrodos da célula a combustível e o MEA, gerado pela espessura excessiva da junta de silicone, de 1 mm. Nos testes realizados em Novembro de 2005, após a substituição da junta de silicone por uma mais fina (apresentada no item 3.5.3), de 0,3 mm, este problema foi solucionado, e obteve-se um melhor resultado, de $20,7 \text{ mW/cm}^2$.

Através das alterações efetuadas no segundo protótipo, detalhadas no capítulo dois, principalmente a substituição do material utilizado para a fabricação dos eletrodos (de grafite para aço inoxidável), e a eliminação das placas de contato elétrico de cobre, contribuíram para o aumento da densidade de potência verificada nos testes de Janeiro e Maio de 2006, de 67,8 e 73,8 mW/cm² respectivamente.

Em Julho de 2006, com o objetivo de melhorar ainda mais o contato elétrico entre o MEA e os eletrodos de aço inoxidável, foi implementado (no protótipo dois) um ressalto nos mesmos, na região de contato com o MEA (figura 4.11). Este ressalto, de cerca de 0,25 mm de altura, em relação ao plano do eletrodo, contribuiu para o resultado de densidade de potência obtido, de 108,7 mW/cm².

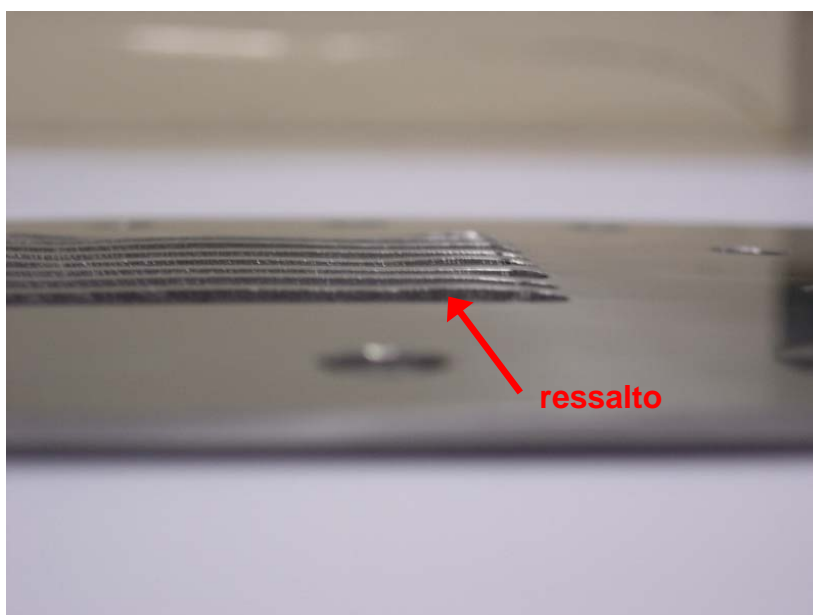


Figura 4.11: Ressalto implementado nos eletrodos, na região de contato com o MEA.

Nos últimos testes realizados (figura 4.12), em Agosto de 2006, utilizando-se o terceiro protótipo construído, obteve-se a máxima densidade de potência, de 120,4 mW/cm², implementando-se o aquecimento da célula em 65 °C [1][26]. Na figura 4.13 é possível observar as gotas de água que são produzidas durante o funcionamento dos protótipos.

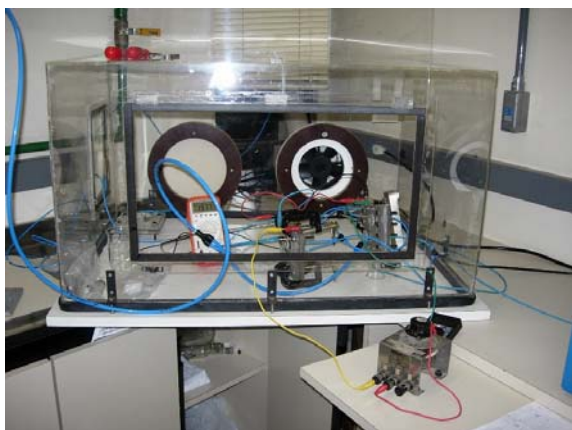


Figura 4.12: Protótipo três em teste.

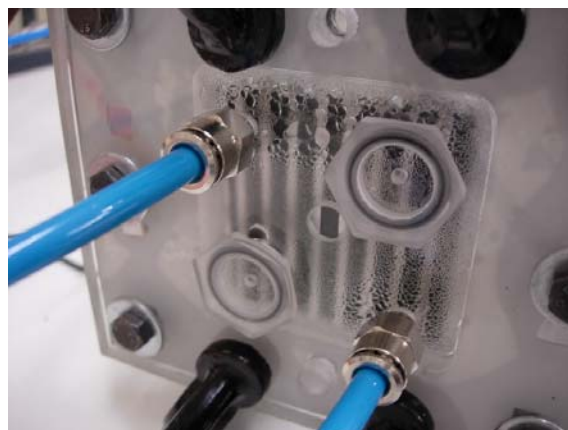


Figura 4.13: Gotas de água formadas durante o funcionamento.

Verifica-se uma evolução importante na densidade de potência obtida. O resultado obtido no último teste (quase 134 vezes maior que o do primeiro), realizado com o protótipo três, apresentou resultados similares a resultados publicados [26], utilizando-se condições similares de teste, conforme indicado no próximo item deste trabalho.

4.4.1.1 Comparação com outros Estudos

Com o objetivo de avaliar os resultados obtidos foram consultadas publicações que utilizavam materiais e condições de teste similares às utilizadas neste trabalho. O IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares), possui um artigo [26] com similaridade de parâmetros de testes e tipo de MEA utilizado. Obtendo-se as informações de potencial da célula (em mV) e densidade de corrente (em mA/cm²) da curva de impedância e polarização do MEA nº 17 (com 0,2 mg/cm² de platina no ânodo e no cátodo e com GDL) deste trabalho pôde-se calcular a potência obtida (em mW/cm²) na referida publicação. Estes resultados foram comparados com os obtidos mediante os testes do protótipo três (figura 4.14), utilizando-se o MEA de características mais próximas, adquirido da FuelCellStore (com 0,2 mg/cm² de platina no ânodo e 1 mg/cm² no cátodo, com GDL).

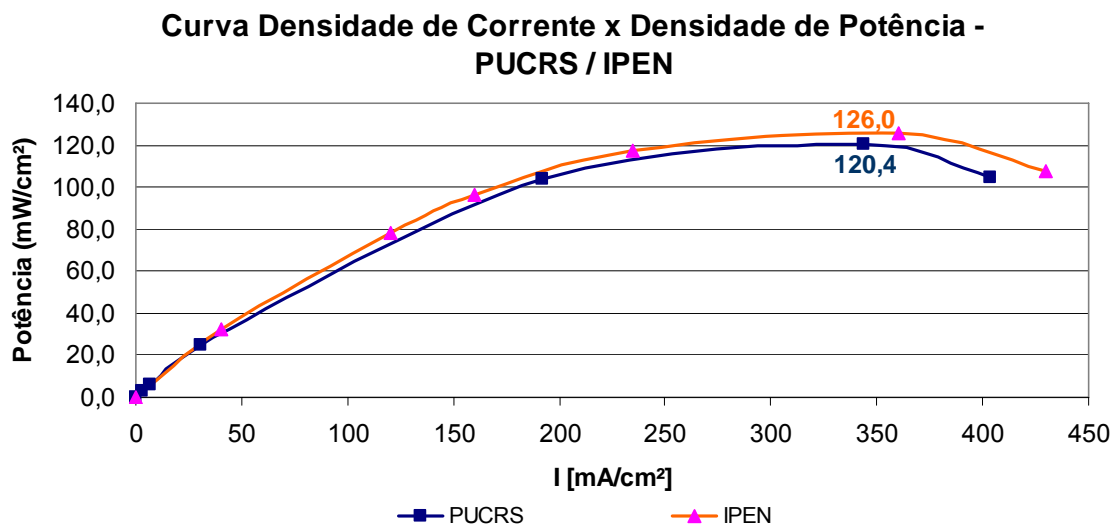


Figura 4.14: Curva da Densidade de Corrente x Densidade de Potência do terceiro protótipo implementado na PUCRS comparativamente aos resultados publicados pelo IPEN [26].

