**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**
**Autarquia associada à Universidade de São Paulo**

# DESENVOLVIMENTO DE UM MODELO NUMÉRICO COMPUTACIONAL APLICADO A UMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL UNITÁRIA DE 144 $CM^2$ TIPO PEM

**ERIC ROBALINHO**

**Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais.**
**Orientador:**
**Dr. Marcelo Linardi**

**SÃO PAULO**
**2009**

Para

Walderez Liberatori Robalinho

(*in memoriam*)

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Doutor Marcelo Linardi, Chefe do Centro de Célula a Combustível e Hidrogênio – CCCH, do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, pela orientação, exemplo de dedicação e imprescindível apoio para a realização deste trabalho.

Ao Professor Doutor Efraim Cekinski, pela co-orientação, pelas conversas e cobranças nas incontáveis reuniões que tornaram possível a conclusão deste trabalho.

Ao Professor Doutor Almir de Oliveira Neto, Professor Doutor Estevam Vitorio Espinacé e Professora Doutora Elisabete Inácio Santiago, colegas de departamento, pelo estímulo e pelos recursos e facilidades oferecidos para a conclusão deste trabalho. Obrigado pelas aulas sobre eletroquímica.

A Professora Doutora Martha Lucia Mora Bejarano, pelas inúmeras explicações de química, pelo auxílio na preparação e montagem dos MEAs para a parte experimental do trabalho, pelo companheirismo e pelo exemplo de otimismo e profissionalismo que demonstrou nestes anos de CCCH. Obrigado também pelos gráficos do Origin! Obrigado pelas conversas amigas, pelos abraços e por nos acolher em seu imenso coração de mãe.

Ao Doutor Edgar Ferrari da Cunha, pelo companheirismo e dedicação aos trabalhos do laboratório, em especial pelas muitas horas de operação de células nas bancadas do CCCH e pelo auxílio nas montagens dos protótipos da parte experimental do trabalho. Obrigado pela amizade demonstrada nestes anos de atividades e viagens a Congressos. Valeu pelo apoio e pelas cervejas!

A Professora Doutora Renata Cristina Favalli, pelas discussões sobre as simulações e pelas oportunidades de trabalhos conjuntos no ano de 2008. Obrigado pela amizade sincera e exemplo de profissionalismo e competência.

Ao Professor Doutor Elédio José Robalinho, pelo incentivo permanente, apoio e exemplo de vida. Obrigado, pai.

Ao Engenheiro Eduardo Matheus Robalinho, meu irmão e afilhado, pela força e coragem de encarar a briga que tem demonstrado nestes anos, pelas discussões

sobre os algoritmos e manutenção dos programas do meu *notebook*. Obrigado Edu, pelo apoio e pela amizade que tanto precisei e que encontrei incondicionalmente em você.

A Professora Doutora Raquel Liberatori Robalinho Teixeira, minha irmã, pela inestimável paciência e obstinada presença em minha vida, pelo exemplo de dedicação à família e ao trabalho, pelas discussões ao telefone e Internet. Obrigado Henrique, Raquel, Gabriel e Thomas.

Ao Mestre Alexandre Bodart de Andrade, pelas discussões sobre os modelos numéricos e pelo exemplo de empenho e profissionalismo que demonstrou durante o tempo de convívio no CCCH. Obrigado pelos desenhos dos novos projetos de placas de distribuição, que possibilitaram os experimentos de bancada e as simulações em CFD.

Ao Engenheiro Renato Greco, pelas oportunidades de trabalhos na Greco-Enfil durante o ano de 2008, e por possibilitar o contato com pessoas e projetos muito motivadores na área de CFD.

A Professora Doutora Eliana Maria Aricó, ao Doutor Fábio Coral Fonseca e ao Professor Doutor Adonis Marcelo Saliba Silva, pelo incentivo e apoio durante o tempo de atividades no CCCH.

Ao Mestre Dionísio F. Silva, pelas discussões sobre modelagem, experimentos numéricos e, sobretudo, pela amizade que cultivamos durante o tempo de CCCH. Obrigado pela força e pelo exemplo de otimismo e dedicação.

Ao Professor Doutor Douglas Alves Cassiano pelo incentivo e discussões sobre o projeto das placas de distribuição de gases.

A Eliana L. Godoi, secretária do CCCH, pelo empenho na solução dos nossos pedidos de compras, impressões de documentos e outros.

Aos colegas de departamento, Mauro André Dresch, Mestre Roberto Willyan R.V. da Silva, Roberta Alvarenga Isidoro, Rita Maria de Souza Rodrigues, Doutor Marcelo do Carmo, Mestre Sandro Skoda, Doutor Antonio Rodolfo dos Santos, Mestre Ricardo Marcelo Piasentin, Mestre Ricardo Rodrigues Dias, Doutora Luciana Aparecida Farias, Marcelo Marques Tusi, Michele Brandalise, Mestre

Plínio Gustavo Schetter, Gustavo Doubek, Doutora Adriana Napoleão Geraldes, Mestre Bruno Ribeiro de Matos, Doutora Thais A. B. Santoro, Doutor Alexandre José de Castro Lanfredi, Doutor Vanderlei Sergio Bergamaschi, Doutor Jorge Moreira Vaz, Mestre Jamil Mahmoud Said Ayoub, Doutor Zakarya Ahmed, pelo apoio e amizade no transcorrer do trabalho.

Aos Mestres Ricardo Marcelo Piasentin e Bruno Ribeiro de Matos, pelo auxílio na determinação experimental dos parâmetros $Sa$ e $k_m$ utilizados nos modelos numéricos.

Aos funcionários e técnicos do IPEN, em particular a Ilze e Verinha da secretaria de pós-graduação, e ao Cebola e Cebolinha do Laboratório de Microscopia, pelo apoio durante a realização do trabalho.

Aos amigos Chico, Dri, Cris, Bete, Ernesto e Dionísio, pela amizade e apoio durante o encontro de eletroquímica em Sevilha e demais 'esticadas' pela Europa.

A Doutora Cristiane Pontes de Oliveira, pelo apoio na construção das figuras dos modelos numéricos, pelos gráficos do Origin, pela força na formatação e revisão do trabalho, pelas discussões sobre processos eletroquímicos, pelas amostras de alumina, pelas fotos da viagem a Europa, pelos bares em Paris e São Carlos, pelos concertos na Sala São Paulo e pela corrida nas escadarias da Sacre-Couer: apenas para lembrar, sou credor de uma cerveja belga! Cris, obrigado pelo carinho, pela simplicidade e pela generosidade demonstrada nestes meses de convívio.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pelo apoio financeiro durante o período de bolsa de Doutorado.

A Pró-Reitoria da Universidade de São Paulo, pelo apoio concedido para visita técnica ao Laboratório das Nações Unidas em Istambul e participação no *European Fuel Cell Conference* em Roma.

A Deus, presença constante e fonte de paz entre os homens, que me trouxe ao encontro dessas pessoas e me fortaleceu para a realização desse trabalho.

*O homem justo tem uma segunda alma:*
*O sentimento do direito, desenvolvido, desenvolve o sentimento do dever.*

Victor Hugo

# DESENVOLVIMENTO DE UM MODELO NUMÉRICO COMPUTACIONAL APLICADO A UMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL UNITÁRIA DE 144 CM$^2$ TIPO PEM

**Eric Robalinho**

## RESUMO

Este trabalho apresenta o desenvolvimento de um modelo numérico computacional e respectiva metodologia para estudo e projeto de células a combustível a membrana polimérica trocadora de prótons – PEM. Para a validação dos resultados experimentais, descreveu-se uma seqüência de rotinas de programação, adequadas ao ajuste dos dados obtidos em laboratório. Com relação à implementação computacional criou-se uma estratégia inovadora de acoplamento com dois modelos tridimensionais, de forma a satisfazer as exigências do modelo completo de célula a combustível, comportando suas diversas geometrias e materiais, assim como os diversos processos físico-químicos simulados. Com a finalidade de avaliação eficaz da analogia da célula real com o modelo numérico, foram realizados estudos numéricos, comparações com valores obtidos na literatura, caracterização de variáveis por meio de experimentos laboratoriais e estimativas com base em modelos já estudados na literatura. Para a parte experimental, um protótipo de célula a combustível unitária de 144 cm$^2$ de área geométrica foi projetado, produzido e operado em bancada com a finalidade de validação do modelo numérico computacional proposto, apresentando resultados positivos. Os resultados das simulações para as geometrias 2D e 3D propostas são apresentados em forma de curvas de polarização, destacando o modelo de camada catalítica baseado na geometria de aglomerados. Estudos paramétricos e de sensibilidade são apresentados como ilustração da variação do desempenho da célula a combustível estudada. O modelo final é robusto e útil como ferramenta de projeto e otimização de células tipo PEM em uma ampla faixa de condições de operação.

**Palavras-chaves**: Célula a Combustível, PEMFC, Modelagem.

# DEVELOPMENT OF A COMPUTATIONAL MODEL APPLIED TO A UNITARY 144 CM$^2$ PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELL

**Eric Robalinho**

## ABSTRACT

This work presents the development of a numerical computer model and methodology to study and design polymeric exchange membrane fuel cell – PEM. For the validation of experimental results, a sequence of routines, appropriate to fit the data obtained in the laboratory, was described. At the computational implementation it was created a new strategy of coupling two 3-dimensional models to satisfy the requirements of the comprehensive model of the fuel cell, including its various geometries and materials, as well as the various physical and chemical processes simulated. To effective assessment of the real cell analogy with numerical model, numerical studies were carried out. Comparisons with values obtained in the literature, characterization of variables through laboratory experiments and estimates from models already tested in the literature were also performed. Regarding the experimental part, a prototype of a fuel cell unit of 144 cm$^2$ of geometric area was designed, produced and operated at laboratory with the purpose of validating the numerical computer model proposed, with positive results. The results of simulations for the 2D and 3D geometries proposed are presented in the form of polarization curves, highlighting the catalytic layer model based on the geometry of agglomerates. Parametric and sensitivity studies are presented to illustrate the change in performance of the fuel cell studied. The final model is robust and useful as a tool for design and optimization of PEM type fuel cells in a wide range of operating conditions.

**Keywords**: Fuel Cell, PEMFC, Modeling.

**SUMÁRIO**

1 INTRODUÇÃO ..... 1
2 OBJETIVOS ..... 8
3 REVISÃO DA LITERATURA ..... 9
3.1 Modelos Computacionais para células tipo PEM ..... 9
3.2 Ferramenta Computacional – CFD ..... 12
4 METODOLOGIA ..... 18
4.1 Potencial teórico e eficiência da célula a combustível PEM ..... 18
4.2 Relação Potencial X Corrente e Polarizações ..... 20
4.3 Equacionamento dos processos de transporte ..... 26
4.4 Determinação dos valores de densidade e viscosidade ..... 33
4.5 Modelo aglomerado-inundado-filme-fino para a camada catalítica ..... 35
4.6 Parte experimental ..... 43
5 RESULTADOS ..... 51
5.1 Estudos numéricos ..... 51
5.1.1 Constantes, variáveis e parâmetros ..... 51
5.1.2 Malha ..... 61
5.1.3 Implementação dos processos de transporte no COMSOL® ..... 65
5.2 Domínios de cálculo ..... 67
5.3 Modelos numéricos parciais preliminares ..... 69
5.4 Modelos numéricos parciais ‘Placa Inteira’ e ‘MEA’ ..... 78
5.5 Resultados dos modelos numéricos 2D e 3D (‘MEA’) ..... 82
5.6 Caracterização morfológica do GDL, MEA, membrana NAFION® ..... 98
5.7 Curvas de polarização e densidade de potência ..... 102
5.8 Comparação dos resultados experimentais e numéricos ..... 108
6 CONCLUSÕES ..... 118
7 TRABALHOS FUTUROS ..... 121
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS ..... 122
APÊNDICE A – Determinação do parâmetro *Sa* - Voltametria Cíclica ..... 130
APÊNDICE B – Determinação do parâmetro *kp* - Equações de Brinkman ..... 135
APÊNDICE C – Resultados do estudo de variação de temperatura ..... 138
APÊNDICE D – Planejamentos Fatoriais ..... 140
ANEXO A – Determinação do parâmetro $k_m$ ..... 142
ANEXO B – Projetos das placas monopolares (*end-plates*) e bipolares ..... 145

# LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Valores de variáveis, parâmetros e constantes adotados para o Caso Inicial (*Base Case*). 51
TABELA 2: Variáveis analisadas e leituras de densidades de corrente. 59
TABELA 3: Respostas, densidades de corrente, de simulações do estudo de malhas para o Caso Inicial (*Base Case*). 63
TABELA 4: Diferentes discretizações e parâmetros de simulação para os perfis estudados. 73
TABELA 5: Números de elementos e graus de liberdade para simulação 2D. 74
TABELA 6: Configurações das placas dos Protótipos 1 e 2. 76
TABELA 7: Comparação dos valores de densidade de corrente a 0,6 V. 106
TABELA 8: Leituras de densidades de corrente nos Canais de Referência para o Caso Inicial. 109
TABELA 9: Resultados comparativos para valores de área específica. 131
TABELA 10: Valores de pressão coletados nas Placas de Referência. 136
TABELA 11: Leituras de pressões para Placas de Referência, e=0,25 mm. 137
TABELA 12: Respostas de densidades de corrente para T=90 ºC. 138
TABELA 13: Respostas de densidades de corrente para T=75 ºC. 138
TABELA 14: Respostas de densidades de corrente para T=60 ºC. 138
TABELA 15: Respostas de densidades de corrente para T=45 ºC. 139
TABELA 16: Respostas de densidades de corrente para T=20 ºC. 139
TABELA 17: Níveis inferiores e superiores das variáveis Sa e p. 140
TABELA 18: Matriz de codificação para planejamento fatorial $2^2$. 140
TABELA 19: Respostas dos planejamentos fatoriais $2^2$ realizados para cada valor de potencial. 140
TABELA 20: Efeitos principais e de 2ª. ordem para planejamento fatorial $2^2$. 141
TABELA 21: Níveis inferiores e superiores das variáveis Sa, p e $V_{cel}$. 142
TABELA 22: Matriz de codificação e respostas do planejamento fatorial $2^3$. 143

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Célula a Combustível tipo PEM. ..... 4
FIGURA 2: Processos de transporte em uma célula a combustível. ..... 5
FIGURA 3: Dinâmica da condição inicial de gotas esféricas. ..... 11
FIGURA 4: Procedimentos para uso de ferramenta computacional. ..... 13
FIGURA 5: Passos para resolver um problema em CFD. ..... 17
FIGURA 6: Polarizações por ativação, queda ôhmica e concentração. ..... 25
FIGURA 7: Região eletródica: membrana / camada catalítica / GDL. ..... 37
FIGURA 8: Esquema de aglomerado (A) e tripla fase reacional (B). ..... 37
FIGURA 9: Estrutura do eletrodo, com região de macro-poros, filme fino e micro-poros (A), e perfil de concentração do gás reagente (B). ..... 38
FIGURA 10: Operação de célula a combustível em laboratório. ..... 44
FIGURA 11: Desmontagem do protótipo em laboratório, fotos 1, 2 e 3. ..... 45
FIGURA 12: Desmontagem do protótipo em laboratório, fotos 4, 5, 6 e 7. ..... 46
FIGURA 13: Tecido de carbono após a aplicação da solução catalítica pelo método de aspersão. ..... 48
FIGURA 14: Gráfico de probabilidade acumulada dos efeitos sobre a densidade de corrente no planejamento fatorial $2^3$. ..... 57
FIGURA 15: Resultados de análise de sensibilidade para *Sa*, $R_{ag}$ e *p*. ..... 58
FIGURA 16: Malha do domínio Placa Inteira. ..... 62
FIGURA 17: Malha do domínio MEA. ..... 62
FIGURA 18: Vista lateral da malha para domínio MEA. ..... 62
FIGURA 19: Resultados numéricos para estudo de malhas, para o Caso Inicial, T=75 ºC, P=1 atm, $V_{H2}$=0,5 L.min$^{-1}$, $V_{O2}$=1,0 L.min$^{-1}$ ..... 64
FIGURA 20: Domínio de cálculo para modelo 3D-parcial. ..... 68
FIGURA 21: Domínios de cálculo com canais de distribuição e GDL (esquerda), e modelo com MEA (direita). ..... 69
FIGURA 22: Geometrias Triangular (A) e Trapezoidal (B). ..... 70
FIGURA 23: Geometrias Quadrada 2,0 mm (A) e Quadrada 1,5 mm (B). ..... 71
FIGURA 24: Perfil de velocidades (z), geometria triangular, P=1 atm, $V_{H2}$=8,33x10$^{-6}$ m$^3$ s$^{-1}$. ..... 71
FIGURA 25: Perfil de velocidades (z), geometria trapezoidal, P=1 atm, $V_{H2}$=8,33x10$^{-6}$ m$^3$ s$^{-1}$. ..... 72

FIGURA 26: Perfil de velocidades (z), geometria quadrado 2,0 mm, P=1 atm, $V_{H2}$=8,33x10$^{-6}$ m$^3$ s$^{-1}$. ..... 72
FIGURA 27: Perfil de velocidades (z), geometria quadrado 1,5 mm, P=1 atm, $V_{H2}$=8,33x10$^{-6}$ m$^3$ s$^{-1}$. ..... 73
FIGURA 28: Perfis de velocidades para Protótipos 1 e 2, P=1 atm, $V_{H2}$=8,33x10$^{-6}$ m$^3$ s$^{-1}$. ..... 74
FIGURA 29: Valores de velocidades para os canais dos Protótipos 1 e 2, P=1 atm, $V_{H2}$=8,33x10$^{-6}$ m$^3$ s$^{-1}$. ..... 75
FIGURA 30: Placas de grafite dos Protótipos 1 e 2. ..... 76
FIGURA 31: Curvas de polarização dos Protótipos 1 e 2, resultados experimentais com alimentação $H_2/O_2$, P=1 atm, $T_{cel}$=75 ºC, $T_u$=90 ºC, vazão de gases: 2 x estequiométrico. ..... 76
FIGURA 32: Curvas de potência dos Protótipos 1 e 2, resultados experimentais com alimentação $H_2/O_2$, P=1 atm, $T_{cel}$=75 ºC, $T_u$=90 ºC, vazão de gases: 2 x estequiométrico. ..... 77
FIGURA 33: Entrada de $H_2$ nos canais de distribuição (cor azul). ..... 79
FIGURA 34: Canais de Referência 01 a 05 para geometria Placa Inteira (3D). ... 80
FIGURA 35: Estratégia para acoplamento dos modelos 3D propostos. ..... 81
FIGURA 36: Velocidades nos canais e no meio poroso, para geometria 3D, T=75 ºC, P=1 atm, $v_{0,H2}$=7,4 m s$^{-1}$ ..... 82
FIGURA 37: Valores de pressão para plano z=0,05 mm (GDL), T=75 ºC, P=1 atm, $v_{0,H2}$=7,4 m s$^{-1}$ ..... 83
FIGURA 38: Distribuição de densidades de corrente para modelo 2D. ..... 84
FIGURA 39: Curvas de polarização para simulações do modelo 2D, T=75 ºC, P=1 atm, $v_{0,H2}$=7,4 m s$^{-1}$, $v_{0,O2}$=3,7 ms$^{-1}$, $p_{H2}$=$p_{O2}$=52,45 Pa. ..... 84
FIGURA 40: Curvas de polarização numéricas, geometria 3D, T=75 ºC, P=1 atm, $v_{0,H2}$=7,4 m s$^{-1}$, $v_{0,O2}$=3,7 ms$^{-1}$, $p_{H2}$=$p_{O2}$=52,45 Pa. ..... 85
FIGURA 41: Corte YZ, distribuição das densidades de corrente (iônica), plano médio da membrana. Resultados numéricos obtidos a: T=75 ºC, $p^{ref}$=1 atm, $p_{H2}$=$p_{O2}$=52,45 Pa, $V_{cel}$=0,7 V ..... 86
FIGURA 42: Corte XY, distribuição de frações mássicas de $H_2$ e $O_2$. Resultados numéricos obtidos a: T=75 ºC, $p^{ref}$=1 atm, $p_{H2}$=$p_{O2}$=52,45 Pa, $V_{cel}$=0,7 V. ..... 87

FIGURA 43: Corte XY, distribuição de frações mássicas de $H_2O$. Resultados numéricos obtidos a: T=75 ºC, $p^{ref}$=1 atm, $p_{H2}=p_{O2}$=52,45 Pa, $V_{cel}$=0,7 V..... 87
FIGURA 44: Densidades de corrente, modelo MEA. Resultados numéricos obtidos a: T=75 ºC, $p^{ref}$=1 atm, $p_{H2}=p_{O2}$=52,45 Pa, $0 \le E(V) \le 1{,}0$ ..... 88
FIGURA 45: Densidades de corrente, modelo MEA, escala reduzida. Resultados numéricos obtidos a: T=75 ºC, $p^{ref}$=1 atm, $p_{H2}=p_{O2}$=52,45 Pa, $0 \le E(V) \le 1{,}0$ ..... 89
FIGURA 46: Gráfico de densidade de corrente em função da espessura do eletrodo e da membrana para o intervalo de potencial $0 \le E(V) \le 1{,}0$. Resultados numéricos obtidos a: T=75 ºC, $p^{ref}$=1 atm, $p_{H2}=p_{O2}$=52,45 Pa. ... 90
FIGURA 47: Variação de $\omega_{H2}$ para Caso Inicial (*Base Case*), $0 \le E(V) \le 1{,}0$. Resultados numéricos obtidos a: T=75 ºC, $p^{ref}$=1 atm, $p_{H2}=p_{O2}$=52,45 Pa. ... 91
FIGURA 48: Variação de $\omega_{O2}$ para Caso Inicial (*Base Case*), $0 \le E(V) \le 1{,}0$. Resultados numéricos obtidos a: T=75 ºC, $p^{ref}$=1 atm, $p_{H2}=p_{O2}$=52,45 Pa. ... 91
FIGURA 49: Isosuperfícies para $\omega_{H2}$ e $\omega_{O2}$, para Caso Inicial (*Base Case*). Resultados numéricos obtidos a: T=75 ºC, $p^{ref}$=1 atm, $p_{H2}=p_{O2}$=52,45 Pa, $E(V) = 0{,}7V$ . ..... 92
FIGURA 50: Variação de $\omega_{H2O,a}$ para Caso Inicial (*Base Case*), $0 \le E(V) \le 1{,}0$. Resultados numéricos obtidos a: T=75 ºC, $p^{ref}$=1 atm, $p_{H2}=p_{O2}$=52,45 Pa. ... 93
FIGURA 51: Variação de $\omega_{H2O,c}$ para Caso Inicial (*Base Case*), $0 \le E(V) \le 1{,}0$. Resultados numéricos obtidos a: T=75 ºC, $p^{ref}$=1 atm, $p_{H2}=p_{O2}$=52,45 Pa. ... 93
FIGURA 52: Norma do campo elétrico na interface membrana/ânodo. Resultados numéricos obtidos a: T=75 ºC, $p^{ref}$=1 atm, $p_{H2}=p_{O2}$=52,45 Pa, $0 \le E(V) \le 1{,}0$ ..... 95
FIGURA 53: Norma do campo elétrico na interface membrana/cátodo. Resultados numéricos obtidos a: T=75 ºC, $p^{ref}$=1 atm, $p_{H2}=p_{O2}$=52,45 Pa, $0 \le E(V) \le 1{,}0$ ..... 95
FIGURA 54: Gráfico de convergência para a 1ª. Parametrização. ..... 97
FIGURA 55: Convergência da simulação completa do estudo de temperaturas. ..... 98
FIGURA 56: Imagem de microscopia da vista lateral do MEA 02 de 144 $cm^2$, foto 1. ..... 99

FIGURA 57: Imagens de microscopia da vista lateral dos MEAs 01, 02 e 03 de 144 $cm^2$, fotos 2, 3 e 4, respectivamente. ..... 100
FIGURA 58: Imagens de microscopia da vista lateral dos MEAs 01 e 03 de 144 $cm^2$, fotos 5 e 6, respectivamente. ..... 101
FIGURA 59: Curvas de polarização e densidade de potência do MEA 01, ensaios 1, 2 e 3. Condições de operação: $T_{cel}$=75 ºC, $T_{u,a}$=85 ºC, $T_{u,c}$=70 ºC, P=1 atm, alimentação $H_2/O_2$, vazão dos gases: 2 x estequiométrico. ..... 102
FIGURA 60: Curvas de polarização e densidade de potência do MEA 02, ensaios 1 e 2. Condições de operação: $T_{cel}$=75 ºC, $T_{u,a}$=85 ºC, $T_{u,c}$=70 ºC, P=1 atm, alimentação $H_2/O_2$, vazão dos gases: 2 x estequiométrico ..... 103
FIGURA 61: Curvas de polarização e densidade de potência do MEA 03. Condições de operação: $T_{cel}$=75 ºC, $T_{u,a}$=85 ºC, $T_{u,c}$=70 ºC, P=1 atm, alimentação $H_2/O_2$,vazão dos gases: 2 x estequiométrico. ..... 104
FIGURA 62: Curvas de polarização e densidade de potência do MEA comercial, ensaios 1 e 2. Condições de operação: $T_{cel}$=75 ºC, $T_{u,a}$=85 ºC, $T_{u,c}$=70 ºC, P=1 atm, alimentação $H_2/O_2$, vazão dos gases: 2 x estequiométrico. ..... 104
FIGURA 63: Curvas de polarização e densidade de potência do empilhamento (*stack*), ensaio 1. Condições de operação: $T_{cel}$=75 ºC, $T_{u,a}$=85 ºC, $T_{u,c}$=70 ºC, P=1 atm, alimentação $H_2/O_2$, vazão dos gases: 2 x estequiométrico. ..... 106
FIGURA 64: Curvas de polarização e densidade de potência do empilhamento (*stack*), ensaio 2. Condições de operação: $T_{cel}$=75 ºC, $T_{u,a}$=85 ºC, $T_{u,c}$=70 ºC, P=1 atm, alimentação $H_2/O_2$, vazão dos gases: 2 x estequiométrico. ..... 107
FIGURA 65: Curvas de polarização e densidade de potência do empilhamento (*stack*), ensaios 1 e 2. Condições de operação: $T_{cel}$=75 ºC, $T_{u,a}$=85 ºC, $T_{u,c}$=70 ºC, P=1 atm, alimentação $H_2/O_2$, vazão dos gases: 2 x estequiométrico. ..... 107
FIGURA 66: Gráfico comparativo MEA 01 *versus* resultados de simulações numéricas. Com destaque para região inicial das curvas. Condições de operação: $T_{cel}$=75 ºC, $T_{u,a}$=85 ºC, $T_{u,c}$=70 ºC, P=1 atm, alimentação

$H_2/O_2$, vazão dos gases: 2 x estequiométrico. Resultados numéricos obtidos a: T=75 ºC, $p^{ref}$=1 atm, $p_{H2}=p_{O2}$=52,45 Pa. ..... 110
FIGURA 67: Comparação do resultado experimental do MEA 01 com simulações numéricas. Condições de operação: $T_{cel}$=75 ºC, $T_{u,a}$=85 ºC, $T_{u,c}$=70 ºC, P=1 atm, alimentação $H_2/O_2$, vazão dos gases: 2 x estequiométrico. Resultados numéricos obtidos a: T=75 ºC, $p^{ref}$=1 atm, $p_{H2}=p_{O2}$=52,45 Pa. ..... 111
FIGURA 68: Comparação do resultado experimental, curvas de polarização e densidade de potência, dos MEAs 01, 02, 03 e comercial. Condições de operação: $T_{cel}$=75 ºC, $T_{u,a}$=85 ºC, $T_{u,c}$=70 ºC, P=1 atm, alimentação $H_2/O_2$, vazão dos gases: 2 x estequiométrico. ..... 112
FIGURA 69: Comparação entre a curva de polarização do MEA 02 e curvas de polarização numéricas simuladas na faixa de temperatura de 20 ºC a 90 ºC. Condições de operação: $T_{cel}$=75 ºC, $T_{u,a}$=85 ºC, $T_{u,c}$=70 ºC, P=1 atm, alimentação $H_2/O_2$, vazão dos gases: 2 x estequiométrico. Resultados numéricos obtidos a: $p^{ref}$=1 atm, $p_{H2}=p_{O2}$=52,45 Pa. ..... 114
FIGURA 70: Comparação entre as curvas de polarização do MEA 02 e aquelas obtidas numericamente para o Caso Inicial. Condições de operação: $T_{cel}$=75 ºC, $T_{u,a}$=85 ºC, $T_{u,c}$=70 ºC, P=1 atm, alimentação $H_2/O_2$, vazão dos gases: 2 x estequiométrico. Resultados numéricos obtidos a: T=75 ºC, $p^{ref}$=1 atm, $p_{H2}=p_{O2}$=52,45 Pa. ..... 115
FIGURA 71: Comparação final do resultado numérico para o Caso Inicial *versus* curva de polarização experimental do MEA 02. Condições de operação: $T_{cel}$=75 ºC, $T_{u,a}$=85 ºC, $T_{u,c}$=70 ºC, P=1 atm, alimentação $H_2/O_2$, vazão dos gases: 2 x estequiométrico. Resultados numéricos obtidos a: T=75 ºC, $p^{ref}$=1 atm, $p_{H2}=p_{O2}$=20,0 Pa. ..... 116
FIGURA 72: Curvas de voltametria cíclica para as Amostras 01, 02 e 03. ..... 131
FIGURA 73: Carga e dados de integração para a Amostra 01. ..... 132
FIGURA 74: Carga e dados de integração para a Amostra 02. ..... 133
FIGURA 75: Carga e dados de integração para a Amostra 03. ..... 134
FIGURA 76: Localização da linha para leitura de pressão (GDL). ..... 135
FIGURA 77: Perfis de pressão para Placas de Referência 1 a 5, $kp=10^{-12}$ $m^2$.... 135

FIGURA 78: Ordens de grandeza para os valores de pressão na faixa de permeabilidade do meio poroso de $10^{-6}$ a $10^{-12}$ para as Placas de Referência 01 a 05. ..... 136
FIGURA 79: Gráfico Normal de valores de efeitos para planejamento fatorial $2^2$ para *Sa* e *p*. ..... 142
FIGURA 80: Condutividade do Nafion® 115: $k_m$=14 S $m^{-1}$ ..... 144
FIGURA 81: Projeto de placa bipolar. ..... 145
FIGURA 82: Projeto de placa monopolar (*end-plate)*. ..... 145
FIGURA 83: Corte lateral com detalhe da entrada do gás. ..... 146
FIGURA 84 : Vista de topo com detalhe da entrada do gás. ..... 146

## LISTA DE SIGLAS

| | |
|---|---|
| AFC | *Alkaline Fuel Cell (célula a combustível alcalina)* |
| CAD | *Computer Aided Design* (projeto assistido por computador) |
| CCCH | Centro de Célula a Combustível e Hidrogênio |
| CFD | *Computational Fluid Dynamics* (fluidodinâmica computacional) |
| DOF | *Degrees of Freedom* (graus de liberdade) |
| EAS | *electrochemically active surface* area (área superficial eletroquimicamente ativa) |
| GDL | *Gas Diffusion Layer* (camada de difusão de gás) |
| MCFC | *Molten Carbonate Fuel Cell* (célula a combustível a carbonato fundido) |
| MEA | *Membrane Electrode Assembly* (conjunto eletrodos-membrana) |
| MEF | Método dos Elementos Finitos |
| NHE | *Normal Hydrogen Electrode* (eletrodo de referência de hidrogênio) |
| N-S | *Navier-Stokes equations* (equações de Navier-Stokes) |
| PAFC | *Phosphoric Acid Fuel Cell* (célula a combustível a ácido fosfórico) |
| PEMFC | *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* (célula a combustível a membrana trocadora de prótons) |
| PTFE | *Polytetrafluorethylene* (politetrafluoretileno) |
| rds | *rate-determining step* (etapa determinante da reação) |
| RRO | Reação de redução do oxigênio |
| SEM | *Scanning Electron Microscopy* (microscopia eletrônica de varredura) |
| SOFC | *Solid Oxid Fuel Cell* (célula a combustível a óxido sólido) |
| TPB | *Triple Phase Boundary* (região de tripla fase) |
| VOF | *Volume of Fluid* (elementos de volume) |

## LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|---|---|
| $a$ | coeficiente linear da equação de Tafel |
| $a_c$ | área superficial específica ($cm^2\ mg^{-1}$) |
| $A$ | área da secção transversal do campo de fluxo ($m^2$) |
| $A_V$ | área superficial catalítica por unidade de volume do aglomerado |
| $adjB$ | matriz adjunta da matriz $B_i$ |
| $\left(adjB_i\right)_{jk}$ | componente $jk$ de $adjB$ |
| $b$ | coeficiente angular da equação de Tafel |
| $\left(B_i\right)_{jk}$ | matriz diferença das difusividades de Fick |
| $c_i$ | concentração do componente $i$ |
| $c^0$ | concentração local na região do aglomerado |
| $C$ | concentração |
| $C_\infty$ | concentração no *bulk* do eletrólito |
| $C_S$ | concentração na superfície do eletrodo |
| $d$ | profundidade do canal de distribuição de gases |
| $drag$ | coeficiente de transporte de água |
| $\mathbf{d}_j$ | força motriz difusional para a espécie $j$ |
| $D_i^T$ | coeficiente de difusão térmico |
| $\tilde{D}_{ij}$ | componente $ij$ da matriz de difusividade de Fick |
| $D_{ik}$ | componente $ik$ da matriz de difusividade de Maxwell-Stefan |
| $D$ | coeficiente de difusão da espécie reagente ($m^2\ s^{-1}$) |
| $D_{elet}$ | coeficiente de difusão no eletrólito |
| $D_{ag}$ | coeficiente de difusão no aglomerado |
| $e$ | eficiência da célula |
| $e_mac$ | porosidade macroscópica do aglomerado |
| $e_mic$ | porosidade microscópica do aglomerado |
| $E = E_{cel} = V_{cel}$ | potencial da célula (V) |
| $E_0$ | potencial no equilíbrio |

| | |
|---|---|
| $f$ | fator de fricção |
| $F$ | constante de Faraday (96487 A s $mol^{-1}$) |
| $F_R$ | fluxo do reagente |
| $\Im_i$ | fluxo de massa da espécie $i$ |
| $i_m$ | densidade de corrente (iônica) na membrana |
| $i_a$ | densidade de corrente anódica (mA $cm^{-2}$) |
| $i_c$ | densidade de corrente catódica (mA $cm^{-2}$) |
| $i_l$ | densidade de corrente limite (mA $cm^{-2}$) |
| $i_0^{ref}$ | densidade de corrente de troca de referência |
| $i$ | densidade de corrente (mA $cm^{-2}$) |
| $i_V$ | corrente por unidade de volume |
| $i_{0,a}$ | densidade de corrente de troca anódica |
| $i_{0,c}$ | densidade de corrente de troca catódica |
| $i_{ag}$ | densidade de corrente dada pelo modelo de aglomerado |
| $\mathbf{j}_i$ | fluxo de massa molecular |
| $J$ | densidade de corrente reduzida |
| $k$ | permeabilidade ($m^2$) |
| $kp$ | permeabilidade do meio poroso ($m^2$) |
| $k_d$ | constante para cálculo de difusividades |
| $k_i$ | condutividade eletrônica do componente $i$ (S $m^{-1}$) |
| $k^0$ | taxa efetiva de troca iônica |
| $k'$ | taxa real de troca eletrônica |
| $K_i$ | constante de Henry para o gás $i$ (Pa $m^3$ $mol^{-1}$) |
| $l$ | largura do canal de distribuição de gases |
| $L$ | comprimento do campo de fluxo (m) |
| $L_c$ | carga de Pt (mg Pt $cm^{-2}$) |
| $L_y$ | espessura efetiva do aglomerado |
| $M$ | massa molar da mistura |
| $M_i$ | massas molar do componente $i$ |

| | |
|---|---|
| $n$ | número de elétrons envolvidos na reação |
| $\mathbf{n}$ | vetor normal à superfície estudada |
| $p_i^{ref}$ | pressão de referência do componente $i$ (Pa) |
| $p_i$ | pressões parciais do componente $i$ (Pa) |
| $p_{a,ent}$ | pressão de entrada anódica |
| $p_{c,ent}$ | pressão de entrada catódica |
| $P$ | pressão total |
| $Q$ | taxa volumétrica de fluxo através da célula ($m^3\ s^{-1}$) |
| $r_i$ | frações volumétricas do componente $i$ |
| $R$ | constante universal dos gases (8314 J $mol^{-1}$ $K^{-1}$) |
| $R_i$ | resistências internas da célula ($\Omega\ cm^2$) |
| $R_{ag}$ | raio do aglomerado (m) |
| $R_e$ | número de Reynolds |
| $\Re_i$ | taxa de reação da espécie $i$ |
| $Sa$ | área ativa do eletrodo ($m^2\ m^{-3}$) |
| $t$ | tempo |
| $T = T_{cel}$ | temperatura de operação da célula (348 K ou 75 ºC) |
| $T_{ref}$ | temperatura de referência (298 K) |
| $T_u$ | temperatura dos umidificadores |
| $\mathbf{u}$ | vetor velocidade ($m\ s^{-1}$) |
| $v_{0,i}$ | velocidade inicial do gás $i$ |
| $V_{ativ,a}$ | polarização anódica por ativação (V) |
| $V_i$ | vazão do gás $i$ ($l.min^{-1}$) |
| $V_{conc}$ | polarização por concentração (V) |
| $V_{resist}$ | polarização por resistência ôhmica (V) |
| $V_{ativ,c}$ | polarização catódica por ativação (V) |
| $V_{ativ}$ | polarização por ativação (V) |
| $y$ | distância fracionária |
| $\alpha_{O,a}$ | coeficiente de transferência de carga de oxidação, anódico |

| | |
|---|---|
| $\alpha_{O,c}$ | coeficiente de transferência de carga de oxidação, catódico |
| $\alpha_{R,a}$ | coeficiente de transferência de carga de redução, anódico |
| $\alpha_{R,c}$ | coeficiente de transferência de carga de redução, catódico |
| $\gamma$ | coeficiente de pressão |
| $\gamma_s$ | índice de sensibilidade |
| $\gamma_{rugosidade}$ | fator de rugosidade |
| $\Gamma$ | fator de difusão no filme fino |
| $\delta$ | espessura da camada de difusão |
| $\eta$ | viscosidade do fluido (kg $m^{-1}$ $s^{-1}$) |
| $\eta_0$ | viscosidade na temperatura $T_0$ |
| $\Theta$ | resistividade iônica |
| $\lambda$ | coeficiente para cálculo de $\eta$ |
| $\mu$ | sobrepotencial reduzido |
| $\nu$ | volume de difusão atômico |
| $\rho$ | densidade do fluído (kg $m^{-3}$) |
| $\sigma$ | fator de Lennard-Jones |
| $\phi_i$ | potencial do componente $i$ |
| $\Phi$ | fator de difusão no aglomerado |
| $\omega_i$ | fração mássica do componente $i$ |
| $\Omega_{canal-H2}$ | canal de distribuição de gás $H_2$ |
| $\Omega_{GDLa}$ | GDL do ânodo |
| $\Omega_m$ | membrana trocadora de prótons |
| $\Omega_{GDLc}$ | GDL do cátodo |
| $\Omega_{canal-O2}$ | canal de distribuição de gás $O_2$ |
| $\Omega$ | fator de Lennard-Jones |
| $\Delta H$ | variação de entalpia |
| $\Delta S$ | variação de entropia |
| $\partial\Omega_a$ | camada catalítica do ânodo |
| $\partial\Omega_c$ | camada catalítica do cátodo |
| $\partial\Omega_{ent-H2}$ | entrada para o gás $H_2$ umidificado |

| | |
|---|---|
| $\partial\Omega_{sai-H2}$ | saída para o gás $H_2$ umidificado |
| $\partial\Omega_{ent-O2}$ | entrada para o gás $O_2$ umidificado |
| $\partial\Omega_{sai-O2}$ | saída para o gás $O_2$ umidificado |
| $\partial\Omega_{grafite}$ | fronteira grafite/canal de distribuição de gás |
| $\partial$ | operador derivada parcial |
| $\nabla$ | operador gradiente |

Índices subscritos e sobrescritos:

| | |
|---|---|
| $a$ | valor anódico |
| $ag$ | valor no aglomerado |
| $c$ | valor catódico |
| $e$ | eletrodo (ânodo ou cátodo) |
| $ent$ | valor de entrada |
| $in$ | valor inicial |
| $m$ | membrana |
| $ref$ | valor de referência |
| $t$ | transposta |
| $R$ | reação de redução |
| $O$ | reação de oxidação |

## 1 INTRODUÇÃO

O hidrogênio desponta hoje como um vetor energético promissor, emergindo numa sociedade que já se prepara para a transição dos combustíveis fósseis para a economia do hidrogênio. Estas mudanças passam por algumas tecnologias-chave que permitirão a produção, o armazenamento e o uso do hidrogênio (Fuel Cell Handbook, 2004; Zhang, 2008). Uma dessas tecnologias é a célula a combustível. Esta tecnologia é uma das mais promissoras alternativas para aplicações como fonte de energia elétrica em sistemas estacionários, móveis e portáteis, em especial aquelas que são alimentadas por hidrogênio/ar. Trata-se de um mercado multibilionário, com interesses das grandes corporações do petróleo (chamadas hoje de empresas de energia), e das grandes empresas montadoras de carros. Essa disposição para vencer barreiras tecnológicas faz nascerem muitos campos para pesquisas e desenvolvimentos, e, num futuro não distante, muitos acreditam estaremos vivendo na era do hidrogênio (Akbari, 2005; Goltsov *et al*., 2006).

As células a combustível se tornaram nas últimas décadas economicamente competitivas com os tradicionais sistemas de produção de energia. Seu princípio de funcionamento foi descoberto há aproximadamente 170 anos por William Robert Grove (1811-1896). Em 1839, Grove produziu eletricidade por um processo reverso da eletrólise, e em 1842 já desenvolvera um empilhamento (*stack*) de 50 células, chamado de “bateria voltaica gasosa”. A primeira aplicação comercial moderna se deu com o programa aeroespacial americano na década de 60, e nos dias atuais esta tecnologia integra sistemas automotivos, equipamentos de emergência (*backup*) de energia em hospitais e equipamentos portáteis, como computadores e equipamentos de comunicação. Na região de Columbia Britânica, no Canadá, está em desenvolvimento (Zhang, 2008) um projeto que compreende um programa de demonstração da tecnologia de células a combustível com o uso de hidrogênio para o mercado automotivo,

tornando realidade a infra-estrutura de abastecimento chamada *Hydrogen Highway*. A conclusão, prevista para os Jogos Olímpicos de 2010, significará também um programa de desenvolvimento de marketing dessa tecnologia nascente.

Os objetivos do presente trabalho estão descritos no Capítulo 2. No Capítulo 3 há uma revisão atualizada da literatura, abordando alguns dos modelos comumente empregados na modelagem de células a combustível tipo PEM e alguns aspectos do uso de uma ferramenta computacional. A formulação básica escolhida para embasar os modelos propostos neste trabalho assim como a parte experimental e a caracterização dos componentes do protótipo utilizado estão contempladas no Capítulo 4. No Capítulo 5 destacam-se os estudos numéricos realizados, com detalhamento dos domínios de cálculo, geometrias parciais e características de implementação dos algoritmos no *software* comercial COMSOL®. Há ainda os resultados numéricos obtidos da análise das simulações e os resultados experimentais utilizados para a construção das curvas de polarização. A comparação dos dados numéricos e experimentais com as respectivas discussões e análises estão no final deste capítulo. As conclusões gerais do trabalho estão descritas no Capítulo 6 e as orientações para trabalhos futuros no Capítulo 7.

Apresenta-se a seguir uma visão do funcionamento da célula a combustível a membrana polimérica (PEM – *Proton Exchange Membrane*). Existem diferentes tipos de células a combustível, que se diferem pelos materiais utilizados e temperatura de operação durante o processo de conversão. Os principais tipos de células são: PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cell*), AFC (*Alkaline Fuel Cell*), MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*) e SOFC (*Solid Oxid Fuel Cell*). Dentre estas, a célula a combustível a membrana trocadora de prótons (PEMFC) tem se mostrado o tipo mais viável comercialmente. As células PEM, apesar do baixo peso, oferecem altas densidades de corrente e são consideradas uma ótima opção de aplicação estacionária e automotiva, uma vez que sua potência é determinada pelo número de células unitárias utilizadas e a área de sua superfície, determinando o potencial e a corrente elétrica correspondentes e permitindo a geração de eletricidade de acordo com as necessidades de cada aplicação.

Alguns aspectos positivos do uso de células a combustível são: maior eficiência na produção de eletricidade, geração de energia em áreas remotas, emissão reduzida ou nula de poluentes, menor poluição sonora, modulares, possibilidade de co-geração. Com relação ao fornecimento ininterrupto de energia elétrica, sem oscilações de potencial, a solução utilizando sistemas de células a combustível associados à rede elétrica convencional permite índices de confiabilidade bastante elevados, exigência de setores mais automatizados como bancos, hospitais e telecomunicações (Silva e Robalinho, 2007). Para aplicações em geração de energia em áreas remotas, de unidades pequenas (até 10 kW), as células a combustível atuam em conjunto com eletrolisadores a membrana (Ivy, 2004), e fontes alternativas de energia, como a energia eólica. São sistemas chamados híbridos (Iqbal, 2003).

Uma célula a combustível PEM é, portanto, um dispositivo eletroquímico que converte energia química diretamente em energia elétrica e calor por meio de reações desencadeadas em duas camadas catalíticas. Estas camadas estão separadas por uma membrana polimérica que isola eletronicamente os eletrodos, mas permite a condução de íons por meio de redes de moléculas de água. Nos sistemas com células PEM, o gás hidrogênio é alimentado no lado do ânodo, onde reage com a camada catalítica anódica e se separa em elétrons e íons (prótons). Os íons passam através da membrana polimérica para o outro eletrodo (cátodo). Então, no cátodo, estes íons se encontram com o oxigênio e na presença da camada catalítica catódica, formam água. Os elétrons fluem forçosamente pelo circuito externo, produzindo energia elétrica. Caso a alimentação do combustível seja mantida, observa-se a operação contínua do dispositivo.

A oxidação do hidrogênio no ânodo e a redução de oxigênio no cátodo podem ser indicadas por meio das reações (1) e (2):

Ânodo: $H_2 + 2H_2O \leftrightarrow 2H_3O^+ + 2e^-$ (1)

Cátodo: $\frac{1}{2}O_2 + 2H_3O^+ + 2e^- \leftrightarrow 3H_2O$ (2)

Global: $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow H_2O$ (3)

A reação de redução de oxigênio possui uma cinética lenta, sendo a determinante na velocidade total das reações na célula a combustível a hidrogênio. Nestas células empregam-se eletrodos de difusão gasosa com uma estrutura que permite maximizar a tripla fase reacional a fim de se obter densidades de correntes elevadas. Tanto na reação de redução do oxigênio como na oxidação de hidrogênio, tem sido largamente empregado o catalisador de platina com nanopartículas dispersas em negro de fumo. Neste caso, a reação de redução do oxigênio em meio ácido, exceto na presença de impurezas, processa-se quase que exclusivamente pelo mecanismo de quatro elétrons, chamado de direto em contra-posição ao mecanismo indireto, no qual se observa a formação de peróxido de hidrogênio como intermediário (Linardi, 2005). A estrutura do eletrodo de difusão gasosa influencia o desempenho da célula a combustível, por isso, alguns modelos teóricos têm sido desenvolvidos com o intuito de verificar esta influência. Entretanto, muitos problemas ainda persistem devido ao não conhecimento detalhado da estrutura destes eletrodos e as equações necessárias para descrever o transporte de massa e a distribuição do potencial.

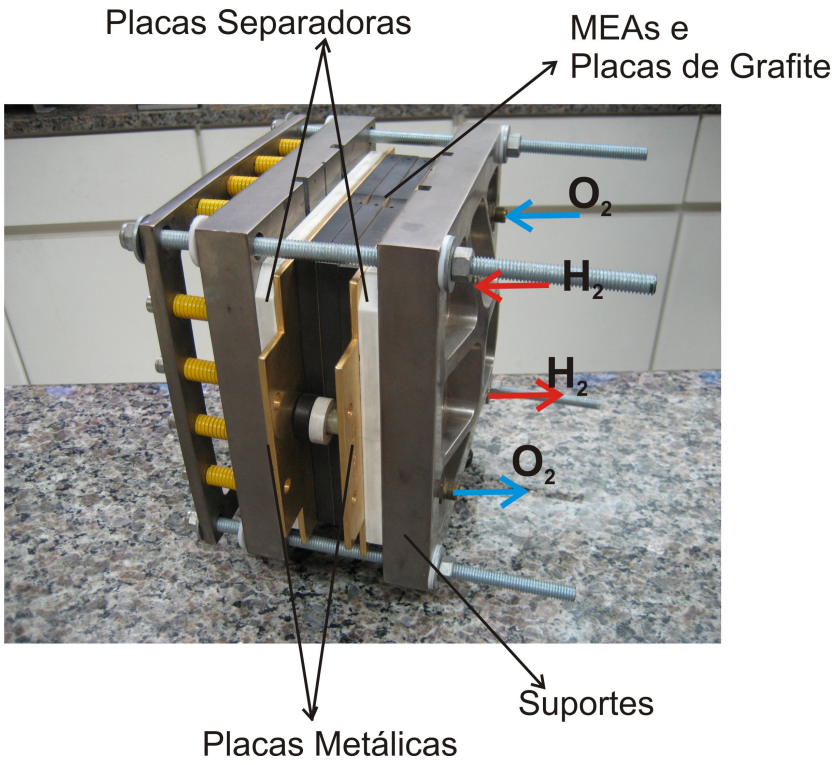



FIGURA 1: Célula a Combustível tipo PEM.

A FIG. 1 apresenta uma ilustração do dispositivo utilizado para os testes experimentais. A estrutura mostrada nesta foto é bastante robusta; possui placas metálicas em aço e parafusos longos para que se possa estender a montagem inicial de uma célula unitária para um empilhamento de células (*stack*), por meio da inserção de placas bipolares e correspondentes MEAs. Apesar das vantagens com relação às outras células a combustível, a célula tipo PEM apresenta alguns problemas em estudo: a cinética lenta da reação de redução do oxigênio devido à baixa temperatura de operação e o gerenciamento de água e calor.

As áreas de pesquisa e desenvolvimento ativas atualmente, para células a combustível PEM podem ser divididas em: eletrocatálise, membrana, vedação, placas bipolares, otimização de empilhamentos (*stack*), gerenciamento de água e calor e ferramentas de diagnóstico (Akbari, 2005). A modelagem computacional realizada por meio de simulações numéricas tem se tornado uma importante ferramenta de análise e projeto de células a combustível e de seus componentes. Observam-se na FIG. 2 os processos de transporte que dão origem aos modelos implementados.

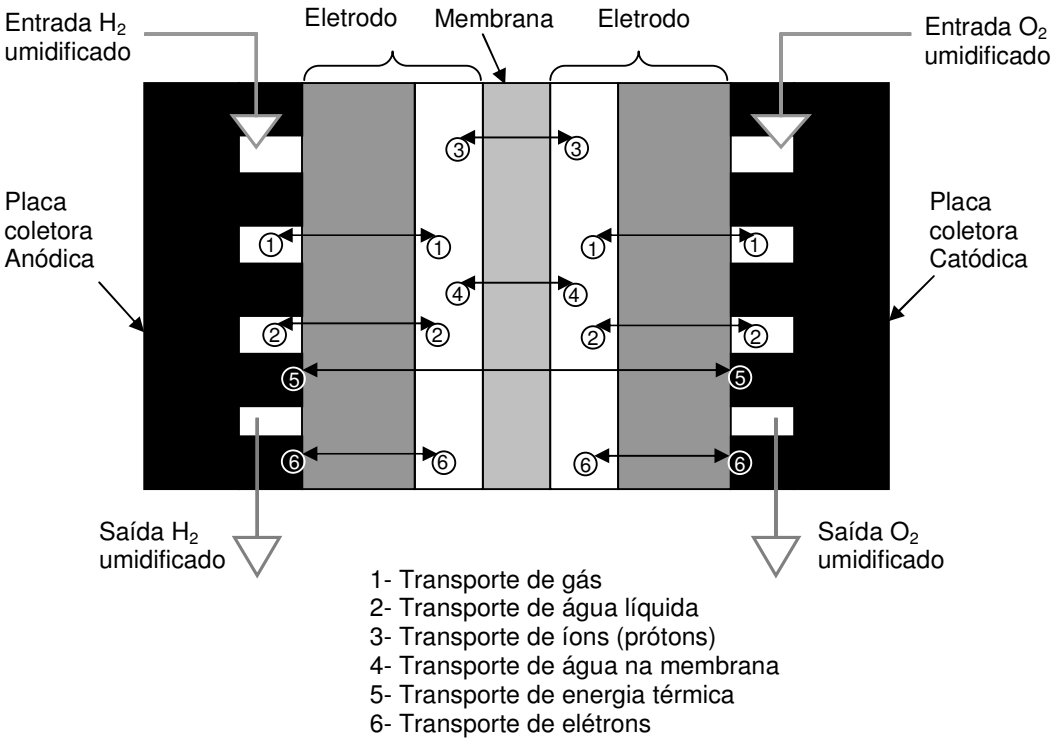



FIGURA 2: Processos de transporte em uma célula a combustível.

