

ANÁLISE EMPÍRICA DO DESEMPENHO DE UMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL UNITÁRIA DO TIPO PEMFC

A. R. PONSEGGI^{1,2} e J. G. de M. FURTADO²

¹ Universidade Federal Fluminense, Departamento de Engenharia Química

² Centro de Pesquisas de Energia Elétrica (Cepel), DTE

E-mail para contato: antonellarp@gmail.com

RESUMO – Células a combustível (CaC) são dispositivos geradores de energia que fazem o uso direto de reações eletroquímicas para a geração de potência elétrica. Neste trabalho, procurou-se analisar o comportamento de uma CaC unitária de membrana polimérica a partir das curvas de polarização e de potência geradas experimentalmente. O objetivo foi avaliar de que forma as variações de diversos parâmetros influenciaram o desempenho da CaC e em que condições a mesma apresentou o melhor comportamento, determinando-se o conjunto de condições de operação e características constitutivas que gerariam uma CaC mais eficiente. Concluiu-se que as condições mais favoráveis foram pressão igual a 1,1 bar, temperatura entre 60 e 70°C, espessura da membrana de 51µm e quantidade de catalisador de 0,4 mg/cm² no anodo e 0,6 mg/cm² no catodo. Sob as condições estudadas, o regime de vazão dos reagentes não afetou o desempenho da CaC.

1. INTRODUÇÃO

Células ou pilhas a combustível (CaC) são células eletroquímicas do tipo galvânicas, em que semi-reações ocorrem espontaneamente e transformam diretamente energia química em energia elétrica (Larminie e Dicks, 2003). Seus eletrodos estão separados por uma membrana eletrolítica, isolante para corrente eletrônica, permitindo apenas a passagem de íons entre o anodo e o catodo, o que obriga a corrente eletrônica gerada a passar pelo circuito externo à CaC, fornecendo a energia necessária ao sistema alimentado (carga). As semi-reações que ocorrem no sistema em questão estão representadas nas Equações 1 a 3.

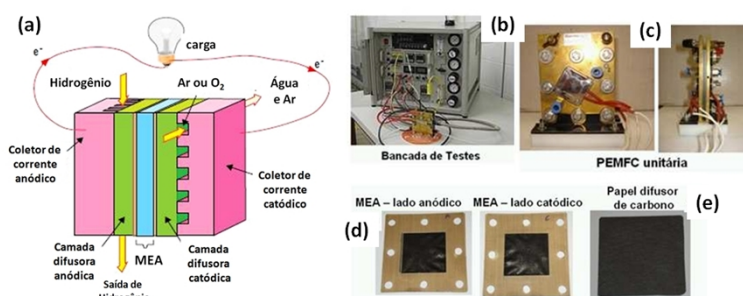
Este trabalho refere-se à análise dos resultados de experimentos feitos com uma CaC unitária de membrana polimérica (PEMFC, do inglês *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) do tipo Nafion®, como ilustrada na Figura 1(a), condutora de prótons (hidratados, H₃O⁺) impregnada com catalisador (Platina) e operação em baixas temperaturas e pressões, devido à natureza termomecânica frágil da membrana (Barbir, 2005). Variou-se o regime de vazão e pressão dos gases reagentes (H₂ e O₂, em condições saturadas de umidificação), a temperatura de operação, a espessura da membrana e a quantidade de catalisador nos eletrodos. A coleta de dados deu-se variando a corrente elétrica (i) solicitada (mediante variação da carga resistiva imposta) e observando a variação de potencial eletroquímico (U) resultante, obtendo-se assim as curvas de polarização e potência (P, Equação 4) produzidas e verificando-se a influência sobre o desempenho da PEMFC e as condições mais favoráveis de operação para obtenção de maiores eficiências.





$$P = U * i \quad (4)$$

Figura 1 – (a) Esquema explicativo de uma PEMFC unitária. (b) bancada de testes e ensaios de CaC de baixa potência. (c) PEMFC unitária e seus componentes principais - (d) MEA e (e) papel difusor de carbono - utilizados neste trabalho.



