

**OPTIMIZAÇÃO DE CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL COM
MEMBRANA PERMUTADORA DE PROTÕES:
ESTUDOS EXPERIMENTAIS E NUMÉRICOS**

Daniela Sofia de Castro Falcão

Dissertação submetida para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química e Biológica
na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto



Dissertação realizada sob a orientação de:

Alexandra Maria Pinheiro da Silva Ferreira Rodrigues Pinto, Professora Associada do
Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Carlos Manuel Coutinho Tavares Pinho, Professor Associado do
Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Centro de Estudos de Fenómenos de Transporte
Departamento de Engenharia Química
Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
Agosto, 2010

FCT Fundação para a Ciência e a Tecnologia
MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E ENSINO SUPERIOR



RESUMO

O principal objectivo deste trabalho foi o estudo experimental e de modelação de uma célula de combustível com membrana permutadora de protões (PEMFC). As condições estudadas foram seleccionadas de modo a abranger uma gama relativamente alargada de condições de operação tendo em vista diversas aplicações, principalmente aplicações portáteis e no ramo automóvel.

Foi desenvolvido um modelo unidimensional, em estado estacionário, que tem em conta os fenómenos de transporte de massa e de calor, bem como as reacções electroquímicas que ocorrem no ânodo e no cátodo da célula de combustível. Este tipo de modelos permite uma implementação rápida e tempos de simulação baixos, reproduzindo de forma satisfatória os resultados experimentais. As simulações decorrentes da aplicação do modelo foram bastante úteis na programação das experiências efectuadas. O desenvolvimento e implementação deste modelo 1D serviram também como ponto de partida para a utilização de um modelo mais complexo, 3D, com consideração de efeitos difásicos.

Uma instalação para teste de células de combustível de baixa potência já existente foi alterada e adaptada para a realização das experiências pretendidas. Foram construídas várias células com uma área activa de 25 cm^2 , usando membranas comerciais. Estas células foram utilizadas num estudo experimental detalhado, verificando-se o impacto de várias condições de operação (temperatura, caudal de ar e grau de humedificação dos reagentes) e de configuração (espessura de membrana e projecto dos canais) no seu desempenho. Dedicou-se particular atenção à influência dos diferentes parâmetros na gestão da água, que condiciona o desempenho da célula.

Implementou-se também um modelo 3D num programa de CFD (*Computational Fluid Dynamics*) usando o código comercial FLUENT. Uma das vantagens deste modelo é a inclusão do efeito de duas fases que permite uma melhor representação dos dados experimentais na zona de correntes específicas elevadas. Este modelo, apesar de permitir a visualização da variação de diversos parâmetros importantes no desempenho de uma célula em planos ao longo dos canais e da membrana, requer tempos de implementação e de simulação bastante elevados.

Os resultados experimentais, sob a forma de curvas de polarização e de potência serviram para validar ambos os modelos (1D e 3D). Estes resultados foram explicados, sempre que possível, recorrendo às previsões do conteúdo de água na membrana, coeficiente de transporte de água, condutividade protónica e perdas por activação, entre outros parâmetros relevantes no desempenho da célula. O modelo 1D foi validado também com dados da literatura.

Os resultados obtidos nesta tese permitiram a avaliação da melhor combinação de membrana/configuração de canais/condições de operação para que a célula apresente melhor desempenho recorrendo quer a dados experimentais, quer a simulações numéricas. As melhores potências obtidas foram na ordem dos 9 Watt, adequadas para pequenas aplicações portáteis. Para a obtenção de potências superiores é necessária a junção de várias células formando pilhas de combustível ou aumentar a área activa da célula. É possível, através do conhecimento adquirido com a

realização deste trabalho, construir rapidamente uma célula de combustível, tendo em vista uma dada aplicação, com membranas facilmente disponíveis no mercado.

Palavras-Chave: Células de Combustível PEM, Modelação, Transferência de Calor e de Massa, CFD, FLUENT, Gestão da Água.

ABSTRACT

The main goal of this work was the experimental and modeling study of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC). The studied conditions were selected in order to include a large range of operating conditions bearing in mind various applications, mainly portable and automotive ones.

A steady state, one-dimensional model was developed, taking in account coupled heat and mass transfer along with the electrochemical reactions occurring in the anode and cathode of a fuel cell. These simplified models allow a rapid implementation and low simulation times, reproducing well the experimental results. Model simulations were very useful to experimental planning. The development and implementation of this 1D model was also the starting point for the use of a more complex model, 3D, considering two-phase flow effects.

A previous developed experimental set-up to test low power PEM fuel cells was changed and adapted to perform the required experiments. “In house” developed fuel cells with 25 cm² of active area were designed, using commercial membranes. These fuel cells were used in a detailed experimental study in order to analyze the influence of various operating conditions (temperature, air flow rate and reactants humidity) and design parameters (membrane thickness and flow channels configuration) on the cell performance. Particular attention was devoted to the influence of the different parameters on the water management, a key issue affecting fuel cell performance.

A 3D model was also implemented in a CFD (Computational Fluid Dynamics) software using the commercial code FLUENT. One of the advantages of this model is the inclusion of two-phase flow effects, which provides a better experimental data representation in the high current density range. This model also allows the visualization of different important parameters on fuel cell performance in different plans along channels and membrane but requires very high implementation and simulation times.

Experimental polarization and power density curves were used to validate both models (1D and 3D). The experimental results were explained, whenever possible, under the light of the model predictions for membrane water content, water transport coefficient, proton conductivity and activation losses, among other relevant parameters on fuel cell performance. The 1D model was also validated with published data.

The results reported in this work allow optimized combination of membrane/flow channels design/operating conditions to achieve better PEM fuel cell performances. Power values of about 9 Watt, appropriated to small portable applications, were obtained. Higher fuel cell powers could be reached associating several cells to build stacks or increasing the fuel cell active area. The know-how acquired enables rapid design of optimized PEM fuel cells using commercially available membranes.

Keywords: PEM Fuel Cells, Modelling, Heat and Mass Transfer, CFD, FLUENT, Water Management.

RÉSUMÉ

L'objectif de cette thèse est l'étude expérimentale et de modélisation d'une pile à combustible à membrane d'échange de protons (PEMFC). Les conditions étudiées ont été choisies pour couvrir un éventail relativement large de conditions d'opération ayant en vue des applications diverses, en particulier les applications portables et le secteur automobile.

On a développé un modèle mathématique à une dimension, en régime permanent, qui intègre le transfert de chaleur et de masse bien comme les réactions électrochimiques de l'anode et du cathode. Ces modèles simplifiés avec un temps de CPU baisse et de mise en œuvre rapide, reproduisent convenablement les données expérimentales. Les simulations résultantes de l'application du modèle ont été très utiles dans la planification des expériences. L'élaboration et la mise en œuvre de ce modèle 1D a aussi servi de point de départ pour utiliser un modèle plus complexe, 3D, tenant en compte des effets diphasiques.

Une installation déjà existante a été changée et adaptée pour obtenir les courbes courant-tension et de puissance dans les conditions d'opération souhaitées. Différentes cellules ont été conçues et construites pendant le déroulement du travail avec une zone active de 25 cm^2 , en utilisant des membranes commerciales. Ces cellules ont été utilisées dans une étude expérimentale détaillée, en vérifiant l'impact de diverses conditions d'opération (température, débit d'air et degré d'humidification des gaz réactifs) et de plusieurs paramètres de configuration (épaisseur de la membrane et la conception des canaux) sur ses performances. Une attention particulière a été dévouée à l'étude des effets de différents paramètres sur la gestion de l'eau, qui influence beaucoup les performances de la cellule.

On a aussi mis en place un modèle 3D d'un programme de CFD (*Computational Fluid Dynamics*) en utilisant le code commercial FLUENT. Un des avantages de ce modèle est l'inclusion de l'effet de deux phases, permettant une meilleure représentation des données expérimentales dans le domaine des forts courants spécifiques. Ce modèle, permet de visualiser la variation de plusieurs paramètres importants sur la performance d'une cellule dans des plans le long des canaux de distribution d'air et d'hydrogène et de la membrane, mais est très exigeant par rapport au temps pour la mise en œuvre et pour la simulation.

Les courbes expérimentales courant-tension et de puissance ont permis de valider les deux modèles (1D et 3D). Ces résultats ont été expliqués, chaque fois que possible, avec les prévisions de la teneur en eau dans la membrane, du coefficient de transport d'eau, de la conductivité de protons et des pertes d'activation, entre autres paramètres importants sur la performance des piles. Le modèle 1D a été aussi validé avec les données de la littérature.

Les résultats présentés dans cette thèse permettent d'envisager la meilleure combinaison de membrane/configuration des canaux/conditions de fonctionnement de la cellule pour fournir de meilleures performances soit qu'on utilise des données expérimentales ou les simulations numériques. Les meilleures puissances ont été obtenues dans l'ordre de 9 Watt, convenables pour des petites

applications portables. Pour obtenir une puissance supérieure il est nécessaire d'utiliser à plusieurs cellules formant des piles à combustible ou d'augmenter la surface active de la cellule. Il est possible, grâce aux connaissances acquises tout au long de ce travail, de construire rapidement une pile à combustible pour une application donnée, avec des membranes commerciales disponibles.

Mots Clés: Pile à combustible à membrane d'échange de protons, Modélisation, Transport de Chaleur e Mass, CFD, FLUENT, Gestion de l'eau.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu marido, Carlos, por todo o apoio prestado, por me incentivar e por me fazer acreditar que conseguia. Obrigada pelo teu amor e por estares sempre comigo quando preciso!

Obrigada Rafaela, por toda a alegria que os teus dois meses já trouxeram à minha vida e por te portares tão bem e deixares a mamã acabar a tese!

Muito obrigada aos meus pais, por todos os sacrifícios que fizeram e fazem para que eu esteja sempre bem. Não tenho palavras para vos agradecer.

Obrigada às meninas da E319 (Sofia, Joana, Vânia e Marta) por fazerem com que trabalhar na FEUP fosse tão agradável! Sei que posso sempre contar com vocês! Vânia, além da amizade, agradeço toda a ajuda que me deste durante a realização do doutoramento, foi muito bom trabalhar contigo!

Um agradecimento especial à minha orientadora, Professora Alexandra Pinto, por todo o apoio prestado na execução desta tese e, principalmente, pela amizade e agradável convívio.

Muito obrigada ao meu co-orientador, Professor Carlos Pinho, por toda a disponibilidade demonstrada e pela rapidez com que atendeu os meus pedidos de ajuda. Gostei muito de trabalhar consigo.

Obrigada aos meus amigos de curso: Daniel, Isabel, Letícia, Marta B., Marta C., Sílvia e Zeca, exemplos de uma amizade que se estendeu além do fim da licenciatura. É óptimo continuar a conviver convosco!

Agradeço aos amigos que fiz no departamento, durante estes quatro anos, que contribuíram para que as pausas para o café se tornassem um momento descontraído e animado!

Agradeço aos meus colegas do INEGI (Vitor, Nicola, Daniela, Silvina e Ricardo) por estarem sempre disponíveis e por me animarem. Um obrigada especial ao Vitinho por toda a ajuda prestada na parte experimental (carregar garrafas de gases pelas escadas não é fácil!). Agradeço também à Silvina por ter “desbravado o terreno” e por ter efectuado os desenhos das placas. Agradeço ao Carlos Eduardo pela ajuda prestada na implementação do sistema de aquisição de dados.

Obrigada ao Renato e ao Ricardo pela disponibilidade para esclarecerem as minhas dúvidas de CFD. Muito obrigada ao Paulo pela ajuda na construção da malha, fazes parecer que trabalhar com GAMBIT é fácil!

Gostaria de agradecer o apoio da Fundação para a Ciência e Tecnologia através do projecto POCI/EME/55497/2004. POCI (FEDER) também apoiou este trabalho via CEFT. Gostaria também de agradecer à FCT a bolsa concedida (ref SFRH/BD/28166/2006), sem a qual não teria condições financeiras para a realização desta tese.

LISTA DE PUBLICAÇÕES

1. D.S. Falcão, V.B. Oliveira, C.M. Rangel, C. Pinho, A.M.F.R. Pinto, "Water transport through a PEM Fuel Cell: a one dimensional model with heat transfer effects", Chemical Engineering Science, Vol. 64, pp 2216-2225, 2009.
2. D.S. Falcão, C.M. Rangel, C. Pinho, A.M.F.R. Pinto, "Water Transport through a Proton-Exchange Membrane (PEM) Fuel Cell Operating near Ambient Conditions: Experimental and Modeling Studies", Energy & Fuels, Vol 23, pp 397-402, 2009.
3. D.S. Falcão, C.M. Rangel, C. Pinho, A.M.F.R. Pinto, "Water Management in PEMFC: 1-D Model Simulations", artigo submetido à Energy & Fuels.
4. D.S. Falcão, C.M. Rangel, C. Pinho, A.M.F.R. Pinto, "Experimental and modelling studies of a PEM fuel cell working under different humidity conditions", artigo submetido ao International Journal of Hydrogen Energy.
5. D.S. Falcão, C.M. Rangel, C. Pinho, A.M.F.R. Pinto, "PEM Fuel Cells: 1D and 3D modelling", artigo submetido à Energy & Fuels.

ÍNDICE

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
I.1 RESUMO	1
I.2 DEFINIÇÃO DE CÉLULA DE COMBUSTÍVEL	1
I.3 ENQUADRAMENTO DA TECNOLOGIA DAS CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL NA SOCIEDADE ACTUAL	1
I.4 PERSPECTIVA HISTÓRICA	3
I.5 TIPOS DE CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL	5
I.5.1 CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL ALCALINAS	6
I.5.2 CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL COM MEMBRANA PERMUTADORA DE PROTÕES	7
I.5.3 CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL DE ÁCIDO FOSFÓRICO	8
I.5.4 CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL DE CARBONATO FUNDIDO	8
I.5.5 CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO	9
I.6 APLICAÇÕES	9
I.6.1 TRANSPORTES	10
I.6.2 GERAÇÃO DE ENERGIA ESTACIONÁRIA	10
I.6.3 APLICAÇÕES PORTÁTEIS	11
I.7 VANTAGENS E DESVANTAGENS	12
CAPÍTULO II - CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA PERMUTADORA DE PROTÕES: ESTADO DA ARTE	15
II.1 RESUMO	15
II.2 PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO	15
II.3 FUNDAMENTOS DE UMA PEMFC	17
II.3.1 CONSTITUIÇÃO DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL	17
II.3.1.1 CANAIS	17
II.3.1.2 CAMADAS DIFUSORAS	18
II.3.1.3 CAMADAS CATALÍTICAS	19
II.3.1.4 MEMBRANA	20
II.3.2 TERMODINÂMICA	22

II.3.3 CURVA DE POLARIZAÇÃO.....	23
II.3.3.1 PERDAS POR ACTIVAÇÃO.....	25
II.3.3.2 PERDAS ÓHMICAS	25
II.3.3.3 PERDAS POR TRANSFERÊNCIA DE MASSA.....	25
II.3.4 OXIDAÇÃO DO HIDROGÉNIO E REDUÇÃO DO OXIGÉNIO.....	26
II.4 FENÓMENOS DE TRANSPORTE	28
II.4.1 GESTÃO DA ÁGUA.....	28
II.4.2 TRANSPORTE DIFÁSICO.....	31
II.5 DESEMPENHO DA CÉLULA	33
II.5.1 CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO	34
III.5.1.1 TEMPERATURA	34
III.5.1.2 PRESSÃO	35
III.5.1.3 CAUDAIS DE REAGENTES	36
II.5.2 CONFIGURAÇÃO DE CANAIS.....	36
II.6 MODELAÇÃO DE UMA PEMFC	38
II.6.1 MODELOS ANALÍTICOS.....	39
II.6.2 MODELOS SEMI-EMPÍRICOS	40
II.6.3 MODELOS MECANICISTAS	41
II.7 APLICAÇÕES	43
II.8 SUMÁRIO E OBJECTIVO DO PRESENTE TRABALHO	46
CAPÍTULO III - MODELO 1D ACOPLANDO TRANSPORTE DE CALOR E MASSA	49
III.1 RESUMO	49
III.2 DESENVOLVIMENTO DO MODELO.....	49
III.2.1 CONSIDERAÇÕES.....	49
III.2.2 MODELO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA	51
III.2.2.1 CANAIS	51
III.2.2.2 CAMADAS DIFUSORAS	51
III.2.2.3 CAMADAS CATALÍTICAS	52
III.2.3 MODELO TÉRMICO	54

III.2.3.1 CANAIS	55
III.2.3.1 CAMADAS CATALÍTICAS.....	56
III.2.4 DESEMPENHO DA CÉLULA.....	57
III.3 VALIDAÇÃO DO MODELO COM DADOS RETIRADOS DA LITERATURA	58
III.3.1 PARÂMETROS	58
III.3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
III.4 CONCLUSÕES	68
CAPÍTULO IV - DESCRIÇÃO DA INSTALAÇÃO E DAS CÉLULAS TESTADAS	71
IV.1 RESUMO	71
IV.2 INSTALAÇÃO LABORATORIAL.....	71
IV.2.1 SISTEMA DE MEDIÇÃO DE CAUDAL.....	72
IV.2.2 SISTEMA DE HUMIDIFICAÇÃO.....	74
IV.2.3 SISTEMA DE CONTROLO DA TEMPERATURA	75
IV.2.4 SISTEMA ELECTRÓNICO E SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS	75
IV.3 CONSTRUÇÃO DAS CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL.....	77
IV.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	80
CAPÍTULO V - ESTUDOS EXPERIMENTAIS E DE MODELAÇÃO 1D.....	81
V.1 RESUMO	81
V.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO	81
V.2.1 EFEITO DAS CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO.....	83
V.2.1.1 EFEITO DA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO.....	83
V.2.1.2 EFEITO DO CAUDAL DE AR.....	88
V.2.1.3 EFEITO DA TEMPERATURA DOS GASES.....	93
V.2.1.4 EFEITO DA TEMPERATURA DA CÉLULA	99
V.2.1.5 EFEITO DA HUMIDIFICAÇÃO DOS GASES	106
V.2.2 EFEITO DA CONFIGURAÇÃO DE CANAIS.....	112
V.2.3 EFEITO DA ESPESSURA DA MEMBRANA.....	120
V.3 CONCLUSÕES.....	130
CAPÍTULO VI - MODELO 3D.....	133

VI.1 RESUMO	133
VI.2 CONSTRUÇÃO DA GEOMETRIA E DA MALHA	133
VI.3 CONDIÇÕES FRONTEIRA	135
VI.4 DESENVOLVIMENTO DO MODELO	135
VI.4.1 MODELO ELECTROQUÍMICO	136
VI.4.2 CONSERVAÇÃO DA MASSA E DA CORRENTE.....	139
VI.4.3 FORMAÇÃO DE ÁGUA LÍQUIDA, TRANSPORTE E SEUS EFEITOS.....	140
VI.4.4 PROPRIEDADES.....	141
VI.5 VALIDAÇÃO DO MODELO COM DADOS EXPERIMENTAIS	141
VI.5.1 CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO E PARÂMETROS DO MODELO	141
VI.5.2 ESTRATÉGIA PARA OBTENÇÃO DA SOLUÇÃO	142
VI.5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	143
VI.5.3.1 EFEITO DIFÁSICO	143
VI.5.3.2 EFEITO DA HUMIDIFICAÇÃO DOS GASES	149
VI.5.3.2 EFEITO DA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO	152
VI.6 CONCLUSÕES.....	155
CAPÍTULO VII - CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO	157
VII.1 CONCLUSÕES.....	157
VII.2 SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO	159
CAPÍTULO VIII - REFERÊNCIAS.....	161
APÊNDICE A - PROPRIEDADES FÍSICAS.....	171
A.1 PROPRIEDADES FÍSICAS	171
A.1.1 CONDUTIVIDADES TÉRMICAS	171
A.1.2 CALOR ESPECÍFICO MOLAR.....	172
A.1.3 ENTROPIAS MOLARES	172
A.1.4 VISCOSIDADES CINEMÁTICAS	172
A.1.5 VOLUMES DE DIFUSÃO.....	173
A.2 COEFICIENTES DE DIFUSÃO	173
A.3 CONDUTIVIDADE TÉRMICA EFECTIVA DA CAMADA CATALÍTICA.....	173

A.4 TRANSFERÊNCIA DE CALOR EM SUPERFÍCIES ALHETADAS	174
A.5 COEFICIENTES DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR NOS CANAIS DO ÂNODO E DO CÁTODO.....	175
APÊNDICE B - CALIBRAÇÕES DOS ROTÂMETROS.....	177
B.1 CALIBRAÇÃO DO ROTÂMETRO DE AR.....	177
B.2 CALIBRAÇÃO DO ROTÂMETRO DE HIDROGÊNIO.....	180
APÊNDICE C - ANÁLISE DE INCERTEZAS DAS MEDIÇÕES	185
C.1 INTENSIDADE DE CORRENTE DA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL.....	185
C.2 TENSÃO DA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL	185
C.3 TEMPERATURAS DE HUMIDIFICAÇÃO	186
C.4 MEDIDORES DE HUMIDADE	187
C.4.1 MEDIDOR DE HUMIDADE DO HIDROGÊNIO	187
C.4.2 MEDIDOR DE HUMIDADE DO AR	187
APÊNDICE D - CÁLCULO DE CAUDAIS	189
APÊNDICE E - RESULTADOS EXPERIMENTAIS ADICIONAIS	191
E.1 CÉLULA COM CONFIGURAÇÃO DE CANAIS INTERDIGITAL	191
E.1.1 EFEITO DO CAUDAL DE AR	191
E.1.2 EFEITO DA TEMPERATURA DA CÉLULA	193
E.1.3 EFEITO DA HUMIDIFICAÇÃO DOS GASES.....	195
E.2 CÉLULA COM CONFIGURAÇÃO DE CANAIS MULTISERPENTINA.....	196
E.2.1 EFEITO DO CAUDAL DE AR	196
E.2.2 EFEITO DA TEMPERATURA DA CÉLULA	198
E.2.3 EFEITO DA TEMPERATURA DOS GASES	200
E.2.4 EFEITO DA HUMIDIFICAÇÃO DOS GASES.....	202

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I.1 - Representação esquemática da economia do hidrogénio (Augusto <i>et al.</i> , 2004).	3
Figura I.2 - Marcos importantes na história das células de combustível.	4
Figura I.3 - Autocarro dos STCP movido a hidrogénio.	10
Figura I.4 - Central instalada numa cervejaria japonesa.	11
Figura I.5 - Exemplos de aplicações portáteis.	11
Figura II.1 - Esquema representativo do princípio básico de funcionamento de uma PEMFC (Spiegel, 2008).	16
Figura II.2 - Estrutura do papel de carbono (esquerda) e tela de carbono (direita) usados como camadas de difusão de gases nas células de combustível (Lu e Wang, 2004).	19
Figura II.3 - Representação esquemática do Nafion (Spiegel, 2008).	21
Figura II.4 - Estrutura química do Nafion (Spiegel, 2008).	21
Figura II.5 - Curva de polarização típica.	24
Figura II.6 - Esquema representativo do transporte de água através da membrana (Spiegel, 2008). ..	28
Figura II.7 - Representação das configurações de canais mais utilizadas nas PEMFC (Sorensen, 2005): a) configuração convencional; b) configuração interdigital; c) configuração em serpentina.	36
Figura II.8 - Diversas aplicações das PEMFC (Ballard Power Systems, Clean Urban Transport for Europe, Suzuki, Daymiller Chrysler, Aerovironment, Dantherm Power, Voller Energy, General Motors e Hydrogenics e Plug Power).	46
Figura III.1 - Representação esquemática de uma célula de combustível tipo PEM.	49
Figura III.2 - Comparação entre as previsões do presente modelo e os dados experimentais e simulados de (Hung <i>et al.</i> , 2007), para uma temperatura da célula de 80 °C com caudais de H ₂ /ar calculados com $\zeta_a=1,5$ a 1 A/cm ² e com $\zeta_c=2,5$ a 1 A/cm ² , temperaturas de humidificação de H ₂ /ar=70 °C/70 °C e pressões de H ₂ /ar=1atm/1 atm.	61
Figura III.3 - Perfil da concentração da água ao longo da célula nas diferentes camadas para HR _a = 42 % e HR _c = 42 % a 0,685 A/cm ² e para caudais de H ₂ /ar calculados com $\zeta_a=2$ a 1 A/cm ² e com $\zeta_c=2$ a 1 A/cm ²	63
Figura III.4 - Variação do conteúdo médio de água com a corrente específica para diferentes condições de operação e para caudais de H ₂ /ar calculados com $\zeta_a=2$ a 1 A/cm ² e com $\zeta_c=2$ a 1 A/cm ²	63

Figura III.5 - Conteúdo de água ao longo da membrana para diferentes condições operatórias e para um caudais de H_2/ar calculados com $\zeta_a=2$ a $1 A/cm^2$ e com $\zeta_c=2$ a $1 A/cm^2$.	64
Figura III.6 - Variação do coeficiente de transporte de água com a corrente específica para diferentes condições de operação e para caudais de H_2/ar calculados com $\zeta_a=2$ a $1 A/cm^2$ e com $\zeta_c=2$ a $1 A/cm^2$.	65
Figura III.7 - Perfil de temperaturas ao longo da célula para $HR_a = 42 \%$ e $HR_c = 42 \%$ a duas correntes específicas e para caudais de H_2/ar calculados com $\zeta_a=2$ a $1 A/cm^2$ e com $\zeta_c=2$ a $1 A/cm^2$.	67
Figura III.8 - Curvas de polarização previstas para diferentes condições operatórias e para caudais de H_2/ar calculados com $\zeta_a=2$ a $1 A/cm^2$ e com $\zeta_c=2$ a $1 A/cm^2$.	68
Figura IV.1 - Fotografia da instalação laboratorial.	71
Figura IV.2 - Esquema da instalação laboratorial.	72
Figura IV.3 - Imagem do rotâmetro para o ar (KDG-Mobrey 2 - D-150 B2S) e curva de calibração. ...	73
Figura IV.4 - Imagem do rotâmetro para o hidrogénio (KDG-Mobrey 2-A-150 G) e curva de calibração.	73
Figura IV.5 - Fotografia do sistema de humidificação do ar e do hidrogénio.	74
Figura IV.6 - Imagem do sistema de controlo de temperatura de operação da célula.	75
Figura IV.7 - Fotografia do sistema de medição e controlo da célula de combustível e sistema de aquisição de dados.	76
Figura IV.8 - Desenho da placa de fecho.	77
Figura IV.9 - Desenho da placa colectora de electrões.	77
Figura IV.10 - Sequência de montagem de uma das células de combustível.	79
Figura V.1 - Curvas de polarização para diferentes temperaturas de operação, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H_2/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ a $1 A/cm^2$.	84
Figura V.2 - Resistência da membrana Nafion 111 em função da corrente específica para diferentes temperaturas de operação, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H_2/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ a $1 A/cm^2$.	84
Figura V.3 - Perdas de tensão por activação no ânodo em função da corrente específica, para diferentes temperaturas de operação, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H_2/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ a $1 A/cm^2$.	85
Figura V.4 - Perdas de tensão por activação no cátodo em função da corrente específica para diferentes temperaturas de operação, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H_2/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ a $1 A/cm^2$.	86

Figura V.5 - Comparação entre as curvas de polarização obtidas experimentalmente e as obtidas através do modelo 1D para diferentes temperaturas de operação, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H ₂ /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ a 1 A/cm ²	86
Figura V.6 - Comparação entre as curvas de polarização obtidas experimentalmente, as obtidas através do modelo 1D e as obtidas através da modificação do modelo para HR de ambos os gases de 95%, caudais de H ₂ /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ a 1 A/cm ² e temperatura de operação de 25 °C.	87
Figura V.7 - Curvas de polarização para diferentes caudais de ar, HR de ambos os gases de 95%, caudal de H ₂ calculado com $\zeta_a=1$ a 1 A/cm ² e temperatura de operação de 25 °C.....	89
Figura V.8 - Curvas de polarização para diferentes caudais de ar, HR de ambos os gases de 95%, caudal de H ₂ calculado com $\zeta_a=1$ a 1 A/cm ² e temperatura de operação de 40 °C.....	89
Figura V.9 - Curvas de polarização para diferentes caudais de ar, HR de ambos os gases de 95%, caudal de H ₂ calculado com $\zeta_a=1$ a 1 A/cm ² e temperatura de operação de 60 °C.....	90
Figura V.10 - Conteúdo de água na membrana em função da espessura da membrana para diferentes caudais de ar, HR de ambos os gases de 95%, caudal de H ₂ calculado com $\zeta_a=1$ a 1 A/cm ² e temperatura de operação de 25 °C.	90
Figura V.11 - Conteúdo de água na membrana em função da espessura da membrana para diferentes caudais de ar, HR de ambos os gases de 95%, caudal de H ₂ calculado com $\zeta_a=1$ a 1 A/cm ² e temperatura de operação de 40 °C.	91
Figura V.12 - Conteúdo de água na membrana em função da espessura da membrana para diferentes caudais de ar, HR de ambos os gases de 95%, caudal de H ₂ calculado com $\zeta_a=1$ a 1 A/cm ² e temperatura de operação de 60 °C.	91
Figura V.13 - Comparação entre as curvas de polarização obtidas experimentalmente e as obtidas através do modelo 1D para diferentes caudais de ar, HR de ambos os gases de 95%, caudal de H ₂ calculado com $\zeta_a=1$ a 1 A/cm ² para a temperatura de operação de 60 °C.....	92
Figura V.14 - Curvas de polarização para temperaturas dos gases de 25 °C, 40 °C e 60 °C, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H ₂ /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ a 1 A/cm ² e temperatura da célula de 25 °C.	94
Figura V.15 - Coeficiente de transporte de água em função da corrente específica para as diferentes temperaturas dos gases, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H ₂ /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ a 1 A/cm ² e temperatura da célula de 25 °C.	94
Figura V.16 - Curvas de polarização para temperaturas dos gases de 25 °C, 40 °C e 60 °C, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H ₂ /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ a 1 A/cm ² e temperatura da célula de 40 °C.	95

Figura V.17 - Coeficiente de transporte de água em função da corrente específica para as diferentes temperaturas dos gases, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H ₂ /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ a 1 A/cm ² e temperatura da célula de 40 °C.	96
Figura V.18 - Curvas de polarização para temperaturas dos gases de 25 °C, 40 °C e 60 °C, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H ₂ /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ a 1 A/cm ² e temperatura da célula de 60 °C.....	97
Figura V.19 - Coeficiente de transporte de água em função da corrente específica para as diferentes temperaturas dos gases, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H ₂ /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ a 1 A/cm ² e temperatura da célula de 60 °C.	97
Figura V.20 - Comparação entre as curvas de polarização obtidas experimentalmente e as obtidas através do modelo 1D para três temperaturas dos gases, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H ₂ /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm ² para a temperatura da célula de 40 °C.....	98
Figura V.21 - Curvas de polarização para temperaturas da célula de 25 °C, 40 °C e 60 °C, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H ₂ /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ a 1 A/cm ² e temperatura dos gases de 25 °C.....	100
Figura V.22 - Conteúdo de água no cátodo em função da corrente específica para as diferentes temperaturas da célula, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H ₂ /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ a 1 A/cm ² e temperatura dos gases de 25 °C.....	101
Figura V.23 - Curvas de polarização para temperaturas da célula de 25 °C, 40 °C e 60 °C, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H ₂ /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ a 1 A/cm ² e temperatura dos gases de 40 °C.....	102
Figura V.24 - Conteúdo de água no cátodo em função da corrente específica para as diferentes temperaturas da célula, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H ₂ /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ a 1 A/cm ² e temperatura dos gases de 40 °C.....	102
Figura V.25 - Curvas de polarização temperaturas da célula de 25 °C, 40 °C, 60 °C e 80 °C, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H ₂ /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ a 1 A/cm ² e temperatura dos gases de 60 °C.....	103
Figura V.26 - Conteúdo de água no cátodo em função da corrente específica para as diferentes temperaturas da célula, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H ₂ /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ a 1 A/cm ² e temperatura dos gases de 40 °C.....	104
Figura V.27 - Comparação entre as curvas de polarização obtidas experimentalmente e as obtidas através do modelo 1D para duas temperaturas da célula, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H ₂ /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm ² para a temperatura de gases de 25 °C.....	105
Figura V.28 - Curvas de polarização para três condições de humidificação, caudais de H ₂ /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm ² e temperatura de operação de 25 °C.....	107

Figura V.29 - Curvas de polarização para três condições de humidificação, caudais de H ₂ /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm ² e temperatura de operação de 40 °C.....	107
Figura V.30 - Curvas de polarização para duas condições de humidificação, caudais de H ₂ /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm ² e temperatura de operação de 60 °C.....	108
Figura V.31 - Conteúdo de água no centro da membrana em função da corrente específica para três condições de humidificação, caudais de H ₂ /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm ² e temperatura de operação de 25 °C.....	109
Figura V.32 - Conteúdo de água no centro da membrana em função da corrente específica para três condições de humidificação, caudais de H ₂ /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm ² e temperatura de operação de 40 °C.....	109
Figura V.33 - Conteúdo de água no centro da membrana em função da corrente específica para três condições de humidificação, caudais de H ₂ /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm ² e temperatura de operação de 60 °C.....	110
Figura V.34 - Comparação entre as curvas de polarização obtidas experimentalmente e as obtidas através do modelo 1D para as três condições de humidificação estudadas, caudais de H ₂ /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm ² para a temperatura de operação de 60 °C.	111
Figura V.35 - Efeito da temperatura de operação na a) tensão da célula e b) potência específica para três configurações de canais. Condições de operação: HR de ambos os gases de 95%, caudais de H ₂ /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm ²	113
Figura V.36 - Efeito do caudal de ar na a) tensão da célula e b) potência específica para três configurações de canais. Condições de operação: HR de ambos os gases de 95%, caudal de H ₂ calculado com $\zeta_a=1$ para 1 A/cm ² , temperatura de operação de 60 °C.....	115
Figura V.37 - Efeito das condições de humidificação na a) tensão da célula e b) potência específica para três configurações de canais. Condições operatórias: caudais de H ₂ /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm ² , temperatura de operação de 60 °C.	117
Figura V.38 - Perfis de velocidade ao longo dos canais do cátodo com configuração serpentina.	118
Figura V.39 - Perfis de velocidade ao longo dos canais do cátodo com configuração multiserpentina.	118
Figura V.40 - Efeito da temperatura de operação na a) tensão da célula e b) potência específica para três espessuras de membrana. Condições de operação: HR de ambos os gases de 95%, caudais de H ₂ /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm ²	121
Figura V.41 - Comparação entre as curvas de polarização obtidas experimentalmente e as obtidas através do modelo 1D para as três espessuras de membrana estudadas, HR de ambos os gases	

de 95%, caudais de H ₂ /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm ² para a temperatura de operação de 40 °C.	122
Figura V.42 - Comparação entre as curvas de polarização obtidas experimentalmente e as obtidas através do modelo 1D para a membrana Nafion 115, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H ₂ /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm ²	123
Figura V.43 - Resistência da membrana em função da corrente específica para diferentes temperaturas de operação, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H ₂ /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm ² , membrana de Nafion 115.....	124
Figura V.44 - Efeito do caudal de ar na a) tensão da célula e b) potência específica para três espessuras de membrana. Condições de operação: HR de ambos os gases de 95%, caudal de H ₂ calculado com $\zeta_a=1$ para 1 A/cm ² , temperatura de operação de 40 °C.	125
Figura V.45 - Comparação entre as curvas de polarização obtidas experimentalmente e as obtidas através do modelo 1D para a membrana de Nafion 115, HR de ambos os gases de 95%, caudal de H ₂ calculado com $\zeta_a=1$ para 1 A/cm ² e temperatura de operação de 40 °C.	126
Figura V.46 - Conteúdo de água na membrana em função da espessura da membrana para a membrana Nafion 115, HR de ambos os gases de 95%, caudal de H ₂ calculado com $\zeta_a=1$ para 1 A/cm ² e temperatura de operação de 40 °C (valores calculados para 0,3 A/cm ²).	127
Figura V.47 - Efeito da espessura da membrana na a) tensão da célula e b) potência específica. Condições de operação: caudais de H ₂ /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm ² , temperatura de operação de 40 °C.	128
Figura V.48 - Comparação entre as curvas de polarização obtidas experimentalmente e as obtidas através do modelo 1D para a membrana Nafion 115, temperatura de operação de 40 °C, caudais de H ₂ /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm ²	129
Figura V.49 - Coeficiente de transporte de água em função da corrente específica para a membrana Nafion 115, temperatura de operação de 40 °C, caudais de H ₂ /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm ²	130
Figura VI.1 - Representação da malha nos canais de gases.	134
Figura VI.2 - Indicação genérica do espaçamento da malha nas camadas constituintes da MEA.	134
Figura VI.3 - Condições fronteira para E_S e E_M	137
Figura VI.4 - Comparação entre a curvas de polarização obtidas experimentalmente e as obtidas através do modelo 3D para 60 °C, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H ₂ /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm ²	144

Figura VI.5 - Variação da fracção molar de hidrogénio no centro dos canais do ânodo para a) 0,8 V, b) 0,6 V. Condições de operação: HR de ambos os gases de 95%, caudais de H ₂ /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm ² e temperatura de operação de 60 °C.	145
Figura VI.6 - Variação da fracção molar de oxigénio no centro dos canais do cátodo a) para 0,8 V, b) para 0,6 V. Condições de operação: HR de ambos os gases de 95%, caudais de H ₂ /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm ² e temperatura de operação de 60 °C.	146
Figura VI.7 - Variação da fracção molar de água no centro dos canais do cátodo para a) 0,8 V, b) 0,6 V. Condições de operação: HR de ambos os gases de 95%, caudais de H ₂ /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm ² e temperatura de operação de 60 °C.	147
Figura VI.8 - Variação do conteúdo de água no centro da membrana para a) 0,8 V, b) 0,6 V. Condições de operação: HR de ambos os gases de 95%, caudais de H ₂ /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm ² e temperatura de operação de 60 °C.	148
Figura VI.9 - Variação do conteúdo de água na membrana para a) 0,8 V, b) 0,6 V. Resultados simulados considerando apenas uma fase para a água. HR de ambos os gases de 95%, caudais de H ₂ /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm ² e temperatura de operação de 60 °C.	149
Figura VI.10 - Comparação entre as curvas de polarização obtidas experimentalmente e as obtidas através do modelo 3D três situações de humidificação, caudais de H ₂ /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm ² , temperatura de operação de 60 °C.	150
Figura VI.11 - Variação do conteúdo de água no centro da membrana para uma tensão de 0,6 V para três situações de humidificação: a) ambos os gases humidificados, b) hidrogénio seco e ar humidificado e c) hidrogénio humidificado e ar seco. Condições de operação: caudais de H ₂ /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm ² , temperatura de operação de 60 °C.	151
Figura VI.12 - Comparação entre as curvas de polarização obtidas experimentalmente e as obtidas através do modelo 3D para diferentes temperaturas de operação, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H ₂ /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm ²	152
Figura VI.13 - Variação da condutividade protónica na membrana para 0,6 V para diferentes temperaturas de operação: a) 25 °C, b) 40 °C e c) 60 °C.	153
Figura A.1 - Representação esquemática de uma superfície alhetada.	174
Figura B.1 - Representação esquemática da instalação necessária à calibração de medidores do caudal de gás.	177
Figura B.2 - Curva de calibração do rotâmetro de ar 2D150 S, com ar à pressão relativa de 1 bar e temperatura de 30 °C.	178
Figura B.3 - Incerteza do caudal mássico de ar para cada posição do rotâmetro.	180
Figura B.4 - Medidor de bolha de sabão utilizado na calibração do rotâmetro de hidrogénio.	181

Figura B.5 - Curva de calibração do rotâmetro de hidrogénio.....	181
Figura B.6 - Incerteza do caudal mássico de hidrogénio para cada posição do flutuador.....	183
Figura C.1 - Curva das incertezas relativas da corrente específica.....	185
Figura C.2 - Incertezas na leitura da tensão da célula de combustível.....	186
Figura C.3 - Incertezas relativas para cada temperatura de humidificação.....	187
Figura E.1 - Curvas de polarização para diferentes caudais de ar, HR de ambos os gases de 95%, caudal de hidrogénio calculado com $\zeta_a=1$ para 1 A/cm^2 e temperatura de operação de $25 \text{ }^\circ\text{C}$	192
Figura E.2 - Curvas de polarização para diferentes caudais de ar, HR de ambos os gases de 95%, caudal de hidrogénio calculado com $\zeta_a=1$ para 1 A/cm^2 e temperatura de operação de $40 \text{ }^\circ\text{C}$	192
Figura E.3 - Curvas de polarização para três temperaturas da célula, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H_2/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm^2 e temperatura dos gases de $25 \text{ }^\circ\text{C}$	193
Figura E.4 - Curvas de polarização para três temperaturas da célula, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H_2/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm^2 e temperatura dos gases de $40 \text{ }^\circ\text{C}$	194
Figura E.5 - Curvas de polarização para três temperaturas da célula, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H_2/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm^2 e temperatura dos gases de $60 \text{ }^\circ\text{C}$	194
Figura E.6 - Curvas de polarização para três condições de humidificação, caudais de H_2/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm^2 para a temperatura de operação de $25 \text{ }^\circ\text{C}$	195
Figura E.7 - Curvas de polarização para três condições de humidificação, caudais de H_2/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm^2 para a temperatura de operação de $40 \text{ }^\circ\text{C}$	196
Figura E.8 - Curvas de polarização para diferentes caudais de ar, HR de ambos os gases de 95%, caudal de hidrogénio calculado com $\zeta_a=1$ para 1 A/cm^2 e temperatura de operação de $25 \text{ }^\circ\text{C}$	197
Figura E.9 - Curvas de polarização para diferentes caudais de ar, HR de ambos os gases de 95%, caudal de hidrogénio calculado com $\zeta_a=1$ para 1 A/cm^2 e temperatura de operação de $40 \text{ }^\circ\text{C}$	197
Figura E.10 - Curvas de polarização para três temperaturas da célula, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H_2/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm^2 e temperatura dos gases de $25 \text{ }^\circ\text{C}$	198
Figura E.11 - Curvas de polarização para três temperaturas da célula, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H_2/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm^2 e temperatura dos gases de $40 \text{ }^\circ\text{C}$	199

Figura E.12 - Curvas de polarização para três temperaturas da célula, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H ₂ /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm ² e temperatura dos gases de 60 °C.	199
Figura E.13 - Curvas de polarização para três temperaturas de gases, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H ₂ /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm ² e temperatura da célula de 25 °C.	200
Figura E.14 - Curvas de polarização para três temperaturas de gases, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H ₂ /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm ² e temperatura da célula de 40 °C.	201
Figura E.15 - Curvas de polarização para três temperaturas de gases, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H ₂ /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm ² e temperatura da célula de 60 °C.	201
Figura E.16 - Curvas de polarização para três condições de humidificação, caudais de H ₂ /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm ² para a temperatura de operação de 25 °C.	202
Figura E.17 - Curvas de polarização para três condições de humidificação, caudais de H ₂ /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm ² para a temperatura de operação de 40 °C.....	203

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I.1 - Tipos de células de combustível e principais características.....	6
Tabela II.1 - Tempos de utilização para o VE100 consoante a potência e o tipo de armazenamento usado (Neto, 2005).....	45
Tabela III.1 - Valores dos parâmetros cinéticos usados para as simulações das curvas de polarização apresentadas.	59
Tabela III.2 - Valores dos parâmetros usados nas simulações.....	60
Tabela III.3 - Fracções molares de hidrogénio, oxigénio e água e coeficientes de transporte de água da referência (Liu <i>et al.</i> , 2007a), previsões do modelo e desvios absolutos para $HR_a = 42\%$, $HR_c = 42\%$ a $0,685\text{ A/cm}^2$	66
Tabela III.4 - Fracções molares de hidrogénio, oxigénio e água e coeficientes de transporte de água da referência (Liu <i>et al.</i> , 2007a), previsões do modelo e desvios absolutos para $HR_a = 42\%$, $HR_c = 0\%$ a $0,35\text{ A/cm}^2$	66
Tabela III.5 - Fracções molares de hidrogénio, oxigénio e água e coeficientes de transporte de água da referência (Liu <i>et al.</i> , 2007a), previsões do modelo e desvios absolutos para $HR_a = 0\%$, $HR_c = 42\%$ a $0,35\text{ A/cm}^2$	66
Tabela IV.1 - Desenhos e características dos canais em serpentina, multiserpentina e interdigital (as dimensões de atravancamento são $100 \times 100 \times 3,5\text{ mm}$).....	78
Tabela V.1 - Valores dos parâmetros cinéticos usados para as simulações das curvas de polarização apresentadas.	82
Tabela V.2 - Características da célula usada para analisar a influência das condições de operação no desempenho.....	83
Tabela V.3 - Condições de operação usadas para analisar a influência do caudal de ar no desempenho da célula.	88
Tabela V.4 - Condições operatórias usadas para analisar a influência da temperatura dos gases no desempenho da célula.	93
Tabela V.5 - Condições de operação usadas para analisar a influência da temperatura da célula no desempenho da célula.	99
Tabela V.6- Condições de operação usadas para analisar a influência do grau de humidade relativa dos reagentes no desempenho da célula.....	106
Tabela VI.1 - Valores dos principais parâmetros cinéticos utilizados nas simulações 3D.....	142

Tabela A.1 - Condutividades térmicas.....	171
Tabela A.2 - Calores específicos molares.	172
Tabela A.3 - Entropias molares.	172
Tabela A.4 - Viscosidades cinemáticas.	172
Tabela A.5 - Volumes de Difusão.	173
Tabela E.1 - Condições de operação usadas para analisar a influência do caudal de ar no desempenho da célula.	191
Tabela E.2 - Condições operatórias usadas para analisar a influência da temperatura da célula no desempenho da célula.	193
Tabela E.3 - Condições operatórias usadas para analisar a influência do grau de humidade relativa dos reagentes no desempenho da célula.....	195
Tabela E.4 - Condições de operação usadas para analisar a influência do caudal de ar no desempenho da célula.	196
Tabela E.5 - Condições operatórias usadas para analisar a influência da temperatura da célula no desempenho da célula.	198
Tabela E.6 - Condições operatórias usadas para analisar a influência da temperatura dos gases no desempenho da célula.	200
Tabela E.7 - Condições operatórias usadas para analisar a influência do grau de humidade relativa dos reagentes no desempenho da célula.....	202