Foi possível verificar a partir da figura 4.14 que os resultados obtidos pelo protótipo três são inferiores (cerca de 4%) aos resultados publicados pelo IPEN [26]. Esta diferença pode ocorrer devido aos seguintes fatores [1][23][27]:

- eficiência do MEA;
- baixa temperatura dos gases na bancada da PUCRS;
- melhor eficiência da camada de difusão dos gases (GDL) utilizada pelo IPEN;
- eficiência superior da célula a combustível utilizada pelo IPEN;
- variações no controle do fluxo de gás;
- variação dos pontos de medição de temperatura e outras.

É importante ressaltar que o fornecedor dos MEAs [18], utilizados nos protótipos implementados, não fornece ao cliente qualquer tipo de garantia de desempenho dos MEAs comercializados, nem mesmo um valor de referência (vide anexo quatro).

4.4.1.2 Comparação com Células Comerciais

Para estabelecer um parâmetro de comparação entre resultados obtidos com os protótipos de célula a combustível construídos, efetuou-se uma pesquisa, identificando-se fabricantes de célula a combustível similares aos desenvolvidos neste trabalho. Por se tratar de uma tecnologia recente não existem muitos fabricantes mundiais de nível comercial. Localizou-se na Alemanha e nos Estados Unidos as empresas h-tec e FuelCellStore respectivamente, que comercializam célula a combustível de área ativa de membrana similar aos protótipos construídos e que operam sem a utilização de gases pressurizados.

A figura 4.15 compara a máxima potência por cm^2 de área reativa do MEA, obtida mediante os testes do terceiro protótipo de célula a combustível desenvolvido com a mesma característica de um modelo comercial, a *Fuel Cell Eco H₂/Air* (Item 1951), fabricada pela h-tec. Verifica-se que a célula a combustível desenvolvida neste trabalho atingiu 3,6 vezes mais potência por cm^2 que a célula a combustível comercial de procedência alemã.

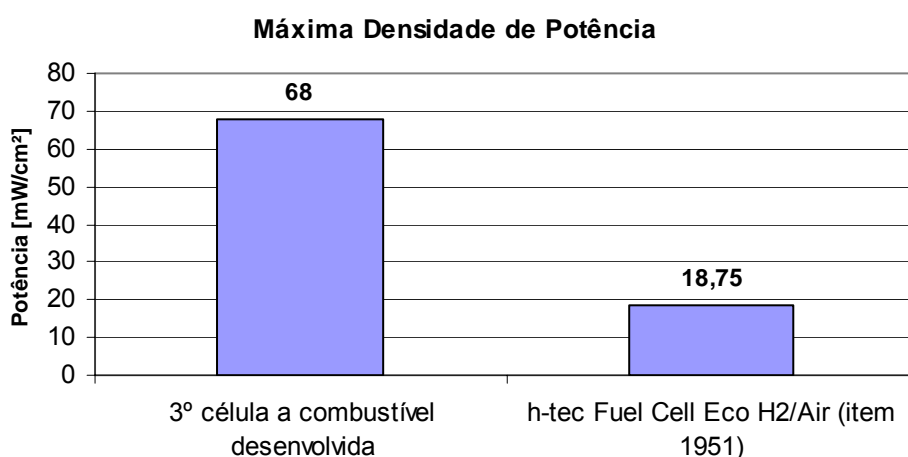


Figura 4.15: Valor da máxima densidade de potência obtida na terceira célula a combustível (utilizando-se ar atmosférico por convecção como oxidante) desenvolvida, comparando-se com modelo comercial.

Todos os testes realizados nesta comparação, com células a combustível comerciais, foram realizados utilizando-se ar atmosférico por convecção como oxidante (e não oxigênio puro), não tendo sido empregada a pressurização nos gases, devido à indisponibilidade de meios e equipamentos adequados que viabilizassem esta operação garantindo a segurança dos pesquisadores e instalações.

4.4.2 MEAs Desenvolvidos na PUCRS

Durante a elaboração desta dissertação, haviam sido desenvolvidos na PUCRS, pelo grupo de pesquisa vinculado a este projeto, cinco MEAs. Estes MEAs foram testados no protótipo de célula a combustível três. A figura 4.16 apresenta a curva de densidade de potência obtida com os testes dos MEAs dois e cinco, que apresentaram melhores resultados (maior potência gerada).

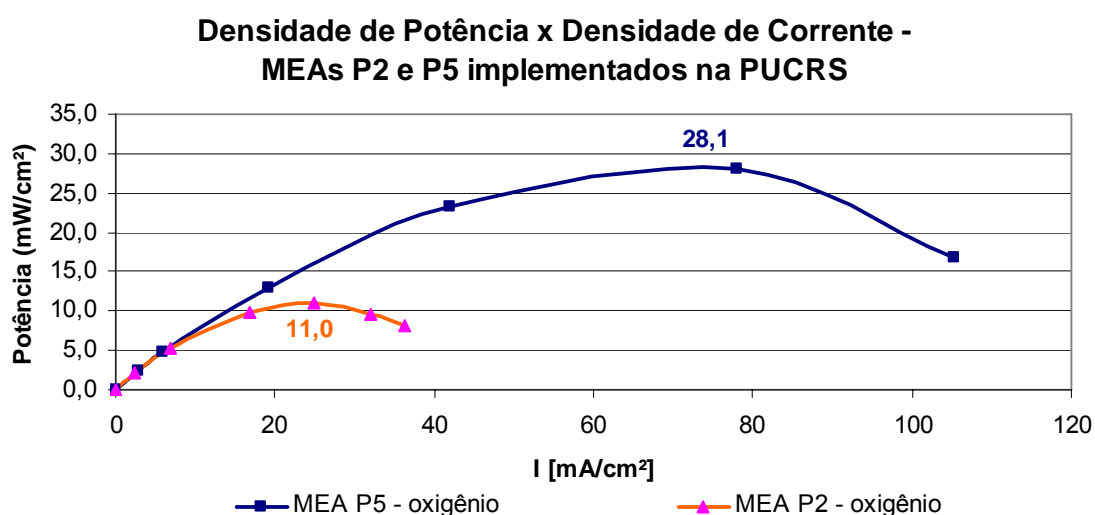


Figura 4.16: Curva da densidade de potência obtida pelos MEAs dois (MEA P2) e MEA cinco (MEA P5), implementados na PUCRS, utilizando-se oxigênio.

A tabela 4.2 apresenta um resumo das principais características dos MEAs dois e cinco, implementadas na PUCRS.

Tabela 4.2: Características principais dos MEAs implementados na PUCRS que apresentaram melhores resultados (potência gerada).

id	descrição	GDL	DIMENSÃO (cm)		CATALISADOR - CONC PLATINA (mg/cm ²)		fabricante	cod fabric
			área reativa	área total	ânodo	cátodo		
P2	MEA 2	sim	5x5	7,5x7,5	0,2	0,4	PUCRS	-
P5	MEA 5	sim	5x5	7,5x7,5	0,4	1	PUCRS	-

Pode-se verificar que ambas são MEAs de 5 camadas (possuem GDL), porém a MEA P5 possui maior concentração de catalisador (0,4 mg/cm² no ânodo e 1 mg/cm² no cátodo), comparativamente a MEA P2 (0,2 mg/cm² no ânodo e 0,4 mg/cm² no cátodo), o que pode justificar o melhor desempenho da MEA P5 nos testes realizados, como pode ser verificado pela figura 4.14. Utilizando-se oxigênio como oxidante, o MEA P2 atingiu densidade de potência máxima de 11 mW/cm², resultado inferior ao obtido pelo MEA P5 (28,1 mW/cm²). Comparando-se a densidade de potência máxima conseguida pelo MEA P5 com o resultado obtido de um MEA comercial, adquirido da FuelCellStore [18] de especificações técnicas semelhantes, o qual obteve 120,4 mW/cm² nas mesmas condições de teste, o resultado obtido pelo MEA P5 é inferior. Conforme reportado pelo grupo de pesquisa dos MEAs houve falhas no processo de prensagem (ultima etapa do processo de fabricação) do MEA cinco que podem ter reduzido a concentração de catalisador para este MEA. O MEA seis já está em processo de implementação, porém não estará concluído em tempo de ser reportado neste trabalho.