Eikerling (2007) observou que o estudo dos processos de transporte explicitado na FIG. 2 está numa das escalas hierárquicas que compõem o conjunto de possíveis modelos aplicados à célula PEM.

As hierarquias sugeridas por Eikerling (2007) são:

- nível de dispositivo, que aborda problemas de operação de células ou empilhamentos, alimentação de gases, acoplamento de dispositivos do sistema, custos, tempo de vida útil, eficiência e outros, estudados pela engenharia;

- escala macroscópica, na qual estudam-se aspectos como: condutividade (iônica e eletrônica) dos materiais, composição da camada catalítica, transporte do meio poroso, desenhos das distribuições dos fluxos de gás, desempenho da célula e outros. As áreas de engenharia e de ciência de materiais são responsáveis pelos desenvolvimentos neste nível;

- escala mesoscópica, aborda as propriedades dos poros, fibras e aglomerados que compõem a célula, estuda problemas de interfaces, segregação de fases, transporte e mecanismos de reação. Os pesquisadores da área de materiais são as pessoas ativas neste nível hierárquico;

- escala molecular ou nanoscópica, ionômeros e partículas do catalisador são estudados neste nível, trabalha-se com composição de novos materiais, modelagem de estruturas químicas e interações de forças moleculares. A ciência de materiais se ocupa destas pesquisas.

Segundo Eikerling (2007), uma das maiores dificuldades da aplicação de modelos computacionais na área de células a combustível é justamente o acoplamento desses níveis hierárquicos, de maneira que se pudesse construir um modelo global. Apesar de propor que os resultados dos níveis mais baixos (a escala varia de $10^{0}$ m até $10^{-10}$ m), devam ser usados nos níveis superiores, de modo que se aprimore progressivamente o modelo computacional mais próximo

do dispositivo ou sistema de células a combustível, esta não é uma tarefa simples. Observa-se que, em geral, pesquisadores desta área se limitam a realizar trabalhos em um dos níveis, utilizando-se do maior número possível de informações disponíveis para os níveis inferiores.

O presente trabalho se insere na escala macroscópica e busca a melhor modelagem das variáveis por meio de experimentos no laboratório, experimentos numéricos e dados da literatura. O aperfeiçoamento de um modelo se dá, entre outros fatores, por meio do aumento do número de propriedades ou parâmetros determinados experimentalmente porque minimiza as incertezas das respectivas estimativas. A diversidade e a simultaneidade dos processos, e a dificuldade de sensoriamento experimental trazem desafios para essa área de pesquisa.

Barbir (2005) afirma que “a modificação de um parâmetro numa célula a combustível determina a mudança de no mínimo dois outros parâmetros, e pelo menos um deles tem efeito contrário ao comportamento esperado inicialmente.” A opção do uso de ferramentas de análise CFD (*Computational Fluid Dynamics*), como mostrado neste trabalho, evidencia essa afirmação de Barbir (2005), pois o desenvolvimento de componentes novos (por exemplo, as placas monopolares e bipolares) não é linear, ou seja, uma vez ajustado certo parâmetro volta-se aos testes numéricos e em seguida aos experimentos de bancada, e assim por diante.

Em particular para a área de pesquisa em placas bipolares usadas em sistemas a células a combustível, existem algumas propriedades importantes que devem ser consideradas e melhoradas. Estas placas devem possuir boa condutibilidade elétrica, boa resistência química a ambientes oxidativos e redutivos, propriedades mecânicas estáveis, produção por meio de processos industriais simples, possuir desenho otimizado para distribuição dos gases (Boddu, 2009) e, finalmente, ter custo razoável de materiais e produção. A distribuição mais homogênea dos gases, assim como a otimização dos campos de velocidades nos canais das placas coletoras, são exemplos de desenvolvimentos nesta área (Robalinho, 2007).

## 2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal o desenvolvimento de um modelo numérico computacional e respectiva metodologia para aplicação em células a combustível a membrana polimérica (PEM), em particular de área útil (geométrica) de 144 $cm^2$ em escala macroscópica. Este objetivo é alvo dos laboratórios do Centro de Célula a Combustível e Hidrogênio, CCCH, do IPEN, visando à disponibilidade de uma ferramenta de projeto importante para melhoria de desempenho das células já em operação, assim como para estudos de novas propostas de trabalhos.

Os objetivos secundários deste trabalho são: projeto, produção e operação de um protótipo de célula a combustível de 144 $cm^2$ de área útil (geométrica); construção de gráficos das curvas de polarização dos resultados obtidos com a operação do protótipo em bancada; análise dos conjuntos eletrodos-membrana (MEA) produzidos via microscopia eletrônica de varredura; estudo do parâmetro área ativa *(Sa)* por meio da técnica de voltametria cíclica; estudo numérico do parâmetro permeabilidade (*kp)* para meio poroso; estudo estatístico dos parâmetros área ativa *(Sa)* e pressão (*p)*; estudo numérico de temperatura de operação da célula; estudo de dependência de malha para os modelos tridimensionais propostos.

# 3 REVISÃO DA LITERATURA

## 3.1 Modelos Computacionais para células tipo PEM

O número de publicações relacionadas com modelagem de células a combustível tem crescido, enormemente, nas últimas duas décadas. Não apenas a quantidade tem aumentado, mas também a complexidade e a abrangência dos modelos. Em particular, a partir do ano 2000, a produção de modelos em célula a combustível tem sido superior a 30 tipos diferentes por ano (Weber *et al.*, 2004).

Uma classificação muito utilizada para os modelos computacionais dessa área é: parcial e global. Um modelo é denominado parcial se trata de algum aspecto ou fenômeno em separado do todo. Neste grupo, podem ser citados àqueles apresentados por Springer, Zawodzinski e Gottesfeld (1991), modelo unidimensional estacionário para a membrana e ambos os GDLs (*Gas Diffusion Layers*); Springer e Gottesfeld (1992), modelo unidimensional estacionário para a camada catalítica catódica; Wang e Wang (2000), bidimensional estacionário para o GDL catódico e camada catalítica com canais de distribuição de gás como interface; Natarajan e Nguyen (2001), bidimensional para GDL catódico e camada catalítica, transiente e monofásico; Genevey *et al.* (2002), unidimensional transiente para camada catalítica catódica.

Nos modelos denominados globais é feita uma análise completa dos principais fenômenos que governam a célula a combustível, ou pelo menos do sistema principal da célula: “membrana polimérica/camadas difusionais (GDLs)/camadas catalíticas”, considerando os processos de distribuição dos gases reagentes, ou seja, pode-se ainda incluir a geometria das placas de distribuição de gases. Como exemplos desse tipo de modelos podem ser citados: Bernardi e Verbrugge (1992), unidimensional estacionário, isotérmico para modelar “membrana/camadas catalíticas/GDLs”; Gurau, Liu e Kakac (1998), bidimensional estacionário para modelar “membrana/camadas

catalíticas/GDLs/canais de distribuição de gases"; Um *et al.* (2000), bidimensional transiente para análise de "membrana/camadas catalíticas/GDLs/canais de distribuição de gases"; Siegel *et al.* (2003), bidimensional estacionário para estudo de "membrana/camadas catalíticas/GDLs/canais de distribuição de gases".

Encontram-se ainda modelos para caracterização de determinadas propriedades físicas, como por exemplo: Springer *et al.* (1989, 1996), modelo de espectroscopia de impedância eletroquímica para estudo dos sobrepotenciais de uma célula a combustível, investigação do efeito do GDL sobre o transporte de massa e o efeito da transferência de cargas na camada catalítica.

Li e Zhou (2008) desenvolveram recentemente um modelo global para simulação de células PEM. A simulação considerava fluxo de calor, transporte de espécies, reações eletroquímicas e efeitos de água líquida no desempenho da célula. O modelo é tridimensional, bifásico e não-estacionário. Um aspecto interessante é que a implementação foi realizada em FLUENT®, um *software* que trabalha com elementos de volume – VOF (*volume of fluid*). A retirada de calor da célula foi feita por meio de fluxo convectivo; o equacionamento para conservação de massa e momento é o tradicional, e se leva em conta as duas fases para o cálculo das frações volumétricas, densidades, viscosidades e velocidades. O equacionamento é composto ainda pela conservação de energia e carga. Existe um módulo para células PEM disponível neste *software* (*add-on*), que traz o equacionamento básico ao qual nos referimos. O domínio computacional consiste em: coletores, canais, GDLs, camadas catalíticas e membrana. Os canais são em serpentina, com comprimento de 115 mm, altura de 1 mm e largura de 1 mm. A célula foi alimentada com hidrogênio e ar.

A água líquida é considerada neste modelo (Li e Zhou, 2008) quando a sua pressão de vapor alcança o valor de saturação na temperatura de operação da célula. Para valores menores que este limite de saturação, a água permanece no estado de vapor. Esse controle para a mudança de fases é muito importante no modelo e está disponível no *software* utilizado.

A condição inicial para a análise da distribuição de água é a hipótese de que as gotas de água, com geometria esférica, estão distribuídas nos canais de

distribuição de gás. Então, com a passagem do gás, essa geometria se deforma, alongando-se e distribuindo-se nos canais com o passar do tempo, por efeito de tensões superficiais e cisalhantes (FIG. 3).

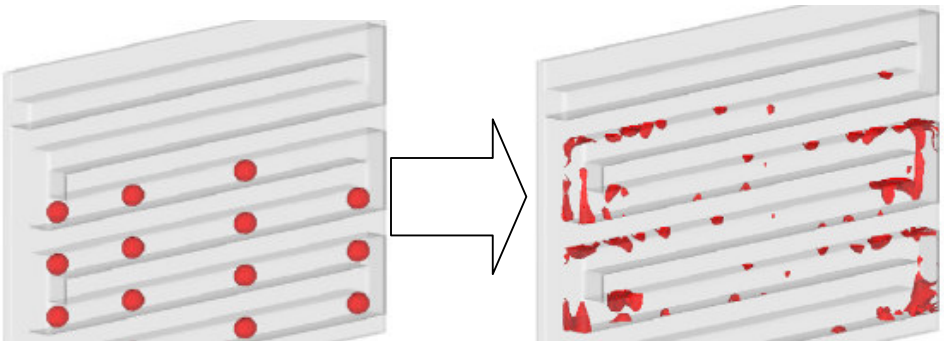


FIGURA 3: Dinâmica da condição inicial de gotas esféricas.
(Li e Zhou, 2008)

A análise comparativa com resultados experimentais é baseada em resultados da literatura de diversos autores e metodologias. Por exemplo, resultados de sistema de microscopia utilizando ressonância magnética nuclear para a investigação da distribuição de água numa célula PEM em operação, de Feindel *et al. apud* Li e Zhou (2008); radiografia e tomografia por nêutrons para estudo de formação e transporte de água em células PEM, de Manke *et al. apud* Li e Zhou (2008) e Davey *et al. apud* Li e Zhou (2008).

Li e Zhou (2008) apresentam uma extensa análise numérica da variação da pressão na estrutura da célula. Depois, fazem uma descrição numérica da distribuição das frações mássicas de oxigênio, hidrogênio e vapor de água; e finalmente estudam as densidades de corrente e a temperatura. As conclusões deste trabalho de Li e Zhou (2008) reafirmam o grande potencial da aplicação de modelos computacionais para análise de parâmetros de células a combustível, com comparações de resultados experimentais. Também ressalvam que a estrutura geométrica dos canais tem influência no comportamento e evolução da água líquida que se forma no interior da célula e propõem estudos numéricos mais aprofundados de outras geometrias de canais.

Bazylak (2009) apresenta uma revisão dos métodos empregados para visualização da água líquida em células a combustível tipo PEM, incluindo ferramentas CFD para análise da mudança de fase e transporte de água.

As aplicações de *software* comerciais se tornaram mais comuns ultimamente porque há uma especialização desses novos programas, com opções de implementações úteis para inúmeros problemas reais.

Shi e Wang (2007) utilizam o programa COMSOL® para testar as rotinas de difusão disponíveis no próprio *software*. Trata-se de um modelo de célula PEM bidimensional, isotérmico e monofásico, desenvolvido apenas para avaliação dos equacionamentos: Lei de Darcy, Equações de Brinkman, Equações modificadas de Navier-Stokes (N-S) e Equação de Difusão Pura. Os valores avaliados para permeabilidade do meio poroso foram: $10^{-11}$ $m^2$, $10^{-12}$ $m^2$ e $10^{-13}$ $m^2$. Os piores resultados, obtidos de análise feita com as respectivas curvas de polarização, foram do equacionamento de difusão pura, na qual é observada uma forte queda na região intermediária da curva. A sugestão final de Shi e Wang (2007) é a utilização das Equações de Brinkman, pois a aplicação de Darcy para este fim traz problemas de definição de condições de contorno e a equação N-S modificada apresenta problemas de convergência.

Enfim, modelos e submodelos, ou modelos globais e parciais, possuem peculiaridades que os tornam mais convenientes para a solução ou o estudo de determinados problemas, seja devido à velocidade de processamento, precisão dos resultados ou estabilidade da solução. Portanto, não há ainda um modelo geral que traga todas as respostas, mas sim modelos particulares para determinadas condições de projeto e operação, de componentes ou sistemas dedicados. As implementações realizadas com base em programas comerciais devem ser feitas com critério, se possível com a avaliação comparativa de outros autores.

### 3.2 Ferramenta Computacional – CFD

A fluidodinâmica computacional, ou CFD – *Computational Fluid Dynamics*, é um ramo da mecânica dos fluídos que utiliza algoritmos e métodos numéricos para resolver e analisar problemas de escoamento de fluidos (White, 1991). Trata-se de uma poderosa ferramenta de cálculo empregada nas engenharias, permitindo que se reduza o tempo no desenvolvimento de um projeto,

minimizando seus custos. As equações de transporte expressam princípios de conservação das quantidades: massa, momento e energia (Fortuna, 2000). Os procedimentos fundamentais para a aplicação de uma ferramenta computacional e a lógica interna dos mesmos, com o ajuste do modelo vindo da análise e interpretação do modelo podem ser visualizados na FIG. 4 (Fortuna, 2000).

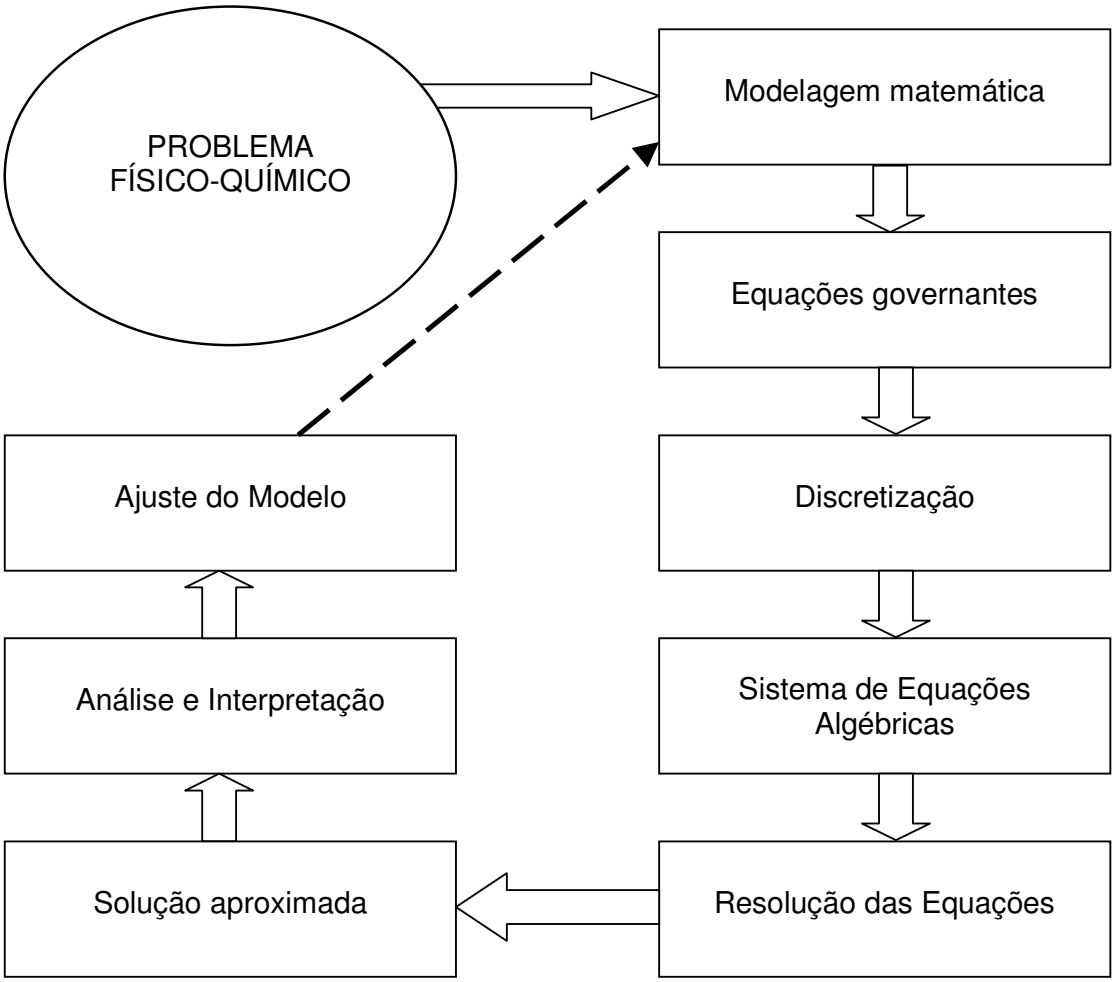



FIGURA 4: Procedimentos para uso de ferramenta computacional.
(adaptado de Fortuna ,2000)

Outra vantagem da aplicação de técnicas CFD é a habilidade em estudar sistemas cujo controle experimental seja difícil ou impossível, como os sistemas de células a combustível nos quais há uma quantidade grande de processos sob

várias condições e geometrias diferentes, e a necessidade de simultaneidade de execução das simulações. Ainda assim, é possível atingir bom nível de detalhamento dos resultados.

Com relação aos processos de verificação e validação, Fortuna (2000) observa que os mesmos garantem, a partir dos testes realizados com diversas combinações de fenômenos físicos representativos dos "fenômenos que serão previstos pelo simulador", que o simulador forneça resultados compatíveis com aqueles encontrados no mundo real. Fora do conjunto dos fenômenos físicos empregados para sua validação, deve-se ter muito cuidado quando se afirma que um programa fornece resultados corretos. Na verdade, deve-se considerar o simulador como uma ferramenta, cuja qualidade dos resultados depende do uso que é feito dela. O simulador deve tratar criteriosamente os diversos fenômenos físicos relevantes à sua aplicação como ferramenta de previsão.

A utilização de modelos computacionais como ferramenta de desenvolvimento e otimização de projetos na área de células a combustível na atualidade é bastante importante. Por exemplo, para o estudo do transporte na direção do fluxo, a aplicação de modelagem computacional permite capturar efeitos importantes, como a taxa de redução de reagentes, a não uniformidade da densidade de corrente ou ainda a não uniformidade da temperatura da célula. Em particular, modelos matemáticos de células a combustível são úteis para (Ziegler, 2005):

- Aumentar a compreensão dos fenômenos físico-químicos que ocorrem na célula a combustível, permitindo compreensão (*insight*) valiosa aos pesquisadores. Diversos processos ocorrem simultaneamente numa célula a combustível, como transporte de massa e calor, acoplados às reações eletroquímicas. Por meio de modelos é possível estudar detalhes desses processos, mesmo que não seja possível o sensoriamento experimental equivalente;

- Provar ou refutar conjecturas: para implementar um modelo matemático, por meio do uso de computadores. Há necessidade de se assumir um conjunto de hipóteses, contudo apenas algumas delas podem ser

validadas por meio de comparação experimental. A comparação com resultados de medidas laboratoriais é um componente importante para indicar se um modelo é completo ou consistente com a realidade;

- Análise de mecanismos irreversíveis: para atingir uma eficiência ótima num processo de conversão energética é necessário o uso de componentes otimizados, ou seja, o projeto de componentes e sistemas de uma célula a combustível empresta da ferramenta computacional a rapidez dos testes numéricos, minimizando o custo final. Os diferentes mecanismos de perda de energia não poderiam ser descritos detalhadamente se não fossem os modelos matemáticos e computacionais. Por meio de medidas quantitativas dos sobrepotenciais da célula, os pesquisadores desta área podem fazer modificações para a redução dessas perdas, aproximando ainda mais o projeto ao resultado esperado;

- Cálculo das distribuições das variáveis e parametrização: por meio do estudo das diferentes variáveis inerentes aos processos físico-químicos, como por exemplo, a concentração de gases, a determinação de pressões em diferentes interfaces, permite propor melhorias com relação à operação das células a combustível;

- Caracterização de componentes: técnicas computacionais de simulação possibilitam o uso de desenhos alternativos ou mesmo estruturas inovadoras do conjunto que forma o dispositivo célula a combustível. Em particular, o teste numérico de desenhos para a distribuição dos gases nas placas de distribuição é objeto de diversos estudos numéricos, aumentando a área de contato dos gases com a camada catalítica, contudo mantendo o contato elétrico imprescindível para o transporte dos elétrons e a estrutura física de suporte para o dispositivo célula a combustível;

- Análise da estabilidade de células em operação: com o uso de modelos transientes é possível o estudo das condições necessárias para a operação estável da célula a combustível, por exemplo, mantendo-se a

umidade em níveis razoáveis, ou a temperatura numa faixa de operação que evita a desumidificação da membrana.

Para a representação do modelo numérico necessita-se de uma geometria definida, definição dos processos físicos e químicos que serão modelados, definição da malha estrutural, determinação das condições de contorno e iniciais, testes de diferentes algoritmos (*solver)* para solução computacional e, finalmente, pós-processamento adequado. Estas etapas estão ilustradas na FIG. 5.

As três etapas principais (FIG. 5) da implementação dos algoritmos que compõem a solução CFD podem ser divididas em pré-processamento: definição dos objetivos, definição das geometrias e malhas do modelo, definição de algoritmos, condições de contorno e iniciais. A etapa principal é a resolução do problema de fluidodinâmica – discretização espacial pela substituição das aproximações e solução do sistema de equações algébricas geradas pelo método numérico (Método dos Elementos Finitos, MEF, no caso do COMSOL®). É importante que durante a execução dos algoritmos o pesquisador acompanhe a variação dos resíduos, que eventualmente pode sinalizar um resultado que não convergiu, dando origem a dados não confiáveis. Finalmente, o pós-processamento é a visualização dos resultados obtidos das técnicas gráficas de vetores, linhas de contorno e superfícies 2D e 3D. Por meio da revisão dos parâmetros usados e dos modelos adotados tem-se a possibilidade de modificar alguns desses itens e reinicializar os procedimentos de solução do problema.

No capítulo 5 é apresentado o detalhamento necessário para a implementação dos modelos propostos. Tais aspectos numéricos dão condições para que as conclusões e inferências feitas para os trabalhos em questão tenham boa concordância com a realidade, além de precisão numérica razoável e consistência matemática.

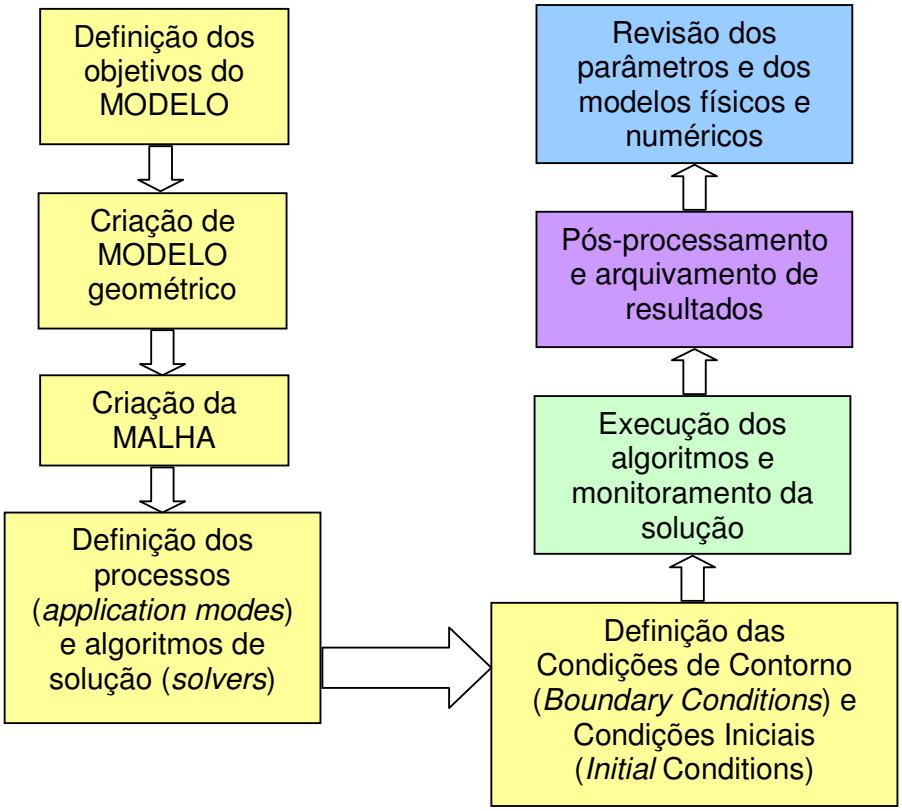



FIGURA 5: Passos para resolver um problema em CFD.

# 4 METODOLOGIA

Um modelo é uma representação matemática de um fenômeno físico-químico. Para uma célula a combustível este modelo é um conjunto de equações diferenciais e condições de contorno e iniciais, que definem os processos de transporte e suas equações de acoplamento. Além disso, existem as equações que definem as propriedades físicas dos materiais utilizados.

A modelagem utilizada para descrição do dispositivo unitário de célula a combustível, que é objeto deste trabalho, está baseada em equações de conservação da massa, momento, espécie química e energia, permitindo obter perfis do comportamento das principais variáveis que compreendem o sistema, como pressão, vazão, potencial, concentração de espécies, temperatura e densidades de correntes.

A modelagem matemática desenvolvida baseia-se em balanços de massa, energia, momento e equações eletroquímicas. Esta modelagem apresenta um claro significado físico com relação aos fenômenos observados na célula. Além disso, permite que o modelo seja solucionado em uma ampla faixa de condições operacionais.

A modelagem computacional decorrente dos equacionamentos (modelos matemáticos), permite que se utilizem modelos e submodelos convenientes para determinados problemas, seja devido à velocidade de processamento, precisão dos resultados ou estabilidade das soluções.

## 4.1 Potencial teórico e eficiência da célula a combustível PEM

Considerando as energias livres de Gibbs nas condições padrão, tem-se (Barbir, 2005):

$$E_{25C,1atm} = \frac{-\Delta G}{nF} = \frac{237{,}340}{2 \cdot 96485} \frac{Jmol^{-1}}{Asmol^{-1}} = 1{,}23V \quad (x\ NHE) \tag{4}$$

Portanto, a 25 ºC, o potencial teórico de uma célula a combustível operada com hidrogênio e oxigênio, é 1,23 V (x NHE).

Mas o potencial da célula a combustível PEM é uma função da temperatura e da pressão, logo:

$$E_{T,p} = -\left[\frac{\Delta H}{nF} - \frac{T\Delta S}{nF}\right] + \frac{RT}{nF} \ln\left[\frac{p_{H2} {p_{O2}}^{0,5}}{p_{H2O}}\right] \tag{5}$$

na qual $\Delta H$ é a variação de entalpia, $\Delta S$ é a variação de entropia e $p$ são as pressões parciais dos reagentes e produto. Ignorando as mudanças em $\Delta H$ e em $\Delta S$ com a temperatura (variações muito pequenas para temperaturas abaixo de 100 °C), e sabendo que $\Delta H = -286{,}02\, kJmol^{-1}$ , $\Delta S = -0{,}1633\, kJmol^{-1}K^{-1}$, $n = 2$, *F* e *R* são constantes e $p_{H2O} = 1$, a equação (5) pode ser reescrita como:

$$E_{T,p} = 1{,}482 - 0{,}000846\, T + 0{,}0000431\, T \ln\left(p_{H2} {p_{O2}}^{0,5}\right) \tag{6}$$

Em relação à eficiência, sabe-se (Barbir, 2005) que esta é sempre proporcional ao potencial da célula:

$$e = \frac{-\Delta G}{-\Delta H} = \frac{\dfrac{-\Delta G}{nF}}{\dfrac{-\Delta H}{nF}} = \frac{1{,}23}{1{,}482} = 0{,}83 \tag{7}$$

onde $\frac{-\Delta G}{nF} = 1{,}23V$ é o potencial teórico da célula, e $\frac{-\Delta H}{nF} = 1{,}482V$ é o valor de potencial da célula caso toda a entalpia associada à reação de formação de água estivesse disponível para o funcionamento da célula. No entanto, apenas parte desta energia está disponível, a qual é dada pela energia livre da reação (energia de Gibbs), correspondendo assim a um potencial da célula de 1,23 V. Portanto, a eficiência máxima atingida durante o funcionamento da célula será de 83%.

### 4.2 Relação Potencial X Corrente e Polarizações

A equação que relaciona a densidade de corrente e os valores de potencial da célula é conhecida por equação de Butler-Volmer (Gileadi, 1993):

$$i = i_0 \left\{ \exp\left[ \frac{-\alpha_R F(E - E_0)}{RT} \right] - \exp\left[ \frac{\alpha_O F(E - E_0)}{RT} \right] \right\} \quad (8)$$

na qual $E_0$ é o potencial no equilíbrio, que assume por definição o valor 0 V para o ânodo (Bard e Faulkner, 1980), e para o cátodo ($E_{0,c}$) a 25 ºC e pressão atmosférica, o valor de potencial reversível de 1,23 V (x NHE). A diferença entre o potencial do eletrodo e o potencial reversível é chamada de sobrepotencial e significa a diferença de potencial necessária para gerar corrente na célula.

Tomando-se os valores de densidade de corrente de troca, coeficientes de transferência de carga para as reações de redução e oxidação, potencial da célula e potencial no equilíbrio ($i_0, \alpha_R, \alpha_O, E \; e \; E_0$), correspondentes ao ânodo e ao cátodo, escreve-se a equação anterior para os dois eletrodos da célula:

$$i_a = i_{0,a} \left\{ \exp\left[ \frac{-\alpha_{R,a} F(E_a - E_{0,a})}{RT} \right] - \exp\left[ \frac{\alpha_{O,a} F(E_a - E_{0,a})}{RT} \right] \right\} \quad (9)$$

e

$$i_c = i_{0,c} \left\{ \exp\left[ \frac{-\alpha_{R,c} F(E_c - E_{0,c})}{RT} \right] - \exp\left[ \frac{\alpha_{O,c} F(E_c - E_{0,c})}{RT} \right] \right\} \quad (10)$$

Em ambas as equações os termos referentes à contribuição catódica no ânodo (equação (9)) e à contribuição anódica ao cátodo (equação (10)) são desprezíveis pois $E_a > E_{0,a} \; e \; E_c < E_{0,c}$, logo reescrevemos as densidades de corrente anódica e catódica:

$$i_a = i_{0,a} \left\{ - \exp\left[ \frac{\alpha_{O,a} F(E_a - E_{0,a})}{RT} \right] \right\} \quad (11)$$

e

$$i_c = i_{0,c}\left\{\exp\left[\frac{-\alpha_{R,c}F(E_c - E_{0,c})}{RT}\right]\right\} \tag{12}$$

Os coeficientes de transferência de carga $\alpha_{O,a}$ *e* $\alpha_{R,c}$ utilizados para ânodo e cátodo numa célula a combustível operando com hidrogênio e oxigênio, que utiliza platina como catalisador assumem valores em torno de 1, segundo Barbir (2005). Uma vez que o parâmetro $n$ denota o número de elétrons envolvidos na reação, como faz Bard e Faulkner (1980), fica claro que $n = 2$ para o lado anódico e $n = 4$ para o lado catódico. Neste caso, o produto $n\alpha$ assume valores próximos a 1. Larminie e Dicks (2003) utilizam 0,5 para o valor do coeficiente anódico, com transferência de 2 elétrons, e valores entre 0,1 e 0,5 para o coeficiente catódico. Newman *apud* Barbir (2005) assume valores para estes coeficientes entre 0,2 e 2. Na implementação do modelo computacional desenvolvido neste estudo utiliza-se o valor 0,5 para ambos os coeficientes de transferência de carga, e 2 e 4 para o número de elétrons envolvidos nas reações anódica e catódica, respectivamente:

$$n\alpha_{O,a} = 1 \tag{13}$$

e

$$n\alpha_{R,c} = 2 \tag{14}$$

As correntes de densidade de troca anódica e catódica, $i_{0,a}$ *e* $i_{0,c}$, dependem da concentração dos reagentes, da temperatura, da carga de catalisador presente no eletrodo e da área superficial específica da camada catalítica. Pode-se escrever (Gasteiger *et al. apud* Barbir, 2005):

$$i_0 = i_0^{ref} a_c L_c \left(\frac{p_i}{p^{ref}}\right)^{\gamma} \exp\left[-\frac{E_c}{RT}\left(1 - \frac{T}{T_{ref}}\right)\right], \tag{15}$$

na qual:

$i_0^{ref}$ é a densidade de corrente de troca de referência, usualmente a 25 ºC e a pressão atmosférica, por unidade de área superficial específica da camada catalítica;

$a_c$ é a área superficial específica; cujo limite teórico para catalisador de Pt é 2400 $cm^2$ $mg^{-1}$. Contudo, o valor de referência para esse tipo de catalisador é de 600 – 1000 $cm^2$ $mg^{-1}$, ou seja, partículas de 2 a 5 nm (Wendt *et al.*, 2005);

$L_c$ é a carga de Pt, cujo estado da arte é de 0,3 a 0,5 mg Pt $cm^{-2}$;

$p^{ref}$ é a pressão de referência (Pa);

$p_i$ é a pressão parcial dos reagentes (Pa);

$\gamma$ é o coeficiente de pressão (0,5 a 1,0);

$E_c$ é a energia de ativação (66 kJ $mol^{-1}$ para a redução do oxigênio em Pt);

$R$ é a constante universal dos gases;

$T$ é a temperatura de operação e

$T_{ref}$ é a temperatura de referência (298 K).

A razão entre os valores de pressão parcial pode ser substituída pela razão entre os valores de concentração na superfície do catalisador. O termo rugosidade do eletrodo é muitas vezes utilizado, e é definido como o produto $a_c L_c$.

A densidade de corrente de troca é uma medida da capacidade do eletrodo para a continuidade dos processos eletroquímicos (Barbir, 2005). Para altos valores de densidade de corrente de troca, entende-se que a superfície do eletrodo é mais ativa, ou seja, menor a barreira energética envolvida no processo de transferência de carga. Portanto, quanto maior a densidade de corrente de troca, para um mesmo valor de potencial de operação, maior será a corrente gerada.

Sobrepotencial, polarização ou queda de tensão são sinônimos para descrever o efeito de perdas no potencial teórico da célula. O significado físico desses termos é o mesmo: a diferença entre o potencial do eletrodo e o potencial

de equilíbrio (Ticianelli e Gonzalez, 2005; Wolynec, 2003). Essa diferença representa a força motriz da célula eletroquímica.

O sobrepotencial catódico é muito maior que o sobrepotencial anódico, pois a densidade de corrente de troca anódica numa célula operando com hidrogênio e oxigênio é 5 a 6 ordens de grandeza (Karan, 2007; Barbir, 2005) maior que a densidade de corrente de troca catódica. Diz-se que a reação de redução do oxigênio, RRO, é a etapa determinante do processo (*rds – rate-determining step*).

A polarização por ativação está relacionada com a cinética lenta de eletrodo, ou seja, com a resistência ao transporte de carga na superfície do eletrodo. Quanto mais alta a densidade de corrente de troca, menor o valor da polarização por ativação. Apesar desse efeito ser observado no ânodo e no cátodo, é neste em que se notam maiores sobrepotenciais. A redução do oxigênio é uma reação muito mais lenta que a oxidação do hidrogênio. Das equações (11) e (12) escreve-se diretamente que as polarizações por ativação são dadas por:

$$V_{ativ,a} = E_a - E_{0,a} = \frac{RT}{\alpha_{O,a} F} \ln\left(\frac{i}{i_{0,a}}\right) \tag{16}$$

e

$$V_{ativ,c} = E_{0,c} - E_c = \frac{RT}{\alpha_{R,c} F} \ln\left(\frac{i}{i_{0,c}}\right) \tag{17}$$

Em eletroquímica tem-se por definição (Bard e Faulkner, 1980) que o potencial reversível da reação de oxidação do hidrogênio é zero em qualquer temperatura. Esse é o motivo pelo qual a tabela de potenciais padrão de redução foi construída tendo como referência esta reação. Portanto, $E_{0,a} = 0$. Além disso, o sobrepotencial para a reação de oxidação do hidrogênio é muito menor que o sobrepotencial para a reação de redução do oxigênio.

De acordo com a equação de Tafel, pode-se escrever a polarização por ativação como:

$$V_{ativ} = a + b \log(i) \tag{18}$$

na qual

$$a = -2{,}3\frac{RT}{\alpha F}\log(i_0) \tag{19}$$

e

$$b = 2{,}3\frac{RT}{\alpha F} \tag{20}$$

A polarização por resistência ôhmica (ou queda ôhmica) se origina da resistência oferecida, notadamente, pelo eletrólito ao fluxo de íons. Há também a resistência oferecida pelos componentes da célula ao fluxo de elétrons. Aplicando a lei de Ohm, escreve-se:

$$V_{resist} = iR_i \tag{21}$$

na qual $i$ é a densidade de corrente (mA cm$^{-2}$) e $R_i$ são as resistências internas da célula, a qual pode ser eletrônica, iônica e de contato ($\Omega$ cm$^2$). Enquanto a resistência eletrônica é desprezível, a resistência iônica e a resistência de contato são da mesma ordem de grandeza (Gasteiger *et al. apud* Barbir, 2005). Larminie e Dicks (2003) argumentam que as maneiras de reduzir a resistência interna, diminuindo o sobrepotencial por queda ôhmica, são: o uso de eletrodos com alta condutividade eletrônica e iônica; projetos otimizados e uso de materiais adequados para as placas bipolares e interconectores; uso de membranas mais finas.

A polarização por concentração é observada quando o reagente é rapidamente consumido na superfície do eletrodo e se estabelece um gradiente de concentração entre o seio (*bulk*) do eletrólito e a superfície do eletrodo. Segundo a lei de Fick, o fluxo do reagente é proporcional ao gradiente de concentração:

$$F_R = \frac{D(C_\infty - C_S)}{\delta}Sa \tag{22}$$

onde $D$ é o coeficiente de difusão da espécie reagente (cm$^2$ s$^{-1}$), $Sa$ é a área ativa do eletrodo, $C_\infty$ é a concentração distante do eletrodo, $C_S$ é a concentração na superfície do eletrodo e $\delta$ é a espessura da camada de difusão.

Considerando um estado estacionário, no qual o fluxo difusional é proporcional à taxa de consumo dos reagentes por meio das reações eletroquímicas, e definindo $i = i_l$, a qual é densidade de corrente limite quando $C_S = 0$, obtém-se a expressão para a polarização por concentração:

$$V_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{i_l}{i_l - i}\right) \tag{23}$$

Esta equação determina uma queda abrupta de tensão (*sharp drop*) quando a operação da célula se aproxima do valor de corrente limite. Tal comportamento é observado apenas na simulação numérica (que depende essencialmente do equacionamento), mas não nos ensaios experimentais, pois a corrente limite dificilmente é atingida. Além da não uniformidade da superfície porosa do eletrodo, o que determina diferentes regiões nas quais essa corrente se estabelece, observa-se que conforme a densidade de corrente se aproxima do seu valor limite, a concentração do reagente na superfície do eletrodo (e, conseqüentemente, a densidade de corrente de troca), se aproxima de zero, determinando nova queda de tensão.

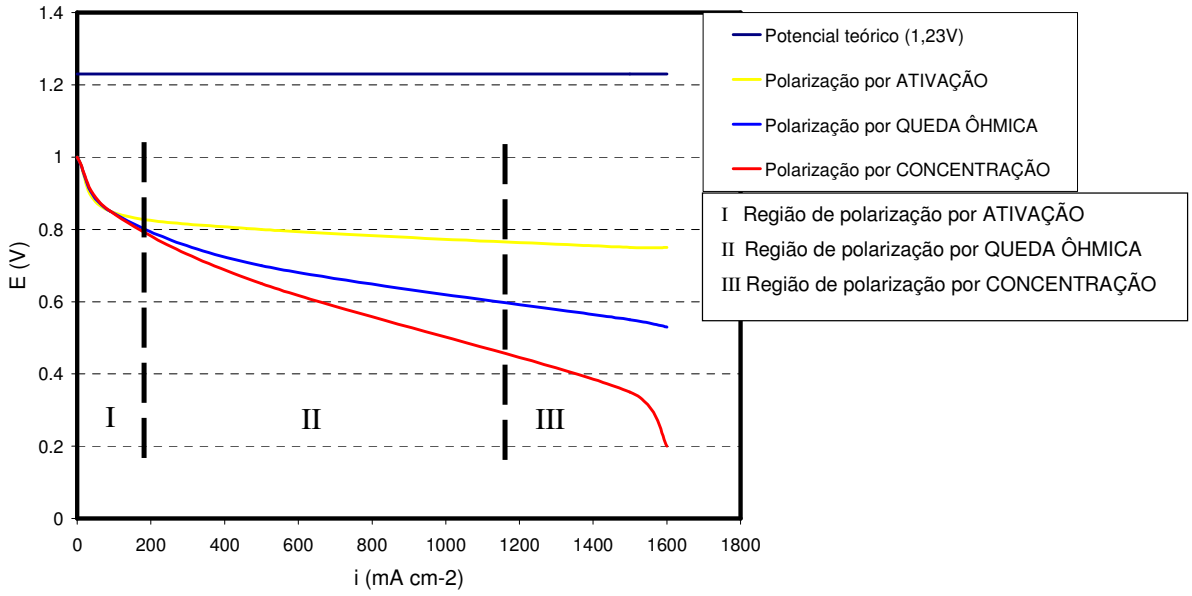



FIGURA 6: Polarizações por ativação, queda ôhmica e concentração.

As polarizações descritas podem ser visualizadas na FIG. 6, destacando o potencial teórico da célula e a curva de polarização real (curva vermelha).

Portanto, o potencial da célula pode ser escrito como:

$$E = E_0 - V_{ativ} - V_{resist} - V_{conc} \tag{24}$$

onde $V_{ativ}$ $e$ $V_{conc}$ são sobrepotenciais observados no ânodo e no cátodo, ou seja:

$$E = E_0 - (V_{ativ} + V_{conc})_a - (V_{ativ} + V_{conc})_c - V_{resist} \tag{25}$$

### 4.3 Equacionamento dos processos de transporte

O fluxo dos gases nos canais de distribuição é descrito por meio das equações de Navier-Stokes e da continuidade:

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} - \nabla . \eta \left(\nabla \mathbf{u} + [\nabla \mathbf{u}]^t\right) + \rho(\mathbf{u}.\nabla)\mathbf{u} + \nabla p = \mathbf{0} \tag{26}$$

$$\nabla . \mathbf{u} = \mathbf{0}, \tag{27}$$

nas quais $\eta$ é a viscosidade dinâmica (kg $m^{-1}.s^{-1}$), $\mathbf{u}$ é o vetor velocidade (m $s^{-1}$), $\rho$ é a densidade do fluido (kg $m^{-3}$) e $p$ é a pressão (Pa). Na região porosa, o fluxo é descrito por meio das equações de Brinkman:

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} - \eta \Delta \mathbf{u} + \frac{\eta}{kp}\mathbf{u} + \nabla p = \mathbf{0} \tag{28}$$

$$\nabla . \mathbf{u} = \mathbf{0}, \tag{29}$$

nas quais $kp$ é a permeabilidade do meio poroso ($m^2$). O algoritmo aplicado resolve ambos os sistemas de equações e faz o acoplamento dessas variáveis por meio das condições de contorno internas. Utiliza-se também a Lei de Henry, que especifica a concentração de um reagente dissolvido na interface gasosa:

$$c_i = \frac{p_i x_i}{K_i}, \tag{30}$$

na qual $K$ é a constante de Henry (Pa $m^3$ $mol^{-1}$).

A aplicação envolvendo as equações de Brinkman (as quais são uma extensão da Lei de Darcy), é utilizada para a modelagem do fluxo em meio poroso (Comsol, 2005), combinando o fluxo neste meio poroso e o fluxo livre dos canais de distribuição de gases. Desta maneira, este equacionamento estende a Lei de Darcy, considerando um termo para o transporte viscoso, no balanço de momento. As condições de contorno são as mesmas aplicadas para o equacionamento de Navier-Stokes:

| | | |
|---|---|---|
| $\mathbf{u}.\mathbf{n} = \mathbf{u}_0$ | Entrada/Saída | |
| $p = p_0$ | Saída/Pressão | |
| $\eta\,[\nabla\mathbf{u} + [\nabla\mathbf{u}]^t].\mathbf{n} = 0$ | Neutro | (31) |
| $\mathbf{u} = 0$ | Sem escorregamento | |
| $\mathbf{u}.\mathbf{t} = 0,\ p = p_0$ | Fluxo normal/Pressão | |
| $\mathbf{u}.\mathbf{n} = 0$ | Escorregamento/Simetria | |

A difusão é um dos principais mecanismos de transporte considerados em sistemas químicos. A difusão molecular é o único mecanismo de transporte relevante para tratar regiões catalíticas com micro-poros ou membranas.

O balanço de massa é feito por meio das equações de Maxwell-Stefan, considerando hidrogênio e vapor de água no ânodo, e oxigênio e vapor de água no cátodo. A aplicação utilizada chama-se *Maxwell-Stefan Diffusion and Convection* e está no Módulo de Engenharia Química do COMSOL®. A formulação desenvolvida está baseada na definição de difusividade proposta por Curtiss e Bird *apud* Comsol (2005), e encontra-se detalhada em Bird, Stewart e Lightfoot (1960). Enquanto a lei de Fick está baseada na hipótese de que há uma espécie dissolvida em uma solução ou fluxo de gás, a formulação de Maxwell-Stefan supõe que o coeficiente de difusividade depende das espécies, de suas concentrações e ainda da temperatura e da pressão. A equação inicial desta formulação é:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho\omega_i + \nabla.\left(\mathbf{j}_i + \rho\omega_i\mathbf{u}\right) = \Re_i\,, \tag{32}$$

na qual $\rho$ é a densidade, $\omega_i$ é a fração mássica, $\mathbf{j}_i$ é o fluxo de massa molecular, $\Re_i$ é a taxa de reação da espécie $i$ e $\mathbf{u}$ é o vetor velocidade.

Curtiss e Bird *apud* Comsol (2005) derivaram suas idéias da descrição do fluxo de massa molecular, da equação de balanço de entropia de Jaumann (Jaumann *apud* Comsol, 2005):

$$\mathbf{j}_i = -D_i^T \nabla \ln T - \rho_i \sum_{j=1}^{n} \tilde{D}_{ij} \mathbf{d}_j \,, \tag{33}$$

na qual $D_i^T$ é o coeficiente de difusão térmico, $T$ é a temperatura da espécie $i$, $\tilde{D}_{ij}$ é o componente $ij$ da matriz de difusividade de Fick e $\mathbf{d}_j$ é a força motriz difusional para a espécie $j$. A concentração, a pressão e forças externas (como a gravidade), estão consideradas em $\mathbf{d}_j$. Na implementação do COMSOL® as forças externas são desprezadas e, substituindo-se a equação (33) na equação (32), escreve-se:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho\omega_i + \nabla.\left[ -\rho\omega_i \sum_{j=1}^{N} D_{ij} \left\{ \frac{M}{M_j}\left( \nabla\omega_j + \omega_j \frac{\nabla M}{M} \right) + \left(x_j - \omega_j\right)\frac{\nabla p}{p} \right\} + \omega_i \rho \mathbf{u} + D_i^T \frac{\nabla T}{T} \right] = \Re_i \,, \tag{34}$$

a qual fornece os valores de fluxo para as frações mássicas ($\omega$) de entrada, quando escrevem-se as frações molares em termos das frações mássicas (Bird *et al.*, 1960):

$$x_j = \frac{\omega_j}{M_j} M \tag{35}$$

e

$$\nabla x_j = \frac{M^2}{M_j} \sum_{\substack{j=1 \\ k \neq j}}^{n} \left[ \frac{1}{M} + \omega_k \left( \frac{1}{M_k} - \frac{1}{M_j} \right) \right] \nabla \omega_k \,, \tag{36}$$

nas quais $M$ é a massa molar da mistura e $M_j$ é a massa molar da espécie $j$.

Portanto, na equação (34) a única variável dependente é a fração mássica $\omega$. As variáveis temperatura ($T$), pressão ($p$) e velocidade ($\mathbf{u}$) são obtidas por

meio das equações de energia (para este trabalho, a temperatura é constante), do momento e da continuidade.

Pode-se escrever para cada duas espécies (hidrogênio e água no ânodo, e oxigênio e água no cátodo), as equações:

$$\nabla.\left\{-\rho\omega_1\sum_k D_{1k}\left(\nabla x_k+\left(x_k-\omega_k\right)\frac{\nabla p}{p}\right)\right\}=\Re_i-\left(\rho\,\mathbf{u}.\nabla\omega_1\right) \tag{37}$$

$$\omega_2=1-\omega_1, \tag{38}$$

nas quais $T$ é a temperatura (K), $p$ é a pressão (Pa), $\mathbf{u}$ é o vetor velocidade (m $s^{-1}$), $D_{jk}$ é o coeficiente de difusividade ($m^2$ $s^{-1}$), $x$ são as frações molares, $\omega$ são as frações mássicas e $\rho$ é a densidade.

Para resolver a equação (34), (ou as equações (37) e (38)), é necessária a obtenção dos coeficientes de difusividade. Para duas ou três espécies as difusividades de Fick se relacionam com as difusividades de Maxwell-Stefan por meio da expressão (Bird *et al.*, 1960):

$$\frac{x_i x_k}{D_{ik}}=-\omega_i\omega_k\frac{\sum_{j\neq i}\left(adjB_i\right)_{jk}}{\sum_{j\neq i}\tilde{D}_{ij}\left(adjB_i\right)_{jk}}, \tag{39}$$

na qual $D_{ik}$ é a componente $ik$ da matriz de difusividade de Maxwell-Stefan, e $\left(adjB_i\right)_{jk}$ é a componente $jk$ de $adjB$, que é a matriz adjunta da matriz $B_i$. $\left(B_i\right)_{jk}$ é dado pela equação:

$$\left(B_i\right)_{jk}=\tilde{D}_{kj}-\tilde{D}_{ij}\quad,\ i\neq j \tag{40}$$

A solução de (40) é obtida pelo COMSOL® e implementada diretamente para o sistema de duas ou três espécies. Bird *et al.* (1960) apresenta as expressões algébricas usadas nesta rotina:

$$\tilde{D}_{11}=\frac{\omega_2^2}{x_1x_2}D_{12} \tag{41}$$

$$\tilde{D}_{12} = \tilde{D}_{21} = \frac{\omega_1 \omega_2}{x_1 x_2} D_{12} \tag{42}$$

e

$$\tilde{D}_{22} = \frac{\omega_1^2}{x_1 x_2} D_{12} \tag{43}$$

para difusividade binária. Para três , quatro ou mais componentes, a implementação também está disponível no *software* utilizado, e a consulta às expressões pode ser feita em Comsol (2005).

Caso a modelagem utilize gases de baixa densidade, as difusividades $D_{ij}$ de Maxwell-Stefan podem ser substituídas por valores de difusividades binárias, $\hat{D}_{ij}$ para cada par de espécies da mistura. Estes valores podem ser obtidos experimentalmente ou com base em valores relatados na literatura. Por exemplo, a partir da teoria cinética de Chapman-Enskog (Hirschfelder *et al. apud* Comsol, 2005), pode-se calcular as difusividades usando a expressão:

$$\hat{D}_{ij} = 0.0018583 \sqrt{T^3 \left( \frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)} \frac{1}{\rho \sigma_{ij}^2 \Omega_{\tilde{D}_{ij}}}, \tag{44}$$

na qual $\Omega \, e \, \sigma$ são fatores relacionados aos potenciais Lennard-Jones entre duas moléculas (Hirschfelder *et al. apud* Comsol, 2005). Uma relação alternativa para o cálculo das difusividades é a de Fuller, Schettler e Gillings *apud* Comsol (2005), cuja expressão é (Wesselingh e Krishna, 2000; Perry e Green, 1997):

$$\hat{D}_{ij} = k_d \frac{T^{1.75}}{p\left(v_i^{1/3} + v_j^{1/3}\right)^2} \left[ \frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right]^{1/2}, \tag{45}$$

na qual $k_d$ é uma constante e $v$ é o volume de difusão atômico. Esta expressão (equação (45)) é utilizada para as aproximações das difusividades binárias para o modelo desenvolvido neste trabalho.