NOMENCLATURA

a	Actividade
A^{CA}	Área dos canais [m^2 , cm^2]
B_x	Incerteza sistemática associada à medição da grandeza x
c	Largura da alheta [m , cm]
C	Concentração molar [mol/m^3 , mol/cm^3]
C^*	Constante de integração
c_p	Calor específico molar [$J/(mol.K)$]
c_r	Constante da velocidade de condensação
D	Difusividade [m^2/s , cm^2/s]
D_λ^{ef}	Difusividade efectiva da água na membrana [$m^2/s, cm^2/s$]
D^{ef}	Difusividade efectiva [m^2/s , cm^2/s]
D_h	Diâmetro hidráulico dos canais [m , cm]
e	Espessura da alheta [m , cm]
E	Tensão [V]
E_0	Tensão de circuito aberto [V]
F	Constante de Faraday [C/mol]
G	Energia de Gibbs molar [J/mol]
H	Entalpia molar [J/mol]
H_{fase}	Entalpia de vaporização da água [J/mol]
H_{reac}	Entalpia de formação da água [J/mol]
h	Coeficiente de transferência de calor [$W/(m^2.K)$, $W/(cm^2.K)$]
HR	Humidade Relativa [%]
I	Corrente específica [A/m^2 , A/cm^2]
i_0	Corrente específica de troca [A/m^2 , A/cm^2]
j^{ef}	Corrente específica volumétrica de referência [A/m^3]
k	Condutividade térmica [$W/(m.K)$, $W/(cm.K)$]
K	Permeabilidade absoluta [m/s]
l	Comprimento da alheta [m , cm]
L	Comprimento do canal [m , cm]
m	Massa [kg , g]
$\bar{m}$	Caudal mássico [kg/s]
$\dot{m}$	Caudal molar [mol/s]
M	Massa molar [kg/mol]

M_m	Massa molecular equivalente da membrana [kg/mol]
N	Fluxo molar [mol/(m ² .s), mol/(cm ² .s)]
n_{canais}	Número de canais
$n_{arrasto}^{sat}$	Coeficiente de arrasto electro-osmótico
N_p	Número de pontos
Nu	Número de Nusselt
P	Pressão [Pa, atm]
P_{Canal}	Perímetro dos canais [m, cm]
Pr	Número de Prandlt
P_x	Incerteza aleatória associada à medição da grandeza x
q	Fluxo térmico [W/m ² , W/cm ²]
Q	Caudal volúmico [m ³ /s, cm ³ /s]
r	Resistência térmica [m ² .K/W, cm ² .K/W] ou área específica reactiva da superfície da camada catalítica [m ⁻¹] no Capítulo VI
R	Constante universal dos gases perfeitos [J/(mol.K)] ou corrente volumétrica de transferência [A/m ³] no Capítulo VI
Re	Número de Reynolds
R_m	Resistência eléctrica da membrana [Ω.m ² , Ω.cm ²]
r_s	Expoente de bloqueio de poros
r_w	Velocidade de condensação da água [m/s]
s	Saturação da água
S	Entropia molar [J/(mol.K)] ou termo de fonte no Capítulo VI
T	Temperatura [K, °C]
U_x	Incerteza combinada associada à medição da grandeza x
v	Velocidade [m/s, cm/s]
V	Volume [m ³ , cm ³]
W	Largura do canal [m, cm]
W_{Max}	Trabalho máximo [J]
W_{Real}	Trabalho real [J]
x	Fracção molar
y	Fracção mássica
z	Coordenada [m, cm]

Letras Gregas

α	Coeficiente de transporte de água
α_a	Coeficiente de transporte do ânodo

α_c	Coeficiente de transporte do cátodo
δ	Espessura das camadas [m, cm]
δ_m	Espessura da membrana [m, cm]
ΔE	Energia de activação [kJ/mol]
ΔT	Intervalo de tempo [s]
ε	Porosidade
γ_a	Factor dependente da concentração no ânodo
γ_c	Factor dependente da concentração no cátodo
γ_p	Expoente para a pressão
γ_t	Expoente para a temperatura
η	Perdas [V]
η_a	Perdas no ânodo [V]
η_{alheta}	Eficiência da alheta
η_c	Perdas no cátodo [V]
$\eta_{1^{\text{a}} \text{ Lei}}$	Rendimento de 1ª Lei
$\eta_{2^{\text{a}} \text{ Lei}}$	Rendimento de 2ª Lei
λ	Conteúdo de água na membrana
μ	Viscosidade cinemática [m ² /s, cm ² /s]
μ_f	Coeficiente de utilização do combustível
ρ	Massa volúmica [kg/m ³ , kg/cm ³]
ρ_h	Massa volúmica da água [kg/m ³ , kg/cm ³]
ρ_{seca}	Massa volúmica da membrana seca [kg/m ³ , kg/cm ³]
θ_c	Ângulo de contacto [°]
σ	Condutividade [S/m, S/cm] ou tensão superficial [N/m ²] nas equações V.17 e V.18
Σv	Volume de difusão [m ² /s, cm ² /s]
ξ	Razão estequiométrica

Índices Inferiores

<i>A, a</i>	Ânodo
<i>A/D</i>	Analógica/Digital
<i>amb</i>	Ambiente
<i>BV</i>	Balão volumétrico
<i>C, c</i>	Cátodo
<i>cen</i>	Centro

<i>Ent</i>	Entrada
<i>F</i>	Fluído
<i>H₂</i>	Hidrogénio
<i>H₂O, h</i>	Água
<i>Hum</i>	Humidificação
<i>j</i>	Espécie j
<i>M</i>	Medidor de bolha de sabão ou Membrana no Capítulo VI
<i>max</i>	Máximo
<i>O₂</i>	Oxigénio
<i>ohm</i>	Óhmicas
<i>S</i>	Sólido
<i>sat</i>	Valor de Saturação
<i>sup</i>	Superfície

Índices Superiores

<i>CA</i>	Canal
<i>CAA</i>	Canal do ânodo
<i>CAC</i>	Canal do cátodo
<i>CCA</i>	Camada catalítica do ânodo
<i>CCC</i>	Camada catalítica do cátodo
<i>CDA</i>	Camada difusora do ânodo
<i>CDC</i>	Camada difusora do cátodo
<i>Ent</i>	Entrada
<i>FAA</i>	Folha de acetato do ânodo
<i>FAC</i>	Folha de acetato do cátodo
<i>M</i>	Membrana
<i>PAA</i>	Placa de alumínio do ânodo
<i>PAC</i>	Placa de alumínio do cátodo
<i>PCA</i>	Placa de cobre do ânodo
<i>PCC</i>	Placa de cobre do cátodo
<i>PGA</i>	Placa de grafite do ânodo
<i>PGC</i>	Placa de grafite do cátodo
<i>Ref</i>	Valor de Referência

Lista de Acrónimos

1D	Uma Dimensão
----	--------------

2D	Duas Dimensões
3D	Três Dimensões
AFC	Células de Combustível Alcalinas (<i>Alkaline Fuel Cells</i>)
APU	Unidade de Energia Auxiliar (<i>Auxiliar Plug Unit</i>)
CA	Canais
CC	Camada Catalítica
CD	Camada de Difusão
CEFT	Centro de Estudos de Fenómenos de Transporte
CFD	Dinâmica de Flúidos Computacional (<i>Computational Fluid Dynamics</i>)
DEFC	Células de Combustível com Alimentação Directa de Etanol (<i>Direct Ethanol Fuel Cells</i>)
DMFC	Células de Combustível com Alimentação Directa de Metanol (<i>Direct Methanol Fuel Cells</i>)
FCT	Fundação para a Ciência e Tecnologia
FEDER	Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional
FEUP	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
GE	<i>General Electric</i>
ID	Interdigital
MCFC	Células de Combustível de Carbonato Fundido (<i>Molten Carbonate Fuel Cells</i>)
MEA	Conjunto de Membrana/Electrodo (<i>Membrane Electrode Assembly</i>)
MPA	Misturador Perfeitamente Agitado
MPL	Camada Micro Porosa (<i>Microporous Layer</i>)
MS	Multiserpentina
NASA	<i>National Aeronautics and Space Administration</i>
PAFC	Células de Combustível de Ácido Fosfórico (<i>Phosphoric Acid Fuel Cells</i>)
PEM	Membrana Permutadora de Protões (<i>Proton Exchange Membrane</i>)
PEMFC	Células de Combustível de Membrana Permutadora de Protões (<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cells</i>)
PFSA	Ácido perfluorosulfónico (<i>Polifluorosulfonic acid</i>)
PTFE	Politetrafluoretileno
PIV	Velocimetria por Imagem de Partículas (<i>Particle Image Velocimetry</i>)
S	Serpentina
SOFC	Células de Combustível de Óxido Sólido (<i>Solid Oxide Fuel Cells</i>)

MOTIVAÇÃO, OBJECTIVOS E ESTRUTURA DA TESE

A tecnologia das células de combustível, uma vez que possui características únicas, tem sido intensivamente estudada e desenvolvida devido ao seu potencial para conversão de energia em diversas aplicações. As células de combustível são eficientes, silenciosas, facilmente transportáveis (podem ser modulares) e não poluem ou poluem muito pouco. Dentro dos diversos tipos de células de combustível, as células de combustível com membrana permutadora de protões (PEMFC) são um dos mais promissores. Estas células podem ser utilizadas em diversas aplicações, nomeadamente no ramo automóvel, em aplicações portáteis ou para geração estacionária de energia. Apesar da existência de inúmeros protótipos e de vários projectos já implementados, existe ainda a necessidade de uma investigação significativa para que as células de combustível se tornem mais eficientes e rentáveis comercialmente.

A principal motivação deste trabalho foi o estudo intensivo de células de combustível tipo PEM operando numa gama relativamente alargada de condições de operação, tendo em vista, principalmente, aplicações portáteis e algumas condições, muito usadas na indústria automóvel. Para este estudo optou-se pelo desenvolvimento de dois modelos matemáticos. O primeiro modelo a ser desenvolvido foi um modelo simples, unidimensional, que tem em conta os fenómenos de transporte de massa e de calor, as reacções electroquímicas que ocorrem no ânodo e no cátodo e que é de fácil implementação. O segundo modelo, mais complexo, tridimensional, foi implementado recorrendo a um software comercial de CFD (*Computational Fluid Dynamics*) - o FLUENT - e requer tempos de implementação e simulação elevados. Paralelamente ao desenvolvimento dos dois modelos foi realizado um conjunto alargado de experiências, de modo a aferir a influência de diferentes condições de operação e de desenho e a validar os modelos. Pretendia-se essencialmente reunir conhecimentos quer a nível experimental, quer numérico, que permitisse em tempo útil construir uma célula de combustível tipo PEM, otimizada, tendo em vista uma dada aplicação portátil.

Esta tese de doutoramento resulta do trabalho desenvolvido no CEFT (Centro de Estudos de Fenómenos de Transporte) no Departamento de Engenharia Química da FEUP (Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto), durante o período de Novembro 2006 a Agosto de 2010. A parte experimental foi realizada no INEGI (Instituto de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial).

Este trabalho encontra-se organizado em sete capítulos principais. No Capítulo I apresenta-se uma introdução geral das células de combustível, incluindo uma descrição dos vários tipos de células existentes.

O Capítulo II foca apenas as células de combustível tipo PEM e, além das noções gerais para compreensão do funcionamento de uma célula de combustível deste tipo, inclui uma revisão bibliográfica dos principais trabalhos publicados, quer ao nível de modelação, quer experimental.

No Capítulo III é apresentado o desenvolvimento do modelo 1D, enumerando-se as simplificações efectuadas, as equações utilizadas e a validação do modelo, com alguns dados da literatura.

O Capítulo IV é dedicado à parte experimental: descreve-se a instalação utilizada, a construção das células de combustível para teste e apresenta-se o procedimento experimental adoptado.

No Capítulo V são apresentados os resultados das experiências efectuadas e comparados com as previsões do modelo 1D desenvolvido. Sempre que possível alguns resultados são explicados à luz das previsões de vários parâmetros fornecidas pelo modelo.

No Capítulo VI descreve-se o modelo 3D implementado, incluindo a descrição da malha construída. São apresentadas também algumas previsões do modelo e comparadas com os resultados experimentais. Alguns parâmetros simulados pelo modelo 3D são comparados com os previstos pelo modelo 1D.

Por fim, no Capítulo VII apresentam-se as principais conclusões obtidas e as sugestões para trabalho futuro.

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

I.1 RESUMO

Neste capítulo explica-se o que é uma pilha de combustível e descreve-se o seu princípio de funcionamento. Salienta-se a importância da tecnologia das células de combustível na sociedade actual e apresenta-se uma perspectiva histórica. Descrevem-se os vários tipos de células de combustível existentes, bem como as suas vantagens, desvantagens e aplicações.

I.2 DEFINIÇÃO DE CÉLULA DE COMBUSTÍVEL

As células de combustível são dispositivos electroquímicos que convertem directamente a energia química de um combustível em energia eléctrica. A estrutura básica da célula de combustível é uma camada electrolítica em contacto com um ânodo poroso de um lado e um cátodo poroso do outro.

Numa célula de combustível, o combustível é alimentado continuamente ao ânodo, enquanto o oxidante é alimentado ao cátodo. Ocorre uma reacção electroquímica em cada um dos eléctrodos, produzindo-se corrente eléctrica. A célula de combustível, embora tenha componentes e características semelhantes a uma bateria típica, difere em muitos aspectos. A bateria é um dispositivo de armazenamento de energia em que a energia eléctrica é convertida em energia química, que por sua vez é armazenada e que quando há demanda de energia se converte novamente em energia eléctrica. A célula de combustível, pelo contrário, é um dispositivo de conversão de energia. Converte continuamente energia química em energia eléctrica enquanto o combustível e o oxidante estiverem a ser fornecidos aos eléctrodos. Na realidade, a degradação, principalmente a corrosão, ou o mau funcionamento dos componentes, limita a vida de operação da célula de combustível.

I.3 ENQUADRAMENTO DA TECNOLOGIA DAS CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL NA SOCIEDADE ACTUAL

O clima terrestre está em constante mudança. A temperatura média perto da superfície da Terra é actualmente de 15 °C, mas as evidências geológicas sugerem que no último milhão de anos tenha oscilado entre um valor mínimo de 8 °C e um máximo de 18 °C. Os cientistas climáticos estão preocupados que estas flutuações normais estejam a ser ultrapassadas pelas mudanças de temperatura induzidas pela actividade humana, nomeadamente pela combustão de combustíveis fósseis que libertam gases que têm um efeito de aquecimento na atmosfera.

O efeito de estufa é o processo pelo qual os gases normalmente contidos na atmosfera como o dióxido de carbono e o vapor de água, retêm uma porção de energia do Sol sob a forma de radiação infravermelha. Como resultado, a temperatura da camada inferior da atmosfera é elevada o suficiente para conservar a vida tal como a conhecemos. Quando a luz do sol atinge a superfície da Terra,

alguma desta energia é absorvida e aquece a Terra. Então, a superfície da Terra reflecte alguma dessa energia para a atmosfera sob a forma de radiação infravermelha ou energia térmica (Neto, 2005). Os gases de estufa têm um papel especial pois, ao contrário de outras moléculas, absorvem selectivamente 80 % da radiação infravermelha e depois reflectem essa radiação de volta para o espaço e na direcção da superfície da Terra. O efeito de estufa contribui com 33 K dos 298 K do ar à superfície da Terra. Sem este efeito, a Terra seria demasiado fria para conservar a vida tal como a conhecemos.

A maioria dos cientistas pensa que o aumento das emissões de gases de estufa antropogénicas (feitas pelo homem) está a contribuir para uma intensificação do efeito de estufa. O aquecimento global refere-se ao aumento da temperatura da Terra causado pelo efeito natural de gases de estufa como resultado da adição de gases de estufa antropogénicos e certas partículas. Os gases de estufa antropogénicos incluem o CO₂, CH₄, H₂O e N₂O.

Tendo em conta a conjuntura ambiental actual, é por isso, muito importante apostar na redução das emissões antropogénicas. Grande parte destas emissões resulta do uso de combustíveis fósseis para produzir energia, representando cerca de 80% da demanda de energia mundial actual. Os combustíveis fósseis estão a causar sérios problemas ambientais, tais como aquecimento global, chuvas ácidas, poluição, destruição da camada de ozono entre outros. Desde a década de 1860 que a concentração dos gases de estufa primários, CO₂, CH₄ e N₂O nas camadas mais baixas da atmosfera aumentou 30 %, 143 % e 14 %, respectivamente. Com o início da Revolução Industrial há cerca de 200 anos atrás, iniciou-se o recurso à combustão de combustíveis fósseis para fornecer energia aos processos industriais. Consequentemente, começou a haver uma libertação de grandes quantidades de CO₂ para a atmosfera, muito maior do que anteriormente. No início da Revolução Industrial, as concentrações de CO₂ eram próximas dos 280 ppmv. Actualmente, situam-se perto dos 380 ppmv e a tendência de subida é de 2 ppmv/ano. Nos últimos 100 anos, a temperatura à superfície da Terra aumentou cerca de 0,6 °C. Comparativamente com os máximos históricos, esta alta velocidade de aumento da temperatura não é usual. Apesar do uso dos combustíveis fósseis provocar sérios problemas ambientais, este não é o problema principal relacionado com a utilização destes para a produção de energia. O principal problema é que a sua quantidade é limitada e mais tarde ou mais cedo esgotar-se-á. De acordo com as estimativas das companhias petrolíferas, a produção dos principais combustíveis fósseis, petróleo e gás natural, atingirá o pico máximo entre 2015 e 2020 e começará depois a descer, até se extinguir (Barbir, 2005).

Assim sendo, é urgente encontrar alternativas válidas para produzir energia. É neste contexto que a investigação em energias renováveis emerge em grande força. Além do estudo intensivo de novas formas de produção de energia a partir de fontes renováveis, surge também o estudo de combustíveis alternativos, não poluentes ou pelo menos, menos poluentes do que os combustíveis fósseis. O hidrogénio, o elemento mais comum do universo, é apontado por alguns especialistas como o centro da economia mundial dentro de 20 a 30 anos, deverá movimentar aproximadamente $1,7 \times 10^{12}$ dólares já em 2020 (Neto, 2005). O hidrogénio é um gás invisível, não tóxico, sem gosto e sem cor. Do ponto de vista ambiental é não poluente, a sua utilização como combustível apenas liberta água. É aqui que surgem as células de combustível, como tecnologia de conversão da energia química contida no

hidrogénio em energia eléctrica, muito útil para a maioria das aplicações energéticas, no sector estacionário, automóvel e portátil. No entanto, há que ter em conta o processo de produção do hidrogénio, pois este não se encontra livre no universo. Alguns destes processos incluem a utilização de combustíveis fósseis, continuando assim sem resolução o problema da dependência dos combustíveis fósseis. Existe, por isso, a necessidade de que a produção de hidrogénio seja feita a partir de fontes renováveis e, actualmente, já existe um grande número de processos que preenchem estes requisitos, nomeadamente a produção de energia a partir da gaseificação da biomassa ou a electrólise, em que a electricidade usada provém de fontes renováveis. Outro problema associado ao hidrogénio consiste na dificuldade de armazenamento e da existência de poucos pontos de abastecimento. No entanto, com a investigação dedicada à resolução destes problemas, acredita-se que, brevemente, as células de combustível alimentadas a hidrogénio ocuparão um lugar de destaque na economia energética mundial (ver Figura I.1).

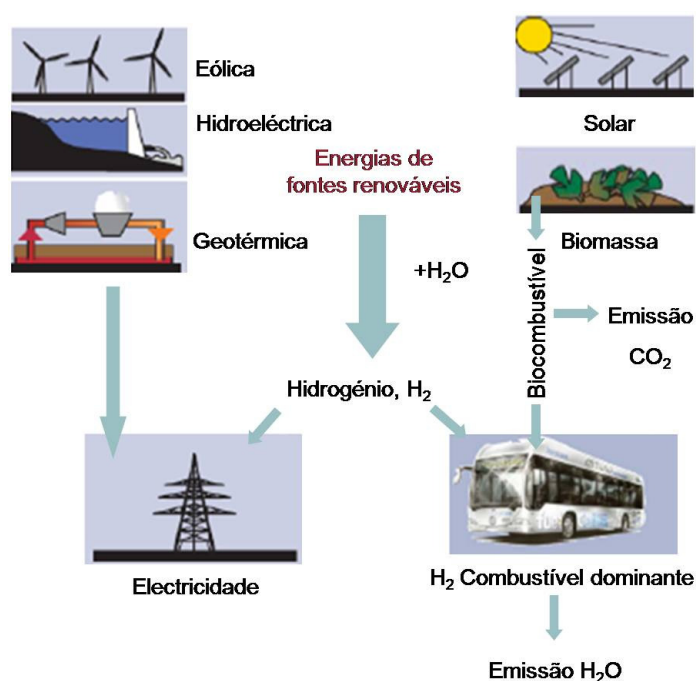


Figura I.1 - Representação esquemática da economia do hidrogénio (Augusto *et al.*, 2004).

I.4 PERSPECTIVA HISTÓRICA

Apesar da investigação em células de combustível se ter tornado mais significativa apenas nas últimas décadas, este conceito já não é novo. A investigação intensiva começou durante os anos 60 na NASA e tem-se prolongado até aos dias de hoje num crescendo de desenvolvimento e melhorias tecnológicas.

Apresenta-se na Figura I.2 um breve resumo da história das células de combustível.

1800	W. Nicholson & A. Carlisle descreveram o processo de usar electricidade para romper as ligações da água
1836	William Grove inventou a célula de combustível
1889	Equipas separadas: L. Mond & C. Langer / C. Wright & C. Tomphson / L. Cailleteton & L. Colardeau realizaram várias experiências com células de combustível
1893	F. Ostwald descreveu os fundamentos teóricos das células de combustível
1896	W. Jacques construiu uma bateria de carbono
Início 1900	E. Baur realizou experiências com alta temperatura
Anos 50	F. Bacon desenvolveu uma pilha de combustível de 6 KW
Anos 60	T. Grubb & L. Niedrach inventaram a tecnologia das PEMFC na General Electric
Anos 90 - Presente	Investigação mundial nos vários tipos de células de combustível

Figura I.2 - Marcos importantes na história das células de combustível.

As origens das células de combustível remontam ao início do século XIX. Com efeito, o processo de usar electricidade para romper as ligações da água (electrólise) em hidrogénio e oxigénio foi descrito pela primeira vez em 1800 por William Nicholson (1753 -1815) e Anthony Carlisle (1768 -1842).

William Grove (1811-1896) inventou a primeira célula de combustível, baseando-se na ideia de “recompor” as ligações da água. William Grove combinou vários eléctrodos em série com eléctrodos de platina separados para o hidrogénio e oxigénio imersos numa solução electrolítica diluída de ácido sulfúrico. A bateria, ou “Grove cell”, produzia 12 A de corrente a 1,8 V. Praticamente ao mesmo tempo, parece que um cientista suíço, Christian F. Schonbein (1799 -1868), também descobriu o mesmo efeito.

Friedrich Ostwald (1853 - 1932), um dos fundadores da química física, desenvolveu grande parte dos fundamentos teóricos que explicam o funcionamento das células de combustível. Em 1893, Ostwald estudou experimentalmente o papel desempenhado por cada um dos componentes de uma célula de combustível.

Ludwig Mond (1839 - 1909), com o auxílio do seu assistente Carl Langer, em 1889, realizou diversas experiências usando um gás derivado do carvão como combustível. Praticamente na mesma altura, também Charles R. Alder Wright (1844 - 1894) e C. Tomphson desenvolveram uma célula similar. Tiveram algumas dificuldades em evitar as fugas de gases de um lado para o outro da célula e acharam que era necessário um investimento significativo para que as células de combustível se tornassem adequadas para várias aplicações. Louis Paul Cailleteton (1832 -1913) e Louis Joseph

Colardeau (França) chegaram a conclusões semelhantes mas afirmando que o processo não era muito viável devido ao uso de metais preciosos na função de catalisadores.

William Jacques (1855 - 1932) construiu uma “bateria de carbono” em 1896. O ar era introduzido num electrólito alcalino para reagir com um eléctrodo de carbono.

Emil Baur (1873 - 1944) e os seus colaboradores realizaram várias experiências com diferentes tipos de células de combustível durante o início do século XX.

Francis T. Bacon (1904 - 1992), que começou a trabalhar em células de combustível em 1937, desenvolveu uma célula de combustível de 6 kW no fim dos anos 50 (Barbir, 2005).

Thomas Grubb e Leonard Niedrach inventaram a tecnologia das células de combustível de membrana permutadora de protões (PEMFC) no início dos anos 60, na General Electric (GE). Esta empresa desenvolveu uma pequena célula de combustível para o *U.S. Navy's Bureau of Ships* e para o *U.S. Army Signal Corps*. A célula era alimentada com hidrogénio gerado por uma mistura de água e hidreto de lítio. Era compacta, mas o catalisador de platina era muito dispendioso.

Inicialmente, a NASA investigou o uso das PEMFC no programa espacial dos Estados Unidos, para o Projecto *Gemini*. Nos projectos anteriores, tinham sido usadas baterias, mas nos novos projectos era necessária uma fonte de potência por um longo período de tempo. Infelizmente, as primeiras PEMFC desenvolvidas apresentaram várias dificuldades com contaminações e com fugas de oxigénio. A GE redesenhou a sua célula de combustível, e este novo modelo foi usado com êxito no Projecto *Gemini*. No entanto, num outro projecto subsequente e mais importante, o Projecto *Apollo*, acabaram por ser usadas células alcalinas.

A GE continuou a trabalhar na investigação das PEMFC nos anos 70 tendo desenvolvido a tecnologia de electrólise da água. O *British Royal Navy* usou as PEMFC nos submarinos no início dos anos 80. Durante a década passada, foi efectuada muita investigação por empresas comerciais para os mercados dos transportes, estacionário e de aplicações portáteis. Como consequência desta investigação, várias barreiras técnicas foram ultrapassadas e a comercialização das células de combustível é já uma realidade.

I.5 TIPOS DE CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL

Dependendo das aplicações para que são direccionadas, as células de combustível necessitam de possuir características diferentes. Por exemplo, para aplicações portáteis, o ideal é que as células seleccionadas trabalhem com gases à temperatura ambiente, de modo a evitar a necessidade de aquecimento, enquanto que as aplicações estacionárias privilegiam o rendimento e a capacidade de se utilizar uma maior diversidade de combustíveis.

Com o intuito de responder a diversos desafios da tecnologia moderna, foram desenvolvidos diferentes tipos de células. As células de combustível podem ser caracterizadas tendo em atenção diferentes parâmetros, nomeadamente, o electrólito, a temperatura de operação ou a espécie química

transportadora de cargas. Na Tabela I.1 apresentam-se resumidamente os diferentes tipos de células, bem como as suas principais características.

Tabela I.1 - Tipos de células de combustível e principais características.

Tipo de células de combustível	Electrólito	Transportador de cargas	Temperatura de operação (°C)	Combustível	Rendimento eléctrico (%)
Alcalinas (AFC)	KOH	OH^-	60-120	H_2 puro	35 - 55
Membrana Permutadora de Protões (PEMFC)	Polímero sólido	H^+	20-100	H_2 puro (tolera CO_2)	35 - 45
Ácido Fosfórico (PAFC)	Ácido fosfórico	H^+	≈220	H_2 puro (tolera o CO_2 e CO a ≈1%)	40
Carbonato Fundido (MCFC)	Carbonato de potássio e de lítio	CO_3^{2-}	≈650	H_2 , CO , CH_4 (tolera o CO_2)	>50
Óxido Sólido (SOFC)	Óxido sólido (yttria, zirconia)	O_2^-	≈1000	H_2 , CO , CH_4 (tolera o CO_2)	>50

I.5.1 CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL ALCALINAS

As células de combustível alcalinas (AFC) foram o primeiro tipo de células a aparecer, tendo sido desenvolvidas pelo investigador pioneiro F.T. Bacon desde 1930. Esta tecnologia foi desenvolvida e utilizada nos programas espaciais *Apollo* tendo contribuído para colocar o homem na Lua. Nestas células, o electrólito utilizado é uma solução concentrada de hidróxido de potássio para temperaturas elevadas, e menos concentrada para temperaturas inferiores. As AFC apresentam um grande problema, a adsorção do CO_2 pelos electrólitos alcalinos usados, que reduz a condutividade do electrólito. Sendo assim, hidrogénio impuro, contendo CO_2 , não pode ser usado como combustível e o ar tem de ser limpo de modo a não conter igualmente CO_2 (é necessária a utilização prévia de um oxidante). O problema das velocidades de reacção baixas (baixas temperaturas), é superado usando eléctrodos porosos, contendo platina e operando a pressões elevadas. Devido a estes inconvenientes, as AFC apenas conseguiram conquistar alguns mercados especiais, tal como as referidas aplicações espaciais. Estas células apresentam rendimentos elevados e uma energia produzida por unidade de volume elevada, tornando-se vantajosas neste tipo de aplicações.

Reacções nas AFC

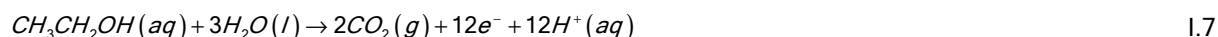
**I.5.2 CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL COM MEMBRANA PERMUTADORA DE PROTÕES**

As células de combustível com membrana de permutadora de protões (PEMFC) possuem este nome devido à membrana polimérica especial usada como electrólito. O combustível mais usado é hidrogénio puro. Estas células podem partir de combustíveis alternativos, que são previamente convertidos em hidrogénio, nomeadamente o metanol, etanol, metano, etc.. O único produto resultante é a água, evitando assim problemas de corrosão. A membrana mais usada é constituída por Nafion (Teflon dopado com ácido sulfónico). Este material requer humificação para ser condutor de protões. Devido a esta exigência de humificação, as temperaturas de operação deste tipo de células são relativamente baixas (inferiores a 100 °C), para que a membrana não desidrate totalmente.

Como as temperaturas de operação são relativamente baixas, é necessário o uso de um catalisador para aumentar a velocidade da reacção. O catalisador usado é a platina em pequenas quantidades, representando o seu custo uma pequena parte do custo total da célula. O ruténio é também utilizado misturado com a platina pois descobriu-se um efeito sinérgico desta mistura.

Existem duas variantes deste tipo de células, que são as células com alimentação directa de metanol (DMFC) e as células com alimentação directa de etanol (DEFC). Em termos de transporte e armazenamento, o metanol apresenta grandes vantagens sobre o hidrogénio: é líquido à temperatura ambiente, podendo ser facilmente transportável e armazenado. Os principais problemas que ocorrem neste tipo de célula são o atravessamento de metanol do ânodo para o cátodo e a cinética desfavorável da oxidação do metanol no ânodo. Estes dois factores têm um impacto negativo no desempenho das DMFC. Estes inconvenientes poderão ser ultrapassados através de muita investigação, tornando-se esta célula particularmente útil para aplicações portáteis e meios de transporte dada a facilidade de armazenamento e transporte do metanol, comparativamente ao hidrogénio.

No entanto, também o metanol apresenta alguns problemas quando utilizado como combustível: é tóxico e pode conduzir a problemas ambientais devido à sua grande miscibilidade na água (Lamy *et al.*, 2004). Estas limitações levaram os investigadores a investigar outros combustíveis. O etanol é uma alternativa interessante ao metanol quando usado como combustível numa célula com alimentação directa de etanol. O etanol pode ser produzido a partir da biomassa, e é muito menos tóxico do que outros álcoois. O problema do etanol como combustível é que a oxidação completa do etanol requer a quebra de uma ligação C-C, o que se revela difícil com os catalisadores tradicionais à base de platina (Minteer, 2006).

Reacções nas PEMFC**Reacções nas DMFC****Reacções nas DEFC****I.5.3 CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL DE ÁCIDO FOSFÓRICO**

As células de combustível de ácido fosfórico (PAFC) foram desenvolvidas para o mercado de geração de energia de média escala. Foram as primeiras células produzidas comercialmente, existindo muitas unidades de 200 kW instaladas na Europa e nos Estados Unidos.

As PAFC operam a uma temperatura de cerca de 200 °C usando como electrólito o H_3PO_4 fundido. Este electrólito é relativamente estável quando comparado com outros ácidos comuns. Assim, as PAFC podem produzir energia eléctrica a temperaturas elevadas. Além disso, o uso de um ácido concentrado facilita a gestão da água na célula, uma vez que minimiza a pressão de vapor da água. O suporte utilizado para o ácido é o carboneto de silício e o catalisador é a platina.

Porém, em comparação com as duas células de combustível a baixa temperatura (AFC, PEMFC), as PAFC apenas atingem correntes específicas moderadas.

Reacções nas PAFC**I.5.4 CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL DE CARBONATO FUNDIDO**

As células de combustível de carbonato fundido (MCFC) funcionam na gama de temperaturas de 600-700 °C e utilizam como electrólito uma combinação de carbonatos alcalinos (Na, K, Li) estabilizados num suporte de $LiAlO_2$. A altas temperaturas, os carbonatos alcalinos formam um sal que possui uma alta condutividade de iões carbonato. Como catalisador pode-se usar o níquel no ânodo e óxido de

níquel no cátodo, não sendo necessário o uso de metais nobres. Apesar desta aparente simplicidade de funcionalidade, o problema reside na natureza do electrólito que é extremamente corrosivo.

Reacções nas MCFC



I.5.5 CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

As células de combustível de óxido sólido (SOFC) funcionam na gama de temperaturas de 600-1000 °C e utilizam como electrólito um metal óxido, sólido e não poroso, usualmente Y_2O_3 estabilizado em ZrO_2 . Tipicamente o ânodo é Co-ZrO₂ ou Ni-ZrO₂ e o cátodo é Sr-LaMnO₃.

Reacções nas SOFC



Estes dois últimos tipos de células de combustível (óxido sólido e carbonato fundido), que funcionam a altas temperaturas, são principalmente utilizados para uma potência elevada (da ordem dos MW) na geração estacionária de energia. Nestes sistemas o electrólito consiste em materiais de transporte de aniões, como O^{2-} e CO_3^{2-} , que são os portadores de carga. Ambos os tipos de células têm duas principais vantagens sobre as células de baixa temperatura. A primeira é que podem alcançar altos rendimentos energéticos, existindo cerca de 60% de protótipos que alcançam rendimentos superiores a 45%. Isto torna-as particularmente atractivas para a geração eficiente de energia estacionária. Além disso, as altas temperaturas de operação permitem o uso de combustíveis como o gás natural. Isto reduz a complexidade dos sistemas, comparativamente com os sistemas funcionando a baixas temperaturas, que requerem a geração de hidrogénio como um passo adicional. O facto das células de combustível a altas temperaturas não poderem ser facilmente desligadas é aceitável para o sector estacionário, mas inoportuno em sistemas móveis.

I.6 APLICAÇÕES

As pilhas de combustível são aplicadas em diversos sectores, sendo os transportes, geração de energia estacionária e aplicações portáteis os mais relevantes.

I.6.1 TRANSPORTES

No sector de transporte as células de combustíveis são provavelmente as concorrentes mais sérias para competir com os motores de combustão interna, uma vez que apresentam rendimentos mais elevados (não são limitadas pelo rendimento de Carnot). Por esta razão, as células de combustível podem ajudar a reduzir o consumo dos combustíveis fósseis e as emissões de CO₂. No entanto, o factor mais atractivo para a indústria dos transportes é a ausência de emissões. Um veículo motorizado que utilize o hidrogénio como combustível não emite qualquer poluente para a atmosfera. Com outros combustíveis, o sistema de células de combustível utiliza um processador para convertê-los em hidrogénio, o que cria problemas operativos adicionais. É por este motivo que as companhias automóveis e outras indústrias se empenham em desenvolver carros e autocarros movidos por células de combustível a hidrogénio.

Claramente o mercado automóvel parece ser, de longe, o mercado com maior potencial para as células de combustível.



Figura I.3 - Autocarro dos STCP movido a hidrogénio.

I.6.2 GERAÇÃO DE ENERGIA ESTACIONÁRIA

A geração de energia estacionária foi vista como um mercado líder para a tecnologia das células de combustível. A redução das emissões de CO₂ é um argumento importante para o uso de células de combustível em pequenos sistemas estacionários de geração de energia, particularmente em ciclos de geração de calor e de energia eléctrica combinados (CHP - co-geração). Outra vantagem muito importante é o facto de o tamanho não exercer praticamente nenhuma influência sobre o rendimento das pilhas. Isto significa que podem ser desenvolvidas centrais de produção eléctrica pequenas, com elevados rendimentos, evitando os custos excessivos envolvidos no desenvolvimento das grandes centrais eléctricas convencionais. Relativamente às centrais de produção eléctrica com células de combustível, pode-se dizer que apresentam uma grande vantagem: podem ser implementadas nas proximidades do ponto de utilização conduzindo a centrais eléctricas mais pequenas disseminadas pelo país (geração distribuída). O sistema típico produz uma potência eléctrica inferior a 30 MW,

envolvendo emissões de poluentes consideradas desprezáveis, comparativamente com os sistemas tradicionais de combustão.



Figura I.4 - Central instalada numa cervejaria japonesa.

I.6.3 APLICAÇÕES PORTÁTEIS

O mercado para esta forma de consumo de energia não se encontra bem definido, contudo encontra-se um potencial na geração de energia em sistemas portáteis de 1 kW, tais como suplementos de fornecimento de energia para veículos automóveis, os quais se designam por unidades de energia auxiliar (APUs).

Os combustíveis mais utilizados nas aplicações portáteis são o metanol e o etanol devido à sua facilidade de armazenamento e abastecimento. Os tipos de células mais usuais são as AFC e as PEMFC.

As células de combustível, quando usadas para aplicações portáteis, permitirão um fornecimento de energia durante períodos de tempos muito maiores que os actuais, por exemplo, poder-se-á utilizar um telemóvel durante um mês sem a necessidade de recarga eléctrica. Passa a haver apenas recarga química e esta permite o funcionamento com maiores intervalos entre recargas. Dentro das aplicações portáteis são de referir os telemóveis, os computadores portáteis, as câmaras de vídeo, agendas electrónicas, televisores portáteis e leitores de DVD, MP3, MP4.



Figura I.5 - Exemplos de aplicações portáteis.

I.7 VANTAGENS E DESVANTAGENS

Existem vários aspectos favoráveis à utilização de células de combustível, no entanto, existem também algumas desvantagens.

Relativamente às vantagens, como já foi referido, as células de combustível apresentam teoricamente um rendimento de conversão energética elevado, bastante superior ao das tecnologias convencionais, uma vez que não existe a limitação imposta pelo ciclo de Carnot, pois as células de combustível são uma tecnologia electroquímica e não termoquímica.

As células de combustível podem ser agrupadas em unidades modulares, em grandes quantidades. Assim, são facilmente transportáveis e rapidamente montadas num determinado local próximo dos pontos de fornecimento.

Além de energia eléctrica, do processo de funcionamento das células, produz-se calor e água que podem ser aproveitados para outras aplicações, embora tal também ocorra com os motores de combustão interna, no que diz respeito à disponibilidade de calor útil.

A conversão directa de energia aliada ao funcionamento muito simples das células de combustível (inexistência de movimento mecânico no interior desta, não sofrendo assim paragens bruscas devido ao atrito ou falhas das partes móveis durante a operação) conduz a sistemas muito seguros e de longa duração. As células de combustível funcionam também de um modo silencioso, sendo possível assim a instalação em locais onde o silêncio é um critério determinante.

As emissões resultantes da operação de células usando o hidrogénio são bem menores pois apenas se liberta calor e vapor de água. Embora este último composto não seja considerado um poluente, muito pelo contrário, convém não esquecer que é responsável por 70 a 80% do efeito de estufa que torna o planeta habitável. Isto é, em vez da temperatura média da atmosfera ser de $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ é de $+15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($33\text{ }^{\circ}\text{C}$ de efeito de estufa “politicamente correcto”) resultando num planeta habitável. Fica por responder a questão ligada ao facto de se um dia existirem milhões de pilhas de combustível a libertar calor e vapor de água, talvez se tenha então um excesso de efeito de estufa relativamente ao “politicamente correcto”. De qualquer modo as primeiras estimativas efectuadas mostram que este aspecto nunca será significativo quando comparado com as fontes naturais de vapor de água (Bagotsky, 2009). É indubitável porém que se actualmente fosse possível substituir, por exemplo, todos os veículos automóveis com motores de combustão interna queimando hidrocarbonetos por pilhas a hidrogénio se teria uma revolução à escala planetária em termos de redução de emissões de dióxido de carbono.

As células de combustível podem ser desenvolvidas para funcionarem a partir de gás natural ou outros combustíveis fáceis de obter, de transportar e disponíveis a baixo custo. Emissões adicionais podem surgir da produção de hidrogénio se a fonte de energia primária for um combustível fóssil. Porém, até mesmo com estas considerações, as células de combustível típicas têm emissões mais baixas que os sistemas de energia tradicionais graças ao seu maior rendimento de conversão energética quando comparadas com os motores térmicos.

As células de combustível também podem ser usadas como unidades energéticas auxiliares, em combinação com motores de combustão interna ou sistemas estacionários de salvaguarda, quando operadas com reformadores para conversão de outros combustíveis, diminuindo assim a poluição do ar e poupando energia no tráfego urbano. Por exemplo, quando acopladas a um sistema de energia eólica permitem suprimir a falta de energia quando os ventos variam: o aerogerador é utilizado para gerar hidrogénio através da electrólise da água, e esse hidrogénio é armazenado e utilizado, quando necessário para produzir energia.

A tecnologia das células de combustível apresenta um elevado potencial de desenvolvimento. Em contraste, as tecnologias alternativas já atingiram um estado de avançado desenvolvimento, por isso o esforço necessário no estudo e desenvolvimento de células de combustível funcionais deverá ser bem mais intenso do que é actualmente.

No que concerne às desvantagens, o elevado custo (custos de investigação, de materiais usados e processos de fabrico) prejudica a comercialização. Existem também problemas associados à falta de infra-estruturas para a produção, transporte e armazenamento do hidrogénio. O combustível, dependendo do tipo de aplicação, necessita de estar livre de determinados contaminantes, caso contrário as células tornam-se menos eficientes ou deixam mesmo de funcionar. Além disto, o conhecimento sobre esta tecnologia concentra-se num número limitado de pessoas.

CAPÍTULO II - CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA PERMUTADORA DE PROTÕES: ESTADO DA ARTE

II.1 RESUMO

Neste capítulo reporta-se um estudo sobre as células de combustível de membrana permutadora de protões, vulgarmente designadas como PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cells*). Estas células, devido a todas as vantagens descritas no capítulo anterior, são consideradas as mais promissoras para uso em aplicações portáteis e na indústria automóvel, razão pela qual são o objecto de estudo desta tese. Serão abordadas, de forma resumida, todas as noções relevantes para a compreensão do seu funcionamento, bem como uma revisão do estado da arte quer relativa aos desenvolvimentos experimentais, quer da modelação numérica.

II.2 PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO

Antes de iniciar a explicação do funcionamento de uma célula de combustível de membrana permutadora de protões, devem ser clarificados alguns conceitos que serão abordados ao longo de toda a tese, relacionados com a electroquímica: oxidação, redução, ânodo e cátodo.

A oxidação refere-se ao processo em que os electrões são removidos das espécies, ou seja, existe libertação de electrões numa reacção de oxidação. A redução refere-se ao processo em que os electrões são adicionados a espécies, ou seja, os electrões são captados numa reacção de redução. Relativamente aos conceitos de ânodo e cátodo, pode-se afirmar que o ânodo é o eléctrodo onde ocorre a oxidação e o cátodo é o eléctrodo onde ocorre a redução.

É de realçar que as definições acima indicadas nada têm a ver com qual dos eléctrodos é positivo ou negativo. Ânodos e cátodos podem ser positivos ou negativos. Para uma célula galvânica (uma célula que produz electricidade, como a célula de combustível), o ânodo é o eléctrodo negativo e o cátodo é o eléctrodo positivo. Para uma célula electrolítica (uma célula que consome electricidade), o ânodo é o eléctrodo positivo e o cátodo é o eléctrodo negativo.

As membranas das células tipo PEM possuem propriedades únicas, que tornam possível a sua utilização. São selectivas pois permitem a passagem dos iões de hidrogénio (H^+) e água mas impedem a passagem das moléculas de hidrogénio e oxigénio. Na Figura II.1 representa-se esquematicamente o princípio de funcionamento de uma célula PEM, onde se podem identificar os principais fenómenos envolvidos:

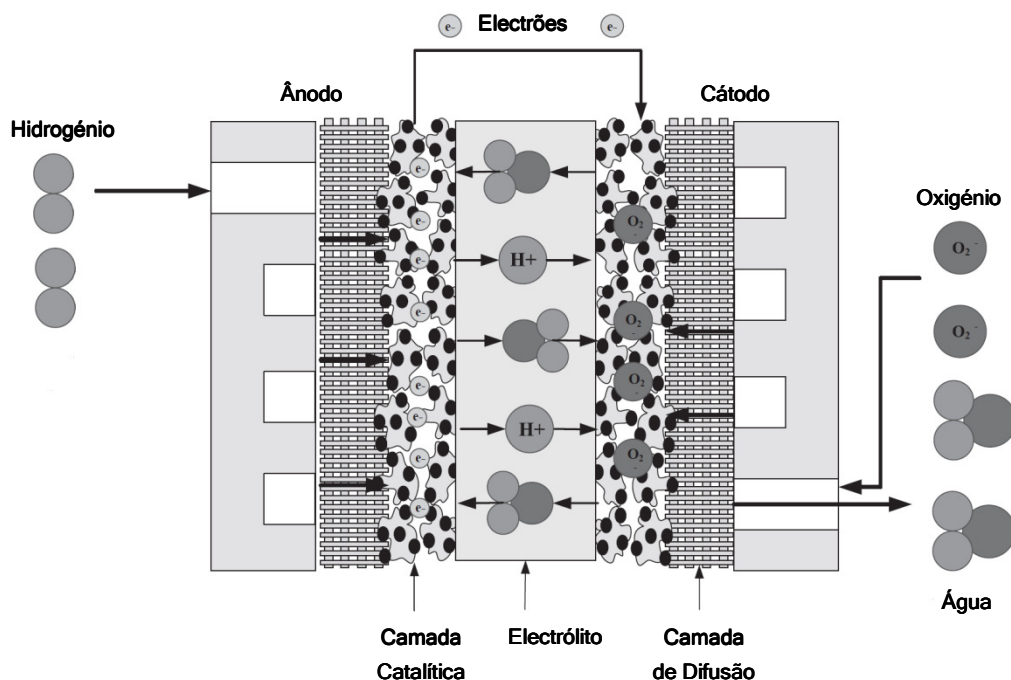


Figura II.1 - Esquema representativo do princípio básico de funcionamento de uma PEMFC (Spiegel, 2008).