4.4.3 Teste dos MEAs Comerciais

A figura 4.17 apresenta as curvas de densidade de corrente x densidade de potência, obtidas através dos testes dos MEAs comerciais que

constam na tabela 4.3, apresentadas no item 2.3. É apresentado o valor da máxima densidade de potência obtida para cada MEA.

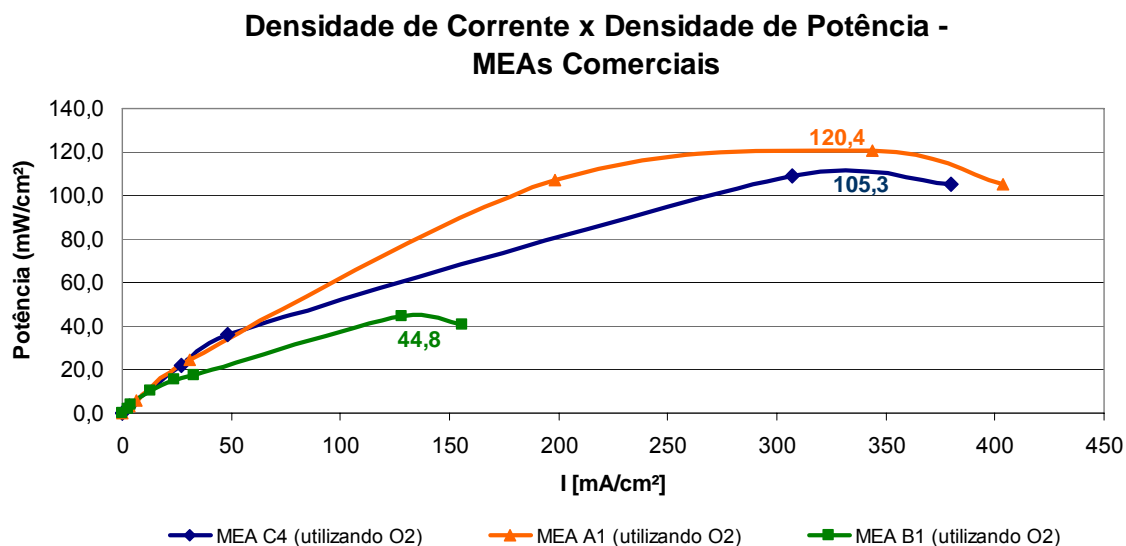


Figura 4.17: Curvas de densidade de corrente x densidade de potência obtidas através dos testes dos MEAs comerciais que constam na tabela 4.3.

Tabela 4.3: MEAs comerciais adquiridas da FuelCellStore [18].

id	descrição	GDL	DIMENSÃO (cm)		CATALISADOR - CONC PLATINA (mg/cm²)		fabricante	cod fabric
			área ativa	área total	ânodo	cátodo		
A1	5L HP Self Humidifying MEA 25 cm²	sim	5x5	8x8	0,2	1	fuelcellstore	597610
B1	3 LAYER SL-117 MEA 25 cm² Nafion 1	não	5x5	8x8	0,3	0,3	fuelcellstore	590769
C1	5L SP O MEA NAFION 105	sim	5x5	10,5x10,5	4	4	fuelcellstore	591014

Conforme verificado na figura 4.12 o fornecedor dos MEAs [18] não especifica os valores de desempenho esperados para os MEAs comercializados. Pode-se, portanto efetuar-se uma análise comparativa entre os resultados obtidos. Para todos os testes foi utilizada a metodologia experimental detalhada anteriormente, o protótipo de célula a combustível três e oxigênio puro.

Verifica-se que o MEA identificado pelo código id B1 na tabela 4.3 é o único que não apresenta camadas GDL. Este apresentou densidade de potência inferior, comparativamente com os demais MEAs. Isto ocorre porque a ausência da camada GDL faz com que o gás hidrogênio e o oxidante não atinjam

integralmente a camada catalítica do MEA [23]. Já, no caso dos MEAs A1 e C1, que possuem camadas GDL, ocorreu um fator semelhante ao verificado pela Ballard em testes com o stack Mark V [1], já reportado no capítulo dois, onde não necessariamente MEAs com eletrodos com maior concentração de platina irão obter maiores densidades de potência. O MEA A1 com $0,2 \text{ mg/cm}^2$ no ânodo e 1 mg/cm^2 no cátodo apresentou resultados superiores de densidade de potência comparativamente ao MEA C1, com 4 mg/cm^2 no ânodo e no cátodo.

4.5 Análise de Resultados

Na comparação dos resultados obtidos mediante os testes do terceiro protótipo implementado na PUCRS, com outras publicações, verificam-se resultados bastante similares. Já, comparando-se com um kit didático comercial fabricado pela h-tec, obtiveram-se resultados superiores, em termos de densidade de potência obtida. Os resultados obtidos podem comprovar que os protótipos de célula a combustível implementados apresentam resultados promissores em termos de potência obtida.

Verifica-se, até o presente momento, que os MEAs implementados na PUCRS apresentam resultados inferiores de densidade de potência comparativamente com os MEAs comerciais, porém o MEA P5 (último testado) apresentou resultados superiores ao MEA P2. Quanto aos MEAs comerciais verificam-se melhores resultados dos MEAs de 5 camadas (com GDL), e que a maior concentração de platina, em alguns casos, pode não garantir melhor desempenho do MEA.

4.6 Conclusões

Neste capítulo foram apresentados os equipamentos, instalações e materiais utilizados para os testes com os protótipos de células a combustível e MEAs implementados na PUCRS. Foi apresentada a metodologia experimental

utilizada para a realização dos testes, com destaque para as variáveis importantes de serem controladas. Verificou-se que existe muito pouco material de referência (literatura e publicações) detalhando as condições indicadas para os testes. A metodologia experimental descrita anteriormente foi aplicada para os testes de funcionamento de uma célula a combustível didática comercial, que apresentou resultado equivalente ao especificado pelo fabricante, em termos de potência elétrica. Apresentou-se também a evolução da densidade de potência obtida mediante os testes dos protótipos de célula a combustível implementados na PUCRS, que foi de mais de 133 vezes, comparando-se o primeiro teste realizado, em Novembro/03 ($0,9 \text{ mW/cm}^2$) com o último, em Agosto/06 ($120,4 \text{ mW/cm}^2$) devido ao aperfeiçoamento dos protótipos e materiais utilizados, citados ao longo deste capítulo. Os valores de densidade de potência obtidos nos últimos testes são próximos (cerca de 4% inferiores) aos obtidos por outras publicações, em condições de teste semelhantes.

Foram abordados também os resultados dos testes com os MEAs desenvolvidos na PUCRS e comerciais. Quanto aos MEAs desenvolvidos na PUCRS verifica-se potência inferior (cerca de 4 vezes) a MEAs equivalentes comerciais. Na análise dos MEAs comerciais pode-se concluir que os sem GDL apresentam potência menor que os com GDL e que nem sempre a maior quantidade de catalisador (platina) obtém maior potência.

Finalizando, pode-se verificar que os resultados obtidos com a implementação dos protótipos de célula a combustível são promissores. A evolução conseguida (densidade de potência), com a implementação dos três protótipos unitários foi de grande relevância. O ponto que pode ser explorado a seguir é a possibilidade de construção de *stacks* (módulo) de células, com o objetivo de se obter valores maiores de potência.

5. PERSPECTIVA DE INVESTIMENTOS PARA A CONTINUIDADE DO TRABALHO ATRAVÉS DA CONSTRUÇÃO DE PROTÓTIPOS DE MÓDULOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

5.1 Introdução

Visando avaliar a possibilidade da continuidade desta pesquisa deseja se estudar a possibilidade de desenvolvimento de stacks (ou módulos) de células a combustível, com o objetivo de obterem-se maiores valores de tensão e corrente. Primeiramente será apresentada uma associação dos protótipos desenvolvidos, ilustrando-se um exemplo de aplicação para esta associação. Neste capítulo será realizada também uma proposta para implementação de um protótipo de stack de 1 kW de potência, com funcionamento a hidrogênio. Serão discutidos e avaliados os principais materiais, dificuldades e estimativa de custos.