Nas interfaces eletrodo/membrana, os fluxos de massa de hidrogênio (consumido na camada catalítica anódica), oxigênio e água (consumidos na

camada catalítica catódica), estão relacionados com as densidades de corrente locais por meio de:

$$-\mathbf{n}.\Im_{H2} = -\frac{i_a}{2F} \quad em\ \partial\Omega_a \tag{46}$$

$$-\mathbf{n}.\Im_{O2} = \frac{i_c}{4F} \quad em\ \partial\Omega_c \tag{47}$$

$$-\mathbf{n}.\Im_{H2O} = drag\,\frac{i_c}{F} \quad em\ \partial\Omega_a \tag{48}$$

Esses fluxos de massa nas interfaces eletrodos/membrana representam condições de contorno (fronteiras), para o processo de Darcy (conservação de momento). Há necessidade ainda da definição das condições de entrada e saída dos valores de pressão:

$$p = p_{a,ent} \quad em\ \partial\Omega_{ent-H2} \tag{49}$$

$$p = p_{ref} \quad em\ \partial\Omega_{sai-H2} \tag{50}$$

$$p = p_{c,ent} \quad em\ \partial\Omega_{ent-O2} \tag{51}$$

$$p = p_{ref} \quad em\ \partial\Omega_{sai-O2} \tag{52}$$

Aqueles fluxos de massa (equações (46), (47) e (48)), relativos às taxas das reações eletroquímicas, se relacionam ao balanço de massa por meio de:

$$\mathbf{n}.\left[-\rho\omega_i\sum_{j=1}^{N}D_{ij}\left\{\frac{M}{M_j}\left(\nabla\omega_j+\omega_j\frac{\nabla M}{M}\right)+\left(x_j-\omega_j\right)\frac{\nabla p}{p}\right\}+D_i^T\frac{\nabla T}{T}+\rho\mathbf{u}\omega_i\right]=i_a \tag{53}$$

e

$$\mathbf{n}.\left[-\rho\omega_i\sum_{j=1}^{N}D_{ij}\left\{\frac{M}{M_j}\left(\nabla\omega_j+\omega_j\frac{\nabla M}{M}\right)+\left(x_j-\omega_j\right)\frac{\nabla p}{p}\right\}+D_i^T\frac{\nabla T}{T}+\rho\mathbf{u}\omega_i\right]=i_c \tag{54}$$

Para os cálculos das distribuições de potencial nas três regiões de interesse: coletor anódico, membrana e coletor catódico (Comsol, 2005), utiliza-se a rotina *Conductive Media DC*:

$$\nabla.\left[-k_e \nabla \phi_e\right] = 0 \quad em\ \Omega_a\,, \tag{55}$$

$$\nabla.\left[-k_m \nabla \phi_m\right] = 0 \quad em\ \Omega_m \tag{56}$$

e

$$\nabla.\left[-k_e \nabla \phi_e\right] = 0 \quad em\ \Omega_c\,, \tag{57}$$

nas quais $k_e$ é a condutividade eletrônica (S m$^{-1}$) dos coletores (meio sólido), $k_m$ é a condutividade iônica da membrana (S m$^{-1}$) e $\phi_e\ e\ \phi_m$ são os potenciais nos eletrodos e na membrana, respectivamente.

As expressões para a transferência de carga, ou fluxo de corrente, são definidas no contorno (fronteira anódica e fronteira catódica), de maneira que a densidade de corrente iônica é igualmente representada como condição de contorno:

$$-\mathbf{n}.i_m = \left(l_{cat}\right) i_{ag} \left(1 - e_mac\right), \tag{58}$$

na qual $i_m$ é a densidade de corrente (iônica) válida para as interfaces anódica e catódica, $l_{cat}$ é a espessura da camada catalítica, $e_mac$ é a porosidade macroscópica da camada catalítica e $i_{ag}$ é a densidade de corrente dada pelo modelo de aglomerado.

Os potenciais dos eletrodos têm o mesmo valor, a menos do sinal. A diferença de potencial entre os coletores, ânodo e cátodo, representa o potencial total da célula. Para o ânodo é atribuído o valor zero arbitrariamente conforme discutido na seção 4.2. O potencial do cátodo é usado como condição de contorno para determinar o potencial total:

$$\phi_e = 0 \quad em\ \partial\Omega_a \tag{59}$$

e

$$\phi_e = V_{cel} \quad em\ \partial\Omega_c\,. \tag{60}$$

As condições de contorno para densidade de corrente na interface ânodo/membrana (normal ao domínio anódico), e na interface cátodo/membrana (normal ao domínio catódico) são dadas, respectivamente, por:

$$(-k_e \nabla \phi_e).\mathbf{n} = i_a \quad em\ \partial\Omega_a \tag{61}$$

e

$$(-k_e \nabla \phi_e).\mathbf{n} = i_c \quad em\ \partial\Omega_c \tag{62}$$

As densidades de corrente entre a membrana e os eletrodos, normais ao domínio da membrana, são dadas por:

$$(-k_m \nabla \phi_m).\mathbf{n} = -i_a \quad em\ \partial\Omega_a \tag{63}$$

e

$$(-k_m \nabla \phi_m).\mathbf{n} = -i_c \quad em\ \partial\Omega_c \tag{64}$$

Considerando as equações (61) e (63) e as equações (62) e (64), nota-se, claramente, que o que deixa o ânodo em direção à membrana, entra na membrana; e o que deixa a membrana em direção ao cátodo, entra no cátodo.

### 4.4 Determinação dos valores de densidade e viscosidade

A densidade para o ânodo é determinada pela expressão:

$$\rho_{mistura,a} = (\omega_{H2}\ M_{H2} + \omega_{H2O,a}\ M_{H2O})\frac{P}{RT}, \tag{65}$$

e para o cátodo:

$$\rho_{mistura,c} = (\omega_{O2}\ M_{O2} + \omega_{H2O,c}\ M_{H2O})\frac{P}{RT} \tag{66}$$

Os valores de viscosidade são determinados para o hidrogênio e vapor de água no ânodo e para o gás oxigênio e vapor de água no cátodo. A variação dos valores de viscosidade com relação à pressão é pequena para a maioria dos gases, e pode ser expressa como (Crane *apud* Barbir, 2005):

$$\eta = \eta_0 \left[ \frac{T_0 + \lambda}{T + \lambda} \right] \left[ \frac{T}{T_0} \right]^{\frac{3}{2}}, \tag{67}$$

na qual $\eta_0$ é a viscosidade na temperatura $T_0$ e $\lambda$ é um coeficiente tabelado.

Para uma mistura de gases, como por exemplo, hidrogênio umidificado, a viscosidade pode ser obtida da seguinte equação (Bird *et al.*, 1960):

$$\eta_{mistura} = \frac{\eta_1}{1 + \psi_1 \frac{M_2}{M_1}} + \frac{\eta_2}{1 + \psi_2 \frac{M_1}{M_2}}, \tag{68}$$

na qual

$$\psi_1 = \frac{\sqrt{2}}{4} \left[ 1 + \left( \frac{\eta_1}{\eta_2} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{r_2}{r_1} \right)^{\frac{1}{4}} \right]^2 \left[ 1 + \frac{r_1}{r_2} \right]^{-\frac{1}{2}} \tag{69}$$

e

$$\psi_2 = \frac{\sqrt{2}}{4} \left[ 1 + \left( \frac{\eta_2}{\eta_1} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{r_1}{r_2} \right)^{\frac{1}{4}} \right]^2 \left[ 1 + \frac{r_2}{r_1} \right]^{-\frac{1}{2}}, \tag{70}$$

nas quais:

$\eta_1, \eta_2$ são as viscosidades dos componentes 1 e 2;

$r_1, r_2$ são as frações volumétricas dos componentes 1 e 2 na mistura;

$M_1, M_2$ são as massas molares dos componentes 1 e 2.

Para um fluxo laminar em estado estacionário, como nos casos analisados neste trabalho, o produto do fator de fricção e o número de Reynolds é uma constante (Kee *et al. apud* Barbir, 2005), dada por (considerando canais retangulares):

$$R_e f \approx 55 + 41{,}5 \exp\left[ \frac{-3{,}4}{l/d} \right] \tag{71}$$

onde $l$ e $d$ são a largura e a profundidade dos canais de distribuição dos gases.

Para um canal com perfil quadrado, escreve-se:

$$R_e f \approx 56 \tag{72}$$

É importante observar que três das paredes dos canais são lisas, mas a quarta parede é um meio poroso: a camada de difusão gasosa (GDL). Para este meio poroso, a queda de pressão é determinada por meio da Lei de Darcy (Dullien *apud* Barbir, 2005):

$$\Delta P = \eta \frac{Q}{kA} L, \tag{73}$$

onde:

$\eta$ é a viscosidade do fluido (kg $m^{-1}$ $s^{-1}$);

$Q$ é a taxa volumétrica de fluxo através da célula ($m^3$ $s^{-1}$);

$k$ é a permeabilidade ($m^2$);

$A$ é a área da secção transversal do campo de fluxo ($m^2$);

$L$ é o comprimento do campo de fluxo (m).

Esta mesma equação pode ser usada para obter os valores de queda de pressão aproximados por meio de qualquer campo de fluxo, desde que este seja laminar. A constante de permeabilidade, $k$, se refere a todo o campo de fluxo, e é estimada numericamente. Para um fluxo laminar, a queda de pressão é linearmente proporcional à velocidade.

### 4.5 Modelo aglomerado-inundado-filme-fino para a camada catalítica

A modelagem e a caracterização experimental da camada catalítica de células a combustível tipo PEM é um dos principais problemas enfrentados pelos pesquisadores dessa área, pois se trata de uma estrutura complexa de aglomerados interconectados de micro-poros envolvidos por macro-poros, onde se estabelece o fluxo de cargas, calor, água líquida e gases reagentes.

Conforme descrito por Fleig *apud* Fuel Cell Handbook (2004), distinguem-se quatro tipos de modelos de eletrodos para células a combustível:

1. Modelo contínuo: nesta abordagem o eletrodo é representado por uma região homogênea de difusão, reações eletroquímicas e condução eletrônica e iônica. Os processos relacionados à tripla fase e o impacto da existência de microestruturas no eletrodo são desprezados. Este modelo deve ser calibrado para cada tipo de geometria (de eletrodo), e para cada conjunto de condições de operação. Não é possível a distinção entre as diferentes regiões características de sobrepotenciais eletroquímicos;

2. Modelo multipartículas: esta abordagem reconhece que o eletrodo é formado por muitas partículas com diferentes fases. Fatores como conectividade, percolação e outros relacionados ao transporte de massa são considerados. Do ponto de vista numérico, uma ou mais redes são adicionadas ao modelo contínuo;

3. Modelo de distribuição de densidade de corrente local: é um refinamento do modelo de multipartículas. Considera a não-homogeneidade da densidade de corrente entre as partículas. Aplica o Método dos Elementos Finitos (FEM), e

4. Modelo micro-cinético: neste modelo as reações intermediárias próximas à região de tripla fase reacional (TPB – *Triple Phase Boundary*), são consideradas. Pode ser aplicado em implementações multipartículas ou análise de densidade de corrente local, em modelos unidimensionais. É utilizado na otimização de eletrocatalisadores ou no estudo da oxidação direta de hidrocarbonetos.

O modelo utilizado neste trabalho é classificado como Modelo contínuo, com o tratamento de aglomerados segundo alguns parâmetros observados nas FIG. 7 e 8, e é chamado de aglomerado-inundado-filme-fino. O eletrólito usado é um ionômero condutor de prótons. A camada difusora é composta de tecido de carbono (ou papel de carbono).

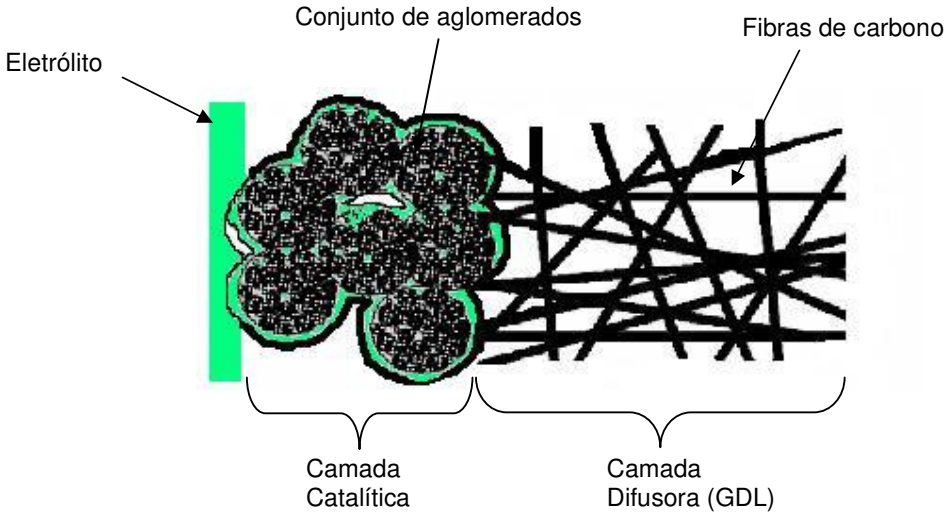



FIGURA 7: Região eletródica: membrana / camada catalítica / GDL.
(adaptado de Karan, 2007)

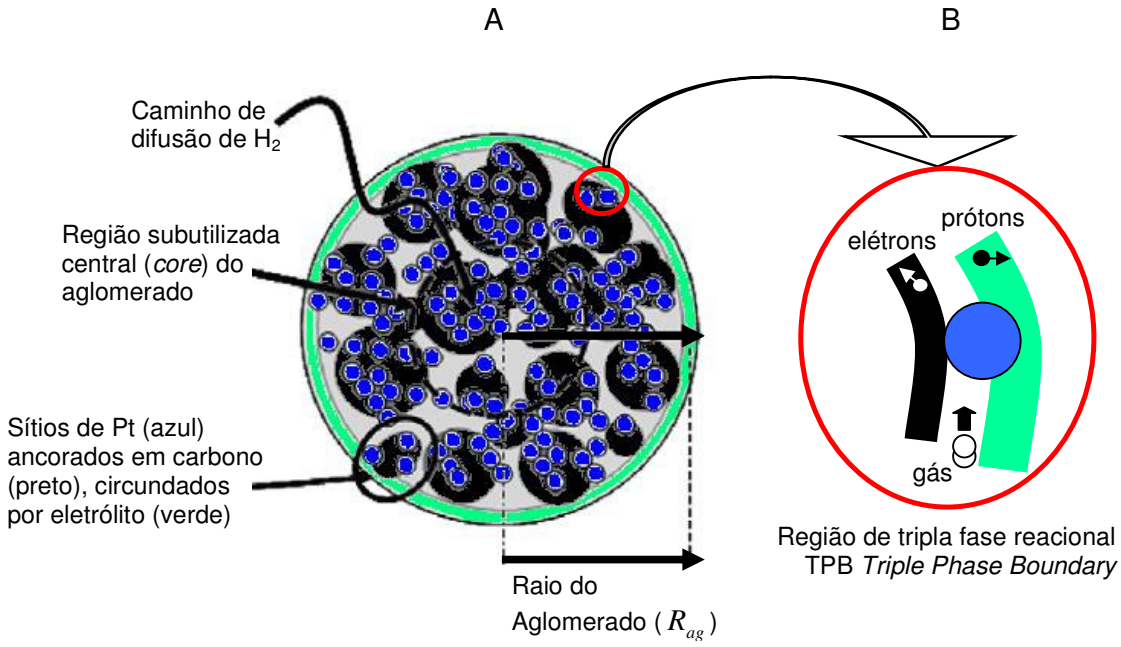
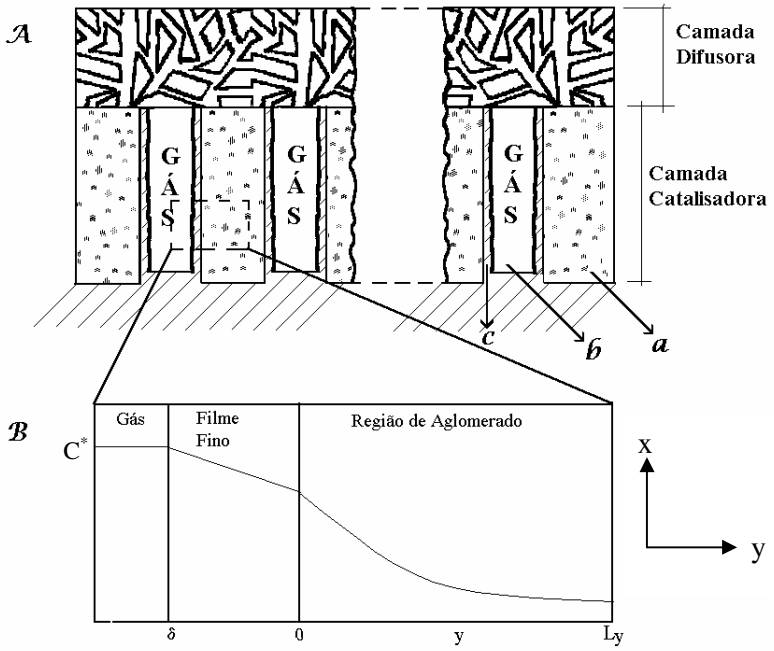



FIGURA 8: Esquema de aglomerado (A) e tripla fase reacional (B).
(adaptado de Karan, 2007)

Segundo Springer e Raistrick (1989), este modelo foi desenvolvido originalmente por Giner e Hunter (1969), depois foi apresentado por Iczkowski e Cutlip (1980), e por Björnbom (1987), que incluíram o conceito de filme fino e efeitos da resistência ôhmica em modelos de estado estacionário. Posteriormente, Springer e Raistrick (1989), estenderam a idéia de aglomerado-filme-fino para o domínio de freqüências e apresentaram um modelo dinâmico de difusão no aglomerado.




*a* - Aglomerado: carbono, platina e eletrólito

*b* - Canal de gás

*c* - Filme fino de eletrólito

FIGURA 9: Estrutura do eletrodo, com região de macro-poros, filme fino e micro-poros (A), e perfil de concentração do gás reagente (B).
(Oliveira Neto, 2001)

Este modelo descreve a densidade de corrente num meio catalítico ou camada catalítica, que consiste de aglomerados de material condutor iônico e partículas condutoras eletrônicas parcialmente recobertas com catalisador (Siegel *et al.*, 2003). A FIG. 8 destaca a região de tripla fase reacional, na qual o gás reagente é adsorvido no sítio de platina, liberando elétrons e prótons.

A densidade de corrente local pode ser expressa analiticamente por meio da solução de um sistema de equações para difusão e para a cinética de eletrodo (relação de Butler-Volmer), para um aglomerado com potenciais eletrônicos e iônicos constantes.

A difusão do gás reagente através de um elemento diferencial do aglomerado se dá na direção *Y*, conforme é mostrado na FIG. 9. O fluxo de corrente se dá na direção *X*, e é ortogonal à direção de difusão.

A região de filme-fino-aglomerado possui, por hipótese, concentração uniforme $C^*$, que representa a concentração de equilíbrio no eletrólito na região de interface. A espessura do filme fino, indicada por $\delta$, representa a porção do caminho de gás dissolvido a partir da região de distribuição até a região catalítica, com coeficiente de difusão $D_{elet}$. Ao longo do caminho descrito não há presença de sítios catalíticos (Springer e Raistrick, 1989).

A região de aglomerado é descrita fisicamente por uma fina rede interconectada de sítios eletrolíticos suportados em carbono, e matematicamente como uma região uniforme com coeficiente de difusão $D_{ag}$, e localmente, apresenta sorvedouros de gás reagente com geração de uma densidade de corrente por unidade de volume desta região catalítica micro porosa e ativa. Na superfície das partículas catalíticas (Pt), a taxa de troca eletrônica local é $k'$, e a densidade de corrente é dada pela relação de Tafel:

$$i = n\mathbf{F}k'C(Y)\exp\left[\frac{\alpha n\mathbf{F}\eta_p}{RT}\right] = n\mathbf{F}k'Ce^{\mu}, \tag{74}$$

na qual $\mu$ é o sobrepotencial reduzido, que é assumido suficientemente distante do potencial de reversibilidade para que seja desprezada a corrente reversa. O uso da aproximação de Tafel exige que o sobrepotencial seja alto o suficiente para que o termo anódico da relação de Butler-Volmer possa ser desprezado.

Para uma superfície catalítica plana com a mesma área superficial de difusão e densidade de corrente do aglomerado, a taxa efetiva de troca eletrônica

$k^0$ pode ser escrita em termos da taxa real de troca eletrônica local $k'$ da seguinte maneira:

$$k^0 = k' A_V L_y , \tag{75}$$

na qual $A_V$ é a área superficial catalítica por unidade de volume do aglomerado e $L_y$ é a espessura efetiva do aglomerado. Dessa maneira, a corrente por unidade de volume se escreve:

$$i_V = nFk' A_V Ce^{\mu} = nF \frac{k^0}{L_y} Ce^{\mu} \tag{76}$$

Na dimensão $Y$, pode-se ignorar a resistência do eletrólito, tornando o sobrepotencial local constante, e então se pode escrever (Springer e Raistrick, 1989):

$$i_V = \frac{1}{\Theta} \frac{\partial^2 \eta_p}{\partial Y^2} = nFD_{ag} \frac{\partial^2 C}{\partial Y^2} \tag{77}$$

$$\eta_{P,0} - \eta_{P,L} = nF\Theta D_{ag} \left[ C^* - C(L_y) \right] \tag{78}$$

onde $\Theta$ é a resistividade iônica. Da equação (78) observa-se que a queda de potencial é proporcional ao gradiente de concentração, o qual se dá transversalmente ao aglomerado. Esta relação indica ainda a necessidade de uma rede hidrofóbica de distribuição dos gases formada por macro-poros, uma vez que, em média, há corrente na direção ortogonal ao sobrepotencial (ou seja, ortogonal à direção de difusão do gás reagente).

A equação diferencial que descreve a difusão no aglomerado é:

$$-\frac{\partial \mathrm{C}}{\partial \mathrm{t}} + D_{ag} \frac{\partial^2 C}{\partial \mathrm{Y}^2} = \frac{k^0}{\mathrm{L_y}} C.\exp(\mu) \tag{79}$$

E sua solução na forma geral (considerando-se as condições de contorno apropriadas) é (Springer e Raistrick, 1989):

$$C^0 = A\exp\sqrt{\frac{k^0\exp\mu}{L_y D_{ag}}}y + B\exp\sqrt{\frac{k^0\exp\mu}{L_y D_{ag}}}y = A\exp(\Phi)\exp\left(\mu/2\right)y + B\exp(-\Phi)\exp\left(\mu/2\right)y \text{ , (80)}$$

na qual $y$ representa a distância fracionária $y/L_y$ e $\mu$ o sobrepotencial reduzido $\eta_p/b$ ($b$ é o coeficiente angular da equação de Tafel, definido pela equação (20)), e os parâmetros de difusão no aglomerado ($\Phi$) e de difusão no filme fino ($\Gamma$) são definidos como:

$$\Phi = \sqrt{\frac{k^0 L_y}{D_{ag}}} \tag{81}$$

e

$$\Gamma = \frac{\delta\, k^0}{D_{elet}} \tag{82}$$

Estes parâmetros independem do potencial e são usados para obter a concentração local na região de aglomerado (Springer e Raistrick, 1989):

$$c^0(y) = \frac{\dfrac{\cosh\Phi\; e^{\frac{\mu}{2}(y-1)}}{\cosh\Phi\; e^{\frac{\mu}{2}}}}{1+\Gamma\, e^{\mu}\,\dfrac{\tanh\Phi\; e^{\frac{\mu}{2}}}{\Phi\; e^{\frac{\mu}{2}}}} \tag{83}$$

A densidade de corrente de troca efetiva é definida por:

$$i_0 = nFk^0 C^* \tag{84}$$

Quando se descreve o modelo completo de eletrodo, o valor dado por (84) é multiplicado pelo fator de rugosidade $\gamma_{rugosidade}$, para se obter a densidade de corrente de troca equivalente de um eletrodo liso.

Pode-se definir ainda a densidade de corrente reduzida, do aglomerado para o eletrólito, a qual pode ser definida como a densidade de corrente real $i$ dividida pela densidade de corrente de troca $i_0$:

$$J = \frac{i}{i_0} = e^{\mu} \int_0^1 c(y) dy \tag{85}$$

Substituindo a equação (83) em (85):

$$J = \frac{e^{\mu} \dfrac{\tanh \Phi \, e^{\frac{\mu}{2}}}{\Phi \, e^{\frac{\mu}{2}}}}{1 + \Gamma e^{\mu} \dfrac{\tanh \Phi \, e^{\frac{\mu}{2}}}{\Phi \, e^{\frac{\mu}{2}}}} \tag{86}$$

na qual o termo $\left( \tanh \Phi \, e^{\frac{\mu}{2}} \right) / \Phi \, e^{\frac{\mu}{2}}$ é denominado fator de efetividade catalítico (Cutlip *apud* Springer e Raistrick, 1989). O valor $\Phi \, e^{\frac{\mu}{2}}$ é análogo ao módulo de Thiele. Quando o valor de $\Phi$ aproxima-se de zero, este termo se aproxima do valor 1 (um), e a densidade de corrente é aquela definida para a difusão em filme fino considerando um eletrodo liso, dada por:

$$J = \frac{e^{\mu}}{1 + \Gamma e^{\mu}}, \tag{87}$$

a qual se reduz ainda a $J = e^{\mu}$, para o caso de um eletrodo liso, cuja cinética não esteja limitada por transporte de massa.

Na implementação das rotinas de densidade de corrente no *software* utilizado, o modelo de aglomerados foi aplicado para as camadas catalíticas do ânodo e do cátodo, por meio das respectivas expressões analíticas (Broka, 1995):

$$i_a = -6Fl_{cat}(1 - e_mac) \left\{ \frac{D_{ag}}{R_{ag}^2} \right\} \left[ 1 - R_{ag} \sqrt{\frac{i_{0,a} Sa}{2Fc_{H2}^{ref} D_{ag}}} \coth \left( R_{ag} \sqrt{\frac{i_{0,a} Sa}{2Fc_{H2}^{ref} D_{ag}}} \right) \right] \left\{ c_{H2}^{ag} - c_{H2}^{ref} \exp \left( \frac{-F}{RT} \eta_P \right) \right\} \tag{88}$$

$$i_c = 12Fl_{cat}(1 - e_mac) \left\{ \frac{D_{ag}}{R_{ag}^2} \right\} \left[ 1 - \sqrt{\frac{i_{0,c} SaR_{ag}^2}{4Fc_{O2}^{ref} D_{ag}} \exp \left( \frac{2F}{RT} \eta_P \right)} \coth \sqrt{\frac{i_{0,c} SaR_{ag}^2}{4Fc_{O2}^{ref} D_{ag}} \exp \left( \frac{2F}{RT} \eta_P \right)} \right] \left\{ c_{O2}^{ag} \right\}, \tag{89}$$

nas quais os termos entre colchetes derivam da aplicação da equação (86) para $(1-J^{-1})$, $R_{ag}$ é o raio do aglomerado (m), $Sa$ é a área superficial específica da camada catalítica (ou área ativa) ($m^{-1}$), $F$ é a constante de Faraday (C $mol^{-1}$), $c_i^{ref}$ e $c_i^{ag}$ são as concentrações de referência dos gases usados e as concentrações desses gases na superfície do aglomerado (mol $m^{-3}$), $i_0$ é a densidade de corrente de troca (A $m^{-2}$), $R$ é a constante universal dos gases, $T$ é a temperatura (K), $\eta_P$ é o sobrepotencial (V) do ânodo ou cátodo dado por:

$$\eta_P = \phi_e - \phi_m - E_{0,e}, \tag{90}$$

onde $\phi_e$ é o potencial do eletrodo (cátodo ou ânodo), $\phi_m$ é potencial da membrana e $E_{0,e}$ é potencial de equilíbrio do ânodo ou cátodo, ou seja, $E_{0,a}$ é zero e $E_{0,c}$ é 1,23 V.

### 4.6 Parte experimental

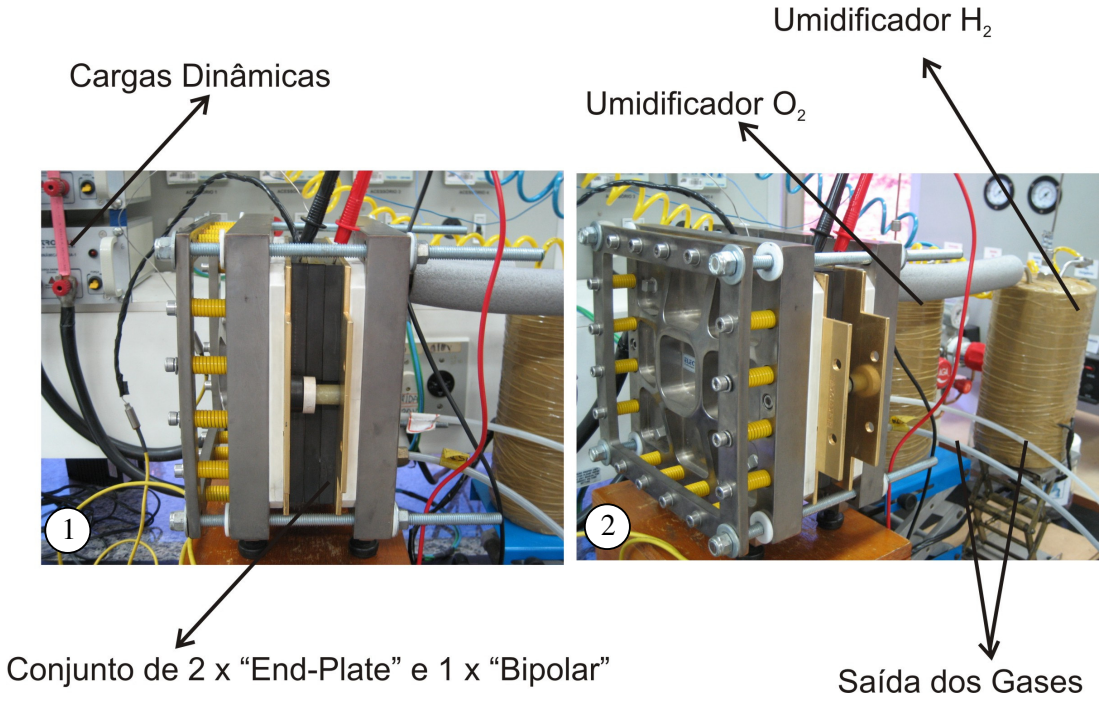
O estudo do dispositivo completo de célula a combustível a membrana polimérica com área útil (geométrica) de 144 $cm^2$ permitiu as validações dos modelos numérico-computacionais desenvolvidos. Os dados necessários para a comparação de valores para as variáveis de temperatura, vazão, velocidade, umidade, potencial e densidade de corrente foram obtidos por meio da operação desse dispositivo em laboratório.

Dessa maneira, a construção deste equipamento se caracterizou por:

1- Uma geometria otimizada de canais de distribuição, projetada no próprio laboratório (Cunha *et al.*,2007a; Robalinho *et al.*,2007; Cunha *et al.*,2007b; Robalinho, 2007, Kumar, 2003; ANEXO B);

2- As vedações foram estudadas e fez-se a opção pelo uso de um material de PTFE – *Polytetrafluorethylene* puro (Quimflex – Teadit), que proporcionou a estanqueidade satisfatória, e

3- Umidificadores externos à célula foram utilizados, e a refrigeração ou aquecimento foram feitos por meio de ventilação (quente ou fria), quando necessários.



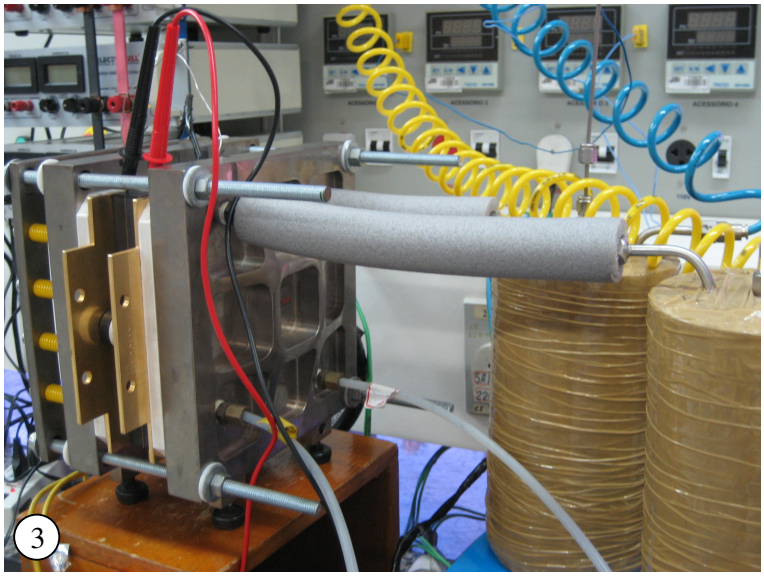




FIGURA 10: Operação de célula a combustível em laboratório.

A montagem do conjunto célula a combustível em bancada pode ser observada na FIG. 10, fotos 1,2 e 3. Além do painel de controle, com válvulas de gases e termostatos, há um conjunto de dois umidificadores e um conjunto de cargas dinâmicas.

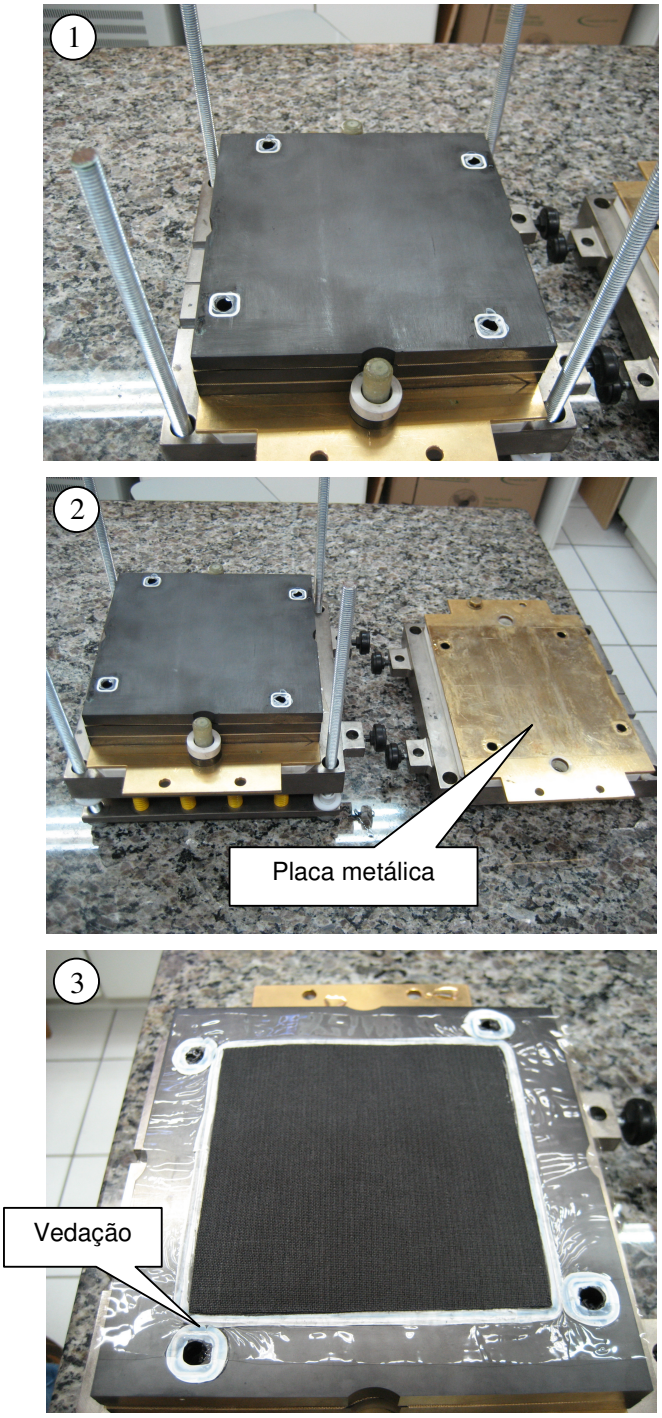



FIGURA 11: Desmontagem do protótipo em laboratório, fotos 1, 2 e 3.

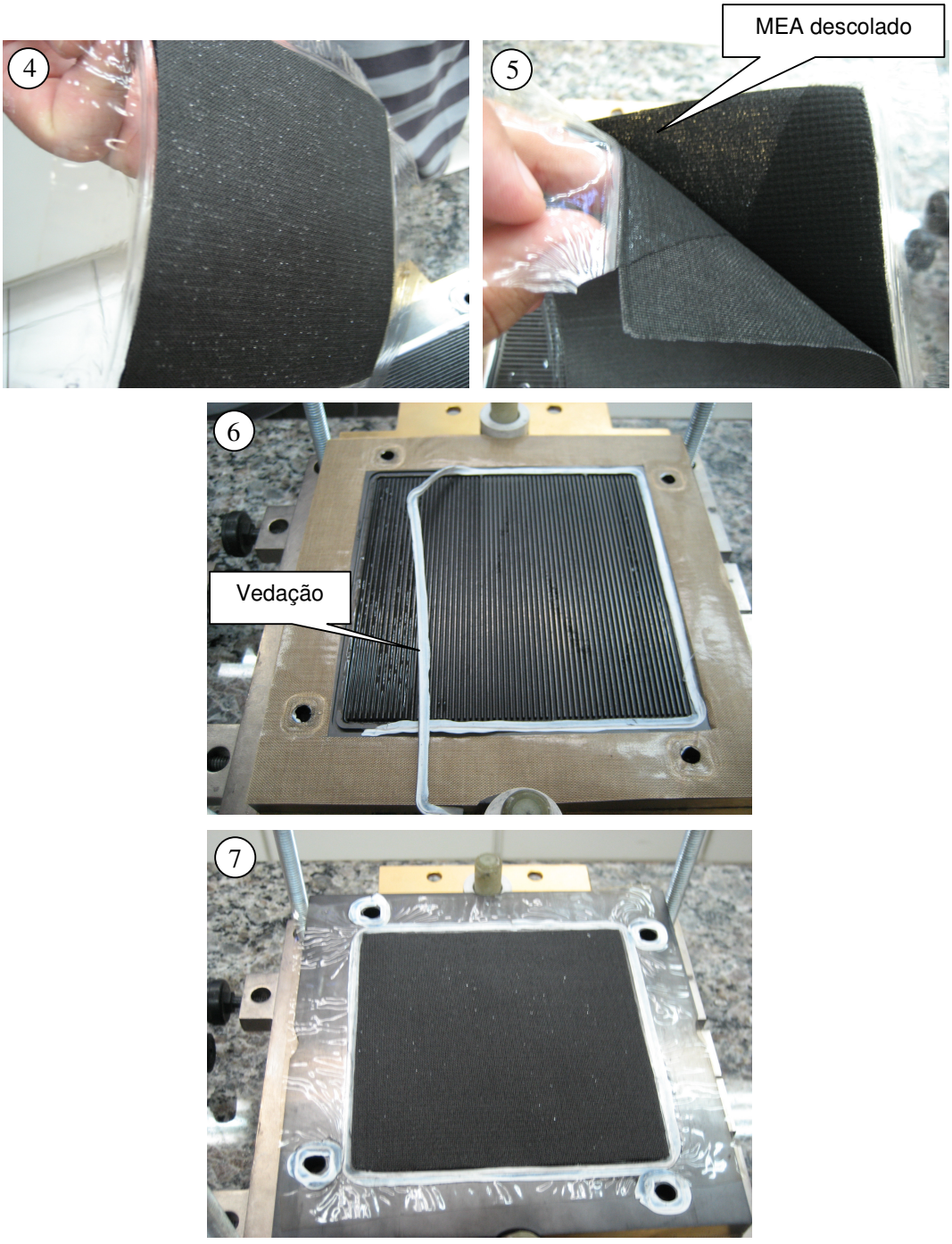



FIGURA 12: Desmontagem do protótipo em laboratório, fotos 4, 5, 6 e 7.

Na FIG. 11, fotos 1 e 2, as vedações dos canais principais (ortogonais) de distribuição dos gases (*manifolds*) são observadas; as fitas de teflon estão colocadas nos alojamentos de cada um dos lados das placas de grafite; ao lado da placa metálica (placa dourada, FIG. 11, foto 2), pode-se notar uma marca mais clara ao redor dos furos, onde as vedações estão apoiadas.

Os materiais e desenhos utilizados nos testes propostos se mostraram satisfatórios. A desmontagem do conjunto de placas e MEAs, necessária para a troca de MEAs, testes de vedação, verificação de vedações, ou ainda avaliação de encharcamento dos canais de distribuição dos gases, revelou (FIG. 11 e 12) que os MEAs montados não resistiram à operação prolongada e descolaram. Na foto 5, FIG. 12, observa-se claramente este fato. O manuseio do MEA durante a desmontagem danificou a membrana, que se rasgou no processo de inspeção. As vedações são observadas nas fotos 3 (FIG. 11), 6 e 7 (FIG.12). Na FIG. 12, foto 6, a fita de Teadit está sendo retirada do alojamento.

Esse resultado não influenciou o rendimento dos MEAs 02 e 03, uma vez que o procedimento adotado permitiu a operação imediatamente depois da prensagem. O descolamento dos MEAs foi observado apenas após sua utilização no protótipo de célula a combustível, ou seja, depois de realizadas as operações de ativação, ciclagem e operação em regime permanente para efeito de levantamento de curvas de polarização e medidas de bancada.

Em relação ao MEA 01, o resultado não alcançou a resposta esperada (conforme será discutido mais adiante na comparação dos resultados experimentais), porque foi observado o descolamento durante o procedimento de montagem do protótipo.

A composição do catalisador foi de 20% em massa de platina suportada em Vulcan XC-72R, fornecida pela empresa E-TEK. Este catalisador foi misturado com uma solução de ionômero (solução de Nafion®, 5% em massa, fornecido pela DuPont) e água ultrapura. O resultado dessa mistura, chamada de tinta, é finalmente utilizado para compor o ânodo e o cátodo do conjunto eletrodos-membrana (MEA).

Neste estudo, a superfície geométrica de eletrodos considerada foi de 144 $cm^2$ para todos os MEAs. O conteúdo de Nafion® nos eletrodos secos é de 35% em massa. As camadas catalíticas foram aplicadas no tecido de carbono e as cargas foram ajustadas em 0,4 e 0,6 mg Pt $cm^{-2}$ no ânodo e no cátodo, respectivamente (Andrade *et al*., 2008).

Utilizou-se a membrana Nafion® 115 (DuPont) como eletrólito sólido para todos os experimentos realizados. Este tipo de membrana é usual para o estudo em célula a combustível. Esta membrana foi desenvolvida nos anos 60 com a finalidade de produção eletrolítica de cloro pela DuPont. Ela é formada por um polímero perfluorado, que possui unidades de tetrafluorpolietileno ligado a um éter, que, por sua vez está ligado a um ácido sulfônico. Elevando a temperatura até aproximadamente 100 ºC, eleva-se a pressão de vapor e a membrana seca. Quando isto ocorre, a membrana torna-se isolante iônico. Este efeito determina o limite de operação da célula tipo PEMFC na faixa 75 ºC – 90 ºC (Gurau, 1998; Degussa, 1999).

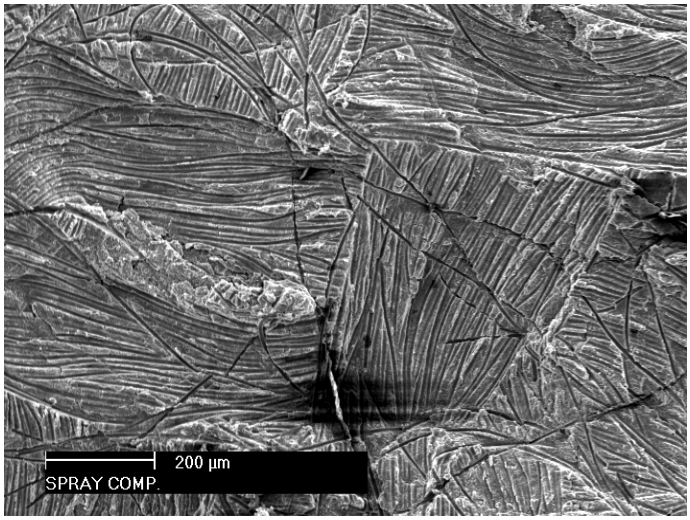



FIGURA 13: Tecido de carbono após a aplicação da solução catalítica pelo método de aspersão.

As membranas usadas nos experimentos foram tratadas com $H_2O_2$ (3% em massa) e $H_2SO_4$ (1,0 mol $L^{-1}$), a 80 ºC para remoção de impurezas minerais e orgânicas. Em seguida, foram lavadas com vários banhos de água destilada a 80 ºC. No método utilizado neste trabalho, a tinta foi depositada a quente, por meio do método de aspersão, de maneira uniforme, sobre o tecido de carbono,

com o uso de um robô XY automatizado. A FIG. 13 apresenta uma imagem de microscopia eletrônica do tecido de carbono após a aplicação da solução catalítica pelo método de aspersão.

As características do carbono usado para as placas bipolares (de uma face de distribuição de gás – chamadas monopolares ou *end-plates*, e de duas faces – chamadas bipolares), são: Ellor +25/45; nome comercial: JP900/45; porosidade (% do volume): 8; flexão (MPa): 58; compressão (MPa): 127; dureza Shore (C2): 65; coeficiente de dilatação térmica: 5,90; condutibilidade térmica a 20 ºC (W $m^{-1}$ $ºC^{-1}$): 112; resistividade (μΩ.cm): 1140 (valores médios fornecidos pelo fabricante para orientação de uso em eletroerosão).

As curvas de polarização e densidade de potência para o estado estacionário foram obtidas usando um simulador de carga Dynaload Electronic Load Model RBL 488-TDI. Todas as células a combustível foram operadas com hidrogênio puro, saturado com vapor de água a 85 ºC, e oxigênio puro, também saturado com vapor de água a 70 ºC, a pressão atmosférica. As células foram mantidas a temperatura média de 75 ºC, usando termostatos operando sobre resistências de aquecimento e ventilação forçada.

As curvas de polarização, medidas em células unitárias experimentais ligadas às cargas dinâmicas, são representações do desempenho de cada conjunto eletrodos-membrana (MEA). Além da relação potencial X densidade de corrente, pode-se obter outras informações sobre a célula a combustível em operação (Barbir, 2005), como por exemplo, a curva das densidades de potência (mW $cm^{-2}$), pois esta grandeza é o produto dos potenciais pelas densidades de corrente. Para o MEA 02, por exemplo, a densidade de potência obtida a partir do potencial de 0,7 V é aproximadamente 400 mW $cm^{-2}$, o que significa eficiência de 47%. Barbir (2005) ressalta que este potencial de operação é escolhido de acordo com a aplicação da célula. Uma célula que possua grande área útil (como a estudada neste trabalho) poderá ser mais eficiente do que uma célula compacta, desde que se selecione adequadamente o potencial de operação. O MEA 02 apresenta densidades próximas de 200 mA $cm^{-2}$ para o potencial de operação de 0,7 V. A seleção de um potencial menor (por exemplo, 0,6 V), significa menor eficiência, mas por outro lado, maiores densidades de corrente. A escolha de

potenciais de operação menores é observada quando o tamanho da célula é um parâmetro de projeto importante, ou seja, para células pequenas, faz-se a opção por trabalhar com maiores densidades de corrente. Para aumentar a eficiência (se esse parâmetro de projeto for importante), deve-se necessariamente aumentar o potencial de operação, diminuindo a densidade de corrente e a densidade de potência.

A caracterização das curvas de polarização é realizada sob condição de vazão de gases constante e em excesso, ajustadas ponto a ponto, segundo a corrente gerada. Desse modo, a condição de umidificação da membrana é mantida durante todo o procedimento de leitura de dados para definição da curva de polarização. Os desempenhos dos MEAs são avaliados pelo comportamento descrito pela curva de polarização. O valor da densidade de corrente a 600 mV é utilizado como valor padrão para comparação com outras células, pois este valor está na faixa usual de operação de células PEM (Andrade, 2008).

# 5 RESULTADOS

## 5.1 Estudos numéricos

### 5.1.1 Constantes, variáveis e parâmetros

Para os modelos numéricos aplicados no *software* COMSOL® as constantes, as variáveis, os parâmetros com valores de literatura aplicados ou estimados e os parâmetros com valores experimentais são apresentados na TAB. 1.

As condições dadas são válidas para a simulação de Caso Inicial (*Base Case)* e as modificações nestes dados são discutidas em cada conjunto de simulações. Sivertsen e Djilali (2004) e Siegel (2003) utilizam valores iniciais para simulações computacionais próximos aos adotados para o Caso Inicial (TAB. 1), porém as diferentes geometrias, algoritmos e condições de operação em laboratório geram diferentes valores para algumas das variáveis modeladas.

TABELA 1: Valores de variáveis, parâmetros e constantes adotados para o Caso Inicial (*Base Case*).

| Símbolo | Valor | Unidade | Parâmetro | Referência |
|---|---|---|---|---|
| $i_{0,a}$ | $2x10^3$ | A $m^{-2}$ | Densidade de corrente de troca anódica | Larminie e Dicks, 2003 |
| $i_{0,c}$ | 1 | A $m^{-2}$ | Densidade de corrente de troca catódica | Larminie e Dicks, 2003 |
| $F$ | 96487 | A s $mol^{-1}$ | Constante de Faraday | constante |
| $R$ | 8314 | J $mol^{-1}$ $K^{-1}$ | Constante universal dos gases | constante |
| $T$ | 348 | K | Temperatura (75 ºC) | operação |
| $V_{cel}$ | 0,7 | V | Potencial da célula | operação |
| $k_m$ | 14 | S $m^{-1}$ | Condutividade iônica da membrana | calculado |
| $k_c$ | 1000 | S $m^{-1}$ | Condutividade eletrônica dos eletrodos | calculado |
| $Sa$ | $7x10^5$ | $m^2$ $m^{-3}$ | Área superficial específica | calculado |

Continuação da TABELA 1: Valores de variáveis, parâmetros e constantes adotados para o Caso Inicial (*Base Case*).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $e_mic$ | 0,2 | ------ | Porosidade microscópica do aglomerado | Broka, 1995 |
| $e_mac$ | 0,4 | ------ | Porosidade macroscópica do aglomerado | Broka, 1995 |
| $R_{ag}$ | $1x10^{-7}$ | m | Raio dos aglomerados | Eikerling, 2007 |
| $kp$ | $1x10^{-12}$ | $m^2$ | Permeabilidade do meio poroso | calculado |
| $l_{cat}$ | $3,5x10^{-5}$ | m | Espessura da camada catalítica | calculado |
| $\omega_{H2,ent}$ | 0,6 | ------ | Fração mássica de entrada para $H_2$ | calculado |
| $\omega_{O2,ent}$ | 0,6 | ------ | Fração mássica de entrada para $O_2$ | calculado |
| $\omega_{H2O,c,ent}$ | 0,4 | ------ | Fração mássica de $H_2O$ no cátodo | calculado |
| $p_{ref}$ | $1,013x10^5$ | Pa | Pressão de referência (atmosférica) | constante |
| $p_{a,ent}$ | 52,45 | Pa | Pressão de entrada anódica | operação |
| $p_{c,ent}$ | 52,45 | Pa | Pressão de entrada catódica | operação |
| $D_{H2,H2O}$ | $2,79x10^{-5}$ | $m^2\ s^{-1}$ | Difusividade binária $H_2/H_2O$ | calculado |
| $D_{O2,H2O}$ | $5,94x10^{-6}$ | $m^2\ s^{-1}$ | Difusividade binária $O_2/H_2O$ | calculado |
| $M_{O2}$ | $32x10^{-3}$ | $kg\ mol^{-1}$ | Massa molar do oxigênio | constante |
| $M_{H2}$ | $2x10^{-3}$ | $kg\ mol^{-1}$ | Massa molar do hidrogênio | constante |
| $M_{H2O}$ | $18x10^{-3}$ | $kg\ mol^{-1}$ | Massa molar da água | constante |
| $K_{H2}$ | $3,9x10^4$ | $Pa\ m^3\ mol^{-1}$ | Constante de Henry para $H_2$ | Perry e Green, 1997 |
| $K_{O2}$ | $3,2x10^4$ | $Pa\ m^3\ mol^{-1}$ | Constante de Henry para $O_2$ | Perry e Green, 1997 |
| $drag$ | 3 | ------ | Coeficiente de transporte de $H_2O$ | Broka, 1995 |
| $c_{O2}^{ref}$ | 1,4486 | $mol\ m^{-3}$ | Concentração de $O_2$ de referência | calculado |
| $c_{H2}^{ref}$ | 2,4183 | $mol\ m^{-3}$ | Concentração de $H_2$ de referência | calculado |
| $\phi_a$ | 0 | V | Potencial anódico | constante |
| $x_{H2,in}$ | 0,93 | ------ | Fração molar de $H_2$ inicial | calculado |
| $x_{O2,in}$ | 0,46 | ------ | Fração molar de $O_2$ inicial | calculado |
| $D_{ag}$ | $4,98x10^{-12}$ | $m^2\ s^{-1}$ | Difusividade do gás no aglomerado | calculado |
| $v_{0,H2}$ | 7,4 | $m\ s^{-1}$ | Velocidade inicial para $H_2$ | calculado |
| $v_{0,O2}$ | 3,7 | $m\ s^{-1}$ | Velocidade inicial para $O_2$ | calculado |
| $Cte$ | 33,349 | $A\ s\ (kJ)^{-1}$ | F/RT | constante |

Para o parâmetro $kp$ (permeabilidade do meio poroso) tomou-se um valor obtido de um estudo numérico (APÊNDICE B) para camada porosa, cujo resultado foi de $kp = 1x10^{-12}\ m^2$. Para o parâmetro $k_m$ (condutividade da membrana) tomou-se o valor $k_m = 14\ S\,m^{-1}$, obtido experimentalmente (ANEXO A) nos laboratórios do IPEN. Com relação aos valores de potencial da célula ($V_{cel}$) os mesmos estão definidos no intervalo entre 0 e 1,0 V com incrementos de 0,2 V e 0,1 V. Esta parametrização foi feita para que se pudesse estabelecer a curva de polarização correspondente ao intervalo usual de potenciais de operação de célula.