Fornecimento de reagentes à célula

Para que uma célula produza electricidade, têm que ser fornecidos reagentes de forma contínua. Esta tarefa pode ser complicada. Se os reagentes não forem fornecidos rapidamente, a célula deixa de funcionar. A alimentação da célula deve ter em conta o uso de canais para o efeito e também de camadas de difusão de gases. Os canais conduzem o gás reagente e distribuem-no por toda a superfície da membrana. O tamanho e o projecto dos canais são pois parâmetros importantes e podem afectar de modo significativo o desempenho da célula.

Reacções electroquímicas

A intensidade de corrente gerada por uma célula está directamente relacionada com a rapidez com que as reacções electroquímicas se processam. Se as reacções electroquímicas forem rápidas, a corrente que sai da célula será mais elevada, sendo, obviamente, esta a situação mais desejável. A cinética das reacções químicas representa a maior limitação ao desempenho de uma célula.

Condução iónica através do eletrólito e condução electrónica através de um circuito externo

As reacções electroquímicas que ocorrem no ânodo e no cátodo produzem ou consomem prótons ou elétrons que têm que ser transportados do local onde são produzidos para o local onde são consumidos. Os elétrons são transportados muito facilmente através do circuito eléctrico externo. Relativamente aos prótons, existem algumas dificuldades no seu transporte devido ao seu maior tamanho e massa. Os prótons precisam então de atravessar o eletrólito (que no caso de ser constituído por uma membrana necessita de estar humidificado para que o transporte seja eficaz). Este processo é mais lento do que a passagem dos elétrons via circuito externo e introduz perdas

significativas no desempenho da célula. Para minimizar estas perdas, o electrólito deve ter a menor espessura possível.

Remoção dos produtos da célula

Além de produzirem electricidade, as células de combustível tipo PEM produzem calor e água. Se a água não for removida da célula, pode obstruir os canais, impedindo que os reagentes cheguem aos sítios activos do catalisador. A alimentação contínua de reagentes à célula contribui para que os produtos formados sejam arrastados e abandonem a célula.

Todas estas etapas fundamentais na análise do desempenho da célula de combustível serão abordadas de forma mais profunda na secção seguinte.

II.3 FUNDAMENTOS DE UMA PEMFC

II.3.1 CONSTITUIÇÃO DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL

Fisicamente, cada célula consiste num conjunto membrana/eléctrodo (MEA - *Membrane Electrode Assembly*), que engloba duas camadas de difusão de gases, duas camadas catalíticas e um electrólito, inserido entre duas placas de grafite, nas quais são maquinados os canais de escoamento dos gases reagentes. Para dar mais resistência às células e para promover uma condução de electrões mais eficaz, são também, normalmente, usadas placas terminais (ou de fecho) e placas de materiais propícios à colecção de electrões. De seguida, descreve-se de forma mais pormenorizada, cada um dos constituintes mais importantes de uma célula.

II.3.1.1 CANAIS

A MEA é colocada entre as placas de grafite, que têm canais em contacto com a superfície das camadas de difusão de gases da referida MEA. Os canais proporcionam a distribuição dos reagentes pelos eléctrodos e a remoção da água. As placas também actuam como separadores dos reagentes, formam a conexão eléctrica entre as células e funcionam como estrutura de suporte da célula.

A geometria dos canais afecta significativamente a eficácia do transporte de massa através da célula. A geometria óptima dos canais pode ser diferente nos dois lados da célula. A escolha da geometria é mais crítica no lado do cátodo devido à necessidade de remoção da água produzida através da reacção de redução do oxigénio e também porque a difusividade do oxigénio é significativamente menor que a do hidrogénio. De modo a otimizar a geometria dos canais deve ter-se em conta os factores favoráveis e os desfavoráveis. Os canais devem distribuir os gases reagentes efectivamente para a região activa do eléctrodo. Por outro lado, a placa deve oferecer suporte mecânico à MEA, proporcionar a passagem da corrente eléctrica e favorecer o transporte de calor.

II.3.1.2 CAMADAS DIFUSORAS

As camadas porosas de difusão de gases da MEA encontram-se entre as camadas catalíticas e os canais maquinados nas placas de grafite. O propósito destas camadas é formar um contacto eléctrico e térmico entre os eléctrodos e as placas e proporcionar vias de transporte para os gases reagentes e a água. Apesar de não participarem directamente nas reacções electroquímicas, possuem várias funções importantes (Barbir, 2005):

- Providenciam um caminho para os reagentes dos canais até à camada catalítica, permitindo que atinjam toda a área activa da célula (e não apenas a adjacente aos canais);
- Providenciam um caminho para a remoção da água da camada catalítica até aos canais;
- Conectam electricamente a camada catalítica aos canais, permitindo que os electrões completem o seu circuito eléctrico;
- Conduzem o calor gerado pela reacção electroquímica na camada catalítica, até aos canais, onde é removido pelo fluxo de reagentes;
- Providenciam suporte mecânico à MEA, prevenindo que esta ceda nos canais.

As propriedades requeridas para o desempenho destas funções são as seguintes:

- Devem ser suficientemente porosas para permitir ambos os fluxos de reagentes e de água (que são em direcções opostas). No entanto, a porosidade da camada tem dois efeitos opostos no desempenho da célula de combustível: como a região porosa proporciona o espaço para os reagentes e água se difundirem para a camada catalítica, um aumento da porosidade significa menores limitações ao transporte de massa o que leva a correntes específicas mais elevadas. Por outro lado, existe uma maior resistência de contacto, limitando a transferência de carga eléctrica e de calor (Berning e Djilali, 2003). Também devido ao facto da camada catalítica ser constituída por pequenas partículas, os poros da camada de difusão de gases na face que contacta com a camada catalítica não devem ser demasiado grandes;
- Devem ter uma boa condutividade eléctrica e térmica. A resistência de contacto ou de interface é tipicamente mais importante do que a condutividade do meio;
- Devem ser suficientemente rígidas para suportar a MEA. No entanto, devem ter alguma flexibilidade de forma a manter bons contactos eléctricos.

Os materiais típicos usados são papéis de carbono e telas de carbono. A espessura típica encontra-se na gama de 200-400 μm e a porosidade ronda os 0,7. Na Figura II.2 encontram-se as imagens ampliadas de dois tipos de camadas de difusão de gases.

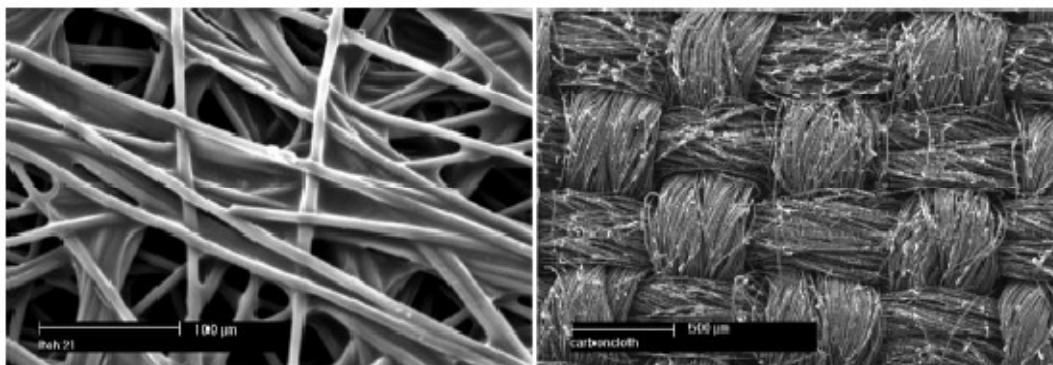


Figura II.2 - Estrutura do papel de carbono (esquerda) e tela de carbono (direita) usados como camadas de difusão de gases nas células de combustível (Lu e Wang, 2004).

A tela de carbono conduz a um melhor desempenho da célula de combustível do que o papel de carbono para condições de humificação elevada devido à remoção mais eficiente da água (Ralph *et al.*, 1997). Por outro lado, o papel de carbono melhora o desempenho da célula para condições de humificação baixa, provavelmente devido a uma melhor retenção da água (Quick *et al.*, 2009).

De modo a evitar a acumulação da água nos espaços intersticiais dos poros, as camadas de difusão de gases são muitas vezes tratadas com um agente hidrofóbico como o PTFE (Politetrafluoretileno) levando a uma remoção mais eficiente da água. Assim, a maior parte da água, particularmente a produzida no cátodo, pode ser removida da camada catalítica para a de difusão e desta para os canais. No entanto, o aumento do conteúdo de PTFE leva simultaneamente a uma diminuição na condutividade eléctrica.

A colocação de uma sub camada micro porosa (MPL - *Micro Porous Layer*) entre a camada catalítica e a camada de difusão de gases é considerada eficiente para melhorar a drenagem da água líquida e a difusão dos gases, bem como para minimizar a resistência electrónica de contacto com a camada catalítica adjacente (Janssen e Overvelde, 2001; Nam e Kaviani, 2003; Atiyeh *et al.*, 2007; Spornjak *et al.*, 2007).

II.3.1.3 CAMADAS CATALÍTICAS

Os eléctrodos típicos de uma PEMFC contêm catalisadores que são metais nobres, adequados para se obter uma velocidade de reacção suficiente a baixas temperaturas. Quando é usado hidrogénio puro como combustível, a platina tem o melhor desempenho mas a adição de outros metais nobres aumenta a tolerância do catalisador contra as impurezas do combustível. O ruténio é frequentemente usado com este propósito. As vantagens da combinação platina-ruténio ainda não estão devidamente explicadas em termos teóricos (Bagotsky, 2009).

Para a obtenção de intensidades de corrente altas, os eléctrodos necessitam de uma área de superfície maior do que a área geométrica. De modo a atingir-se um rendimento máximo, as partículas de catalisador devem estar localizadas de maneira a formar um limite trifásico, ou seja, estão em contacto com os condutores protónicos e electrónicos existindo passagens para o reagente atingir o

sítio activo catalítico e para o transporte da água. A fase condutora de protões contida na região do eléctrodo deve ser hidratada, tal como a membrana. O interior dos poros aglomerados e os espaços entre os aglomerados devem ser hidrofóbicos para garantir uma boa acessibilidade do oxigénio e evitar os efeitos de bloqueamento devido à inundação dos poros com água (Eikerling e Kornyshev, 1998). A espessura da camada catalítica e o tamanho dos aglomerados devem ser mantidos tão pequenos quanto possível para minimizar os efeitos de transporte de massa a altas intensidades de corrente (Wang *et al.*, 2004). Quanto mais pequenas forem as partículas de catalisador, melhor é o desempenho da célula (diferenças mais notórias a partir de um diâmetro inferior a 2 μm) (Fukada, 2001).

Devido ao custo elevado dos metais nobres é necessário que os eléctrodos contenham um teor baixo dos mesmos. Uma boa solução é usar eléctrodos de filme fino. Estes eléctrodos são camadas porosas que consistem numa fase de condução de protões e partículas de negro de fumo com grande área de contacto e com partículas micrométricas de platina agarradas. A espessura destes eléctrodos é da ordem dos micrómetros e o conteúdo em platina é na gama de 0,1 - 0,5 mg/cm^2 . O eléctrodo é formado na superfície da membrana por espalhamento ou outro método de manufactura.

Por vezes existe perda de actividade do catalisador, que pode ter as seguintes origens (Fowler *et al.*, 2002):

- Sinterização do catalisador ou perda de área superficial;
- Perda de material catalítico;
- Degradação do Nafion em contacto com os sítios activos, tornando-os inactivos;
- Contaminantes bloqueando os sítios activos;
- Corrosão do carbono do suporte resultando numa diminuição da área superficial.

II.3.1.4 MEMBRANA

A membrana pode ser caracterizada como um electrólito acidificado, no qual os iões negativos são imobilizados numa matriz polimérica. Um bom material para uma membrana de uma célula PEMFC deve ter alta condutividade protónica, boa estabilidade química e mecânica, baixa permeabilidade à água e baixo custo. Deve também ser impermeável aos gases (O_2 e H_2) e isolante eléctrico.

A membrana mais usada é feita de Nafion, que é basicamente Teflon dopado com ácido sulfónico. Trata-se de um ionómero resultante de uma combinação de monómeros tetrafluoroetileno e perfluorosulfonato. Estas membranas foram desenvolvidas e comercializadas pela empresa Dupont. A Figura II.3 e a Figura II.4 representam esquematicamente o Nafion (Spiegel, 2008). O grupo SO_3H (ácido sulfónico) no final da cadeia é constituído por uma ligação iónica entre um ião SO_3^- e um protão H^+ . Os grupos SO_3^- criam ligações hidrofílicas responsáveis pela retenção de moléculas de água. O movimento de iões H^+ através destas zonas hidratadas confere a este material uma elevada condutividade protónica. Este material requer, portanto, humificação para ser condutor de protões. Devido a esta exigência de humificação, as temperaturas de operação deste tipo de células são

relativamente baixas, uma vez que a água não deve evaporar. A gestão da água é um assunto muito importante e será abordado numa secção posterior.

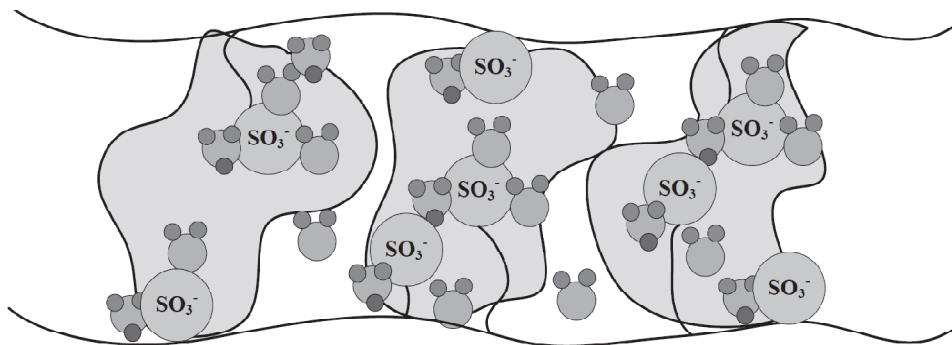


Figura II.3 - Representação esquemática do Nafion (Spiegel, 2008).

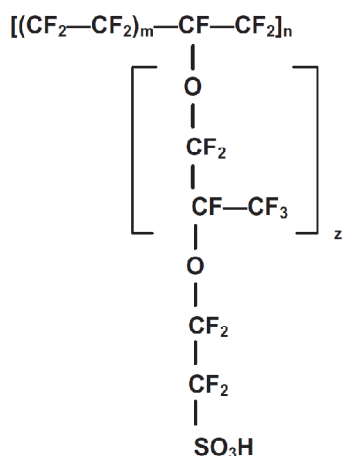


Figura II.4 - Estrutura química do Nafion (Spiegel, 2008).

Normalmente considera-se que a concentração de iões positivos é fixada pela electroneutralidade, o que significa que os protões ocupam todos os sítios de carga correspondentes aos grupos SO_3^- . Os sítios de carga estão distribuídos uniformemente pela membrana, por isso a condutividade protónica é considerada constante

A perda de condutividade da membrana pode ter as seguintes origens (Fowler *et al.*, 2002):

- Contaminação de catiões reduzindo a condutividade protónica;
- Degradação do polímero;
- Corrosão do carbono do suporte resultando numa diminuição da área superficial;
- Redução do conteúdo de água na membrana;
- Ciclo térmico ou de hidratação levando a stress mecânico.

Membranas ácido-perfluorosulfónicas (PFSA), como o Nafion, têm baixa resistência ao transporte de protões. No entanto, existem algumas desvantagens, nomeadamente o custo elevado, os requisitos necessários para o suporte da MEA e também alguns problemas relacionados com limitações de

temperatura. O rendimento da célula aumenta com o aumento da temperatura, no entanto, existe também uma diminuição do grau de hidratação da membrana, da condutividade iónica e existem perdas de resistência mecânica e um aumento das correntes parasitas, o que tem um efeito oposto de redução no rendimento.

Quanto mais fina for a membrana, melhor é o desempenho da célula uma vez que aumenta o conteúdo de água na membrana e diminui a distância para o transporte de protões. No entanto a MEA é mais difícil de preparar com membranas muito finas (Ge e Yi, 2003). Membranas mais finas (10 μm) demonstraram melhores características para uma gestão da água eficaz devido à menor distância do processo de difusão do cátodo para o ânodo, reduzindo a necessidade de humedificação do ânodo e diminuindo as perdas óhmicas. Outra vantagem muito importante é que estas membranas são muito menos sensíveis à temperatura e às mudanças de intensidade de corrente do que as mais espessas (Ji e Wei, 2009). Contudo, membranas muito finas são frequentemente associadas a pouca durabilidade e a grandes quantidades de hidrogénio que atravessam a membrana, o que limita a aplicação prática a uma espessura de membrana na ordem dos 25-40 μm para aplicações em PEMFC (Freire e Gonzalez, 2001).

De modo a simplificar a gestão da água tem-se apostado no desenvolvimento de membranas alternativas para operação da célula a temperaturas superiores a 100 $^{\circ}\text{C}$, uma vez que assim a água só se encontra na fase gasosa. Para este efeito existem já membranas híbridas orgânicas/inorgânicas contendo sílica (McKeen *et al.*, 2008; Mistry *et al.*, 2008; Pereira *et al.*, 2008), membranas compósitas de óxido de metal/Nafion (Adjemian *et al.*, 2006), entre outras. Existe até um artigo de revisão de membranas para PEMFC de alta temperatura (Li *et al.*, 2003). Contudo, as propriedades mecânicas e a durabilidade deste tipo de membranas necessitam ainda de optimização.

II.3.2 TERMODINÂMICA

O equilíbrio termodinâmico da tensão de uma PEMFC pode ser calculado pela seguinte expressão (Larminie e Dicks, 2000):

$$\Delta E = -\frac{\Delta G}{nF} = -\frac{\Delta H - T\Delta S}{nF} \quad \text{II.1}$$

Onde n representa o número de electrões envolvido na reacção (igual a 2), F é a constante de Faraday, ΔG é a variação da energia livre de Gibbs, ΔH é variação da entalpia e ΔS é a variação da entropia, cujos valores, a 25 $^{\circ}\text{C}$ e considerando a formação de água líquida são, respectivamente, -237,2 kJ/mol, -285,84 kJ/mol e -0.16 kJ/mol.K. Para uma PEMFC, a tensão termodinâmica é de 1,23 V.

A pressão, a temperatura e a concentração dos reagentes afectam a energia livre de Gibbs, e, consequentemente a tensão. Assim, para o cálculo da tensão reversível de uma PEMFC usa-se a equação de Nernst, que pode ser apresentada sob várias formas. A forma aqui apresentada foi retirada de um trabalho publicado (Yao *et al.*, 2004) e é uma das mais usadas na literatura actual (Springer *et al.*, 1991; Kulikovsky, 2001; Simoglou *et al.*, 2001).

$$E = 1,23 - 0,9 \times 10^{-3} (T - 298) + \frac{2,303RT}{4F} \log \left[\left(\frac{P_{H_2}}{P_{H_2}^{ref}} \right)^2 \left(\frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^{ref}} \right) \right] \quad \text{II.2}$$

O rendimento de uma célula (rendimento de 1ª Lei) é definido como a razão entre o máximo trabalho possível e a energia química total:

$$\eta_{1^a \text{ Lei}} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = -\frac{nF\Delta E}{\Delta H} \quad \text{II.3}$$

O valor deste rendimento é de cerca de 80 %, dependendo da temperatura. Este valor máximo é equivalente ao conceito do rendimento de Carnot aplicado aos motores térmicos, o qual é também o valor máximo do rendimento térmico obtido pelo motor em função das temperaturas envolvidas no processo. Na prática, a eficiência teórica nunca é atingida devido a perdas que existem na célula que serão focadas na secção seguinte.

Existe outra expressão para o cálculo do rendimento de uma célula (rendimento de 2ª Lei) que tem em conta a utilização do combustível. Este rendimento pode ser definido como a razão entre o trabalho eléctrico real e o máximo trabalho possível de acordo com a seguinte expressão (Hoogers, 2003):

$$\eta_{2^a \text{ Lei}} = \frac{W_{real}}{W_{max}} = -\frac{nFE}{\Delta G} = \frac{-nFE}{-nF\Delta E} = \frac{E}{\Delta E} \quad \text{II.4}$$

Se a tensão da célula for de 0,5 V, o rendimento de 2ª Lei situa-se próximo dos 40 %. Contudo, existe outro factor a ter em conta, que se relaciona com a utilização do combustível. De facto, nem todo o combustível que é introduzido numa célula reage, algum passa através da membrana, daí a necessidade da definição de um coeficiente de utilização de combustível (μ_f):

$$\mu_f = \frac{\text{massa de combustível reagida na célula}}{\text{massa de combustível introduzida na célula}} \quad \text{II.5}$$

Uma boa estimativa para este parâmetro é o valor de 0,95, o qual permite estimar o rendimento em função da simples medição da tensão da célula. No entanto este valor pode ser muito inferior no caso do caudal de hidrogénio introduzido ser superior ao estequiometricamente necessário para que a reacção ocorra.

II.3.3 CURVA DE POLARIZAÇÃO

A forma mais usual de caracterizar o desempenho de uma célula de combustível é através de uma curva de polarização.

Se a célula de combustível for alimentada com gases reagentes, mas se o circuito eléctrico não estiver fechado, não será gerada corrente. Assim, a tensão obtida seria igual ou muito próxima da teórica esperada para as condições de pressão, temperatura e concentração utilizadas. Por exemplo, a tensão de circuito aberto de uma célula de H_2/O_2 à temperatura de 25 °C e pressão de 1 atm é de 1,23 V assumindo que a água é formada no estado líquido. A tensão de circuito aberto, na prática, é menor.

Isto sugere que existem algumas perdas mesmo quando não é gerada nenhuma corrente (Barbir, 2005).

Quando uma corrente é extraída da célula (o circuito é fechado) aparecem várias perdas de rendimento. O termo mais comum para traduzir estas perdas é “sobretensão”. O termo “sobretensão” é usado normalmente na área electroquímica, e é devido à tensão imposta sobre a tensão reversível ou ideal. Estritamente, este termo apenas se aplica a diferenças geradas numa interface de um eléctrodo. Este termo tem uma desvantagem, pois dá a entender a existência de um aumento na tensão, quando, efectivamente, nas células de combustível, o efeito é a redução da tensão de operação. Por este motivo, neste texto será usado apenas o termo “perdas”, pois, embora mais generalista, não induz em erro.

A curva de polarização apresentada na Figura II.5 descreve a relação entre a intensidade de corrente e a tensão da célula. Numa tentativa de uniformizar e permitir a comparação de valores de intensidade de corrente para células de diferentes áreas activas introduziu-se o conceito de corrente específica, que não é mais do que o quociente da intensidade de corrente pela área activa da célula. Assim, normalmente, as curvas de polarização descrevem a relação entre a corrente específica e a tensão. A gama de corrente específica alcançada depende das condições de operação, dos materiais utilizados e do projecto da célula. Também é usual apresentar-se uma curva de potência (produto da tensão e da intensidade de corrente) em função da intensidade de corrente. Também se usa, por vezes, o conceito de potência específica, que é o quociente entre a potência e a área activa da célula, ou então, a multiplicação da tensão pela corrente específica.

As perdas nas células de combustível são normalmente classificadas em três tipos, estando cada tipo de perdas relacionado com uma zona da curva de polarização. Na Figura II.5 encontra-se representada uma curva de polarização típica, bem como o tipo de perdas dominante em cada região.

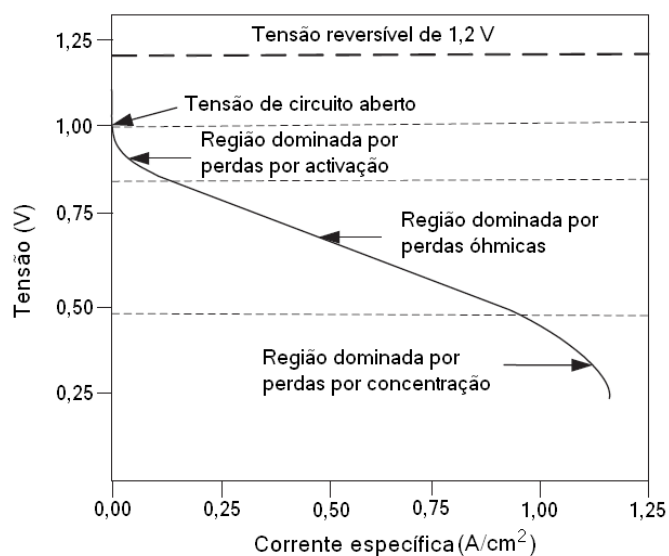


Figura II.5 - Curva de polarização típica.

II.3.3.1 PERDAS POR ACTIVAÇÃO

Para baixas intensidades de corrente, a forma da curva é principalmente influenciada pelas perdas devido à activação das reacções electroquímicas. Quando a cinética de reacção é lenta uma parte da tensão é perdida. A principal fonte de perda acontece no cátodo. No ânodo, as perdas são normalmente desprezáveis, pois a taxa da reacção de oxidação do hidrogénio é muito mais elevada do que a taxa de reacção de redução do oxigénio. Estas perdas podem ser reduzidas aumentando a temperatura de reacção, a área activa de superfície dos eléctrodos ou a actividade dos eléctrodos através do uso de catalisadores mais eficientes.

II.3.3.2 PERDAS ÓHMICAS

Quando a intensidade de corrente aumenta, a forma da curva passa a ser aproximadamente linear, reflectindo apenas as perdas óhmicas. Estas perdas resultam da resistência ao fluxo dos electrões nos materiais dos eléctrodos e nas várias conexões da célula, bem como da resistência ao fluxo de iões através do electrólito. A resistência dominante é a iónica, pois o transporte dos iões é mais complicado do que o transporte dos electrões. As resistências aumentam com o aumento da área e da espessura dos materiais.

II.3.3.3 PERDAS POR TRANSFERÊNCIA DE MASSA

Para altas intensidades de corrente, a forma da curva é principalmente influenciada pelas perdas devido à transferência de massa. Se o oxigénio for fornecido ao cátodo sob a forma de ar, é evidente que, durante o funcionamento da célula de combustível, ocorra uma redução da concentração do oxigénio na superfície do eléctrodo. A extensão desta mudança de concentração depende da corrente extraída da célula, de factores físicos relacionados com a circulação eficaz ou não do ar no cátodo e da rapidez com que o oxigénio é repostado. Esta mudança na concentração tem como consequência a redução da pressão parcial do oxigénio. Uma situação a referir é o fornecimento ineficiente do ar ao cátodo, quando o ar fornecido não circula de forma eficiente. O azoto pode permanecer nos canais após o consumo do oxigénio, o que pode causar graves problemas para altas intensidades de corrente, o fornecimento de oxigénio pode ficar bloqueado (Larminie e Dicks, 2000).

De forma similar, ao ânodo é fornecido hidrogénio, existindo também uma redução da pressão parcial do hidrogénio à medida que a corrente é extraída da célula. Esta redução na pressão é consequência do escoamento do hidrogénio nos canais, existindo uma queda de pressão associada à resistência do fluido ao escoamento. Esta redução na pressão depende da corrente eléctrica da célula e das características físicas do sistema de fornecimento do combustível. Estas perdas são particularmente importantes quando o hidrogénio fornecido à célula provém de um reformador, pois poderá ser difícil fornecer o combustível ao ritmo necessário.

II.3.4 OXIDAÇÃO DO HIDROGÉNIO E REDUÇÃO DO OXIGÉNIO

Numa PEMFC, as reacções ocorrem numa camada catalítica adjacente à membrana. Quando o hidrogénio é introduzido ocorre uma reacção no ânodo, na presença de catalisador, libertando dois electrões e formando dois protões:



O mecanismo desta reacção consiste numa série de passos básicos (Kordesch e Simader, 1996):

1 - Transporte da molécula de hidrogénio da fase gasosa até ao eléctrodo e adsorção na superfície do eléctrodo:



2 - Hidratação e ionização do hidrogénio adsorvido. Para este passo existem dois mecanismos de reacção possíveis:

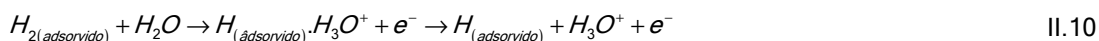
a. Dissociação da molécula de hidrogénio (Reacção de Tafel):



Seguida da ionização e hidratação na superfície do eléctrodo (Reacção de Volmer):



b. Hidratação e ionização num só passo (Mecanismo de Heyrovsky-Volmer):



3 - Dessorção do produto da reacção e transporte até ao eléctrodo.

A cinética de oxidação do hidrogénio tem sido estudada por vários autores, bem como as perdas de tensão provocadas pela activação da reacção.

Os protões libertados migram para o cátodo através da membrana. Os electrões passam também para o cátodo através de uma corrente externa, gerando energia eléctrica durante o processo. A água dissolvida dentro da membrana facilita a passagem dos protões de hidrogénio através desta. A reacção que ocorre no cátodo é a seguinte:



A discussão iniciada há mais de duas décadas acerca dos diferentes mecanismos de reacção para reacção catódica de redução do oxigénio continua actualmente devido à existência de reacções simultaneamente paralelas e consecutivas, formando-se peróxido de hidrogénio como o produto intermediário mais importante. O número possível de passos reaccionais é maior do que para a reacção anódica de oxidação do hidrogénio. As concentrações de peróxido de hidrogénio determinadas experimentalmente situam-se entre 10^{-5} e 10^{-8} mol/dm³. A existência de um produto intermediário com estas concentrações faz com que a tensão da reacção de redução do oxigénio se

desvie entre 150 e 240 mV da teoricamente esperada. Catalisadores activos, como é o caso da platina ou do paládio podem reduzir a concentração de peróxido de hidrogénio até 10^{-11} mol/dm³. A tensão da reacção de oxigénio de acordo com a equação de Nernst (0,22 V) e a tensão no eléctrodo de hidrogénio (0,83 V) resultam numa tensão de circuito aberto atingida na prática de cerca de 1,05 V (Kordesch e Simader, 1996). O peróxido de hidrogénio é convertido e cataliticamente decomposto por reacções sucessivas.

O mecanismo reaccional da redução do oxigénio pode ser traduzido pelos seguintes passos básicos (Kordesch e Simader, 1996):

1 - Formação do peróxido de hidrogénio:



2 - Reacção de decomposição do peróxido de hidrogénio:



3 - Adsorção do peróxido de hidrogénio na superfície do catalisador (*M* representa o metal):



4 - Formação de água:



A decomposição do peróxido de hidrogénio ocorre cataliticamente com a formação de oxigénio quimisorvido:



A energia da ligação M-O é um indicador da perda de tensão observada. O oxigénio quimisorvido pode ser dessorvido de acordo com a seguinte equação e pode reagir com mais H⁺:



No cátodo, o catalisador de platina favorece a cinética da reacção do oxigénio com os protões H⁺ e com os electrões, formando água.

A reacção global é, portanto:



Além da energia eléctrica e da água formada, as células de combustível geram também calor. A energia térmica resultante pode ser usada para outras aplicações.

Relativamente às equações representativas de cada uma das cinéticas das reacções anteriormente apresentadas, existem inúmeras expressões baseadas quer na expressão de Butler-Volmer quer na expressão de Tafel. A equação de Butler-Volmer é usada como ponto de partida para descrever a relação entre a tensão e a corrente nos sistemas electroquímicos. Esta equação assume que a

corrente produzida por uma reacção electroquímica aumenta exponencialmente com as perdas por activação. Estas perdas representam a tensão que é sacrificada (perdida) para ultrapassar as barreiras de activação associadas às reacções electroquímicas. Assim, esta equação diz que se se pretende mais electricidade (corrente) da célula, tem que se pagar um preço em termos de perda de tensão. Quando se deriva a equação de Butler-Volmer, usando como exemplo uma reacção específica, a equação aplica-se a todos os passos das reacções electroquímicas (ou para o passo da reacção que é intrinsecamente muito mais lento que os restantes). Quando se trata a cinética de uma célula de combustível, a equação de Butler-Volmer revela-se desnecessariamente complicada (O'Hayre *et al.*, 2006). Neste caso, são feitas aproximações que simplificam a cinética, resultando assim a equação de Tafel.

II.4 FENÓMENOS DE TRANSPORTE

II.4.1 GESTÃO DA ÁGUA

A gestão da água é um dos aspectos mais críticos das células de combustível. De modo a compreender os mecanismos de transporte de água que ocorrem na MEA, apresenta-se a Figura II.6:

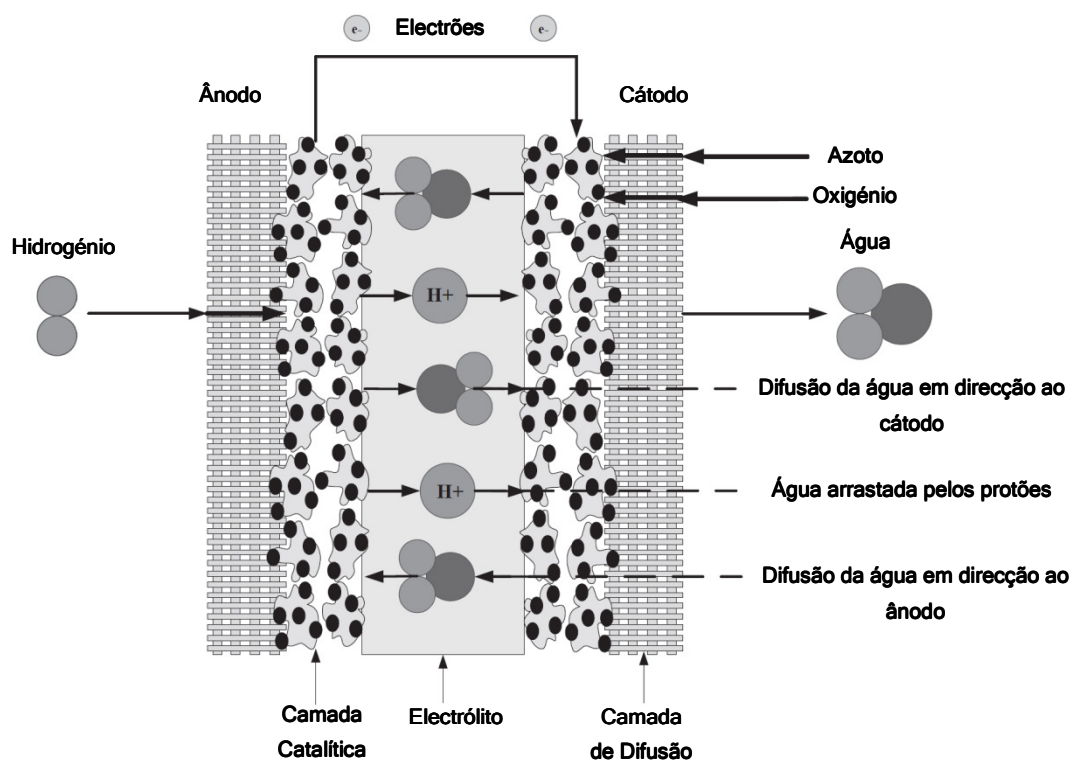


Figura II.6 - Esquema representativo do transporte de água através da membrana (Spiegel, 2008).

A água pode ser introduzida na célula pelo ânodo e/ou cátodo através do processo de humidificação das correntes gasosas de combustível e comburente havendo ainda produção de água no cátodo. O transporte de água através da membrana ocorre de três formas distintas. A água difunde-se do ânodo

para o cátodo, este processo acontece quando a concentração da água no lado do cátodo é menor do que do lado do ânodo. Este processo de difusão também pode ocorrer no sentido contrário, dependendo do gradiente de concentração da água. A água é também arrastada pelos protões que atravessam a membrana. Além destes mecanismos de transporte, a água pode também ser transportada por convecção devido a gradientes de pressão entre os eléctrodos. No entanto, altos gradientes de pressão podem originar fugas de gás. Usando ar à pressão atmosférica e hidrogénio pressurizado, observaram-se fugas de hidrogénio dentro da membrana e através desta, resultando numa reacção do oxigénio e hidrogénio dentro da membrana e não na camada catalítica (Morner e Klein, 2001). Como neste caso os electrões não passam pelo circuito externo para o lado do cátodo, a reacção apenas produz calor em vez de produzir calor e corrente eléctrica, resultando num aumento de temperatura da célula, podendo causar a sua deterioração. Por estas razões, normalmente, os fabricantes especificam um limite de gradiente de pressão que pode ser usado, de modo a evitar estes problemas que prejudicam o desempenho da célula.

Para valores altos de corrente específica, o transporte excessivo de água através de membrana e a grande produção de água no cátodo podem dar origem ao encharcamento da membrana, provocando limitações ao transporte de massa, uma vez que os sítios activos do catalisador são inundados, inibindo as reacções electroquímicas. Para valores baixos de corrente específica pode ocorrer a desidratação da membrana, principalmente do lado do ânodo, por isso é conveniente a introdução de água nas correntes gasosas anódica e/ou catódica.

No caso de um aumento da corrente específica, a força electro-osmótica faz com que as moléculas de água passem do ânodo para o cátodo (Wang e Wang, 2006). Adicionalmente, a desidratação no ânodo é pior na entrada da célula, pois existe mais água à saída da célula do que à entrada devido à água que passa por difusão do cátodo para o ânodo na saída da célula, o conteúdo de água no cátodo à saída da célula é superior devido à drenagem da água (Li e Pickup, 2006).

Foi desenvolvido um modelo em estado estacionário para prever o perfil da água na membrana (Springer *et al.*, 1991), os autores deste trabalho foram os primeiros a usar coeficientes de difusão e de arrasto electro-osmótico da água no Nafion determinados experimentalmente. A distribuição da água numa célula de combustível em estado estacionário (corrente e fluxos de reagentes/água constantes) foi calculada considerando o fluxo de água através de 5 regiões da célula: dois canais de entrada (um no ânodo e outro no cátodo), duas camadas de difusão de gases e a membrana de Nafion. A célula foi considerada isotérmica. Este modelo permitiu a determinação da fracção molar de água na interface eléctrodo/membrana, necessária como condição fronteira para obtenção do perfil de água na membrana.

Relativamente ao arrasto electro-osmótico, o número de moléculas de água arrastadas por cada protão é função do conteúdo de água na membrana, sendo, tipicamente, transportadas 0,5 a 1,5 moléculas de água por protão (Springer *et al.*, 1991). O arrasto por electro-osmose faz diminuir a quantidade de água ao longo dos canais do ânodo. Quando a intensidade de corrente é baixa, este efeito não é muito significativo, pois a actividade da água é semelhante nos dois lados da célula. No entanto, para valores mais altos de intensidade de corrente, o arrasto por electro-osmose é bastante elevado, provocando desidratação no ânodo, no lado do cátodo a água está a ser produzida a uma

taxa elevada e parte dessa água dirige-se para o ânodo, por difusão. É então o balanço entre a difusão em direcção ao ânodo e o arrasto electro-osmótico em direcção ao cátodo que determina a quantidade de água na membrana. Os mesmos autores verificaram também que a tensão da célula diminui quando a quantidade de água na membrana é baixa, concluindo que uma boa forma de diminuir a resistência da membrana e, conseqüentemente, aumentar a tensão da célula, consiste em manter o fluxo de água do cátodo para o ânodo elevado.

O efeito da humidade relativa dos gases no desempenho de uma PEMFC foi estudado a elevadas temperaturas à pressão atmosférica usando MEA's baseadas em Nafion (Zhang *et al.*, 2008). Os resultados mostram que o desempenho da célula diminui significativamente com a diminuição da humidade relativa de 100 até 25%. A redução da humidade relativa conduz a velocidades de reacção mais baixas e resistências na membrana superiores.

Foi apresentada uma descrição geral do transporte de água em membranas de células de combustível PEM não utilizando a aproximação de solução diluída e apresentando as equações do modelo desenvolvido na forma de abordagem de Stefan-Maxwell (Fuller e Newman, 1993).

O desenvolvimento de um modelo bidimensional demonstrou que, para valores elevados de intensidade de corrente, o transporte de água por arrasto electro-osmótico em direcção ao cátodo excede o transporte por difusão em direcção ao ânodo, provocando a desidratação da membrana, concluindo que este fenómeno de difusão inversa (para o ânodo) não é suficiente para evitar a secagem da membrana (Nguyen e White, 1993). Estes resultados foram verificados através de outro modelo (Yi e Nguyen, 1998), constatando também que a quantidade de água nos canais do ânodo diminuía devido ao arrasto por electro-osmose.

Tais resultados foram confirmados experimentalmente em estudos de humidificação (Sridhar *et al.*, 2001). Para valores elevados de intensidade de corrente, ocorre secagem no ânodo devido ao grande arrasto electro-osmótico e encharcamento no cátodo devido à elevada taxa de produção de água.

Existe um modelo (Bernardi e Verbrugge, 1992) que pretende determinar a quantidade de água que é necessário fornecer ou retirar de modo a manter uma hidratação total da membrana para um dado valor de corrente específica. O modelo utiliza valores experimentais de permeabilidades hidráulicas na membrana e nos eléctrodos. Para baixas intensidades de corrente, o fluxo de água na membrana ocorre do cátodo para o ânodo, por isso a água deve ser fornecida na corrente catódica. No entanto, para valores altos de intensidade de corrente, a produção de água líquida no cátodo parece indicar que não é necessário o fornecimento de água na corrente catódica. No entanto, parece ser necessário o fornecimento de água na corrente anódica, pois o arrasto por electro-osmose é muito intenso, provocando a secagem do lado do ânodo.

Para pilhas de combustível a gestão da água é ainda mais complicada e está estritamente ligada à gestão térmica (Wöhr *et al.*, 1998). A temperatura nas células interiores é mais elevada do que nas exteriores, resultando numa desidratação da membrana.

Um modelo inovador, considerando duas dimensões, foi desenvolvido de modo a simular os fenómenos de transporte numa PEMFC (Singh *et al.*, 1999). Este trabalho foi motivado pela necessidade da compreensão dos processos de transporte, de modo a melhorar a gestão térmica e da

água e a diminuir as limitações ao transporte de massa. O modelo foi validado com dados experimentais disponíveis na literatura e foram apresentadas simulações numéricas para vários casos 1D e 2D isotérmicos. Os resultados indicam que a segunda dimensão tem um forte impacto na gestão de água, nomeadamente no facto dos fluxos de água do ânodo e do cátodo variarem consideravelmente ao longo dos canais. Através das simulações 2D, também foram descobertos dois regimes de transição do transporte de água.

Existe um trabalho cujo desenvolvimento do modelo (Guvelioglu e Stenger, 2007) assume uma única fase de vapor, ou seja, a formação de água líquida não foi considerada. No entanto, quando comparado com os modelos difásicos referidos na literatura, os níveis de actividade da água considerados neste estudo são menores que os referidos para a existência de duas fases. Este estudo mostrou que o grau de humidade relativa dos reagentes, bem como os seus caudais são parâmetros críticos no desempenho de uma célula de combustível. O caudal de ar e o grau de humidade relativa devem ser controlados por forma a prevenir tanto a secagem da membrana como o encharcamento.

Outras estratégias usadas para tornar eficiente a gestão da água passam por decisões ligadas à geometria dos canais, nomeadamente a escolha de escoamento em co-corrente ou escoamento em contra-corrente e de configurações em serpentina ou interdigitais em vez de canais paralelos.

II.4.2 TRANSPORTE DIFÁSICO

Um aspecto que deve ser levado em conta quando se estudam os fenómenos que ocorrem numa PEMFC é o transporte difásico. No lado do cátodo ocorre, como já foi referido, produção de água, podendo ser formada na fase líquida, principalmente para valores elevados de intensidade de corrente. A água líquida limita o transporte de gases reagentes e cobre parte dos sítios activos do catalisador, fazendo com que o desempenho da célula piore drasticamente. Os regimes de distribuição de água são caracterizados por uma corrente específica de viragem. Acima desta corrente específica de viragem forma-se água líquida e o regime passa de unifásico a difásico. O mecanismo dominante de transporte de água na zona de duas fases é a capilaridade. Quando a massa volúmica do vapor de água na interface membrana/cátodo atinge o valor de saturação, correspondente à temperatura da operação, a água líquida começa a aparecer, marcando o fim do regime de uma só fase. A presença de água líquida reduz os espaços porosos para o transporte de oxigénio, o que diminui a velocidade de reacção. O modelo de duas fases é necessário para células de combustível que operem a altas correntes específicas, uma gama de especial interesse para aplicações de transportes. É de notar que a corrente específica de viragem diminui com o aumento a humidade relativa dos gases reagentes, comprimento do canal e espessura do cátodo e com a diminuição da velocidade de entrada dos gases reagentes, da pressão de operação e da espessura do canal (Wang *et al.*, 2001).

A extensão e os efeitos do encharcamento dependem bastante da interacção entre as condições de operação, particularmente quando se usam caudais de reagentes e temperaturas baixas (Pasaogullari *et al.*, 2005) ou quando a água líquida não é removida logo do cátodo (Liu *et al.*, 2006; Liu *et al.*, 2007b), e das propriedades da membrana. A acumulação de água líquida nos canais observa-se apenas após a saturação completa do gás com o vapor de água, uma vez que o transporte e

evaporação do vapor de água são relativamente mais rápidos do que o transporte da água líquida (Natarajan e Nguyen, 2005). Além disso, uma vez encharcados os canais, a remoção da água líquida do eléctrodo diminui pois a remoção da água líquida dos canais também diminui devido à diminuição do gradiente de saturação da água. Por um lado, o encharcamento da camada de difusão e da camada catalítica ocorre antes do encharcamento dos canais, uma vez que a água é produzida na camada catalítica e expelida para os canais através da camada de difusão (Yamada *et al.*, 2006). Geralmente, a maioria das consequências de um encharcamento por um curto período de tempo são reversíveis (St-Pierre *et al.*, 2000), mas são necessários mais de 30 minutos para atingir um novo estado estacionário quando se altera a corrente específica devido ao processo lento de transporte de água líquida (He *et al.*, 2003). Além disso, a operação por um longo período de tempo em condições de encharcamento pode levar à degradação dos materiais da membrana e limitar o fornecimento de reagentes (St-Pierre *et al.*, 2000).

A maioria dos modelos apresentados na literatura despreza o transporte difásico, A não consideração dos efeitos de duas fases é uma aproximação particularmente grosseira quando se opera a valores de intensidade de corrente elevados. No entanto, existem já alguns modelos que tratam o transporte difásico de água.