Nota-se na figura 1(a) (Thomas *et al.*, 1999), o detalhe dos eletrodos em conjunto com a membrana (MEA) e as placas bipolares (em rosa no esquema), que transportam os gases e auxiliam na condução da corrente elétrica (coletores de corrente).

2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

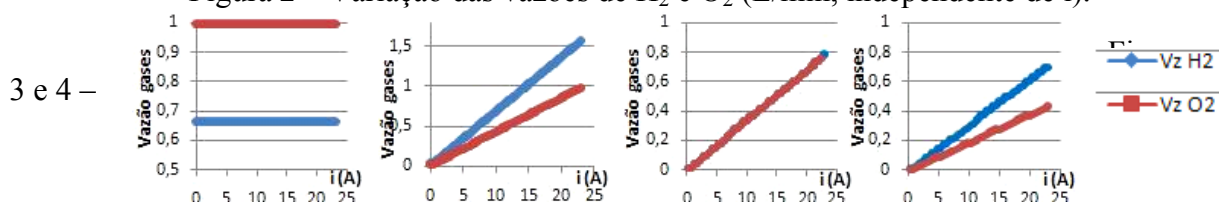
Foi utilizada uma PEMFC de bancada fornecida pela empresa Electrocell, como ilustrado na Figura 1(b)-(c). O MEA, Figura 1(d), foi disposto entre folhas (camadas difusoras de gases) de papel carbono, Figura 1(e), com 25cm² de área (mesma área efetiva da CaC) e o catalisador consistia em platina dispersa sobre carbono nas concentrações estudadas. Por sua vez, o MEA foi disposto entre placas bipolares de grafita e placas metálicas fechavam o conjunto sobre uma base isolante (Figura 1(c)). A membrana polimérica utilizada foi da classe Nafion® e os ensaios foram feitos com corrente entre 0 e 23A (0 a 920 mA/cm²), e resultados em valores médios de potencial em operação estável. Nos ensaios, foi feita variação de um dos parâmetros (ou dois, quando especificado), mantendo fixos os demais, como na tabela 1.

Tabela 1 – Condições gerais de operação da PEMFC

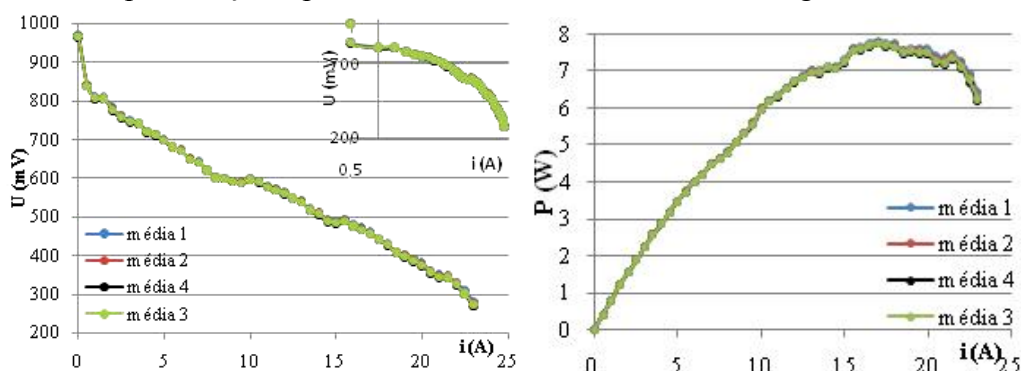
Pt no anodo	Pt no catodo	P (bar)	L (μm)	T _{CaC} (°C)	H ₂ (L/min)	O ₂ (L/min)
0,4 mg/cm ²	0,6 mg/cm ²	0,5	60	60	0,662	0,995

2.1. Série 1 - Variação da vazão dos reagentes (H₂ e O₂)

Figura 2 – Variação das vazões de H₂ e O₂ (L/min, independente de i).