Os valores de concentração de referência são calculados a partir das frações molares iniciais para cada um dos gases. Portanto, para o gás hidrogênio ($H_2$):

$$c_{H2}^{ref} = \frac{(x_{H2,in})(p_{ref})}{K_{H2}} \tag{91}$$

e para o gás oxigênio ($O_2$):

$$c_{O2}^{ref} = \frac{(x_{O2,in})(p_{ref})}{K_{O2}} \tag{92}$$

Da mesma forma, as concentrações de hidrogênio e oxigênio dissolvidos na superfície do aglomerado, o cálculo é feito a partir das frações molares de cada espécie na fase gasosa, por meio da Lei de Henry (equação (30)):

$$c_{H2}^{ag} = \frac{(p_{H2})(x_{H2})}{K_{H2}} \tag{93}$$

e

$$c_{O2}^{ag} = \frac{(p_{O2})(x_{O2})}{K_{O2}} \tag{94}$$

Os valores de frações molares foram determinados (Young, 1981 e Battin, 1981) com base nos valores de frações mássicas (condição inicial), para os gases umidificados:

$$x_{H2,in} = \frac{\dfrac{\omega_{H2,ent}}{M_{H2}}}{\dfrac{\omega_{H2,ent}}{M_{H2}} + \dfrac{1-\omega_{H2,ent}}{M_{H2O}}} \tag{95}$$

e

$$x_{O2,in} = \frac{\dfrac{\omega_{O2,ent}}{M_{O2}}}{\dfrac{\omega_{O2,ent}}{M_{O2}} + \dfrac{1-\omega_{O2,ent}}{M_{H2O}}} \tag{96}$$

A aplicação do equacionamento de Maxwell-Stefan (equação (34)) é feita a partir da formulação não-conservativa, pois se considera que há um sorvedouro dos reagentes, de tal maneira que a hipótese de incompressibilidade dos gases é satisfeita. Portanto, o termo convectivo da equação (34) sai do operador $\nabla$, resultando na expressão dada pela equação (37). Com esta modificação o equacionamento ganha estabilidade (além de não ser necessário o cálculo da equação de continuidade (equação (27)), quando se calcula o balanço de massa.

O coeficiente de transporte de água, *drag*, representa o número de moléculas de água que são arrastadas em direção ao cátodo através da membrana, por próton. O valor utilizado na modelagem proposta, $drag = 3$, é o mesmo adotado por Sivertsen e Djilali (2004), ao modelarem células PEM usando um código CFD em 3D.

O valor adotado para o parâmetro $Sa$ foi obtido tomando-se por base leituras experimentais dos experimentos de Voltametria Cíclica, conforme descrito no APÊNDICE A. Depois da análise dos resultados e da comparação com valores da literatura (Pozio *et al.*, 2002; Sun *et al.*, 2005), observou-se que havia a necessidade de realização de um planejamento fatorial (Neto *et al.*, 2007) para análise mais refinada do intervalo $7x10^5 – 10x10^5$ $m^2$ $m^{-3}$.

O intervalo acima foi adotado porque corresponde às médias dos valores encontrados experimentalmente ($7x10^5$ $m^2$ $m^{-3}$), e desta média com a média de literatura ($13x10^5$ $m^2$ $m^{-3}$). Para a outra variável, a pressão *p*, utilizou-se o intervalo 14 – 26 Pa, pois estes valores refletem o valor médio de pressão obtido

numericamente a partir das leituras dos canais de referência (APÊNDICE B), tomados com variação de ± 30% em torno do valor 20 Pa. Foram realizados quatro planejamentos fatoriais $2^2$, nos quais os efeitos das variáveis *p* e $Sa$ foram investigados em dois níveis. Para cada valor de potencial no intervalo de 0,4 V – 0,7 V foi realizado um planejamento fatorial. A matriz de codificação e as respostas para as simulações computacionais referentes aos quatro planejamentos fatoriais considerados encontram-se no APÊNDICE D. Esta ferramenta estatística permite avaliar de forma multivariada o efeito de variáveis sobre uma dada resposta para um sistema em particular, além disso é possível capturar possíveis interações entre as variáveis investigadas, as quais não podem ser detectadas quando se faz um estudo univariado.

A análise individual dos quatro planejamentos fatoriais $2^2$ revela que a variável pressão não tem efeito significativo sobre a resposta densidade de corrente. Por outro lado, a variável $Sa$ tem um efeito positivo bastante expressivo sobre a resposta escolhida. Isto significa que a variação de $Sa$ do nível inferior para o superior leva à um aumento da densidade de corrente. Com relação ao comportamento do efeito de $Sa$ em função do potencial, observou-se que seu efeito torna-se estatisticamente menos significativo para maiores valores de potencial. Estes resultados estão sumarizados no gráfico da FIG. 79 no APÊNDICE D. Com o objetivo de esclarecer esta relação, a variável potencial ($V_{cel}$) foi adicionada ao planejamento, ampliando-o para um estudo fatorial completo $2^3$.

A FIG. 14 apresenta um gráfico de probabilidade acumulada construído para analisar a significância estatística dos efeitos (efeitos principais e cruzados) das variáveis: *p*, $Sa$ e $V_{cel}$ sobre a resposta densidade de corrente do planejamento $2^3$ citado acima. Os efeitos cujos valores estão próximos de zero (reta (0,y)) são considerados não significativos, e aqueles que se encontram distantes desta região são significativos. Quanto mais afastado da região em torno da reta (0,y), maior será a influência da variável associada àquele efeito sobre a resposta.

Portanto, a partir da análise do gráfico de probabilidade acumulada, conclui-se que as variáveis $Sa$ e $V_{cel}$ apresentam maior influência sobre a resposta densidade de corrente. O efeito de $Sa$ é positivo, como observado na análise individual do planejamento $2^2$ apresentada anteriormente. O efeito de $V_{cel}$ é negativo e muito maior em módulo que o efeito de $Sa$. Por esse motivo é que se observa o deslocamento do efeito de $Sa$ em função do potencial no gráfico da FIG.79 (APÊNDICE D) quando se faz a análise dos planejamentos $2^2$.

Com relação aos pequenos valores utilizados para a pressão (*p*), é importante ressaltar que estes e referem às medidas nas fronteiras (*boundary*) superiores dos canais de distribuição de gases, ou seja, na interface desses canais com a camada porosa (GDL). Nessa interface definem-se, para finalidade de medidas numéricas, os Canais de Referência.

Com relação à $Sa$, observa-se que conforme o potencial aumenta sua influência diminui. Este comportamento praticamente linear, por se tratar da região de sobrepotencial devido à queda ôhmica, mostra a dependência da curva de polarização com relação ao valor de $Sa$. Na verdade, este parâmetro afeta diretamente a densidade de corrente de troca (Larminie e Dicks, 2003; Barbir, 2005), que determina a polarização por ativação na região de cinética lenta do eletrodo. Porém, alterando o formato da curva nesta região, tem-se como conseqüência o deslocamento da curva de polarização inteira para cima ou para baixo, conforme $Sa$ aumenta ou diminui, respectivamente. Portanto, a resposta do teste fatorial concorda com os dados obtidos por Barbir (2005) e apresenta o efeito esperado sobre a curva de polarização, ou seja, sobre o desempenho da célula estudada.

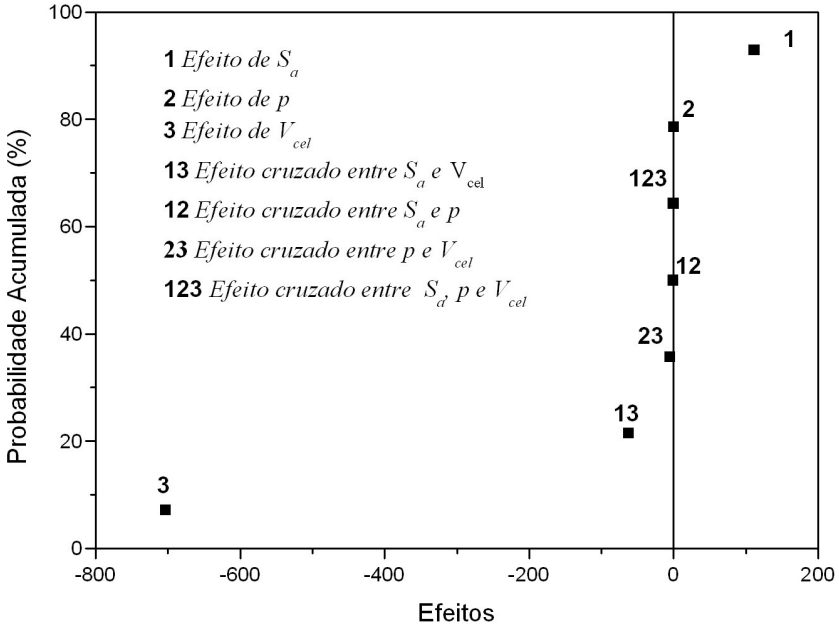



FIGURA 14: Gráfico de probabilidade acumulada dos efeitos sobre a densidade de corrente no planejamento fatorial $2^3$.

Teoricamente, a densidade de corrente de troca dá origem, na região de ativação, ao sobrepotencial por ativação (dependência exponencial, segundo equação de Butler-Volmer). Contudo, esse primeiro estágio na operação de uma célula é bastante rápido, e logo que se atinge uma densidade de corrente limite, não se observa influência das variáveis responsáveis por essa queda inicial de potencial. Quanto menor a densidade de corrente de troca, mais acentuada será esta queda de potencial, logo se observa redução do desempenho global da célula. As variáveis que definem os processos termodinâmicos na região de ativação não são as mesmas que governam os processos cinéticos da região ôhmica. Contudo, na avaliação de desempenho via curva de polarização, o deslocamento observado na região de ativação proporciona uma translação vertical (*Tafel slope*) da curva por inteiro no sentido de menores valores de potencial.

Para a análise de sensibilidade de parâmetros considerados importantes para o estabelecimento do Caso Inicial (*Base Case*), apresentam-se na TAB. 2 os valores utilizados para a avaliação inicial, que indicou a necessidade do estudo fatorial descrito anteriormente. A partir do Caso Inicial (*bc* nas tabelas), efetuaram-se as leituras referentes aos valores de densidades de corrente no

modelo numérico. As leituras foram realizadas para variação de até 40% do valor do Caso Inicial, considerando incrementos de 10% em todas as variáveis analisadas.

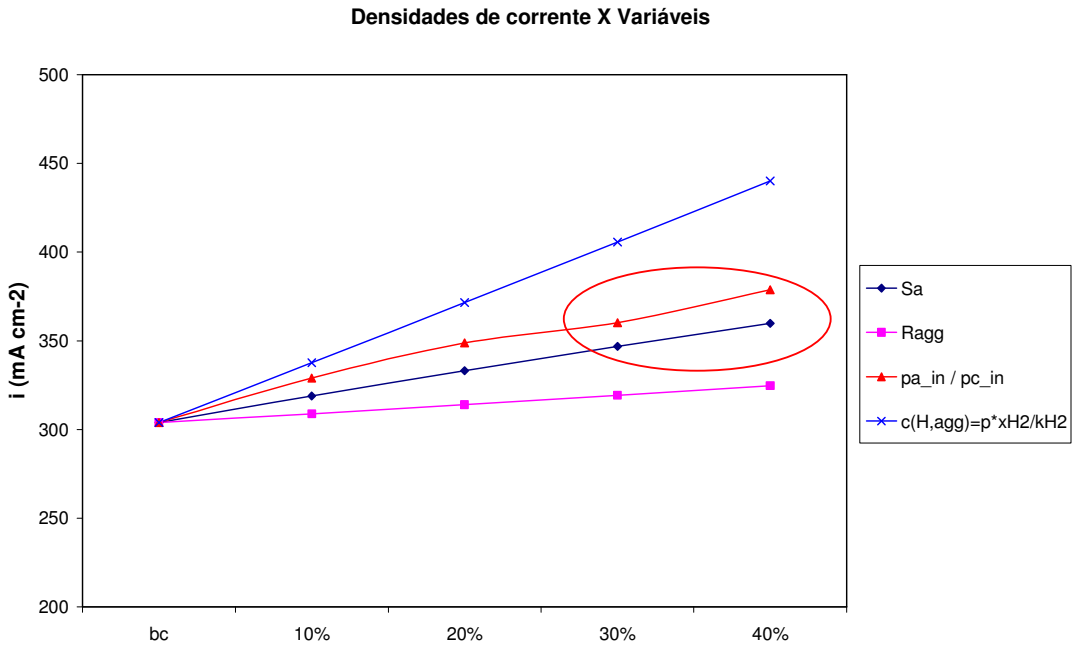



FIGURA 15: Resultados de análise de sensibilidade para *Sa*, $R_{ag}$ e *p*.

Com relação aos resultados apresentados na FIG. 15, destaca-se a importância de realizar uma avaliação mais rigorosa dos valores utilizados para a área superficial ativa (*Sa*), e para a pressão (*p*). A variável $R_{ag}$ não apresentou influência significativa sobre as medidas de densidades de corrente, na faixa considerada. Observa-se ainda, que a pressão (*p*) está diretamente relacionada à determinação da variável concentração (*c*), sendo a última uma função da variável pressão. Ainda que apresente maior variabilidade, o parâmetro concentração relaciona valores na região de aglomerado (camada catalítica), os quais são bastante difíceis de validação experimental.

TABELA 2: Variáveis analisadas e leituras de densidades de corrente.

| | $Sa\ (m^{-1})$ | $i_c\ (mA\ cm^{-2})$ |
|---|---|---|
| ***bc*** | $1{,}00 \times 10^{6}$ | 303,89 |
| **10%** | $1{,}10 \times 10^{6}$ | 318,82 |
| **20%** | $1{,}20 \times 10^{6}$ | 333,07 |
| **30%** | $1{,}30 \times 10^{6}$ | 346,72 |
| **40%** | $1{,}40 \times 10^{6}$ | 359,83 |

| | $R_{ag}\ (m)$ | $i_c\ (mA\ cm^{-2})$ |
|---|---|---|
| ***bc*** | $6{,}00 \times 10^{-6}$ | 303,89 |
| **10%** | $5{,}90 \times 10^{-6}$ | 308,83 |
| **20%** | $5{,}80 \times 10^{-6}$ | 313,94 |
| **30%** | $5{,}70 \times 10^{-6}$ | 319,22 |
| **40%** | $5{,}60 \times 10^{-6}$ | 324,68 |

| | $p_{a,ent} = p_{c,ent}\ (Pa)$ | $i_c\ (mA\ cm^{-2})$ |
|---|---|---|
| ***bc*** | $1{,}1 \times p^{ref}$ | 303,89 |
| **10%** | $1{,}2 \times p^{ref}$ | 328,97 |
| **20%** | $1{,}3 \times p^{ref}$ | 348,74 |
| **30%** | $1{,}4 \times p^{ref}$ | 360,21 |
| **40%** | $1{,}5 \times p^{ref}$ | 378,66 |

| | $c(H_2,ag)=px(xH_2/KH_2)\ (mol\ m^{-3})$ | $i_c\ (mA\ cm^{-2})$ |
|---|---|---|
| ***bc*** | $p$ | 303,89 |
| **10%** | $1{,}1 \times p$ | 337,58 |
| **20%** | $1{,}2 \times p$ | 371,53 |
| **30%** | $1{,}3 \times p$ | 405,7 |
| **40%** | $1{,}4 \times p$ | 440,07 |

Uma análise alternativa, por meio de estudos específicos, como mostra, por exemplo, Corrêa *et al.* (2005), permite classificar determinadas variáveis para um modelo mais robusto como: insensíveis, sensíveis e altamente sensíveis. Isto é possível com a utilização de um índice que determina a sensibilidade relativa daqueles parâmetros, dado por:

$$\gamma_s = \sum_{h=0}^{i_{FC,\max}} \frac{\sum_{i=1}^{k} [x_{0,h} - x_{c,h}(i)]^2}{x_{0,h}}, \tag{97}$$

o qual corresponde à análise de mínimos quadrados das respostas para correntes observadas no conjunto de células a combustível consideradas. Para valores de $\gamma_s$ menores ou iguais a 1, diz-se que o parâmetro é insensível para aquele modelo; para valores entre 1 e 100, que é sensível; e para valores acima de 100, que o parâmetro é altamente sensível. A conclusão do trabalho de Corrêa, que estudava a maneira como a escolha dos parâmetros afeta as características de potencial, potência e temperatura numa simulação de empilhamento de células PEM de 500 W, seria de que três variáveis relacionadas à densidade de corrente afetam significativamente o desempenho da célula. Além da própria medida de densidade de corrente, as duas variáveis que se mostraram mais sensíveis eram parâmetros termodinâmicos relacionando energia de ativação e atividade química, cujos valores foram relatados por Mann *et al.apud* Corrêa *et al.* (2005).

Carnes e Djilali (2005), analisaram as difusividades catódicas, a condutividade da membrana e as correntes de troca anódica e catódica, por meio de um algoritmo de minimização de uma função objetivo, a qual foi definida com base em medidas experimentais e calculada para densidades de corrente da célula. Apesar da conclusão esperada de que a condutividade da membrana é um parâmetro muito sensível (seguido das densidades de corrente de troca), este estudo evidencia a preocupação com a realização de estudos paramétricos e demonstra a utilidade de um algoritmo computacional bastante completo desenvolvido para este fim.

A condição de pressão constante, utilizada para a condição de contorno nas simulações, é usada (Versteeg, 2007) em situações nas quais as informações

exatas sobre a distribuição do fluxo são desconhecidas, mas valores de contorno da pressão são conhecidos. Tipicamente, são problemas de fluxo externo circundando objetos, fluxos com superfícies livres, fluxos internos com várias saídas.

Observa-se finalmente, que o estudo de parâmetros para inicialização (*setup*) de modelos computacionais é de extrema importância e que há a necessidade de aprofundamento das simulações paramétricas feitas no presente trabalho para o aprimoramento de um modelo mais completo e robusto.

### 5.1.2 Malha

O *software* utilizado para a realização das simulações numéricas possui um gerador automático de malha (*mesh*) que permite sua caracterização por meio dos parâmetros: comprimento máximo de elemento, taxa de crescimento, fator de curvatura, fator de corte e resolução de regiões finas. Além disso, possui malhas pré-definidas: *extremely coarse, extra coarse, coarser, coarse, normal, fine, finer, extra fine, extremely fine*. Há a possibilidade de construção de diferentes malhas para regiões distintas de subdomínio (3D), fronteira (2D) e arestas (1D).

O estudo sistemático de malhas para as duas geometrias principais estudadas, em seus domínios geométricos de definição, permite a obtenção de resultados numéricos que convergem para a resposta, independentemente da complexidade da malha. Tais malhas são, dentro dos limites computacionais de *hardware*, refinadas repetidamente, para que se obtenham os resultados mais próximos da solução real.

A única maneira de eliminar os erros relacionados a malhas menos refinadas seria realizar um estudo para verificação da dependência da malha. Isto significa efetuar refinamentos sucessivos da malha inicial, comparando os resultados relativos às diferentes malhas. De uma determinada malha em diante, as diferenças (erros) para certos resultados são desprezíveis. Então, dessa resposta em diante, não importa quão refinada seja a malha, obteve-se a solução procurada (Fortuna, 2000).

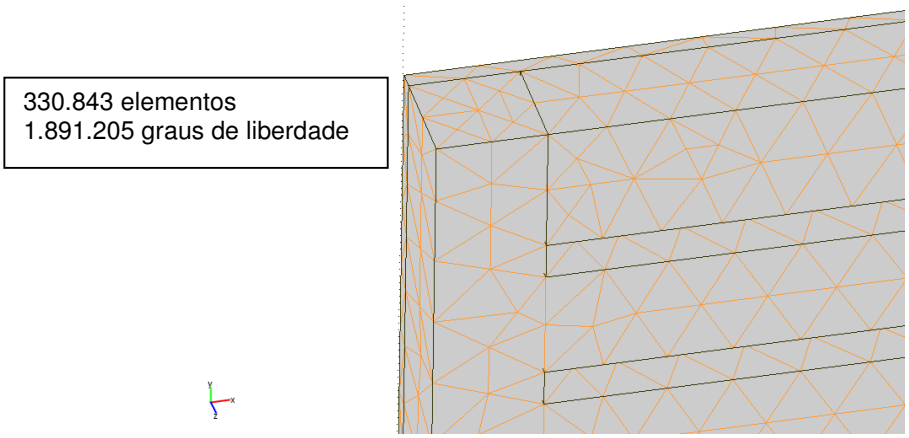



FIGURA 16: Malha do domínio Placa Inteira.

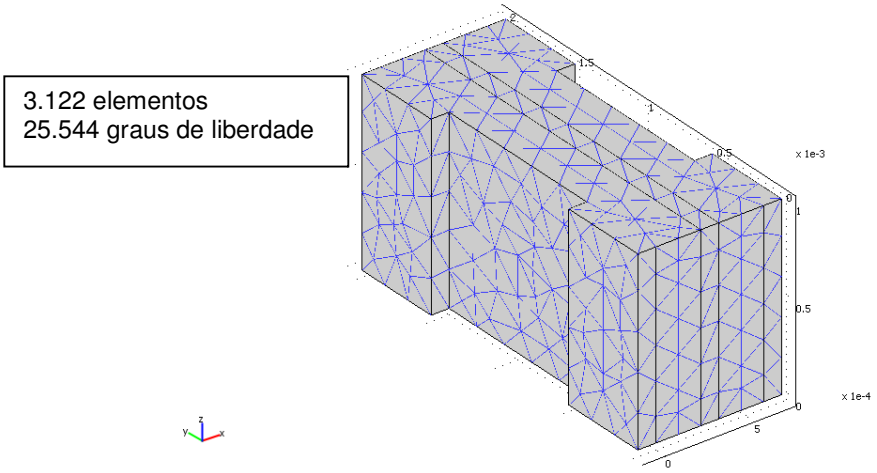



FIGURA 17: Malha do domínio MEA.

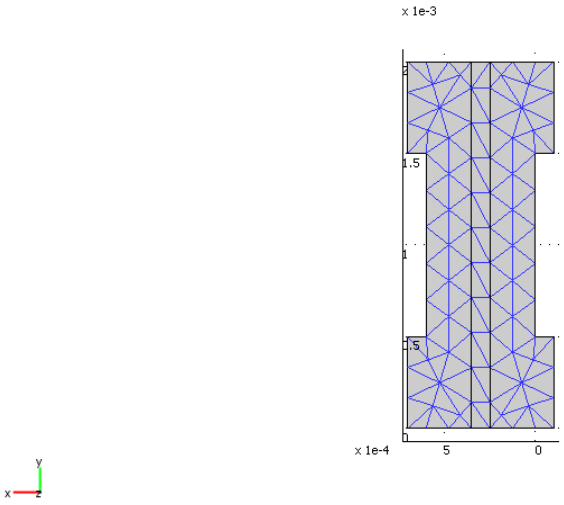



FIGURA 18: Vista lateral da malha para domínio MEA.

As malhas ilustradas nas FIG. 16, 17 e 18 contêm elementos tridimensionais tetraédricos nas configurações iniciais. Para os dois casos, Placa Inteira e MEA, foram realizados estudos para determinação de independência de malha. Os resultados para o Caso Inicial (*Base Case*) , para o modelo MEA, estão na TAB. 3.

A análise desses dados indica que não há dependência de refinamento de malha para a malha inicial adotada no Caso Inicial, pois a variação das respostas em densidades de corrente não é significativa quando se realiza a simulação com malhas mais densas.

TABELA 3: Respostas, densidades de corrente, de simulações do estudo de malhas para o Caso Inicial (*Base Case*).

| **Densidades de Corrente $i_c$ (mA cm$^{-2}$) a 75 ºC** | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | **3122 elementos** | **25544 DOF** | **com Adaptative Mesh** | |
| **E(V)** | **2x($p_{H2}$)** | | **2x($p_{H2}$)** | |
| **0,0** | 897,65 | 917,53 | 897,65 | 917,53 |
| **0,2** | 897,65 | 917,53 | 897,65 | 917,53 |
| **0,4** | 897,61 | 917,49 | 897,62 | 917,49 |
| **0,5** | 874,91 | 891,03 | 874,91 | 891,03 |
| **0,6** | 533,86 | 536,81 | 533,86 | 536,81 |
| **0,7** | 245,25 | 246,12 | 245,25 | 246,12 |
| **0,8** | 105,11 | 105,44 | 105,11 | 105,44 |
| **0,9** | 42,08 | 42,21 | 42,08 | 42,21 |
| **1,0** | 14,43 | 14,49 | 14,43 | 14,49 |
| | **10694 elementos; 57217 DOF** | | **com Adaptative Mesh** | |
| **E(V)** | **2x($p_{H2}$)** | | **2x($p_{H2}$)** | |
| **0,0** | 922,4 | 943,63 | 922,4 | 943,63 |
| **0,2** | 922,4 | 943,63 | 922,4 | 943,63 |
| **0,4** | 922,36 | 943,58 | 922,36 | 943,59 |
| **0,5** | 898,91 | 916,08 | 898,91 | 916,08 |
| **0,6** | 548,36 | 551,49 | 548,35 | 551,49 |
| **0,7** | 251,9 | 252,83 | 251,9 | 252,83 |
| **0,8** | 107,96 | 108,31 | 107,96 | 108,31 |
| **0,9** | 43,22 | 43,36 | 43,22 | 43,36 |
| **1,0** | 14,83 | 14,89 | 14,83 | 14,89 |

A FIG. 19 apresenta as curvas de polarização construídas a partir das leituras de densidades de corrente referentes aos dados da TAB. 3. A concordância observada em todos os casos indica que não há, para este modelo com as condições iniciais e de contorno impostas, dependência de refinamento para Malha 01 nem para Malha 02. Da mesma forma, não há dependência para ambas as malhas considerando o procedimento de refinamento automático (*Adaptative Mesh*), disponível no *software* utilizado. O uso de refinamento automático permite o aumento da eficiência computacional, pois este procedimento consiste em refinar a malha apenas em algumas regiões, as quais contêm elementos deformados (*skinned elements*). Carnes e Djilali (2005) utilizaram essa técnica de refinamento em modelagem de células PEM e obtiveram melhorias do desempenho do algoritmo.

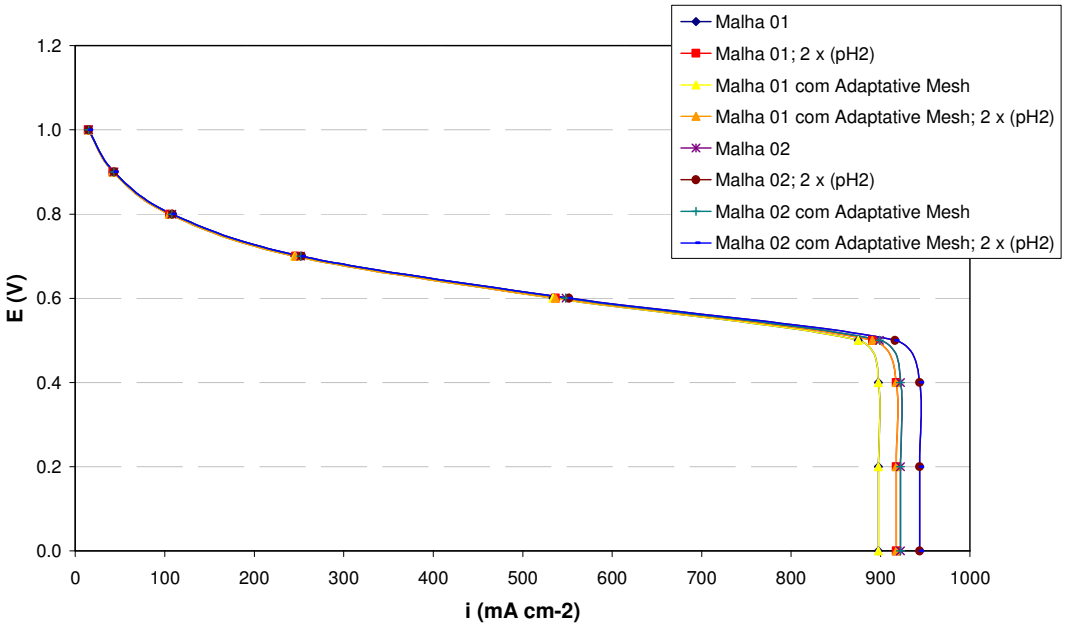



FIGURA 19: Resultados numéricos para estudo de malhas, para o Caso Inicial, T=75 ºC, P=1 atm, $V_{H2}$=0,5 L.min$^{-1}$, $V_{O2}$=1,0 L.min$^{-1}$.

Experimentalmente é comum ajustar a pressão de entrada dos gases na célula em operação para evitar uma situação em que o rendimento da célula é reduzido devido à falta de gás (*starvation).* Neste sentido, foram realizadas simulações para explorar o efeito da variação dos valores de pressão sobre o funcionamento da célula. Como referência foram utilizados os quatro casos citados anteriormente (malhas 01 e 02 com e sem refinamento automático), e o

valor de pressão foi atualizado para o dobro do valor estequiométrico no ânodo. É importante enfatizar que foram realizadas simulações para os valores de potencial definidos por $V_{cel}$ (seção 5.1.1). Os resultados numéricos mostram que, dentro da faixa de potencial investigada e para as condições de operação impostas, não há dependência da densidade de corrente com a variação de pressão anódica.

### 5.1.3 Implementação dos processos de transporte no COMSOL®

Uma vez desenvolvido o modelo matemático, utiliza-se um método numérico para resolver o equacionamento apresentado. Para um problema com múltiplos domínios e processos, como o tratado neste trabalho, necessita-se de um conjunto de algoritmos definidos de forma coerente para os respectivos domínios de cálculos.

O COMSOL® é um programa CFD – *Computational Fluid Dynamics*, que usa a técnica de discretização em elementos finitos. O pacote COMSOL® incorpora uma série de módulos, que possibilitam o uso do *software* "multifísico" ou "multiprocessos".

O *software* utilizado permite a simulação de modelos com diferentes dimensionalidades (1D, 2D e 3D), acoplamentos entre os diferentes processos e uso de funções definidas pelo programador. Para os casos tratados, utilizou-se o Módulo de Engenharia Química, além do Módulo Básico *Multiphysics*. Os algoritmos utilizados para resolução direta dos sistemas lineares (Burden, 1989) foram *UMFPACK* e *SPOOLES*, e para solução de domínios com maiores extensões, o *Geometric Multigrid* com pré-condicionador tipo *Vanka*. Este último algoritmo foi aplicado na solução do equacionamento de Navier-Stokes, no qual a variável *Vanka* era a pressão.

As hipóteses dos modelos implementados são:

1. os gases reagentes são tratados como gases ideais;

2. a célula opera em estado estacionário, com fluxo laminar e incompressível;

3. a célula é isotérmica, ou seja, a temperatura de operação é uniforme e constante em todo o domínio, sendo T = 348 K (75 ºC);

4. as reações eletroquímicas ocorrem apenas na camada catalítica;

5. fatores externas, como o efeito da gravidade, são desprezadas;

6. os materiais estruturais, meios porosos e membrana são isotrópicos e homogêneos;

7. as propriedades termodinâmicas e eletroquímicas dos gases e dos materiais sólidos são constantes, e

8. mudanças de fases não são consideradas, ouseja, a água existe apenas na fase de vapor em toda a célula, ou seja, o processo de simulação é monofásico.

A hipótese de temperatura constante da célula modelada é razoável, pois na maioria dos sistemas reais faz-se o controle desta variável por meio de um sistema de resfriamento a ar ou água, visando a desejada uniformidade térmica nas camadas difusoras, catalíticas e membrana. Cheng *et al.* (2007) fixaram a temperatura em 323 K para realizar modelagem numérica e otimização de células PEM. Sun *et al.* (2005) modelaram a influência de parâmetros do GDL e canais de distribuição para o cátodo de células PEM utilizando 353 K. Corrêa *et al.* (2005) realizaram estudo de sensibilidade para empilhamento de 500 W de células PEM operando a 333 K.

Pode-se definir uma seqüência de passos para a implementação dos modelos computacionais propostos, conforme discutido na seção 3.2:

1. definição da região de interesse: domínios de cálculo (geometria);

2. geração de discretização ou divisão de domínios (malha);

3. solução de processos (fenômenos) físicos e químicos a serem modelados;

4. especificação de condições de contorno e iniciais apropriadas;

5. especificação de algoritmos e condições de tolerância para convergência, e

6. análise e pós-processamento dos dados obtidos (validação experimental).

Com relação à solução numérica, a resolução de um problema de fluxo (velocidade, pressão, temperatura) é definida para os nós internos aos elementos (ou células). A precisão da solução para aplicações CFD é determinada pelo número de elementos na malha (*mesh*). Em geral, quanto maior o número de elementos (malha densa), mais precisas serão as repostas.

Para se obter resultados a respeito do meio poroso, fez-se um levantamento de dados de simulações de duas camadas da célula a combustível, ou seja, os canais de distribuição de gases e a camada de distribuição ou homogeneização dos gases (GDL). Para diferentes valores de permeabilidade, desde $10^{-12}$ $m^2$ a $10^{-6}$ $m^2$, simulou-se o fluxo nos canais e a difusão através do meio poroso, da mistura hidrogênio e vapor de água, na temperatura de operação da célula (75 $^oC$). No APÊNDICE B encontram-se mais detalhes deste estudo com o levantamento dos valores numéricos e gráficos comparativos de pressão para os Canais de Referência. Park e Li (2007) estudaram os processos de distribuição de gases em serpentina e através de meio poroso – GDL, e realizaram experimentos numéricos com valores de permeabilidade entre $10^{-13}$ $m^2$ e $10^{-6}$ $m^2$, evidenciando a necessidade de considerações numéricas em intervalos maiores para o ajuste dos modelos computacionais.

## 5.2 Domínios de cálculo

Definem-se cinco domínios geométricos do problema: canal de distribuição de gás $H_2$ ($\Omega_{canal-H2}$), GDL do ânodo ($\Omega_{GDLa}$), camada catalítica do ânodo ($\partial\Omega_a$), membrana trocadora de prótons ($\Omega_m$), camada catalítica do cátodo ($\partial\Omega_c$), GDL do cátodo ($\Omega_{GDLc}$), canal de distribuição de gás $O_2$ ($\Omega_{canal-O2}$), conforme indicado nas FIG. 20 e 21. Nos canais de distribuição, notam-se os subdomínios de entrada e saída de gases, $\partial\Omega_{ent-H2}$ e $\partial\Omega_{sai-H2}$ para o gás $H_2$ umidificado e

$\partial\Omega_{ent-O2}$ e $\partial\Omega_{sai-O2}$ para o gás $O_2$ umidificado. Nestes canais observam-se ainda os subdomínios referentes à superfície da placa de grafite, $\partial\Omega_{grafite}$, que se estende até metade da espessura da parede (0,25 mm).

Os gases umidificados são fornecidos à célula por meio dos canais de distribuição, os quais estão em contato com as camadas porosas anódica e catódica (GDL), por onde há permeação e transporte via poros. Este fenômeno de transporte é modelado via equações de Brinkman. Ambos os gases são tratados como ideais e são transportados por difusão e convecção.

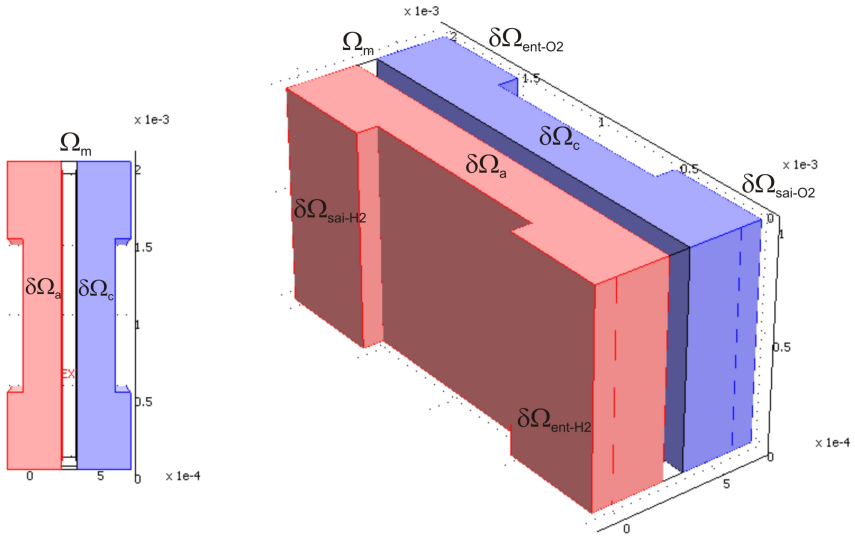



FIGURA 20: Domínio de cálculo para modelo 3D-parcial.

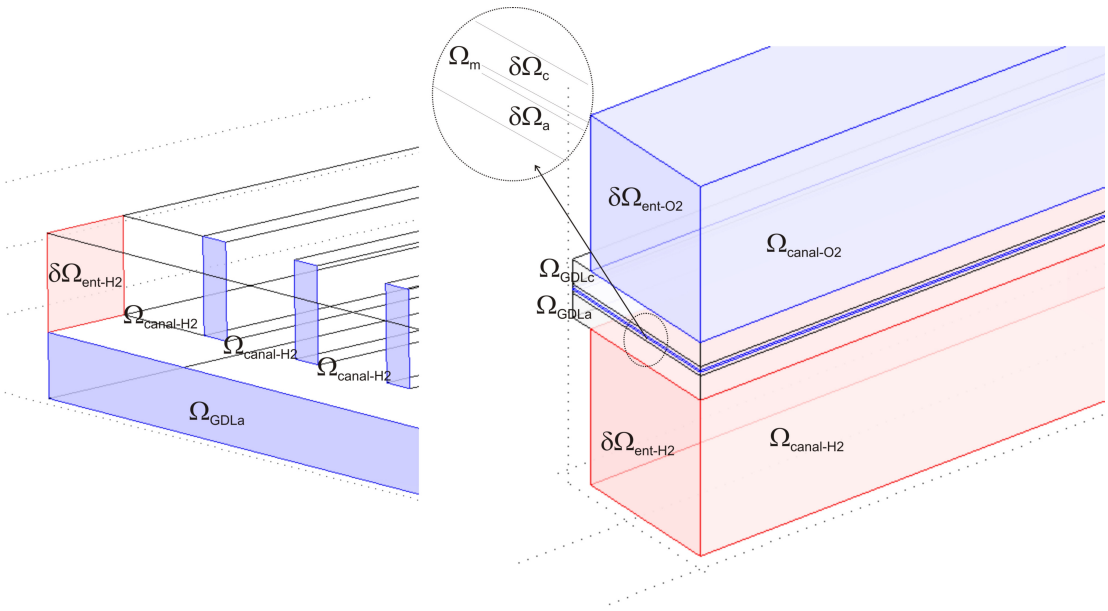



FIGURA 21: Domínios de cálculo com canais de distribuição e GDL (esquerda), e modelo com MEA (direita).

Em seguida os gases encontram as camadas catalíticas (anódica e catódica) onde ocorrem as reações de adsorção de $H_2$ (lado do ânodo) e adsorção de $O_2$ (lado do cátodo). Desta maneira, o hidrogênio é consumido no ânodo, formando prótons que permeiam a membrana em direção ao cátodo. Para cada próton que permeia a membrana, considera-se que há o transporte de três moléculas de água. A formação de água se dá na camada catalítica do lado catódico, onde há a reação envolvendo oxigênio, prótons e elétrons vindos do circuito externo.

## 5.3 Modelos numéricos parciais preliminares

Inicialmente, fez-se um estudo de escoamento dos fluxos de gases nos canais de distribuição anódico e catódico, para diferentes configurações geométricas. O desenho utilizado no laboratório foi comparado com uma geometria diferente, projetada para maximizar o contato elétrico com a camada de difusão de gases (GDL), e ainda distribuir melhor os gases, ou seja, aumentar as

velocidades médias para que a formação de água pudesse ter seu efeito minimizado.

Para o conjunto de experimentos discutidos a seguir as medidas para a caracterização das células a combustível foram obtidas galvanostaticamente em um protótipo operando a 75 ºC, usando oxigênio e hidrogênio saturados com vapor de água a 90 ºC (qualidade Millipore – Elix 3 model), pressão atmosférica e fluxo de hidrogênio de 8,33 x $10^{-6}$ $m^3$ $s^{-1}$. As áreas de fluxo de entrada para o Protótipo 1 e para o Protótipo 2 foram de 6 x $10^{-6}$ $m^2$ e 2,25 x $10^{-6}$ $m^2$, respectivamente. As densidades e viscosidades dos gases foram calculadas em função dos valores de pressão e temperatura usando modelos disponíveis no *software* COMSOL®. Esses modelos usaram condições de contorno do tipo *normal/pressure* para entrada de gás e *convective flux* para saída de gás. Os algoritmos utilizados para a resolução do equacionamento foram o *Direct UMFPACK* e o *SPOOLES* aplicados a uma malha de, aproximadamente, 200.000 graus de liberdade, num computador 3.2GHz Pentium IV PC com 4GB RAM e posteriormente num Intel 5320 Quad Core XEON Workstation com 4GB RAM.

Em primeira instância, um estudo elementar de geometrias parciais 3D com canais e camada porosa foi realizado, conforme ilustrado nas FIG. 22 e 23. Para os domínios de cálculo adotados, distingue-se com a cor azul o canal principal e com a cor verde os canais transversais da placa de distribuição de gases, assim como a camada porosa (transparente, acima dos canais), e a entrada do fluxo com a cor vermelha.

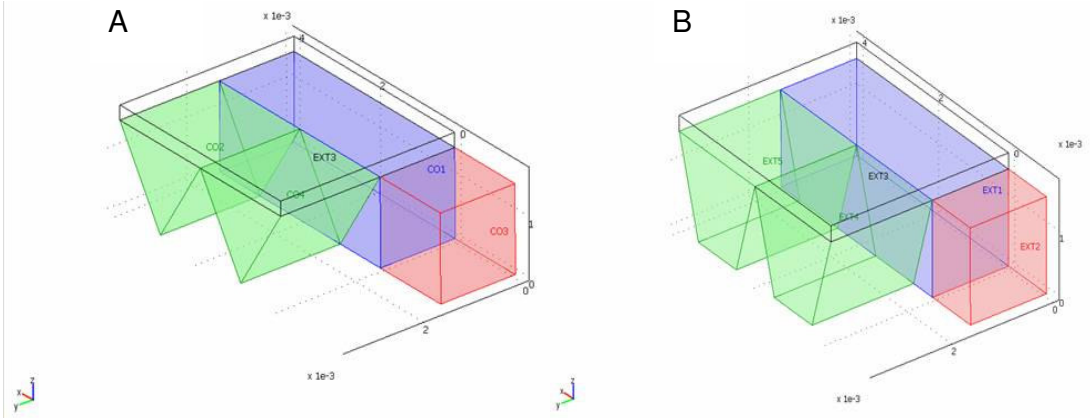



FIGURA 22: Geometrias Triangular (A) e Trapezoidal (B).

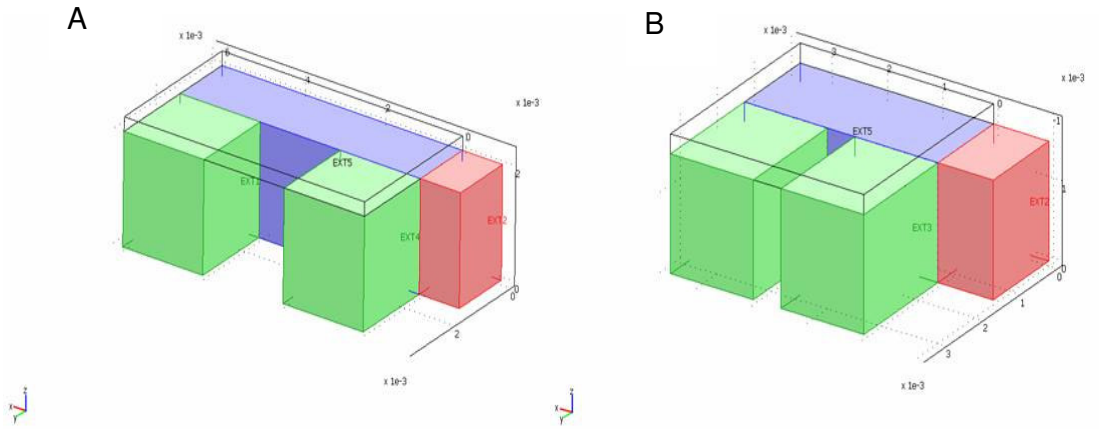



FIGURA 23: Geometrias Quadrada 2,0 mm (A) e Quadrada 1,5 mm (B).

Estas geometrias foram utilizadas para a determinação do comportamento dos fluxos em diferentes formas dos canais de distribuição e simuladas para a região anódica (gás hidrogênio). Os domínios de cálculos e respectivos resultados de análise numérica estão apresentados nas FIG. 24 a 27 (Robalinho *et al.*, 2007). Os dados referentes a estas simulações estão na TAB. 4. A leitura dos perfis de velocidade (FIG. 24 a 27) auxiliou a escolha por um perfil quadrado de 1,5 mm (Andrade, 2008).

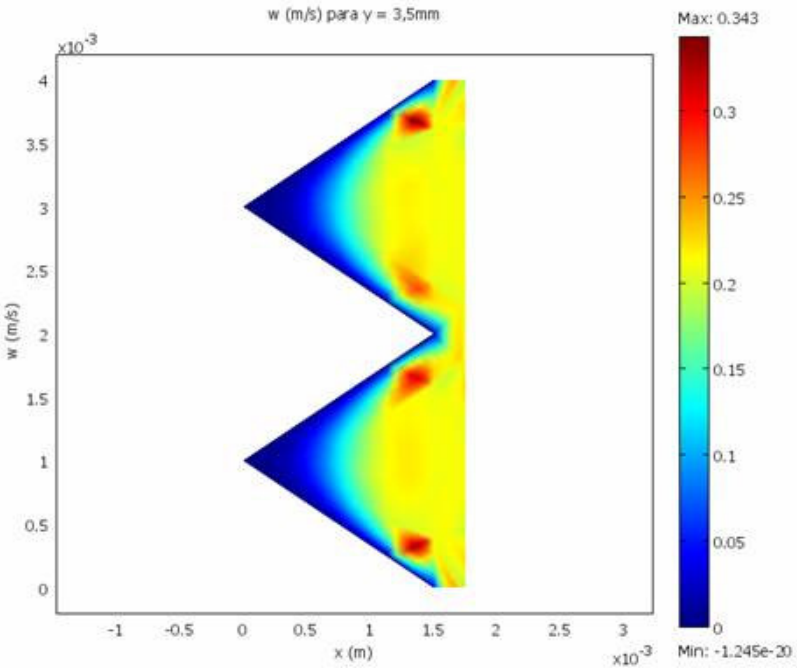



FIGURA 24: Perfil de velocidades (z), geometria triangular, P=1 atm, $V_{H2}$=8,33x10$^{-6}$ m$^3$ s$^{-1}$.

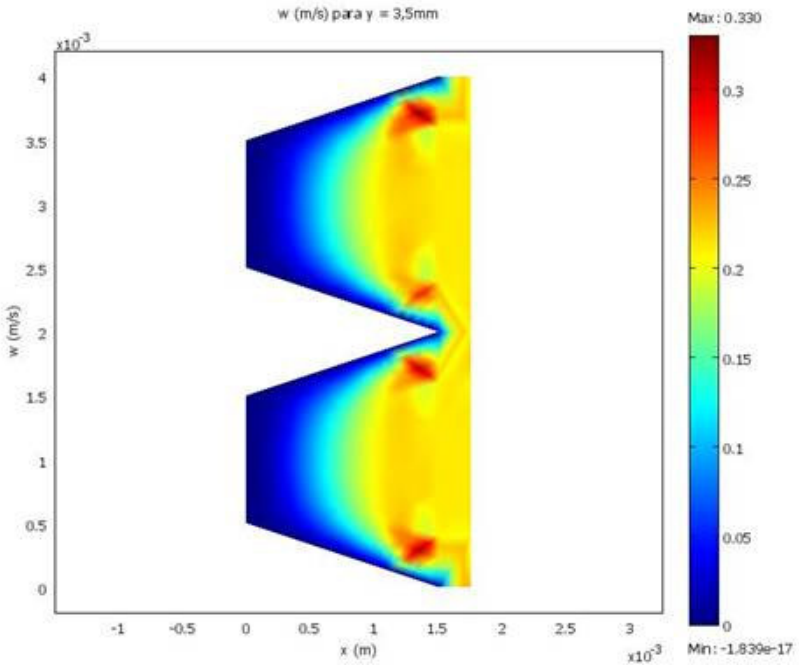



FIGURA 25: Perfil de velocidades (z), geometria trapezoidal, P=1 atm, $V_{H2}$=8,33x10$^{-6}$ m$^3$ s$^{-1}$.

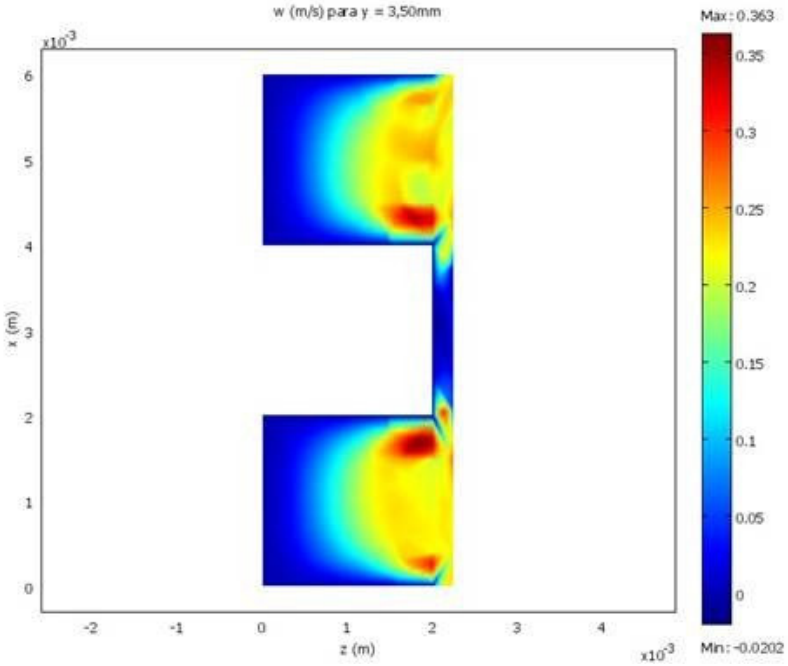



FIGURA 26: Perfil de velocidades (z), geometria quadrado 2,0 mm, P=1 atm, $V_{H2}$=8,33x10$^{-6}$ m$^3$ s$^{-1}$.

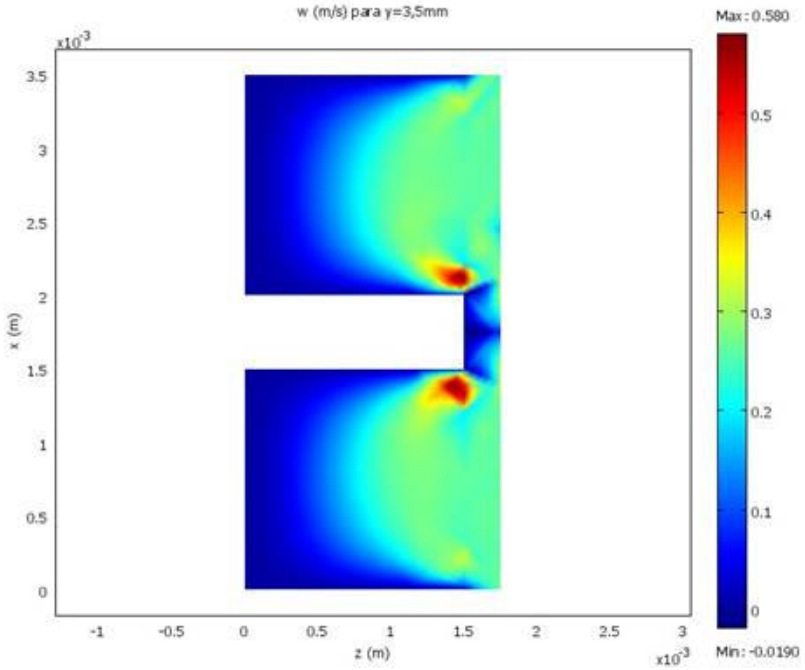



FIGURA 27: Perfil de velocidades (z), geometria quadrado 1,5 mm, P=1 atm, $V_{H2}$=8,33x10$^{-6}$ m$^3$ s$^{-1}$.