5.2 Exemplo de Aplicação de Stack de 4 a 6 Watts

Existem inúmeras aplicações que podem ser realizadas com a utilização de stacks de células a combustível, inclusive para potências menores que 1 kW. Durante a realização dos testes com os protótipos de célula a combustível desenvolvidos na PUCRS efetuou-se a ligação em série dos protótipos dois e três (figura 5.1), com o objetivo de obter-se um maior valor de tensão que viabilizasse a ligação de um pequeno refletor de iluminação composto por um 10 leds de alta intensidade. Estes leds possuem uma tensão nominal de operação de 2,5 V, porém com os 2 volts gerados nesta associação em série já foi possível ativar os leds. A figura 5.2 apresenta a curva tensão x corrente obtida com os protótipos dois e três ligados em série, que geraram uma potência máxima de 4 a 6 watts quando associados.

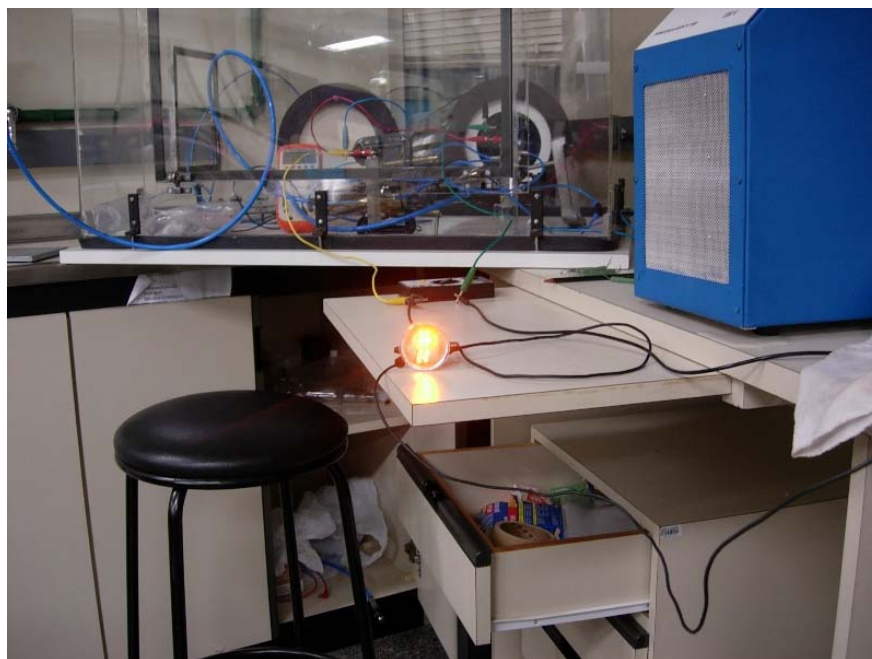


Figura 5.1: Protótipos dois e três ligados em série, acionando refletor com leds de alta intensidade.

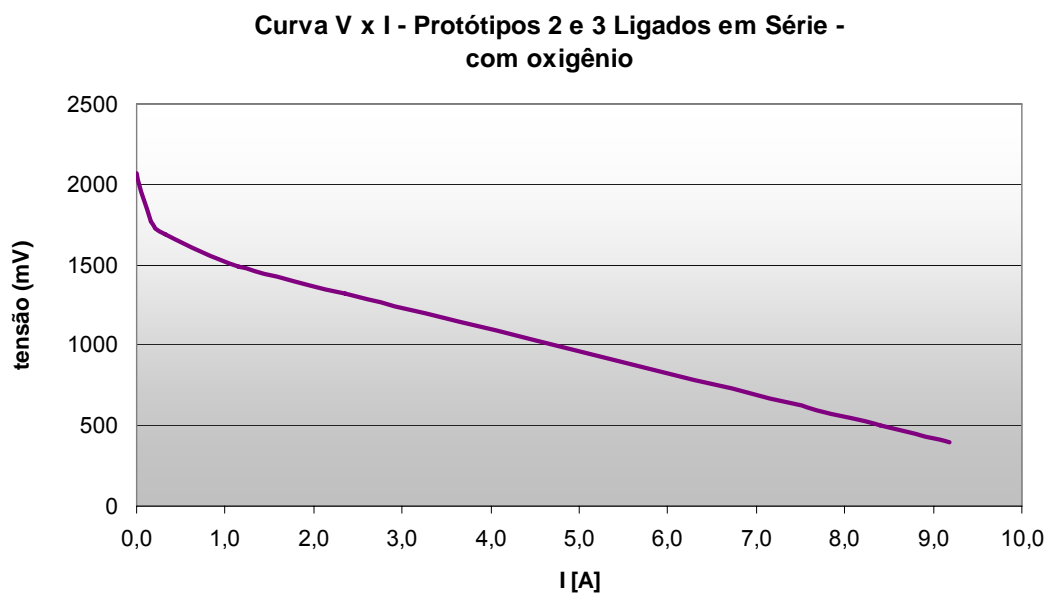


Figura 5.2: Curva tensão x corrente dos protótipos dois e três ligados em série.

Para futuras aplicações com módulos de iluminação poderia utilizar-se leds de alta intensidade como o Luxeon III Emitter DS45, fabricado pela Philips Lumileds [30], para o qual está especificada uma tensão nominal de operação de 3,0 V. Este led possui ótima capacidade de iluminação (equivalente a uma lâmpada incandescente de 30 W) e é utilizado para diversas aplicações, como nos sistemas de luzes de leitura para carros, ônibus e aviões, semáforos de trânsito e outras. Um artigo [29] publicado na revista IEEE Spectrum apresenta a utilização de leds de alta intensidade em sistemas de iluminação de comunidades remotas nos Andes. Com base nos resultados verificados mediante a associação dos dois protótipos, estima-se que a associação de três células em série geraria tensão suficiente para o acionamento deste tipo de led de alta intensidade.

5.3 Proposta para Desenvolvimento do Protótipo de Stack de 1kW

As atuais instalações disponíveis na PUCRS, bem como o maior nível de conhecimento dos pesquisadores, facilitam o desenvolvimento de uma PEMFC de 1 kW de potência.

A potência máxima obtida nos testes, com os protótipos de células a combustível unitárias desenvolvidas neste trabalho foi de 120,4 mW/cm² (figura 4.10, no capítulo anterior), que é similar ao valor obtido por outros pesquisadores [26] sem a utilização de gases pressurizados. Segundo dados do fabricante dos MEAs utilizados [31] pode-se obter até 340 mW/cm² com os mesmos MEAs, utilizando-se gases pressurizados (vide anexo dois). Com base nestes dados é possível efetuar a projeção da área reativa do MEA, necessária para gerar 1kW de potência e também estimar os custos dos demais componentes necessários para a fabricação do stack de 1kW. A tabela 5.1 apresenta os custos (em US\$) dos principais materiais necessários para a fabricação do stack de 1kW de potência.

Tabela 5.1: Estimativa de custo para implementação de um stack de célula a combustível PEM a hidrogênio de 1kW de potência.

Componentes	Fornecedor	Custo unitário (US\$)	Quant.	Unidade	Total (US\$)
PEMFC MEA	Lynntech - EUA	1,82	8800	cm ²	16.016,00
Placa de grafite 40x20cm com canais usinados	Mercado Local	100,00	44	un.	4.400,00
Vedação em silicone 40 x 20 cm	FuelCellStore - EUA	88,00	44	un.	3.872,00
Placa de suporte em aço	Mercado Local	40,00	8	un.	320,00
Conexões	Mercado Local	500,00	1	cj.	500,00
Isolamento em filme de poliéster	Mercado Local	2,50	44	un.	110,00
Custos extras	-	-	-	-	25.218,00
				TOTAL	50.436

Para o dimensionamento do stack foram utilizados os parâmetros de máxima potência por cm² de área reativa da MEA obtidos nos testes com os protótipos unitários implementados neste trabalho, não considerando inicialmente a hipótese da operação do stack com gases pressurizados, o que poderia reduzir a área de MEAs necessária e conseqüentemente os custos para implementação. Com base na máxima potência obtida com os testes dos protótipos unitários

determinou-se a área ativa de MEA necessária para atingir-se 1 kW de potência. Esta área, de 8.800 cm² (ou 88 MEAs de 100 cm²) foi cotada com a Lynntech (vide anexo três), o fabricante de MEA nos Estados Unidos que fornece para a FuelCellStore, e apresenta preço competitivo no mercado.