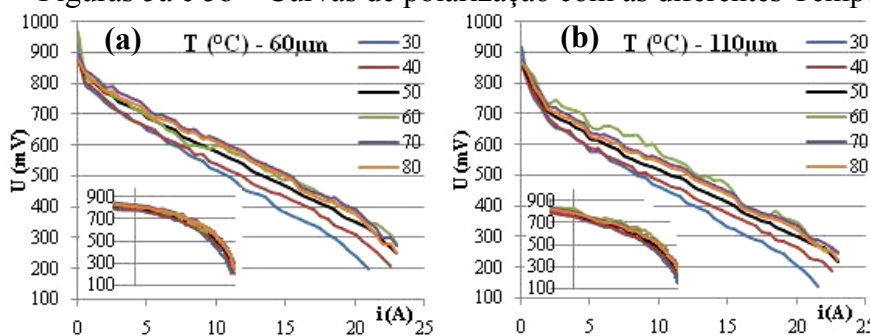
de polarização e potência com as diferentes vazões dos gases.



Apesar da visível diferença entre as vazões utilizadas, as curvas das figuras 3 e 4 estão praticamente sobrepostas umas às outras, indicando uma insensibilidade da PEMFC em relação à vazão nas condições estudadas. Possivelmente o experimento foi realizado sob condições “ótimas” de operação, com todas as vazões acima de um nível mínimo para evitar limitação das reações quanto ao abastecimento de reagentes. Assim, a não influência das flutuações nas vazões nos permite buscar regimes de vazão mais econômicos, justamente o que se procura na prática, alimentar o sistema com uma vazão mínima necessária para se manter a potência desejada (Barbir, 2005). Como não foi observada nenhuma influência das vazões no sistema, estas foram mantidas fixas nos demais experimentos.

2.2. Série 2 - Variação da temperatura de 30 a 80°C

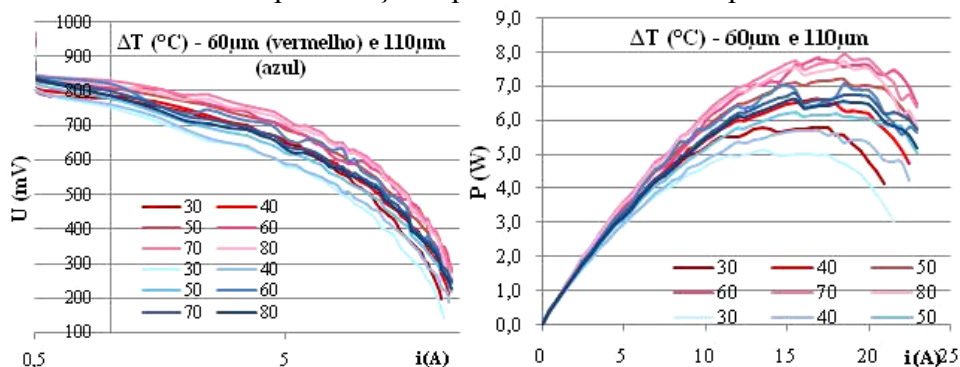
Figuras 5a e 5b – Curvas de polarização com as diferentes Temperaturas.



O aumento do potencial gerado com o aumento da temperatura do sistema representa menores perdas energéticas em maiores temperaturas. Porém, ao aproximar-se de 60°C, essa tendência diminui e até se reverte ligeiramente. As curvas de 60°C apresentam os maiores potenciais, e as de 70 e 80°C situam-se entre as de 50 e 60°C. Isso pode ser explicado pelo fato da reação ser favorecida cineticamente por temperaturas elevadas (processo catalítico com a platina), enquanto termo-dinamicamente favorecida por baixas temperaturas, devido à limitação exotérmica, mesmo ocorrendo indiretamente com a geração de corrente elétrica (Chun *et al.*, 2011). Portanto, a PEMFC mostrou melhor desempenho entre 60 e 70°C (Figuras 5 e 6). Pode-se considerar que a 70°C as características do eletrólito (Nafion®) começam a decair e que a operação prolongada provocaria uma redução mais acentuada da eficiência da PEMFC, em função da degradação do eletrólito (Barbir, 2005). Em 30 e 40°C, fica evidenciado que a CaC está operando em condições térmicas incipientes, uma vez que os potenciais e potências são significativamente inferiores aos das demais temperaturas.