Pela primeira vez, num estudo de modelação matemática, a curva de polarização e a distribuição da água e do oxigénio incorpora os regimes uni e difásico no cátodo (Wang *et al.*, 2001).

Mais recentemente, surgiu um modelo difásico e multi-componente (You e Liu, 2006). O modelo prevê os perfis de concentração do oxigénio e do vapor de água, a distribuição local da corrente específica e as perdas, o perfil de água na membrana e curvas de polarização para diferentes pressões. A fracção mássica de vapor de água aumenta ao longo do canal devido à evaporação da água líquida na camada catalítica e consequente difusão para o canal. Quando o ar atinge o estado de saturação, a água líquida não pode ser evaporada e permanece no estado líquido. Quando a corrente específica é baixa, o fluxo de oxigénio é baixo, sendo também baixo o gradiente de concentração. Com o aumento da corrente específica, mais oxigénio é consumido e, por isso, a concentração de oxigénio na camada catalítica diminui. A partir de uma dada corrente específica ($1,2 \text{ A/cm}^2$) é consumido mais oxigénio na região catalítica mais próxima da camada de difusão de gases, sendo esta zona chamada de “região activa”. A restante região onde não se encontra oxigénio é denominada de “região inactiva”. Devido às limitações ao transporte de massa do oxigénio, esta região inactiva não contribui para a produção de corrente. Para uma dada corrente específica, aumentar a concentração de oxigénio e diminuir as perdas por redução do mesmo é favorável à diminuição da região inactiva. A baixas correntes específicas não existe água líquida no cátodo, por isso a actividade da água no cátodo é menor que a do ânodo. Assim, a difusão da água é no mesmo sentido do fluxo electro-osmótico. A altas correntes específicas, é produzida mais água no cátodo e forma-se água líquida. Assim, a actividade da água é maior no cátodo que no ânodo, tendo a difusão da água o sentido oposto ao fluxo electro-osmótico.

Na tentativa de descrever com maior rigor o desempenho de uma célula de combustível, foi desenvolvido um modelo em estado estacionário, a duas dimensões, que considera o transporte de água líquida nos poros, transporte de espécies gasosas, protões, energia e água dissolvida na membrana (Siegel *et al.*, 2004). As reacções electroquímicas foram modeladas com equações de

velocidade padrão, adaptadas a uma estrutura catalítica de aglomerados. O modelo prevê curvas de polarização representando o efeito da água líquida, bem como a influência da água líquida na variação da corrente específica ao longo da direcção do fluxo. São apresentados também perfis de saturação no cátodo e a variação do conteúdo de água na MEA. Não se considerou aqui transporte convectivo. Mediante os resultados, os autores verificaram que a influência do arrasto electro-osmótico é muito importante. A baixas correntes específicas, há apenas uma ligeira variação no conteúdo da água ao longo da MEA. Isto deve-se à baixa contribuição do arrasto electro-osmótico e ao facto da actividade da água no cátodo e ânodo ser idêntica. Quando a corrente específica aumenta, o perfil de água começa a diferenciar-se, o ânodo desidrata e o conteúdo de água no cátodo aumenta.

Para investigar o efeito do encharcamento da camada de difusão de gases no desempenho da célula foram efectuadas simulações 3D com CFD com uma PEMFC. Os resultados mostram que um aumento no grau de encharcamento da membrana, que pode ocorrer numa camada de difusão não tratada reduz fortemente a difusividade efectiva dos gases, o que leva a um aumento das perdas por concentração, e, conseqüentemente, a uma redução do desempenho da célula (Shimpalee *et al.*, 2007).

Existem também modelos desenvolvidos para estado transiente (Wu *et al.*, 2007). Os resultados deste modelo, 2D, demonstram que o comportamento dinâmico de uma PEMFC completamente humidificada é determinado, principalmente, pelas condições de encharcamento do cátodo e o transporte de oxigénio na camada de difusão.

Recentemente, foi proposto um modelo com a camada de difusão de gases parcialmente encharcada com o objectivo de estimar as condições operatórias para as quais ocorre encharcamento numa pilha de combustível (Karimi e Li, 2005; Karimi *et al.*, 2009). O modelo consegue prever o desempenho de uma pilha PEMFC em função da pressão, concentrações de espécies e encharcamento da camada de difusão de gases.

II.5 DESEMPENHO DA CÉLULA

O desempenho de uma célula de combustível depende de vários factores relacionados com a sua concepção, nomeadamente, configuração de canais, camadas catalíticas e camadas difusoras e membrana usadas, bem como das condições de operação utilizadas, tais como temperatura, pressão, caudais e humidade relativa. É essencial a compreensão de todos os fenómenos envolvidos no estudo das células de combustível, de modo a melhorar o seu desempenho, acoplando a modelação numérica à parte experimental.

II.5.1 CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO

II.5.1.1 TEMPERATURA

O desempenho da célula de combustível aumenta com o aumento da temperatura de operação da célula, uma vez que as taxas de transferência de massa aumentam e a resistência da célula diminui. No entanto, este aumento do desempenho apenas acontece se for providenciada humidificação suficiente, por isso, tem que se ter em conta também a temperatura e o grau de humidade com que os reagentes entram na célula. Se a humidificação não for suficiente, o desempenho da célula diminui devido à diminuição da condutividade da membrana e à possível redução da área activa do catalisador. Foram efectuados vários estudos para verificar a influência da temperatura no desempenho da célula de combustível.

Foi estudado o efeito da temperatura numa célula com canais interdigitais na gama de 40-80 °C (Wang e Liu, 2004). Os autores concluíram que o desempenho da célula melhorava com o aumento da temperatura da célula devido ao aumento da condutividade na membrana e ao aumento da corrente específica de troca. A corrente específica de troca varia de forma aproximadamente linear com a temperatura da célula dos 50 °C aos 80 °C.

Outros autores (Yan *et al.*, 2006b) também estudaram o efeito da temperatura numa célula com canais interdigitais e verificaram que o desempenho da célula aumentava com o aumento da temperatura da célula até aos 50 °C. A partir desta temperatura, um aumento da temperatura da célula leva à diminuição do desempenho da célula devido à desidratação da membrana e à redução da área activa na superfície do catalisador.

O desempenho da célula melhora com o aumento da temperatura da célula e da temperatura de humidificação da corrente catódica (Yan *et al.*, 2006a). No entanto, se a temperatura da célula for superior ou igual à temperatura de humidificação da corrente anódica, o desempenho da célula piora devido à humidificação insuficiente no interior da célula.

Foi estudada a influência da temperatura da célula no desempenho de várias células com configurações de canais diferentes (Yan *et al.*, 2006c). Os autores concluíram que o efeito da temperatura segue a mesma tendência nos cinco desenhos de canais estudados. Quando a temperatura da célula aumenta de 50 para 70 °C, a humidificação deixa de ser suficiente, provocando um aumento na resistência ao transporte de massa, afectando negativamente o desempenho da célula.

O desempenho da célula de combustível é melhor quando se aumenta a temperatura da célula, em condições ideais de humidificação (Amirinejad *et al.*, 2006). O aumento do desempenho da célula pode ser explicado por duas razões: a difusividade aumenta e a resistência ao transporte de massa diminui, e por outro lado a condutividade iónica na membrana também aumenta. Além disso, também a cinética das reacções electroquímicas melhora. Usando gases secos verifica-se um comportamento diferente para baixas e altas correntes específicas: o desempenho da célula aumenta com o aumento da temperatura para altas correntes específicas e diminui para baixas correntes específicas. Na região de baixas correntes específicas, a água produzida no cátodo não é suficiente para humidificar o ânodo pelo transporte difusivo de água em direcção ao ânodo. Na região de altas correntes específicas, a taxa de produção de água no cátodo aumenta e a hidratação da membrana pode ser feita pelo mecanismo de transporte difusivo de água do cátodo para o ânodo.

A influência da temperatura foi estudada também para uma pilha de combustível (Jang *et al.*, 2008). Os autores concluíram que o desempenho da célula e da pilha aumentavam com o aumento da temperatura de humidificação do ânodo, especialmente para a célula no centro da pilha. Foram obtidos resultados semelhantes para o cátodo. As diferenças no desempenho de cada célula na pilha aumentam com o aumento da temperatura da célula. No entanto, o desempenho global da pilha pode ser melhorado com uma gestão adequada do aumento da temperatura da célula.

II.5.1.2 PRESSÃO

O desempenho da célula de combustível aumenta com o aumento da pressão. Este aumento verifica-se pois a taxa das reacções electroquímicas são proporcionais às pressões parciais dos reagentes. O aumento da pressão parcial faz com que o contacto dos reagentes com o catalisador seja melhor, aumentando assim o desempenho da célula. Este efeito é mais notório para intensidades de corrente elevadas. No entanto, na prática, o aumento de pressão pode não ser muito vantajoso, dado que pode originar fugas de reagentes da célula. Também pode ser necessário um compressor para o ar, o que provoca um aumento de custos e uma diminuição no rendimento global por diminuição da electricidade disponível.

Existem estudos do efeito da variação da pressão de ambos os gases de 1 atm até 3 atm (Amirinejad *et al.*, 2006). Os autores concluíram que o aumento da pressão dos gases melhorava o desempenho da célula. A tensão de circuito aberto aumenta com o aumento da pressão, de acordo com a equação de Nernst. O efeito de pressurizar o cátodo tem mais influência do que a pressurização do ânodo, quando são usados gases secos, particularmente na região de altas correntes específicas. Este fenómeno pode ser explicado pelo transporte de água na membrana do cátodo para o ânodo por difusão, melhorando assim o nível de hidratação da membrana. Para valores altos de corrente específica, a taxa de produção de água no cátodo é alta e o gradiente de pressão na membrana do cátodo para o ânodo, quando se usam gases humidificados, previne o encharcamento da membrana do lado do cátodo. Outra vantagem da pressurização, já referida, é que aumenta a pressão parcial dos gases, contribuindo para um aceleração das reacções de oxidação/redução.

O desempenho da célula melhora com o aumento da pressão devido ao aumento das pressões parciais dos gases (Wang e Liu, 2004). A tensão de circuito aberto e a corrente específica de troca aumentam também com o aumento da pressão parcial dos gases.

II.5.1.3 CAUDAIS DE REAGENTES

O desempenho da célula de combustível aumenta com o aumento dos caudais de reagentes, pois a probabilidade das moléculas interagirem com o electrólito é maior. Se os caudais forem inferiores ao estequiometricamente necessário para que a reacção se dê, o desempenho da célula piora

drasticamente. O aumento dos caudais de reagentes faz com que a quantidade de água introduzida na célula também aumente (no caso da introdução de reagentes humidificados), condição, à partida, favorável para o aumento do desempenho da célula. No entanto, a quantidade de água arrastada pelo ar no lado do cátodo para fora da célula também aumenta, podendo originar zonas secas na membrana. Assim sendo, apesar, de teoricamente, o aumento de caudal implicar um aumento no desempenho da célula, nem sempre a introdução de um caudal de ar mais elevado é vantajosa. Dependendo das condições de humidade criadas no interior da célula, o desempenho da célula pode piorar no caso do aumento dos caudais provocar a secagem ou o encharcamento da célula.

O desempenho da célula melhora com caudais elevados de hidrogénio e baixos de ar, para os casos em que se usavam gases humidificados a 75% ou a 100% (Guvelioglu e Stenger, 2007). Isto acontece devido ao aumento da concentração de água na membrana, resultando numa maior condutividade. Para estes casos de humificação elevada, o fluxo de água por arrasto electro osmótico excede o fluxo difusivo do cátodo para o ânodo. O aumento do caudal de hidrogénio humidificado melhora o desempenho da célula porque é fornecida mais água ao ânodo, humidificando melhor a membrana. No entanto, caudais elevados de hidrogénio implicam uma utilização de combustível maior, sendo necessária a reciclagem do hidrogénio para se obterem boas eficiências globais do processo. O aumento do caudal de ar leva a um desempenho pior da célula, pois faz com que a remoção da água do lado do cátodo seja mais rápida, desfavorecendo a hidratação da membrana.

II.5.2 CONFIGURAÇÃO DE CANAIS

A escolha de uma configuração de canais deve ter como objectivo proporcionar uma boa distribuição dos reagentes e uma remoção eficaz da água formada no cátodo. Até agora, foram adoptadas três configurações de canais típicas na maioria das aplicações práticas: configuração convencional (a), configuração interdigital (b) e configuração em serpentina (c):

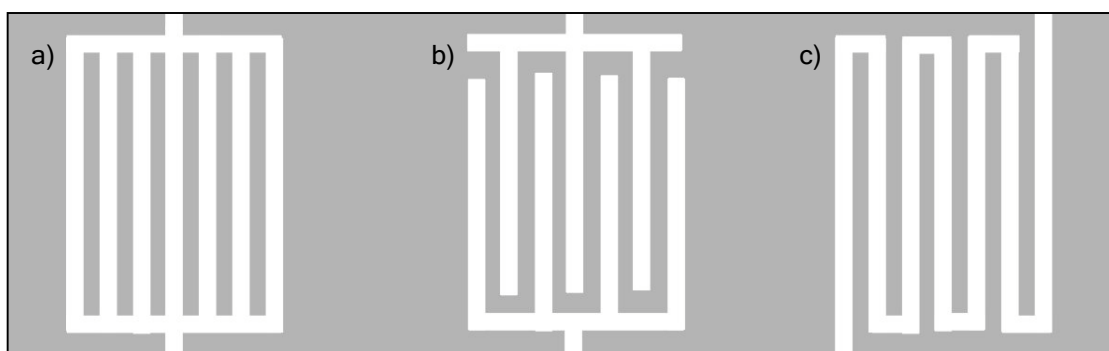


Figura II.7 - Representação das configurações de canais mais utilizadas nas PEMFC (Sorensen, 2005): a) configuração convencional; b) configuração interdigital; c) configuração em serpentina.

Na configuração convencional o mecanismo dominante para o transporte dos reagentes e produtos é a difusão, o que limita a taxa de transporte dos reagentes levando a uma acumulação excessiva de água no cátodo (Liu *et al.*, 2006).

Na configuração interdigital os canais são fechados, forçando os gases a passar para a camada de difusão de gases, deixando a difusão de ser o mecanismo de transporte dominante, passando então a ser a convecção forçada. A força de atrito resultante do fluxo de gases ajuda a eliminar a água do eléctrodo, reduzindo significativamente o encharcamento, melhorando assim o desempenho da célula (Wood *et al.*, 1998). No entanto, a necessidade de pressões maiores para forçar o gás a passar através da camada de difusão pode resultar em perdas de potência e secagem da membrana para correntes específicas baixas. Em casos extremos pode também originar danos nas camadas de difusão.

Para os canais com configuração em serpentina (Park e Li, 2007), os gases sofrem uma queda de pressão e a concentração muda ao longo do canal. Como a secção dos canais é muito pequena (na ordem de $1\text{mm} \times 1\text{mm}$ ou menos), enquanto que o comprimento do canal é muito longo, a queda de pressão torna-se substancial, criando um gradiente de pressão através do eléctrodo poroso, muito maior do que o gradiente de pressão ao longo do canal e provocando fugas de gases entre os canais adjacentes. Assim, induz convecção no eléctrodo, transportando o reagente para a camada catalítica (onde se dá a reacção electroquímica) e removendo a água formada.

Apesar deste desenho de configuração de canais ser o mais usado, não é o ideal, apresentando vários problemas. Primeiro, os gases têm que percorrer um caminho relativamente longo, provocando uma queda de pressão e, consequentemente, perdas de potência parasitas associadas ao fornecimento de ar ao cátodo. Ocorre também um decréscimo significativo da concentração de reagente desde a entrada no canal até à saída, conduzindo a consideráveis perdas por concentração para células de grandes dimensões. A maior das desvantagens desta configuração é a promoção de desidratação nas regiões próximas da entrada dos canais e de encharcamento nas regiões próximas da saída dos canais. Este problema faz com que se consigam atingir bons desempenhos em células de pequena dimensão e fracos desempenhos em células aparentemente semelhantes mas de grandes dimensões, o que dificulta o estabelecimento de leis escalares para células PEM (Li *et al.*, 2007).

Os canais com configuração em serpentina podem ser simples ou múltiplos. Existe um estudo do efeito do número de canais independentes em serpentina (Wang *et al.*, 2008). Os autores verificaram que à medida que a tensão decresce as diferenças no desempenho tornam-se mais evidentes, apresentando a configuração de serpentina simples melhor desempenho do que as configurações em serpentina com dois ou três canais. Os autores estudaram a distribuição de água líquida e de caudal de oxigénio e verificaram que a configuração de serpentina simples favorecia a utilização do reagente e a remoção da água líquida formada, apresentando, por isso, melhor desempenho.

Resumindo, o desenho de canais ideal deve providenciar uma concentração uniforme de reagentes e uma queda de pressão razoavelmente pequena entre a entrada e a saída do canal de modo a minimizar as perdas parasitas. Deve também manter a membrana com hidratação suficiente em toda a superfície, evitando a desidratação perto da entrada do canal e deve assegurar um mecanismo de remoção de água eficaz de modo a prevenir o encharcamento da membrana próximo da saída do canal (Li *et al.*, 2007).

II.6 MODELAÇÃO DE UMA PEMFC

Actualmente, as células de combustível são uma das tecnologias mais promissoras na geração de energia para aplicações em transportes e em sistemas estacionários de pequena escala. O interesse nesta tecnologia advém principalmente dos grandes avanços conseguidos na aplicação das células de combustível de membrana permutadora de protões (PEMFC) (Chang *et al.*, 2002; Barbir, 2005; Biylkoglul, 2005) caracterizadas pelo uso de uma membrana como electrólito.

Apesar de já existirem protótipos de veículos automóveis movidos a células de combustível, falta ainda reduzir o custo e aumentar o rendimento do processo. De modo a aumentar o desempenho do sistema, a optimização do projecto e a análise dos sistemas de células de combustível são muito importantes.

Os modelos das células de combustível podem ser divididos em três categorias: analíticos, semi-empíricos e mecanicistas. Os modelos analíticos são a ferramenta ideal para perceber o efeito de parâmetros básicos no desempenho de uma célula de combustível. Nestes modelos são assumidas várias simplificações de modo a tornar o modelo resolúvel analiticamente, obtendo-se uma correlação entre a tensão e a corrente. Estes modelos fornecem previsões aproximadas mas têm a vantagem de serem facilmente implementados. Os modelos semi-empíricos combinam expressões analíticas com correlações empíricas. Têm a desvantagem de serem limitados à gama de operação para a qual as correlações empíricas foram determinadas. São bastante úteis para prever o desempenho de células com configurações já conhecidas, mas não conseguem prever o desempenho de células com desenhos inovadores ou com parâmetros fora da gama de determinação da correlação empírica. Além disto, as relações empíricas não permitem uma compreensão adequada dos fenómenos que ocorrem numa célula, apenas correlacionam entradas com saídas. Nos modelos mecanicistas as equações diferenciais e algébricas são derivadas baseadas nos fenómenos físicos e electroquímicos que acontecem na célula. Estes modelos são mais precisos que os analíticos, pois são assumidas poucas ou nenhuma simplificações. Estas equações são resolvidas usando métodos computacionais de maior ou menor complexidade. É frequente o recurso a métodos de resolução baseados em CFD (*Computational Fluid Dynamics*). Requerem, normalmente, tempos muito elevados de implementação e de simulação.

Como já foi referido, numa célula de combustível ocorrem vários fenómenos simultaneamente: reacções electroquímicas, escoamento de fluidos, processos de transferência de massa, de calor e de cargas eléctricas. Estes processos têm um impacto significativo em dois aspectos muito importantes: i) gestão térmica e gestão da água; ii) limitações ao transporte de massa. A gestão da água deve assegurar uma hidratação adequada da membrana de modo a manter uma boa condutividade iónica e, conseqüentemente, um bom desempenho. A modelização de células de combustível constitui um desafio face à ocorrência de todos estes processos em geometrias irregulares, incluindo meios porosos.

Para a modelização de células de combustível a hidrogénio a literatura é vasta e existem vários modelos dos três tipos.

II.6.1 MODELOS ANALÍTICOS

Vários autores desenvolveram modelos tendo em conta vários processos físicos. Num dos trabalhos mais importantes já realizados (Bernardi e Verbrugge, 1992) os autores desenvolveram um modelo isotérmico unidimensional (1D). Mais recentemente, foi desenvolvido um modelo semi analítico 1D+1D (Kulikovsky, 2004) que tem em conta o transporte de oxigénio e de água através da célula e ao longo do canal e que prevê a corrente específica limite.

Existe um modelo (Fukada, 2001) que tem em conta a difusão do oxigénio e do vapor de água, as reacções electroquímicas e o factor de eficiência de um catalisador poroso de platina no cátodo. O transporte de água e de oxigénio nas regiões de difusão e nas camadas catalíticas é descrito pela equação de Stefan-Maxwell. É considerada a reacção catódica no catalisador poroso de platina. São apresentados os perfis de pressão parcial dos gases em função da dimensão considerada (através da célula) para a região de difusão e para a região catalítica. É apresentada a variação da tensão na camada catalítica. São apresentadas também curvas de polarização para diâmetros de catalisador diferentes. A difusão dos iões de hidrogénio e de oxigénio através do catalisador é o fenómeno que mais contribui para a queda de tensão.

Foi estudado o consumo da alimentação líquida ou gasosa fornecida aos canais de uma PEMFC (Kornyshev e Kulikovsky, 2001). Neste trabalho, são obtidas expressões analíticas simples que definem os perfis de concentração da alimentação ao longo do canal e expressões para o comprimento característico de consumo (comprimento do canal ao fim do qual o oxigénio foi completamente consumido). O balanço de massa é representado através da equação da continuidade apenas segundo a direcção z (distância ao longo do canal). O modelo despreza as limitações ao transporte de massa das espécies para os sítios de reacção. São consideradas duas espessuras de camada catalítica: densa e fina. Estes dois casos dão, respectivamente, estimativas baixas e altas para o comprimento de consumo.

Existe um modelo isotérmico (Standaert *et al.*, 1996) que é independente do tipo de célula de combustível e pode ser usado para uma descrição geral de células com alimentação de combustível e oxidante gasosos. São derivadas expressões simples que relacionam a tensão obtida com a utilização do combustível. O modelo pode ser simplificado através da introdução de uma corrente de entrada equivalente e por uma relação linear da tensão local de Nernst como função de utilização do combustível. Este modelo contém duas variáveis independentes, a resistência externa da carga e o a corrente de entrada equivalente (corrente máxima produzida no caso de uma utilização completa do combustível). Os autores concluíram que as células de combustível podem funcionar com factores de utilização de combustível altos sem uma grande diminuição da tensão ou potência da célula.

Foi desenvolvido um modelo unidimensional (Scott e Argyropoulos, 2004) que tem em conta o transporte de massa, descrito por um coeficiente de transferência de massa. O modelo é resolvido analiticamente, conduzindo a uma equação algébrica que prevê a influência de parâmetros do eléctrodo, como condutividade eléctrica, espessura e área de superfície específica na polarização do eléctrodo. O modelo pode prever também a influência da concentração de reagentes e do transporte interno de massa na polarização do eléctrodo. A movimentação dos protões e dos electrões na região

carbono/catalisador e região ionomérica que cobre o catalisador é descrita pela lei de Ohm. A cinética das reacções electroquímicas é descrita pela expressão de Butler - Volmer.

Surgiu também um modelo que usa uma nova aproximação para o cálculo da resistência da membrana (De Francesco *et al.*, 2004). Neste modelo, é apresentada uma expressão que traduz o balanço de massa global à membrana. O fluxo de água através da membrana tem em conta o arrasto electro-osmótico e a difusão da água devido a gradientes de concentração e de pressão. O coeficiente de difusão dos iões de hidrogénio é considerado constante. A resistência da membrana é calculada tendo em conta apenas uma dimensão. A tensão da célula é calculada segundo um artigo anterior dos mesmos autores, introduzindo a equação deduzida para as perdas óhmicas da membrana. O modelo prevê razoavelmente bem o desempenho da célula.

II.6.2 MODELOS SEMI-EMPÍRICOS

Neste tipo de modelos, são aplicadas relações empíricas quando os fenómenos físicos são difíceis de modelar ou porque a teoria associada ao fenómeno em causa não está bem compreendida.

Foi desenvolvido um modelo semi-empírico (Springer *et al.*, 1991) para aplicar a uma célula de combustível parcialmente hidratada. A relação empírica utilizada foi desenvolvida correlacionando a condutividade protónica da membrana e a porosidade do eléctrodo com o conteúdo de água na membrana de Nafion. Grande parte dos modelos desenvolvidos posteriormente utilizou estas correlações para a determinação da condutividade da membrana de Nafion.

Foram usadas relações semi-empíricas (Amphlett *et al.*, 1995) para estimar as perdas de tensão e ajustados coeficientes paramétricos numa equação que prevê a tensão da célula em função da intensidade de corrente. Este modelo tem em conta as perdas por activação e óhmicas. As pressões parciais e concentrações de hidrogénio e oxigénio foram determinadas empiricamente em função da temperatura, corrente específica e fracções molares dos gases nos canais. Consequentemente, a tensão de circuito aberto, as perdas por activação e a resistência da célula são também função da temperatura, pressões parciais, concentrações e corrente específica de operação. Outros autores (Pisani *et al.*, 2002) também usaram uma aproximação semi-empírica para estudar as perdas por activação e as perdas óhmicas, bem como as limitações de transporte na região reactiva do cátodo.

O transporte de água numa célula de combustível foi estudado usando uma aproximação semi-empírica (Maggio *et al.*, 2001). Os autores modelaram as perdas por concentração assumindo que a porosidade efectiva do cátodo era uma função da corrente específica (uma vez que a produção de água está relacionada com a corrente específica). Assumiram que a porosidade efectiva disponível para o gás diminui linearmente com o aumento da corrente específica. Esta diminuição ocorre porque uma percentagem dos poros estão ocupados com a água líquida. Este resultado indica que é mais provável que a desidratação da membrana ocorra mais do lado do ânodo do que do lado do cátodo.

Foi desenvolvido um modelo genérico (Mann *et al.*, 2000) aceitando como variáveis de entrada do modelo não só valores de variáveis de operação como pressões e composições dos gases de entrada, temperatura da célula e densidade de corrente, mas também parâmetros como a área activa e a

espessura da membrana. Uma inovação deste modelo é a introdução de um termo simples, que incorpora o envelhecimento da membrana. Este termo é baseado na ideia que a capacidade da membrana de conter água se vai deteriorando com o tempo. O modelo tem em conta as perdas por activação do ânodo e do cátodo e as perdas óhmicas, usando maioritariamente equações empíricas.

Existe outro modelo (Fowler *et al.*, 2002) baseado no anterior mas que trata com maior profundidade o envelhecimento da MEA. São introduzidos três termos para este efeito: um termo é baseado na ideia que a capacidade da membrana de conter água se vai deteriorando com o tempo, o segundo envolve as constantes aparentes da taxa de reacção catalítica associadas às reacções no ânodo e cátodo e as mudanças na actividade catalítica ou densidade de sítios activos devido à degradação do catalisador; o último tem a ver com a diminuição da taxa de transferência de massa na MEA. Com a incorporação destes termos, o modelo torna-se mais realista.

Os modelos semi-empíricos foram também usados para modelar pilhas de células de combustível. Foi usada uma aproximação deste tipo para modelar uma pilha de combustível durante ciclos de condução automóvel (Maxoulis *et al.*, 2004). Os autores combinaram um modelo já existente (Amphlett *et al.*, 1995) com o software comercial ADVISOR (usado para simular condições de condução em veículos). Foram estudados os efeitos do número de células por pilha, a cinética do eléctrodo e a concentração da água na membrana no consumo de combustível. Os autores concluíram que um número maior de células por pilha melhora a eficiência da pilha, melhorando também a economia do combustível.

II.6.3 MODELOS MECANICISTAS

Um dos primeiros modelos mecanicistas para uma PEMFC foi um modelo unidimensional (Bernardi e Verbrugge, 1992), em estado estacionário e isotérmico, que descrevia o transporte da água, o transporte das espécies reagentes, bem como as perdas por activação e óhmicas. O modelo assume hidratação completa da membrana e permite calcular a quantidade de água que é necessário fornecer ou remover para manter a hidratação da membrana. Este trabalho serviu de base para a modelação de PEMFC.

Foi desenvolvido um modelo unidimensional em estado estacionário (Mishra *et al.*, 2005) que considera 5 regiões distintas entre os canais (eléctrodo do ânodo, camada catalítica do ânodo, membrana, eléctrodo do cátodo e camada catalítica do cátodo). Para os eléctrodos são consideradas as equações de conservação de massa e de energia. Para a camada catalítica do ânodo são consideradas as equações de conservação de massa, energia e reacção. Para a membrana são descritas as equações de energia, tensão e fluxo de água. Como resultados são apresentados perfis de concentração de oxigénio e hidrogénio, humidade relativa, fluxo de vapor de água e de água líquida, diferença de temperatura e tensão, além de outros. Os autores concluíram que para maximizar a potência deve-se aumentar a temperatura de operação da célula, baixar a pressão do ânodo e aumentar a humidificação do ânodo.

Existe um modelo bidimensional (Serrafero *et al.*, 2005) que tem em conta as equações de transporte de massa e de carga através da membrana, de energia (na fase gasosa e sólida) e balanços de movimento no plano da célula. O cálculo de todas as perdas de tensão e das condições de humidade

e temperatura no ânodo e no cátodo ajudam a compreender como evitar condições de operação indesejáveis. Um interesse particular deste modelo é o facto de poder simular vários sistemas de alimentação (co-corrente, contra-corrente, fluxo cruzado) bem como diferentes geometrias de canais (convencional, serpentina, interdigital). O modelo é resolvido utilizando o método das diferenças finitas, na linguagem de programação Fortran.

Os efeitos de vários parâmetros de operação como temperatura e pressão são investigados em detalhe num modelo tridimensional e não-isotérmico (Berning e Djilali, 2003). Considera uma só fase e fluxo de várias espécies nos canais e no meio poroso. A difusão das espécies é descrita pela lei de Fick, a cinética da reacção é traduzida pela equação de Butler-Volmer. A lei de Nernst-Planck é usada para o transporte dos protões através da membrana e uma versão modificada da equação de Schogl é usada para ter em conta o fluxo de água líquida através da membrana. O software usado para a resolução deste modelo foi um pacote comercial, o CFX-4.3.

Mais recentemente, observa-se uma tendência para a aplicação de métodos computacionais de dinâmica de fluidos à modelização de células de combustível (Um *et al.*, 2000; Wang *et al.*, 2001). Devido à configuração da célula os fenómenos de transporte são tridimensionais, por isso foram surgindo alguns trabalhos que têm em conta as três dimensões (Berning *et al.*, 2002; Ju *et al.*, 2005a).

A importância da consideração de gradientes de temperatura na modelização de células de combustível foi demonstrada em vários trabalhos (Djilali e Lu, 2002; Ramousse *et al.*, 2005). Foi desenvolvido um modelo tridimensional (Ju *et al.*, 2005a), não isotérmico, que engloba os mecanismos de geração de calor, incluindo o calor irreversível devido às reacções electroquímicas, entropia e efeitos de Joule resultantes da resistência eléctrica iónica. A parte térmica do modelo é acoplada aos modelos electroquímicos e de transporte de massa, permitindo um estudo compreensível da gestão térmica e da água nas células PEM. As simulações numéricas (efectuadas num pacote comercial de CFD - STAR-CD) indicam que o efeito térmico se torna mais relevante para valores altos de corrente específica e/ou valores baixos da condutividade térmica da camada de difusão de gases.

Existe um modelo tridimensional e não isotérmico (Sivertsen e Djilali, 2005) que considera o transporte difusivo e convectivo e prevê a concentração das várias espécies. É incluída a geração de calor associada às reacções electroquímicas. O modelo resolve as tensões iónicas e eléctricas na membrana e nos eléctrodos e as perdas por activação. São apresentadas equações de transporte de massa, transporte de energia, equações para as camadas de difusão de gases, equações para a distribuição de corrente na camada catalítica, equações de transferência de calor na membrana e de transporte de água. O modelo é resolvido usando o código comercial FLUENT. Nos resultados é analisada a influência do coeficiente de transferência do cátodo. O modelo prevê bem os resultados experimentais, excepto para altas correntes específicas (não tem em conta a formação da água líquida).

Foi desenvolvido um modelo transiente e multidimensional (Um *et al.*, 2000) que tem em conta a cinética electroquímica, a distribuição de corrente, a hidrodinâmica de escoamento nos canais e o transporte multicomponente. As equações de conservação válidas para os canais, eléctrodos de difusão de gases, camadas catalíticas e membrana foram desenvolvidas e resolvidas numericamente

usando CFD. São apresentadas curvas de polarização para comparação com resultados experimentais bem como os perfis de velocidade nos canais do ânodo e do cátodo, de fracção molar de vapor de água e de fracção molar de oxigénio.

De maneira a assegurar um desenvolvimento apropriado dos sistemas de células de combustível, alguns autores referem a necessidade dos modelos terem em conta progressivamente os fenómenos mais relevantes (von Spakovsky e Olsommer, 2002; Cheddie e Munroe, 2005; Oliveira *et al.*, 2007).

Mais recentemente foi publicado um artigo que interliga o modelo difásico com efeitos térmicos, onde as temperaturas da fase sólida e da fase fluida dentro das duas camadas do cátodo poroso são calculadas simultaneamente (Hwang *et al.*, 2007).

Existe um modelo para PEMFC que pode ser usado como formulação geral para simulação e análise do desempenho de uma célula (Baschuk e Li, 2009). Como exemplo, o modelo é aplicado a uma célula isotérmica, em estado estacionário e a duas dimensões. É assumido que a água pode estar quer na fase líquida quer na fase gasosa. O modelo inclui o transporte de gases nos canais, camadas de difusão e camadas catalíticas. O transporte de água e iões é baseado nas equações de Stefan-Maxwell. As simulações do modelo mostram que, embora parte da água necessária para a humedificação do ânodo seja fornecida pela água produzida no cátodo, uma parte significativa dessa água deve ser fornecida pela corrente contendo hidrogénio, daí a necessidade de utilizar gases completamente humedificados. O comprimento do canal tem um efeito significativo na produção de corrente da PEMFC, tendo um canal longo levado a piores desempenhos do que um canal curto. Esta diminuição de desempenho é causada pela variação do conteúdo de água ao longo do canal mais comprido.

II.7 APLICAÇÕES

As células de combustível tipo PEM, devido às suas propriedades, têm sido desenvolvidas e demonstradas em diversas aplicações.

A aplicação das PEMFC como tecnologia de conversão de energia principal nos veículos eléctricos tem tido um especial interesse nos últimos anos. Este interesse está relacionado com a combinação de avanços tecnológicos significativos com os projectos de demonstração em carros ou autocarros. Quase todos os fabricantes de carros já desenvolveram pelo menos um protótipo de veículo. Alguns fabricantes estão a desenvolver a sua tecnologia de células de combustível (como é o caso da General Motors, Toyota e Honda) enquanto outros compram as pilhas de combustível a fornecedores como a Ballard, UTC Fuel Cells e DeNora (caso das empresas DaimlerChrysler, Ford, Nissan, Mazda, Hyundai, Fiat, Volkswagen) (Barbir, 2005). Como projectos mais recentes, pode-se citar os protótipos da BMW e da Honda que são protótipos híbridos, funcionando com bateria e células de combustível. Em 2008 a Suzuki desenvolveu o primeiro veículo compacto movido unicamente a PEMFC que funciona com um tanque de hidrogénio de 70 MPa (Council, 2010). Algumas companhias também já fizeram protótipos de scooters movidos a hidrogénio (armazenado em hidretos metálicos) utilizando a tecnologia das células de combustível. No ramo dos transportes, também já existem carros de golf, barcos e veículos utilitários movidos a hidrogénio. Nos últimos anos, mais de 50 autocarros que

utilizam a tecnologia das células de combustível têm sido demonstrados por todo o mundo. Uma vez que os sistemas de células de combustível são muito mais silenciosos do que os motores de combustão, além da diminuição da poluição existe também diminuição do ruído. Um projecto que envolveu nove cidades Europeias foi o projecto CUTE (Clean Urban Transport for Europe) que consistia na utilização de 3 autocarros por cidade movidos a PEMFC. Uma das cidades envolvidas no projecto foi o Porto. Nesta cidade, o conceito de operação foi estruturado em três partes: produção de hidrogénio através de *steam-reformer*, operação dos autocarros movidos a células de combustível e cedência de informação aos parceiros do projecto. A empresa STCP foi responsável pelo funcionamento dos autocarros e a BP pela infra-estrutura de produção de hidrogénio e pelo fornecimento do mesmo.

Também existe o interesse em usar as células de combustível como sistema auxiliar de energia para os aviões. A Aerovironment concebeu o avião Puma, primeiramente apresentado em 2007. Este avião funciona com hidrogénio armazenado em hidretos metálicos. Em 2008, o avião bateu o seu recorde duas vezes: primeiro voou durante 7 horas e depois durante 9 horas. Este tipo de aviões tem especial interesse na área militar devido à baixa emissão de ruído. A General Motors, em parceria com a Hydrogenics, desenvolveu para o exército americano um protótipo de veículo militar equipado com um sistema de células de combustível reversível de 5 kW, para produção de electricidade e hidrogénio em locais remotos. Quando o veículo está em movimento, a célula de combustível actua como electrolisador. A electricidade para permitir a realização da electrólise da água é fornecida pelo motor a diesel do veículo. Quando o motor do veículo está desligado, o hidrogénio armazenado e o oxigénio retirado do ar são alimentados à célula de combustível para produzir electricidade, produzindo-se água como subproduto que é armazenada para repetir o ciclo. Em momentos de dificuldade, a água pode ser consumida pelos soldados.

Relativamente às aplicações no sector estacionário, existem inúmeros projectos já implementados. Mais de 2500 sistemas de células de combustível foram já instalados em todo o mundo - em hospitais, hotéis, escritórios, escolas, bem como estações de potência utilitárias - conectadas com a rede eléctrica de modo a providenciar potência suplementar e de reserva em áreas críticas ou instaladas independentemente de modo a servir áreas de difícil acesso. As estações de células de combustível podem ser instaladas perto do ponto de utilização e o calor produzido pode ser aproveitado (cogeração). Em grandes edifícios, estes sistemas de cogeração podem reduzir os custos de energia entre 20 e 40% comparativamente com a energia convencional (Council, 2010). Em 2008, foi instalada em Londres, pela Plug Power, uma unidade de 5 kW de potência eléctrica, de modo a demonstrar como a poluição e o ruído podem ser reduzidos. Está prevista a instalação de uma outra unidade no presente ano (2010). Em 2009, a Dantherm Power instalou na cidade de Columbia (USA) uma unidade de células de combustível auxiliar que assegura que a rede de rádio da cidade esteja sempre disponível, mesmo quando há cortes de energia.

As aplicações portáteis das células de combustível podem substituir as tradicionais baterias usadas em equipamentos electrónicos - telemóveis e computadores portáteis - e também gerar energia de forma remota, como num acampamento. Apesar do combustível preferencial ser o metanol pode também optar-se pelo hidrogénio armazenado em hidretos metálicos. Em geral, as células ideais para

este tipo de aplicações apresentam potências até 2 kW (Neto, 2005). A empresa britânica, Voller Energy, desenvolveu o VE100, um sistema de células de combustível portátil de 200 W que pode ser utilizado para alimentar câmaras, computadores e outros equipamentos electrónicos em locais remotos, recarregar baterias de iates e carros, entre outras possibilidades. Como combustível pode ser usado hidrogénio armazenado em hidretos metálicos (para curtos períodos de tempo) ou cilindros com hidrogénio comprimido (para períodos de tempo mais longos). Na Tabela II.1 apresentam-se os tempos de utilização conforme a potência requerida e o tipo de armazenamento:

Tabela II.1 - Tempos de utilização para o VE100 consoante a potência e o tipo de armazenamento usado (Neto, 2005).

Potência Eléctrica	10 Watt	60 Watt	100 Watt
Hidretos metálicos	16 horas	5 horas	3 horas
Hidrogénio comprimido (5 Litros)	280 horas	90 horas	56 horas

A Ballard Power Systems já oferece a tecnologia para aplicações em residências, escritórios e indústrias. O AirGen fornece 1 kW de potência e pode funcionar até 15 horas antes de ser reabastecido com hidrogénio. É interessante utilizar como sistema de reserva de energia quando a electricidade da rede eléctrica é interrompida, além de proteger os equipamentos das variações de tensão da rede eléctrica. Outro sector alvo deste tipo de aplicações é o sector militar. A eficiência, versatilidade, o período mais extenso de utilização e o facto de serem silenciosas, fazem das células de combustível uma tecnologia apropriada para algumas das necessidades dos militares.



Figura II.8 - Diversas aplicações das PEMFC (Ballard Power Systems, Clean Urban Transport for Europe, Suzuki, Daymaler Chrisler, Aerovironment, Dantherm Power, Voller Energy, General Motors e Hydrogenics e Plug Power).

II.8 SUMÁRIO E OBJECTIVO DO PRESENTE TRABALHO

Neste capítulo foram descritos os fundamentos dos processos de transporte de massa (hidrogénio, oxigénio, água) e calor e apresentou-se um breve resumo dos modelos existentes na literatura que tentam descrever com maior ou menor rigor os diversos fenómenos de transporte que ocorrem numa célula de combustível. Existe ainda a necessidade de uma investigação significativa nesta área para que as células de combustível se tornem rentáveis comercialmente e grandes esforços estão a ser efectuados nesse sentido.

Inovações na área dos materiais estão a ser desenvolvidas, tanto relativamente à membrana, como às camadas catalíticas e de difusão.

Outra área de extrema importância no desenvolvimento das PEMFC passa pela elaboração de modelos matemáticos que permitam prever as melhores condições de funcionamento para uma dada

célula de combustível com determinadas características. Os modelos são uma ferramenta muito útil e apesar do muito trabalho já efectuado neste campo, ainda existe a necessidade de modelos matemáticos que consigam descrever de forma rigorosa todos os fenómenos que ocorrem numa célula. Estes modelos são essenciais para definir regimes de operação e novas concepções de células que conduzam a melhores desempenhos.

Existem, como já foi referido, vários tipos de modelos, uns mais simples e outros mais elaborados, nomeadamente os que recorrem a CFD. Estes modelos não são, por vezes, muito úteis porque, apesar de serem mais rigorosos, os tempos de implementação e de simulação são demasiado elevados para uma tecnologia que está em constante desenvolvimento e para a qual se querem resultados rápidos.

Neste trabalho optou-se por tentar conciliar as vantagens e as desvantagens de cada tipo de modelo, tendo-se desenvolvido duas abordagens diferentes. O primeiro modelo desenvolvido é um modelo 1D, de implementação e simulação rápidas (recorrendo apenas a Excel e Matlab) mas que tenta ter em conta todos os fenómenos mais relevantes que ocorrem numa PEMFC: transporte de massa e de calor, incluindo a gestão da água. As principais limitações deste modelo são a impossibilidade de prever o efeito da geometria de canais (visto que considera apenas uma dimensão) e da não inclusão do efeito de duas fases. A formação de água líquida faz com que o desempenho da célula de combustível diminua, especialmente para valores de corrente específica elevados. A segunda abordagem é a modelação 3D, usando um software comercial que contém um módulo especialmente concebido para simulações de PEMFC. O software usado é o FLUENT.

Simultaneamente ao desenvolvimento das duas estratégias de modelação, efectuaram-se também testes experimentais com uma célula desenvolvida e construída de raiz usando membranas comerciais, de forma a validar os modelos.

CAPÍTULO III - MODELO 1D ACOPLANDO TRANSPORTE DE CALOR E MASSA

III.1 RESUMO

Os modelos matemáticos desempenham um papel de extrema importância no desenvolvimento da tecnologia das células de combustível. Os problemas mais críticos que necessitam de resolução são, como já foi referido anteriormente, a gestão da água e de calor. Por este motivo, no desenvolvimento deste modelo, foi dada particular atenção ao transporte da água através da membrana, assumindo-se transporte combinado por difusão e arrasto electro-osmótico. Assumiu-se ainda que o transporte de calor através das camadas de difusão é dominado pela condução e que nas camadas catalíticas existe geração ou consumo de calor. Pretende-se desenvolver um modelo relativamente simples, que permita reproduzir de forma rápida e eficaz os resultados experimentais e que permita, uma vez validado, otimizar condições de operação e desenvolver novos e melhorados projectos de células.

III.2 DESENVOLVIMENTO DO MODELO

III.2.1 CONSIDERAÇÕES

No desenvolvimento do modelo, assumiu-se que a célula de combustível é composta pelas diferentes camadas representadas na Figura III.1.

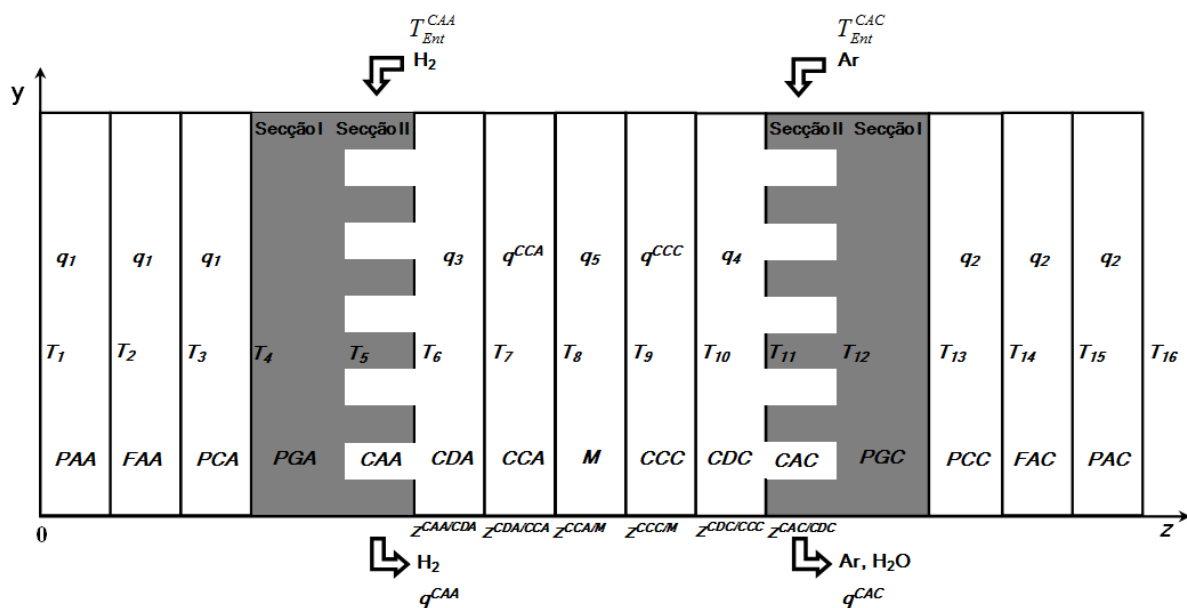


Figura III.1 - Representação esquemática de uma célula de combustível tipo PEM.