Para o material dos eletrodos foi especificado o grafite, tendo em vista que, na construção de um stack, qualquer redução na condutividade dos materiais do conjunto pode ter grande influência na operação do mesmo [1][23]. Mesmo o aço do tipo inoxidável não está totalmente imune à oxidação [7], o que reduz a sua condutividade. Materiais alternativos, como compósitos de grafite de alta condutividade elétrica e resistência química, para utilização como eletrodos de célula a combustível estão em constante desenvolvimento [23] e alguns já disponíveis comercialmente [27]. Portanto, o material dos eletrodos deve ser mais profundamente avaliado para o desenvolvimento do stack de 1 kW.

Outro aspecto de grande relevância para a implementação de um stack é garantir a estanqueidade dos gases. Com base no conhecimento adquirido durante a implementação dos protótipos unitários verificou-se que a junta de silicone utilizada para vedação deve ter espessura reduzida, caso contrário, ocorre à deformação excessiva da mesma durante a aplicação do torque nos parafusos e a vedação deixa de ser uniforme, ocasionando vazamentos dos gases. No caso de um stack, com várias camadas, este fator que deve ser destacado. Especificou-se assim, para o stack, uma junta de silicone importada de 0,254 mm de espessura. No mercado nacional podem ser encontradas apenas juntas de silicone de pelo menos 1 mm de espessura.

Para os materiais importados, como o MEA e a junta de silicone foi incluído um acréscimo de 100% nos custos informados pelos fornecedores, pois são os custos aproximados para cobrir impostos, taxas de importação e frete. Os demais materiais, como placas de aço, conexões e isolamento de poliéster podem ser encontrados no mercado nacional.

Devido ao fato de que não estão incluídos no cálculo todos os custos de desenvolvimento, como projeto de pesquisa, remuneração dos pesquisadores, bolsistas, utilização da infra-estrutura, gastos com materiais de pesquisa, assim como outros serviços especializados de terceiros e equipamentos para testes foi considerado um acréscimo de 100% no valor final do stack projetado, como margem de segurança.

5.4 Conclusões

Neste capítulo foi apresentado um exemplo de aplicação de stack de baixa potência, de 4 a 6 watts, que é utilizado em um sistema de iluminação utilizando leds de alta intensidade. Este poderia ser desenvolvido utilizando-se três células a combustível ligadas em série. Visando a continuidade deste trabalho foi sugerida uma proposta para construção de um protótipo de stack de célula a combustível PEM a hidrogênio de 1 kW de potência, baseado nos resultados obtidos com o desenvolvimento dos protótipos unitários, dados de literatura e fabricantes. Foram especificados e avaliados os custos dos materiais, principais dificuldades e instalações necessárias.

6. CONCLUSÃO

Através da realização desta dissertação pôde-se verificar que a área de pesquisa em células a combustível está em franco desenvolvimento. Inúmeras empresas de tecnologia a nível mundial estão apostando fortemente nesta tecnologia, e investindo alto para o seu sucesso. Não está mais em discussão a viabilidade técnica para sua implementação, em contrapartida torná-la viável economicamente para a produção em larga escala, durabilidade, assim como o armazenamento do hidrogênio em automóveis ainda são enormes desafios a serem superados.

Na medida em que se estuda uma tecnologia de ponta, na qual renomadas empresas mundiais em pesquisa e desenvolvimento estão apostando forte, e trazendo uma parcela deste conhecimento para a PUCRS e para a ANEEL/CEEE estamos desempenhando uma importante tarefa de colocar estas empresas em posição de destaque.

A implementação dos protótipos de células a combustível PEM a hidrogênio, apresentou resultados promissores. Métodos construtivos eficazes puderam ser desenvolvidos, assim como materiais de utilização recente nesta tecnologia, como o aço inoxidável e o acrílico. Os principais problemas enfrentados durante o desenvolvimento, como a estanqueidade e o contato entre

os componentes da célula, que eram um grande desafio, foram superados no terceiro protótipo construído.

Apesar da pouca disponibilidade em literatura de metodologias experimentais, indicadas para os testes das células a combustível, pôde-se chegar a uma metodologia que apresentou resultados semelhantes a outras publicações. Esta metodologia foi aplicada para os testes de funcionamento de uma célula a combustível didática comercial, que apresentou resultado equivalente ao especificado pelo fabricante, em termos de potência elétrica. Apresentou-se também a evolução da densidade de potência obtida mediante os testes dos protótipos de célula a combustível desenvolvidos na PUCRS, que foi de mais de 133 vezes, comparando-se o primeiro teste realizado, em Novembro/03 ($0,9 \text{ mW/cm}^2$) com o último, em Agosto/06 ($120,4 \text{ mW/cm}^2$) devido ao aperfeiçoamento dos protótipos. Os valores de densidade de potência obtidos nos últimos testes são próximos (cerca de 4% inferiores) aos obtidos por outras publicações, em condições de teste semelhantes. Na análise dos MEAs comerciais pode-se concluir que os sem GDL apresentam potência menor que os com GDL, e que nem sempre a maior quantidade de catalisador (platina) obtém maior resultado em termos de potência.

6.1 Sugestões de Trabalhos Futuros

Por esta ser uma área de pesquisa em rápido desenvolvimento existem diversas oportunidades. Os desafios a serem superados são muitos e viabilizam inúmeras alternativas de pesquisa, como:

- implementação de stacks de células a combustível;
- materiais alternativos para construção de eletrodos;
- viabilizar a utilização de gases pressurizados para o teste das células a combustível;
- medição e análise da eficiência do sistema;
- e armazenamento e segurança para utilização do hidrogênio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. 2000. *Fuel Cell Handbook*. 5 ed. EG&G Services, Parsons, Inc., Science Applications International Corporation.
- [2] AZMY, A. M. R. Simulation and Management of Distributed Generating Units using intelligent Techniques. *Vom Fachbereich Ingenieurwissenschaften der Universität Duisburg-Essen zur Erlangung des Akademischen Grades Eines*.
- [3] EUROPEAN FUEL CELL AND HYDROGEN PROJECTS 1999-2002. Scale-up of the IP-SOFC to multi-tens of kW level. *European Commission*.
- [4] ISHII, R. K. 2003. Stationary & Transportation Fuel Cell Applications. *First International Conference on Energy Efficiency and Conservation, Hong Kong Conrad Hotel*.
- [5] KATO, N.; KUROZUMI, K.; SUSUKI, N.; MUROYAMA, S. 2001. Hybrid power-supply system composed of photovoltaic and fuel-cell systems. *Intelec*. 631-635, October.
- [6] LIU F.; YI B.; XING X.; YU J.; HOU Z.; FU Y. Development of novel self-humidifying composite membranes for fuel cells. *Journal of Power Sources* 124 (2003) 81–89.

[7] MIKKOLA, M. 2000. Modifications to a PEM Fuel Cell Stack. Helsinki University of Technology, Department of Engineering Physics and Mathematics. *Teknillinen korkeakoulu*.

[8] NOPONEN, M; MENNOLA, T; MIKKOLA, M; HOTTINEN, T; LUND, P. Measurement of current distribution in a free-breathing PEMFC. *Journal of Power Sources* 106 (2002) 304–312.

[9] STEELE, B. C. H.; HEINZEL, A. Materials for fuel-cell technologies. *Nature Magazine* 2002 Vol. 414. Pages 345-352.