Comparando-se os resultados das membranas Nafion® de 60 (vermelho) e 110µm (azul) nas figuras 7 e 8, também se pode dizer que membranas mais finas resultam em maiores potenciais e potências, já que a resistência à corrente iônica será menor.

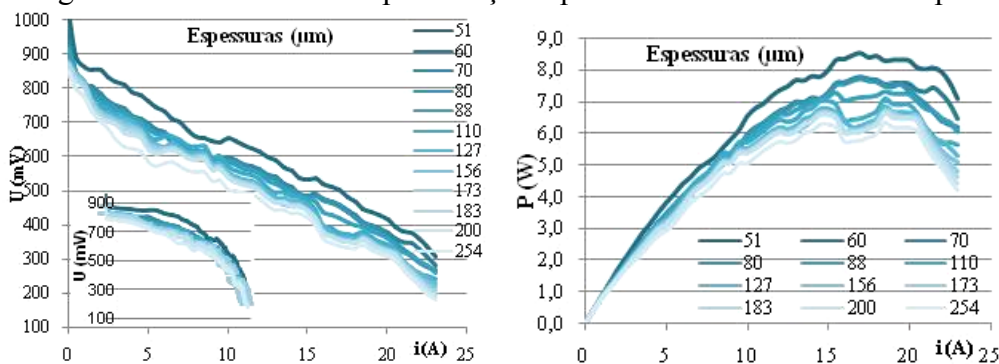
Figuras 7 e 8 – Curvas de polarização e potência com ΔT e espessuras da membrana.



2.3. Série 3 - Variação das espessuras da membrana

Como esperado, as menores espessuras permitiram maiores potenciais gerados devido à menor resistência à corrente iônica. Também houve uniformidade nas curvas, sem grandes desvios, curvas se cruzando, grandes picos, etc. (visto figura 9), o que deixa clara a influência da polarização ôhmica sobre toda a faixa de potência avaliada (Barbir, 2005). Os casos extremos apresentaram maior diferença em relação às demais curvas, sendo que a de 51µm resultou em um potencial bem maior que as demais.

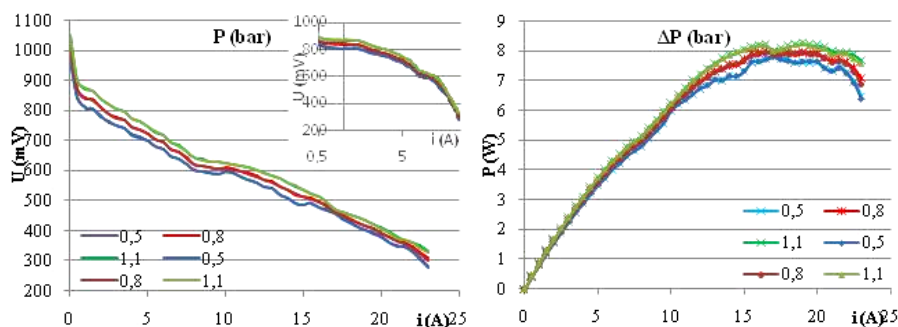
Figuras 9 e 10 – Curvas de polarização e potência com as diferentes espessuras.