A célula consiste numa placa de alumínio (PA), numa folha de acetato (FA) ou borracha (PB), numa placa de cobre (PC) e numa placa de grafite (PG), com canais maquinados (CA), do lado do cátodo (C) e do lado do ânodo (A) e na MEA. A MEA inclui as camadas difusoras (CD), as camadas catalíticas (CC) do lado do ânodo e do lado do cátodo e a membrana (M). O acetato/borracha serve para isolar a placa de fecho (a placa de alumínio) da placa colectora de electrões (a placa de cobre).

O modelo apresentado baseia-se nas seguintes considerações:

- O transporte de massa e de calor ocorre em estado estacionário e unidimensional (direcção z na Figura III.1);
- Assume-se mistura de gases ideais (as pressões de operação e os gradientes de pressão são, normalmente, muito pequenos);
- O transporte de calor e de massa através das camadas de difusão e catalíticas é um processo dominado pela difusão (efeitos convectivos desprezáveis);
- Consideram-se modelos de Fick efectivos para o transporte de massa nas camadas de difusão e catalíticas;
- O modelo de transporte de energia térmica é baseado na equação diferencial de conservação da energia térmica (Lei de Fourier);
- A condutividade térmica de todos os materiais é constante;
- As perdas anódicas e catódicas são constantes nas camadas catalíticas;
- Considera-se unicamente geração ou consumo de calor nas camadas catalíticas;
- O calor gerado pelo fluxo de corrente (efeitos de Joule) através da célula é ignorado (normalmente é desprezável quando comparado com os outros termos do balanço energético, nomeadamente a baixas e moderadas correntes específicas);
- O transporte de água através da membrana é assumido como um efeito combinado de difusão e arrasto electro-osmótico;
- A condutividade protónica da membrana é função do número de moléculas de água por grupo iónico;
- As reacções nas camadas catalíticas são consideradas homogéneas;
- A cinética do ânodo é descrita por uma expressão de Tafel;
- A cinética do cátodo é descrita por uma expressão de Tafel;
- O escoamento nos canais do ânodo e do cátodo é tratado como um MPA (Misturador Perfeitamente Agitado), assim, a composição e a temperatura dentro dos canais são uniformes (esta consideração é feita habitualmente nos modelos unidimensionais);
- As correntes do ânodo e do cátodo actuam como fluidos que transferem calor, removendo calor da célula;
- Não foram considerados efeitos difásicos (esta consideração leva a desvios dos resultados experimentais para valores de corrente específica elevados devido à formação de gotas de água no cátodo).

III.2.2 MODELO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA

As concentrações dos reagentes e da água nas camadas catalíticas (CC) foram obtidas considerando o transporte por transferência de massa nos canais (CA) e nas camadas difusoras (CD) ao longo da direcção z para o cátodo e o ânodo.

III.2.2.1 CANAIS

Como anteriormente referido, o escoamento nos canais foi tratado como MPA (Misturador Perfeitamente Agitado) e as equações resultantes para os fluxos molares são as seguintes:

$$N_{H_2}^{CAA} = \frac{I}{2F} = \frac{Q^{CAA}}{A^{CAA}} (C_{H_2}^{Ent} - C_{H_2}^{CAA/CDA}) \Rightarrow C_{H_2}^{CAA/CDA} = C_{H_2}^{Ent} - \frac{IA^{CAA}}{2FQ^{CAA}} \quad \text{III.1}$$

$$N_{O_2}^{CAC} = \frac{I}{4F} = \frac{Q^{CAC}}{A^{CAC}} (C_{O_2}^{Ent} - C_{O_2}^{CAC/CDC}) \Rightarrow C_{O_2}^{CAC/CDC} = C_{O_2}^{Ent} - \frac{IA^{CAC}}{2FQ^{CAC}} \quad \text{III.2}$$

$$N_{H_2O}^{CAA} = \alpha \frac{I}{2F} = \frac{Q^{CAA}}{A^{CAA}} (C_{H_2O}^{Ent} - C_{H_2O}^{CAA/CDA}) \Rightarrow C_{H_2O}^{CAA/CDA} = C_{H_2O}^{Ent} - \frac{\alpha IA^{CAA}}{2FQ^{CAA}} \quad \text{III.3}$$

$$N_{H_2O}^{CAC} = (1 + \alpha) \frac{I}{2F} = \frac{Q^{CAC}}{A^{CAC}} (C_{H_2O}^{Ent} - C_{H_2O}^{CAC/CDC}) \Rightarrow C_{H_2O}^{CAC/CDC} = C_{H_2O}^{Ent} + \frac{(\alpha + 1)IA^{CAC}}{2FQ^{CAC}} \quad \text{III.4}$$

onde F é a constante de Faraday, I é a corrente específica da célula, C^{Ent} é a concentração molar à entrada para a espécie considerada, Q é o caudal volúmico que entra nos canais do ânodo ou do cátodo e o coeficiente de transporte de água, α , é definido como a razão entre o fluxo de água na membrana e o fluxo de cargas:

$$\alpha = \frac{N_{H_2O}^M}{I/(2F)} \quad \text{III.5}$$

Nas equações III.1 a III.4, a área A^{CA} é dada por:

$$A^{CA} = n_{Canais} \times W \times L \quad \text{III.6}$$

onde W e L são a largura e o comprimento dos canais, respectivamente.

III.2.2.2 CAMADAS DIFUSORAS

Para as camadas difusoras (CD) as equações para os fluxos molares são as seguintes:

$$N_j^{CD} = -D_j^{ef,CD} \frac{dC_j^{CD}}{dz} \quad \text{III.7}$$

onde j representa o hidrogénio (H_2), o oxigénio (O_2) ou a água (H_2O) e $D_j^{ef,CD}$ é a difusividade molecular efectiva da espécie química j na camada difusora.

III.2.2.3 CAMADAS CATALÍTICAS

A equação de difusão para as camadas catalíticas (CC) é a seguinte:

$$N_j^{CC} = -D_j^{ef,CC} \frac{dC_j^{CC}}{dz} \quad \text{III.8}$$

onde j representa o hidrogénio (H_2), o oxigénio (O_2) ou a água (H_2O) e $D_j^{ef,CC}$ é a difusividade molecular efectiva da espécie química j na camada catalítica.

As condições fronteira para o conjunto de equações III.7 e III.8 são:

$$\text{Para } z=z^{CA/CD} \rightarrow C_j^{CD} = C_j^{CA/CD} \quad \text{III.9}$$

$$\text{Para } z=z^{CD/CC} \rightarrow C_j^{CC} = C_j^{CD/CC} \quad \text{III.10}$$

Usando o conjunto de equações diferenciais III.7 e III.8 juntamente com as condições fronteira III.9 e III.10 é possível determinar as concentrações de interface $C_{H_2}^{CCA}$, $C_{O_2}^{CCC}$, $C_{H_2O}^{CCA}$, $C_{H_2O}^{CCC}$.

$$C_{H_2}^{CCA} = C_{H_2}^{Ent} - \frac{I}{2F} \left[\frac{\delta^{CDA}}{D_{H_2}^{ef,CDA}} + \frac{\delta^{CCA}}{D_{H_2}^{ef,CCA}} + \frac{A^{CAA}}{Q^{CAA}} \right] \quad \text{III.11}$$

$$C_{O_2}^{CCC} = C_{O_2}^{Ent} - \frac{I}{4F} \left[\frac{\delta^{CDC}}{D_{O_2}^{ef,CDC}} + \frac{\delta^{CCC}}{D_{O_2}^{ef,CCC}} + \frac{A^{CAC}}{Q^{CAC}} \right] \quad \text{III.12}$$

$$C_{H_2O}^{CCA} = C_{H_2O}^{Ent} - \alpha \frac{I}{2F} \left[\frac{\delta^{CDA}}{D_{H_2O}^{ef,CDA}} + \frac{\delta^{CCA}}{D_{H_2O}^{ef,CCA}} + \frac{A^{CAA}}{Q^{CAA}} \right] \quad \text{III.13}$$

$$C_{H_2O}^{CCC} = C_{H_2O}^{Ent} + (\alpha + 1) \frac{I}{2F} \left[\frac{\delta^{CDC}}{D_{H_2O}^{ef,CDC}} + \frac{\delta^{CCC}}{D_{H_2O}^{ef,CCC}} + \frac{A^{CAC}}{Q^{CAC}} \right] \quad \text{III.14}$$

onde δ é a espessura das camadas de difusão de gases, das camadas catalíticas ou dos canais.

As concentrações de hidrogénio e oxigénio nas camadas catalíticas representadas pelas equações III.11, III.12 permitem calcular as perdas da célula como se explicará na secção 2.3.

A concentração da água nas camadas catalíticas do ânodo e do cátodo, $C_{H_2O}^{CCA}$ e $C_{H_2O}^{CCC}$, é função do coeficiente de transporte de água, α , (o qual, por sua vez, é função do conteúdo de água na membrana), portanto é necessária a determinação de α .

O conteúdo de água na membrana, λ , pode ser relacionado com a actividade da água, a_{H_2O} , por (O'Hayre *et al.*, 2006):

$$\lambda = 14a_{H_2O} \text{ para } 0 < a_{H_2O} \leq 1 \quad \text{III.15}$$

$$\lambda = 12,6 + 1,4a_{H_2O} \text{ para } 1 < a_{H_2O} \leq 3 \quad \text{III.16}$$

A actividade da água pode ser definida por:

$$a_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}}{P_{sat}} = \frac{C_{H_2O}RT}{P_{sat}} \quad \text{III.17}$$

onde P_{sat} é a pressão de saturação da água à temperatura T .

A formação da água ocorre na camada catalítica do cátodo, por isso assumiu-se que a actividade da água é inferior a 1 para o ânodo e superior para o cátodo (O'Hayre *et al.*, 2006). Consequentemente, para calcular o conteúdo de água na interface CCA/M e na interface CCC/M foram usadas as equações III.15 e III.16 respectivamente, com a actividade da água calculada a partir da equação III.17. Contudo, como a actividade da água é também função da concentração da água é necessária uma equação complementar.

O transporte de água na membrana pode ser descrito considerando o arrasto electro-osmótico e a difusão inversa (do cátodo para o ânodo):

$$N_{H_2O}^M = 2n_{arrasto}^{sat} \frac{I}{2F} \frac{\lambda}{22} - \frac{\rho_{seco}}{M_m} D_{\lambda}^{ef}(\lambda) \frac{\partial \lambda}{\partial z} \quad \text{III.18}$$

onde $n_{arrasto}^{sat}$ é o coeficiente de arrasto electro-osmótico, D_{λ}^{ef} é a difusividade efectiva da água na membrana, ρ_{seco} é a massa volúmica da membrana seca e M_m é a massa molecular da membrana.

Substituindo $N_{H_2O}^M$ por $\frac{\alpha I}{2F}$ (da equação III.5) na equação III.18 e integrando resulta em:

$$\lambda(z) = \frac{11}{n_{arrasto}^{sat}} \alpha + C^* \exp \left[\frac{IM_m n_{arrasto}^{sat}}{22F \rho_{seco} D_{\lambda}^{ef}} z \right] \quad \text{III.19}$$

onde C^* é a constante de integração.

Dependendo do tipo de membranas (Nafion ou Gore) o coeficiente de difusão efectiva da água na membrana é dado por (Ye e Wang, 2007):

$$D_{\lambda}^{ef} = \exp \left[2416 \frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right] \times (2,563 - 0,33\lambda + 0,0264\lambda^2 - 0,000671\lambda^3) \times 10^{-6} \quad \text{III.20}$$

$$D_{\lambda}^{ef} = \frac{1}{2} \times D_{\lambda}^{ef} \text{ Nafion} \quad \text{III.21}$$

Os valores do conteúdo de água na membrana nas interfaces CCA/M e CCC/M são dados pela aplicação da equação III.19 às duas situações em concreto:

$$\lambda(z^{CCA/M}) = \frac{11}{n_{arrasto}^{sat}} \alpha + C^* \exp \left[\frac{IM_m n_{arrasto}^{sat}}{22F \rho_{seco} D_{\lambda}^{ef}} z^{CCA/M} \right] \quad \text{III.22}$$

$$\lambda(z^{CCC/M}) = \frac{11}{n_{arrasto}^{sat}} \alpha + C^* \exp \left[\frac{IM_m n_{arrasto}^{sat}}{22F \rho_{seco} D_{\lambda}^{ef}} z^{CCC/M} \right] \quad \text{III.23}$$

De modo a determinar o parâmetro α é necessário implementar um processo iterativo. Igualando a equação III.15 à equação III.22 e a equação III.16 à equação III.23 e resolvendo este sistema de equações obtém-se o parâmetro alfa e a constante de integração em função da difusividade da água

na membrana. Arbitrando um valor para a difusividade da água é possível calcular o conteúdo de água na membrana (λ) através das equações III.15 e III.16 ou das equações III.22 e III.23. Após obter os valores do conteúdo de água na membrana (média dos valores do conteúdo de água no lado do ânodo e do cátodo) pode-se calcular a difusividade da água na membrana a partir da equação III.20. Nesta etapa do processo de cálculo é usado o *Solver* do *Excel* até que a diferença entre os valores de difusividade da água na membrana calculado e arbitrado seja nula, alterando o valor arbitrado.

III.2.3 MODELO TÉRMICO

O desenvolvimento do modelo térmico é baseado nas considerações efectuadas na secção 2.1, conhecendo-se as temperaturas das paredes externas da célula.

A equação que traduz o balanço global de transferência de calor tendo em conta a informação apresentada na Figura III.1 é a seguinte:

$$q^{CCA} + q^{CCC} = q_1 + q_2 + q^{CAA} + q^{CAC} \quad \text{III.24}$$

onde parte do calor gerado na célula é perdido para o ambiente e parte é removido pelas correntes do cátodo e do ânodo.

As seguintes equações resultam de balanços térmicos às diferentes camadas da célula (ver Figura III.1):

$$q_1 = q_3 - q^{CAA} \quad \text{III.25}$$

$$q_2 = q_4 - q^{CAC} \quad \text{III.26}$$

$$q_3 = q^{CCA} - q_5 \quad \text{III.27}$$

$$q_4 = q^{CCC} + q_5 \quad \text{III.28}$$

Os balanços térmicos para as correntes do ânodo e cátodo, considerando um sistema com uma entrada e uma saída, em que as diferenças de energia cinética e potencial são desprezáveis e em que não existe trabalho, podem ser escritos como:

$$q^{CAA} = \frac{\dot{m} c_{pH_2}}{A^{CAA}} (T_6 - T_{Ent}^{CAA}) \quad \text{III.29}$$

$$q^{CAC} = \frac{\dot{m} c_{pO_2}}{A^{CAC}} (T_{11} - T_{Ent}^{CAC}) \quad \text{III.30}$$

Os calores envolvidos nas reacções anódica e catódica, q^{CCA} e q^{CCC} foram calculados pelas seguintes expressões (Shan e Choe, 2005):

$$q^{CCA} = \left[\eta_a + \frac{-(\Delta S)(T_8 + T_7)/2}{2F} \right] I \quad \text{III.31}$$

$$q^{ccc} = \left[\eta_c + \frac{-(\Delta S)(T_{10} + T_9)/2}{4F} \right] / \quad \text{III.32}$$

Nestas equações o primeiro termo representa o calor devido às perdas no ânodo/cátodo e o segundo termo representa a variação de entropia nas reacções electroquímicas do ânodo/cátodo.

Nas placas de alumínio, acetato, cobre e grafite do ânodo, pode-se relacionar o fluxo de calor (q_1) com o gradiente de temperatura em cada uma das placas, usando a lei de Fourier:

$$q_1 = -k \frac{\partial T}{\partial z} \quad \text{III.33}$$

Neste caso, a condutividade térmica (k) é referente ao alumínio, acetato, cobre ou grafite do ânodo.

Resolvendo a equação III.33 para T_1 e T_5 , resulta:

$$q_1 = \frac{T_5 - T_1}{r_{PAA} + r_{FAA} + r_{PCA} + r_{PGA}} \quad \text{III.34}$$

onde r representa a resistência térmica.

De igual modo, pode-se relacionar o fluxo de calor q_2 com o gradiente de temperatura em cada uma das placas de alumínio, acetato, cobre ou grafite do cátodo:

$$q_2 = -k \frac{\partial T}{\partial z} \quad \text{III.35}$$

Neste caso, a condutividade térmica (k) é referente ao alumínio, acetato, cobre ou grafite do cátodo.

Resolvendo a equação III.35 para T_{12} e T_{16} , resulta:

$$q_2 = \frac{T_{16} - T_{12}}{r_{PAC} + r_{FAC} + r_{PCC} + r_{PGC}} \quad \text{III.36}$$

Falta ainda definir os restantes fluxos de calor, q_3 , q_4 e q_5 , que podem ser relacionados com os gradientes de temperatura nas camadas de difusão do ânodo e do cátodo e na membrana, respectivamente através de:

$$q_3 = -k^{cDA} \frac{\partial T}{\partial z} \quad \text{III.37}$$

$$q_4 = -k^{cdc} \frac{\partial T}{\partial z} \quad \text{III.38}$$

$$q_5 = -k^M \frac{\partial T}{\partial z} \quad \text{III.39}$$

III.2.3.1 CANAIS

Numa célula de combustível, as placas de grafite têm canais maquinados apenas num dos lados, contactando com a camada difusora adjacente (ver Figura III.1).

De modo a estabelecer as equações de transferência de calor nas placas de grafite e nos canais foram consideradas duas secções, a secção I onde o calor é transferido por condução e a secção II onde o calor é transportado por condução e convecção tal como numa superfície alhetada (ver Apêndice A, Secção A.4), havendo trocas de calor com o fluido que passa nos canais (Çengel, 1998). Considerou-se que o calor removido pela corrente do ânodo é igual ao simétrico do calor transferido pela alheta. Assim:

$$q^{CAA} = -q_{alheta} \Rightarrow q^{CAA} = \frac{\dot{m} c_{pH_2}}{A^{CAA}} (T_6 - T_{Ent}^{CAA}) = n_{canais} \eta_{alheta} h A_{alheta} (T_5 - T_6) \quad \text{III.40}$$

Através da equação III.40, pode-se obter T_5 :

$$T_5 = \frac{T_6 \left(\frac{\dot{m} c_{pH_2}}{A^{CAA}} + n_{canais} \eta_{alheta} h A_{alheta} \right) - \frac{\dot{m} c_{pH_2}}{A^{CAA}} T_{Ent}^{CAA}}{n_{canais} \eta_{alheta} h A_{alheta}} \quad \text{III.41}$$

Do mesmo modo, o calor removido pela corrente do cátodo é igual ao simétrico do calor transferido pela alheta. Assim:

$$q^{CAC} = -q_{alheta} \Rightarrow q^{CAC} = \frac{\dot{m} c_{pO_2}}{A^{CAC}} (T_{11} - T_{Ent}^{CAC}) = n_{canais} \eta_{alheta} h A_{alheta} (T_{12} - T_{11}) \quad \text{III.42}$$

Através da equação III.42, pode-se obter T_{12} :

$$T_{12} = \frac{T_{11} \left(\frac{\dot{m} c_{pO_2}}{A^{CAC}} + n_{canais} \eta_{alheta} h A_{alheta} \right) - \frac{\dot{m} c_{pO_2}}{A^{CAC}} T_{Ent}^{CAC}}{n_{canais} \eta_{alheta} h A_{alheta}} \quad \text{III.43}$$

É de notar que no cálculo de q_{alheta} entra o coeficiente de transferência de calor, h , que é calculado com base nas correlações apresentadas no Apêndice A, Secção A.5.

III.2.3.2 CAMADAS CATALÍTICAS

Os perfis de temperatura nas camadas catalíticas do ânodo e do cátodo foram obtidos a partir das equações de balanço térmico efectuado a estas camadas e incluindo os termos de geração de calor:

$$\frac{d^2 T}{dz^2} = \frac{q^{CCA}}{k^{CCA} \delta^{CCA}} \quad \text{III.44}$$

$$\frac{d^2 T}{dz^2} = \frac{q^{CCC}}{k^{CCC} \delta^{CCC}} \quad \text{III.45}$$

As condições fronteira para a integração das equações III.44 e III.45 são as temperaturas de ambos os lados das camadas catalíticas:

$$\text{Para } z = z^{CDA/CCA} : T = T_7 \quad \text{III.46}$$

$$\text{Para } z = z^{CCA/M} : T = T_8 \quad \text{III.47}$$

$$\text{Para } z = z^{M/CCC} : T = T_9 \quad \text{III.48}$$

$$\text{Para } z = z^{CCC/CDC} : T = T_{10} \quad \text{III.49}$$

Para a integração das equações III.44 e III.45, com as condições fronteira III.46 a III.49, as soluções analíticas são as seguintes:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{q^{CCC}}{k^{CCC} \delta^{CCC}} + \frac{T_{10} - T_9}{\delta^{CCC}} - 0,5 \frac{q^{CCC}}{k^{CCC} \delta^{CCC}} \frac{(z^{CCC/CDC})^2 - (z^{M/CCC})^2}{\delta^{CCC}} \quad \text{III.50}$$

$$\frac{dT}{dz} = \frac{q^{CCA}}{k^{CCA} \delta^{CCA}} + \frac{T_8 - T_7}{\delta^{CCA}} - 0,5 \frac{q^{CCA}}{k^{CCA} \delta^{CCA}} \frac{(z^{CCA/M})^2 - (z^{CDA/CCA})^2}{\delta^{CCA}} \quad \text{III.51}$$

Nestas duas camadas pode relacionar-se o fluxo de calor com o gradiente de temperaturas ao longo dos canais do ânodo e do cátodo, usando a primeira lei de Fourier:

$$\text{Para } z = z^{CDA/CCA} : q_3 = -k^{CCA} \frac{\partial T}{\partial z} \quad \text{III.52}$$

$$\text{Para } z = z^{CCAC/CDC} : q_5 = -k^{CCC} \frac{\partial T}{\partial z} \quad \text{III.53}$$

Nestas equações, $\frac{\partial T}{\partial z}$ é dado pelas equações III.50 e III.51. O calor gerado pelas reacções dos eléctrodos (q^{CCA} e q^{CCC}) depende das perdas por activação, as quais por sua vez dependem das temperaturas nas camadas catalíticas, por isso os modelos de transferência de massa e de calor têm que ser resolvidos simultaneamente. A ferramenta numérica usada para resolver este modelo foi o Matlab. Conseguiu resolver-se um sistema de 6 equações (III.24, III.25, III.27, III.28, III.52 e III.53) a 6 incógnitas (T_6 , T_7 , T_8 , T_9 , T_{10} e T_{11}).

III.2.4 DESEMPENHO DA CÉLULA

A forma característica da curva de polarização resulta de três tipos de perdas: perdas por activação no anodo, η_a e no cátodo, η_c (causadas pela baixa velocidade das reacções na superfície dos eléctrodos), perdas óhmicas, η_{ohm} (perdas devido à resistência do material ao transporte da corrente) e perdas por dificuldades no transporte de massa ou concentração (perdas devido à redução das concentrações de reagentes). Neste modelo apenas foram consideradas as perdas por activação e as óhmicas. Assim, a tensão da célula pode ser definida pela seguinte equação:

$$E = E_0 - \eta_a - \eta_c - \eta_{ohm} \quad \text{III.54}$$

As perdas no ânodo e do cátodo são definidas por uma variante da equação de Tafel:

$$\eta_a = \ln \left(\frac{I(C_{H_2}^{ref})^\gamma}{i_0^{ref}(C_{H_2}^{CCA})^\gamma} \right) \frac{RT}{2\alpha_a F} \quad \text{III.55}$$

$$\eta_c = \ln \left(\frac{I(C_{O_2}^{ref})^\gamma}{i_0^{ref}(C_{O_2}^{CCC})^\gamma} \right) \frac{RT}{4\alpha_c F} \quad \text{III.56}$$

onde C^{ref} é a concentração de referência, i_0^{ref} é a corrente específica de troca de referência e γ é o expoente para a concentração.

As perdas óhmicas são definidas por:

$$\eta_{ohm} = IR_m \quad \text{III.57}$$

A resistência da membrana, R_m , tem que ser conhecida para se calcularem as perdas óhmicas.

Uma vez que a condutividade eléctrica iónica pode mudar localmente (dependendo da quantidade de água na membrana), a resistência total pode ser determinada através de:

$$R_m = \int_0^{\delta_m} \frac{\partial z}{\sigma[\lambda(z)]} \quad \text{III.58}$$

A condutividade eléctrica e, consequentemente, a resistência da membrana são funções do seu conteúdo em água.

Dependendo do tipo de membrana (Nafion ou Gore), a condutividade eléctrica das membranas pode ser determinada por (Ju *et al.*, 2005a):

$$\sigma_{Nafion}(T, \lambda) = (0,005193\lambda - 0,00326) \exp \left[1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad \text{III.59}$$

$$\sigma_{Gore}(T, \lambda) = \frac{1}{2} \times \sigma_{Nafion}(T, \lambda) \quad \text{III.60}$$

As perdas óhmicas podem ser calculadas após a integração da equação III.58.

III.3 VALIDAÇÃO DO MODELO COM DADOS RETIRADOS DA LITERATURA

III.3.1 PARÂMETROS

Os resultados mostrados nesta secção foram obtidos usando os parâmetros apresentados na Tabela III.1 e na Tabela III.2. Todos os parâmetros foram cuidadosamente escolhidos a partir de literatura recente, nomeadamente a corrente específica de troca e os coeficientes de transferência. Em vários trabalhos publicados, existem diferentes valores numéricos para o mesmo parâmetro, parece que alguns autores usam os valores que melhor se ajustam aos seus dados experimentais, e não os mais adequados às suas condições experimentais/de configuração. Por exemplo, a corrente específica de troca é dependente, essencialmente, da temperatura, por isso o valor deste parâmetro deve ser calculado para a temperatura de operação da célula. A corrente específica de troca (ver notas da Tabela III.2) e os coeficientes de transferência foram escolhidos tendo por base as recomendações de dois artigos específicos recentes para as cinéticas do cátodo e do ânodo das PEMFC. Podem ser encontrados mais detalhes nos trabalhos publicados Neyerlin *et al.*, 2006 e Neyerlin *et al.*, 2007.

Nota: As referências Liu *et al.*, 2007a e Hung *et al.*, 2007 que aparecem nas Tabelas III.1 e III.2 referem-se aos trabalhos com os quais o modelo foi validado. Alguns dos parâmetros do modelo são diferentes para os dois trabalhos pois são calculados de acordo com as condições experimentais usadas em cada um.

Tabela III.1 - Valores dos parâmetros cinéticos usados para as simulações das curvas de polarização apresentadas.

Parâmetro	Valor	Referência
E_0	$1,23 - 0,9 \times 10^{-3} (T - 298) + \frac{2,303RT}{4F} \log \left[\left(\frac{P_{H_2}}{P_{H_2}^{ref}} \right)^2 \left(\frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^{ref}} \right) \right]$	(Neyerlin <i>et al.</i> , 2006)
$i_{0,H_2}^{ref} ; i_{0,O_2}^{ref}$ (Liu <i>et al.</i> , 2007a)	0,483 A/cm ² (a); 4,28×10 ⁻⁵ A/cm ² (b)	(Neyerlin <i>et al.</i> , 2007)/ (Neyerlin <i>et al.</i> , 2006)
$i_{0,H_2}^{ref} ; i_{0,O_2}^{ref}$ (Hung <i>et al.</i> , 2007)	0,242 A/cm ² (a); 5,25×10 ⁻⁵ A/cm ² (b)	(Neyerlin <i>et al.</i> , 2007)/ (Neyerlin <i>et al.</i> , 2006)
ΔE_a	10 kJ/mol	(Jiang e Kucernak, 2004)
$\Delta E_c^{0.9V}$	10 kJ/mol	(Neyerlin <i>et al.</i> , 2006)
orc _a	1,0	(Spiegel, 2008)
α_a	0,5	(Neyerlin <i>et al.</i> , 2007)
α_c	0,2	(Neyerlin <i>et al.</i> , 2006)
γ_a	0,5	(Min <i>et al.</i> , 2006)
γ_c	1,0	(Min <i>et al.</i> , 2006)

(a) Calculado para a temperatura de 60 °C e pressão absoluta de H₂ de 2 atm (Liu *et al.*, 2007a) e para a temperatura de 70 °C e pressão absoluta de H₂ de 1 atm (Hung *et al.*, 2007), tendo como base a seguinte equação, adaptada para a cinética do ânodo a partir de Neyerlin *et al.*, 2006:

$$i_0^{ref}(T) = i_0^{ref}(T_r) \left(\frac{P_{H_2}}{P_{H_2}^{ref}} \right)^{orc_a} \exp \left[\frac{\Delta E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} \right) - \left(\frac{1}{T} \right) \right]$$

Valor de $i_0^{ref}(T_r)$ para 80 °C e $P_{H_2} \approx 1$ atm = 0,267 A/cm².

(b) Calculado para a temperatura de 60 °C e pressão absoluta de O₂ de 0,42 atm (Liu *et al.*, 2007a) e para a temperatura de 70 °C e pressão absoluta de O₂ de 0,21 atm (Hung *et al.*, 2007), tendo como base a seguinte equação proposta por Neyerlin *et al.*, 2006:

$$i_0^{ref}(T) = i_0^{ref}(T_r) \left(\frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^{ref}} \right)^{0,79} \left(\frac{P_{H_2}}{P_{H_2}^{ref}} \right)^{n\alpha_c/2} \exp \left[\frac{-\Delta E_c^{0.9V}}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} \right) - \left(\frac{1}{T} \right) \right]$$

Valor de $i_0^{ref}(T_r)$ para 80 °C e $P_{ar} \approx 1$ atm = 1,8×10⁻⁴ A/cm².

Tabela III.2 - Valores dos parâmetros usados nas simulações.

Parâmetro	Valor	Referência
$\varepsilon^{CCA}, \varepsilon^{CCC}$	0,6	(Ju <i>et al.</i> , 2005a)
$\varepsilon^{CDA}, \varepsilon^{CDC}$	0,5	(Ju <i>et al.</i> , 2005a)
P_a, P_c (Hung <i>et al.</i> , 2007)	1 atm	(Hung <i>et al.</i> , 2007)
P_a, P_c (Liu <i>et al.</i> , 2007a)	2 atm	(Liu <i>et al.</i> , 2007a)
δ^M (Hung <i>et al.</i> , 2007)	0,0129 cm	(Hung <i>et al.</i> , 2007)
δ^M (Liu <i>et al.</i> , 2007a)	0,003 cm	(Liu <i>et al.</i> , 2007a)
$\delta^{CDA}, \delta^{CDC}$ (Hung <i>et al.</i> , 2007)	$5,55 \times 10^{-6}$ cm	(Hung <i>et al.</i> , 2007)
$\delta^{CDA}, \delta^{CDC}$ (Liu <i>et al.</i> , 2007a)	0,006 cm	(Liu <i>et al.</i> , 2007a)
$\delta^{CAA}, \delta^{CAC}$	0,05 cm	(Liu <i>et al.</i> , 2007a)
$n_{arrasto}^{sat}$	1,07	(Ye e Wang, 2007)
ρ_{seca}	0,002 kg/cm ³	(Ju <i>et al.</i> , 2005a)
M_m	0,95 kg/mol	(Liu <i>et al.</i> , 2007a)
$D_{H_2O}^{CDA, CCA}$	$\varepsilon^{CDA, CCA} (10^{-3} \times T^{1,75} \times (0,555)^{0,5}) / (P \times (4,25)^2)$ cm ² /s	(Reid <i>et al.</i> , 1997)
$D_{H_2O}^{CDC, CCC}$	$\varepsilon^{CDC, CCC} (10^{-3} \times T^{1,75} \times (0,101)^{0,5}) / (P \times (5,05)^2)$ cm ² /s	(Reid <i>et al.</i> , 1997)
$D_{H_2}^{CDA, CCA}$	$\varepsilon^{CDA, CCA} (10^{-3} \times T^{1,75} \times (0,555)^{0,5}) / (P \times (4,25)^2)$ cm ² /s	(Reid <i>et al.</i> , 1997)
$D_{O_2}^{CDC, CCC}$	$\varepsilon^{CDC, CCC} (10^{-3} \times T^{1,75} \times (0,067)^{0,5}) / (P \times (5,17)^2)$ cm ² /s	(Reid <i>et al.</i> , 1997)
$\delta^{PAA}, \delta^{PAC}$	1 cm	Assumido
$\delta^{FAA}, \delta^{FAC}$	0,03 cm	Assumido
$\delta^{PCA}, \delta^{PCC}$	0,06 cm	Assumido
$\delta^{PGA}, \delta^{PGC}$	0,35 cm	Assumido
k^M	0,0095 W/(cmK)	(Ju <i>et al.</i> , 2005a)
k^{CDA}, k^{CDC}	0,015 W/(cmK)	(Ju <i>et al.</i> , 2005a)
k^{CCA}	$(1 - \varepsilon^{CCA}) \times (0,66 \times 71 + 0,34 \times 117) \times 10^{-2} + \varepsilon^{CCC} k_{H_2}$ W/(cmK)	(Shultz, 2004)
k^{CCC}	$((1 - \varepsilon^{CCC}) \times 71 \times 10^{-2} + \varepsilon^{CCC} k_{ar})$ W/(cmK)	(Shultz, 2004)
$T_{Ent}^{CAA}, T_{Ent}^{CAC}$ (Hung <i>et al.</i> , 2007)	70 °C	(Hung <i>et al.</i> , 2007)
T_1, T_{16} (Hung <i>et al.</i> , 2007)	80 °C	(Hung <i>et al.</i> , 2007)
$T_{Ent}^{CAA}, T_{Ent}^{CAC}$ (Liu <i>et al.</i> , 2007a)	60 °C	(Liu <i>et al.</i> , 2007a)
T_1, T_{16} (Liu <i>et al.</i> , 2007a)	80 °C	(Liu <i>et al.</i> , 2007a)

III.3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para validar as previsões do modelo em termos de curvas de polarização, compararam-se os resultados do modelo com dados de Hung *et al.*, 2007. Estes autores desenvolveram um modelo com gestão térmica e da água, unidimensional, considerando os efeitos do transporte de água através da membrana, perdas por activação, concentração e óhmicas, efeitos de pressão e distribuição da corrente específica ao longo do canal da célula de combustível. Neste trabalho, os autores obtiveram os parâmetros do modelo a partir da regressão de quatro conjuntos de dados experimentais. No presente trabalho, como já foi referido na secção anterior, todos os parâmetros são cuidadosamente escolhidos de acordo com as condições de operação, seguindo as sugestões da literatura mais recente (Neyerlin *et al.*, 2006; Neyerlin *et al.*, 2007). Os resultados do modelo desenvolvido por Hung *et al.*, 2007 foram validados com dados experimentais para várias condições operatórias (por exemplo, temperatura da célula, pressão no ânodo e no cátodo, excesso de ar e hidrogénio e temperaturas de humificação do ar e do hidrogénio). A célula usada tem uma área activa de 25 cm² com uma membrana Gore-Select e a configuração dos canais é de serpentina dupla. Podem ser encontrados mais detalhes no trabalho referido.

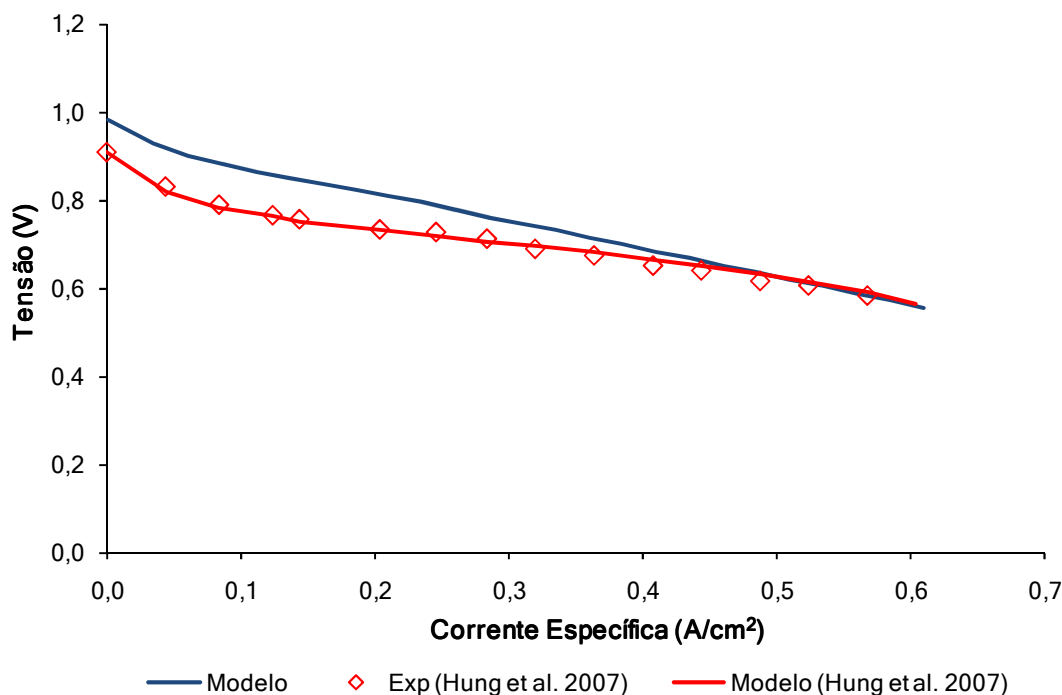


Figura III.2 - Comparação entre as previsões do presente modelo e os dados experimentais e simulados de Hung *et al.*, 2007, para uma temperatura da célula de 80 °C com caudais de H₂/ar calculados com $\zeta_a=1,5$ a 1 A/cm² e com $\zeta_c=2,5$ a 1 A/cm², temperaturas de humificação de H₂/ar=70 °C/70 °C e pressões de H₂/ar=1atm/1 atm.

Nota: O cálculo dos caudais usados encontra-se descrito no Apêndice D.

Como se torna evidente da Figura III.2, o modelo desenvolvido ajusta-se razoavelmente aos dados experimentais e de modelação obtidos por Hung *et al.*, 2007. É de recordar que o conjunto de parâmetros utilizado no presente modelo foi escolhido de acordo com as condições de operação seguindo recomendações da literatura, enquanto aqueles autores determinaram os parâmetros que melhor ajustam o modelo aos dados experimentais.

Devido à importância do desenvolvimento das células de combustível tipo PEM foi dada ênfase à gestão da água na célula.

A maioria das publicações de pesquisas na área da quantificação da água na célula estimou o coeficiente de transporte de água. Para esta estimativa foram determinados valores médios através da recolha de água que sai do ânodo e do cátodo e de balanços globais.

Os autores de Liu *et al.*, 2007a publicaram, recentemente, pela primeira vez, medições experimentais da distribuição do coeficiente de transporte de água através de uma membrana Gore - Select (espessura de 30 μm e área activa de 6 cm^2 ; carga de catalisador de 0,4 mg/cm^2 em ambos os lados) ao longo da direcção do fluxo medindo simultaneamente a corrente específica local e a concentração da água. A célula está segmentada em dez sub-células. A distribuição da corrente local na célula é mapeada através da medição dos dez segmentos simultaneamente. Um atuador micro eléctrico é usado em ambos os lados da célula para medir as concentrações das espécies. O atuador permite a conexão a um cromatógrafo gasoso. Mais detalhes acerca da instalação experimental podem ser encontrados no trabalho de Liu *et al.*, 2007a.

Uma vez que o modelo desenvolvido é unidimensional ao longo da direcção z, apenas permite a obtenção de um valor de coeficiente de transporte de água para comparar com os valores referidos por Liu *et al.*, 2007a. Para validar o modelo foi usada uma média dos valores apresentados pelos autores para diferentes condições de operação. Os autores apresentaram valores para vários graus de humidade relativa (HR) no cátodo e no ânodo a 80 °C e 2 atm. As condições estudadas correspondem a valores de HR relativamente baixos, condições de especial interesse, nomeadamente, nas aplicações automóveis.

Apresentam-se na Figura III.3 as previsões do modelo desenvolvido neste trabalho para o perfil de concentração da água ao longo da célula.

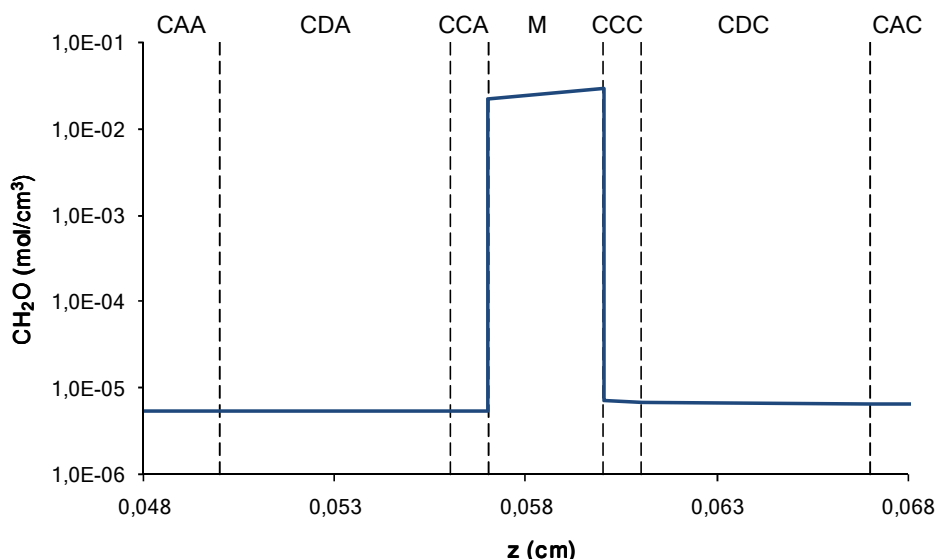


Figura III.3 - Perfil da concentração da água ao longo da célula nas diferentes camadas para $HR_a = 42\%$ e $HR_c = 42\%$ a $0,685 \text{ A/cm}^2$ e para caudais de H_2/ar calculados com $\zeta_a=2$ a 1 A/cm^2 e com $\zeta_c=2$ a 1 A/cm^2 .

Para o mesmo valor de $HR=42\%$ em ambos os lados e para uma corrente específica de $0,685 \text{ A/cm}^2$, a concentração de água na membrana é superior no lado do cátodo porque, nestas condições de operação, a quantidade de água transferida por difusão inversa (do cátodo para o ânodo) é menor que a quantidade resultante da soma do arrasto electro-osmótico e formação da água.

Na Figura III.4 encontram-se representados os valores do conteúdo de água na membrana (determinados no centro da mesma) em função da corrente específica para diferentes graus de HR dos reagentes.

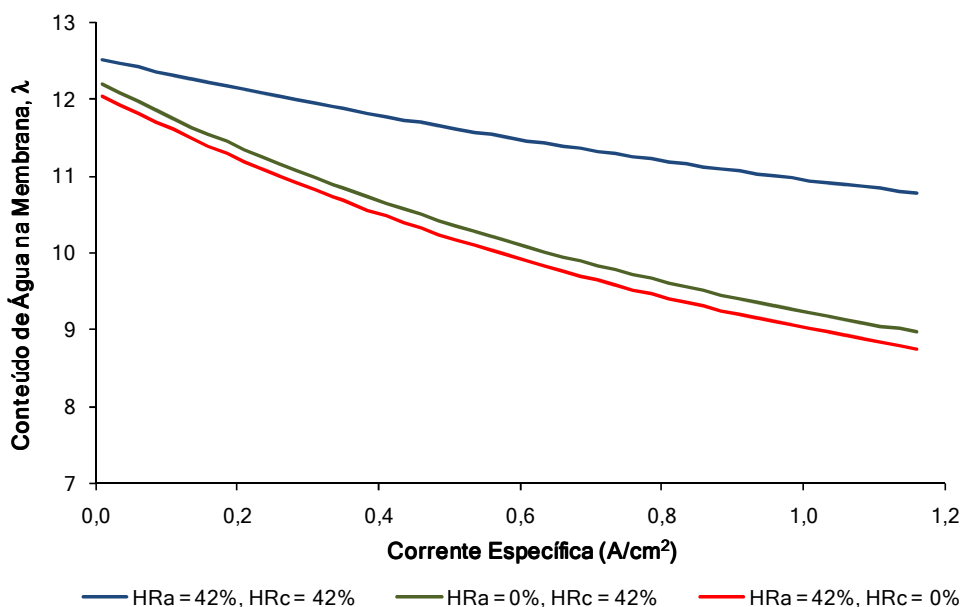


Figura III.4 - Variação do conteúdo médio de água com a corrente específica para diferentes condições de operação e para caudais de H_2/ar calculados com $\zeta_a=2$ a 1 A/cm^2 e com $\zeta_c=2$ a 1 A/cm^2 .

Foram obtidos valores superiores de conteúdo de água na membrana quando ambas as correntes eram humidificadas a 42% de HR. Para as outras duas condições, os valores mais favoráveis foram obtidos quando apenas a corrente gasosa do cátodo era humidificada, embora as diferenças não sejam muito significativas. É também evidente, a partir da Figura III.4, que o conteúdo de água diminui com o aumento da corrente específica. Para valores altos de corrente específica, o fluxo de água do ânodo para o cátodo por arrasto electro-osmótico excede o fluxo de água transportado por difusão inversa do cátodo para o ânodo e a membrana pode, eventualmente, secar. A difusão inversa da água é limitada pelo encolhimento dos poros da membrana devido à desidratação. Portanto, o fluxo de água por difusão inversa não é suficiente para prevenir a desidratação da membrana. É necessário que as correntes gasosas do ânodo e do cátodo sejam humidificadas para evitar a desidratação da membrana, particularmente para valores elevados de corrente específica.

Os valores previstos para o conteúdo de água na membrana encontram-se representados na Figura III.5 para as condições de operação consideradas.