[10] T. MENNOLA, T.; NOPONEN, M.; ARONNIEMI, M.; HOTTINEN T.; MIKKOLA, M. ; HIMANEN, O.; LUND P. Mass transport in the cathode of a free-breathing polymer electrolyte membrane fuel cell. *Journal of Applied Electrochemistry* 33: 979–987, 2003.

[11] Disponível em <http://educar.sc.usp.br/quimapoio/cell.html>. Acesso em 23/ago/2006.

[12] ELIASSON, B.; BOSSEL, U. 2002. The future of hydrogen economy: bright or bleak?

[13] PARANHOS, J.R.M.R.; ARPON, E.J.A.; IMPINNISI, P.R. 2002. Experiência de um ano de operação de uma célula a combustível de 200 kW. *XV Seminário Nacional de distribuição de Energia elétrica – SENDI 2002*.

[14] BOOTH, D. 1993. Understanding fuel cells. *Home Power*. USA, (nº 35): 37-40, June/July.

[15] WOLK, R.H. 1999. Fuel cells for homes and hospitals. *IEEE Spectrum*. USA, 45-52, May.

- [16] Disponível em <http://science.howstuffworks.com/fuel-cell1.htm>
Acesso em 23/ago/2006.
- [17] OMAN, H. 2002. Performance, life-cycle, and emissions of fuel cells. *IEEE AESS Systems Magazine*. USA, 33-37, September.
- [18] Disponível em <http://fuelcellstore.com>. Acesso em 23/ago/2006.
- [19] Disponível em <http://www.powergeneration.siemens.com/en/fuelcells/demonstrations/index.cfm>. Acesso em 23/ago/2006.
- [20] Disponível em <http://www.ballard.com/tD.asp?pgid=35&dbid=0>. Acesso em 01/ago/2006.
- [21] Disponível em <http://www.ballard.com/tD.asp?pgid=32&dbid=0>. Acesso em 01/ago/2006.
- [22] Disponível em <http://www.utc.com/press/releases/2000-09-19a.htm>.
Acesso em 01/ago/2006.
- [23] HOOGERS, G. 2003. *Fuel Cell Technology Handbook*. Boca Raton, USA, CRC Press.
- [24] GAVILLON, J.L.; SIMONETTO, H.M.B.; AZEVEDO, C.M.N.; HOPPE, L.; KAEHLER, J.W.M.; RUSSOMANO, T.; PIRES, M.J.R.; CANALLI, V.M.
Development of a PEM fuel cell prototype. 2004. VI INDUSCON – vide anexo 3
- [25] HURLEY, P. 2002. *Build your own fuel cells*. Wheelock Mountain Publications, 226p.

[26] BALDO, W. R. Desenvolvimento de um Método de Preparação de Conjuntos Eletrodo-Membrana-Eletrodo para Células a Combustível a Membrana Trocadora de Prótons (PEMFC). *Mestrado em Tecnologia Nuclear – Materiais*. INPE - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

[27] Disponível em <http://www.electrocell.com.br/>. Acesso em 23/ago/2006.

[28] Disponível em <http://www.h-tec.com/>. Acesso em 23/ago/2006.

[29] FAIRLEY, P. Lighting up the Andes. *IEEE Spectrum Magazine USA*, p32-37. December 2004

[30] Disponível em <http://www.lumileds.com/>. Acesso em 23/ago/2006.

[31] Disponível em <http://www.lynnotech.com/>. Acesso em 23/ago/2006.

[32] Disponível em http://electronic-components.globalspec.com/Specifications/Electrical_Electronic_Components/Batteries_Accessories/Battery_Monitors_Analyzers_Diagnostic_Systems. Acesso em 21/ago/2006.

[33] Disponível em http://www.fctec.com/fctec_systemCAPdetails.asp?ID=14. Acesso em 21/ago/2006.

ANEXO 1

Development of a PEM Fuel Cell Prototype – Paper



Development of a PEM Fuel Cell Prototype

Jorge L. Gavillon
Pontifícia Universidade Católica do
Rio Grande do Sul – PUCRS
gavillon@netscape.net

Henrique M. B. Simonetto
PUCRS
hsimonetto@click21.com.br

Vicente M. Canalli
PUCRS
vicente@ee.pucrs.br

Carla M. N. Azevedo
PUCRS

Lothar Hoppe
PUCRS

José W. M. Kaehler
PUCRS

Marçal J. R. Pires
PUCRS

Thais Russomano
PUCRS

Abstract — Fuel cells are efficient electrochemical devices that generate electric energy, with low environmental impact combining oxygen and hydrogen. This work intends to deepen the knowledge about these devices and their building techniques by meanings of the implementation and validation of a proton exchange membrane (PEM) fuel cell. At the beginning, the working principles of a fuel cell are presented. Next, the fuel cell to be build is specified, then the material to be used in the cell and the building process are described. Finally, the results obtained in the validation tests are presented and analyzed.

Index Terms — fuel cell, hydrogen, PEM, energy generation, environmental impact.

I. INTRODUÇÃO

As células de combustível praticamente não geram poluição atmosférica ou sonora, são compactas e de fácil manutenção, fornecem energia de alta qualidade e são altamente confiáveis.

No momento atual, crescem as preocupações com o desenvolvimento sustentável e com os impactos do modelo energético vigente. Nesse contexto onde as pesquisas com fontes de energia renovável como eólica, solar e biomassa são, também, estimuladas, o hidrogênio e as células de combustível podem desempenhar uma função primordial. Podem ser o elo entre essas fontes de energia, de um lado, e a necessidade de transportadores químicos de energia e de dispositivos eficientes de conversão, de outro lado. Outro aspecto atrativo das células de combustível é a possibilidade de geração distribuída de energia elétrica. As vantagens desta logística de geração de eletricidade são a ausência de perdas de transmissão, insensibilidade às intempéries e aos distúrbios consequentes, menor impacto ambiental, facilidade e rapidez de instalação [3].

Este trabalho, realizado com recursos de pesquisa e desenvolvimento da Companhia Estadual de Energia Elétrica do Rio Grande do Sul (programa da ANEEL), envolve estudo detalhado, implementação e validação

mediante teste funcional de uma célula com membrana para troca de prótons (PEM).

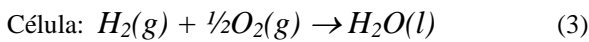
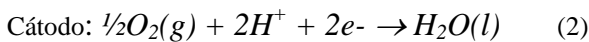
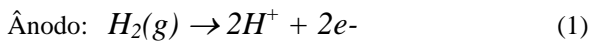
É esperado aprofundar os conhecimentos sobre células de combustível e, por outro lado, lançar bases para o desenvolvimento futuro de tecnologia própria de construção.

No trabalho são pesquisados os materiais necessários, custos envolvidos e fornecedores para a construção do protótipo. É realizada a especificação da célula, o preparo dos materiais, a definição de um procedimento de montagem e testes a serem realizados bem como a preparação do ambiente para a efetivação destes testes.

II. MATERIAIS E MÉTODOS

As células de combustível PEM são caracterizadas pela utilização de um polímero sólido, em forma de membrana, como eletrólito. Este eletrólito extremamente leve permite que as células PEM atinjam grande densidade de potência. A função do eletrólito é o transporte de cargas elétricas no interior da célula.

No processo de geração de energia elétrica o hidrogênio, que alimenta a célula no lado do ânodo é convertido em íons hidreto (H^+) e elétrons livres mediante a ação do catalisador (platina). Os elétrons viajam na forma de corrente elétrica, que pode gerar trabalho elétrico no exterior da célula de combustível antes de regressarem pelo cátodo, onde ocorre a alimentação com oxigênio. Ao mesmo tempo, os prótons se difundem no interior da célula através da membrana (eletrólito) até o cátodo, onde se combinam com os elétrons e com o oxigênio para produzir água, completando assim o processo. Seguem, a seguir indicadas, as equações da reação química que ocorre durante o processo.



A célula implementada foi projetada para trabalhar com uma MEA (Membrane Electrode Assembly ou montagem membrana-eletrodo) de 25 cm² de área útil, com tratamento de platina de 0,4 mg/cm² no cátodo e 0,2 mg/cm² no ânodo, disponível comercialmente. A alimentação dessa célula é feita com H₂ e ar. A tensão teórica de uma célula de combustível ideal, alimentada com O₂ e H₂ puros é de 1,229 V [4]. As células PEM, trabalhando a 80° C, atingem uma tensão máxima de aproximadamente 1,17 V [4].