TABELA 4: Diferentes discretizações e parâmetros de simulação para os perfis estudados.

| PERFIL | Tipo de discretização | No. Graus de liberdade | No. Elementos | Tempo (s) |
|---|---|---|---|---|
| **TRIANGULAR** | Coarser | 7351 | 957 | 9,1 |
| | Normal | 16111 | 2298 | 27,4 |
| | Finer | 83234 | 13081 | 1158,3 |
| **TRAPEZOIDAL** | Coarser | 8305 | 996 | 12,7 |
| | Normal | 21845 | 3064 | 113,6 |
| | Finer | 119717 | 18594 | 5239,1 |
| **QUADRADO (2,0 mm)** | Coarser | 6729 | 769 | 9,2 |
| | Normal | 19148 | 2563 | 56,2 |
| | Finer | 83845 | 12718 | 1891,2 |
| **QUADRADO (1,5 mm)** | Coarser | 7496 | 937 | 12,7 |
| | Normal | 31808 | 4509 | 241,05 |
| | Finer | 158145 | 24959 | 17592,2 |

Para as geometrias quadradas, fez-se um estudo bidimensional de placa inteira (Cunha *et al.*, 2007a), comparando os resultados com o protótipo em uso nos Laboratórios do IPEN. Os resultados apresentados nas FIG. 28 e 29 e na TAB. 5 ilustram esta etapa do trabalho, que proporcionou a leitura das velocidades do gás na região média dos canais de distribuição. Estas leituras indicaram a opção pelo canal de 1,5 mm. O projeto das placas de grafite, tanto monopolares (*end-plates*), quanto as bipolares, com canais de distribuição de gases de dimensão de 1,5 mm foram realizados em Autocad (ANEXO B) para finalidade de usinagem. As versões de CAD (*Computer Aided Design*) para simulação foram feitas nas próprias planilhas do *software* utilizado.

TABELA .5: Números de elementos e graus de liberdade para simulação 2D.

| | **Protótipo 1** | **Protótipo 2** |
|---|---|---|
| Elementos | 27486 | 33568 |
| Graus de Liberdade | 218449 | 265058 |

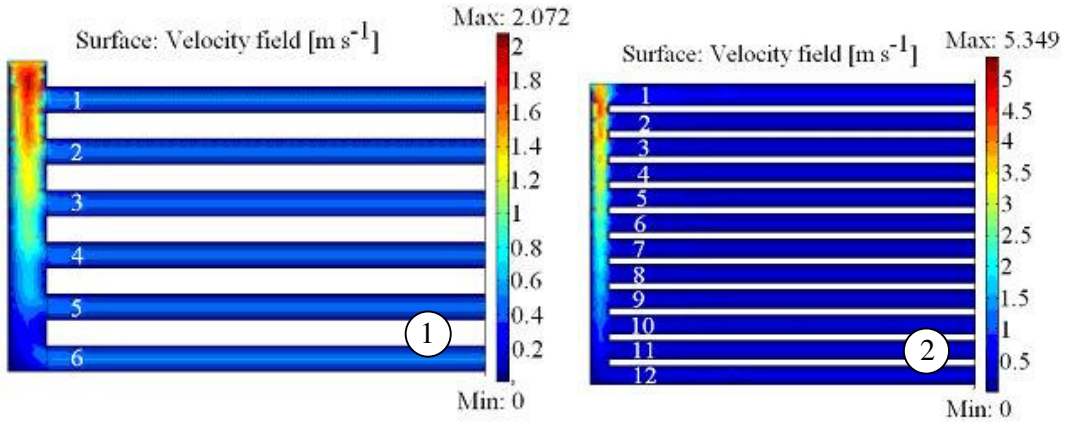



FIGURA 28: Perfis de velocidades para Protótipos 1 e 2, P=1 atm, $V_{H2}$=8,33x$10^{-6}$ $m^3$ $s^{-1}$.

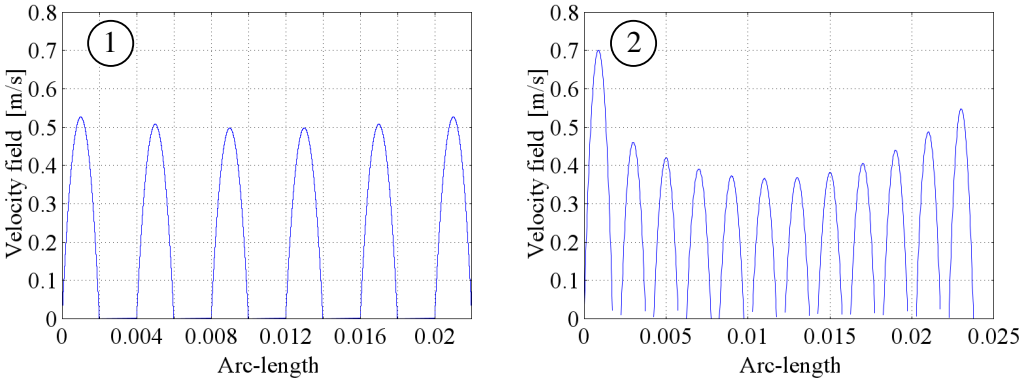



FIGURA 29: Valores de velocidades para os canais dos Protótipos 1 e 2, P=1 atm, $V_{H2}$=8,33x10$^{-6}$ m$^3$ s$^{-1}$.

As placas de grafite dos Protótipos 1 e 2 são apresentadas na FIG. 30 e as comparações entre os resultados operacionais de ambos os protótipos estão resumidas nas curvas de polarização e de densidade de potência nas FIG. 31 e 32, respectivamente (Cunha *et al.*, 2007a; Robalinho *et al.*, 2007; Cunha *et al.*, 2007b). As operações dos Protótipos 1 e 2 foram realizadas com $H_2/O_2$, com carga de Pt dos eletrodos de 0,4 mg cm$^{-2}$, pressão atmosférica, temperatura dos umidificadores de 90 ºC, temperatura da célula de 75 ºC, e vazões de gases iguais ao dobro dos valores estequiométricos.

Com relação aos resultados de operação do Protótipo 2, observou-se acréscimo nos valores de densidade de corrente, a qual passou de 166,7 mA cm$^{-2}$ para 470,6 mA cm$^{-2}$, no potencial de 0,6 V. A área dos canais passou de 0,073 m$^2$ para 0,110 m$^2$. As configurações geométricas dos dois protótipos podem ser observadas na TAB. 6. Para estes experimentos utilizou-se um MEA comercial da empresa E-TEK (EUA) com área útil (geométrica) de 144 cm$^2$. Os eletrodos anódico e catódico continham 20% Pt sobre Vulcan XC-72R, e a carga de Pt utilizada foi de 0,4 mg Pt cm$^{-2}$. A membrana usada como eletrólito foi a Nafion® 115.

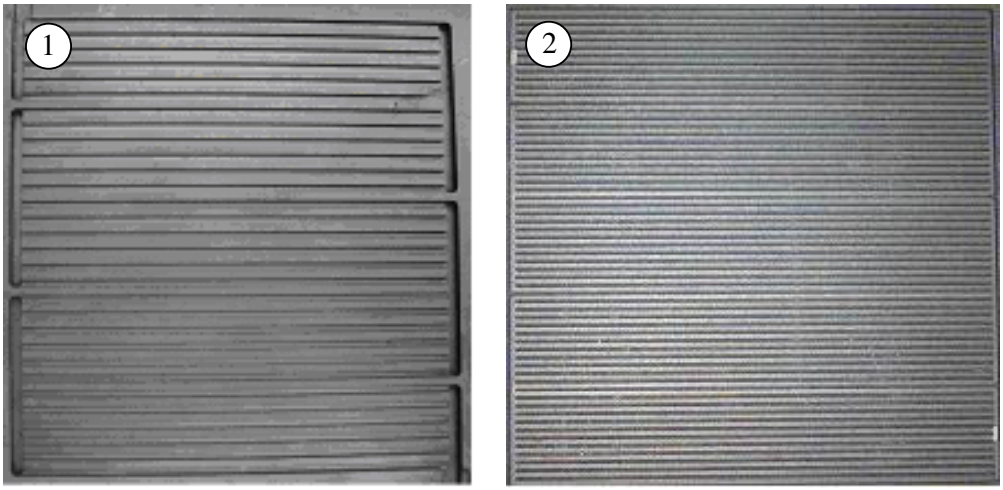



FIGURA 30: Placas de grafite dos Protótipos 1 e 2.

TABELA 6: Configurações das placas dos Protótipos 1 e 2.

| Protótipo | Largura (mm) | Profundidade (mm) | Parede (mm) |
|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 2 | 2 |
| 2 | 1,5 | 1,5 | 0,5 |

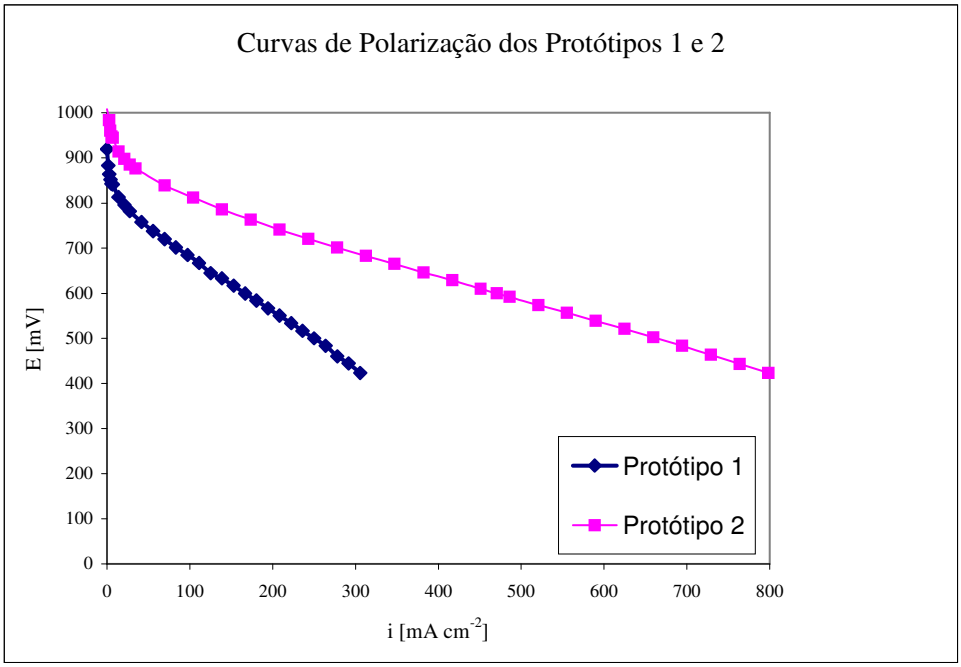



FIGURA 31: Curvas de polarização dos Protótipos 1 e 2, resultados experimentais com alimentação $H_2/O_2$, P=1 atm, $T_{cel}$=75 ºC, $T_u$=90 ºC, vazão de gases: 2 x estequiométrico.

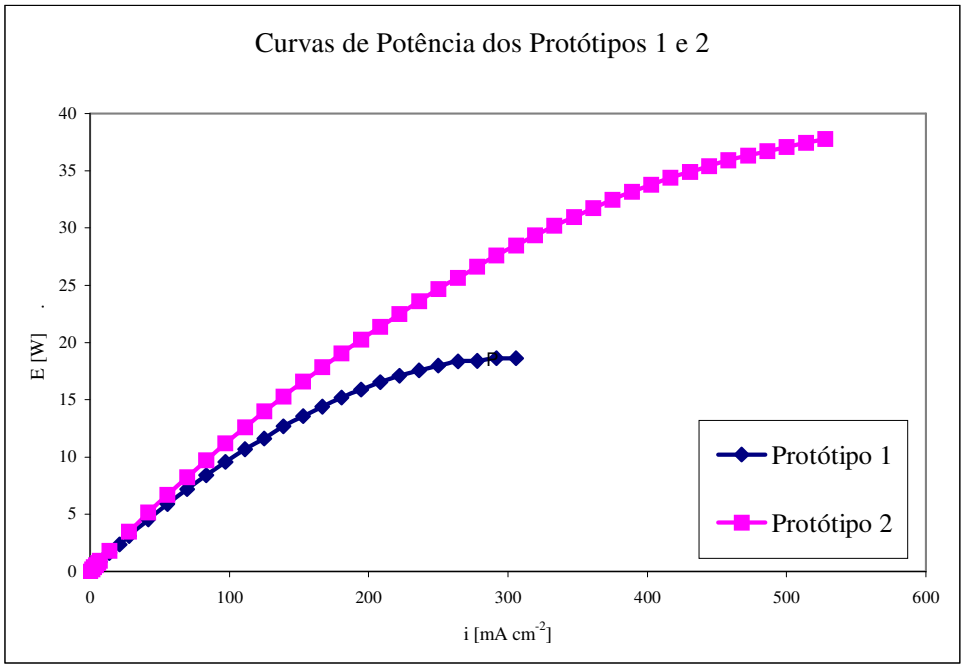



FIGURA 32: Curvas de potência dos Protótipos 1 e 2, resultados experimentais com alimentação $H_2/O_2$, P=1 atm, $T_{cel}$=75 ºC, $T_u$=90 ºC, vazão de gases: 2 x estequiométrico.

Os resultados observados nas FIG. 31 e 32 permitem conclusões positivas a respeito do Protótipo 2. Esta nova configuração de canais, contemplando 5 conjuntos de 12 canais, num total de 60 canais por área de 144 $cm^2$, melhorou significativamente o desempenho global da célula considerada. A resposta para densidade de corrente aumentou cerca de 180%, para um acréscimo de área de canais de aproximadamente 50%. A interface de contato entre a placa de grafite e a camada porosa (GDL), também sofreu modificação de área, pois o número de paredes, que no Protótipo 1 era de 5 conjuntos de 5, passou para 5 conjuntos de 12 paredes (*ribs*), o que significa um decréscimo de área de contato de aproximadamente 40%. A facilidade da condução eletrônica torna desprezível esta diferença, pois os resultados obtidos demonstram, claramente, que o acesso dos gases à camada porosa e, conseqüentemente, à camada catalítica otimizou os processos eletroquímicos que governam a célula a combustível.

Além dos aspectos ressaltados acima, existe ainda a idéia de que, devido às maiores velocidades dos gases nos canais e portanto, às maiores pressões capilares, os acessos destas moléculas aos sítios catalíticos estejam majorados para o Protótipo 2. Estas características facilitariam a expulsão das gotículas de água que se formam nos caminhos percorridos pelos gases (*pathways*) até as

regiões de adsorção, tornando possível o maior aproveitamento dos gases em seus respectivos eletrodos. A General Motors patenteou (Bosco *et al. apud* Barbir, 2005; Mathias *et al. apud* Barbir, 2005) um método de detecção de encharcamento (*flooding*) dos eletrodos da célula que monitora a queda de pressão nos canais de $H_2$ e $O_2$ e controla os fluxos de entrada desses gases, assim como o liga/desliga dos umidificadores e a drenagem de corrente da célula. Como não há valores para validar as frações mássicas de gases utilizadas pelos eletrodos num processo real, ou ainda a formação local de água líquida e o encharcamento (*flooding*) dos macro-poros e micro-poros das camadas de difusão (GDL e camada catalítica), estas observações sugerem apenas que tais processos estejam facilitados por esses novos campos de velocidades.

### 5.4 Modelos numéricos parciais 'Placa Inteira' e 'MEA'

Com o propósito de modelar de maneira completa a célula a combustível unitária definiu-se um acoplamento de dois modelos numéricos computacionais. Dessa maneira, o modelo resultante desta abordagem permite o estudo dos processos correspondentes às geometrias de canais de distribuição de gases, membrana condutora de prótons e camadas porosas e catalíticas. Apresenta-se, a seguir, o detalhamento destes dois modelos, que fornecem ao final de suas implementações um método para simulação de células a combustível tipo PEM com diferentes geometrias de placas de distribuição de gases.

Denomina-se Placa Inteira o primeiro modelo, pois utiliza um desenho tridimensional completo dos canais de distribuição dos gases, anódico e catódico, definindo geometrias de entradas e saídas de gases, e respectivas camadas de homogeneização de gases (camada porosa ou GDL), e leitura de cinco superfícies – chamadas Placas de Referência – para a obtenção dos valores de pressões. Essas medidas são feitas com base em leituras de integrais nas fronteiras, e tabeladas para utilização como valores de condições iniciais no modelo MEA.

O modelo denominado MEA é uma geometria 3D de 1 $mm^2$ de área geométrica, o qual simula as condições experimentais médias da célula

considerando os valores de pressões lidos do modelo anterior. Este modelo utiliza a idéia de aglomerados para a camada catalítica e a transferência de carga se dá através da membrana eletrolítica. A camada catalítica é simulada apenas como condições de contorno, sendo os processos principais governados pelos equacionamentos de Darcy, Brinkman, Maxwell-Stefan e *Conductive Media DC*.

A localização da entrada de $H_2$ na placa 3D (geometria Placa Inteira), é indicada na FIG. 33, pela parte mais escura da face superior do esquema, a qual é definida por uma área quadrada de 1,5 $mm^2$. O meio poroso (GDL) é representado na cor verde, e os canais de distribuição de $H_2$ na cor azul.

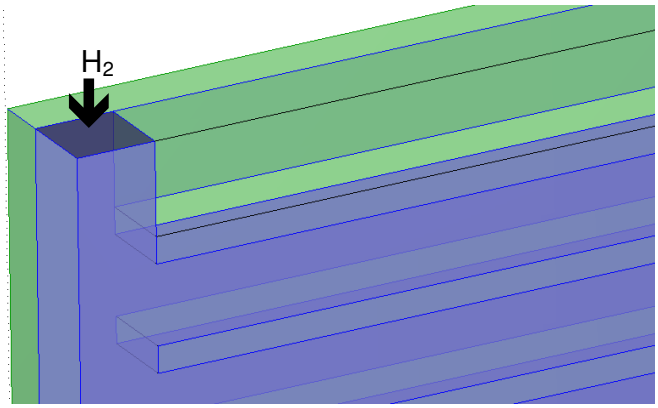



FIGURA 33: Entrada de $H_2$ nos canais de distribuição (cor azul).

Os Canais de Referência (FIG. 34) representam os primeiros canais de cada conjunto de 12 canais (num total de 60 canais), projetados e produzidos para os experimentos propostos. Estes Canais de Referência possibilitam a amostragem de toda a placa 3D em relação às variáveis de pressão e velocidade. Além disso, por motivos de disponibilidade computacional, a leitura de dados em uma geometria de placa inteira para a posterior modelagem numa geometria com MEA, ainda parcial, é imprescindível para que a estratégia aplicada às simulações propostas seja efetiva.

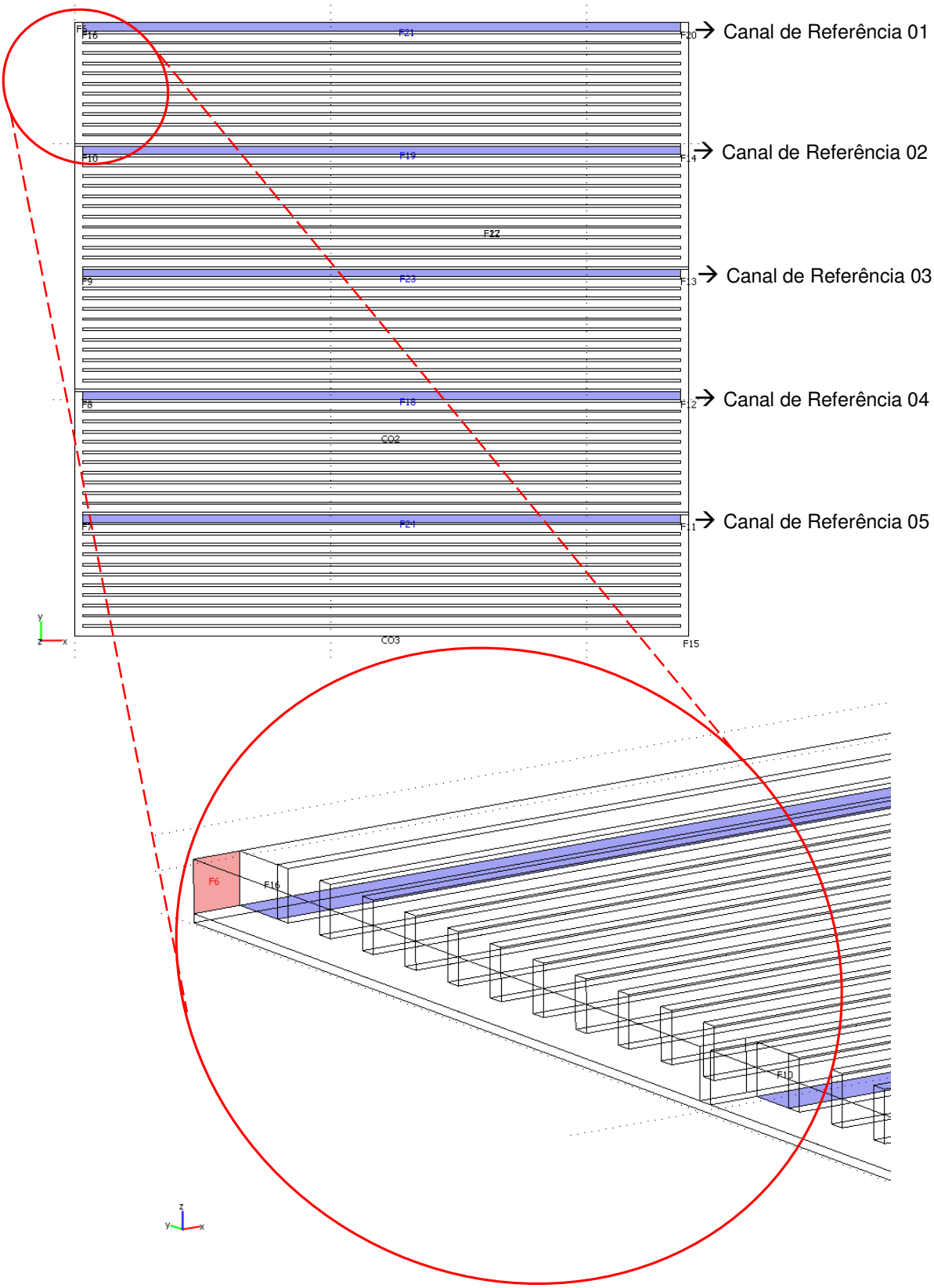



FIGURA 34: Canais de Referência 01 a 05 para geometria Placa Inteira (3D).

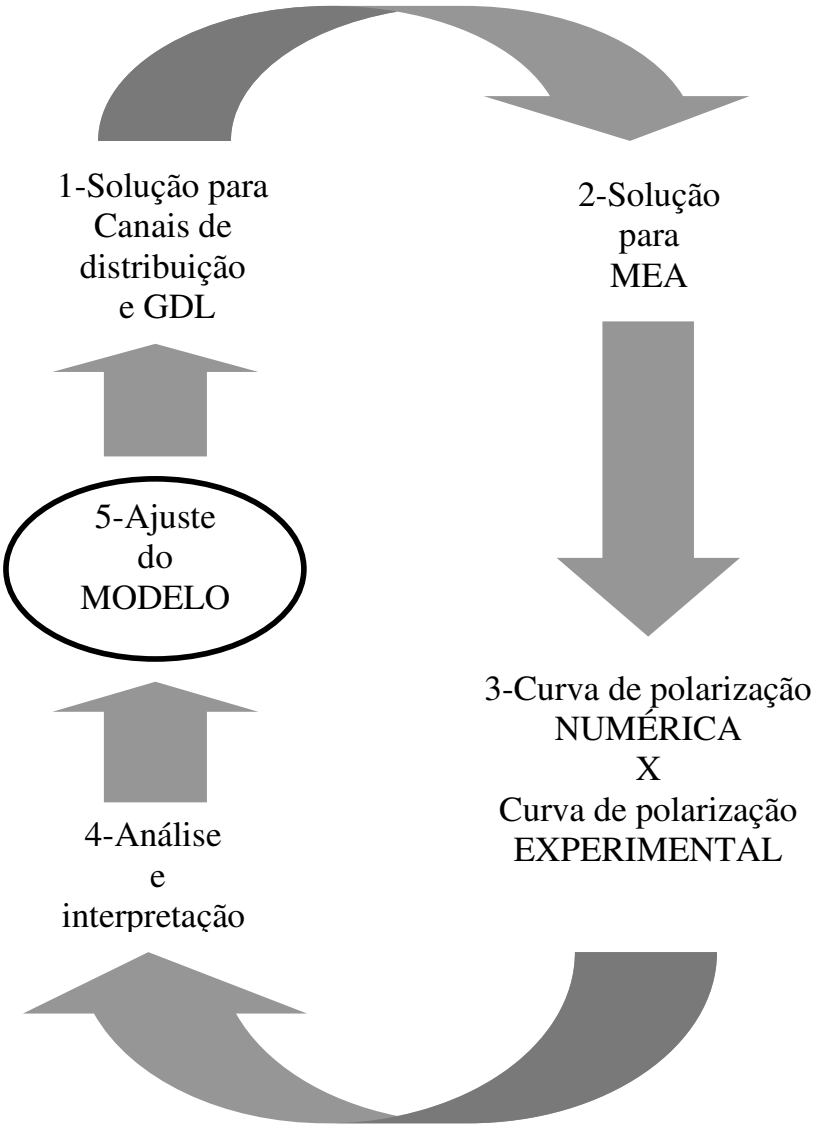



FIGURA 35: Estratégia para acoplamento dos modelos 3D propostos.

Para a leitura dos valores do estudo em questão tomam-se os valores de pressão em cada Canal de Referência. Essas respostas dos valores de pressão são, então, utilizadas pelo modelo que define as reações eletroquímicas e a conservação de massa, o qual é denominado MEA (área de 1 $mm^2$). Quando há possibilidade para tanto, avalia-se a geometria global. Contudo, neste trabalho, isso foi possível somente para as placas de distribuição de gases (3D) com a região porosa (GDL), denominada geometria Placa Inteira. Este fato deve-se ao grande número de processos simultâneos e aspectos geométricos que exigem o

uso de malhas cada vez mais densas. Portanto, a solução encontrada foi o acoplamento de dois modelos parciais complementares para a modelagem global da célula. A estratégia adotada pode ser visualizada no diagrama da FIG. 35.

## 5.5 Resultados dos modelos numéricos 2D e 3D (‘MEA’)

O pós-processamento do *software* utilizado permite a avaliação de diversas variáveis, a partir das simulações realizadas. Por exemplo, as leituras de dados referentes às distribuições de potencial e densidade de corrente os quais permitem a construção das curvas de polarização. Há a possibilidade, ainda, de leituras de dados de velocidades, pressões, frações mássicas e outras, visando análises mais refinadas do protótipo de célula a combustível estudada.

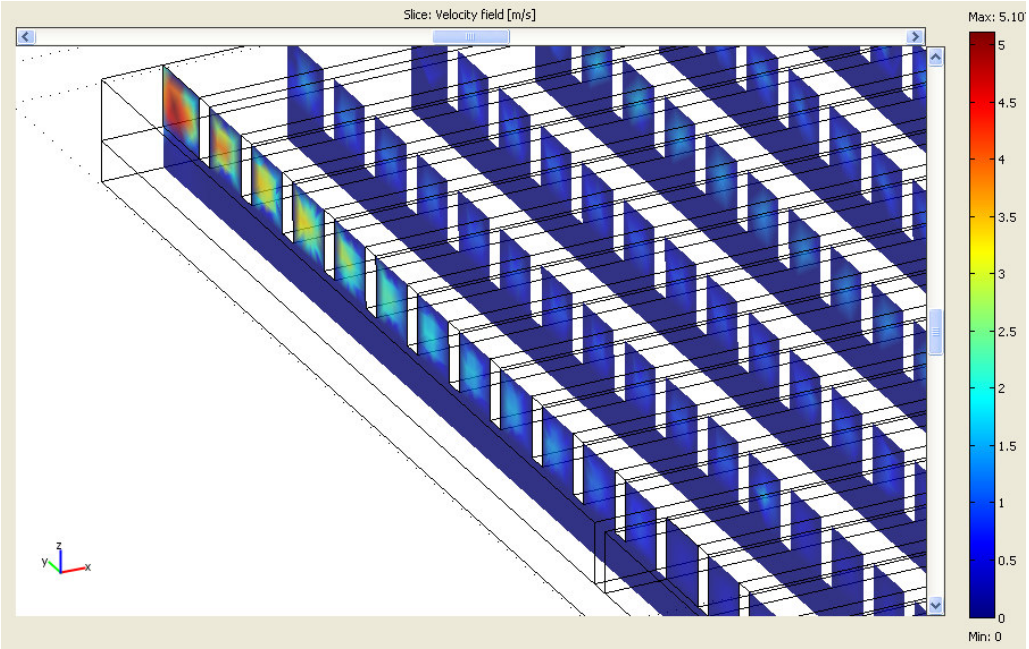



FIGURA 36: Velocidades nos canais e no meio poroso, para geometria 3D, T=75 ºC, P=1 atm, $v_{0,H2}$=7,4 m $s^{-1}$.

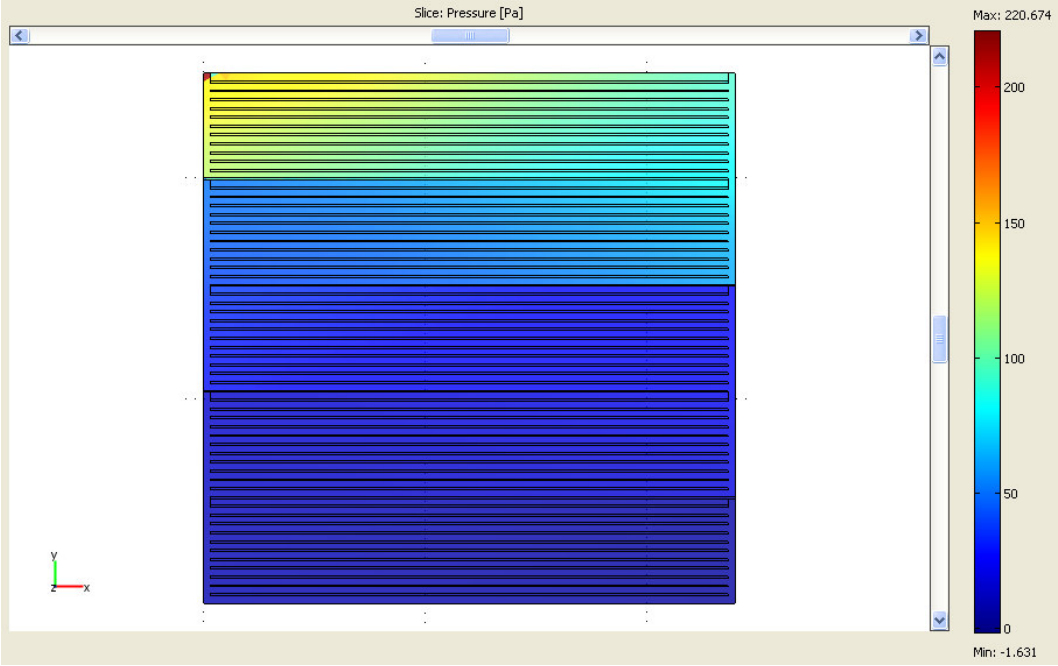



FIGURA 37: Valores de pressão para plano z=0,05 mm (GDL),
T=75 ºC, P=1 atm, $v_{0,H2}$=7,4 m $s^{-1}$.

Na FIG. 36 observa-se a representação do campo de velocidades, cuja análise permite reconhecer o desenvolvimento completo para regime permanente do escoamento nos canais de distribuição de gases. Na FIG. 37 observa-se a distribuição dos valores de pressão para Placa Inteira, na coordenada z=0,05 mm do GDL. Para a coleta de dados de pressão lêem-se apenas alguns canais, chamados Canais de Referência, escolhidos para que se possa estimar a pressão no meio poroso (GDL), e dessa maneira, obter os dados de condição inicial para o modelo MEA.

A simulação do modelo MEA foi realizada inicialmente em 2D, e os resultados comparativos para diferentes escalas geométricas do modelo são apresentados nas FIG. 38 e 39. A FIG. 38 apresenta os resultados para a densidade de corrente do modelo 2D em função da dimensão característica do eletrodo, o qual foi explorado no intervalo entre 0,25 e 2 mm. Estes valores foram obtidos no intervalo de potencial entre 0 e 1,2 V. Estes conjuntos de resultados foram utilizados para a construção das curvas de polarização apresentadas na FIG. 39 para cada dimensão característica. Observou-se forte linearidade na dependência da área do eletrodo com as densidades de corrente lidas. Este resultado era esperado, contudo este modelo bidimensional não satisfaz a

necessidade de análises mais precisas e a independência do aumento de escala geométrica com relação à densidade de corrente. Esta etapa das simulações serviu apenas para teste de parte dos equacionamentos, que se apresentaram corretos. O caso 3D descrito na seqüência apresenta características mais robustas e resultados mais precisos para as simulações propostas.

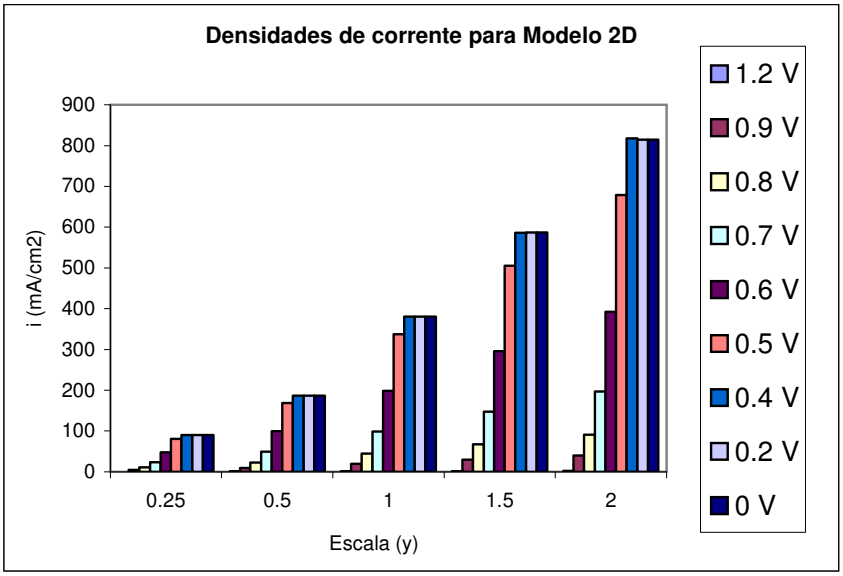



FIGURA 38: Distribuição de densidades de corrente para modelo 2D.

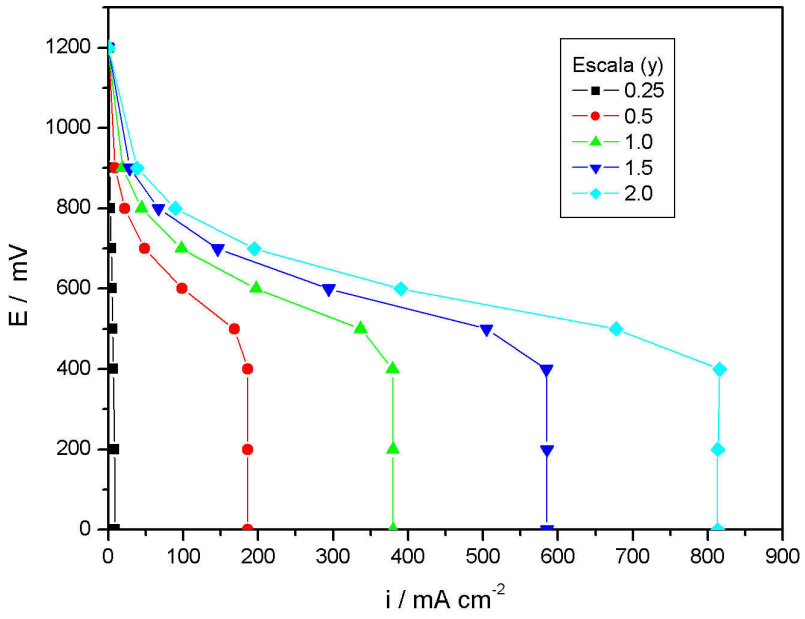



FIGURA 39: Curvas de polarização para simulações do modelo 2D, T=75 ºC, P=1 atm, $v_{0,H2}$=7,4 m $s^{-1}$, $v_{0,O2}$=3,7 $ms^{-1}$, $p_{H2}$=$p_{O2}$=52,45 Pa.

O modelo tridimensional foi implementado inicialmente para diversas escalas de geometria, conforme mostrado na FIG. 40. As respostas obtidas foram satisfatórias, sugerindo que os equacionamentos estão corretos e as rotinas implementadas para os modos de solução (*solvers*) impostos na programação do COMSOL® também estão funcionando. Sendo assim os próximos passos podem ser implementados, pois há convergência numérica para a solução esperada. Uma vez que o comportamento observado nestas curvas de polarização para as três geometrias investigadas foi idêntico, fez-se a opção pelo domínio de dimensão de 1 mm devido à menor exigência de recurso computacional.

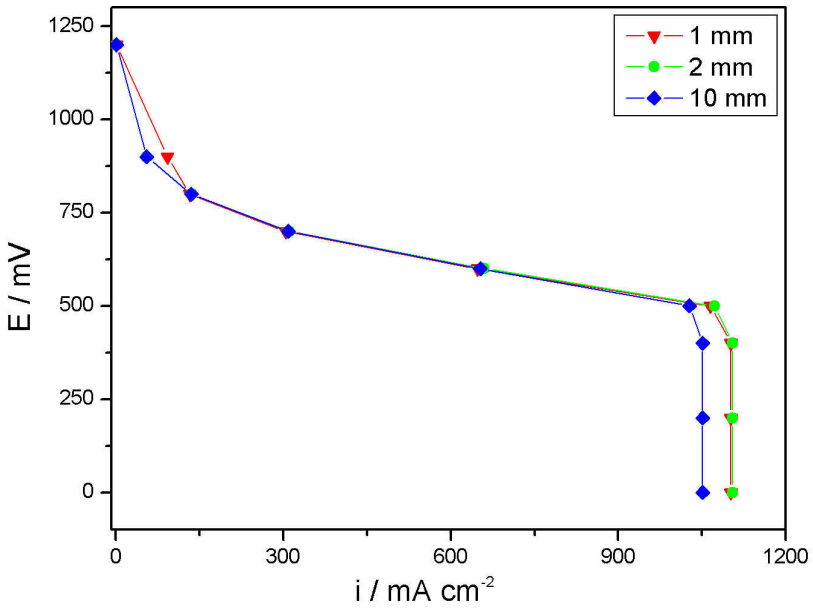



FIGURA 40: Curvas de polarização numéricas, geometria 3D, T=75 ºC, P=1 atm, $v_{0,H2}$=7,4 m $s^{-1}$, $v_{0,O2}$=3,7 $ms^{-1}$, $p_{H2}$=$p_{O2}$=52,45 Pa.

As simulações apresentam, a partir deste ponto, mais precisão, e as análises de pós-processamento são ilustradas para o modelo tridimensional MEA. Na FIG. 41 observa-se o resultado para a distribuição de corrente iônica na membrana da célula, que apresenta distribuição não uniforme, devido às diferenças nas concentrações dos gases nas entradas dos meios porosos anódico e catódico (T=75 ºC e $V_{cel}$=0,7 V). As frações mássicas (FIG. 42) indicam maior homogeneidade para o gás oxigênio, ao passo que no lado anódico

observa-se maior concentração próxima à saída do gás hidrogênio, provavelmente devido ao acúmulo desse gás pela limitação de taxa de reação. Sabe-se que a reação anódica é mais rápida que a catódica, com velocidade de reação 5 a 6 ordens de grandeza maior que a do gás oxigênio (Karan, 2007). Porém, uma vez que as reações são dependentes uma da outra o processo (reações oxirredução) é limitado pela reação mais lenta, a reação de redução do oxigênio.

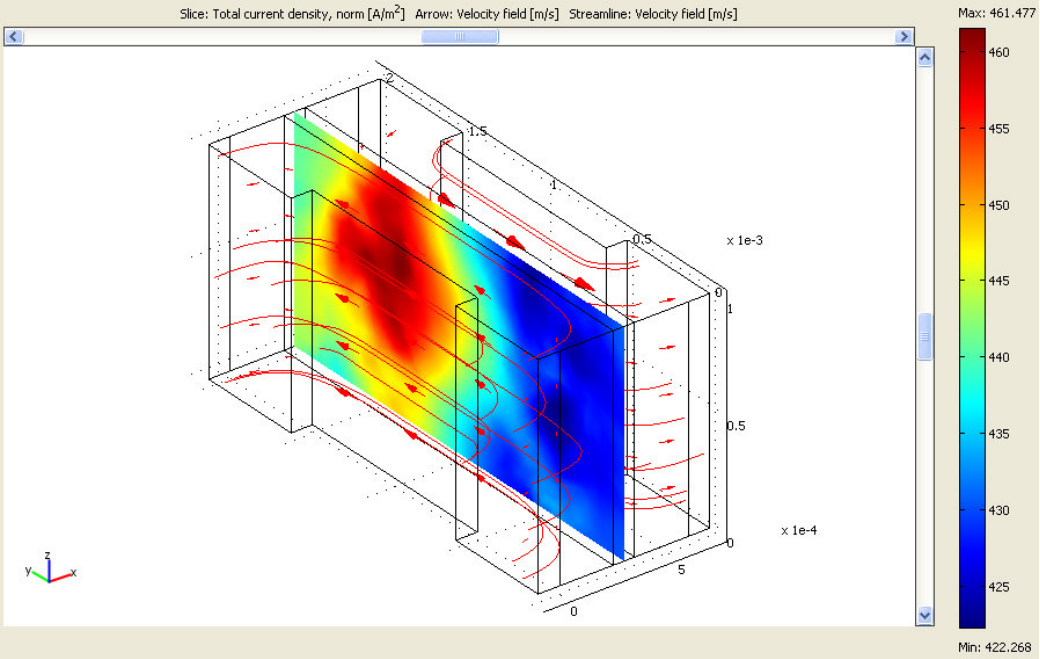



FIGURA 41: Corte YZ, distribuição das densidades de corrente (iônica), plano médio da membrana. Resultados numéricos obtidos a: T=75 ºC, $p^{ref}$=1 atm, $p_{H2}$=$p_{O2}$=52,45 Pa, $V_{cel}$=0,7 V.

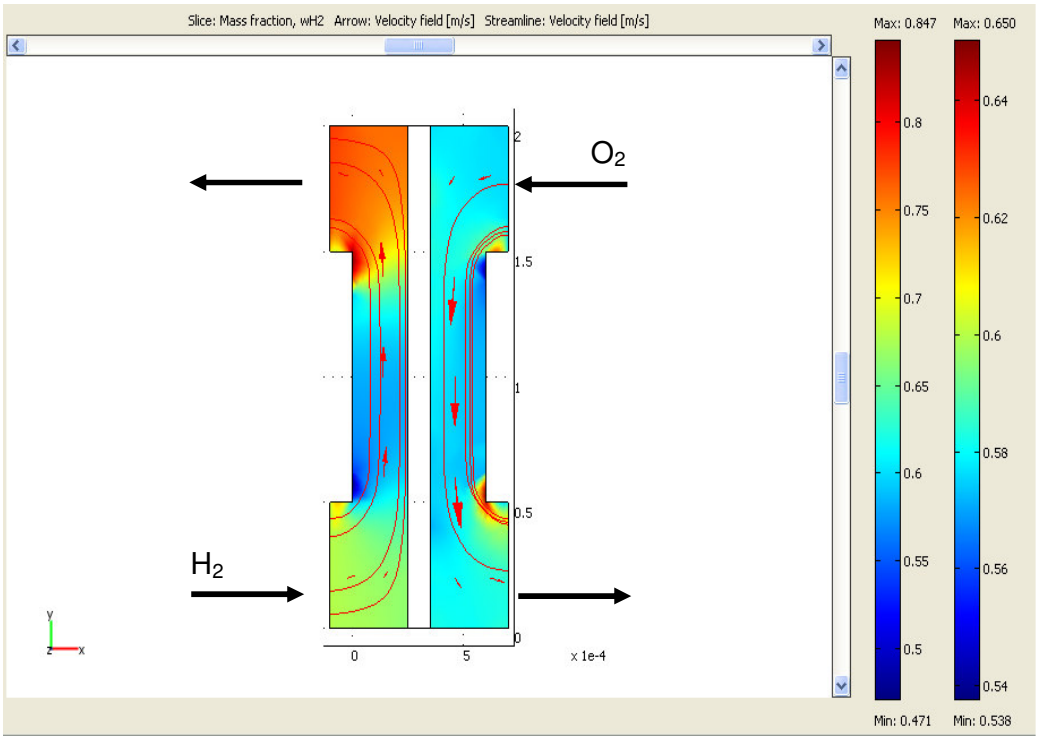



FIGURA 42: Corte XY, distribuição de frações mássicas de $H_2$ e $O_2$.
Resultados numéricos obtidos a: T=75 ºC, $p^{ref}$=1 atm, $p_{H2}=p_{O2}$=52,45 Pa, $V_{cel}$=0,7 V.

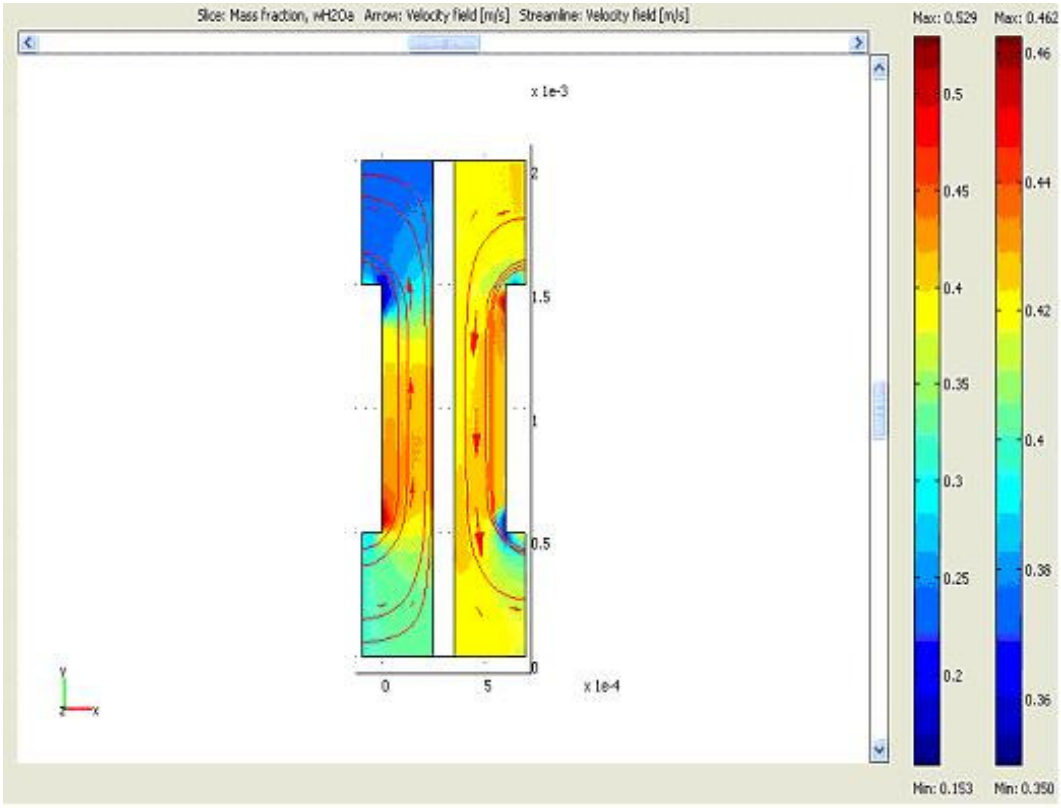



FIGURA 43: Corte XY, distribuição de frações mássicas de $H_2O$.
Resultados numéricos obtidos a: T=75 ºC, $p^{ref}$=1 atm, $p_{H2}=p_{O2}$=52,45 Pa, $V_{cel}$=0,7 V.

Na FIG. 43 observa-se a distribuição mássica de vapor d'água para os dois lados da célula, a T=75 ºC e $V_{cel}$=0,7 V. A maior quantidade de água no cátodo deve-se à sua formação durante a redução do oxigênio. Embora o modelo não considere variações de temperatura durante o funcionamento da célula a combustível, vale ressaltar que em condições reais, paralelamente à formação de água, tem-se a liberação de calor uma vez que esta reação é exotérmica, este fato afetaria a distribuição de vapor d'água na célula.

Observam-se na FIG. 44 as distribuições de densidade de corrente para o Caso Inicial (*Base Case*), no intervalo de potencial estudado: $0 \le E(V) \le 1{,}0$. O valor máximo observado está muito acima do real, porque estão considerados, nesta representação, os efeitos de borda. Estes efeitos são resultados das disposições geométricas de entrada e saída dos gases. Quando se limita o valor máximo da legenda, como na FIG. 45, observam-se respostas até 900 mA $cm^{-2}$ (máximo) de densidades de corrente obtidas no eletrodo. Para maiores valores de potencial, nota-se o decréscimo nas densidades de corrente, conforme esperado.

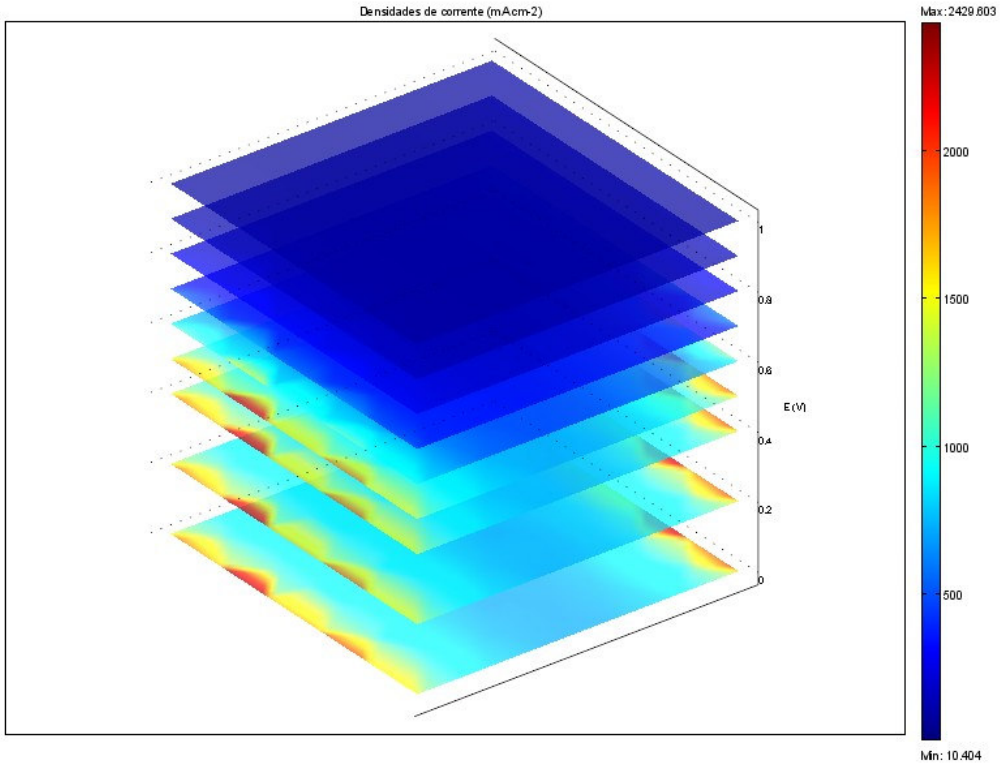



FIGURA 44: Densidades de corrente, modelo MEA. Resultados numéricos obtidos a: T=75 ºC, $p^{ref}$=1 atm, $p_{H2}$=$p_{O2}$=52,45 Pa, $0 \le E(V) \le 1{,}0$.

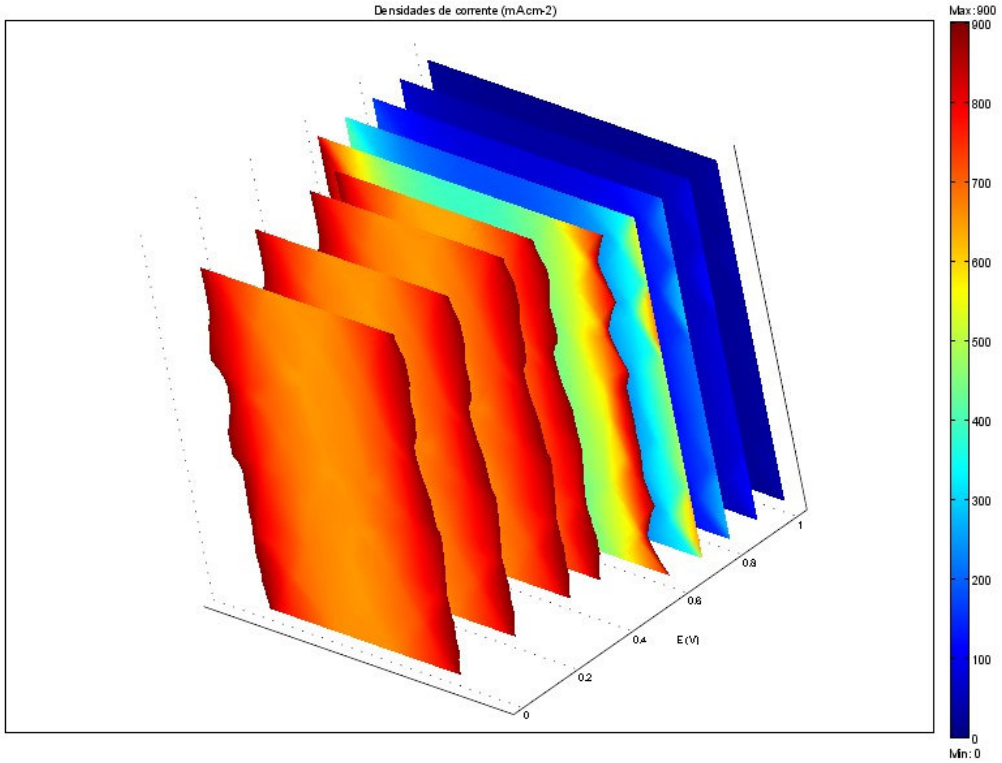



FIGURA 45: Densidades de corrente, modelo MEA, escala reduzida. Resultados numéricos obtidos a: T=75 ºC, $p^{ref}$=1 atm, $p_{H2}$=$p_{O2}$=52,45 Pa, $0 \le E(V) \le 1{,}0$.