2.4. Série 4 - Variação de Pressão

As curvas de polarização da figura 11 mostram a pequena influência da pressão sobre o desempenho da CaC estudada, já que esta foi alterada significativamente e isto gerou apenas uma leve modificação nos potenciais. Ainda assim, as maiores pressões resultaram em maiores potenciais, efeito da maior quantidade de reagentes passando para uma mesma vazão volumétrica, e maior contato entre os gases e a platina (catalisador). Em um empilhamento, o efeito das pressões seria ampliado e poderia causar expressiva diferença no desempenho final da PEMFC, especialmente a altas densidades de corrente (Figura 12). A pressão de 1,1 bar (≈ 1 atm) é bastante vantajosa por não incluir a necessidade de gastos energéticos com equipamentos para alteração da pressão (ex. compressores).

Figuras 11 e 12 – Curvas de polarização e potência nas diferentes pressões (bar).



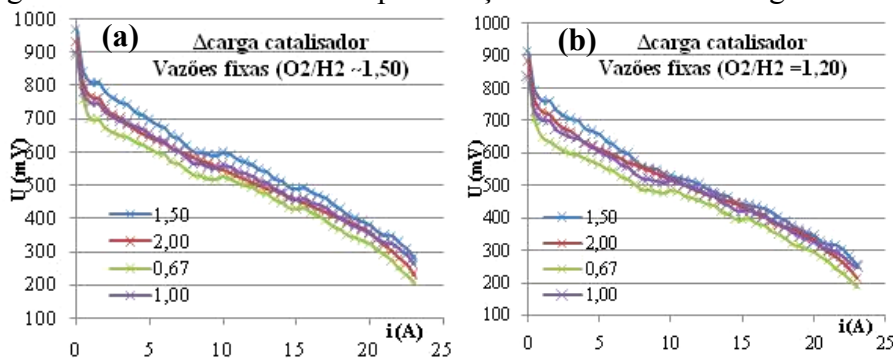
A baixa resistência mecânica das membranas provoca a necessidade de menor pressão das correntes gasosas, mas é principalmente a diferença de pressão anodo-catodo que prejudica seu desempenho, pois poderia provocar uma ruptura após algum tempo de operação. É preciso uma cuidadosa análise da membrana a ser utilizada.

2.5. Série 5 - Variação das cargas de catalisador (Pt) e vazões

Tabela 2 – Conteúdo de Platina nas membranas da PEMFC na série 5

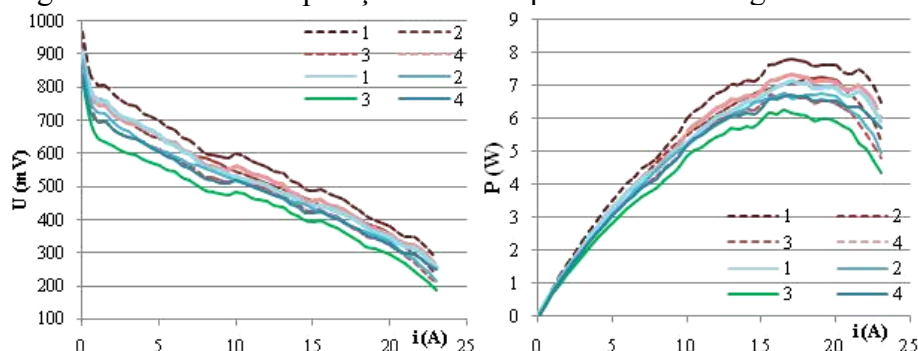
Pt	Catodo – O ₂	Anodo – H ₂	Razão Pt (O ₂ /H ₂)
1	0,6 mg/cm ²	0,4 mg/cm ²	1,50
2	0,6 mg/cm ²	0,3 mg/cm ²	2,00
3	0,4 mg/cm ²	0,6 mg/cm ²	0,67
4	0,5 mg/cm ²	0,5 mg/cm ²	1,00

Figuras 13a e 13b – Curvas de polarização com diferentes cargas de catalisador.