A. Materiais

A Tabela I lista os materiais utilizados para a construção da célula de combustível PEM [1] [2].

TABELA I
MATERIAIS UTILIZADOS NA CONSTRUÇÃO DA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL PEM

Item	Material	Quant.
1	MEA (<i>Membrane Electrode Assembly</i>)	1
2	Janela de Mylar (filme de poliéster)	2
3	Junta de silicone	2
4	Placa de grafite	2
5	Placa condutora	2
6	Placa de fibra de vidro	2
7	Parafuso M5 com porca e arruela	4
8	Conectores para mangueira (entrada de H ₂)	2
9	Isolante termoretrátil	-
10	Adesivo de silicone	-

B. Descrição dos Materiais Principais e da Montagem

A seguir, segue a descrição dos principais materiais utilizados para a montagem da célula de combustível e também o procedimento de montagem realizado pelos autores.

1) *MEA*: Este é o componente fundamental da célula de combustível (item 1 da Tabela I). É composta pela membrana de polímero que tem, em ambos os lados, papel de carbono tratado com platina. O papel de carbono assume a função de eletrdo, realizando o transporte de elétrons, e contém o catalisador (platina), necessário para vencer a inércia da reação química.

Para ser utilizada na célula de combustível, a MEA deve ser montada em uma janela de filme de poliéster, que lhe proporciona sustentação e garante o isolamento elétrico entre os eletrodos de grafite.

2) *Placas de Grafite*: São utilizadas duas placas de grafite, de aproximadamente 6 mm de espessura (Fig. 1). Uma possui serpentina para passagem do hidrogênio e a outra possui canais paralelos para passagem do ar. Os canais paralelos (que na célula montada são orientados na posição vertical) permitem a passagem de ar por convecção e suprem o oxigênio necessário ao funcionamento da célula. As placas, projetadas pelos autores, foram usinadas no Instituto de Pesquisas Científicas e Tecnológicas – IPCT/PUCRS a partir de grafite bruto recuperado de eletrdo de forno doado pela Siderúrgica GERDAU. A profundidade dos canais para passagem dos gases é de 2 mm.

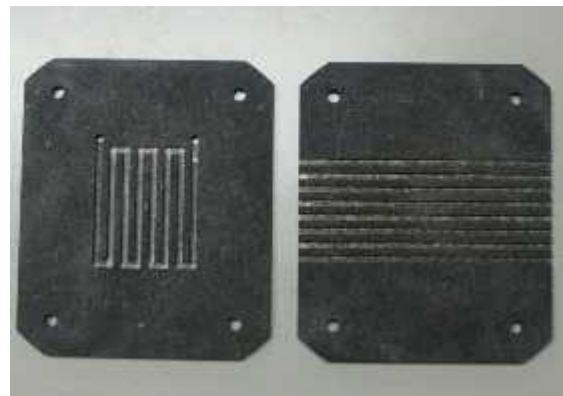


Fig. 1. Placas de grafite usinadas, para o hidrogênio à esquerda e para o ar à direita.

3) *Placas Condutoras*: São duas placas de material condutor utilizadas como meio de passagem dos elétrons entre os eletrodos e o meio externo, onde está conectada a carga. Uma placa está localizada no lado do hidrogênio (ânodo) e outra no lado do oxigênio (cátodo). Uma das placas utilizadas, tem a mesma área das demais placas da célula, esta foi confeccionada a partir de chapa para circuito impresso (Fig. 2). A outra placa, utilizada no lado do hidrogênio da célula, foi confeccionada a partir de uma chapa de alumínio que melhor se adaptou às juntas de vedação. Esta placa tem dimensões reduzidas em função da necessidade da passagem dos dutos para o hidrogênio. Nas placas condutoras são fixados os conectores para a ligação da carga, como é mostrado no detalhe da Fig. 2.

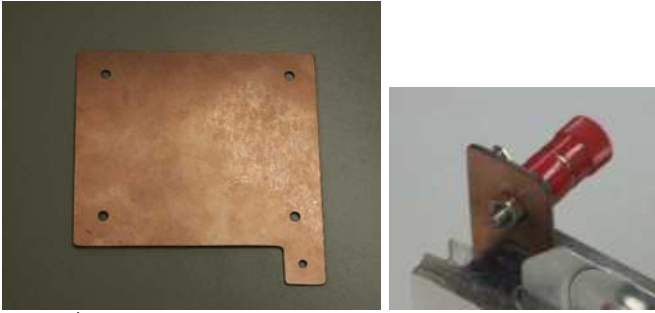


Fig. 2. À esquerda placa condutora de cobre e à direita detalhe do conector do pólo positivo.

4) *Placas de Fibra de Vidro*: São duas placas colocadas nas extremidades da célula (Fig. 3), uma do lado do hidrogênio (lado ânodo) e outra do lado do oxigênio (lado cátodo). Estas placas, confeccionadas a partir de uma chapa de fibra de vidro, têm como função dar sustentação ao conjunto e possuem furos para passagem dos parafusos. A placa para o lado do hidrogênio possui, também, duas aberturas onde são rosqueados os conectores de engate rápido para as mangueiras de hidrogênio.

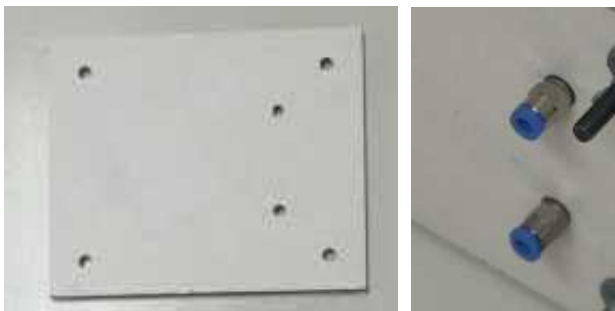


Fig. 3. Placa de fibra de vidro e, no detalhe, conectores.

5) *Montagem*: Os materiais foram preparados e a célula foi montada em camadas. A camada central é constituída pela MEA com a moldura de *Mylar* (filme de poliéster), que está entre duas placas de grafite. Externamente às placas de grafite estão as placas condutoras onde são fixados os conectores dos pólos positivo e negativo e, finalmente, as placas de fibra de vidro que proporcionam sustentação mecânica do conjunto. A montagem final é apresentada na Fig. 4.

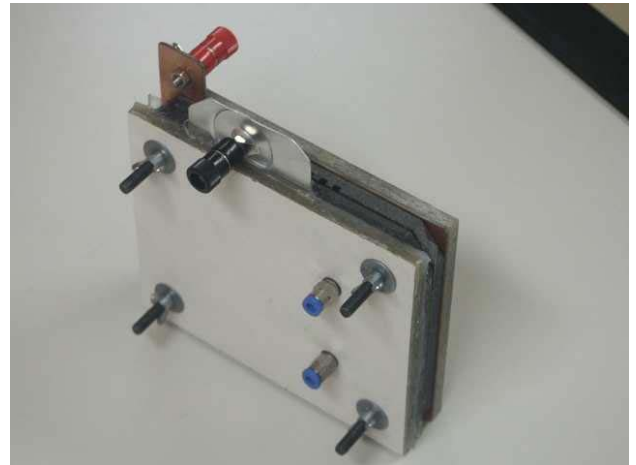
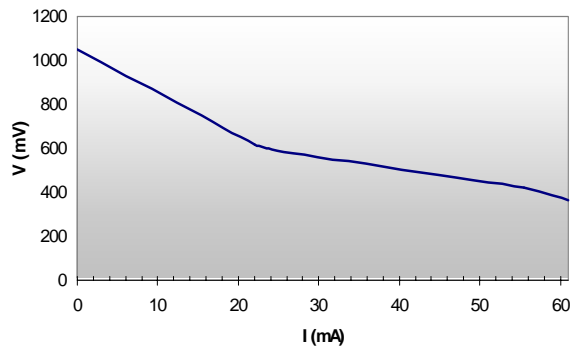


Fig. 4. Protótipo de Célula PEM implementada.