As diferentes características dos materiais que são utilizados como condutores em uma célula a combustível PEM, podem ser observadas na FIG. 46, na qual os gráficos característicos para a densidade de corrente em função da espessura de cada componente da célula são considerados numa mesma análise. Como a membrana funciona como separador físico dos eletrodos, devendo permitir apenas o transporte de íons (prótons), mas não permitir a passagem de elétrons, sua condutividade neste caso é muito baixa comparada com a condutividade dos eletrodos. Logo, observam-se ordens de grandezas diferentes para os diferentes materiais.

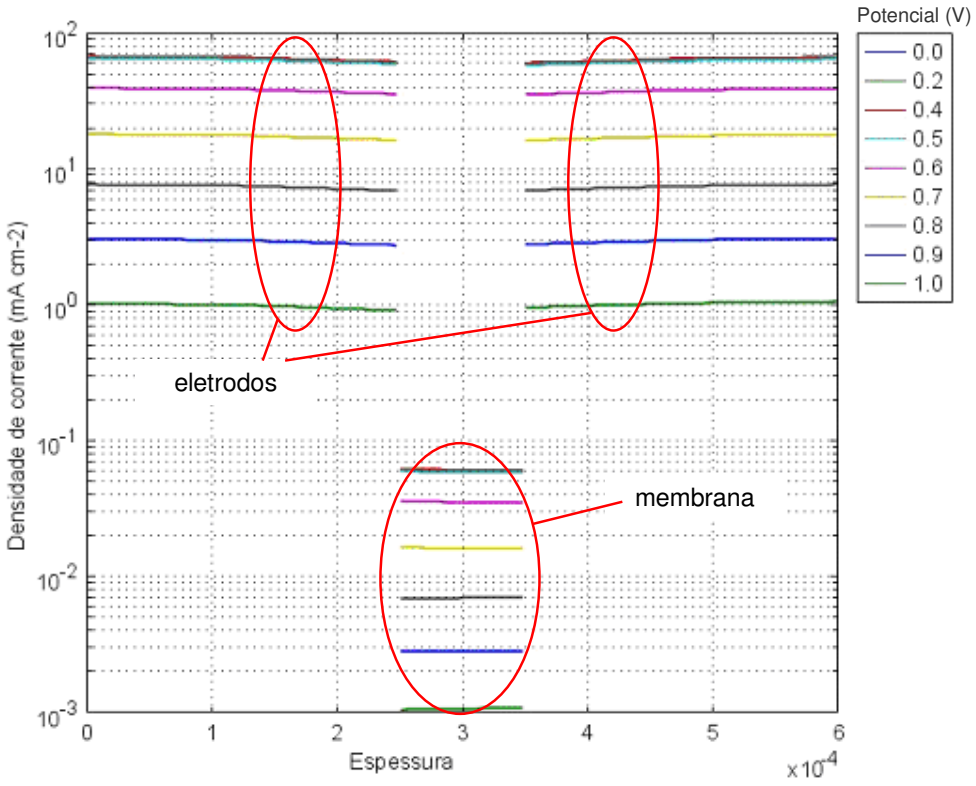



FIGURA 46: Gráfico de densidade de corrente em função da espessura do eletrodo e da membrana para o intervalo de potencial $0 \leq E(V) \leq 1{,}0$. Resultados numéricos obtidos a: T=75 ºC, $p^{ref}$=1 atm, $p_{H2}$=$p_{O2}$=52,45 Pa.

Os valores de frações mássicas determinados pelas simulações do Caso Inicial (*Base Case*) no intervalo de potência citado anteriormente, os quais são apresentados nas FIG. 47 e 48, indicam diferenças mais significativas no cátodo (FIG. 48), ao passo que para o gás hidrogênio tem-se um valor praticamente constante (0,59). Nestas observações não se consideram as faixas da esquerda e direita dos planos, pois se referem às entradas e saídas dos gases e não refletem a condição mais homogênea. Portanto, lêem-se os valores nas regiões centrais de cada plano, onde se deve encontrar maior estabilidade numérica nos processos de balanço de massa.

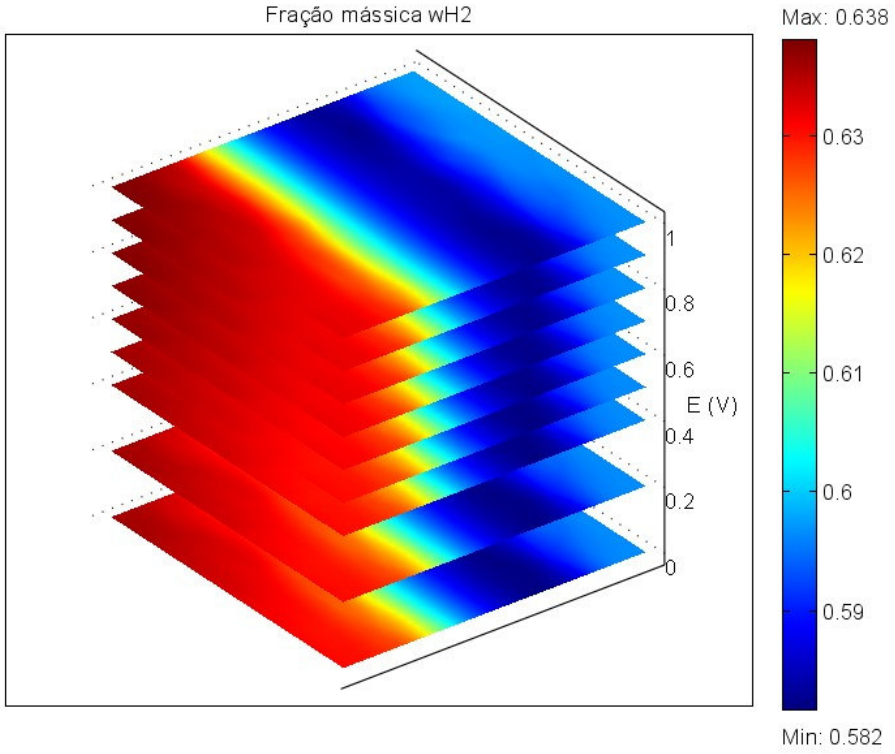



FIGURA 47: Variação de $\omega_{H2}$ para Caso Inicial (*Base Case*), $0 \le E(V) \le 1{,}0$.
Resultados numéricos obtidos a: T=75 ºC, $p^{ref}$=1 atm, $p_{H2}$=$p_{O2}$=52,45 Pa.

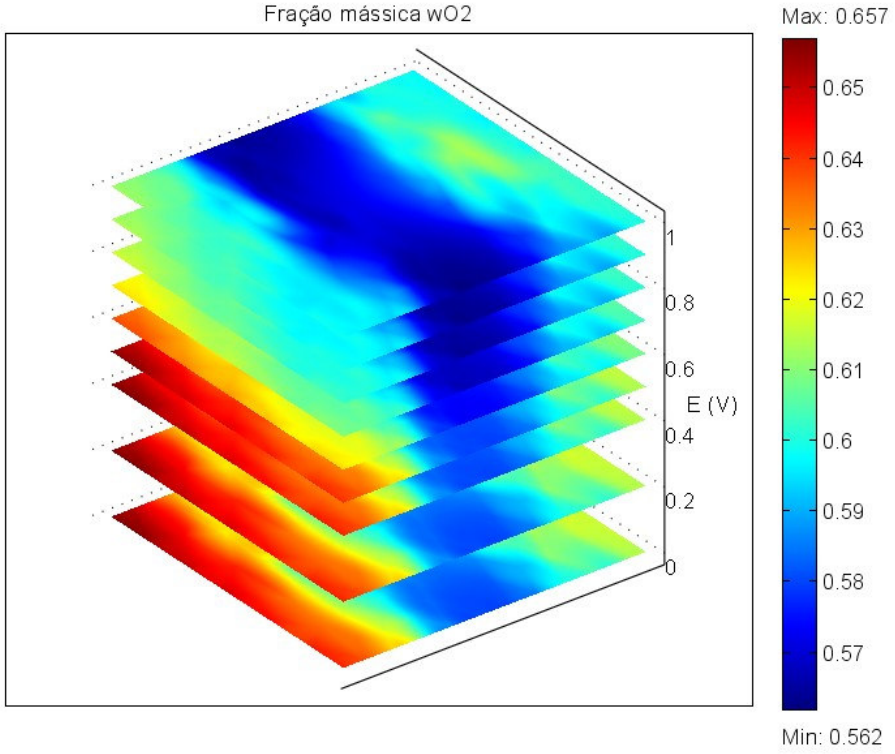



FIGURA 48: Variação de $\omega_{O2}$ para Caso Inicial (*Base Case*), $0 \le E(V) \le 1{,}0$.
Resultados numéricos obtidos a: T=75 ºC, $p^{ref}$=1 atm, $p_{H2}$=$p_{O2}$=52,45 Pa.

Na FIG. 49 estão representadas as isosuperfícies para $\omega_{H2}$ e $\omega_{O2}$ para o Caso Inicial, nas quais se observa uma grande variação dos valores catódicos em comparação aos valores anódicos, apesar dos valores de condições iniciais serem iguais. O gradiente observado na legenda à direita é resultado do grande número de isosuperfícies com distintas frações mássicas. Como os maiores valores estão na saída deste gás, conclui-se que há maior consumo de hidrogênio nesta simulação, "restando" mais oxigênio do lado catódico.

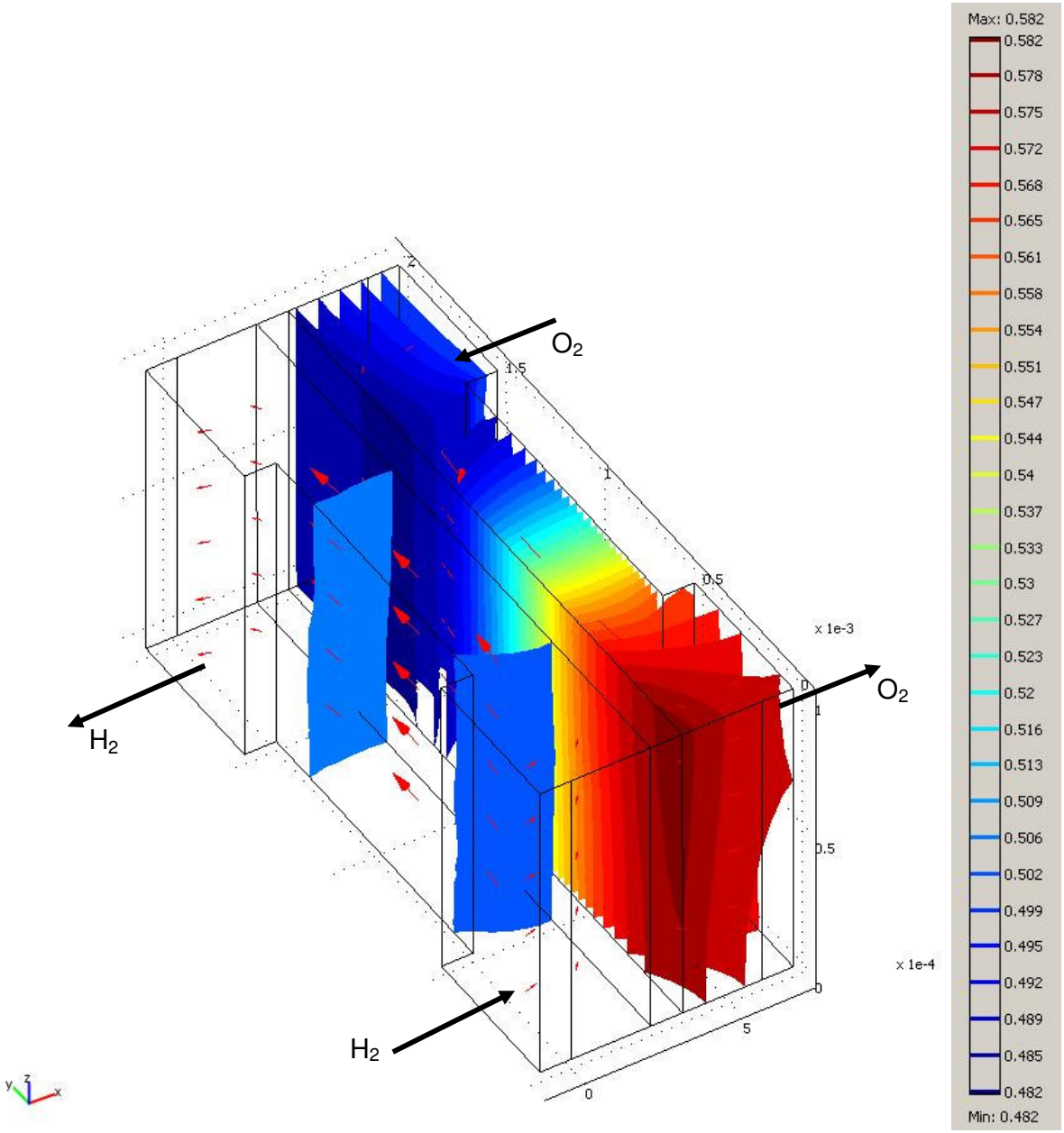



FIGURA 49: Isosuperfícies para $\omega_{H2}$ e $\omega_{O2}$, para Caso Inicial (*Base Case*).
Resultados numéricos obtidos a: T=75 ºC, $p^{ref}$=1 atm, $p_{H2}$=$p_{O2}$=52,45 Pa, $E(V) = 0{,}7V$ .

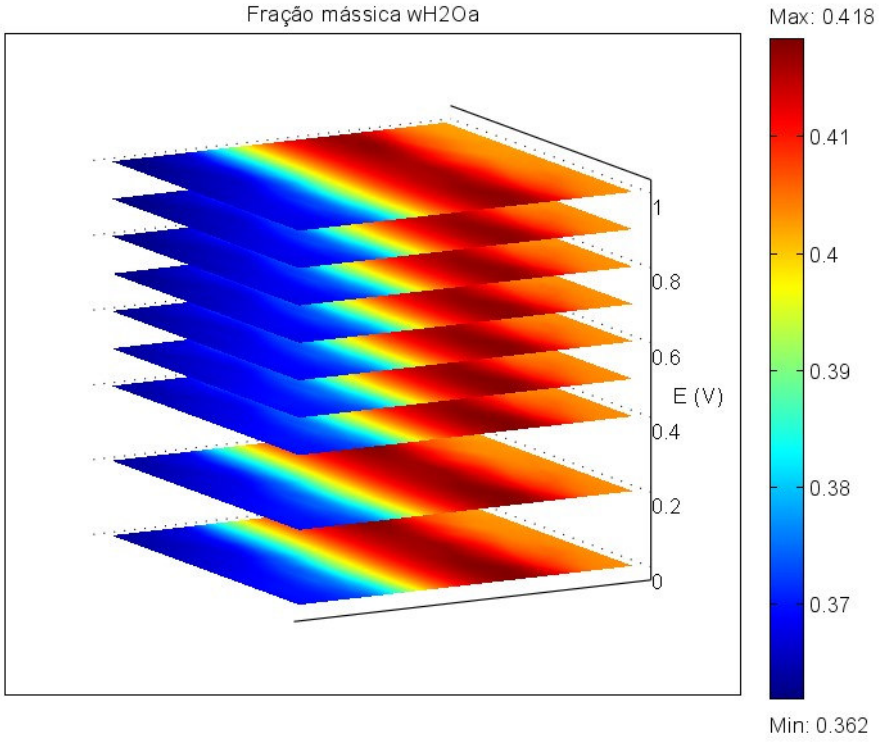



FIGURA 50: Variação de $\omega_{H2O,a}$ para Caso Inicial (*Base Case*), $0 \le E(V) \le 1{,}0$.
Resultados numéricos obtidos a: T=75 ºC, $p^{ref}$=1 atm, $p_{H2}$=$p_{O2}$=52,45 Pa.

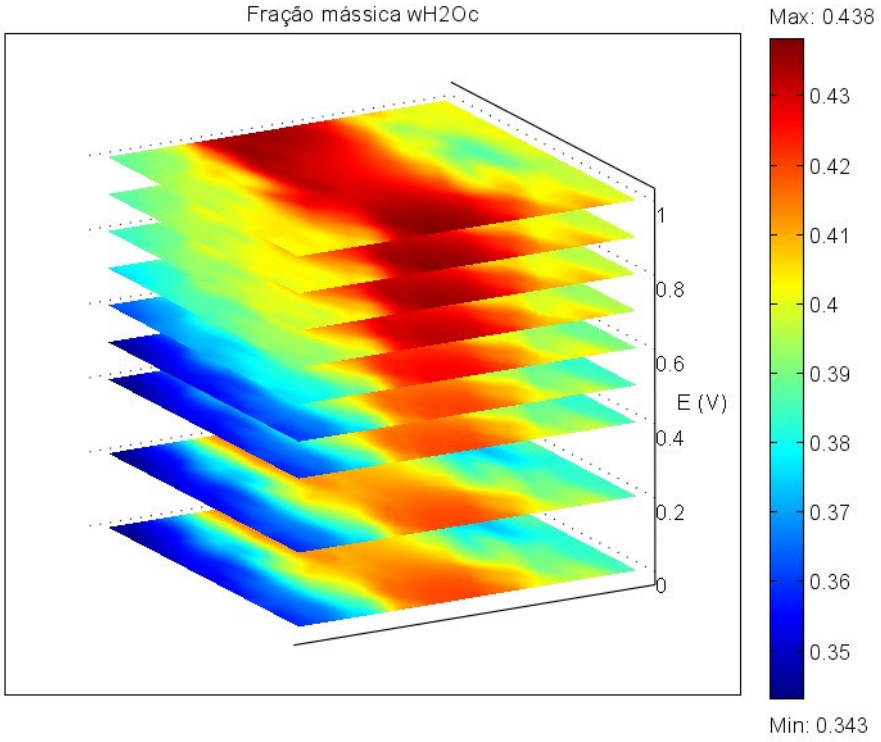



FIGURA 51: Variação de $\omega_{H2O,c}$ para Caso Inicial (*Base Case*), $0 \le E(V) \le 1{,}0$.
Resultados numéricos obtidos a: T=75 ºC, $p^{ref}$=1 atm, $p_{H2}$=$p_{O2}$=52,45 Pa.

A variação de fração mássica de vapor d'água pode ser observada nas FIG. 50 e 51, nas quais nota-se a maior variação no lado catódico (FIG. 51). Os valores obtidos na parte média dos planos representam os valores adequados para análise, conforme discutido anteriormente. Os valores de fração mássica para o ânodo, neste intervalo de potencial, para o Caso Inicial (*Base Case*), aparecem quase constantes (0,4). No cátodo, a análise mostra que quanto mais alto o valor de potencial, maior a quantidade de vapor d'água nesta região da célula.

Esta análise, assim como a anterior a respeito das frações mássicas de hidrogênio e oxigênio, são feitas com base em leituras nas interfaces membrana/ânodo e membrana/cátodo, pois é nesta fronteira do domínio de cálculo que estão definidas as reações anódicas e catódicas. As camadas catalíticas foram representadas numericamente por fronteiras (*boundary*) para que a formulação matemática pudesse ser implementada.

As normas da componente tangencial do vetor campo elétrico nas interfaces membrana/ânodo e membrana/cátodo são apresentadas nas FIG. 52 e 53, respectivamente. Os comportamentos em ambas as interfaces são semelhantes, pois ao mesmo tempo que se tomam valores maiores de potenciais de célula, observa-se decréscimo das respectivas normas.

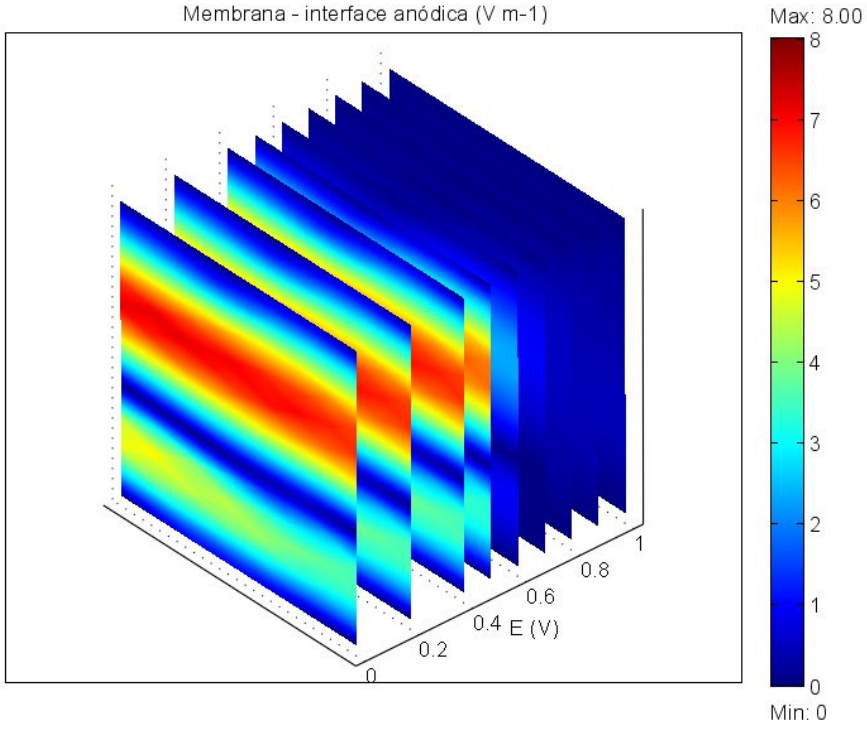



FIGURA 52: Norma do campo elétrico na interface membrana/ânodo. Resultados numéricos obtidos a: T=75 ºC, $p^{ref}$=1 atm, $p_{H2}=p_{O2}$=52,45 Pa, $0 \le E(V) \le 1{,}0$.

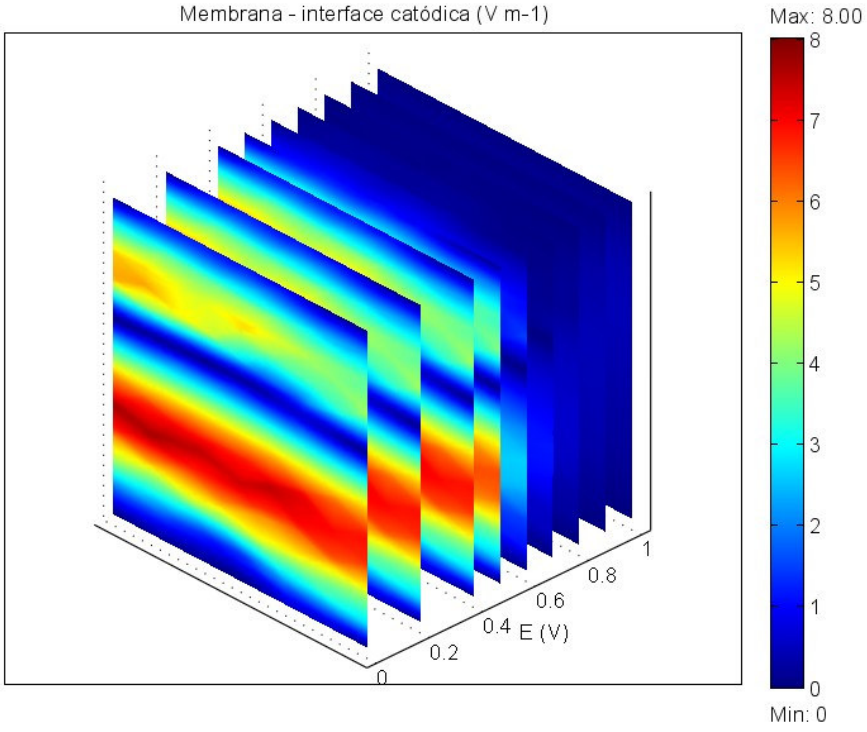



FIGURA 53: Norma do campo elétrico na interface membrana/cátodo. Resultados numéricos obtidos a: T=75 ºC, $p^{ref}$=1 atm, $p_{H2}=p_{O2}$=52,45 Pa, $0 \le E(V) \le 1{,}0$.

A convergência numérica em todas as simulações realizadas ao longo deste trabalho é um fator de grande importância. Para cada simulação o COMSOL® proporciona ao usuário um resultado gráfico, além do arquivo de resíduos, que indica se o problema modelado convergiu ou não para aquele conjunto de hipóteses em estudo. Antes de se fazer conclusões a respeito das leituras dos experimentos computacionais é preciso verificar a convergência dos algoritmos implementados. Para fim de ilustração os gráficos de convergência para a primeira iteração do estudo de temperaturas e o gráfico completo desse mesmo estudo são apresentados nas FIG. 54 e 55, respectivamente. Na FIG. 55, a região inicial mostra a execução dos processos de condução e Darcy, e, em seguida, após a interrupção da curva, a execução da simulação completa com todos os processos considerados simultaneamente. A implementação desses processos no COMSOL® é feita por meio da janela de programação *SCRIPT*, dentro da opção *SOLVE.* Para a programação descrita tem-se:

```
xfem.sol=femstatic(xfem, ...
                'solcomp',{'fim','fis','p'}, ...
                'outcomp',{'fim','fis','wO2','p','wH2'}, ...
                'ntorder',4,'dl',[23]}, ...
                'pname','Vcell', ...
                'plist',[0 0.2 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1], ...
                'oldcomp',{}, ...
                'ntol',1.0E-4, ...
                'maxiter',10000, ...
                'linsolver','spooles');
fem0=xfem;

xfem.sol=femstatic(xfem, ...
                'init',fem0.sol, ...
                'solcomp',{'fim','fis','wO2','p','wH2'}, ...
                'outcomp',{'fim','fis','wO2','p','wH2'}, ...
                'ntorder',4,'dl',[23]}, ...
                'pname','Vcell', ...
                'plist',[0 0.2 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1], ...
                'oldcomp',{}, ...
                'ntol',1.0E-4, ...
                'maxiter',10000, ...
                'linsolver','spooles');
fem0=xfem;
```

Na primeira parte da programação (*script)* tem-se a parametrização, feita sobre a variável $V_{cel}$ e seus respectivos valores em cada rodada de simulação

(entre colchetes). A tolerância relativa adotada nas simulações numéricas é de $1 \times 10^{-4}$ e o número máximo de iterações permitidas durante uma rodada do algoritmo é 10000. O algoritmo utilizado para a solução dos sistemas de equações (Burden, 1989) é o SPOOLES.

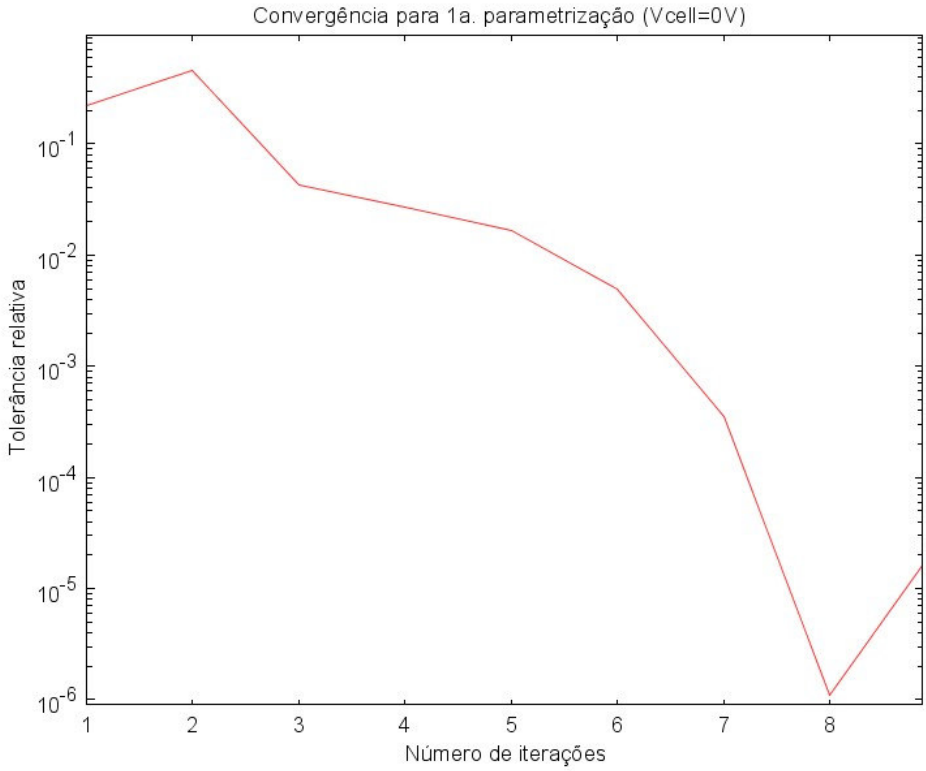



FIGURA 54: Gráfico de convergência para a 1ª. Parametrização.

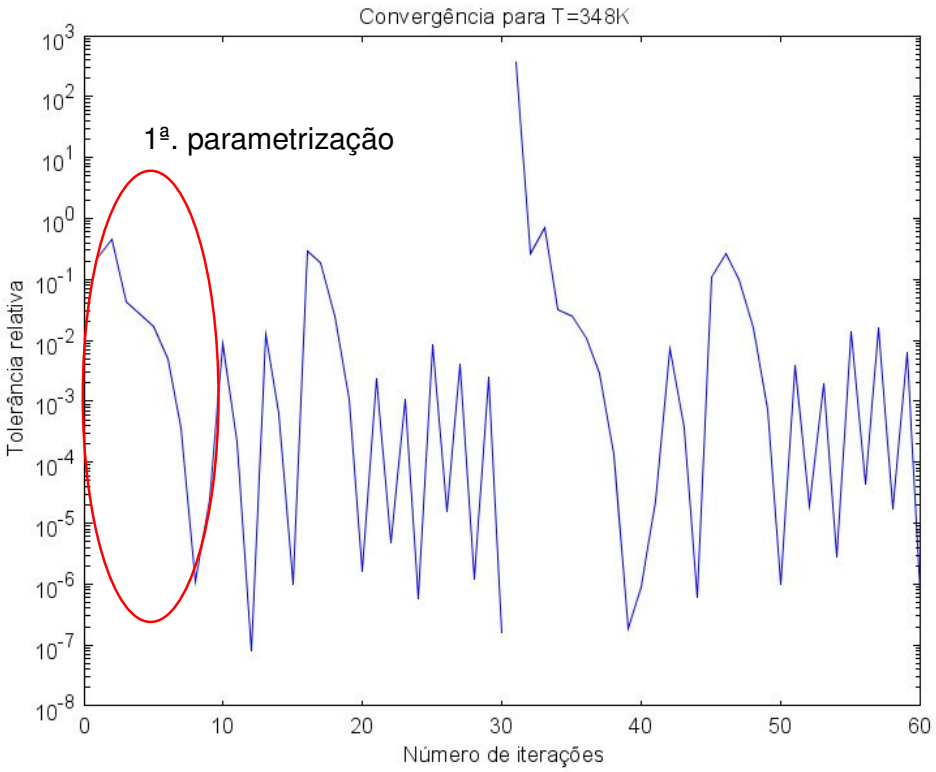



FIGURA 55: Convergência da simulação completa do estudo de temperaturas.

## 5.6 Caracterização morfológica do GDL, MEA, membrana NAFION®

A camada difusora de gás (GDL) usada para todos os MEAs continha tecido de carbono tratado com PTFE (35% em massa) (EC-CC1-060T) fornecidos pela empresa EletroChem. O GDL é prensado a quente a 125 ºC com a camada catalítica por 5 min a pressão de 315 kgf $cm^{-2}$. Assim, forma-se o eletrodo de difusão gasosa, que é uma estrutura porosa condutora de elétrons. Portanto, este eletrodo é composto de duas camadas: a camada catalítica, onde se encontra disperso o eletrocatalisador e a camada difusora.

A construção da camada catalítica tem como função a maximização da interface trifásica gás-líquido-sólido (tripla fase reacional), de forma a melhorar a cinética dos eletrodos, permitindo atingir altas densidades de corrente (Vielstich *et al.*, 2003; Baranov *et al.*, 2006; Frei e Linardi, 2004). Os eletrodos de difusão gasosa são estruturas extremamente delgadas. As nanopartículas do eletrocatalisador estão dispersas em partículas de carvão ativo de diâmetros entre 30 e 100 nm. A caracterização do eletrodo de difusão gasosa, como uma

estrutura complexa porosa contendo nanopartículas do eletrocatalisador não é simples. As várias técnicas de caracterização disponíveis atualmente, associadas umas às outras, permitem a caracterização tanto da morfologia como da composição do eletrodo de maneira bastante satisfatória, como encontrado na literatura (Siegel, 2003; Oliveira Neto, 2001; Rajalakshmi e Dhathathreyan, 2007; Holley e Faghri, 2006; Monteiro e Buso, 2006).

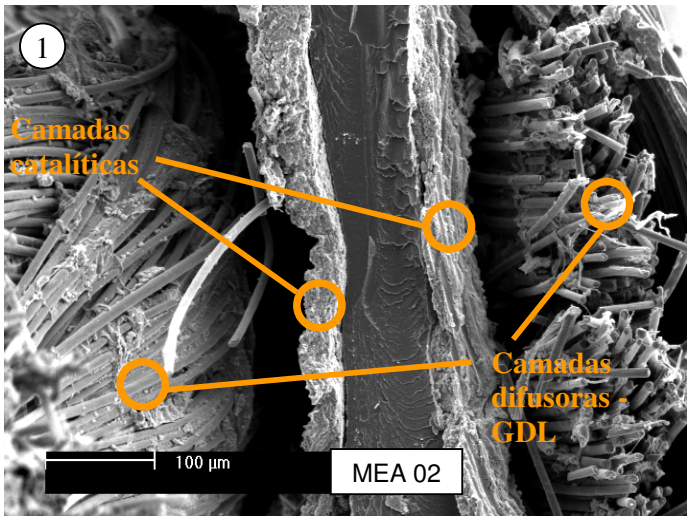



FIGURA 56: Imagem de microscopia da vista lateral do MEA 02 de 144 $cm^2$, foto 1.

A Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM – *Scanning Electron Microscopy*), microscópio (SEM, PHILIPS XL30), foi utilizada para avaliar a morfologia, porosidade e a superfície destes eletrodos. Cortes transversais dos MEAs utilizados nos experimentos foram preparados por fratura da amostra imersa em nitrogênio líquido. As imagens de microscopia dos MEAs são apresentadas nas FIG. 56 a 58.

Observa-se na FIG. 56, foto 1, as duas camadas difusoras (GDLs) em ambos os lados da membrana. Entre os GDLs e a membrana (Nafion®), encontram-se as camadas catalíticas, que permanecem aderidas à membrana quando as fibras do tecido de carbono se abrem. Algumas das micrografias revelam a necessidade do aprimoramento do processo global de preparação dos MEAs. Com relação aos experimentos apresentados nesta seção, a etapa de desmontagem da célula foi determinante para o descolamento observado em alguns eletrodos (FIG. 56, foto 1 e FIG. 58, foto 5).

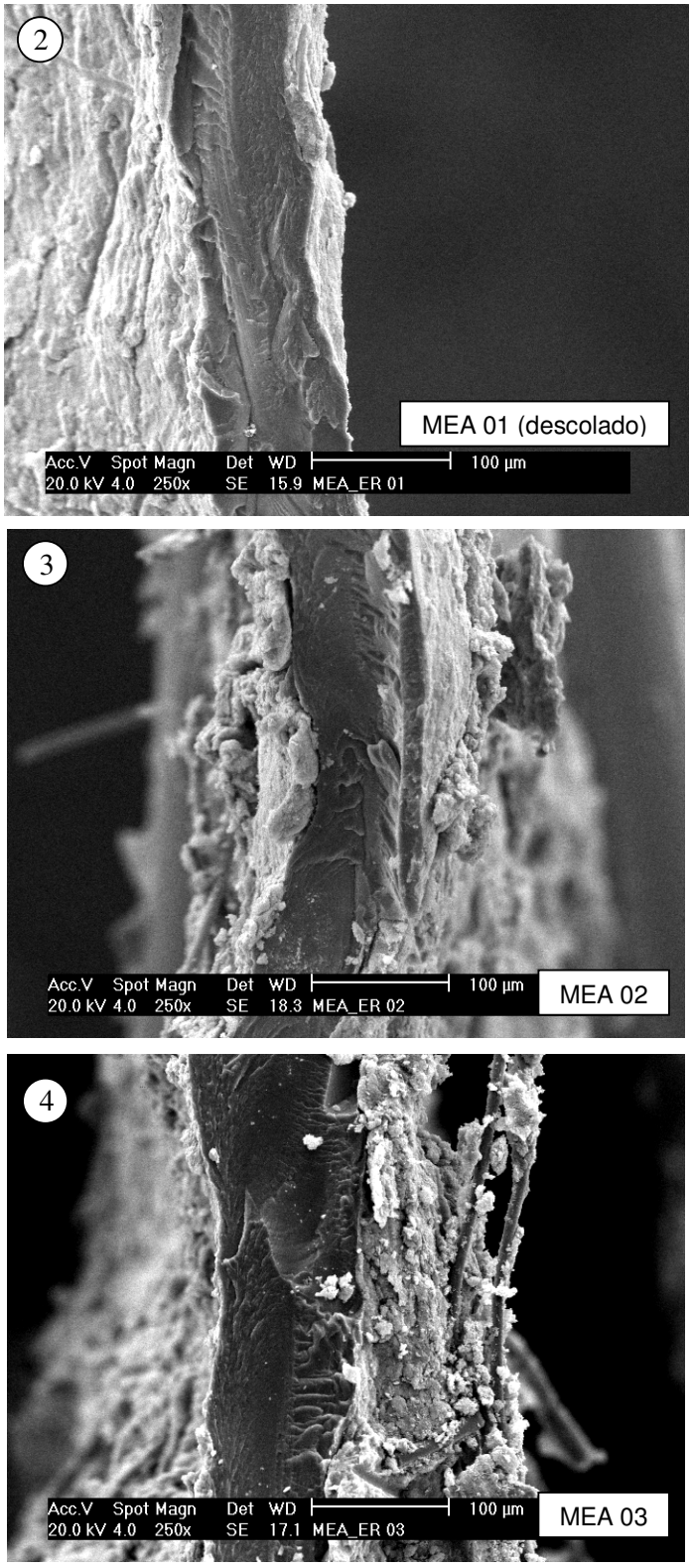



FIGURA 57: Imagens de microscopia da vista lateral dos MEAs 01, 02 e 03 de 144 $cm^2$, fotos 2, 3 e 4, respectivamente.

Nota-se que os MEAs 02 e 03 (FIG. 57, fotos 3 e 4, e FIG. 58, foto 6), estão representados basicamente pela membrana e uma parte das camadas catalíticas, uma vez que no processo de preparação das amostras para a microscopia as camadas difusoras se desprenderam. Observam-se ainda algumas poucas fibras de carbono, em particular na foto 4 (FIG. 57), aderidas à camada catalítica, indicando que a prensagem a quente foi uma técnica de preparação de MEA bastante eficiente.

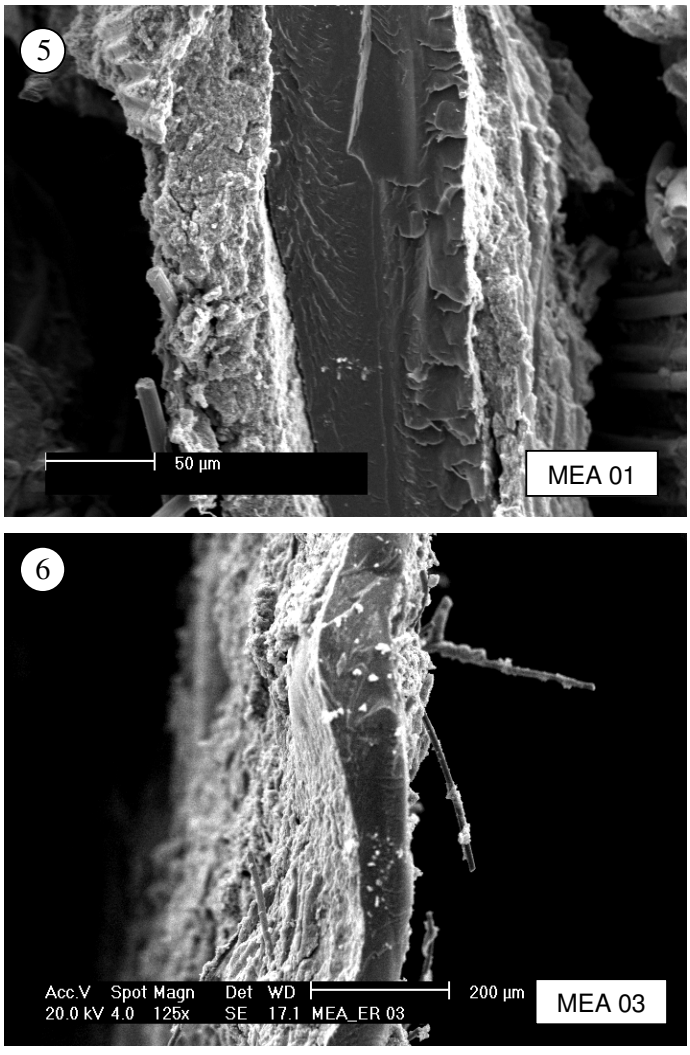



FIGURA 58: Imagens de microscopia da vista lateral dos MEAs 01 e 03 de 144 $cm^2$, fotos 5 e 6, respectivamente.

## 5.7 Curvas de polarização e densidade de potência

A caracterização de células a combustível por meio de curvas de polarização não é trivial, pois estas permitem análises globais uma vez que as concentrações e os sobrepotenciais não são constantes ao longo da superfície eletródica. As variações locais de temperatura, velocidades dos fluxos dos reagentes e concentrações nos canais de distribuição, das propriedades de transporte (porosidades dos materiais, distribuição dos tamanhos dos poros, permeabilidades, espessuras, presença de espécies inertes), condições de umidificação, e outras variações de parâmetros, afetam significativamente as concentrações dos reagentes nas superfícies eletródicas e nas magnitudes dos sobrepotenciais.

Portanto, uma descrição (ou predição, no caso de análise numérica), de uma curva de polarização de uma célula a combustível deveria levar em conta as variações locais das condições de operação e o transporte de massa por convecção e difusão. Em particular, se há presença de água líquida, seria preciso considerar a análise do balanço de massa das duas fases (Mikkola, 2007).

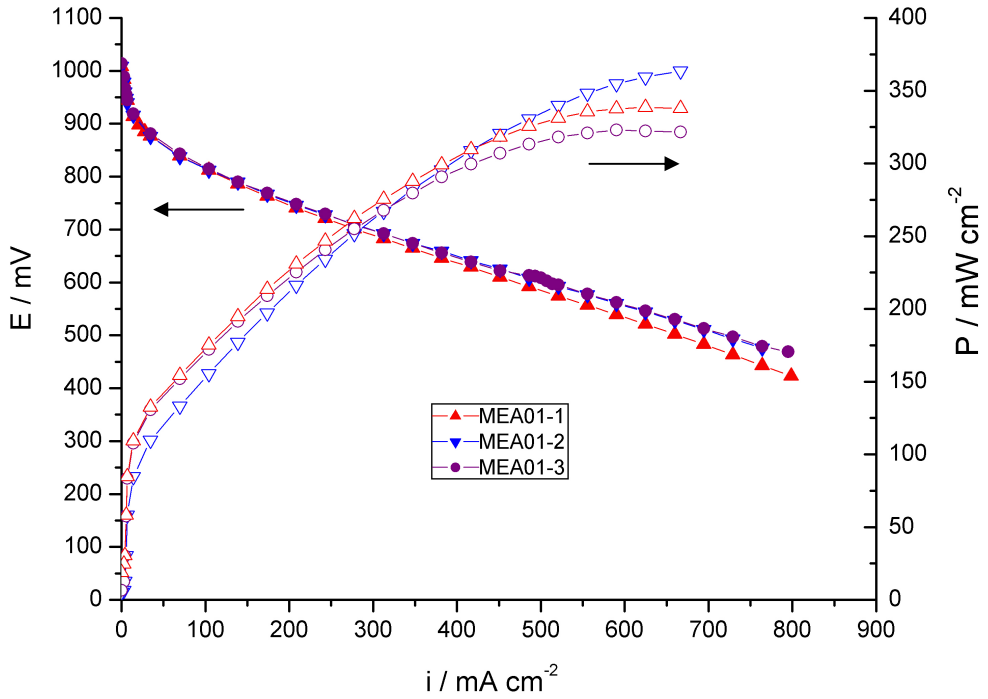



FIGURA 59: Curvas de polarização e densidade de potência do MEA 01, ensaios 1, 2 e 3. Condições de operação: $T_{cel}$=75 ºC, $T_{u,a}$=85 ºC, $T_{u,c}$=70 ºC, P=1 atm, alimentação $H_2/O_2$, vazão dos gases: 2 x estequiométrico.

O MEA 01 foi ensaiado durante três semanas e, com base nos valores ótimos obtidos no final da primeira semana, considerou-se o processo de ativação finalizado. As respectivas curvas de polarização para os ensaios 1, 2 e 3 são apresentadas na FIG. 59, as quais foram construídas por meio da coleta manual dos valores de densidades de corrente para as cargas simuladas. As FiG. 60, 61 e 62 apresentam as curvas de polarização obtidas para o MEA 02, MEA 03 e MEA comercial (identificado como MEAcom na legenda), respectivamente.

Estes resultados apresentam-se bastante satisfatórios e o levantamento das curvas de densidade de potência, apresentados nos mesmos gráficos das curvas de polarização, destacam as respostas esperadas para esses testes de bancada.

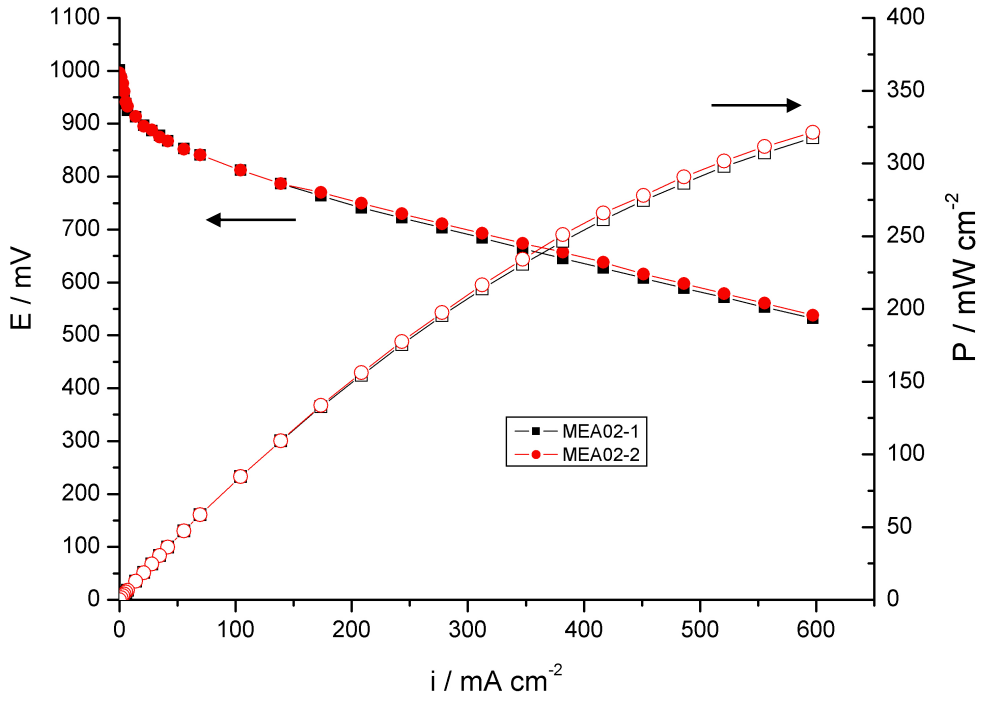



FIGURA 60: Curvas de polarização e densidade de potência do MEA 02, ensaios 1 e 2. Condições de operação: $T_{cel}$=75 ºC, $T_{u,a}$=85 ºC, $T_{u,c}$=70 ºC, P=1 atm, alimentação $H_2/O_2$, vazão dos gases: 2 x estequiométrico

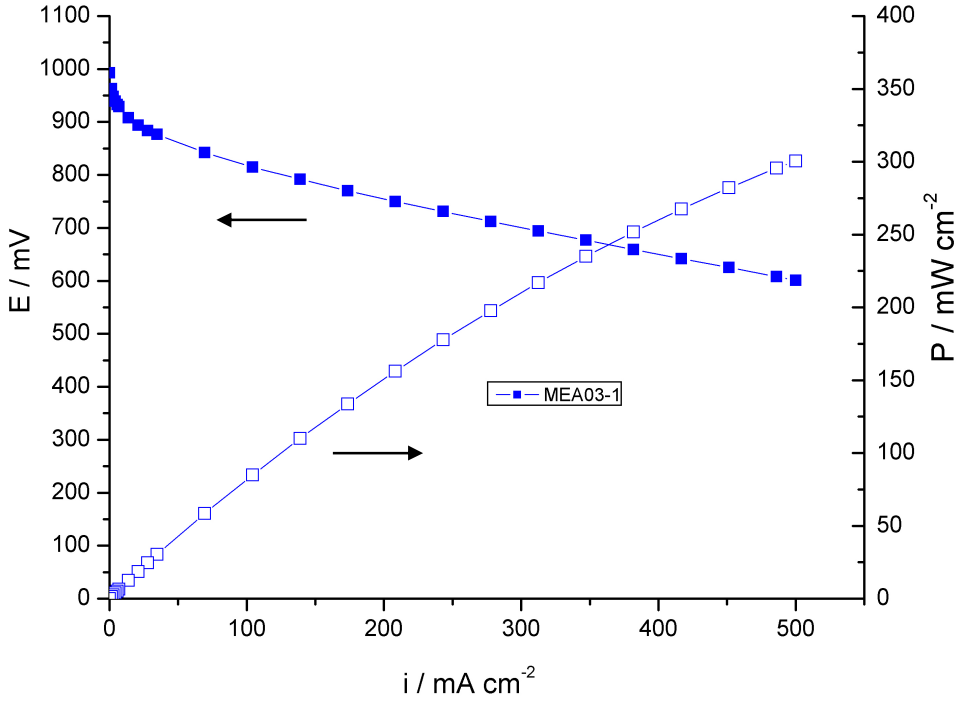



FIGURA 61: Curvas de polarização e densidade de potência do MEA 03. Condições de operação: $T_{cel}$=75 ºC, $T_{u,a}$=85 ºC, $T_{u,c}$=70 ºC, P=1 atm, alimentação $H_2/O_2$,vazão dos gases: 2 x estequiométrico.

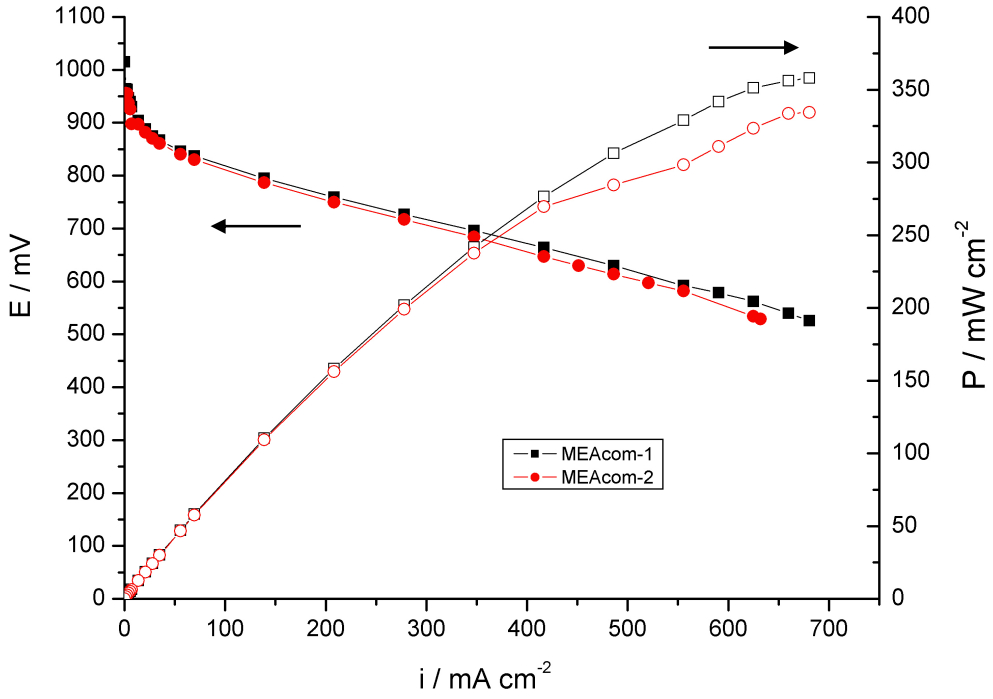



FIGURA 62: Curvas de polarização e densidade de potência do MEA comercial, ensaios 1 e 2. Condições de operação: $T_{cel}$=75 ºC, $T_{u,a}$=85 ºC, $T_{u,c}$=70 ºC, P=1 atm, alimentação $H_2/O_2$, vazão dos gases: 2 x estequiométrico.