Os casos 1-4 da tabela 2 foram submetidos ao regime “A” (0,995 L/min O₂ e 0,662 L/min H₂) com razão O₂/H₂ ~1,5, e “B” (0,6 L/min O₂ e 0,5 L/min H₂), razão O₂/H₂ =1,2. Os gráficos da figura 13 mostram um melhor desempenho da curva 1, seguida das curvas 2 e 4 muito próximas entre si, e por último a curva 3. Vê-se que a maior quantidade de catalisador no catodo é favorável à PEMFC, explicitando o fato da redução do O₂ ter densidade de troca de corrente muito menor que a oxidação do H₂, por ser mais lenta (limitante) (Benz *et al.*, 2009). Necessita-se tanto de maior vazão de O₂ quanto de maior quantidade de catalisador no catodo, a fim de atender à demanda de reação do H₂ no anodo. Os valores quantitativos de Pt são de extrema importância, vide comparação das curvas 1 e 2 pela figura 13 e tabela 2. Comparando os regimes A (vermelho) e B (verde) nas figuras 14 e 15, o regime A, com maior razão O₂/H₂, apresentou melhor desempenho de um modo geral. A curva 1 do regime A é a melhor opção para uma alta eficiência. A curva 1 do regime B aproxima-se das curvas 2 e 4 do regime A e mostra que condições específicas de operação podem afetar significativamente o desempenho final da CaC e possibilitam a superação de limitações do sistema.

Figuras 14 e 15 – Comparação de desempenho entre os regimes A e B.



3. CONCLUSÃO

A partir da análise efetuada, tendo-se como premissa a busca por sistemas e condições de operação com maior eficiência e com base nos dados experimentais, indica-se o melhor conjunto de parâmetros para PEMFC unitária avaliada: Vazões dos reagentes de 0,995L/min O_2 e 0,662L/min H_2 , temperatura de 60°C, espessura da membrana de 51 μ m, pressão de 1,1bar e cargas de catalisador de 0,6mg/cm² Pt no catodo e 0,4mg/cm² Pt no anodo. Em todos os casos analisados, destacou-se uma faixa de densidade de corrente que resultou em uma região de potência máxima (7-8W) ao redor de 15-20A (0,2-0,8A/cm²). Acima desses valores, a aumento das perdas de energia superam os da potência gerada, fazendo com que esta diminua, assim como a eficiência da CaC. Foram escolhidas as vazões fixas acima por não necessitarem de um sistema de controle da variação das mesmas durante ao longo do seu funcionamento, além da maior razão O_2/H_2 , que favorece a cinética do sistema pela quantidade de catalisador presente no catodo. As cargas de catalisador escolhidas não foram as de maior razão de platina catodo/anodo, e sim as de segunda maior (~1,5), pois favorecem a cinética do sistema e respeitam suas limitações quantitativas. A membrana de 51 μ m foi a mais eficiente dentre as testadas, no entanto, pela natureza frágil de tais membranas, pode ser que, esta não seja a mais adequada.

4. REFERÊNCIAS

- BARBIR, F. *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*. Elsevier Academic Press, 2005.
- BENZ, U., BUSCHE, D., LUTTERBECK, D. APPLICATIONS - STATIONARY | Uninterruptible and Back-up Power: Fuel Cells. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, p. 135-145, 2009.
- CHUN, J. H., PARK, K. T., JO, D. H., KIM, S. G., KIM, S. H. Numerical modeling and experimental study of the influence of GDL properties on performance in a PEMFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.36, n.2, p.1837-1845, 2011.
- HONGSIRIKARN, K., MO, X., LIU, Z., GOODWIN Jr, J. G. Prediction of the effective conductivity of Nafion in the catalyst layer of a proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, v.195, n.17, p. 5493-5500, 2010.
- LARMINIE, J., DICKS, A. *Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley & Sons, UK, 2003.
- THOMAS, S.; ZALBOWITZ, M. *Fuel Cells, Green Power*. Los Alamos National Laboratory, New Mexico, 1999.