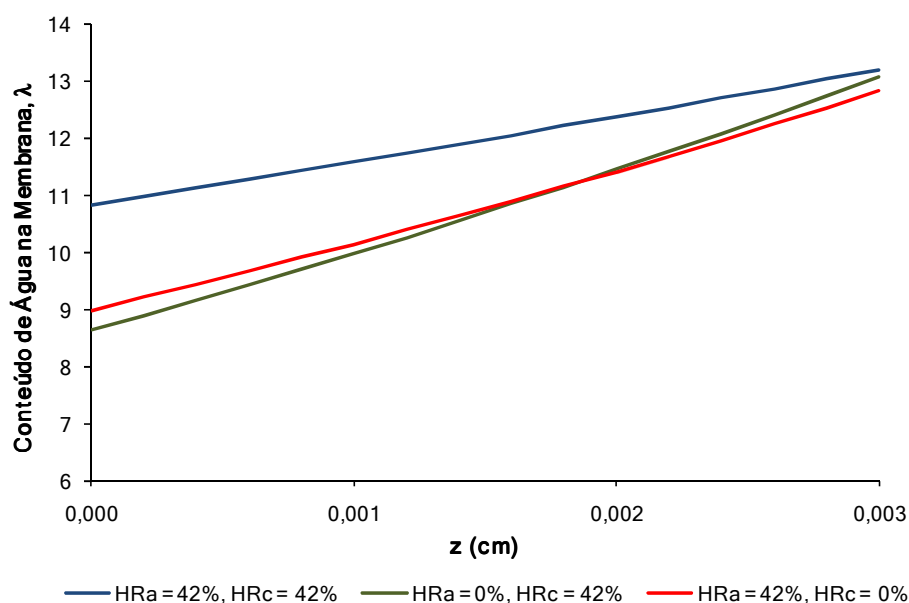


Figura III.5 - Conteúdo de água ao longo da membrana para diferentes condições operatórias e para um caudais de H_2/ar calculados com $\zeta_a=2$ a 1 A/cm^2 e com $\zeta_c=2$ a 1 A/cm^2 .

De acordo com o esperado, o conteúdo de água no lado do cátodo (lado direito) é superior devido à relevância do transporte de água por arrasto electro-osmótico e da formação de água por reacção. Como se pode verificar através da Figura III.5 o conteúdo de água próximo da camada catalítica do ânodo é inferior para as 3 curvas, em particular para o ânodo seco.

As previsões do modelo para o coeficiente de transporte de água em função da corrente específica estão apresentadas na Figura III.6.

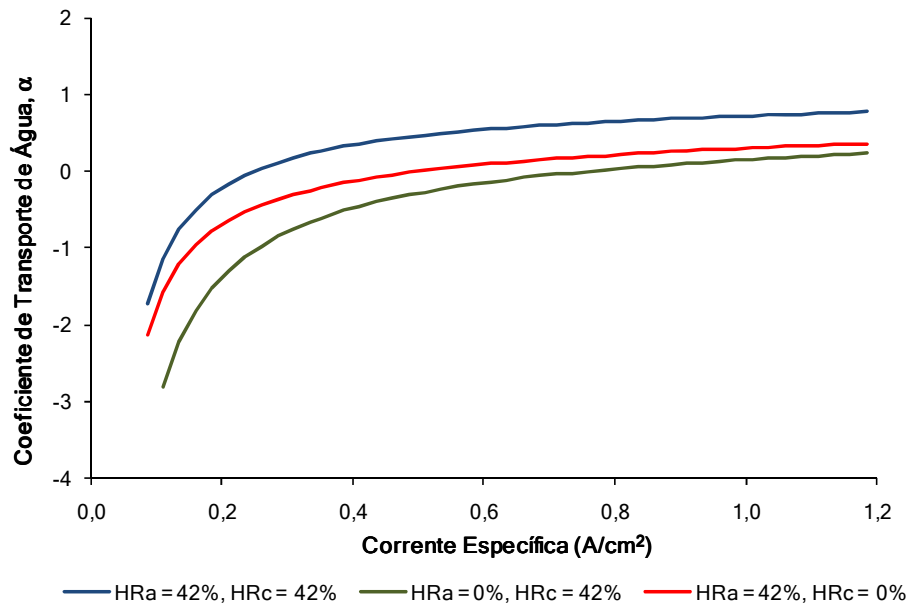


Figura III.6 - Variação do coeficiente de transporte de água com a corrente específica para diferentes condições de operação e para caudais de H_2/ar calculados com $\zeta_a=2$ a 1 A/cm^2 e com $\zeta_c=2$ a 1 A/cm^2 .

Os valores de α aumentam com o aumento da corrente específica, devido novamente à importância do arrasto electro-osmótico, quando comparada com o transporte por difusão inversa. Para as condições estudadas os valores de α tornam-se próximos de zero ou positivos para densidades de corrente muito altas. Valores negativos de α significam que o fluxo de água na membrana é na direcção do ânodo. As informações retiradas da Figura III.6, juntamente com as da Figura III.5 e Figura III.4 permitem a selecção de condições operatórias que evitem a desidratação da membrana.

Para a validação do modelo, optou-se por comparar as previsões do modelo com os resultados apresentados por Liu *et al.*, 2007a. Os valores das fracções molares de hidrogénio, oxigénio e água na interface da camada difusora e dos coeficientes de transporte de água encontram-se nas Tabelas III.3, III.4 e III.5, juntamente com os desvios absolutos entre os resultados do modelo e os experimentais. Para todas as condições estudadas foi usado um valor médio experimental de α , extraído dos dados publicados por Liu *et al.*, 2007a ao longo da direcção y.

Tabela III.3 - Fracções molares de hidrogénio, oxigénio e água e coeficientes de transporte de água extraídos de Liu *et al.*, 2007a, previsões do modelo e desvios absolutos para $HR_a = 42\%$, $HR_c = 42\%$ a $0,685 \text{ A/cm}^2$.

Parâmetro	Dados Exp. (Liu <i>et al.</i> , 2007a)	Modelo	Desvio absoluto
x_{H_2}	0,90	0,85	0,05
x_{O_2}	0,17	0,18	0,01
$x_{H_2O_a}$	0,10	0,09	0,01
$x_{H_2O_c}$	0,14	0,08	0,06
α	0,03	0.64	0,56

Tabela III.4 - Fracções molares de hidrogénio, oxigénio e água e coeficientes de transporte de água extraídos de Liu *et al.*, 2007a, previsões do modelo e desvios absolutos para $HR_a = 42\%$, $HR_c = 0\%$ a $0,35 \text{ A/cm}^2$.

Parâmetro	Dados Exp. (Liu <i>et al.</i> , 2007a)	Modelo	Desvio absoluto
x_{H_2}	0,93	0,92	0,01
x_{O_2}	0,19	0,19	0,00
$x_{H_2O_a}$	0,08	0,05	0,03
$x_{H_2O_c}$	0,05	0,02	0,03
α	0,16	-0.22	0,38

Tabela III.5 - Fracções molares de hidrogénio, oxigénio e água e coeficientes de transporte de água extraídos de Liu *et al.*, 2007a, previsões do modelo e desvios absolutos para $HR_a = 0\%$, $HR_c = 42\%$ a $0,35 \text{ A/cm}^2$.

Parâmetro	Dados Exp. (Liu <i>et al.</i> , 2007a)	Modelo	Desvio absoluto
x_{H_2}	0,98	0,95	0,03
x_{O_2}	0,19	0,20	0,01
$x_{H_2O_a}$	0,02	0,07	0,05
$x_{H_2O_c}$	0,09	0,03	0,06
α	-0,15	-0.61	0,47

As previsões do modelo para as fracções molares de hidrogénio, oxigénio e água mostram grande concordância com os dados experimentais (desvios absolutos baixos). Relativamente ao coeficiente de transporte de água, os desvios absolutos são superiores. Estas diferenças são explicadas pelo facto de ser usado um valor médio extraído de uma série de valores ao longo do canal, publicados pelos autores. Os dados originais mostram variações significativas ao longo do canal. É de salientar que o valor do coeficiente de transporte de água pode ter diversas ordens de grandeza. Por exemplo, Oliveira, 2009 refere valores na ordem dos milhares para determinadas condições. Tendo em conta a grande variabilidade de valores que este parâmetro pode assumir, considera-se que os desvios das simulações do modelo relativamente aos dados experimentais não são muito significativos.

Na Figura III.7 é apresentado um exemplo de perfis de temperatura ao longo da célula que o modelo também prevê.

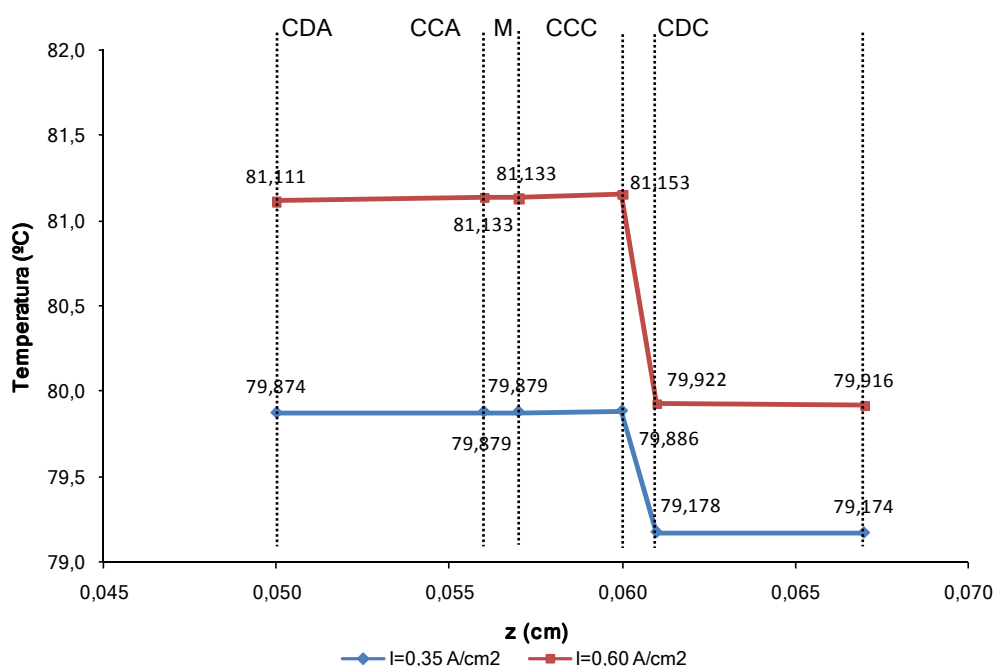


Figura III.7 - Perfil de temperaturas ao longo da célula para $HR_a = 42 \%$ e $HR_c = 42 \%$ a duas correntes específicas e para caudais de H_2/ar calculados com $\zeta_a=2$ a 1 A/cm^2 e com $\zeta_c=2$ a 1 A/cm^2 .

Como seria de esperar, para valores de HR idênticos, as maiores temperaturas são obtidas para as correntes específicas mais elevadas, correspondendo a um maior calor de reacção. A máxima temperatura atingida para ambas as situações ocorre na interface membrana/camada catalítica do cátodo, uma vez que a reacção catódica é exotérmica. A temperatura desce logo na camada seguinte devido à entrada de ar no cátodo a uma temperatura inferior à da célula.

Na Figura III.8, são apresentadas as curvas de polarização, previstas pelo modelo desenvolvido de transferência de massa e de calor.

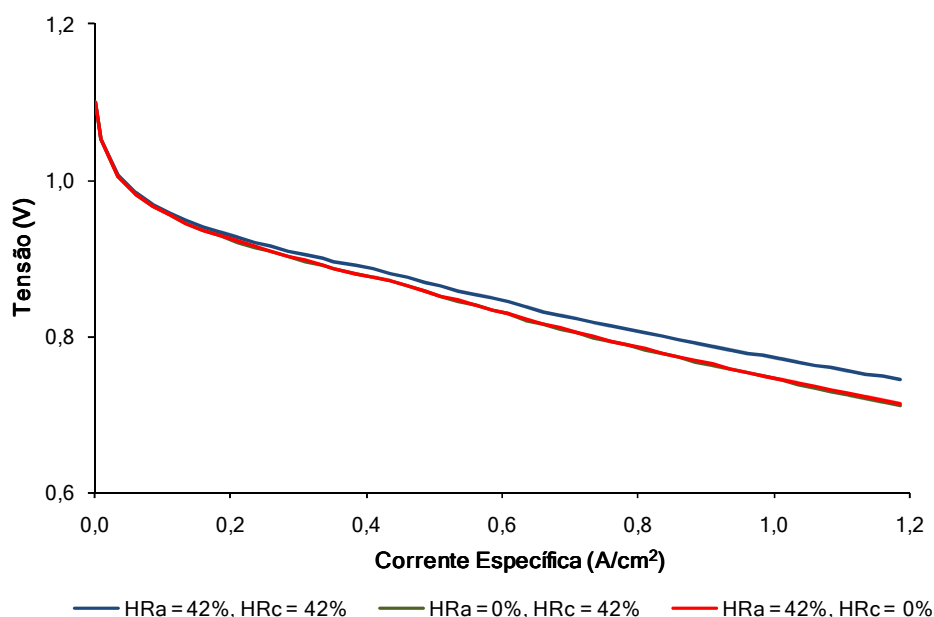


Figura III.8 - Curvas de polarização previstas para diferentes condições de operação e para caudais de H_2 /ar calculados com $\zeta_a=2$ a 1 A/cm^2 e com $\zeta_c=2$ a 1 A/cm^2 .

A curva é mais favorável quando ambas as correntes são humidificadas devido à alta hidratação da membrana. Para as duas situações restantes, não existem diferenças significativas entre as curvas, para estas condições de operação. As diferenças entre as curvas de polarização são mais evidentes à medida que aumentam os valores de corrente específica, uma vez que o arrasto electro-osmótico aumenta. Para estas condições, a necessidade de humidificação da corrente anódica torna-se mais relevante.

III.4 CONCLUSÕES

O modelo unidimensional desenvolvido permite obter as temperaturas e as concentrações das várias espécies ao longo da célula, bem como o conteúdo de água da membrana. As previsões do modelo foram comparadas com sucesso com as curvas de polarização experimentais e numéricas apresentadas da referência Hung *et al.*, 2007. O conjunto de parâmetros usado no presente modelo foi cuidadosamente escolhido de acordo com as condições de operação seguindo recomendações da mais recente literatura.

O modelo prevê razoavelmente bem a influência da corrente específica e da humidade relativa no coeficiente de transporte de água. A humidificação do ânodo e do cátodo é necessária para evitar a desidratação da membrana, especialmente para altos valores de corrente específica.

A identificação das condições de operação correspondentes a valores baixos, ou até negativos, do coeficiente de transferência de água, ajuda a evitar a desidratação da membrana.

As previsões dos valores de concentração de oxigénio, hidrogénio e água no ânodo e no cátodo são concordantes com os resultados experimentais obtidos em literatura recente.

O modelo pode proporcionar a escolha de gamas de condições adequadas a diferentes aplicações (nomeadamente aplicações que requerem operação com baixas humidades, condição de especial interesse, sobretudo para aplicações automóveis) para diferentes estruturas de membranas.

Este modelo é extremamente útil, uma vez que permite prever razoavelmente bem os resultados experimentais num curto espaço de tempo dado o baixo tempo de CPU utilizado e a facilidade de implementação.

As simulações decorrentes da aplicação do modelo foram essenciais na programação das experiências referidas no Capítulo V e contribuíram para a determinação das condições óptimas de funcionamento da célula. Como se verá mais à frente, estas experiências foram comparadas com as simulações previstas pelo modelo.

O desenvolvimento e implementação deste modelo 1D serviram também como ponto de partida para a implementação de um modelo mais complexo, 3D, com consideração de efeitos difásicos, discutido no Capítulo VI.

CAPÍTULO IV- DESCRIÇÃO DA INSTALAÇÃO E DAS CÉLULAS TESTADAS

IV.1 RESUMO

Neste capítulo é descrita a instalação laboratorial utilizada para a realização das experiências. As experiências foram efectuadas com células construídas propositadamente para este trabalho, apresentando-se também a descrição da sua construção. Por último é descrito o procedimento experimental adoptado.

IV.2 INSTALAÇÃO LABORATORIAL

A instalação construída para a realização do estudo do comportamento das pilhas de combustível é apresentada na Figura IV.1. Esta instalação foi desenvolvida e utilizada por Guimarães, 2006. Para este trabalho, foram, no entanto, efectuadas algumas modificações para a realização das experiências programadas. Adquiriu-se e implementou-se uma sonda para leitura da humidade relativa do hidrogénio, instalou-se uma linha que possibilitasse a introdução de ar seco e aumentou-se o volume dos matrizes utilizados para a humidificação dos gases para que a humidade permanecesse constante durante todo o ensaio. A instalação é dividida em vários sistemas: sistema de medição de caudais, sistema de humidificação, sistema de controlo da temperatura, sistema de medição e controlo eléctrico e sistema de aquisição de dados.

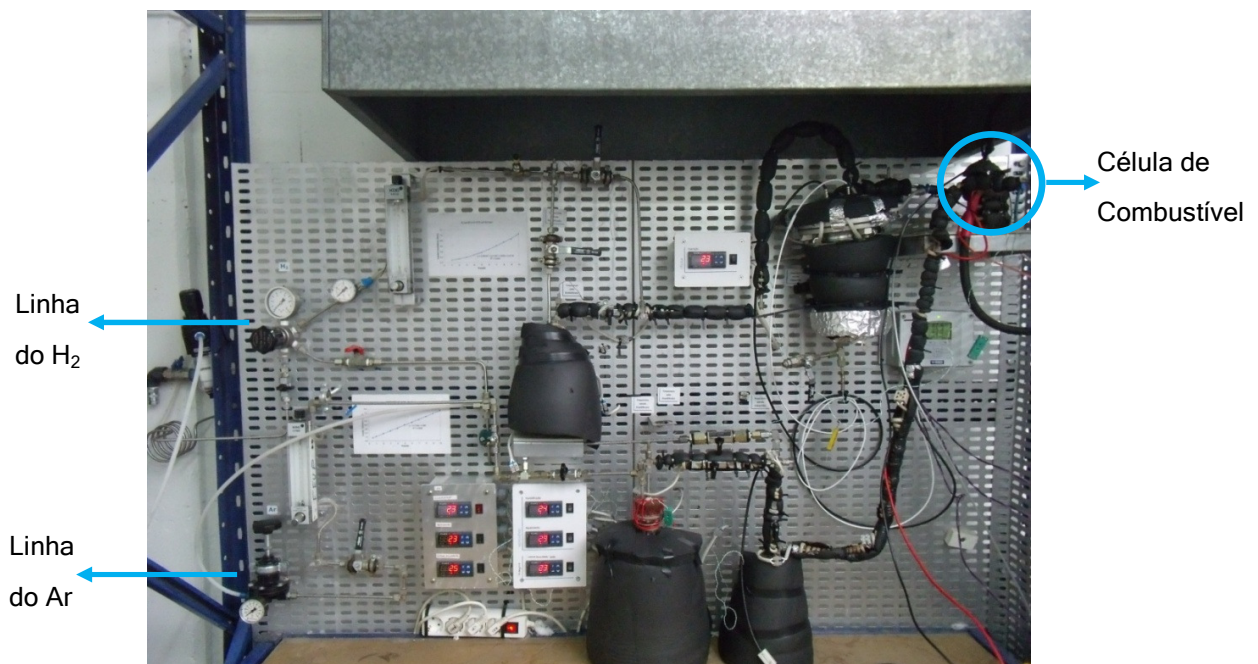


Figura IV.1 - Fotografia da instalação laboratorial.

Na Figura IV.2 é apresentado o esquema pormenorizado da instalação.

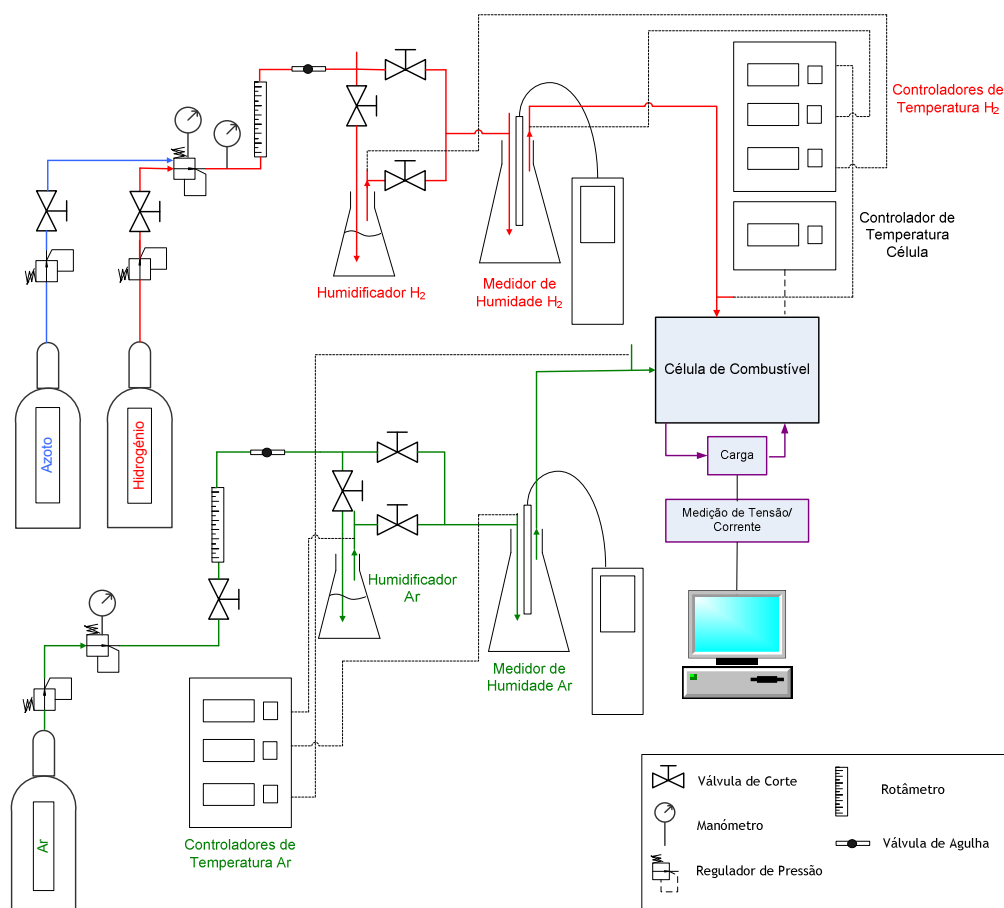


Figura IV.2 - Esquema da instalação laboratorial.

IV.2.1 SISTEMA DE MEDIÇÃO DE CAUDAL

O controlo do escoamento do hidrogénio e do ar para a pilha de combustível é efectuado à pressão e caudais desejados pelo operador. Para o efeito foram utilizados rotâmetros e válvulas de agulha (Hooke) que possibilitam a medição do caudal de hidrogénio e de ar.

Para o controlo da pressão, além dos redutores de pressão das garrafas, foram utilizados em cada linha de gás um redutor de pressão, que permite reduzir a pressão de ambos os gases para uma gama de 0 a 10 bar (pressão relativa). O redutor de ar utilizado foi da Norgren 11400 (Pressão máxima de entrada (rel) = 20 bar) e o de hidrogénio foi da Europneumaq Mod 44-2262-241 (Pressão máxima de entrada (rel) = 238 bar). Estes redutores permitem a regulação da pressão para o valor à qual foi efectuada a calibração dos rotâmetros utilizados na medição do caudal dos gases.

O sistema de medição de caudal para o ar é constituído por um rotâmetro da KDG-Mobrey 2 - D-150 B2S, permitindo a regulação de caudais (com o auxílio da válvula de agulha) na gama de 0,6 a 4,6 l/min para uma pressão relativa do gás de 1 atm e temperatura de 30 °C (Figura IV.3).

O sistema de medição de caudal para o hidrogénio é constituído por um rotâmetro da KDG-Mobrey 2-A-150 G, possibilitando a regulação de caudais (com o auxílio da válvula de agulha) na gama de 0,08 a 1 l/min para uma pressão relativa do gás de 0,2 bar e temperatura de 27 °C (Figura IV.4).

As válvulas de agulha encontram-se posicionadas a jusante dos rotâmetros. As válvulas que se vêm na Figura IV.3 e na Figura IV.4 a montante dos rotâmetros, por estarem mal posicionadas, funcionaram sempre totalmente abertas. Aliás, a colocação de válvulas de regulação e controlo de caudal a montante dos rotâmetros é um erro recorrente dos construtores dos mesmos.

Estes rotâmetros foram calibrados como descrito no Apêndice B, as curvas de calibração e incertezas podem ser encontradas neste apêndice.

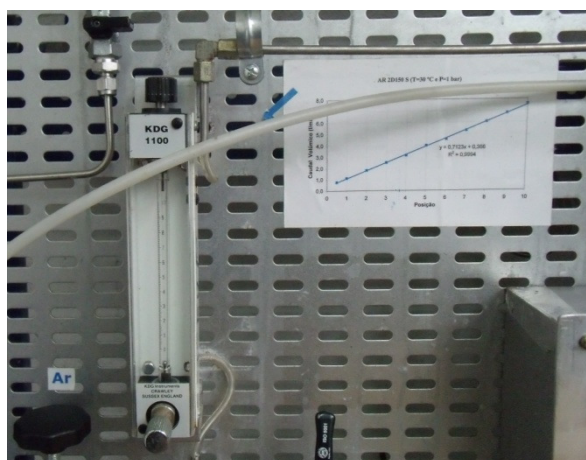


Figura IV.3 - Imagem do rotâmetro para o ar (KDG-Mobrey 2-D-150 B2S) e curva de calibração.

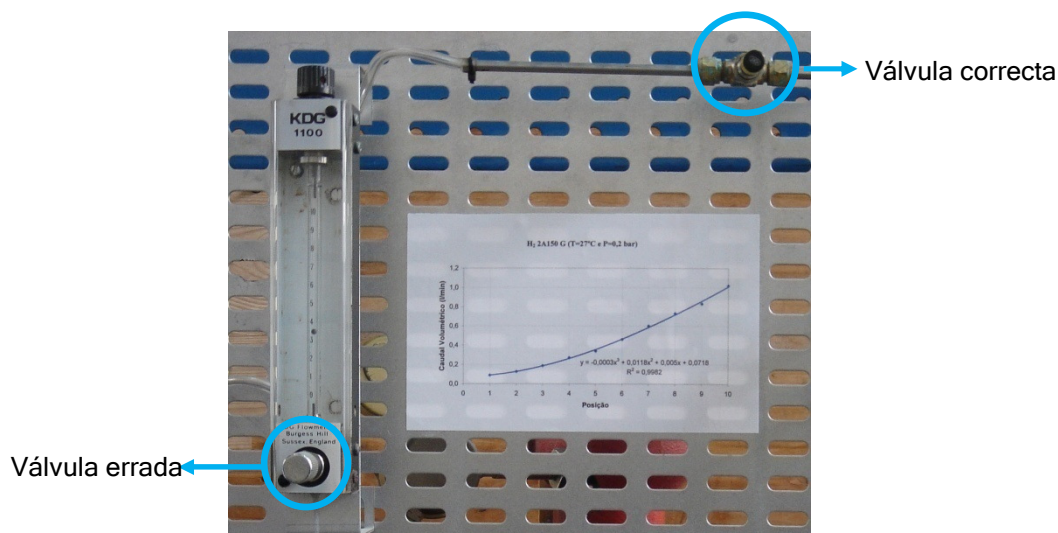


Figura IV.4 - Imagem do rotâmetro para o hidrogénio (KDG-Mobrey 2-A-150 G) e curva de calibração.

IV.2.2 SISTEMA DE HUMIDIFICAÇÃO

O método utilizado para a humificação de ambos os gases foi a humificação externa. Neste processo os gases borbulham em água desionizada aquecida. Este método, bastante utilizado, é conhecido como humificação de ponto de orvalho (Evans, 2003). Quando o gás, sob a forma de bolhas, atravessa uma altura de água, fica humificado devido à transferência de água entre as duas fases. Se o trajecto do gás na água for suficientemente longo, o ponto de orvalho do gás aproxima-se da temperatura da água (Sridhar *et al.*, 2001). O principal problema da humificação de ponto de orvalho (bem como o de todos os métodos de humificação externa), é o possível arrefecimento do gás após a saída do humificador, neste caso o excesso de água condensa e entra na célula em forma de gotas. Assim, é necessário o aquecimento da conduta de gás até à entrada da célula, para evitar a referida condensação (Mosdale *et al.*, 1996). Para tal, enrolou-se uma resistência de aquecimento de 2 m (potência de 50 W/m), num matraz Erlenmeyer de 2 l para o ar e de 1 l para o hidrogénio contendo água. A resistência de aquecimento é controlada através de um regulador digital de temperatura PT100 (Osaka Ok31) ligado a uma sonda, com um termopar do tipo K. Conseguiu-se desta forma aquecer as tubagens por onde os gases escoam, de forma a evitar a condensação.

A medição da humidade relativa é efectuada para o ar e para o hidrogénio. Para o ar utiliza-se uma sonda de humidade (Testo 0636.9741) com leitura digital, colocada imediatamente antes da célula. Para o hidrogénio utiliza-se uma sonda de humidade (Vaisala Modelo HMT 337) com leitura digital, também colocada imediatamente antes da célula. Nestes sistemas existem vários pontos de leitura de temperatura: a montante e a jusante do matraz de Erlenmeyer onde ocorre a humificação, no matraz onde se efectua a leitura da humidade e a montante e a jusante da célula. Para a medição da temperatura utilizam-se termopares do tipo K.

Os sistemas de humificação do ar e do hidrogénio são apresentados na Figura IV.5.

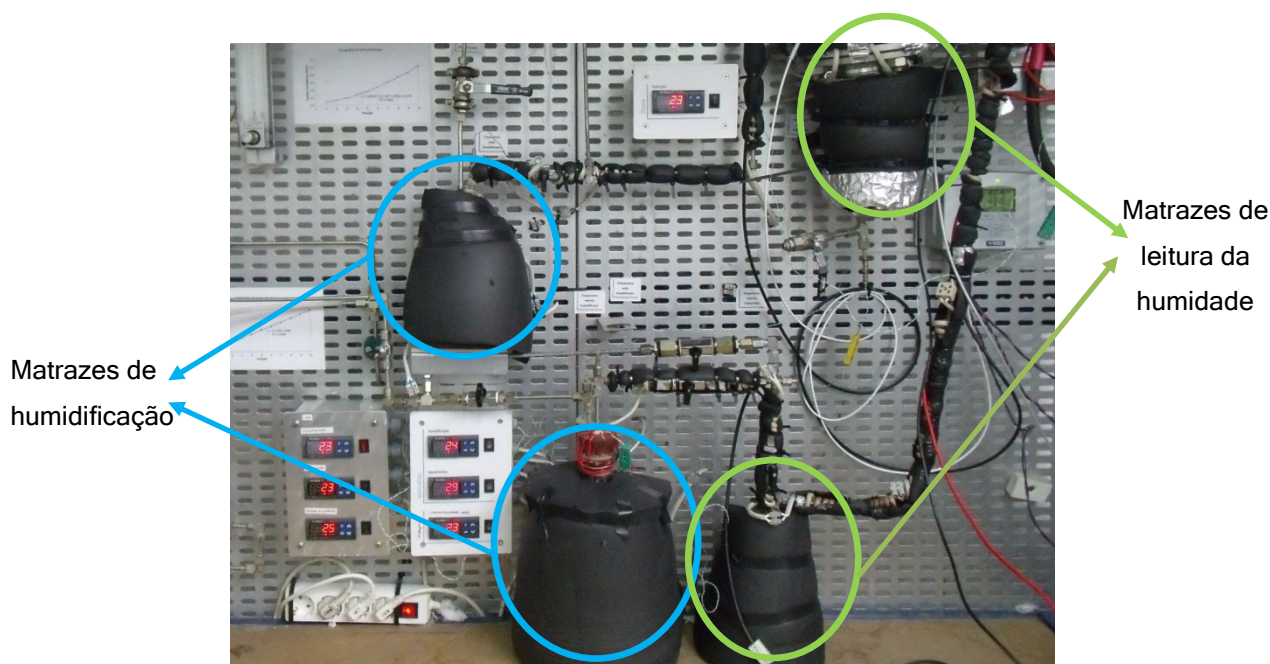


Figura IV.5 - Fotografia do sistema de humificação do ar e do hidrogénio.

De forma a minimizar as perdas de calor para o exterior colocou-se manta isoladora envolvendo os matrizes de Erlenmeyer e as tubagens.

Os gases podem ser alimentados sem humificação através de uma linha de alimentação (em paralelo com o sistema de humificação) por onde os gases passam directamente para a célula.

IV.2.3 SISTEMA DE CONTROLO DA TEMPERATURA

Para o aquecimento da célula de combustível utiliza-se uma resistência de aquecimento de 2 m (potência de 50 W/m) à volta desta. A resistência de aquecimento é controlada através de um regulador digital de temperatura (Osaka Ok31) ligado a um termopar do tipo K, colocado através do canal de saída do ar, em contacto com a membrana (Figura IV.6). Como já foi referido a temperatura é também controlada nos matrizes de humificação, nos matrizes onde é efectuada a leitura de humidade, bem como nas tubagens até à célula.



Figura IV.6 - Imagem do sistema de controlo de temperatura de operação da célula.

IV.2.4 SISTEMA ELECTRÓNICO E SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS

O sistema de medição e controlo electrónico da célula é constituído por uma carga (LD300 300W DC Electronic Load da TTI). A carga tem cinco modos de funcionamento diferentes, que podem ser escolhidos no interruptor marcado como LOAD MODE:

- Corrente constante - a corrente pode ser imposta em duas gamas diferentes de 0 a 8 A (1 mA de resolução) e de 0 a 80 A (10 mA de resolução) com uma precisão de $\pm 0,2\% + 20 \text{ mA}$;
- Tensão constante - a tensão pode ser imposta em duas gamas diferentes, V_{min} a 8 V (1mA de resolução) e V_{min} a 80 V (10 mA de resolução), em que V_{min} depende da corrente: 10 mV para baixas potências e até 2 V para 80 A. A precisão é de $\pm 0,2\% + 2$ dígitos;
- Potência constante - a gama de potência que se pode impor é de 0 até 320 W com uma precisão de $0,5\% + 2 \text{ W}$;

- Condutância constante - a gama que se pode impor é de 0,01 até 1 A/V (1 A/V de resolução) e de 0,2 até 40 A/V (0,01 A/V de resolução) com uma precisão de 0,5%+2 dígitos;
- Resistência constante - a gama de resistência que se pode impor é de 0,04 até 10 Ω (0,01 Ω de resolução) e de 2 até 40 Ω (0,1 Ω de resolução) com uma precisão de 0,5%+2 dígitos.

Esta carga encontra-se ligada a um aparelho de leitura e registo dos valores da tensão e da intensidade de corrente no sistema de aquisição de dados.

A carga possui uma lâmpada multicolor, que indica o estado de funcionamento de acordo com as seguintes condições:

- Lâmpada desligada: entrada desactivada;
- Verde: entrada activada e funcionamento normal;
- Laranja: entrada activada, mas as fases de energia estão saturadas. Ocorre a ligação desta luz quando a carga se encontra desconectada ou quando o valor de corrente se encontra abaixo do pedido;
- Vermelho: quando surge uma falha ou quando a entrada tiver sido desactivada.

O sistema de aquisição de dados é composto por um computador, onde se encontram duas placas internas, e duas placas externas de aquisição de dados ligadas às placas internas. A placa interna para leitura das temperaturas é uma placa PCI-DAS-PC e a placa interna para leitura dos valores provenientes da carga é uma placa PCIM-DAS16JR/16. As placas externas são CIO-STA-TC (para as temperaturas) e CIO-Mini37 (para as leituras provenientes da carga). Todas as placas são da Measurement Computing. O programa utilizado para a aquisição de dados foi o DASyLab versão 9.0.



Figura IV.7 - Fotografia do sistema de medição e controlo da célula de combustível e sistema de aquisição de dados.

IV.3 CONCEPÇÃO E CONSTRUÇÃO DAS CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL

Todas as células de combustível ensaiadas no presente estudo foram projectadas e construídas na FEUP/INEGI incluindo todos os componentes da mesma, excepto a MEA. As células têm uma constituição semelhante, variando a configuração dos canais e a MEA utilizada. Cada célula é constituída por:

- Duas placas de fecho;
- Duas placas colectoras de electrões;
- Duas placas de grafite;
- Uma MEA, adquirida a um fabricante.

As placas de fecho (Figura IV.8) são de alumínio de 10 mm de espessura, com as dimensões de atravancamento 115×115 mm. Cada placa possui 2 furos de 5 mm de diâmetro, para entrada/saída do combustível e do oxidante. Os oito furos de 6,5 mm de diâmetro, servem para o aperto de parafusos necessários ao fecho da célula.

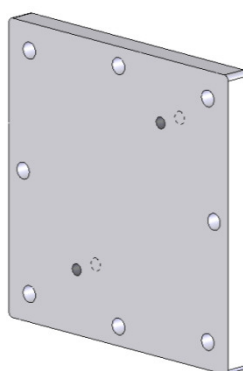


Figura IV.8 - Desenho da placa de fecho.

As placas colectoras de electrões (Figura IV.9) são de cobre, banhadas a ouro. As suas dimensões são de 100×100×0,6 mm. Para se garantir o isolamento eléctrico, necessário ao funcionamento da célula, colocou-se borracha entre as placas colectoras e de fecho, em cada um dos lados.

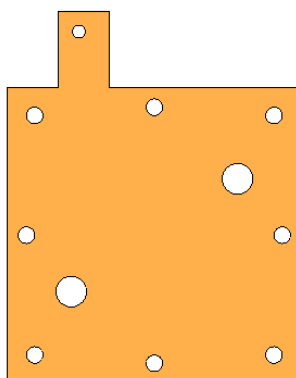
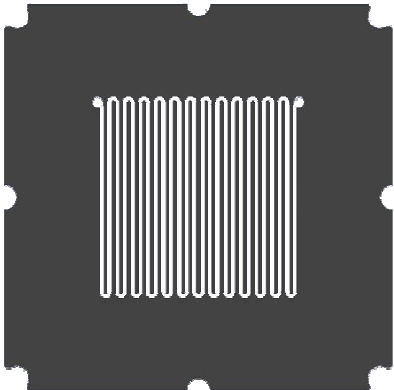
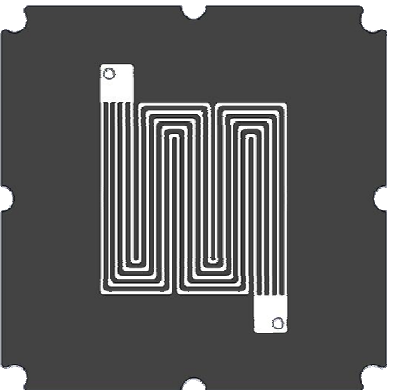
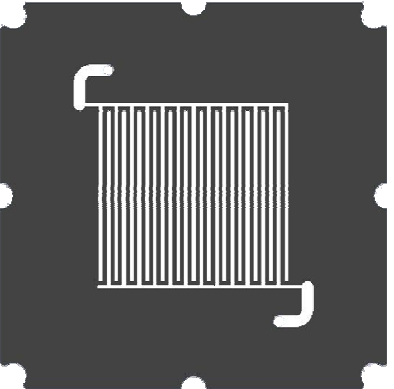


Figura IV.9 - Desenho da placa colectora de electrões.

As placas de grafite foram projectadas com as seguintes configurações de canais em serpentina, multiserpentina e interdigital, cujas características se apresentam na seguinte tabela:

Tabela IV.1 - Desenhos e características dos canais em serpentina, multiserpentina e interdigital (as dimensões de atravancamento são $100 \times 100 \times 3,5$ mm).

Serpentina		
Número de canais	26	
Tipo de canais	Serpentina (S)	
Comprimento do canal	50 mm	
Largura do canal	1 mm	
Profundidade do canal	0,7 mm (ânodo) e 1,5 mm (cátodo)	
Espaço entre os canais	1 mm	
Multiserpentina		
Número de canais	25	
Tipo de canais	Multiserpentina (MS) (5 canais)	
Comprimento do canal	50 mm	
Largura do canal	1 mm	
Profundidade do canal	0,7 mm (ânodo) e 1,5 mm (cátodo)	
Espaço entre os canais	1 mm	
Interdigital		
Número de canais	25	
Tipo de canais	Interdigital (ID)	
Comprimento do canal	48 mm	
Largura do canal	1 mm	
Profundidade do canal	0,7 mm (ânodo) e 1,5 mm (cátodo)	
Espaço entre os canais	1 mm	

Em todas as experiências efectuadas os gases entram na célula em contra-corrente, ou seja, o hidrogénio entra na célula por um determinado lado e o ar entra na célula pelo lado oposto.

As MEA's testadas possuem uma área activa da membrana de 25 cm^2 ($5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$). Foram testados três tipos de MEA's com espessuras diferentes: Nafion 111, Nafion 112 e Nafion 115. Todas estas MEA's foram testadas usando a configuração de canais serpentina.

As células foram apertadas com 8 parafusos com um torque de 3 N/m^2 em cada parafuso. A montagem de uma das células representa-se, a título de exemplo, na sequência de fotografias apresentadas na Figura IV.10.



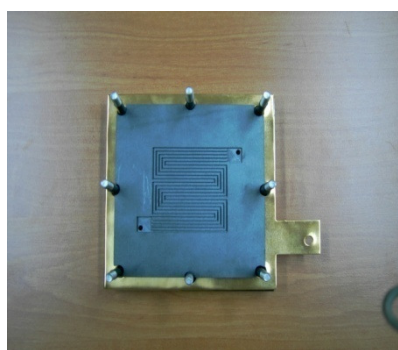
1



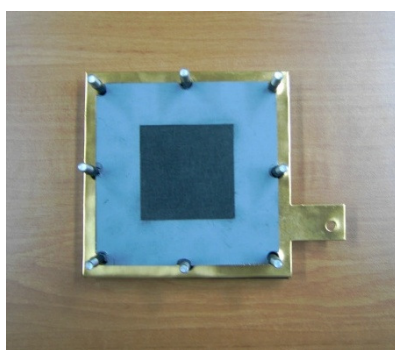
2



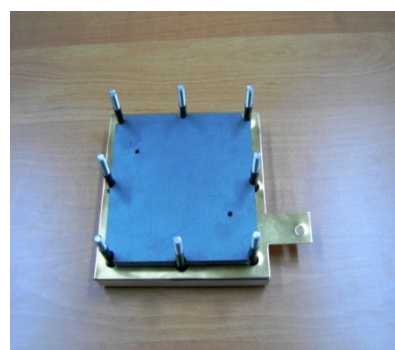
3



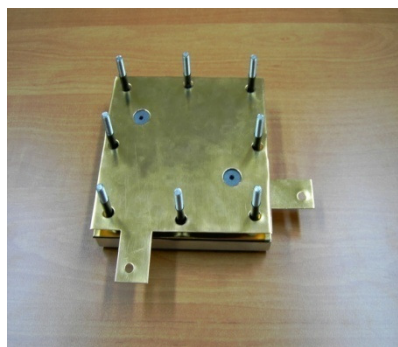
4



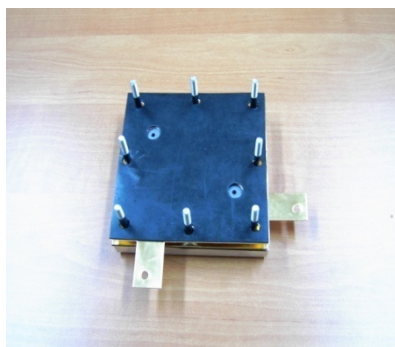
5



6



7



8



9

Figura IV.10 - Sequência de montagem de uma das células de combustível.

IV.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento de cada ensaio na instalação laboratorial foi o seguinte:

- Medição da temperatura ambiente;
- Regulação da temperatura de humidificação dos gases reagentes e da temperatura de operação da célula de combustível para os valores pretendidos;
- Introdução de uma purga de azoto no ânodo e no cátodo, mantendo-se ligados os sistemas de aquecimento, até à obtenção das temperaturas de operação pretendidas (temperatura de humidificação dos gases reagentes e temperatura de operação da célula de combustível);
- Quando as temperaturas pretendidas são atingidas, substituição do azoto por hidrogénio e ar no ânodo e no cátodo, respectivamente;
- Imposição de uma determinada corrente à célula de modo que a tensão aproximada seja de 0,5 V durante 30 minutos;
- Após este período, medição do potencial de circuito aberto (sem solicitação de corrente à célula).
- Aumento da intensidade de corrente, em incrementos iguais de 0,3 A até 0,6 A e de 0,6 A até ao final do ensaio (momento em que a lâmpada multicolor do sistema controlador da carga dá o sinal laranja), deixando estabilizar cada valor durante quatro minutos;
- Medição, para cada valor de intensidade de corrente, do valor da tensão;
- Medição da temperatura de entrada e saída de hidrogénio e do ar e do interior da célula durante todo o ensaio;
- Repetição dos 5 últimos passos de modo a realizar um segundo ensaio. Se os valores entre os dois ensaios não forem concordantes (valores entre leituras inferiores a 5%) realização de mais ensaios até obter concordância;
- Introdução, novamente, de uma purga de azoto durante 10 minutos no final do ensaio.

CAPÍTULO V - ESTUDOS EXPERIMENTAIS E DE MODELAÇÃO 1D

V.1 RESUMO

Foi realizado um estudo experimental detalhado de modo a avaliar o desempenho de uma célula de combustível construída de raiz com uma área activa de membrana de 25 cm². Como mencionado anteriormente, existem vários parâmetros que podem afectar o desempenho da célula. Neste capítulo, apresentam-se os resultados de um estudo da influência no desempenho da célula das seguintes condições de operação: temperatura, temperatura de humidificação dos gases, temperatura da célula, caudal de ar e humidade relativa dos gases reagentes. Foram também realizados estudos para verificar a influência da espessura da membrana e do desenho de configuração de canais. As curvas de polarização obtidas foram comparadas com as simuladas através do modelo 1D apresentado no Capítulo III. Os resultados foram também explicados tendo como base os resultados das previsões do modelo para diversos parâmetros importantes, tais como o conteúdo de água na membrana e o coeficiente de transporte de água. As condições estudadas foram seleccionadas de modo a abranger uma gama relativamente alargada de temperaturas usadas em diversas aplicações, principalmente aplicações portáteis e aplicações no ramo automóvel. As configurações de canais estudados foram as referidas na literatura como gerando maiores desempenhos da célula. As membranas estudadas foram membranas comerciais, disponíveis facilmente no mercado, de modo a possibilitar a rápida construção de uma célula de combustível tendo em vista uma determinada aplicação. Conseguiu-se, assim, avaliar qual a melhor combinação de membrana/configuração de canais/condições de operação para que a célula apresente melhores desempenhos.