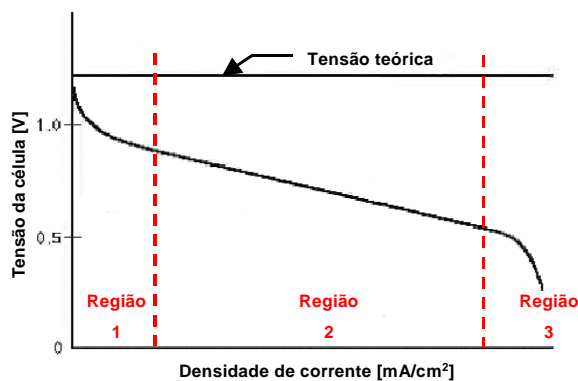
III. RESULTADOS E CONCLUSÕES

A. Resultados Específicos

Foi verificado, através da realização de teste de funcionamento do protótipo construído, o valor de tensão de circuito aberto de 1,05 V [1], considerado satisfatório quando comparado com os valores encontrados na literatura para células PEM [4]. Este resultado comprova o funcionamento efetivo da célula de combustível. O valor máximo de corrente atingido foi de 61 mA. O valor de corrente obtido foi considerado baixo, e foi atribuído, principalmente, à não utilização de umidificação dos gases nos testes realizados [4]. Na Fig. 5(a) é apresentada a curva experimental de tensão por corrente nos terminais da célula de combustível. Na Fig. 5(b) é apresentada uma curva padrão de tensão por corrente para qualquer tipo de célula de combustível [4].



(a)



(b)

Fig. 5. Características de tensão por corrente de células. (a) experimental, (b) teórica.

Verifica-se que o formato das duas curvas é semelhante e pode-se identificar, na Fig. 5(b), três regiões típicas [4]. A primeira região corresponde às perdas de tensão em baixas correntes, quando as barreiras eletrônicas têm um papel preponderante, já que devem ser superadas para iniciar o fluxo de corrente e íons. Na segunda região, são superadas as barreiras iniciais, e as perdas tendem a crescer linearmente com a corrente, é a região de perdas ôhmicas. Na última região, de correntes mais elevadas, ocorre queda abrupta de tensão em função da dificuldade dos gases fluírem com velocidade suficiente para os locais onde ocorrem as reações, é a região de perdas por transporte de gases.

B. Novas Contribuições

A construção do protótipo de célula de combustível PEM proporcionou a experimentação da técnica construtiva e assimilação da mesma. Com a implementação, foram demandadas novas alternativas para diversas questões, como a escolha de materiais e de instalações para testes, correção de vazamentos e problemas de montagem. Entre os problemas de montagem, merece destaque a dificuldade de contato

elétrico entre os elementos que compõe cada um dos pólos da célula bem como a garantia do isolamento dessas camadas daquelas do pólo oposto da célula.

O emprego das células de combustível vem sendo apontado como solução para problemas encontrados hoje na área de conversão e geração de energia renovável, com baixo impacto ambiental. Com este trabalho de pesquisa foi possível aprofundar os conhecimentos sobre células de combustível. Como resultado foi produzida uma célula de combustível que, juntamente com o conhecimento adquirido, permitiu dar um passo no sentido de impulsionar pesquisas futuras nesta área.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Companhia Estadual de Energia Elétrica – RS (CEEE), financiadora do projeto, à Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), à Faculdade de Engenharia da PUCRS, à Faculdade de Química da PUCRS e ao Instituto de Pesquisas Científicas e Tecnológicas da PUCRS (IPCT).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J.L. Gavillon, H.M.B. Simonetto, “Estudo e Implementação de uma Célula de Combustível PEM”. Trabalho de Conclusão do Curso de Engenharia Mecatrônica – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.
- [2] P. Hurley, *Build your Own Fuel Cells*, 1ª edição. Wheelock, USA: Wheelock Mountain Publications, 2002.
- [3] J.R.M.R. Paranhos, E.J.A. Arpon e P.R. Impinnisi, “Experiência de um ano de operação de uma célula a combustível de 200 kW”, XV Seminário Nacional de Distribuição de Energia Elétrica – Sendi 2002.
- [4] U.S. Department of Energy, *Fuel Cell Handbook*. 5 ed. EG&G Services, Parsons, Inc., Science Applications International Corporation, 2000.

ANEXO 2

Expectativa de Potência do MEA – E-mail

From: Michelle Nelson [michelle.nelson@lynntech.com]
Sent: quarta-feira, 12 de julho de 2006 19:14
To: hsimonetto@gmail.com
Subject: MEA question

Henrique,

I'm not sure about the lot number that Fuel Cell Store uses so I am going by what our standard Hydrogen Air membranes are.

If you are using a fixture with good compression onto the membrane and that is electrochemically compatible with the MEA, and if it was about 60C, 50psi back pressure, with humid gases and 1.2 stoichiometry of pure hydrogen and 2.5 stoichiometry of clean air; than you should get about 0.65 to 0.72V at 12.5A with N115 and the high load Pt electrodes.

Michelle Nelson
Product Development Program Coordinator
Lynntech, Inc.
1313 Research Parkway
College Station, Texas 77845
Phone: 979-693-0017
Fax: 979-694-8536

ANEXO 3

Cotação do MEA para Projeção do Stack - Arquivo Word



Lynntech, Inc.
 7607 Eastmark Drive, Ste 102
 College Station, TX 77840 USA
 Telephone: (979) 693-0017
 Fax: (979) 764-5794

Quotation Number: FCM240608		RFQ:		Date: August 24, 2006	
Requested By: Henrique Simonetto PUCRS University Brazil			Submitted By: Lynntech, Inc. 7607 Eastmark Drive, Ste 102 College Station, Texas 77840 USA Telephone: (979) 693-0017 Fax: (979) 694-8536		
Point of Contact: Henrique Simonetto			Point of Contact: Michelle Nelson		
Item	Description	Qty	Unit Price	Total Price	
1	100cm² MEAs for Hydrogen Air, Part Number LIM100HA212EE Material: Nafion 212 Active Area: 10cm x 10cm Total Membrane Area: 17.78cm x 17.78cm Anode Catalyst: 60% Pt on Carbon, .5mg/cm ² loading Cathode Catalyst: 60%Pt on Carbon, .5mg/cm ² loading Anode Gas Diffusion Layer: ELAT Cathode Gas Diffusion Layer: ELAT ELAT pressed onto membrane	88	\$90.46	\$7,960.48	
2	100cm² MEAs for Hydrogen Oxygen, Part Number LIM100HO115EE Material: Nafion 115 Active Area: 10cm x 10cm Total Membrane Area: 17.78cm x 17.78cm Anode Catalyst: PtB, 4.0mg/cm ² loading Cathode Catalyst: PtB, 4.0mg/cm ² loading Anode Gas Diffusion Layer: ELAT Cathode Gas Diffusion Layer: ELAT ELAT pressed onto membrane	32	\$200.19	\$6,406.08	
Quotations Valid for 30 Days. See Attached Terms and Conditions.					
Ship Date: 4 Weeks from receipt of purchase order					
F.O.B: College Station, Texas, USA. Shipping charges will be invoiced separately					
Terms: Net 30. Visa and Master-Card Accepted.					
The above items are not standard production items, but are developmental. Accordingly, they are quoted on a best effort basis regarding quality, performance and delivery. Terms and conditions of this quote must be incorporated in any resulting purchase order.					

ANEXO 4

Informação Contida no Site do Fornecedor do MEA - Figura

	<table border="1"><tr><td>Item Number</td><td>591014</td></tr><tr><td>Unit Price</td><td>\$164.00</td></tr></table>	Item Number	591014	Unit Price	\$164.00
Item Number	591014				
Unit Price	\$164.00				
<input type="button" value="Order"/>					
<p>DETAILS</p> <p>We do not make any claims about performance nor do we guarantee any performance specs. The actual performance obtained by a customer will depend on choices made regarding the various operating variables</p>					
<hr/>					
Home Site Map					
© 2006 FuelCellStore.com					