As respostas satisfatórias dos ensaios individuais apresentados acima e a não degradação quando feita a desmontagem da estrutura do protótipo de célula a combustível, permitiu que se utilizassem os MEAs 02 e 03 para a montagem do empilhamento de células. Sendo assim, nos próximos experimentos de bancada foram utilizados os MEAs 02 e 03, em uma montagem com uma placa bipolar projetada pelo IPEN e as duas placas monopolares (*end*-plates) já em operação. O MEA 01, apesar de obter resultados comparáveis aos demais, já havia apresentado início de descolamento durante o processo de montagem do protótipo, logo foi descartado.

Procedeu-se, à montagem do empilhamento (*stack*), a realização dos ensaios, cujos resultados estão apresentados nas FIG. 63 e 64. Em cada um dos ensaios, as leituras de densidades de corrente *versus* potencial foram realizadas para os MEAs individualmente e para o conjunto, denominados como stack-01 e stack-02. Para efeito de comparação entre os resultados dos ensaios 1 e 2, a FIG. 65 apresenta as curvas de polarização e de densidade de potência para os dois ensaios, com respostas praticamente coincidentes.

Apesar de não fazer parte do escopo central do presente trabalho, as montagens e testes com os empilhamentos descritos trouxe resultados inesperados, ampliando as perspectivas de montagens com maior número de placas bipolares, o que permitiria experimentos de bancada com módulos de potência de tecnologia totalmente nacional. Mesmo para o *stack* os resultados mostraram rendimentos comparáveis aos valores de desempenho das células unitárias. Os dados observados nos gráficos das FIG. 60 e 61 demonstram que estes resultados são equivalentes ao estado da arte para estas condições de operação.

Os resultados obtidos por Sartori (2003), para um protótipo de célula unitária com área útil de 127,50 $cm^2$, utilizando carga de 0,5:0,5 mg Pt $cm^{-2}$ nos eletrodos, estão abaixo daqueles observados neste trabalho. O autor (Sartori, 2003) relata um valor de densidade de corrente igual a 210 mA $cm^{-2}$ em 0,6 V. Andrade (2008) utilizou a mesma geometria de canais em placas de grafite com aproximadamente metade do valor da espessura das placas usadas neste trabalho e obteve resultados na faixa de 220 – 300 mA $cm^{-2}$. Ferraro *et al* (2009)

em colaboração com a empresa NUVERA relata, para um empilhamento de 40 células em séria (5 kW de potência elétrica) de área útil de 500 $cm^2$ operando entre 65 ºC e 80 ºC, o valor de densidade de corrente máxima igual a 400 mA $cm^{-2}$. Estas comparações evidenciam os ótimos resultados obtidos nos experimentos realizados, para os quais o valor de densidade de corrente a 0,6 V foi de 480 mA $cm^{-2}$. Na TAB. 7 apresenta-se uma comparação de alguns resultados obtidos em montagens de células unitárias e *stacks*, para áreas geométricas diversas.

TABELA 7: Comparação dos valores de densidade de corrente a 0,6 V.

| **Referência** | **Área geométrica ($cm^2$)** | **Densidade de corrente a 0,6 V (mA $cm^{-2}$)** |
|---|---|---|
| Sartori (2003) | 127,50 | 210 |
| Andrade (2008) | 144,0 | 220-300 |
| Jang *et al.* (2008) | 100,0 | 225-275 |
| Ferraro *et al.* (2009) | 500,0 | 400 |
| Ahn *et al.* (2002) | 200,0 | 350 |
| Weng *et al.* (2007) | 100,0 | 450-650 |
| Robalinho (2009) | 144,0 | 480 |

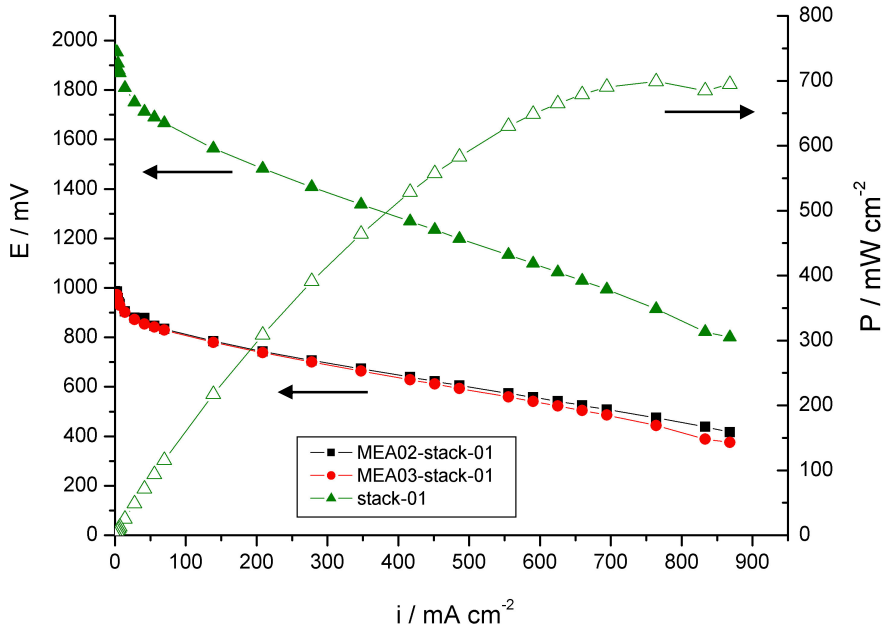



FIGURA 63: Curvas de polarização e densidade de potência do empilhamento (*stack*), ensaio 1. Condições de operação: $T_{cel}$=75 ºC, $T_{u,a}$=85 ºC, $T_{u,c}$=70 ºC, P=1 atm, alimentação $H_2/O_2$, vazão dos gases: 2 x estequiométrico.

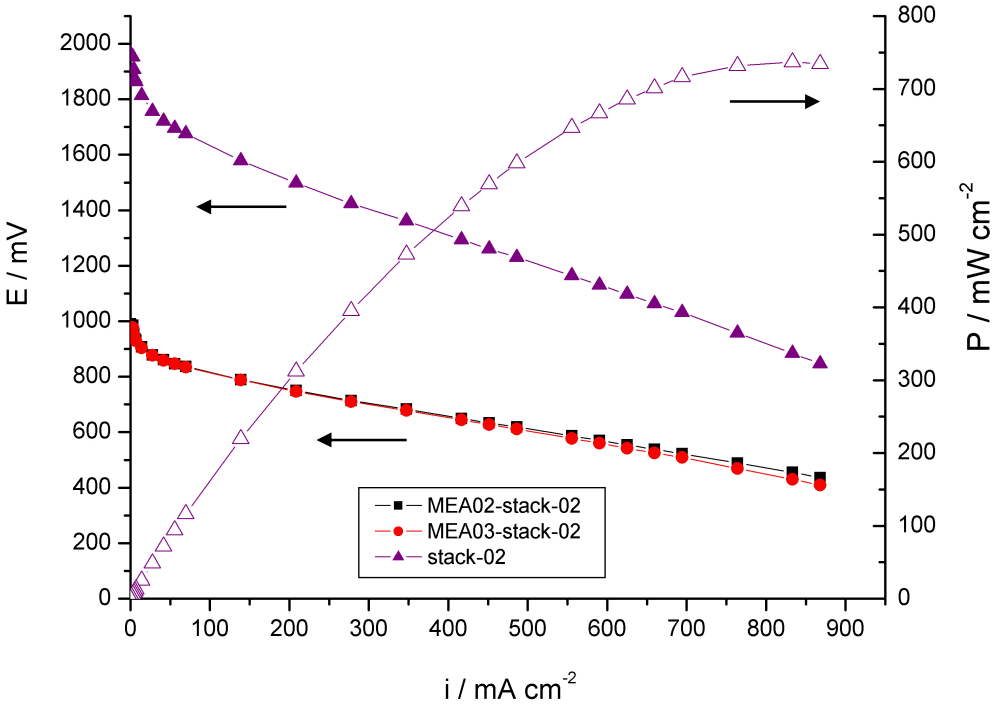



FIGURA 64: Curvas de polarização e densidade de potência do empilhamento (*stack*), ensaio 2. Condições de operação: $T_{cel}$=75 ºC, $T_{u,a}$=85 ºC, $T_{u,c}$=70 ºC, P=1 atm, alimentação $H_2/O_2$, vazão dos gases: 2 x estequiométrico.

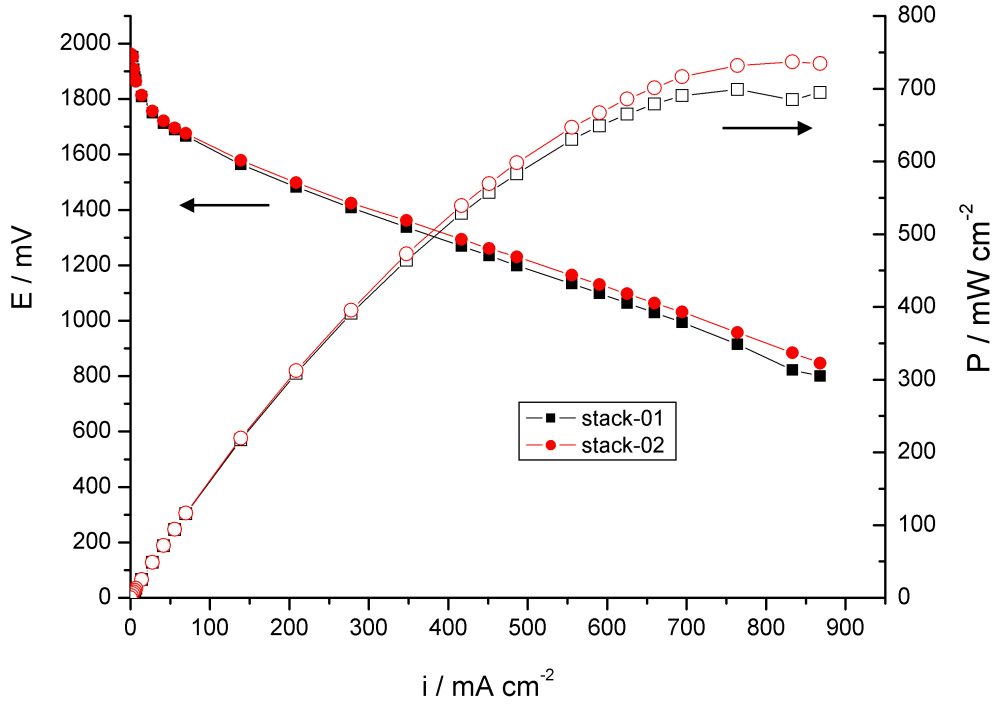



FIGURA 65: Curvas de polarização e densidade de potência do empilhamento (*stack*), ensaios 1 e 2. Condições de operação: $T_{cel}$=75 ºC, $T_{u,a}$=85 ºC, $T_{u,c}$=70 ºC, P=1 atm, alimentação $H_2/O_2$, vazão dos gases: 2 x estequiométrico.

## 5.8 Comparação dos resultados experimentais e numéricos

Considerando as curvas de polarização apresentadas no item anterior, tem-se à disposição dados experimentais sobre os testes realizados em bancada para que seja feita uma validação numérica dos modelos implementados.

Esta validação se faz com o gráfico apresentado (FIG. 66), no qual as curvas de polarização obtidas numericamente são apresentadas juntamente com as curvas experimentais. Com relação à aproximação numérica apresentada na FIG. 66, o ajuste não é satisfatório, uma vez que há coincidência com a curva experimental apenas no trecho inicial da região linear, o que aponta para a necessidade de mais análises e estudos das variáveis do modelo numérico.

Segundo Fortuna (2000), os processos de verificação (*solving the equations right*) e validação (*solving the right equations*), apenas garantem que, com base nos testes numéricos realizados em diversas combinações de fenômenos físico-químicos representativos, o simulador forneceu resultados compatíveis com aqueles encontrados no mundo real. Ou seja, fora deste conjunto de fenômenos físico-químicos, deve-se ter muito cuidado quando se afirma que um determinado programa fornece resultados corretos. Deve-se considerar o simulador como uma ferramenta, cuja qualidade dos resultados, depende do uso que é feito dela. Se utilizado maneira correta, o programa simulador funciona como uma ferramenta de previsão.

Dando continuidade ao estudo numérico, realizou-se uma seqüência de simulações para o levantamento de respostas em densidades de corrente com a intenção de refinar as medições anteriores. Nesta etapa, o Caso Inicial estava ajustado com valores ótimos de *Sa*, *kp* e valores de pressão (*p)* no intervalo de potenciais proposto.

Este procedimento resultou em 54 corridas numéricas, incluindo uma checagem final para todas as médias de valores de pressão. Os resultados obtidos são apresentados na TAB. 8. As curvas de polarização da FIG. 67, referentes aos dados da TAB. 8, apresentam mostram uma concordância ainda maior com o resultado experimental. Contudo o modelo ainda não está completamente ajustado. Para o intervalo de densidades de correntes ótimo

(400 – 600 mA $cm^{-2}$) observa-se que as curvas estão praticamente sobrepostas, com um desvio no final devido ao efeito de sobrepotencial por transporte de massa, o qual é observado apenas nas simulações do modelo numérico. As curvas de polarização referentes ao protótipo utilizado em laboratório não apresentam essa região porque este opera sob excesso de gases, cujas proporções são sempre mantidas acima dos valores estequiométricos.

TABELA 8: Leituras de densidades de corrente nos Canais de Referência para o Caso Inicial.

| | **Densidade de Corrente $i_c$ (mA $cm^{-2}$)** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **E (V)** | **Canal 1 (*Boundary 264)*** **150 Pa** | **Canal 13 (*Boundary 215)*** **63,2 Pa** | **Canal 25 (*Boundary 164)*** **30,6 Pa** | **Canal 37 (*Boundary 115)*** **13,8 Pa** | **Canal 49 (*Boundary 64)*** **4,67 Pa** | **p (média)** **52,454 Pa** |
| **1,2** | 0,83 | 0,76 | 0,74 | 0,74 | 0,76 | 0,77 |
| **0,9** | 46,23 | 42,55 | 41,28 | 41,50 | 42,86 | 42,89 |
| **0,8** | 115,17 | 106,22 | 103,28 | 104,18 | 108,57 | 107,48 |
| **0,7** | 267,31 | 247,62 | 241,73 | 245,50 | 260,98 | 252,63 |
| **0,6** | 575,06 | 537,96 | 529,18 | 542,88 | 593,63 | 555,74 |
| **0,5** | 920,40 | 879,59 | 867,21 | 867,10 | 874,40 | 881,74 |
| **0,4** | 942,16 | 902,39 | 888,42 | 882,10 | 880,53 | 900,32 |
| **0,2** | 942,19 | 902,42 | 888,45 | 882,12 | 880,54 | 899,14 |
| **0,0** | 942,19 | 902,42 | 888,45 | 882,12 | 880,54 | 899,14 |

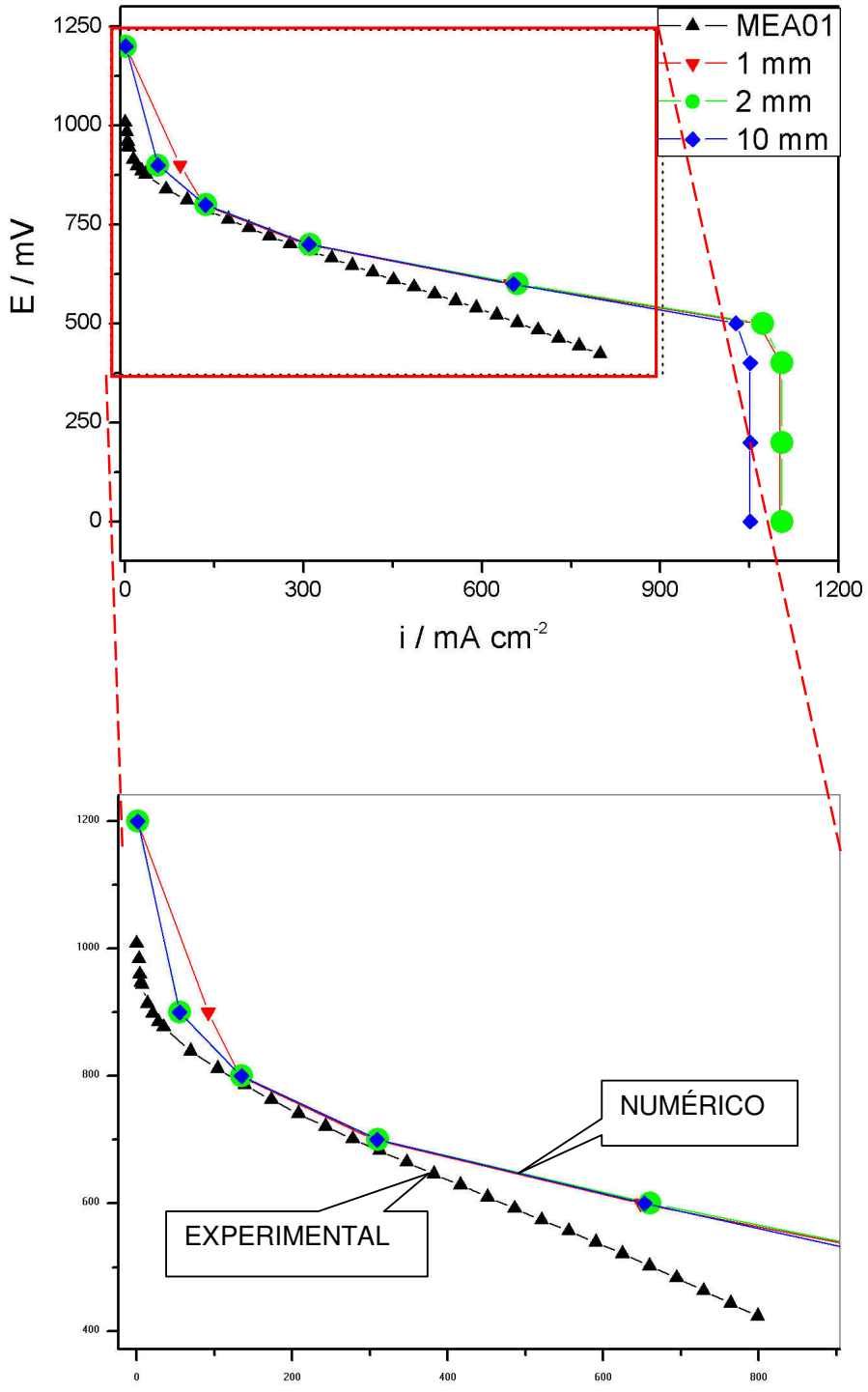



FIGURA 66: Gráfico comparativo MEA 01 *versus* resultados de simulações numéricas. Com destaque para região inicial das curvas. Condições de operação: $T_{cel}$=75 ºC, $T_{u,a}$=85 ºC, $T_{u,c}$=70 ºC, P=1 atm, alimentação $H_2/O_2$, vazão dos gases: 2 x estequiométrico. Resultados numéricos obtidos a: T=75 ºC, $p^{ref}$=1 atm, $p_{H2}=p_{O2}$=52,45 Pa.

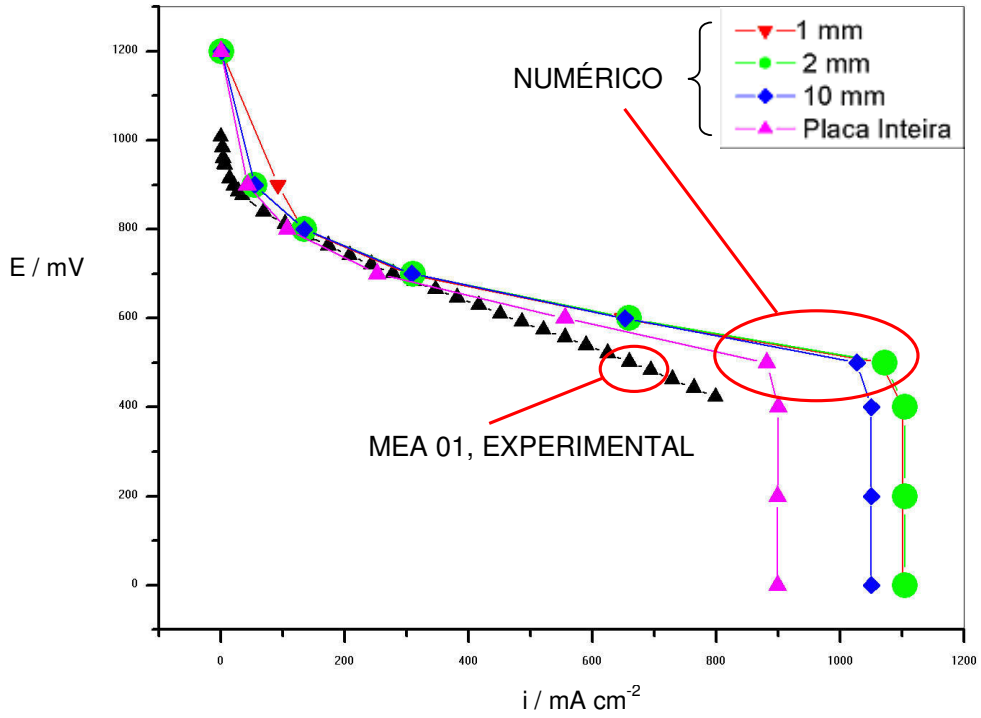



FIGURA 67: Comparação do resultado experimental do MEA 01 com simulações numéricas. Condições de operação: $T_{cel}$=75 ºC, $T_{u,a}$=85 ºC, $T_{u,c}$=70 ºC, P=1 atm, alimentação $H_2/O_2$, vazão dos gases: 2 x estequiométrico. Resultados numéricos obtidos a: T=75 ºC, $p^{ref}$=1 atm, $p_{H2}=p_{O2}$=52,45 Pa.

A análise comparativa apresentada anteriormente foi realizada utilizando o MEA 01. Este é o MEA que foi danificado durante a desmontagem da célula unitária. Este fato, conforme observado na apresentação dos dados coletados nos experimentos (seção 4.6), levou a resultados ruins para a região de ativação correspondente. As demais curvas, MEAs 02 e 03, apresentam respostas praticamente coincidentes com o MEA comercial (FIG. 68). Desse modo, para a continuidade da comparação numérico-experimental, escolheu-se o MEA 02 como padrão de resultado experimental.

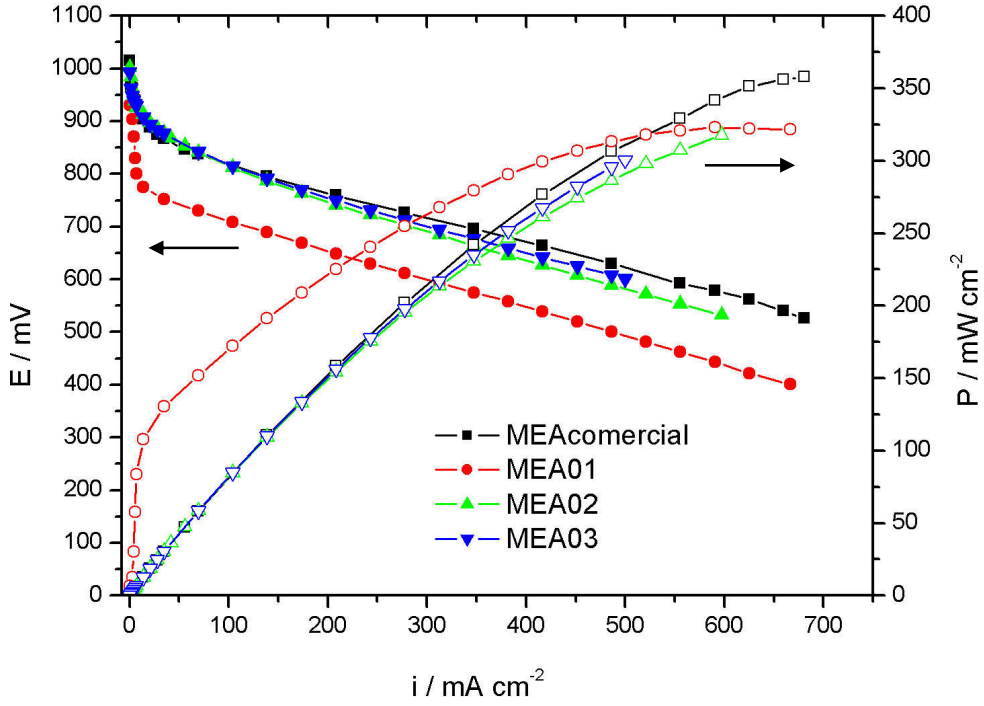



FIGURA 68: Comparação do resultado experimental, curvas de polarização e densidade de potência, dos MEAs 01, 02, 03 e comercial. Condições de operação: $T_{cel}$=75 ºC, $T_{u,a}$=85 ºC, $T_{u,c}$=70 ºC, P=1 atm, alimentação $H_2/O_2$, vazão dos gases: 2 x estequiométrico.

Os testes para avaliar o efeito da variação de temperatura foram realizados sem o análogo experimental, uma vez que nos testes de bancada a célula era mantida à temperatura de 75 ºC (aproximadamente constante) utilizando termostatos, resistências de aquecimento e ventilação forçada. Isto por que não há equipamento para a manutenção de condições de umidade relativa adequada e constante para a operação da célula em faixas mais amplas de temperatura.

Na simulação numérica optou-se por variar somente a temperatura da célula, mantendo a alimentação dos gases nas temperaturas dos umidificadores. A FIG. 69 apresenta um conjunto de curvas de polarização em diversas temperaturas. Desta forma, de acordo com a FIG. 69, observa-se um pequeno deslocamento das curvas de polarização conforme a temperatura passa de 90 ºC para 20 ºC, no sentido de aumento de densidades de corrente. Tal comportamento não concorda com o esperado. É um fato experimental bem conhecido que o desempenho das células a combustível melhora ao mesmo tempo em que se eleva a temperatura (Barbir, 2005, p. 58-59), embora uma análise simplificada do modelo não permita a verificação deste comportamento.

Considerando apenas o sobrepotencial por ativação, aumentar a temperatura significa, de acordo com a equação (98), diminuir o potencial da célula (Barbir, 2005). Por outro lado, a densidade de corrente de troca aumenta exponencialmente com a temperatura (equação (15)), que corresponde a um efeito positivo da temperatura sobre o funcionamento da célula. Além disso, em temperaturas elevadas, espera-se melhoria significativa nas propriedades de transporte de massa.

$$E_{cel} = E_0 - \frac{RT}{\alpha F}\ln\left(\frac{i}{i_0}\right) . \tag{98}$$

Para o modelo desenvolvido no presente trabalho, os valores de densidades de corrente de troca anódico e catódico, assim como algumas grandezas físicas (por exemplo: permeabilidade, condutividade, viscosidade), foram fixadas. As equações (88) e (89) mostram uma dependência inversa da densidade de corrente com a temperatura. As melhores curvas de polarização (maiores densidades de corrente) estão associadas às menores temperaturas. O desempenho do MEA 02 pode ser observado neste mesmo gráfico (FIG. 69). Ressalta-se a ótima concordância das curvas, notadamente no intervalo de interesse, 400 – 700 mA $cm^{-2}$, que representa uma região na qual encontra-se o sobrepotencial por queda ôhmica.

Besse *et al.* (2008) obtiveram resultados semelhantes ao analisarem o efeito da temperatura de operação (entre 70 ºC e 90 ºC), em um empilhamento (*stack*) de células PEM com 50% de umidade relativa; relataram ainda que a temperatura ideal para operação é em torno de 70 ºC (máximo: 90 ºC), pois isso evitaria a degradação física e química do MEA, além de não existir tecnologia de umidificação suficientemente desenvolvida para a operação em temperaturas mais elevadas sem que haja desidratação da membrana.

A região final (sobrepotencial por transporte de massa) não é observada nas curvas experimentais. Logo, os finais das curvas numéricas não têm comparativos com o resultado experimental. Nos experimentos de bancada a região de sobrepotencial por transporte de massa não é atingida. As características dos protótipos (materiais) são tais que há um prolongamento da

região linear da curva, mesmo para baixos potenciais. A mesma situação foi observada, por exemplo, nos trabalhos de Rajalakshmi *et al.* (2004), Djilali e Lu (2002), Sousa e Gonzalez (2005), Shimpalee e Zee (2006).

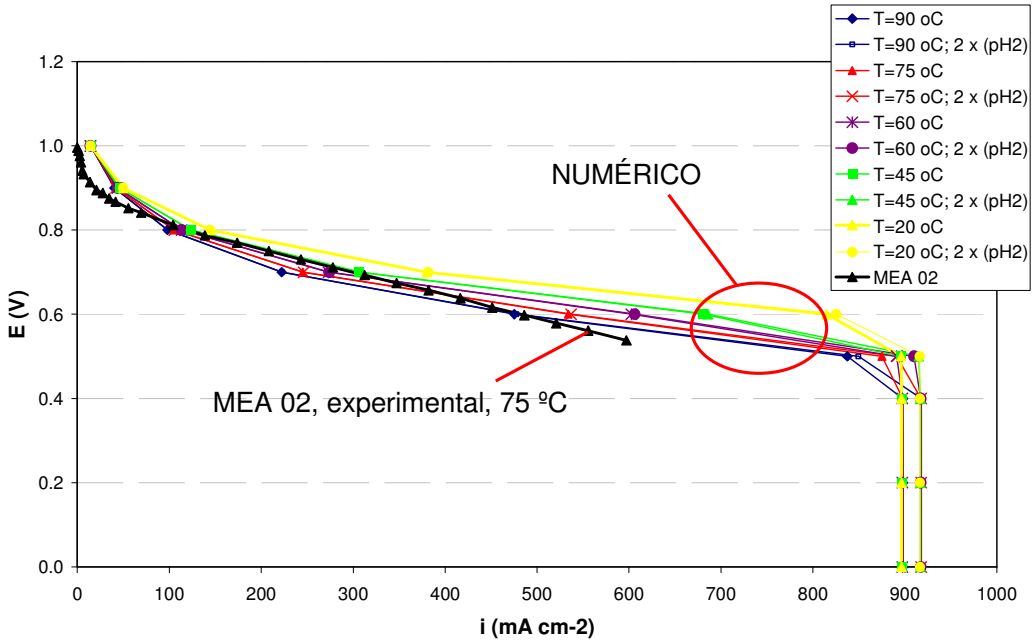



FIGURA 69: Comparação entre a curva de polarização do MEA 02 e curvas de polarização numéricas simuladas na faixa de temperatura de 20 ºC a 90 ºC. Condições de operação: $T_{cel}$=75 ºC, $T_{u,a}$=85 ºC, $T_{u,c}$=70 ºC, P=1 atm, alimentação $H_2/O_2$, vazão dos gases: 2 x estequiométrico. Resultados numéricos obtidos a: $p^{ref}$=1 atm, $p_{H2}$=$p_{O2}$=52,45 Pa.

As curvas de polarização mostradas na FIG. 70 evidenciam os resultados positivos com relação à comparação entre as medidas para o Caso Inicial (75 ºC), e a mesma simulação com o dobro do valor de pressão anódica. Não há diferenças significativas para estas curvas, pois são coincidentes. Em relação à curva experimental MEA 02, nota-se um ajuste razoável, considerando que há possibilidade de refinamentos em alguns valores de variáveis utilizadas no modelo numérico (por exemplo: pressão, frações mássicas e porosidades). Para a faixa de altos potenciais os valores numéricos apresentam-se um pouco acima (no máximo 5%), dos valores medidos em laboratório. Este comportamento também é notado para valores acima de 600 mA $cm^{-2}$ de densidade de corrente, o que significa que a curva numérica não apresenta ajuste perfeito nas regiões de sobrepotenciais por ativação e por transporte de massa. No intervalo médio, onde ocorre a operação em condições reais, observa-se concordância bastante

satisfatória (com erro menor que 5%), entre os valores experimentais e numéricos.

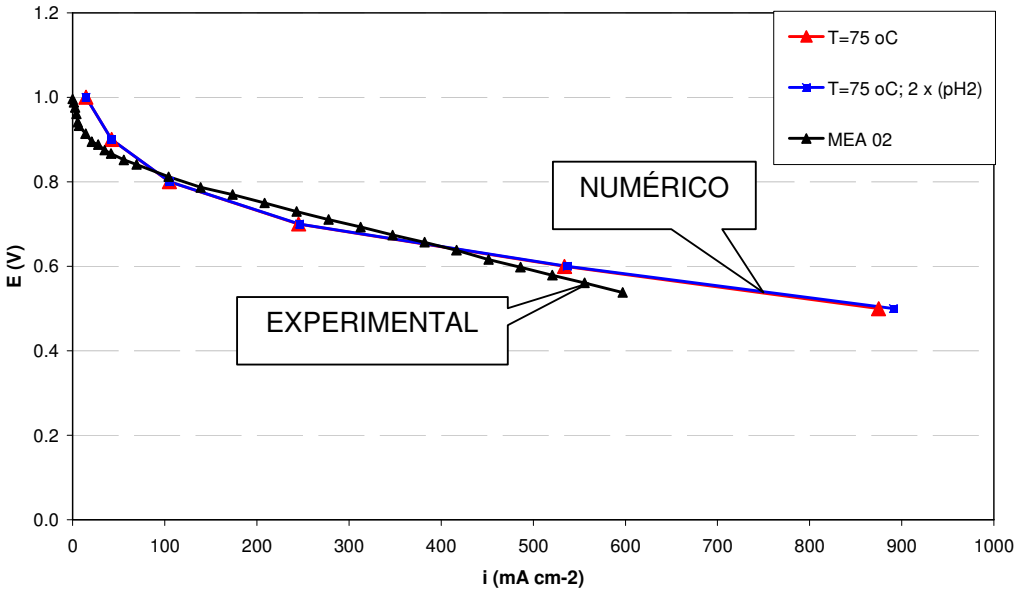



FIGURA 70: Comparação entre as curvas de polarização do MEA 02 e aquelas obtidas numericamente para o Caso Inicial. Condições de operação: $T_{cel}$=75 ºC, $T_{u,a}$=85 ºC, $T_{u,c}$=70 ºC, P=1 atm, alimentação $H_2/O_2$, vazão dos gases: 2 x estequiométrico. Resultados numéricos obtidos a: T=75 ºC, $p^{ref}$=1 atm, $p_{H2}$=$p_{O2}$=52,45 Pa.

Antes de finalizar a fase de ajuste fez-se o refinamento de alguns parâmetros. Dentre eles, a atualização dos valores médios de pressões nas interfaces canais de distribuição/GDL em ambos os eletrodos. Esta etapa do trabalho foi conduzida com um recurso computacional de 16GB de RAM, o que permitiu a solução em um domínio de cálculo com GDL de 0,25 mm de espessura. A comparação entre as simulações numéricas, cujos valores de parâmetros foram refinados, e os dados experimentais para o MEA 02 é apresentada na FIG. 71. Diferentemente das análises apresentadas anteriormente, nota-se claramente uma melhora significativa na concordância entre as curvas experimentais e numéricas, com um desvio dentro da faixa de tolerância de 5%.

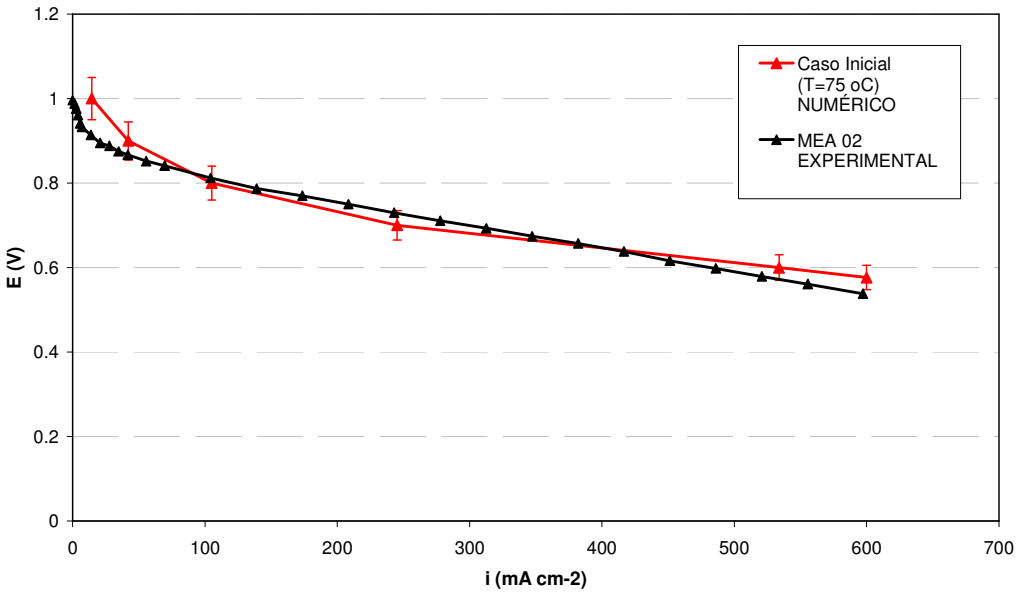



FIGURA 71: Comparação final do resultado numérico para o Caso Inicial *versus* curva de polarização experimental do MEA 02. Condições de operação: $T_{cel}$=75 ºC, $T_{u,a}$=85 ºC, $T_{u,c}$=70 ºC, P=1 atm, alimentação $H_2/O_2$, vazão dos gases: 2 x estequiométrico. Resultados numéricos obtidos a: T=75 ºC, $p^{ref}$=1 atm, $p_{H2}$=$p_{O2}$=20,0 Pa.

O ajuste da curva numérica na região de polarização por ativação significa uma avaliação mais refinada na determinação do valor de densidade de corrente de troca numérico. Para o valor relatado na literatura utilizado na modelagem desenvolvida no presente trabalho, a aproximação mostrada na FIG. 71 foi o melhor resultado obtido. Quando o valor da densidade de corrente de troca é alterado de maneira arbitrária, verifica-se o deslocamento de toda a curva de polarização, conforme exposto na seção 5.1.1. Este comportamento é descrito por Barbir (2005, p. 54), na apresentação do efeito de variações de densidade de corrente de troca em função da curva de polarização. Conforme se diminui o valor da densidade de corrente de troca, a curva de polarização é transladada verticalmente para menores valores de potencial, ou seja, o desempenho da célula fica comprometido pois o potencial da célula é reduzido. O cálculo teórico da densidade de corrente de troca, utilizando a equação (12), apresenta uma série de dificuldades de obtenção de parâmetros experimentais que não pertencem ao escopo deste trabalho, porém permanece como idéia para futuros modelos.

Observa-se a possibilidade de outros refinamentos, tais como a obtenção dos parâmetros de difusividade por meio de outros modelos ou o estudo de modelos mais reais do GDL e da camada catalítica, contudo a melhoria do modelo numérico traz a necessidade de revisão da formulação e o compromisso de maior sensoriamento das variáveis da célula em operação. Essa nova fase da pesquisa exige um maior número de simulações, o que indica um tempo grande de análise e novos ajustes de modelos.

Ainda com relação às possibilidades de refinamento, existem algumas restrições com relação aos recursos computacionais (processamento e memória), as quais levam a erros de discretização, o que significa um processo de verificação pouco robusto. Em outras palavras, ainda que os equacionamentos estejam corretos, não há como se obter uma precisão tal que se verifique a afirmação anterior. Uma maneira de contornar essa limitação é a redução das geometrias de definição dos modelos, o que garante um conforto razoável com relação aos recursos computacionais disponíveis. Dessa maneira, a validação fica comprometida devido às incertezas das respostas, mas diminui-se o erro associado à verificação dos equacionamentos dos modelos implementados.

## 6 CONCLUSÕES

A modelagem computacional do dispositivo que utiliza o único recurso energético com três vantagens competitivas: confiabilidade, eficiência e caráter ambiental, representa um passo importante no desenvolvimento desta tecnologia no Brasil.

A realização dos testes numéricos estabeleceu de forma mais rigorosa as condições propostas para os experimentos de bancada, além de validar os modelos numéricos implementados. Essas validações se dão de maneira satisfatória, pois, com a conclusão dos experimentos práticos e numéricos, foi possível a comparação entre eles. As contribuições feitas a partir do desenvolvimento deste trabalho podem ser descritas da seguinte forma:

O objetivo principal do trabalho foi alcançado, ou seja, o desenvolvimento de um modelo tridimensional próprio e inovador, com respectiva metodologia, para estudo de uma célula a combustível unitária de 144 $cm^2$ de área geométrica, tipo PEM.

Os estudos preliminares na área de modelagem demonstraram a necessidade de desenvolvimento tecnológico para a validação do modelo numérico computacional. Este desenvolvimento tecnológico significou o projeto, fabricação e testes de um protótipo de uma célula experimental unitária com 144 $cm^2$ de área útil (geométrica) e respectiva placa bipolar.

A estratégia inovadora de utilização de dois modelos numéricos tridimensionais acoplados para estudo de simulação mostrou-se adequada e muito útil. Com o uso dessa estratégia, é possível a simulação de diferentes tipos de geometrias de canais de distribuição de gases.

A prática de determinação de alguns parâmetros, por exemplo a permeabilidade do meio poroso e a área ativa, por outros métodos (estudos numéricos, técnica de Voltametria Cíclica ou valores de literatura), revelou-se eficaz.

A realização de estudos de sensibilidade demonstrou que as variáveis *Sa* e $V_{cel}$ , dentre várias consideradas, são fundamentais para a determinação da densidade de corrente.

A simulação e validação dos modelos propostos, por meio de comparação com resultados experimentais obtidos nos laboratórios do IPEN, foram realizadas com a utilização do modelo calibrado.

O processo de modelagem desenvolvido neste trabalho apresenta-se como uma ferramenta adicional para o desenvolvimento de novos projetos de células a combustível no IPEN.

O uso de uma ferramenta CFD auxiliou a equipe de projeto na escolha de materiais, configurações geométricas e estruturas para fabricação e testes de células PEM. Os testes conduzidos resultaram em protótipos finais com características de desempenho notadamente melhores que resultados anteriores. No capítulo de Resultados são apresentados alguns procedimentos de diagnósticos, não apenas para identificação de erros de projeto, mas para otimização da distribuição dos gases reagentes e respectivos campos de velocidades.

O modelo proposto é robusto e capaz de fornecer respostas rápidas e úteis, predizendo de maneira satisfatória o desempenho da célula numa ampla faixa de condições de operação. Estas respostas foram expressas na parte de Resultados por meio dos gráficos de distribuição de densidades de corrente, numéricos e comparativos experimentais, figuras bidimensionais e tridimensionais das distribuições de frações mássicas dos gases utilizados, figuras 3D da variação das frações mássicas catódica e anódica do modelo MEA. Para estas análises, fez-se ainda a parametrização em potenciais de operação da célula, que geraram os gráficos tridimensionais comparativos dos valores de densidade de corrente no eletrodo da célula em cada valor simulado.

Essa análise numérica significa muitas vezes, não a predição de um valor absoluto de determinada grandeza física, mas sim os valores relativos de determinadas variáveis mediante o comportamento de certo parâmetro. Além disso, a implementação do modelo computacional comprovou que as hipóteses utilizadas no modelo são razoáveis, ou seja, as simulações geraram resultados confiáveis, que proporcionaram melhorias em sistemas de células a combustível já em operação.

Finalmente, a disponibilidade de uma ferramenta computacional para projeto e otimização de futuros trabalhos em célula a combustível, no Centro de Célula a Combustível e Hidrogênio – CCCH do IPEN, constituiu uma realização inédita no país; objetivo deste trabalho. Com essa opção de estudo, abre-se caminho para pesquisas numéricas mais aprofundadas, buscando o aprimoramento dos sistemas já existentes.

## 7 TRABALHOS FUTUROS

Com relação à continuidade de trabalhos em CFD na área de células a combustível, é possível destacar os seguintes tópicos:

- aplicação de modelagem com múltiplos contornos de entrada e saída;
- desenvolvimento de estratégias para trabalhar com múltiplas escalas (resolver modelos moleculares e estruturais e usar essas respostas para aprimorar modelos macroscópicos);
- aplicação do modelo proposto para novos protótipos do laboratório, com diferentes dimensões de MEAs;
- aperfeiçoamento do modelo matemático, de modo que importantes processos tais como: processos bifásicos, dinâmicos, reações com metanol e etanol e estudo de estados transientes possam ser investigados;
- aplicação do equacionamento de Nernst-Planck para análise do transporte de espécies iônicas sob efeito de campo elétrico (migração);
- estudos de geometrias para empilhamentos (*stacks)*, com a aplicação de uma versão ampliada do modelo proposto, e validação experimental com resultados do laboratório, e
- desenvolvimento de modelos globais, que incluam: configurações de canais de distribuição de gases inovadoras; montagens de placas bipolares com refrigeração; sensoriamento de temperaturas em empilhamentos (*stacks)*; avaliação de pressões e torques em montagens com sensoriamento de *strain-gages*.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHN, S.Y.; SHIN, S.J.; HA, H.Y.; HONG, S.A.; LEE, Y.C.; LIM, T.W.; OH, I.H. Performance and lifetime analysis of the kW-class PEMFC stack, ***J. Power Sources***, v. 106, p. 295-303, 2002.

AKBARI, M.H. PEM Fuel Cell Systems for Electric Power Generation: An Overview, ***Proceedings International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC 2005.*** Istanbul, Turkey, 13-15 July 2005.

ANDRADE, A. B. ***Desenvolvimento de conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo para células a combustível a membrana trocadora de prótons (PEMFC) por impressão à tela***. Dissertação de Mestrado, IPEN, USP, 2008.

ANDRADE, A. B.; BEJARANO, M. L. M.; CUNHA, E. F.; ROBALINHO, E.; LINARDI, M. Fabrication of High Precision PEMFC Membrane Electrode Assemblies by Sieve Printing Method. ***ASME***, 2008.

BARANOV, I.E.; GRIGORIEV, S.A.; YLITALO, D.; FATEEV, V.N.; NIKOLAEV, I.I. Transfer processes in PEM fuel cell: Influence of electrode structure. ***Int. J. Hydrogen Energy***, v. 31, Issue 2, p. 203-210, February 2006.

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

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. ***Electrochemical Methods***. New York: John Wiley & Sons, 1980.

BATTIN, R. (Ed.) ***IUPAC Solubility Data Series.*** v. 7, Oxygen and Ozone, Oxford: Pergamon Press, England, 1981.

BAZYLAK, A. Liquid water visualization in PEM Fuel Cells: A review. ***Int. J. Hydrogen Energy***, doi:10.1016/j.ijhydene.2009.02.084, 2009 (Article in Press).

BERNARDI, D.M.; VERBRUGGE, M.W. A Mathematical Model of the Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cell ***J. Eletrochem. Soc.***, v. 139, n. 9, p. 2477-2490, 1992.

BESSE, S.; RAKOTONDRAINIBE, A.; BEILLE, F.; CHAUDRON, V. Comparative Performances of MEAs for High Temperature PEMFC Applications, ***Fuel Cell Seminar & Exposition***, October 27-30, Phoenix, Arizona, USA, 2008.

BIRD, R. B., STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. ***Transport Phenomena*** New York: John Wiley & Sons, 1960.

BODDU, R. *et al.* Development of bipolar plates with different flow channel configurations for fuel cells. ***J. Power Sources***, v. 189, p. 1083-1092, 2009.

BROKA, K. ***Characterization of the Components of the Proton Exchange Membrane Fuel Cell.*** Techn. Lic. Thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm, 1995.

BURDEN, R. L.; FAIRES, J. D. ***Numerical Analysis***. 4.ed., PWS-Kent Pub Co., 1989.

CARNES, B.; DJILALI, N. Systematic parameter estimation for PEM fuel cell models. ***J. Power Sources***, v. 144, p. 83-93, 2005.

CHENG, C.H.; LIN, H.H.; LAI, G.J. Design for geometric parameters of PEM fuel cell by integrating computational fluid dynamics code with optimization method, ***J. Power Sources***, v. 165, p. 803-813, 2007.

***Comsol® Multiphysics Advanced Features Course***, Version: December 2005, COMSOL® 3.2.

CORRÊA, J. M.; FARRET, F. A.; POPOV, V. A.; SIMÕES, M. G. Sensitivity Analysis of the Modeling Parameters Used in Simulation of Proton Exchange Membrane Fuel Cells. ***IEEE Transactions on Energy Conversion***, v. 20, n. 1, March 2005.

CUNHA, E. F.; ANDRADE, A. B.; ROBALINHO, E.; BEJARANO, M. L. M.; CEKINSKI, E.; LINARDI, M. Modelling and Simulation of PEM Fuel Cell's Flow Channels using CFD Techniques. ***INAC 2007***, São Paulo, 2007a.

CUNHA, E. F.; ROBALINHO, E.; ANDRADE, A. B.; BEJARANO, M. L. M.; CEKINSKI, E.; LINARDI, M. Application of CFD Techniques in the Modelling and Simulation of PEM Fuel Cell´s Flow Channels. ***2nd. European Fuel Cell Technology and Applications Conference***, EFC 2007b.

DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT, A. FISCHER; H. WENDT; R. ZUBER. Gas diffusion electrode for membrane fuel cells and method of its production. ***US Pat.*** v. 5, p. 861, n. 222; 19 jan. 1999.

DJILALI, N.; LU, D. Influence of heat transfer on gas and water transport in fuel cells. ***Int. J. Thermal Sciences***, v. 41, p. 29-40, 2002.

EIKERLING, MICHAEL Physical Modeling of PEM Fuel Cells. ***Fuel Cell Workshop***, Brasília, April 9-13, 2007.

FERRARO, M.; SERGI, F.; BRUNACCINI, G.; DISPENZA, G.; ANDALORO, L.; ANTONUCCI, V. Demonstration and development of a polymer electrolyte fuel cell system for residential use. ***J. Power Source***, doi:10.1016/j.jpowsour.2009.02.064, 2009 (Article in Press).

FORTUNA, ARMANDO DE OLIVEIRA. ***Técnicas Computacionais para Dinâmica dos Fluidos*** – Conceitos Básicos e Aplicações. São Paulo: Edusp, 2000.

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

***Fuel Cell Handbook***, 7.ed., EG&G Technical Services, Inc., U.S.Department of Energy – USDOE, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, Morgantown, West Virginia, USA, November 2004.

GENEVEY, D.; SPAKOVSKY, M.R. VON; ELLIS, M.W.; NELSON, D.J.; OLSOMMER, B.; TOPIN, F.; MONTEL, N.; SIEGEL, N.P. Transient Model of the Heat, Mass and Charge Transfer as well as Electrochemistry in the Catalyst Layer of a PEMFC. ***International Mechanical Engineering Congress and Exposition*** – IMECE'2002, ASME IMECE Paper No. 33322, N.Y., N.Y., November, 2002.

GILEADI, E. ***Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers and Material Scientists***, New York: VCH Publishers, 1993.

GOLTSOV, V.A.; VEZIROGLU, T.N.; GOLTSOVA, L.F. Hydrogen civilization of the future - A new conception of the IAHE, ***Int. J. Hydrogen Energy***, v. 31, p. 153-159, 2006.

GURAU, V.; LIU, H.; KAKAC, S. Two-Dimensional Model for Proton Exchange Membrane Fuel Cells ***J. AIChe***, v. 44, p. 2410-2422, 1998.

HOLLEY, B.; FAGHRI, A. Permeability and effective pore radius measurements for heat pipe and fuel cell applications. ***App. Thermal Engineering***, v. 26, p. 448-462, 2006.

ICZKOWSKI, R. P.; CUTLIP, M. B. Voltage Losses in Fuel Cell Cathodes. ***J. Electrochem. Soc.***, v. 127, n. 7, p. 1433-1440, July 1980.

IGAMI, M.P.Z.; ZARPELON, L.M.C. (Org) ***Guia para a elaboração de dissertações e teses***: preparado para orientação dos alunos de Pós-graduação do IPEN. São Paulo: IPEN, Divisão de Informação e Documentação Científicas, 2002.

IQBAL, M. T. Simulation of a small wind fuel cell hybrid energy system, ***Ren. Energy***, v. 28, p. 511-522, 2003.

IVY, JOHANNA Summary of Electrolytic Hydrogen Production, ***Milestone Completion Report***, NREL National Renewable Energy Laboratory, NREL/MP-560-36734, Sep. 2004.

JANG, J.H.; CHIU, H.C.; YAN, W.M.; SUN, W.L. Effects of operating conditions on the performances of individual cell and stack of PEM fuel cell, ***J. Power Sources***, v. 180, p. 476-483, 2008.