V.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O desempenho da célula de combustível foi avaliado para várias condições experimentais e de projecto (configuração de canais e espessura de membrana) sob a forma de curvas de polarização e de potência. Estes resultados foram obtidos impondo uma dada corrente à célula e medindo a tensão correspondente. Através dos pares tensão/corrente é possível calcular a potência gerada. Por razões de simplificação, a tensão e a potência específica obtidas em função da corrente específica foram representadas no mesmo gráfico através da inclusão de mais um eixo das ordenadas. Assim, os valores de tensão podem ser lidos no eixo das ordenadas do lado esquerdo e os valores de potência específica podem ser lidos no eixo das ordenadas do lado direito. Para evitar possíveis confusões, na legenda das séries foi utilizado o termo *Ten* para Tensão e *Pot* para Potência Específica.

Para cada condição estudada foram efectuadas experiências até obtenção de duas experiências com valores concordantes (diferenças entre leituras de menos de 5%).

Em cada secção apresentada foram seleccionadas e apresentadas apenas algumas das experiências realizadas para não tornar a leitura e a interpretação dos resultados experimentais demasiado exaustiva. No Apêndice E apresentam-se as experiências adicionais.

Sempre que possível e justificável, os resultados experimentais são explicados tendo em conta as simulações do modelo 1D, desenvolvido e apresentado no Capítulo III.

Os parâmetros usados nas simulações efectuadas neste capítulo são os referidos na Tabela III.1 e Tabela III.2 com excepção dos referentes ao tipo de membrana utilizada (Tabela V.2) e de alguns parâmetros cinéticos que se consideraram serem os mais adequados para estas condições de operação e que são apresentados na Tabela V.1.

Tabela V.1 - Valores dos parâmetros cinéticos usados para as simulações das curvas de polarização apresentadas.

Parâmetro	Valor	Referência
$i_{0,H_2}^{ref}(T_r)$	0,20 A/cm ²	(Jiang e Kucernak, 2004)
$i_{0,H_2}^{ref}(T)$	$i_0^{ref}(T) = i_0^{ref}(T_r) a_c I_c \left(\frac{P_{H_2}}{P_{H_2}^{ref}} \right)^1 \exp \left[\frac{-\Delta E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} \right) - \left(\frac{1}{T} \right) \right]$	(Barbir, 2005)
$i_{0,O_2}^{ref}(T_r)$	$1,7 \times 10^{-8}$ A/cm ²	(Neyerlin <i>et al.</i> , 2006)
$i_{0,O_2}^{ref}(T)$	$i_0^{ref}(T) = i_0^{ref}(T_r) a_c I_c \left(\frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^{ref}} \right)^{0,5} \exp \left[\frac{-\Delta E_c}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} \right) - \left(\frac{1}{T} \right) \right]$	(Barbir, 2005)
ΔE_c	67 kJ/mol	(Neyerlin <i>et al.</i> , 2006)
a_c	60 m ² /gPt	(Neyerlin <i>et al.</i> , 2006)
I_c	0,5 mgPt/cm ²	Assumido

As equações utilizadas no desenvolvimento do modelo são as já apresentadas no Capítulo III com a excepção da usada para a determinação do conteúdo de água no ânodo em que se optou por usar uma equação mais rigorosa (O'Hayre *et al.*, 2006):

$$\lambda = 0,043 + 17,18 a_{H_2O} - 39,85 a_{H_2O}^2 + 36 a_{H_2O}^3 \text{ para } 0 < a_{H_2O} \leq 1 \quad V.1$$

Esta equação mais rigorosa foi introduzida na tentativa de aproximar as equações usadas no desenvolvimento do modelo 1D com as usadas no software utilizado para o modelo 3D (ver Capítulo VI). No entanto, para as condições estudadas no Capítulo III as diferenças nos resultados das simulações não são significativas, pelo que não se refizeram as simulações apresentadas no referido capítulo.

V.2.1 EFEITO DAS CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO

Todas as experiências incluídas nesta secção foram obtidas usando uma célula de combustível com as características apresentadas na Tabela V.2:

Tabela V.2 - Características da célula usada para analisar a influência das condições de operação no desempenho.

Camada de difusão dos gases	Ânodo	Espessura: 0,0195 cm
	Cátodo	Espessura: 0,0195 cm
Camada catalítica	Ânodo	Carga de Catalisador: 0,5 mg _{Pt} /cm ² Espessura: 0,006 cm
	Cátodo	Carga de Catalisador: 0,5 mg _{Pt} /cm ² Espessura: 0,006 cm
Configuração dos canais	Ânodo	Serpentina
	Cátodo	Serpentina
Membrana	Nafion 111, Espessura: 0,00254 cm	

Todas as experiências foram efectuadas usando os gases à pressão atmosférica. O cálculo dos caudais usados encontra-se descrito no Apêndice D. As restantes condições de operação variam consoante a condição cujo efeito se pretende avaliar e são apresentadas em cada uma das secções seguintes.

V.2.1.1 EFEITO DA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO

O efeito da temperatura de operação, adoptando para os gases e para a célula o mesmo valor, foi estudado para três temperaturas diferentes, 25 °C, 40 °C e 60 °C. As curvas de polarização obtidas para humidade relativa (HR) de ambos os gases de 95% e caudais calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ a 1 A/cm² encontram-se representadas na Figura V.1.

Analisando a Figura V.1, não se notam diferenças significativas do aumento do desempenho da célula quando se aumenta a temperatura de operação. O aumento da temperatura reflecte-se no aumento da condutividade da membrana, e, conseqüentemente na diminuição da resistência da membrana à passagem dos prótons de hidrogénio. No entanto, como se está a usar membranas muito finas (resistências da membrana baixas), este aumento não é significativo.

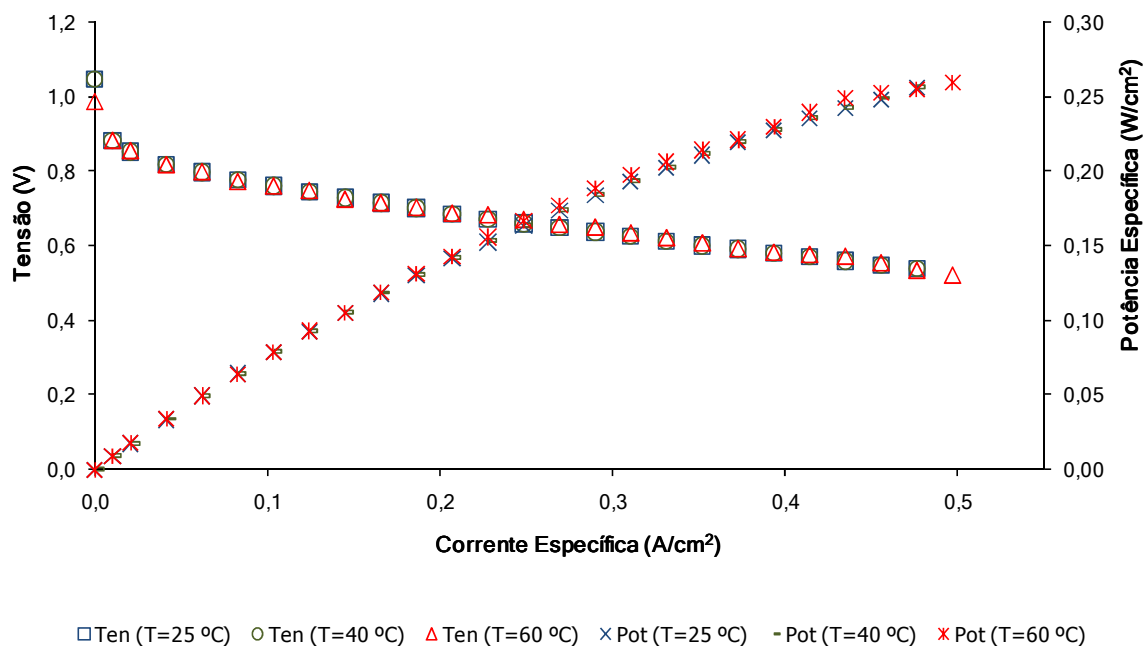


Figura V.1 - Curvas de polarização para diferentes temperaturas de operação, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H_2/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ a $1 A/cm^2$.

Simulando a resistência da membrana (calculada através da Equação III.58) para as três temperaturas de operação apresentadas (Figura V.2) verifica-se que, efectivamente, os valores da resistência da membrana diminuem com o aumento da temperatura de operação, mas são valores muito baixos, não tendo, por isso, um impacto significativo no aumento do desempenho da célula com a temperatura.

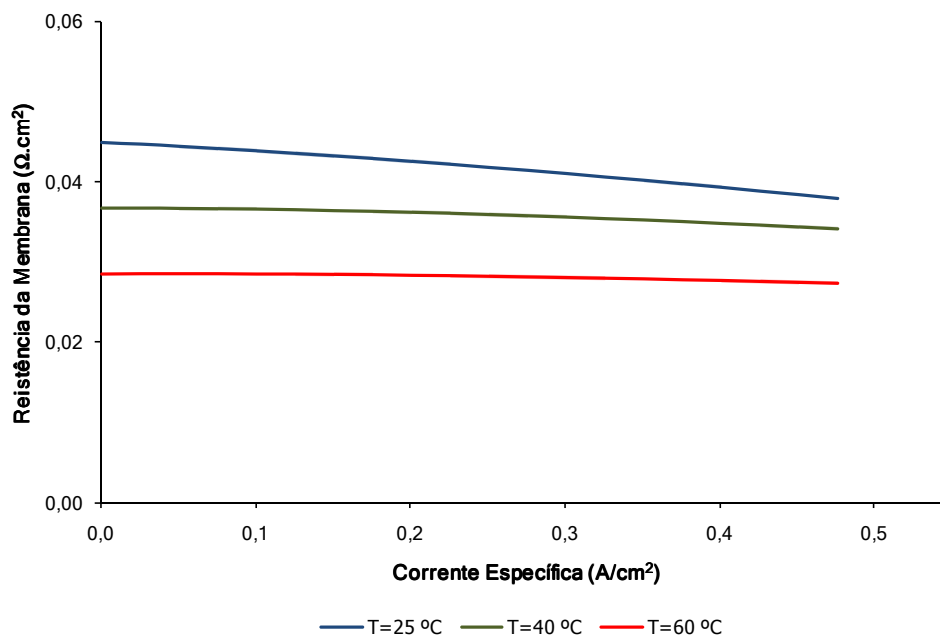


Figura V.2 - Resistência da membrana Nafion 111 em função da corrente específica para diferentes temperaturas de operação, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H_2/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ a $1 A/cm^2$.

A cinética das reacções anódica e catódica melhora também com o aumento da temperatura de operação. O aumento da temperatura faz com que a velocidade das reacções de oxidação/redução aumente, diminuindo assim as perdas por activação. Simulando as perdas por activação (calculadas através das Equações III.55 e III.56) em função da corrente específica no ânodo (Figura V.3) e no cátodo (Figura V.4) constata-se essa diminuição para temperaturas de operação superiores. No entanto, mais uma vez, estas perdas não têm um impacto significativo no desempenho da célula. Considerando uma diminuição nas perdas do cátodo de 0,05 V quando se opera a 25 °C e se passa a operar a 60 °C e dividindo este valor pelo valor de tensão mais baixo obtido (0,5 V) obtém-se um peso percentual de 10 %. Obviamente, quando o valor de tensão é superior, o peso da diminuição das perdas por activação é ainda menor.

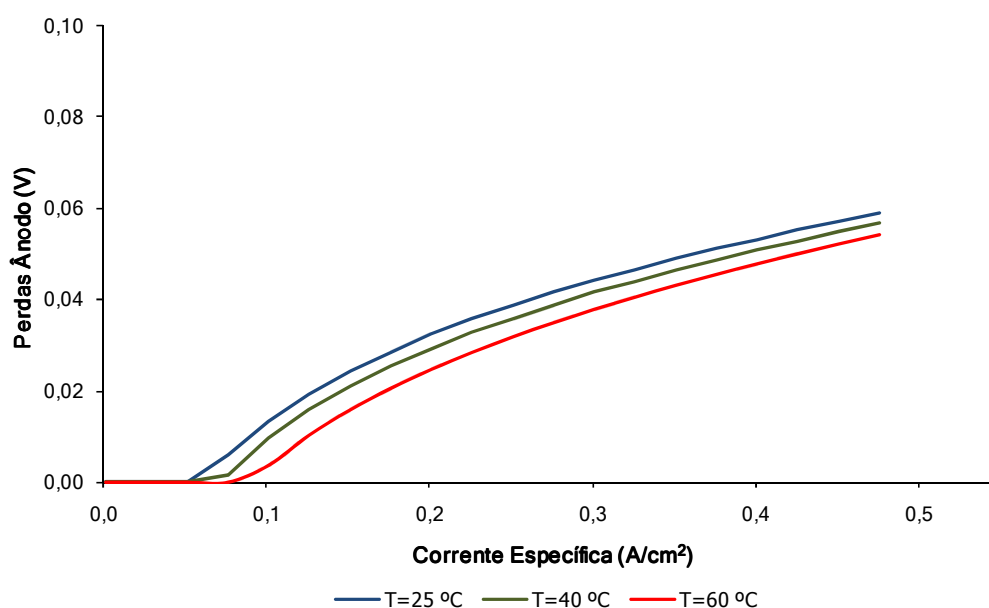


Figura V.3 - Perdas de tensão por activação no ânodo em função da corrente específica, para diferentes temperaturas de operação, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H₂/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ a 1 A/cm².

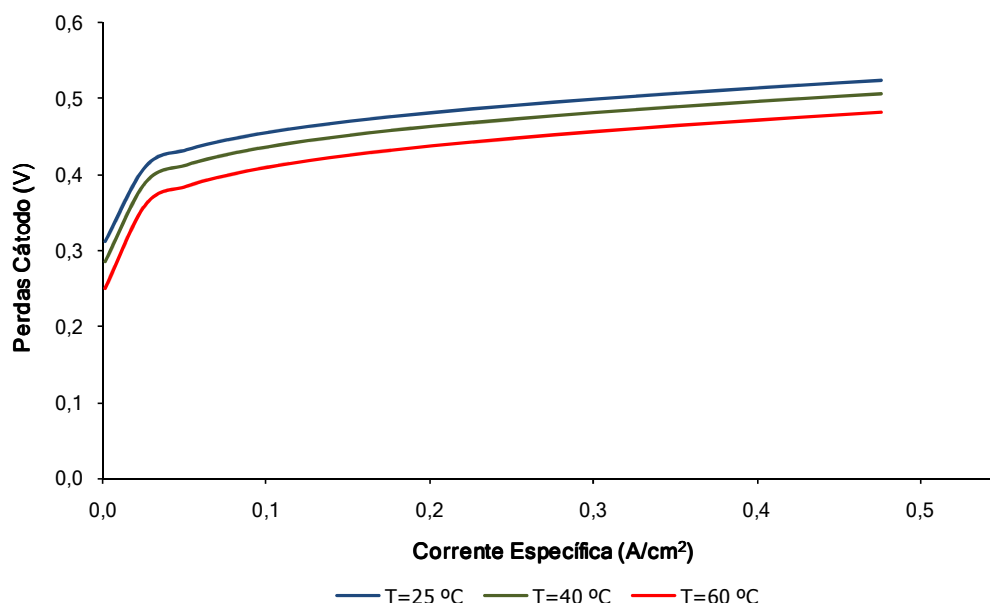


Figura V.4 - Perdas de tensão por activação no cátodo em função da corrente específica para diferentes temperaturas de operação, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H₂/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ a 1 A/cm².

Simulando as curvas de polarização e comparando com os resultados obtidos experimentalmente (Figura V.5) verifica-se que os resultados do modelo se ajustam razoavelmente bem aos dados experimentais para valores baixos de corrente específica.

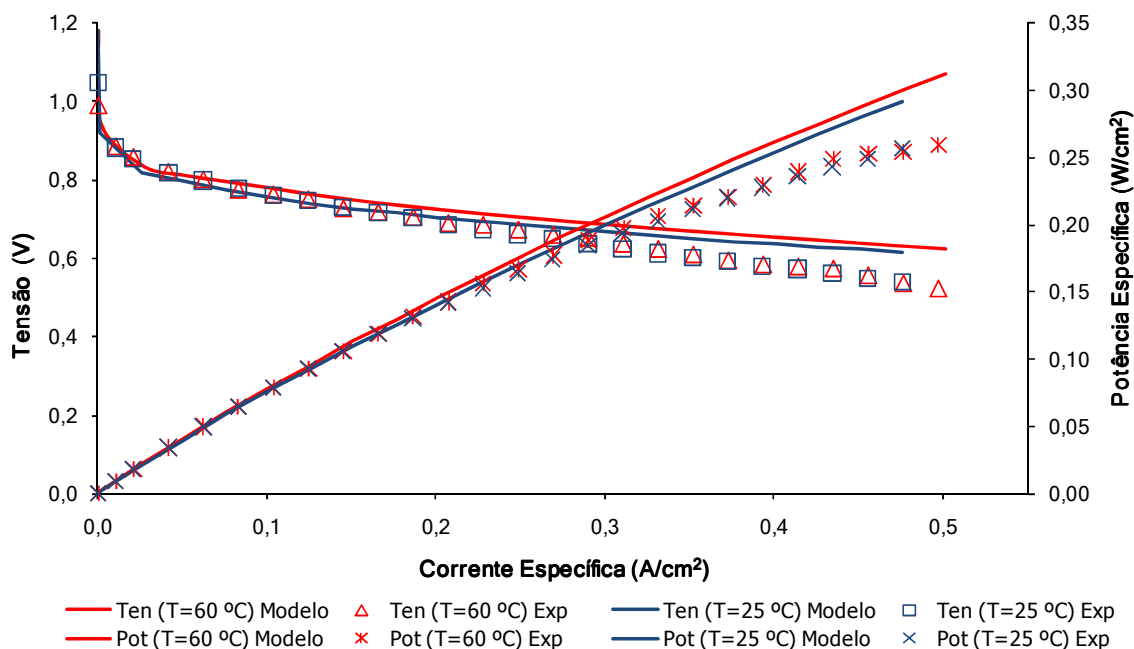


Figura V.5 - Comparação entre as curvas de polarização obtidas experimentalmente e as obtidas através do modelo 1D para diferentes temperaturas de operação, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H₂/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ a 1 A/cm².

Para valores de corrente específica mais elevados, o modelo começa a desviar-se dos resultados experimentais, devido ao facto do modelo não incluir os efeitos do escoamento difásico. Para valores elevados de corrente específica, parte dos sítios activos disponíveis para que as reacções ocorram é bloqueada pela deposição da água líquida que entretanto se formou, conduzindo a uma diminuição da área disponível para a reacção e, consequentemente, a um pior desempenho da célula. Como se pode verificar na Figura V.5 as diferenças entre as previsões do modelo e os valores experimentais aumentam com o aumento da corrente específica, de acordo com o esperado.

Na tentativa de ter em conta no modelo 1D o efeito de obstrução de canais provocado pela existência da água líquida, alterou-se a área dos canais do cátodo e efectuaram-se simulações para uma temperatura de operação de 25 °C. Até um terço da curva considerou-se que a área dos canais do cátodo estava totalmente disponível, no segundo terço da curva considerou-se que apenas 8 cm² da área dos canais estava disponível e no terço final considerou-se uma disponibilidade de área de 4 cm². Os resultados destas simulações são comparados com o modelo sem alterações e com os dados experimentais na Figura V.6.

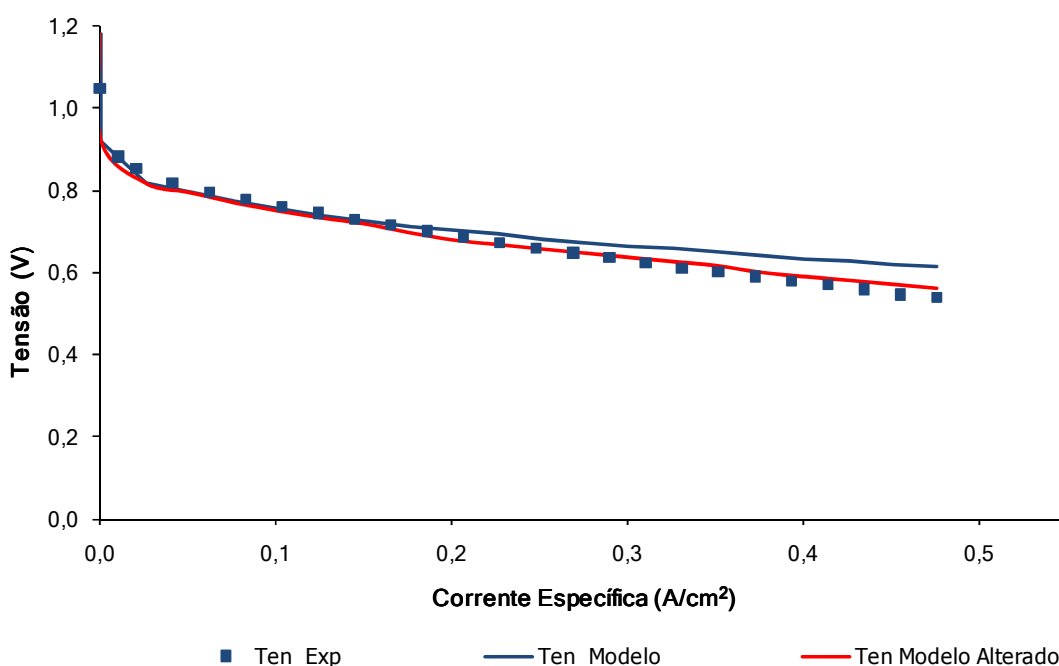


Figura V.6 - Comparação entre as curvas de polarização obtidas experimentalmente, as obtidas através do modelo 1D e as obtidas através da modificação do modelo para HR de ambos os gases de 95%, caudais de H₂/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ a 1 A/cm² e temperatura de operação de 25 °C.

Analisando a Figura V.6 verifica-se que as simulações em que se modifica a área dos canais do cátodo disponível se ajustam melhor aos resultados experimentais do que quando se considera disponível para reacção toda a área dos canais. Este tipo de aproximação faz sentido e demonstra as potencialidades do modelo 1D mas não é muito rigorosa pois não existem dados experimentais que permitem aferir qual a área dos canais que se encontra obstruída pela formação da água líquida.

V.2.1.2 EFEITO DO CAUDAL DE AR

O efeito do caudal de ar foi estudado usando humidificações elevadas para ambos os gases e recorrendo a três caudais de ar diferentes (ver Tabela V.3).

Tabela V.3 - Condições de operação usadas para analisar a influência do caudal de ar no desempenho da célula.

Temperatura da célula (°C)	Temperatura dos gases (°C)	Caudal de Hidrogénio	Caudal de Ar	HR (%) de Hidrogénio	HR (%) de Ar
25	25	Excesso de 1	Excesso de 2	95	95
			Excesso de 4		
			Excesso de 6		
40	40	Excesso de 1	Excesso de 2	95	95
			Excesso de 4		
			Excesso de 6		
60	60	Excesso de 1	Excesso de 2	95	95
			Excesso de 4		
			Excesso de 6		

Foi estudada a influência do caudal de ar pois é no cátodo que a gestão da água é mais complicada, podendo ter uma maior influência a introdução de maiores ou menores quantidades de ar. Do lado do ânodo, desde que o caudal de hidrogénio introduzido seja superior ao estequiometricamente necessário para que a reacção ocorra, a introdução de maiores caudais pode apenas contribuir para uma melhoria pouco significativa na cinética da reacção devido à maior disponibilidade de combustível.

Para verificar a influência do caudal de ar usou-se ar em excesso duas ($\zeta_c=2$), quatro ($\zeta_c=4$) e seis ($\zeta_c=6$) vezes relativamente ao estequiometricamente necessário para 1 A/cm^2 . Como é evidente, se o caudal de ar introduzido for inferior ao estequiometricamente necessário, o desempenho da célula é severamente afectado porque não há moléculas de oxigénio disponíveis para reagir com os iões de hidrogénio que atravessam a membrana. Assim, não se considera relevante o estudo da influência de caudais de ar menores.

Nas Figuras V.7, V.8 e V.9 apresentam-se as curvas de polarização para HR de ambos os gases de 95%, caudal de hidrogénio calculado com $\zeta_a=1$ para 1 A/cm^2 para três temperaturas de operação diferentes: 25 °C, 40 °C e 60 °C. Analisando as curvas de polarização verifica-se que o aumento do caudal de ar não tem praticamente influência no desempenho da célula pois estamos a usar ar em excesso e não existem problemas de humidade excessiva ou deficiente dentro da célula. No entanto,

nota-se uma tendência para uma ligeira diminuição do desempenho da célula para caudais mais elevados. Esta diminuição não é muito visível para esta configuração de canais e membrana utilizada.

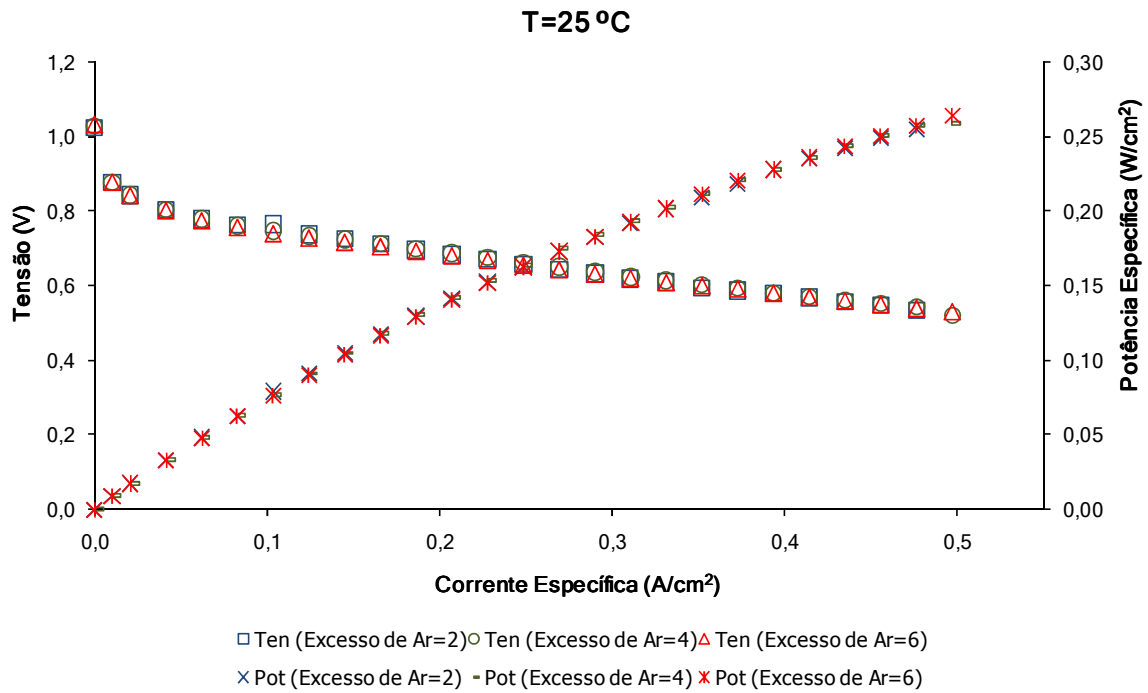


Figura V.7 - Curvas de polarização para diferentes caudais de ar, HR de ambos os gases de 95%, caudal de H_2 calculado com $\zeta_a=1$ a 1 A/cm^2 e temperatura de operação de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

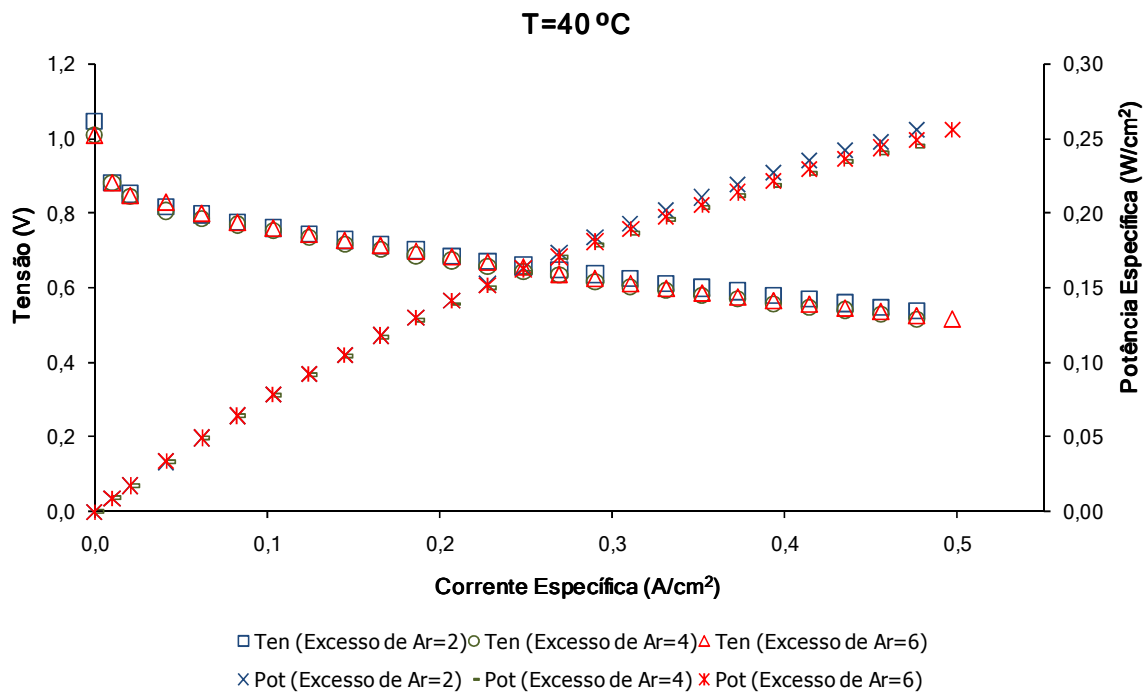


Figura V.8 - Curvas de polarização para diferentes caudais de ar, HR de ambos os gases de 95%, caudal de H_2 calculado com $\zeta_a=1$ a 1 A/cm^2 e temperatura de operação de $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

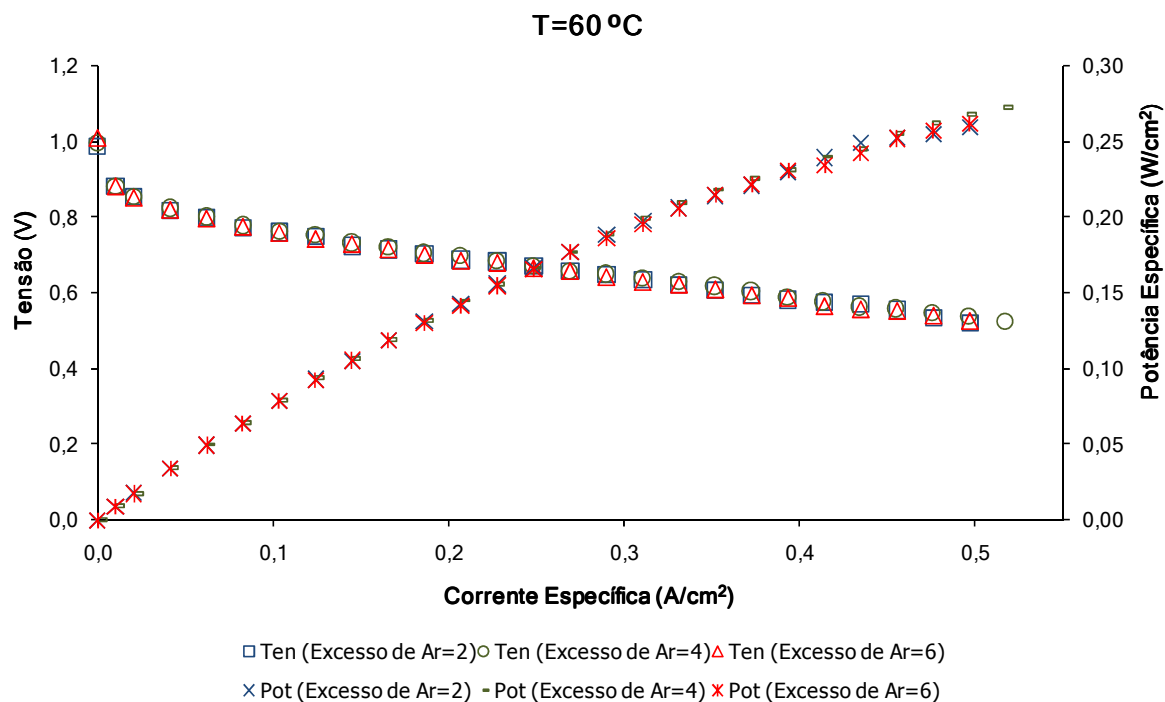


Figura V.9 - Curvas de polarização para diferentes caudais de ar, HR de ambos os gases de 95%, caudal de H_2 calculado com $\zeta_a=1$ a 1 A/cm^2 e temperatura de operação de 60 °C .

Nas Figuras V.10, V.11 e V.12 representa-se o conteúdo de água na membrana simulado pelo modelo 1D em função da espessura da membrana para todas as condições estudadas, para uma corrente específica de $0,3 \text{ A/cm}^2$. Escolheu-se este valor por ser um valor aproximadamente a meio da gama de correntes específicas utilizadas.

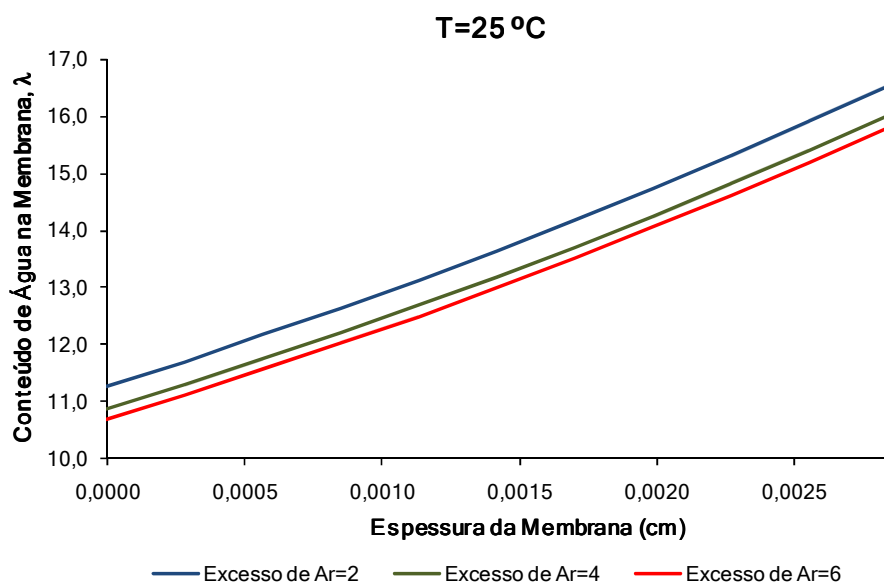


Figura V.10 - Conteúdo de água na membrana para $0,3 \text{ A/cm}^2$ em função da espessura da membrana para diferentes caudais de ar, HR de ambos os gases de 95%, caudal de H_2 calculado com $\zeta_a=1$ a 1 A/cm^2 e temperatura de operação de 25 °C .

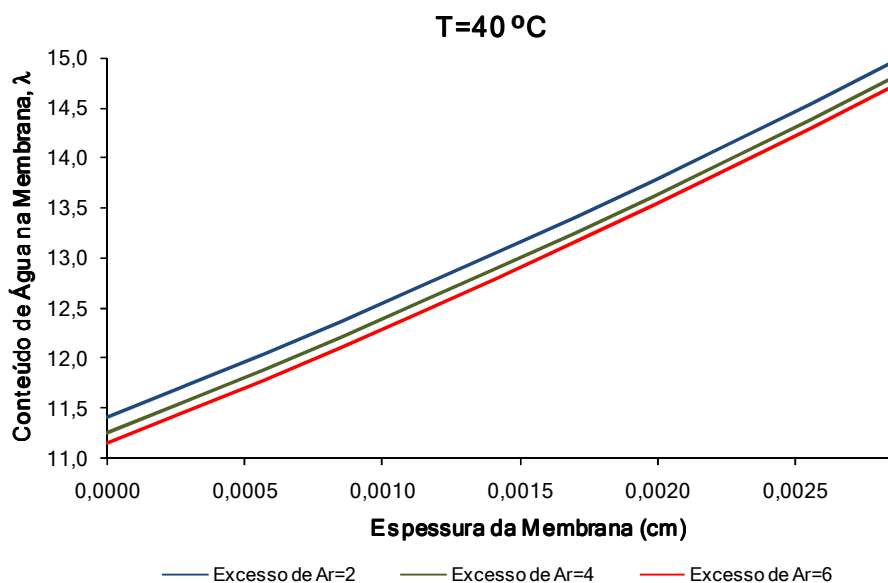


Figura V.11 - Conteúdo de água na membrana para $0,3 \text{ A/cm}^2$ em função da espessura da membrana para diferentes caudais de ar, HR de ambos os gases de 95%, caudal de H_2 calculado com $\zeta_a=1$ a 1 A/cm^2 e temperatura de operação de 40 °C .

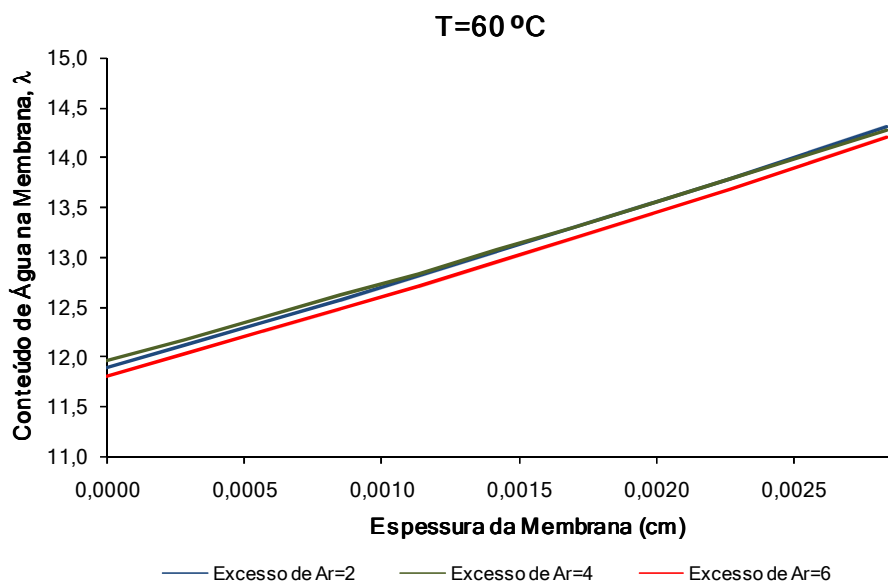


Figura V.12 - Conteúdo de água na membrana para $0,3 \text{ A/cm}^2$ em função da espessura da membrana para diferentes caudais de ar, HR de ambos os gases de 95%, caudal de H_2 calculado com $\zeta_a=1$ a 1 A/cm^2 e temperatura de operação de 60 °C .

De acordo com o esperado, o conteúdo de água na membrana é maior no lado do cátodo do que no lado do ânodo pois é no cátodo que ocorre a produção da água. Para as três temperaturas estudadas observam-se conteúdos de água mais elevados para caudais mais baixos para o valor de corrente específica a que foram calculados ($0,3 \text{ A/cm}^2$). Esta diferença é menos notória para temperaturas de

operação mais altas. A introdução de um caudal de ar mais elevado provoca uma remoção da água mais eficaz, diminuindo assim o conteúdo de água na membrana. Esta tendência está de acordo com a observada experimentalmente, na qual se notava uma ligeira melhoria no desempenho da célula para caudais de ar inferiores, devido a maiores conteúdos de água na membrana. A menos que haja encharcamento do lado do cátodo (com todos os problemas associados já referidos), o desempenho da célula é sempre favorecido por maiores conteúdos de água, pois os valores de resistência da membrana e, conseqüentemente, as perdas óhmicas, diminuem. No entanto, como todos os valores de conteúdo de água na membrana são bastante elevados, não se notam grandes alterações no desempenho da célula. É de salientar, que, dependendo da configuração de canais, da membrana e das condições de operação utilizadas, a variação do caudal de ar pode ter um grande impacto no desempenho das células e poderá mesmo ser um parâmetro determinante para o bom desempenho das mesmas. Caudais de ar mais elevados facilitam a remoção da água formada no cátodo, evitando o encharcamento da membrana.

Simulando as curvas de polarização para a temperatura de operação de 60 °C e comparando com os resultados obtidos experimentalmente (Figura V.13), verifica-se que os resultados do modelo se ajustam razoavelmente bem aos dados experimentais para valores baixos de corrente específica. Para valores mais altos de corrente específica, surgem os desvios habituais já justificados pela não inclusão do efeito difásico no modelo 1D. As simulações mostram, de facto, uma ligeira diminuição do desempenho da célula com o aumento do caudal de ar introduzido, mas este aumento é pouco perceptível nos resultados experimentais.

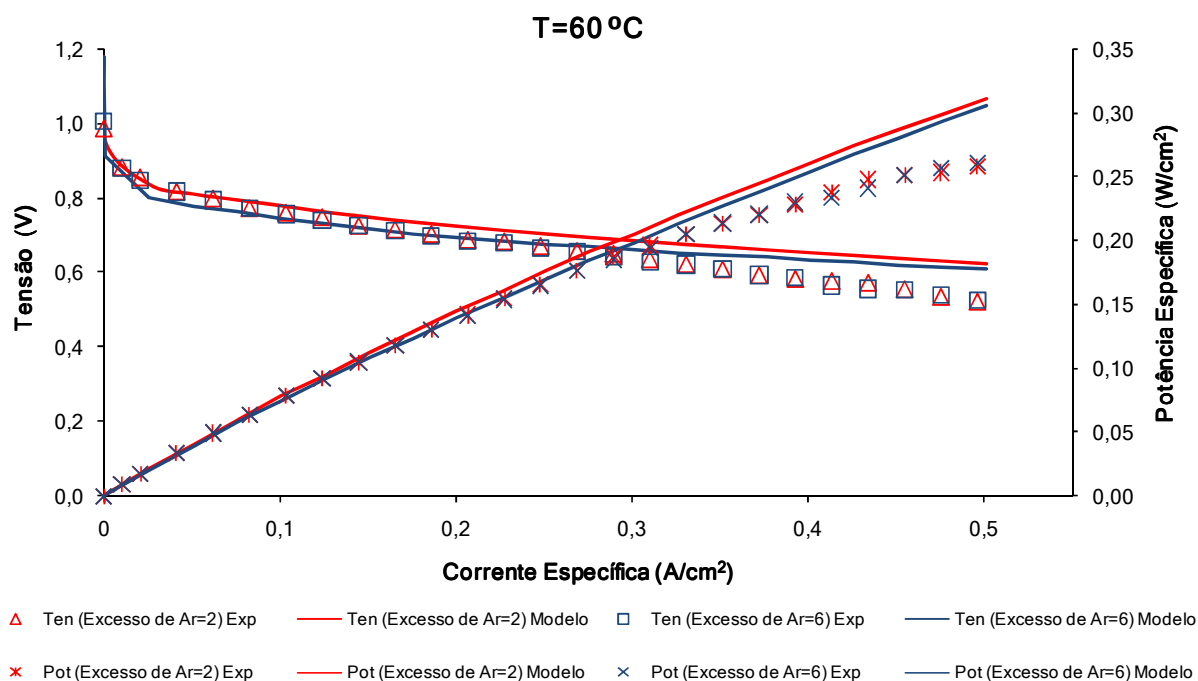


Figura V.13 - Comparação entre as curvas de polarização obtidas experimentalmente e as obtidas através do modelo 1D para diferentes caudais de ar, HR de ambos os gases de 95%, caudal de H₂ calculado com $\zeta_a=1$ a 1 A/cm² para a temperatura de operação de 60 °C.

V.2.1.3 EFEITO DA TEMPERATURA DOS GASES

O efeito da temperatura dos gases foi estudado para três temperaturas de célula, usando ambos os gases com humidades elevadas (ver Tabela V.4).

Tabela V.4 - Condições operatórias usadas para analisar a influência da temperatura dos gases no desempenho da célula.

Temperatura da Célula (°C)	Temperatura dos Gases (°C)	Caudal de Hidrogénio	Caudal de Ar	HR (%) de Hidrogénio	HR (%) de Ar
25	25	Excesso de 1	Excesso de 2	95	95
	40				
	60				
40	25	Excesso de 1	Excesso de 2	95	95
	40				
	60				
60	25	Excesso de 1	Excesso de 2	95	95
	40				
	60				

Nas Figuras V.14, V.16 e V.18 apresentam-se as curvas de polarização para HR de ambos os gases de 95%, caudais de H_2/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ a $1 A/cm^2$ para três temperaturas da célula: 25 °C, 40 °C e 60 °C. Da análise destas figuras, verifica-se que, qualquer que seja a temperatura da célula, o seu desempenho é melhor quando a temperatura dos gases é igual à temperatura da célula. Se a temperatura dos gases for inferior à da célula, a membrana fica mais seca e a condutividade protónica diminui, piorando o desempenho da célula. Por outro lado, se a temperatura dos gases for superior à da célula, a quantidade de água arrastada pelos gases aumenta com o aumento da temperatura e a membrana encharca. Água em excesso bloqueia os poros, resultando numa diminuição dos centros activos disponíveis para a reacção. Através da Figura V.14, verifica-se que para uma temperatura dos gases de 40 °C, ainda se obtém um bom desempenho, pois a quantidade de água introduzida ainda não é suficiente para encharcar a célula, o que já não acontece para uma temperatura dos gases de 60 °C, com a qual o desempenho da célula piora significativamente para valores elevados de corrente específica.