KARAN, KUNAL. Assessment of transport-limited catalyst utilization for engineering of ultra-low Pt loading polymer electrolyte fuel cell anode. ***Electrochem. Communications***, v. 9, p. 747-753, 2007.

KUMAR, ATUL; REDDY, RAMANA G. Effect of channel dimensions and shape in the flow-field distributor on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells. ***J. Power Sources***, v. 113, p. 11-18, 2003.

LARMINIE, J.; DICKS, A. ***Fuel Cell Systems Explained***. 2.ed. Chichester: John Wiley & Sons, England, 2003.

LE, ANH DINH; ZHOU, BIAO. A General Model of Proton Exchange Membrane Fuel Cell. ***J. Power Sources***, v. 182, p. 197-222, 2008.

LINARDI, MARCELO ***Introdução a Tecnologia de Células a Combustível***. Curso de Pós-Graduação, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, São Paulo, 2005.

MATOS, BRUNO RIBEIRO DE. ***Preparação e caracterização de eletrólitos compósitos NAFION®-$TiO_2$ para aplicação em células a combustível de membrana de troca protônica.*** Dissertação de Mestrado, IPEN, São Paulo, 2008.

MIKKOLA, MIKKO. ***Laboratory of advanced energy systems, new & renewable energy system group***. Helsinki University of Technology; Disponível em: <http:/www.tkk.fi/Units/AES/projects/renew/fuelcell/fc_4.html>. Acesso em: outono 2007.

MONTEIRO, W. A.; BUSO, S. J. ***Caracterização de Materiais por Métodos Físicos: Técnicas Experimentais e Aplicações Práticas***. Curso de Pós-Graduação do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, Universidade de São Paulo – USP, São Paulo, 2006.

NATARAJAN, D.; NGUYEN, T.V. A Two-Dimensional, Two-Phase, Multicomponent, Transient Model of the Cathode of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell Using Conventional Gas Distributors. ***J. Electrochem. Soc.***, v. 148, n. 12, p. A1324-A1335, 2001.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. ***Como fazer Experimentos***. 3.ed., Campinas: Editora da UNICAMP, 2007.

OLIVEIRA NETO, ALMIR. ***Estudos Eletroquímicos sobre Eletrocatalisadores a base de Pt dispersos em Carbono de Alta Área Superficial***. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos, USP, 2001.

PARK, J.; LI, X. An experimental and numerical investigation on the cross flow through gas diffusion layer in a PEM fuel cell with a serpentine flow channel. ***J. Power Sources***, v. 163, p. 853-863, 2007.

PERRY, R.; GREEN, D. ***Perry's Chemical Engineering Handbook.*** 7.ed., McGraw-Hill, 1997.

POZIO, A.; DE FRANCESCO, M.; CEMMI, A.; CARDELLINI, F.; GIORGI, L. Comparison of high surface Pt/C catalysts by cyclic voltammetry. ***J. Power Sources***, v. 105, p. 13-19, 2002.

RAJALAKSHMI, N.; JAYANTH, T. T., THANGAMUTHU, R.; SASIKUMAR, G.; SRIDHAR, P.; DHATHATHREYAN, K. S. Water transport characteristics of

polymer electrolyte membrane fuel cell. ***Int. J. Hydrogen Energy***, v. 29, p. 1009-1014, 2004.

RAJALAKSHMI, N.; DHATHATHREYAN, K. S. Catalyst layer in PEMFC electrodes – Fabrication, characterization and analysis. ***Chem. Engineering J.***, v. 129, p. 31-40, 2007.

ROBALINHO, E.; CUNHA, E. F.; ANDRADE, A. B.; BEJARANO, M. L. M.; LINARDI, M.; CEKINSKI, E. COMSOL Modelling and Simulation of PEM Fuel Cell's Flow Channels. ***Comsol® Conference 2007***, Boston, USA, 2007.

ROBALINHO, E. Modelagem e simulação de placas bipolares para células tipo PEMFC. ***3º. Encontro sobre Célula a Combustível***, IPEN, 29 e 30 de novembro, São Paulo, 2007.

SARTORI, R. A. ***Desenvolvimento de protótipos de células a combustível de $H_2/O_2$ de 500 e 1000 W; Estudos e testes em células unitárias com catalisadores obtidas por processo sol-gel para oxidação direta de etanol.*** Tese de Doutorado, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, USP, 2003.

SHI, Z.; WANG, X. Comparison of Darcy's Law, the Brinkman Equation, the Modified N-S Equation and the Pure Diffusion Equation in PEM Fuel Cell Modeling. ***Proceedings of the COMSOL® Conference***, Boston, 2007.

SHIMPALEE, S.; ZEE, J. W. V. Numerical studies on rib & channel dimension of flow-field on PEMFC performance. ***Int. J. Hydrogen Energy***, v. 32, Issue 7, p. 842-856, May 2007.

SIEGEL, N.P.; ELLIS, M.W.; NELSON, D.J.; SPAKOVSKY, M.R.VON. Single domain PEMFC model based on agglomerate catalyst geometry. ***J. Power Sources***, v. 115, p. 81-89, 2003.

SIEGEL, N. P. ***Development and Validation of a Computational Model for a Proton Exchange Membrane Fuel Cell***. PhD Thesis, Faculty of Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, 2003.

SILVA, A. C.; ROBALINHO, E. ***Desenvolvimento Tecnológico e Oportunidades de Aplicação de Células a Combustível no segmento de backup de energia.*** Especialização em Gestão Estratégica de Tecnologia – MBA, Instituto de

Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT, São Paulo, 2007.

SIVERTSEN, B. R.; DJILALI, N. CFD-based modeling of proton exchange membrane fuel cell. ***J. Power Sources***, v. 141, Issue 1, p. 65-78, 2004.

SOUSA JR, R.; GONZALEZ, E. R. Mathematical modeling of polymer electrolyte fuel cells. ***J. Power Sources***, v. 147, p. 32-45, 2005.

SUN, WEI; PEPPLEY, B. A.; KARAN, K. Modeling the influence of GDL and flow-field plate parameters on the reaction distribution in the PEMFC cathode catalyst layer. ***J. Power Sources***, v. 144, p. 42-53, 2005.

SPRINGER, T.E.; ZAWODZINSKI, T.A.; WILSON, M.S.; GOTTESFELD, S. Impedance Spectroscopy. ***J. Electrochem. Soc.,*** v. 143, n. 2, p. 587-599, 1996.

SPRINGER, T.E; RAISTRICK, I.D. Electrical Impedance of a Pore Wall for the Flooded-Agglomerate Model of Porous Gas-Diffusion Electrodes. ***J. Eletrochem. Soc.***, v. 136, n. 6, p. 1594-1603, June 1989.

SPRINGER, T.E.; ZAWODZINSKI, T.A.; GOTTESFELD, S. Polymer Electrolyte Fuel Cell Model. ***J. Electrochem. Soc***., v. 138, n. 8, p. 2334-2341, 1991.

SPRINGER, T.E.; GOTTESFELD, S. Pseudohomogeneus Catalyst Layer Model for Polymer Eletroctrolyte Fuel Cell. ***Proc. of the Symposium on Modeling of Batteries and Fuel Cells***, R.E.White, M.W. Verbrugge and F.J.Stockel (Ed.), v. 91-10, p. 197-208, The Electrochemical Society Softbound Proceedings Series, Pennington, NJ, (b), 1992.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. ***Eletroquímica***. 2.ed., São Paulo: Edusp, 2005.

UM, S.; WANG, C.Y.; CHEN, K.S. Computational Fluid Dynamics Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cells. ***J. Electrochem. Soc***. v. 147, n. 12, p. 4485-4493, 2000.

VERSTEEG, H. K.; MALALASEKERA, W. ***An Introduction to Computational Fluid Dynamics***: The Finite Volume Method, 2.ed., Prentice Hall, 2007.

VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H. A. ***Handbook of fuel cells – Fundamentals technology and applications****:* Volume 1 – Fundamentals and

survey of systems. The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex, England: Wiley, 2003.

YOUNG, C. L. (Ed.). ***IUPAC Solubility Data Series.*** v. 5/6, Hydrogen and Deuterium, Oxford: Pergamon Press, England, 1981.

WANG, Z.H.; WANG, C.Y. Two-Phase Flow and Transport in the Interdigitated Air Cathode of Proton Exchange Membrane Fuel Cells, ***Proceedings ASME Heat Transfer Division***, HTD, v. 366-1, p. 27-33, 2000.

WEBER, ADAM Z.; NEWMAN, JOHN. Modeling Transport in Polymer-Electrolyte Fuel Cells. ***Chem. Rev.***, v. 104, p. 4679-4726, 2004.

WENDT, HARTMUT; SPINACÉ, ESTEVAM V.; OLIVEIRA NETO, ALMIR; LINARDI, MARCELO. Electrocatalysis and Electrocatalysts for Low Temperature Fuel Cells: Fundamentals, State Of The Art, Research and Development. ***Quim. Nova***, v. 28, n. 6, p. 1066-1075, 2005.

WENG, F.B.; JOU, B.S.; SU, A.; CHAN, S.H.; CHI, P.H. Design, fabrication and performance analysis of a 200 W PEM fuel cell short stack, ***J. Power Sources***, v. 171, p. 179-185, 2007.

WESSELINGH, J. A.; KRISHNA, R. ***Mass Transfer in Multicomponent Mixtures***. Delft University Press, 2000.

WHITE, F.M. ***Viscous fluid flow***. New York: McGraw-Hill, 1991.

WOLYNEC, STEPHAN. ***Técnicas Eletroquímicas em Corrosão.*** São Paulo: Edusp, 2003.

ZHANG, JIUJUN. ***PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers***: Fundamentals and Applications, Springer-Verlag London Limited, 2008.

ZIEGLER, CHRISTOPH. ***Modeling and Simulation of the Dynamic Behavior of Portable Proton Exchange Membrane Fuel Cells.*** PhD Thesis, Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme, Universität Konstanz, Freiburg im Breisgau, 2005.

## APÊNDICE A – Determinação do parâmetro $Sa$ – Voltametria Cíclica

A determinação do valor de área específica $Sa$, utilizada nas simulações de MEAs, foram realizadas no Laboratório do Centro de Célula a Combustível e Hidrogênio – CCCH, do IPEN, num equipamento AUTOLAB BSTR10A, com base nas amostras com $37\,\mu g$ de catalisador Pt/C E-TEK, no qual o metal está suportado em Vulcan XC-72R, contendo 20% em massa de Pt (Lot # C0740621), e as áreas que definem as cargas referentes a cada uma das três amostras foram calculadas graficamente pelo *software* General Purpose Electrochemical System version 4.9, Eco Chemie B.V., Utrecht, The Netherlands.

Nas FIG. 72 a 75 observam-se as áreas dos voltamogramas referentes à região de dessorcão do hidrogênio para as três amostras e os ajustes de integração para os respectivos cálculos. A área específica (ou área ativa, EAS – *electrochemical active surface*), é calculada com base nestas áreas destacadas (Pozio *et al.*, 2002):

$$EAS = \frac{Q_H}{[Pt].0{,}21} \tag{99}$$

onde [Pt] representa a carga de platina (mg $cm^{-2}$) no eletrodo, $Q_H$ é a carga relativa a dessorção de hidrogênio (mC $cm^{-2}$) e 0,21 representa a carga necessária para oxidar uma monocamada de $H_2$ sobre um eletrodo liso de Pt (Pozio *et al.*, 2002).

Na FIG. 72 observam-se as três curvas voltamétricas sobrepostas, com razoável reprodutibilidade. Na TAB. 9 observam-se os valores obtidos para as aproximações de área real ativa (área específica – $Sa$), a partir do valor de densidade do $H_2PtCl_6.6H_2O$ (sal hexacloroplatínico, M=517,92 g $mol^{-1}$, Aldrich), que contém de 38 a 40 % de Pt, para soluções aquosas típicas de 20 ml e 100 ml. Estes valores são comparados com valores de literatura na mesma tabela. Para a determinação do valor de $Sa$ utilizado nos modelos numéricos, fez-se ainda um estudo por meio de planejamentos fatoriais cujos resultados encontram-se no item 5.2.1 e no APÊNDICE D. O método empregado para a realização dos experimentos foi Voltametria Cíclica com técnica de camada ultrafina de

catalisador, com leituras na faixa 0,05 – 0,8 mV, ( x NHE), com velocidade de varredura de 20 mV $s^{-1}$.

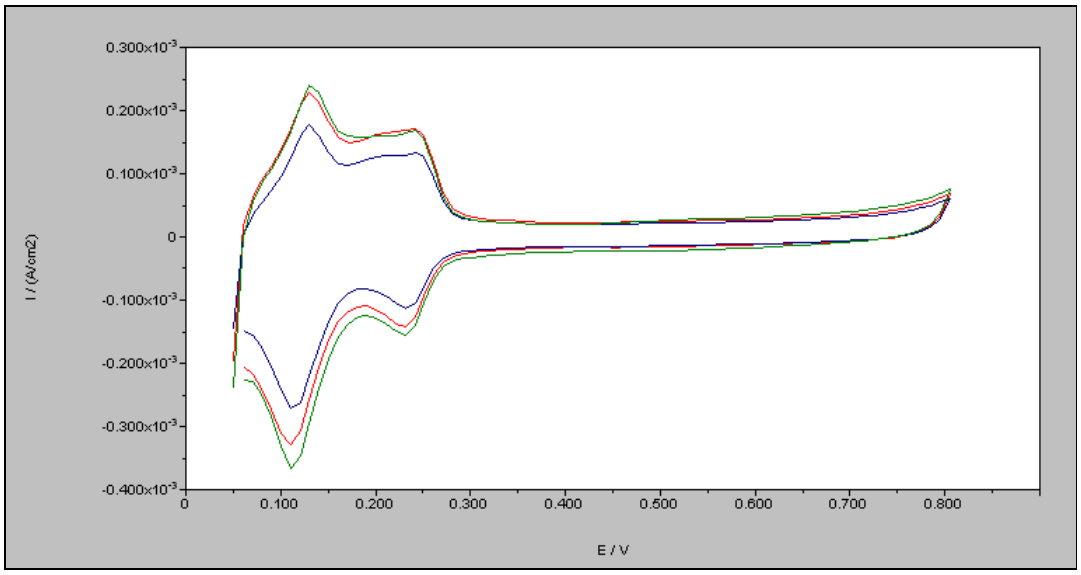
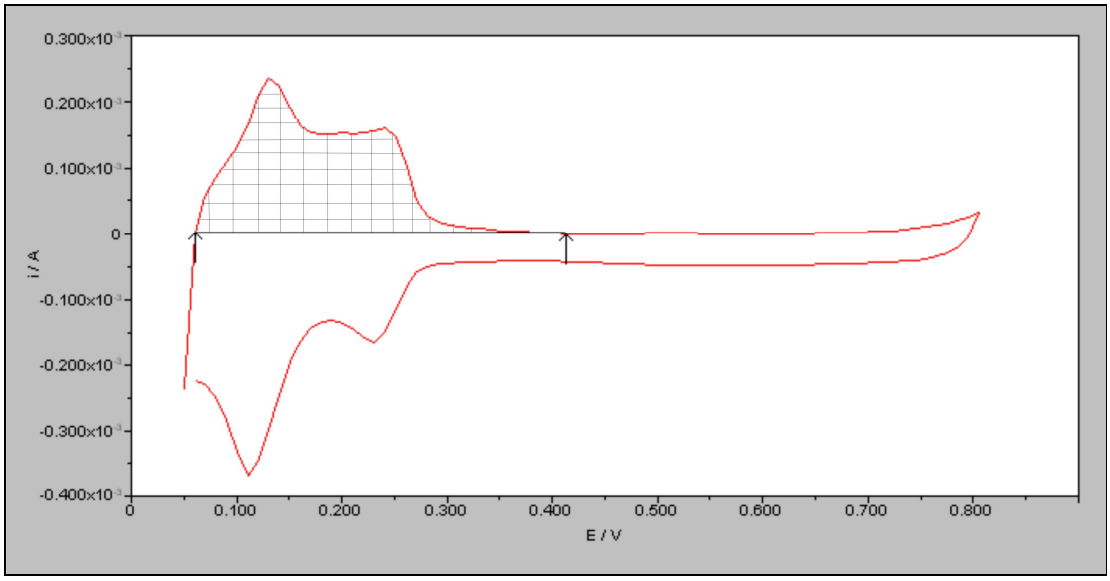



FIGURA 72: Curvas de voltametria cíclica para as Amostras 01, 02 e 03.

TABELA 9: Resultados comparativos para valores de área específica.

| **Composição/suporte** | **Área ativa ($m^2/g$)** | **Sa ($m^2/m^3$)** | **Referência** |
|---|---|---|---|
| Pt/C + Nafion®R/glassy carbon | 87 | ($17,4x10^5$) | Tamizhmani *et al.*[1] |
| Pt/C + Nafion®R/glassy carbon | 57 | ($11,4x10^5$) | Fournier *et al.*[1] |
| Pt/C + PTFE + Nafion®R/carbon paper | 53 | ($10,6x10^5$) | Ticianelli *et al.*[1] |
| Pt/C E-TEK /eletrodo de carbono vítreo, técnica de camada ultrafina | 56 | $8,2x10^5$ | 1ª. Amostra IPEN |
| Pt/C E-TEK /eletrodo de carbono vítreo, técnica de camada ultrafina | 45 | $6,0x10^5$ | 2ª. Amostra IPEN |
| Pt/C E-TEK /eletrodo de carbono vítreo, técnica de camada ultrafina | 41 | $7,4x10^5$ | 3ª. Amostra IPEN |

Nota: os valores entre parênteses são estimativas deste autor, utilizando a densidade do sal hexacloroplatínico, M=517,92 g $mol^{-1}$ , d=20 mg/ml.[1]
[1] Pozio *et al.*, 2002.



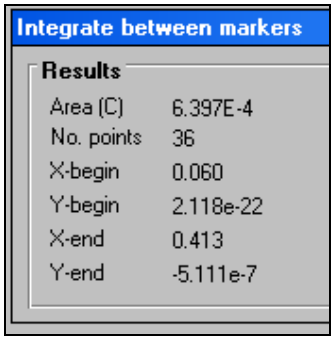
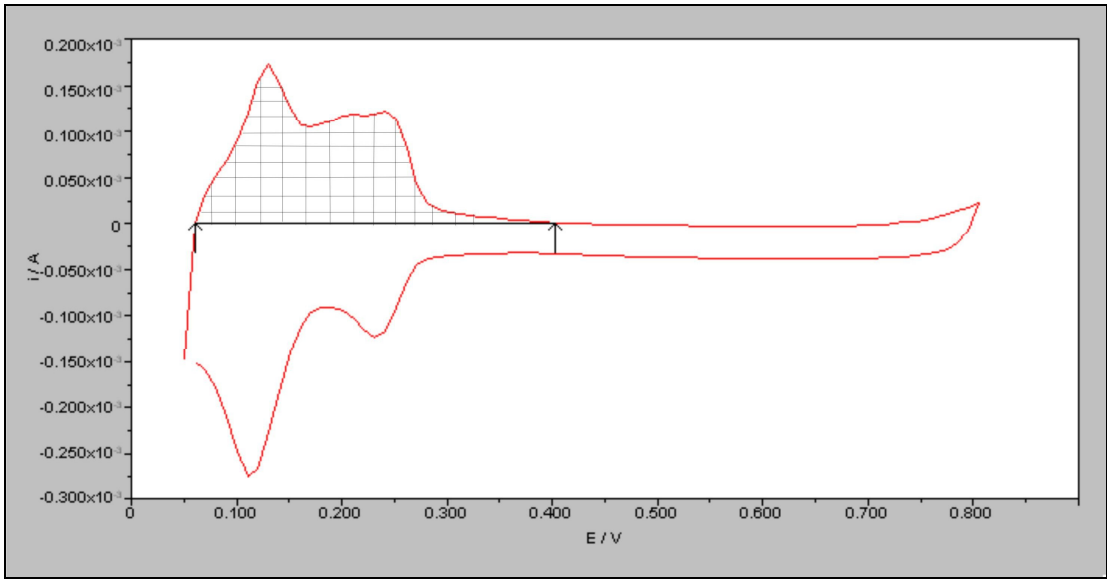




FIGURA 73: Carga e dados de integração para a Amostra 01.

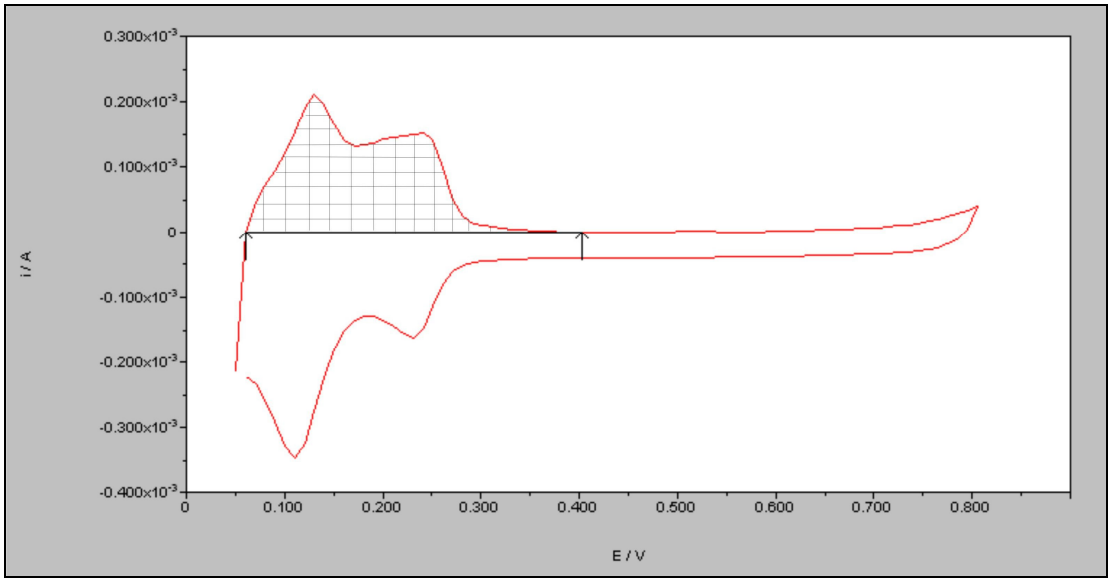



**Integrate between markers**

**Results**

| | |
|---|---|
| Area (C) | 4.658E-4 |
| No. points | 35 |
| X-begin | 0.060 |
| Y-begin | 0.000e+0 |
| X-end | 0.403 |
| Y-end | 0.000e+0 |

FIGURA 74: Carga e dados de integração para a Amostra 02.



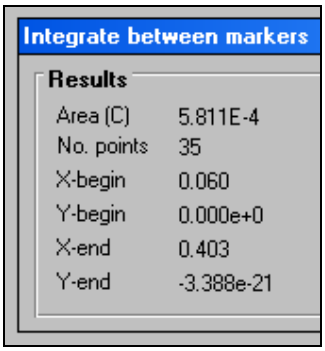




FIGURA 75: Carga e dados de integração para a Amostra 03.

## APÊNDICE B – Determinação do parâmetro *kp* – Equações de Brinkman

A localização da linha para a leitura dos valores de pressão na dimensão z correspondente à espessura do meio poroso, para cada um dos Canais de Referência e para $kp = 1x10^{-12}\,m^2$ está indicada na FIG. 76. As coordenadas x e y foram escolhidas nas posições medianas da altura e largura dos canais cujas faces representam as Placas de Referência. A FIG. 77 apresenta os perfis de pressão em função da espessura do GDL para os cinco Canais de Referência.

Na FIG. 78 são apresentados os dados referentes à comparação das ordens de grandezas dos valores de pressão nas placas de referência, o que permite visualizar os resultados tabelados.

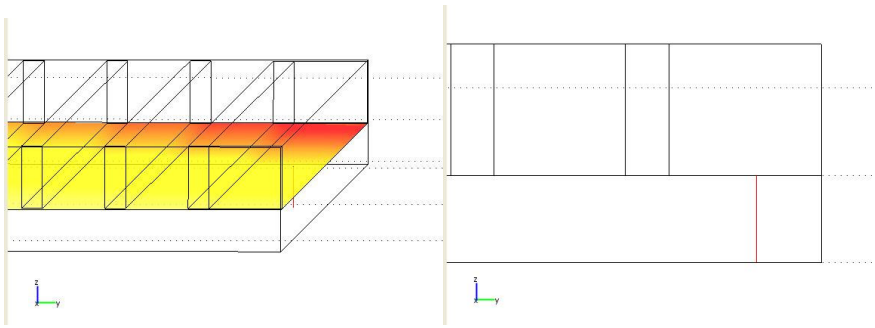


FIGURA 76: Localização da linha para leitura de pressão (GDL).

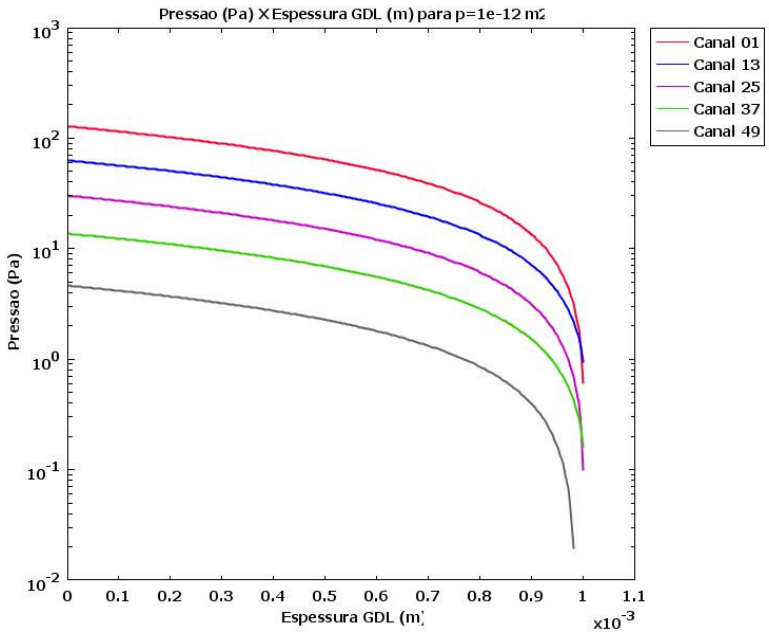



FIGURA 77: Perfis de pressão para Placas de Referência 1 a 5, *kp*=$10^{-12}$ $m^2$.

Os dados coletados dos valores de pressões com espessura de GDL de 1 mm estão tabulados em TAB. 10. Os dados coletados considerando a espessura de 0,25 mm para o GDL estão na TAB. 11.

TABELA 10: Valores de pressão coletados nas Placas de Referência.

| **GDL : _v03_ni12_p0** | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **t(s)** | **1702** | | | | | |
| **e** | **1,0mm** | | **kp=1x10$^{-12}$ m2** | | | |
| **NE** | **81118** | | | | | |
| **NODF** | **471830** | | | | | |
| **Placas Ref** | **Boundary** | **F(N)** | **p(Pa)** | **Vz(m$^3$/s)** | **v(m/s)** | **vz(m/s)** |
| 1 | 264 | 2,64x10$^{-2}$ | 1,50x10$^{2}$ | 6,54x10$^{-7}$ | 3,72x10$^{-3}$ | 2,47x10$^{-3}$ |
| 2 | 215 | 1,11x10$^{-2}$ | 6,32x10$^{1}$ | 1,76x10$^{-7}$ | 1,00x10$^{-3}$ | 9,88x10$^{-4}$ |
| 3 | 164 | 5,37x10$^{-3}$ | 3,06x10$^{1}$ | 8,79x10$^{-8}$ | 5,01x10$^{-4}$ | 4,95x10$^{-4}$ |
| 4 | 115 | 2,42x10$^{-3}$ | 1,38x10$^{1}$ | 3,84x10$^{-8}$ | 2,19x10$^{-4}$ | 2,14x10$^{-4}$ |
| 5 | 64 | 8,20x10$^{-4}$ | 4,67x10$^{0}$ | 1,45x10$^{-8}$ | 8,25x10$^{-5}$ | 8,01x10$^{-5}$ |
| Face/saida | 8,02x10$^{-3}$ | 5,57x10$^{-1}$ | 1,25x10$^{-5}$ | 8,67x10$^{-4}$ | 1,22x10$^{-5}$ | |
| Face/canais | 4,63x10$^{-1}$ | 4,61x10$^{1}$ | 8,95x10$^{-6}$ | 8,91x10$^{-4}$ | 7,18x10$^{-6}$ | |
| **Áreas:** | | | | | | |
| Placa de referência | | 1,76x10$^{-4}$ | | | | |
| Face/saída | | 0,0144000 | | | | |
| Face/canais | | 0,0100455 | | | | |

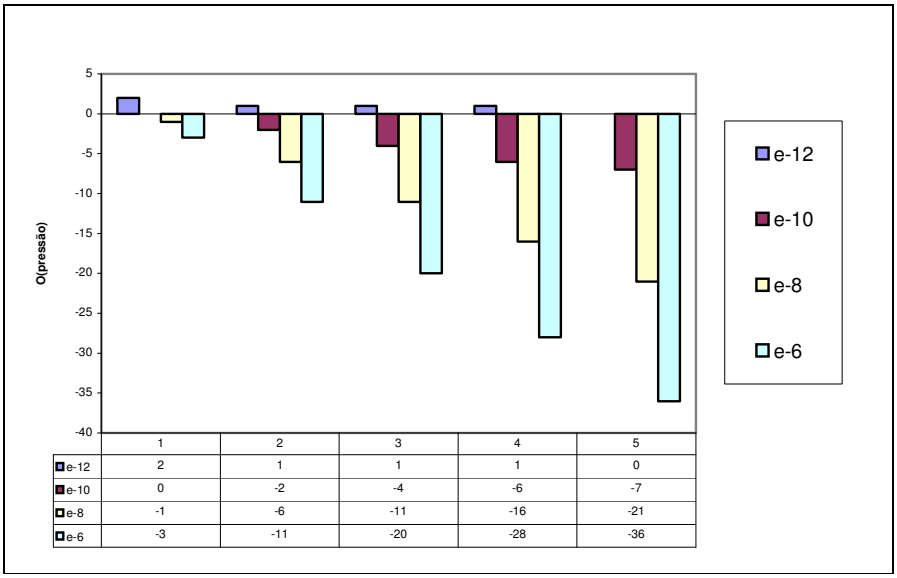



FIGURA 78: Ordens de grandeza para os valores de pressão na faixa de permeabilidade do meio poroso de $10^{-6}$ a $10^{-12}$ para as Placas de Referência 01 a 05.

TABELA 11: Leituras de pressões para Placas de Referência, e=0,25 mm.

| **Placa3D-H2-ni12-e025.mph** | | | **Ânodo p(Pa)** | **Placa3D-O2-ni12-e025.mph** | | | **Cátodo p(Pa)** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 264 | 0,013108 | $7,45x10^{1}$ | 1 | 264 | 0,005437 | $3,09x10^{1}$ |
| 2 | 215 | 0,003251 | $1,85x10^{1}$ | 2 | 215 | 0,001348 | $7,66x10^{0}$ |
| 3 | 164 | $9,45x10^{-4}$ | $5,37x10^{0}$ | 3 | 164 | $3,92x10^{-4}$ | $2,23x10^{0}$ |
| 4 | 115 | $2,71x10^{-4}$ | $1,54x10^{0}$ | 4 | 115 | $1,12x10^{-4}$ | $6,38x10^{-1}$ |
| 5 | 64 | $6,54x10^{-5}$ | $3,72x10^{-1}$ | 5 | 64 | $2,71x10^{-5}$ | $1,54x10^{-1}$ |
| | | | $1,00x10^{2}$ | | | | $4,16x10^{1}$ |
| | | **p(média):** | **$2,00x10^{1}$** | | | **p(média):** | **$8,31x10^{0}$** |
| Área Placa de Referência: | | | $1,76x10^{-4}$ | Área Placa de Referência: | | | $1,76x10^{-4}$ |

## APÊNDICE C – Resultados do estudo de variação de temperatura

Nas TAB. 12 a 16 são apresentados as densidades de corrente das simulações numéricas em diferentes temperaturas de operação da célula.

TABELA 12: Respostas de densidades de corrente para T=90 ºC.

| $i_c$ (mA cm$^{-2}$), 90 ºC | | |
|---|---|---|
| **E(V)** | **$p_{H2}$** | **2x($p_{H2}$)** |
| 0,0 | 898,044 | 917,94 |
| 0,2 | 898,044 | 917,94 |
| 0,4 | 897,869 | 917,73 |
| 0,5 | 837,366 | 849,52 |
| 0,6 | 475,082 | 477,44 |
| 0,7 | 222,107 | 222,88 |
| 0,8 | 97,98 | 98,29 |
| 0,9 | 40,51 | 40,64 |
| 1,0 | 14,46 | 14,52 |

TABELA 13: Respostas de densidades de corrente para T=75 ºC.

| $i_c$ (mA cm$^{-2}$), 75 ºC | | |
|---|---|---|
| **3122 elementos; 25544 DOF** | | |
| **E(V)** | **$p_{H2}$** | **2x($p_{H2}$)** |
| 0,0 | 897,65 | 917,53 |
| 0,2 | 897,65 | 917,53 |
| 0,4 | 897,61 | 917,49 |
| 0,5 | 874,91 | 891,03 |
| 0,6 | 533,86 | 536,81 |
| 0,7 | 245,25 | 246,12 |
| 0,8 | 105,11 | 105,44 |
| 0,9 | 42,08 | 42,21 |
| 1,0 | 14,43 | 14,49 |

TABELA 14: Respostas de densidades de corrente para T=60 ºC.

| $i_c$ (mA cm$^{-2}$), 60 ºC | | |
|---|---|---|
| **E(V)** | **$p_{H2}$** | **2x($p_{H2}$)** |
| 0,0 | 897,26 | 917,15 |
| 0,2 | 897,26 | 917,15 |
| 0,4 | 897,26 | 917,15 |
| 0,5 | 891,09 | 909,8 |
| 0,6 | 602,46 | 606,32 |
| 0,7 | 272,97 | 273,97 |
| 0,8 | 113,43 | 113,79 |
| 0,9 | 43,86 | 43,99 |
| 1,0 | 14,41 | 14,46 |

TABELA 15: Respostas de densidades de corrente para T=45 ºC.

| $i_c$ (mA $cm^{-2}$), 45 ºC | | |
|---|---|---|
| **E(V)** | **$p_{H2}$** | **2x($p_{H2}$)** |
| 0,0 | 896,87 | 916,81 |
| 0,2 | 896,87 | 916,81 |
| 0,4 | 896,87 | 916,81 |
| 0,5 | 895,57 | 915,24 |
| 0,6 | 680,48 | 685,81 |
| 0,7 | 306,5 | 307,68 |
| 0,8 | 123,27 | 123,66 |
| 0,9 | 45,89 | 46,04 |
| 1,0 | 14,38 | 14,44 |

TABELA 16: Respostas de densidades de corrente para T=20 ºC.

| $i_c$ (mA $cm^{-2}$), 20 ºC | | |
|---|---|---|
| **E(V)** | **$p_{H2}$** | **2x($p_{H2}$)** |
| 0,0 | 896,25 | 916,32 |
| 0,2 | 896,25 | 916,32 |
| 0,4 | 896,25 | 916,32 |
| 0,5 | 896,18 | 916,25 |
| 0,6 | 814,8 | 825,4 |
| 0,7 | 379,99 | 381,62 |
| 0,8 | 144,14 | 144,61 |
| 0,9 | 50 | 50,16 |
| 1,0 | 14,34 | 14,4 |

## APÊNDICE D – Planejamentos Fatoriais

Apresentam-se a seguir as tabelas referentes aos dados do planejamento fatorial $2^2$ (Neto *et al.*, 2007), cujos resultados foram apresentados na seção 5.1.1. Os níveis superior e inferior das variáveis investigadas estão na TAB. 17. A matriz de codificação está detalhada na TAB. 18. As respostas dos planejamentos fatoriais $2^2$ para cada valor de potencial encontram-se na TAB. 19. Os efeitos de 1ª. e 2ª. ordens são apresentados na TAB. 20, os quais foram utilizados para a construção do gráfico normal da FIG. 79.

TABELA 17: Níveis inferiores e superiores das variáveis Sa e p.

| **Sa (1)** | |
|---|---|
| + | $1{,}00 \times 10^6$ |
| - | $7{,}00 \times 10^5$ |

| **p (2)** | |
|---|---|
| + | 26 |
| - | 14 |

TABELA 18: Matriz de codificação para planejamento fatorial $2^2$.

| **Ensaios** | **Sa** | **p** |
|---|---|---|
| 1 | -1 | -1 |
| 2 | 1 | -1 |
| 3 | -1 | 1 |
| 4 | 1 | 1 |

TABELA 19: Respostas dos planejamentos fatoriais $2^2$ realizados para cada valor de potencial.

| **Densidade de corrente $i_c$ (mA $cm^{-2}$)** | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **E (V)** | | | | | | | | |
| **Ensaio** | **0,00** | **0,20** | **0,40** | **0,50** | **0,60** | **0,70** | **0,80** | **0,90** | **1,00** |
| 1 | 882,19 | 882,19 | 882,17 | 867,03 | 542,42 | 245,35 | 104,13 | 41,49 | 14,20 |
| 2 | 1055,50 | 1055,50 | 1055,48 | 1038,58 | 654,06 | 295,71 | 126,04 | 60,00 | 18,26 |
| 3 | 886,62 | 886,62 | 886,59 | 866,29 | 529,95 | 241,66 | 103,14 | 41,20 | 14,12 |
| 4 | 1060,89 | 1060,89 | 1060,85 | 1037,39 | 636,60 | 290,64 | 124,71 | 50,62 | 18,15 |

TABELA 20: Efeitos principais e de 2ª. ordem para planejamento fatorial $2^2$.

| | | **Efeito 0,4 V** | |
|---|---|---|---|
| | **1** | **2** | **12** |
| | -882,17 | -882,17 | 882,17 |
| | 1055,48 | -1055,48 | -1055,48 |
| | -886,59 | 886,59 | -886,59 |
| | 1060,85 | 1060,85 | 1060,85 |
| Soma | 347,57 | 9,79 | 0,95 |
| **Efeito** | **173,785** | **4,895** | **0,475** |

| | | **Efeito 0,5 V** | |
|---|---|---|---|
| | **1** | **2** | **12** |
| | -867,03 | -867,03 | 867,03 |
| | 1038,58 | -1038,58 | -1038,58 |
| | -866,29 | 866,29 | -866,29 |
| | 1037,39 | 1037,39 | 1037,39 |
| Soma | 342,65 | -1,93 | -0,45 |
| **Efeito** | **171,325** | **-0,965** | **-0,225** |

| | | **Efeito 0,6 V** | |
|---|---|---|---|
| | **1** | **2** | **12** |
| | -542,42 | -542,42 | 542,42 |
| | 654,06 | -654,06 | -654,06 |
| | -529,95 | 529,95 | -529,95 |
| | 636,6 | 636,6 | 636,6 |
| Soma | 218,29 | -29,93 | -4,99 |
| **Efeito** | **109,145** | **-14,965** | **-2,495** |

| | | **Efeito 0,7 V** | |
|---|---|---|---|
| | **1** | **2** | **12** |
| | -245,35 | -245,35 | 245,35 |
| | 295,71 | -295,71 | -295,71 |
| | -241,66 | 241,66 | -241,66 |
| | 290,64 | 290,64 | 290,64 |
| Soma | 99,34 | -8,76 | -1,38 |
| **Efeito** | **49,67** | **-4,38** | **-0,69** |

Com base na FIG. 79, observa-se que os efeitos próximos ao eixo vertical, ou seja, efeitos cujos valores têm comportamento próximo de uma distribuição normal padrão, não têm significância estatística, logo não apresentam interesse de estudo. Por outro lado, os efeitos cujos valores encontram-se afastados à direita da reta de média zero, circundados com um balão vermelho no gráfico, são significativos. Nota-se que estes dizem respeito apenas à variável *Sa*, sendo o

efeito da pressão (*p*) desprezível, tanto seu efeito principal, quanto o efeito de interação (2ª ordem) nos quatro planejamentos realizados.

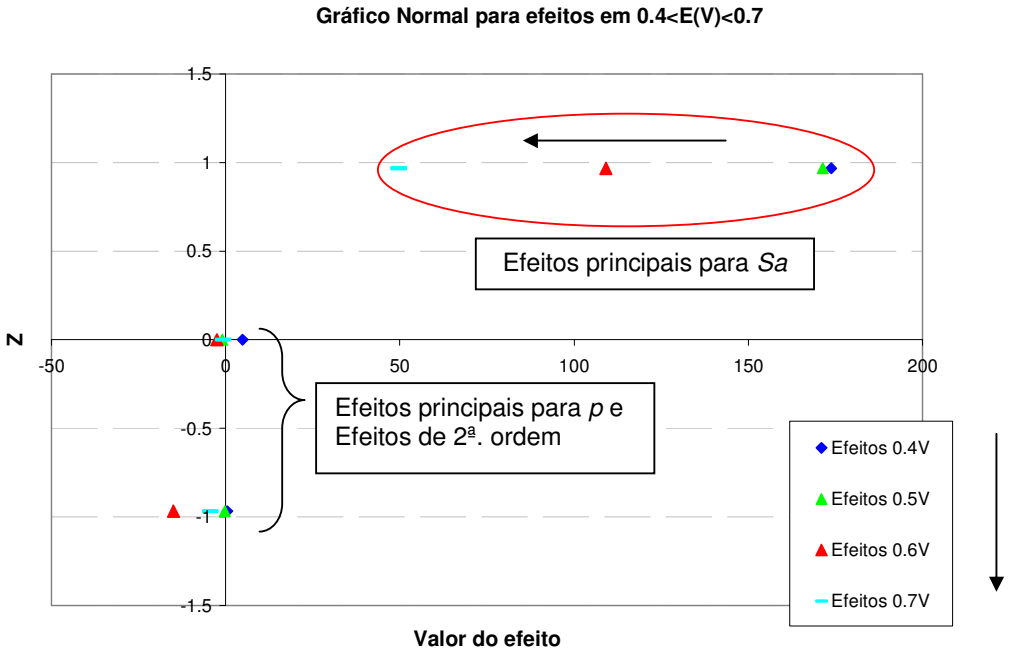



FIGURA 79: Gráfico Normal de valores de efeitos para planejamento fatorial $2^2$ para *Sa* e *p*.

O planejamento fatorial $2^2$ foi ampliado para um $2^3$, e a terceira variável foi o potencial. A TAB. 21 apresenta os níveis superior e inferior das variáveis Sa, p e $V_{cel}$. A matriz de codificação para este planejamento e as respostas obtidas em cada ensaio estão apresentadas na TAB. 22.

Tabela 21: Níveis inferiores e superiores das variáveis Sa, p e $V_{cel}$.

| | **Níveis** | |
|---|---|---|
| **Variáveis** | **+** | **-** |
| **Sa ($m^{-1}$)** | $1 \times 10^6$ | $7 \times 10^5$ |
| **p (Pa)** | 26 | 14 |
| **$V_{cel}$ (V)** | 0,7 | 0,4 |

Tabela 22: Matriz de codificação e respostas do planejamento fatorial $2^3$.

| Ensaios | Variáveis | | | Resposta |
|---|---|---|---|---|
| | Sa | p | $V_{cel}$ | $i_c$ (mA $cm^{-2}$) |
| 1 | -1 | -1 | -1 | 882,17 |
| 2 | +1 | -1 | -1 | 1055,48 |
| 3 | -1 | +1 | -1 | 886,59 |
| 4 | +1 | +1 | -1 | 1060,85 |
| 5 | -1 | -1 | +1 | 245,35 |
| 6 | +1 | -1 | +1 | 295,71 |
| 7 | -1 | +1 | +1 | 241,66 |
| 8 | +1 | +1 | +1 | 290,64 |

## ANEXO A – Determinação do parâmetro $k_m$

As medidas de condutividade em função da temperatura do Nafion® 115 apresentaram comportamento do tipo Arrhenius (Matos, 2008), e o valor calculado da energia de ativação do transporte iônico é de 0,1 eV e está em excelente acordo com os dados relatados por Gavach *et al. apud* Matos (2008).

O gráfico da FIG. 80 foi construído com base nas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica realizadas em um analisador de freqüências Solartron 1260, com uma perturbação ac de 10 mV na faixa de freqüência de 30 MHz a 100 Hz com dezesseis pontos de década de freqüência, para análise de 12 amostras de membranas. Neste gráfico (tipo Arrhenius) o parâmetro $k_m$ está definido como $\sigma$. As membranas Ncast e Nafion® 115 estão representadas com 100% de umidade relativa. O valor de condutividade para Nafion® 115 (Matos, 2008), a 75 ºC, é $k_m$=14 S m$^{-1}$.

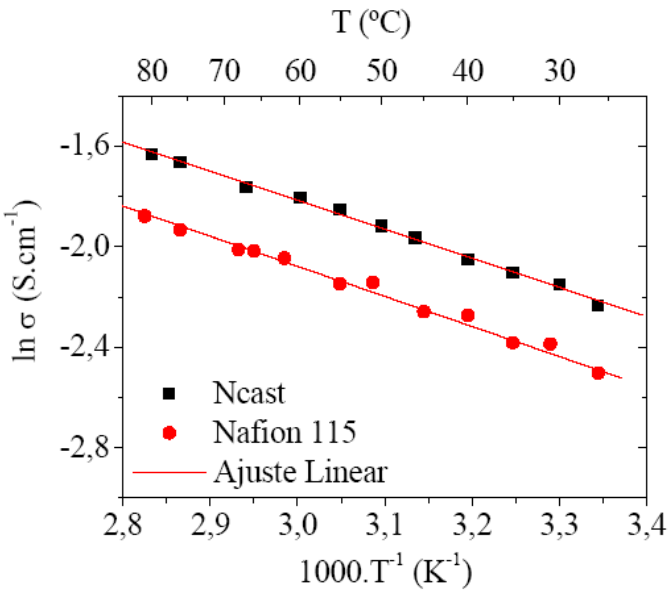



FIGURA 80: Condutividade do Nafion® 115: $k_m$=14 S m$^{-1}$.
(Matos, 2008)

## ANEXO B – Projetos das placas monopolares (*end-plates*) e bipolares

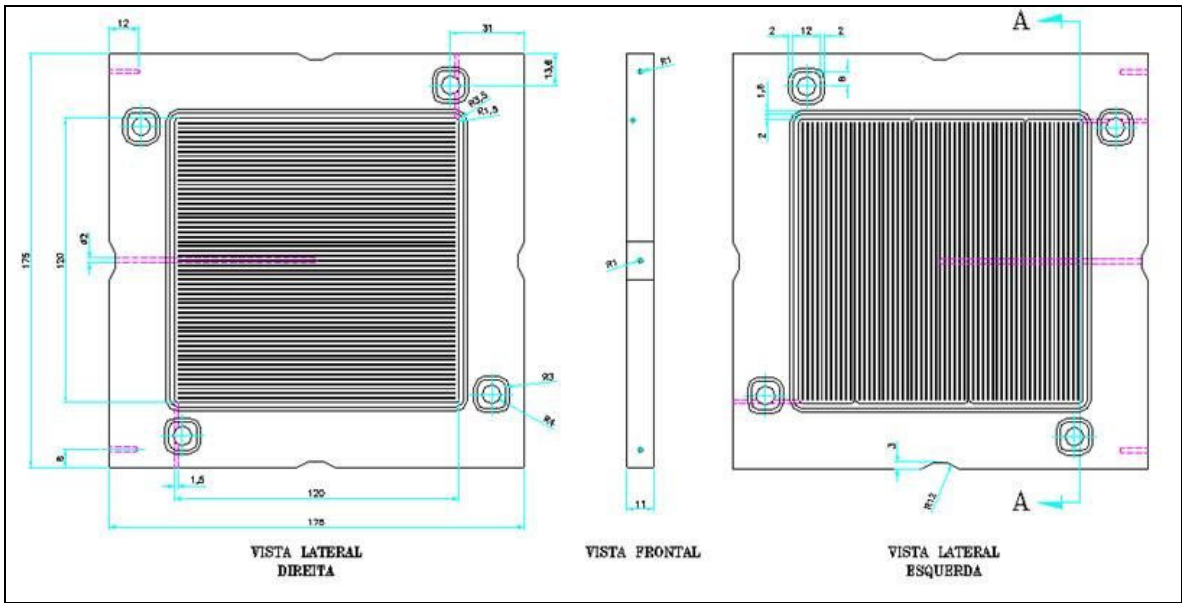



FIGURA 81: Projeto de placa bipolar.

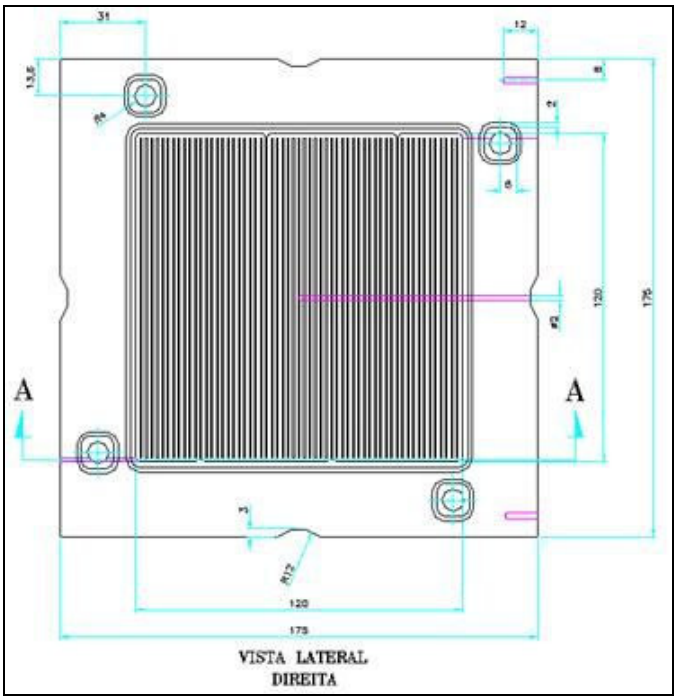



FIGURA 82: Projeto de placa monopolar (*end-plate)*.

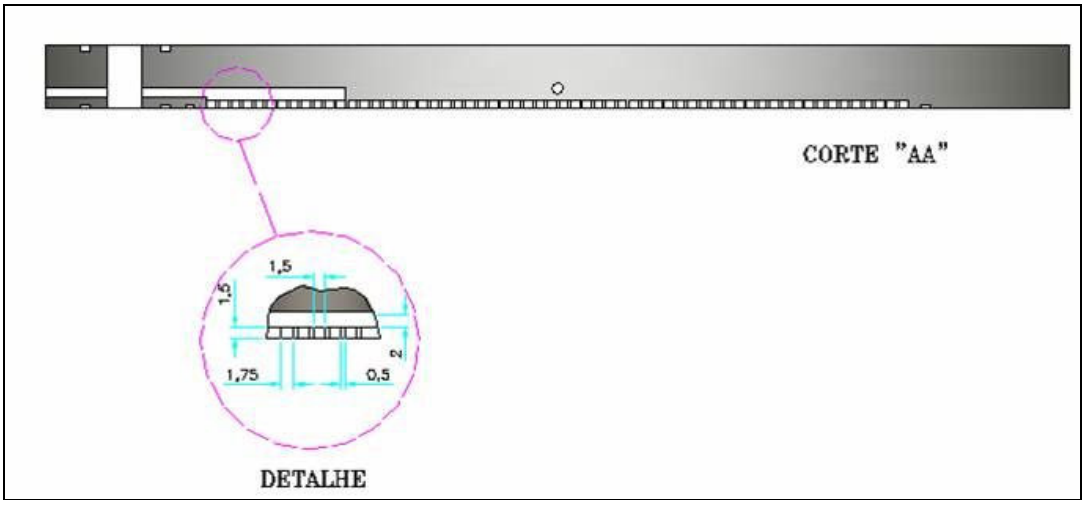



FIGURA 83: Corte lateral com detalhe da entrada do gás.

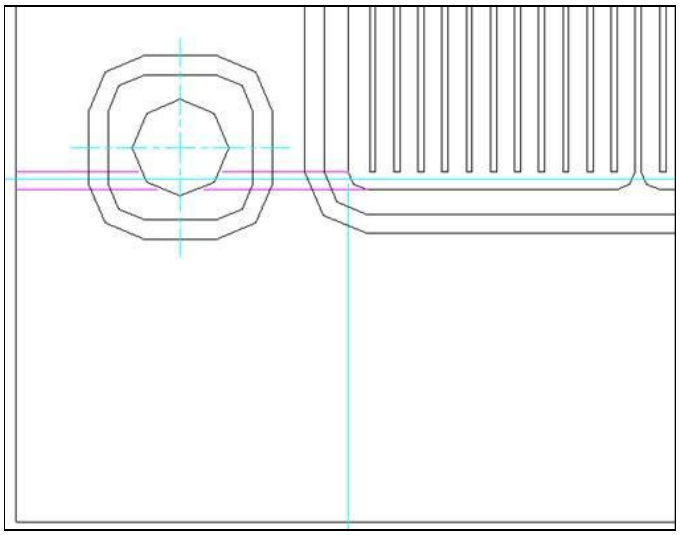


FIGURA 84 : Vista de topo com detalhe da entrada do gás.