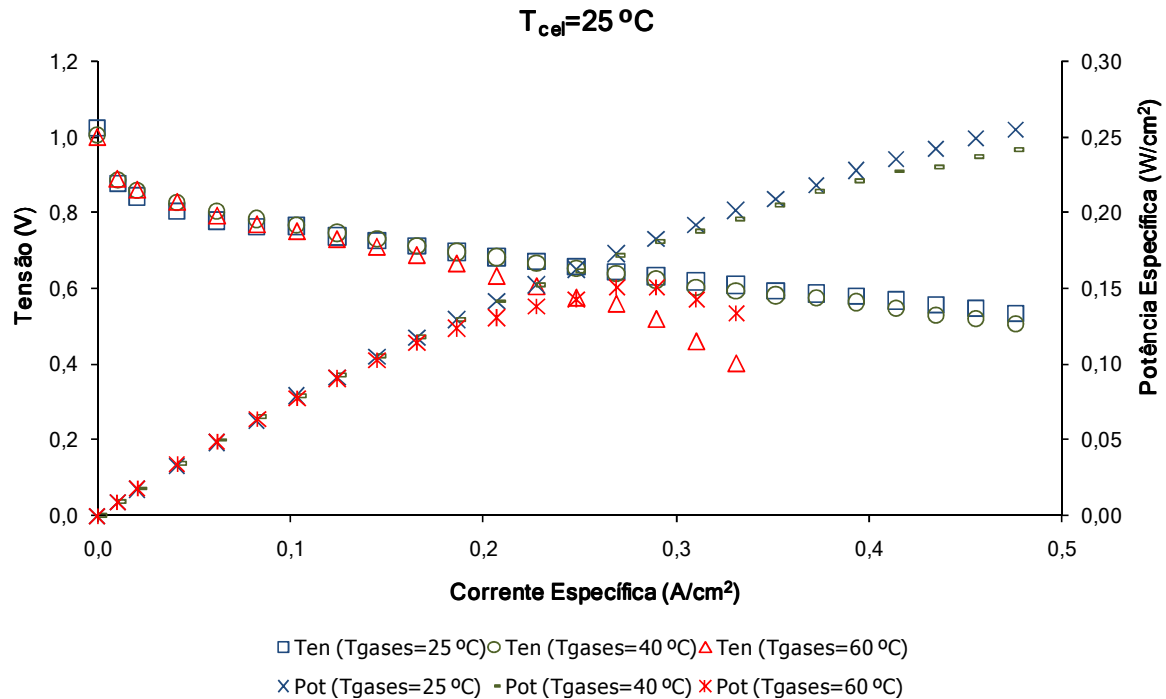


Figura V.14 - Curvas de polarização para temperaturas dos gases de 25 °C, 40 °C e 60 °C, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H_2/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ a 1 A/cm² e temperatura da célula de 25 °C.

Na Figura V.15 representa-se o coeficiente de transporte de água em função da corrente específica para a temperatura da célula de 25 °C.

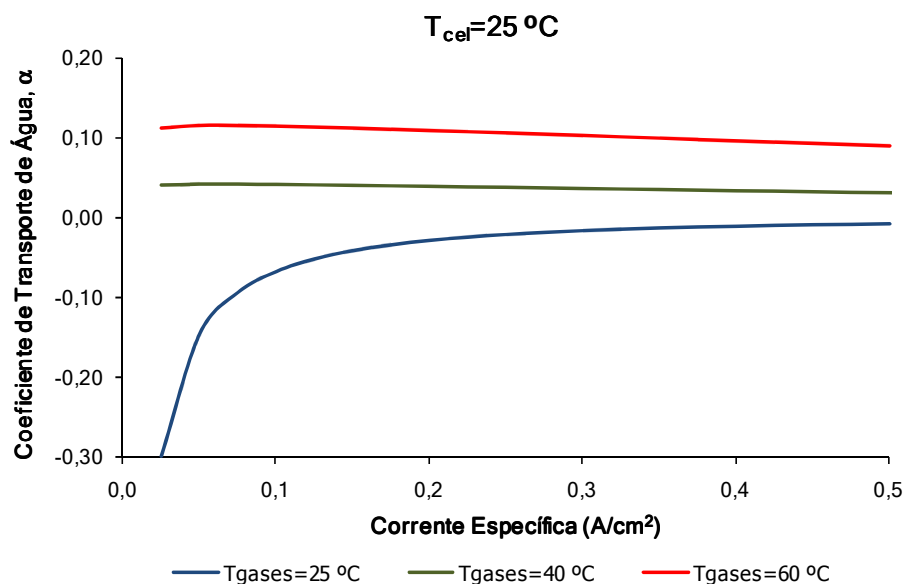


Figura V.15 - Coeficiente de transporte de água em função da corrente específica para as diferentes temperaturas dos gases, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H_2/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ a 1 A/cm² e temperatura da célula de 25 °C.

Da análise à Figura V.15, verifica-se que os valores do coeficiente de transporte de água aumentam com o aumento da corrente específica para uma temperatura de gases de 25 °C pois a importância do transporte de água devido ao arrasto electro-osmótico torna-se mais relevante com o aumento da corrente específica, no entanto os valores do coeficiente de transporte de água nunca chegam a ser positivos, ou seja, existe sempre transporte de água por difusão inversa porque a quantidade de água que entra é baixa. Para as outras duas condições estudadas, os valores do coeficiente de transporte de água são sempre positivos mas tendem a diminuir ligeiramente com o aumento da corrente específica. Para temperaturas mais elevadas entra mais água nas correntes de gases reagentes e como a temperatura da célula é mais baixa, com taxas de produção de água no cátodo não muito elevadas, o mecanismo de transporte que prevalece é o arrasto electro-osmótico, sendo os valores do coeficiente de transporte de água positivos, com uma variação insignificativa com o aumento da corrente específica

Em relação às curvas de polarização da Figura V.16 para a temperatura da célula de 40 °C, com taxas de reacção relativamente elevadas, ainda se verifica um desempenho razoável para temperaturas de gases de 25 e 60 °C. Para valores de corrente específica baixos, a introdução de mais água (temperatura dos gases de 60 °C) é até favorável, no entanto, para valores mais altos de corrente específica aumenta a taxa de produção de água no cátodo, a célula começa a encharcar e o desempenho na fase final da curva piora bastante.

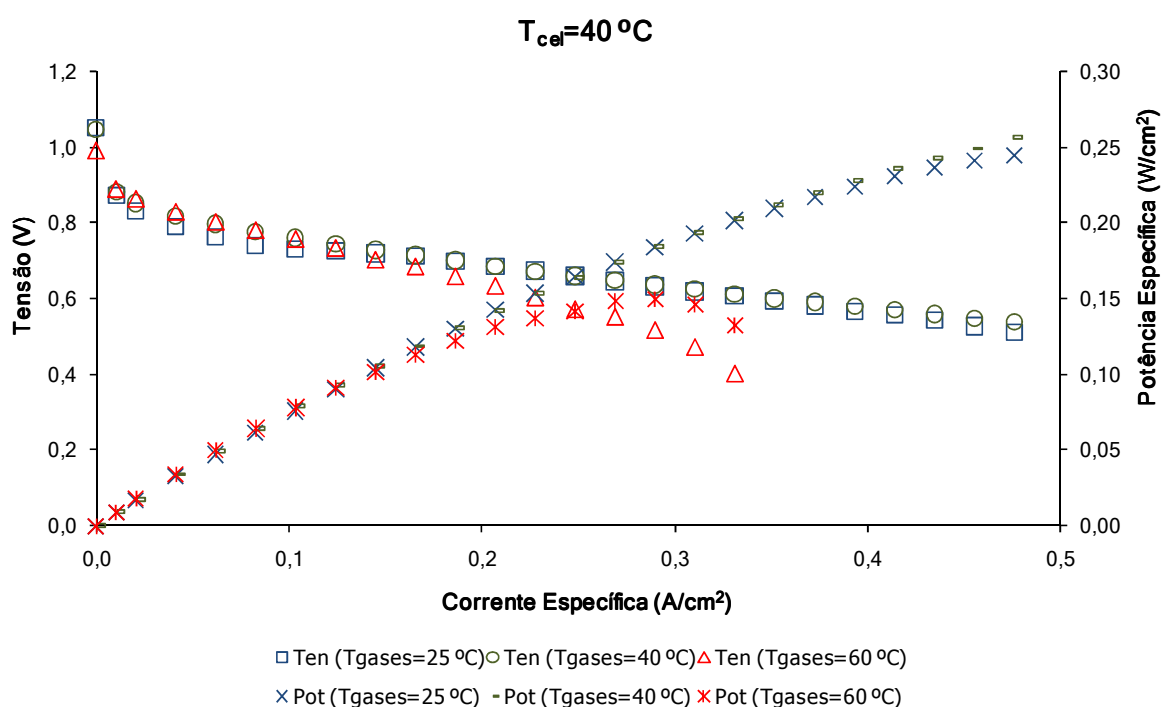


Figura V.16 - Curvas de polarização para temperaturas dos gases de 25 °C, 40 °C e 60 °C, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H_2/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ a $1\text{ A}/\text{cm}^2$ e temperatura da célula de 40 °C.

Na Figura V.17 representa-se o coeficiente de transporte de água em função da corrente específica para a temperatura da célula de 40 °C.

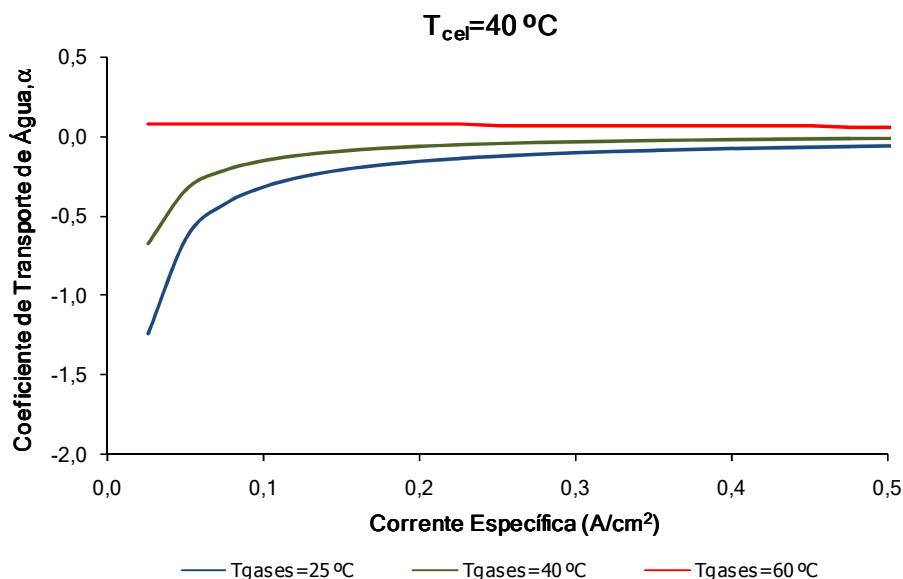


Figura V.17 - Coeficiente de transporte de água em função da corrente específica para as diferentes temperaturas dos gases, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H_2/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ a 1 A/cm^2 e temperatura da célula de 40 °C.

Analisando a Figura V.17, verifica-se que, para as temperaturas de gases de 25 °C e de 40 °C, o coeficiente de transporte de água aumenta com a corrente específica, mais uma vez devido à importância do arrasto electro-osmótico para valores elevados de corrente específica mas existindo sempre transporte de água por difusão inversa uma vez que a quantidade de água que entra no ânodo é relativamente baixa quando comparada com a água produzida no cátodo mantendo-se o gradiente que gera a difusão para o ânodo. Para a temperatura de gases de 60 °C os valores são sempre positivos e tendem a diminuir ligeiramente com o aumento da corrente específica pois o número de moléculas de água arrastada pelos protões tende a diminuir devido ao aumento da concentração de água no lado do cátodo (é introduzida e formada muita água no cátodo).

Nas curvas de polarização para a temperatura da célula de 60 °C da Figura V.18, verifica-se que a célula apenas funciona com uma temperatura de gases de 60 °C e ainda se obtém um desempenho razoável para uma temperatura de gases de 40 °C, no entanto verifica-se uma grande instabilidade. Como a temperatura da célula é bastante elevada, quando se introduzem gases a 40 °C, a membrana seca e o desempenho diminui, começando a melhorar à medida que a produção de água no cátodo aumenta (valores mais altos de corrente específica). Provavelmente, para uma temperatura de gases de 80 °C, o desempenho da célula deveria ainda ser razoável, tal como acontece nos casos anteriormente apresentados. No entanto, devido a limitações da instalação experimental, não foi possível a realização dessa experiência.

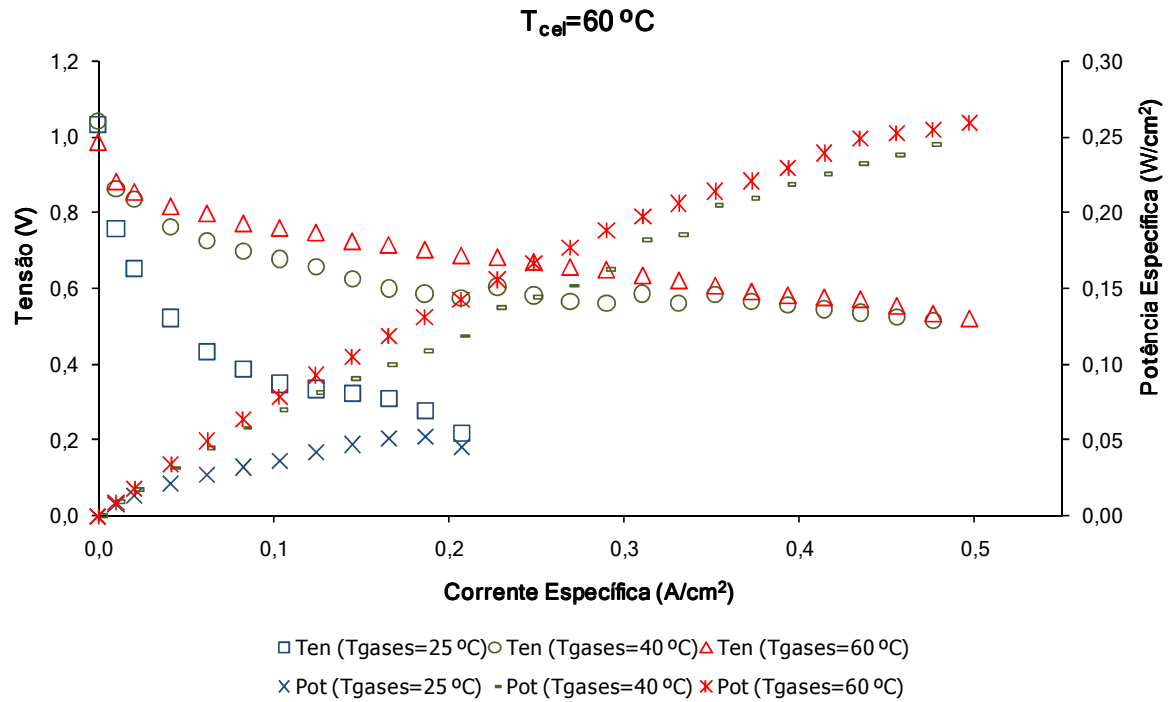


Figura V.18 - Curvas de polarização para temperaturas dos gases de 25 °C, 40 °C e 60 °C, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H₂/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ a 1 A/cm² e temperatura da célula de 60 °C.

Na Figura V.19 representa-se o coeficiente de transporte de água em função da corrente específica para a temperatura da célula de 60 °C.

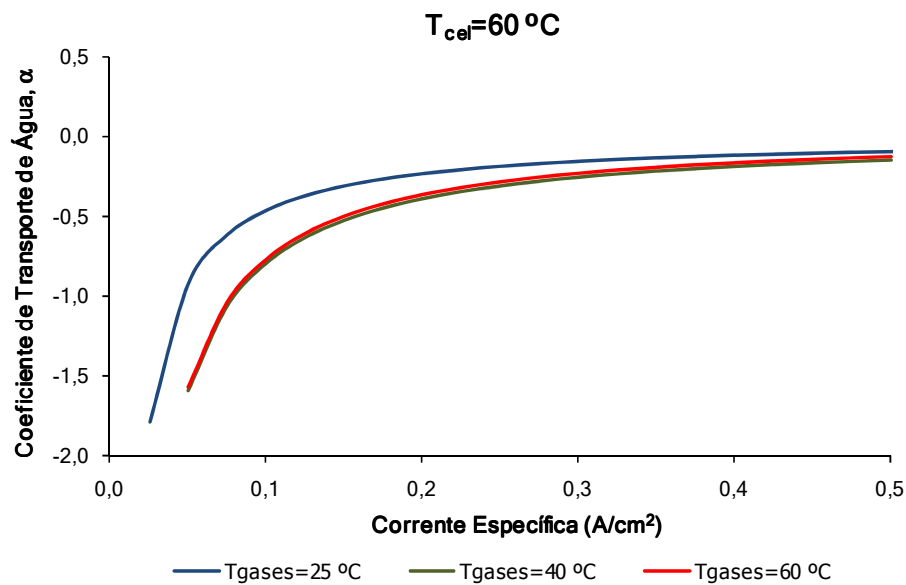


Figura V.19 - Coeficiente de transporte de água em função da corrente específica para as diferentes temperaturas dos gases, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H₂/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ a 1 A/cm² e temperatura da célula de 60 °C.

Analisando a Figura V.19, verifica-se que os valores do coeficiente de transporte são sempre negativos, existindo sempre transporte de água por difusão inversa pois a temperatura da célula é muito elevada e é necessária água do lado do ânodo para a membrana não secar.

Da análise das três figuras das curvas de polarização, conclui-se então que o melhor desempenho da célula se obtém quando a temperatura dos gases é igual à temperatura da célula e que o desempenho é ainda razoável para temperaturas dos gases acima ou abaixo cerca de 20 °C da temperatura da célula. As figuras relativas às previsões do coeficiente de transporte de água são um bom indicador dos mecanismos de transporte de água que ocorrem na membrana. No entanto, não permitem saber se existe formação de água líquida nos canais do cátodo, factor que piora drasticamente o desempenho de uma célula. É de realçar que o encharcamento pode ocorrer não só nos eléctrodos porosos mas também nos canais, dependendo das propriedades e desenho dos componentes e das condições de operação (Li *et al.*, 2008). Verificou-se também, no estudo realizado, que a zona em que há uma maior tendência para prevalecer o transporte por difusão do cátodo para o ânodo é a zona de baixas correntes específicas, o que está de acordo com o verificado por Nguyen e White, 1993, que afirma que só a baixas correntes específicas (menores que 0,3 A/cm²) é que pode ocorrer um transporte dominante por difusão do cátodo para o ânodo.

Na Figura V.20 encontram-se representadas as curvas de polarização previstas pelo modelo e as obtidas experimentalmente para uma temperatura de célula de 40 °C. Obtém-se melhor desempenho quando se usam gases a 40 °C, embora a diferença não seja muito significativa. Tal como na secção anterior, as curvas previstas pelo modelo ajustam bem os dados experimentais, excepto para valores altos de corrente específica, devido à não inclusão dos efeitos da existência de duas fases.

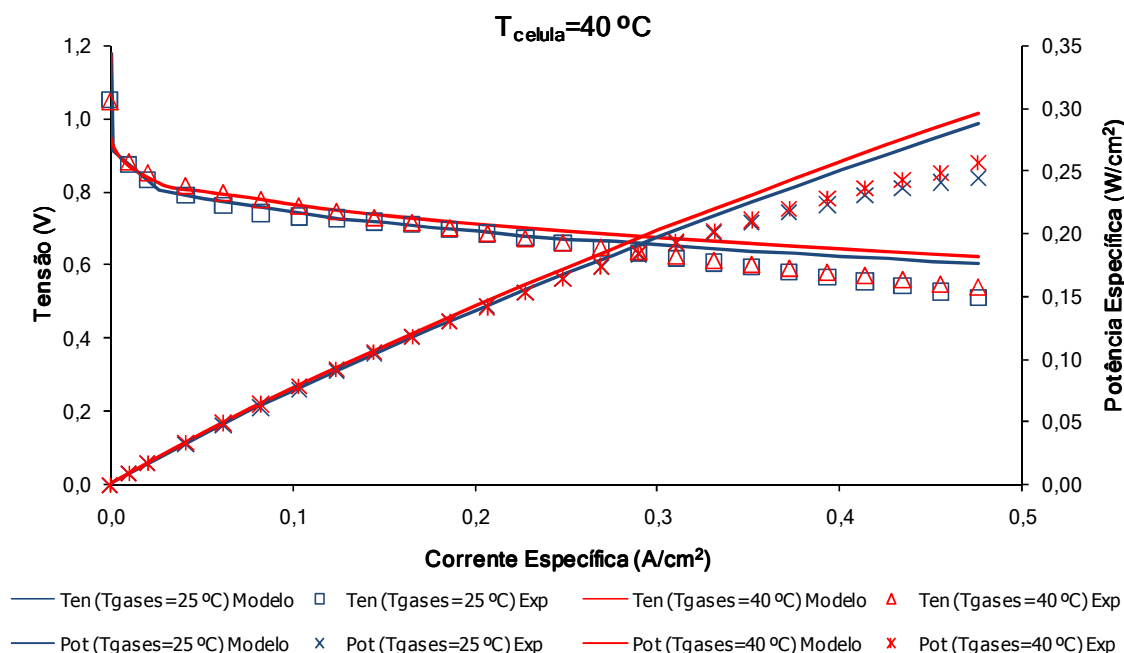


Figura V.20 - Comparação entre as curvas de polarização obtidas experimentalmente e as obtidas através do modelo 1D para três temperaturas dos gases, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H₂/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm² para a temperatura da célula de 40 °C.

V.2.1.4 EFEITO DA TEMPERATURA DA CÉLULA

O efeito da temperatura da célula foi estudado para diferentes temperaturas de gases, usando-se humidificações elevadas para ambos os gases (ver Tabela V.5).

Tabela V.5 - Condições de operação usadas para analisar a influência da temperatura da célula no desempenho da célula.

Temperatura da Célula (°C)	Temperatura dos Gases (°C)	Caudal de Hidrogénio	Caudal de Ar	HR (%) de Hidrogénio	HR (%) de Ar
25	25	Excesso de 1	Excesso de 2	95	95
40					
60					
25	40	Excesso de 1	Excesso de 2	95	95
40					
60					
25	60	Excesso de 1	Excesso de 2	95	95
40					
60					
80					

Nas Figuras V.21, V.23 e V.25 apresentam-se as curvas de polarização para HR de ambos os gases de 95%, caudais de H₂/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ a 1 A/cm² para três temperaturas de gases: 25 °C, 40 °C e 60 °C. Analisando estas figuras verifica-se, como já referido anteriormente, que se obtém melhor desempenho da célula quando a temperatura da célula é igual à temperatura dos gases, pelas mesmas razões também anteriormente citadas.

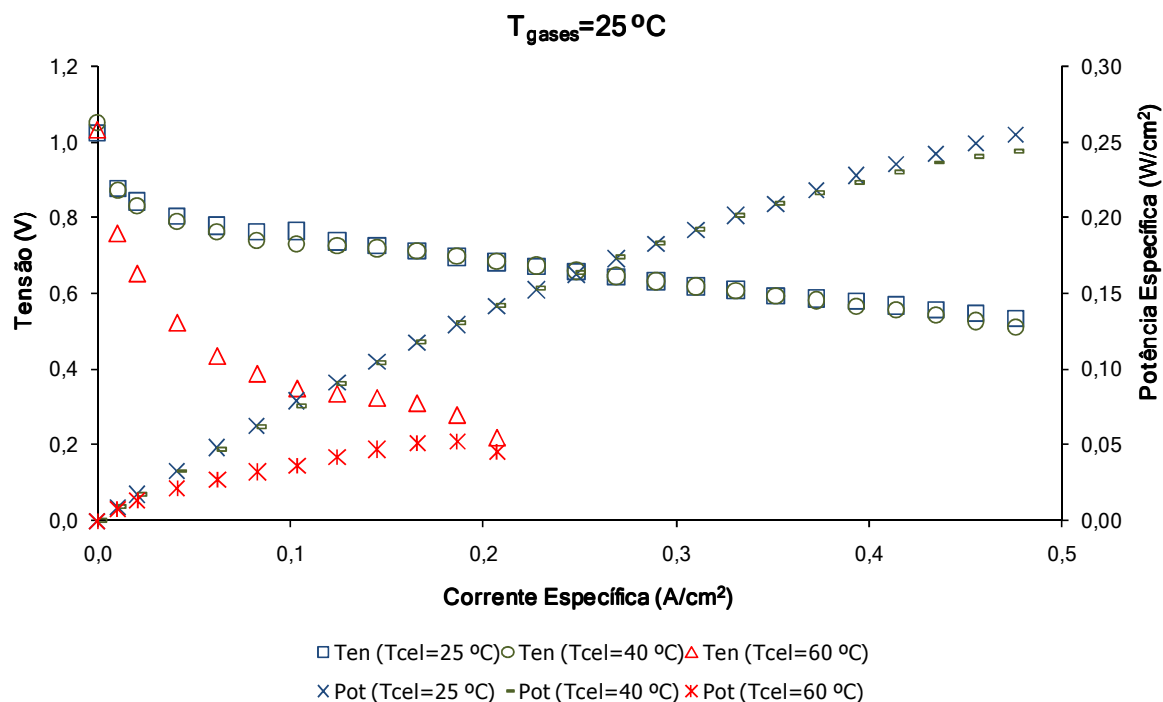


Figura V.21 - Curvas de polarização para temperaturas da célula de 25°C , 40°C e 60°C , HR de ambos os gases de 95%, caudais de H_2/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ a $1 \text{ A}/\text{cm}^2$ e temperatura dos gases de 25°C .

Da análise à Figura V.21, verifica-se que o desempenho da célula diminui para uma temperatura da célula de 60°C , pois piora a humedificação da membrana. Para uma temperatura de célula de 40°C , o desempenho é praticamente o mesmo que para uma temperatura da célula de 25°C , uma vez que a água produzida no cátodo é suficiente para manter a membrana humedificada.

Na Figura V.22 representa-se o conteúdo de água na membrana, do lado do cátodo, em função da corrente específica para a temperatura de gases de 25°C . De facto, na Figura V.22 vê-se que, na membrana do lado do cátodo, o conteúdo de água é mais baixo quando a temperatura da célula é de 60°C .

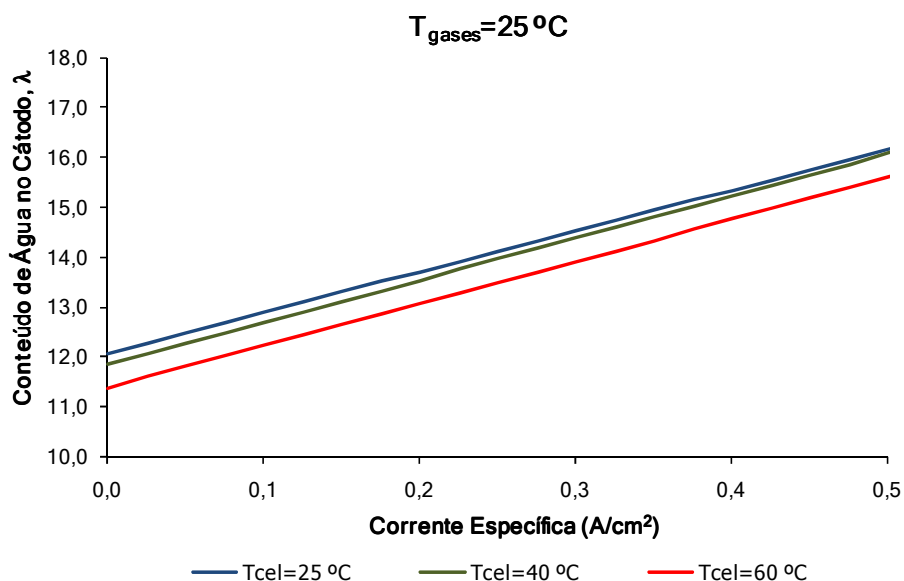


Figura V.22 - Conteúdo de água no cátodo em função da corrente específica para as diferentes temperaturas da célula, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H_2/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ a $1\text{ A}/\text{cm}^2$ e temperatura dos gases de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Relativamente às curvas de polarização para a temperatura de gases de $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ da Figura V.23, verifica-se a mesma situação, o desempenho da célula é visivelmente menor para uma temperatura da célula de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, uma vez, que devido à elevada temperatura da célula, a água produzida não é suficiente para manter uma humedificação adequada na célula, principalmente para valores baixos de corrente específica.

Na Figura V.24 representa-se o conteúdo de água na membrana, do lado do cátodo, em função da corrente específica para a temperatura de gases de $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Mais uma vez, se verifica que os valores de conteúdo de água na membrana são mais baixos para a temperatura da célula de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os valores para as outras duas temperaturas de célula encontram-se muito próximos e são mais elevados, com um correspondente desempenho da célula superior e similar.

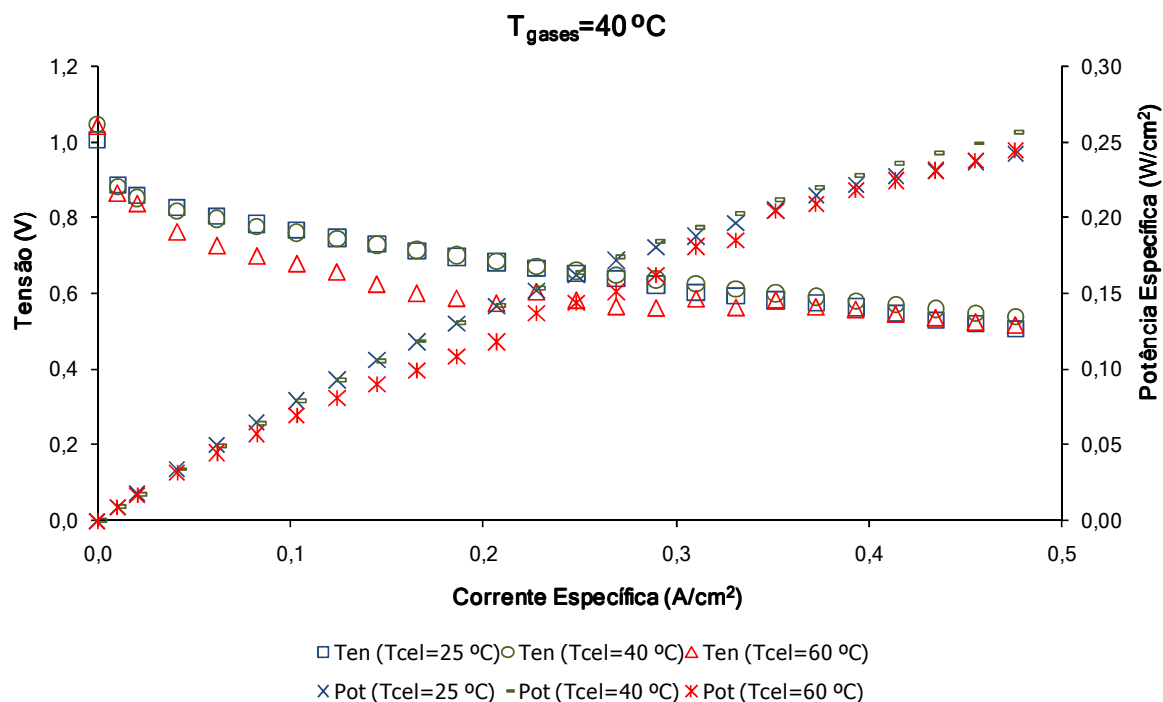


Figura V.23 - Curvas de polarização para temperaturas da célula de 25 °C, 40 °C e 60 °C, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H_2/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ a 1 A/cm^2 e temperatura dos gases de 40 °C.

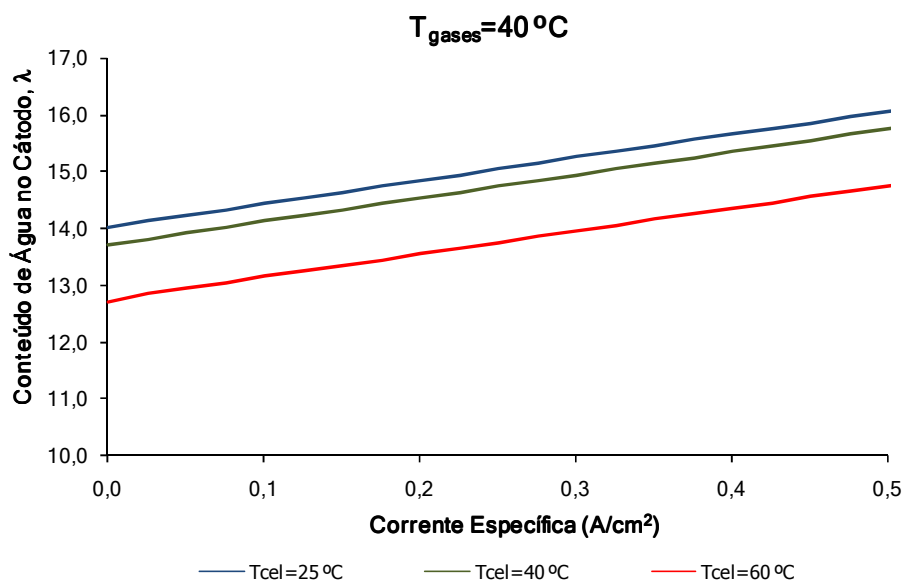


Figura V.24 - Conteúdo de água no cátodo em função da corrente específica para as diferentes temperaturas da célula, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H_2/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ a 1 A/cm^2 e temperatura dos gases de 40 °C.

Nas curvas de polarização para a temperatura de gases de 60 °C da Figura V.25 verifica-se que o desempenho da célula é pior para as temperaturas da célula de 25 °C e 40 °C. Para valores baixos de corrente específica, o desempenho é razoável, mas, à medida que esta aumenta, aumenta também a produção de água no cátodo e o desempenho diminui drasticamente devido, provavelmente, ao encharcamento da membrana. É de salientar que as curvas para as temperaturas da célula de 25 °C e 40 °C estão praticamente sobrepostas dado que a temperatura no interior da célula acaba por ser similar, pois os gases entram a 60 °C e aquecem a célula. Uma vez que na instalação não existe um sistema de refrigeração da célula, as temperaturas da célula durante o ensaio acabam por ser semelhantes nas duas situações. Para a temperatura da célula de 80 °C o desempenho é pior pois a membrana começa a secar, a água produzida no cátodo e a que entra com os gases não é suficiente para hidratar a membrana.

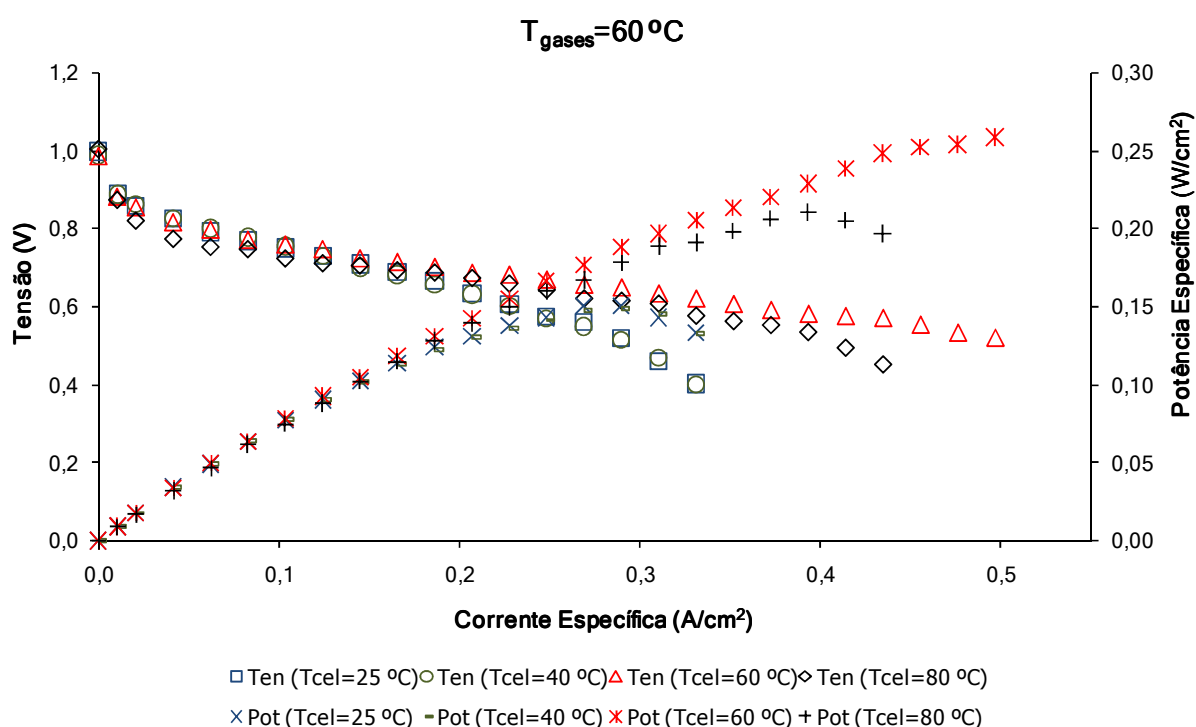


Figura V.25 - Curvas de polarização temperaturas da célula de 25 °C, 40 °C, 60 °C e 80 °C, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H₂/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ a 1 A/cm² e temperatura dos gases de 60 °C.

Na Figura V.26 representa-se o conteúdo de água na membrana, do lado do cátodo, em função da corrente específica, para a temperatura de gases de 60 °C e para as temperaturas da célula de 25 °C, 40 °C, 60 °C e 80 °C.

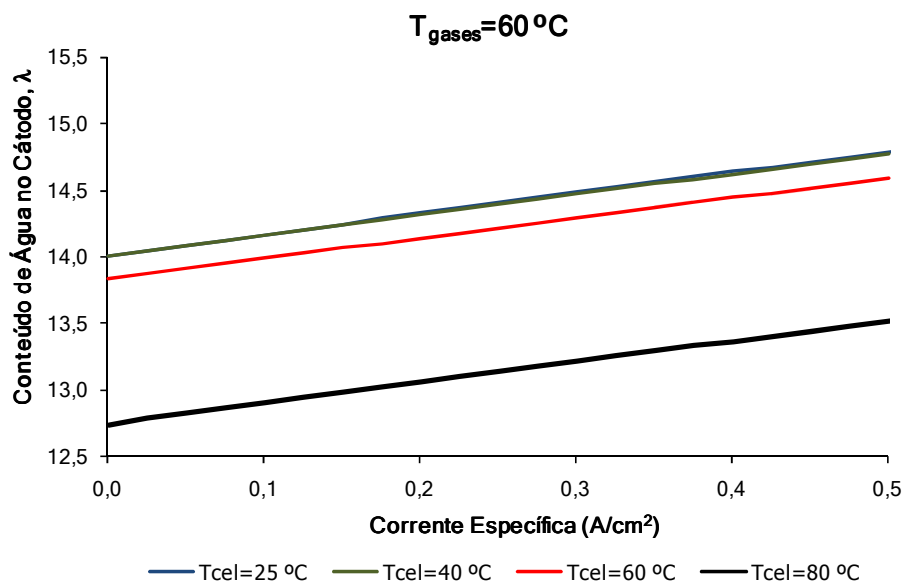


Figura V.26 - Conteúdo de água no cátodo em função da corrente específica para as diferentes temperaturas da célula, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H_2/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ a 1 A/cm^2 e temperatura dos gases de 40 °C .

Da análise à Figura V.26 verifica-se que o conteúdo de água na membrana é muito semelhante para as temperaturas da célula de 25 °C e de 40 °C . Se não houver formação de água líquida do lado do cátodo, valores superiores de conteúdos de água na membrana são favoráveis, no entanto, neste caso, verificou-se experimentalmente a formação de água líquida (visível na corrente de saída do cátodo) o que justifica o pior desempenho para estas temperaturas da célula. Para a temperatura da célula de 80 °C , nota-se que o conteúdo de água no lado do cátodo é bastante mais baixo, de acordo com o pior desempenho obtido experimentalmente e evidenciado na Figura V.25.

Na Figura V.27 encontram-se representadas as curvas de polarização previstas pelo modelo e as obtidas experimentalmente para uma temperatura de gases de 25 °C .

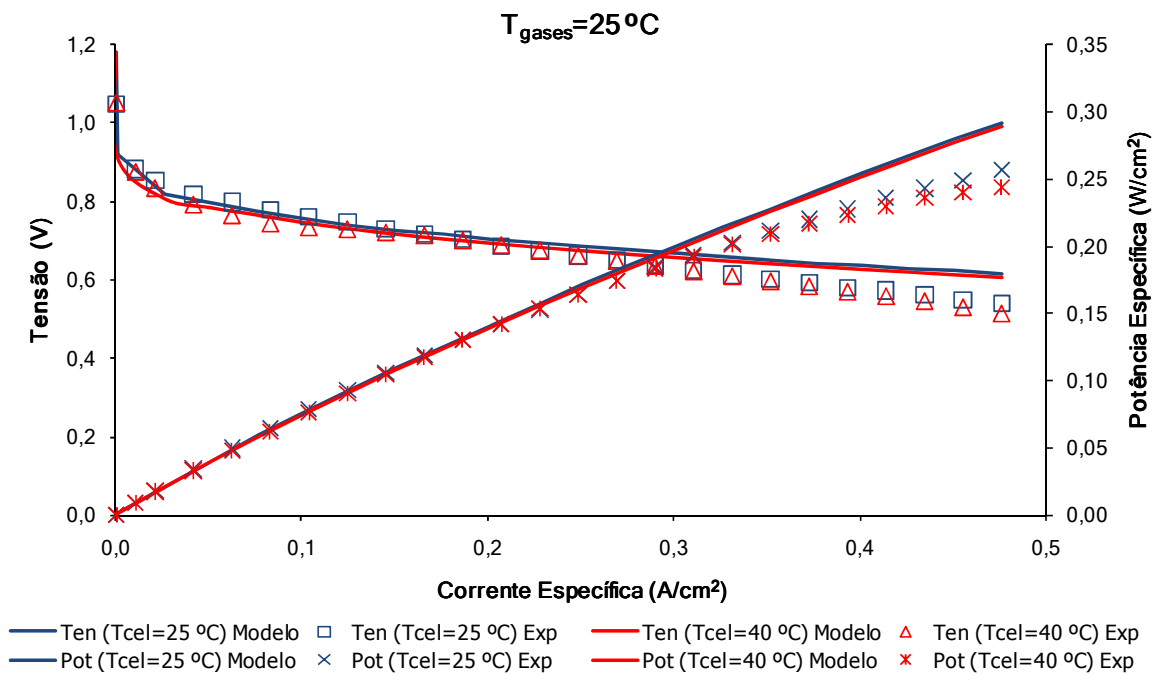


Figura V.27 - Comparação entre as curvas de polarização obtidas experimentalmente e as obtidas através do modelo 1D para duas temperaturas da célula, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H_2/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para $1 A/cm^2$ para a temperatura de gases de 25°C .

As simulações mostram, de facto, uma ligeira diminuição do desempenho da célula com o aumento da temperatura da célula, mas esta diminuição é pouco significativa. Nestas condições experimentais e para a configuração de canais usada, é praticamente indiferente trabalhar com a célula a 25°C ou a 40°C quando a temperatura dos gases é de 25°C . Como nas secções anteriores, o modelo aproxima-se de forma bastante satisfatória dos resultados experimentais, sobretudo para valores menos elevados de corrente específica.

V.2.1.5 EFEITO DA HUMIDIFICAÇÃO DOS GASES

O efeito do grau de humidade relativa dos gases reagentes foi estudado para três condições de humidificação diferentes e para três temperaturas de operação (ver Tabela V.6).

Tabela V.6 - Condições de operação usadas para analisar a influência do grau de humidade relativa dos reagentes no desempenho da célula.

Temperatura da Célula (°C)	Temperatura dos Gases (°C)	Caudal de Hidrogénio	Caudal de Ar	HR (%) de Hidrogénio	HR (%) de Ar
25	25	Excesso de 1	Excesso de 2	95	95
				0	95
				95	0
40	40	Excesso de 1	Excesso de 2	95	95
				0	95
				95	0
60	60	Excesso de 1	Excesso de 2	95	95
				0	95
				95	0

Nas Figuras V.28, V.29 e V.30 apresentam-se as curvas de polarização para três temperaturas de operação: 25 °C, 40 °C e 60 °C, caudais de H₂/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ a 1 A/cm² para três condições de humidificação: ambos os gases humidificados, hidrogénio seco e ar humidificado e hidrogénio humidificado e ar seco.

Analisando estas figuras verifica-se que, para qualquer temperatura de operação (neste caso a temperatura da célula é sempre igual à temperatura dos gases) se obtém melhor desempenho da célula quando ambos os gases entram humidificados.

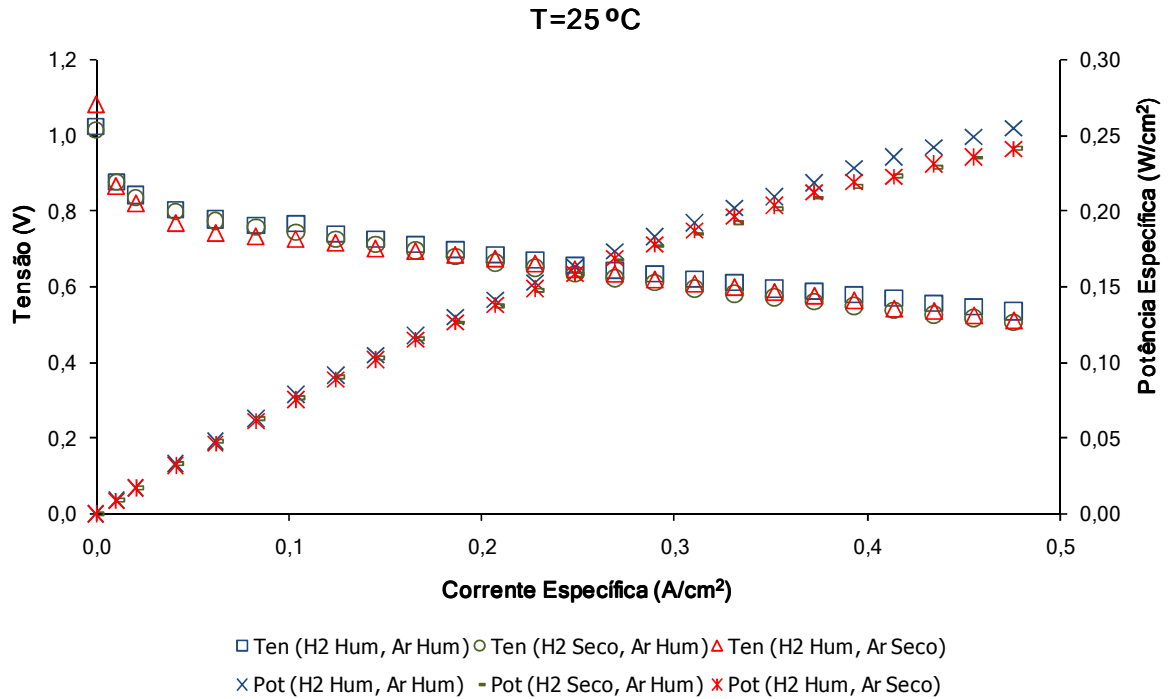


Figura V.28 - Curvas de polarização para três condições de humidificação, caudais de H₂/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm² e temperatura de operação de 25 °C.

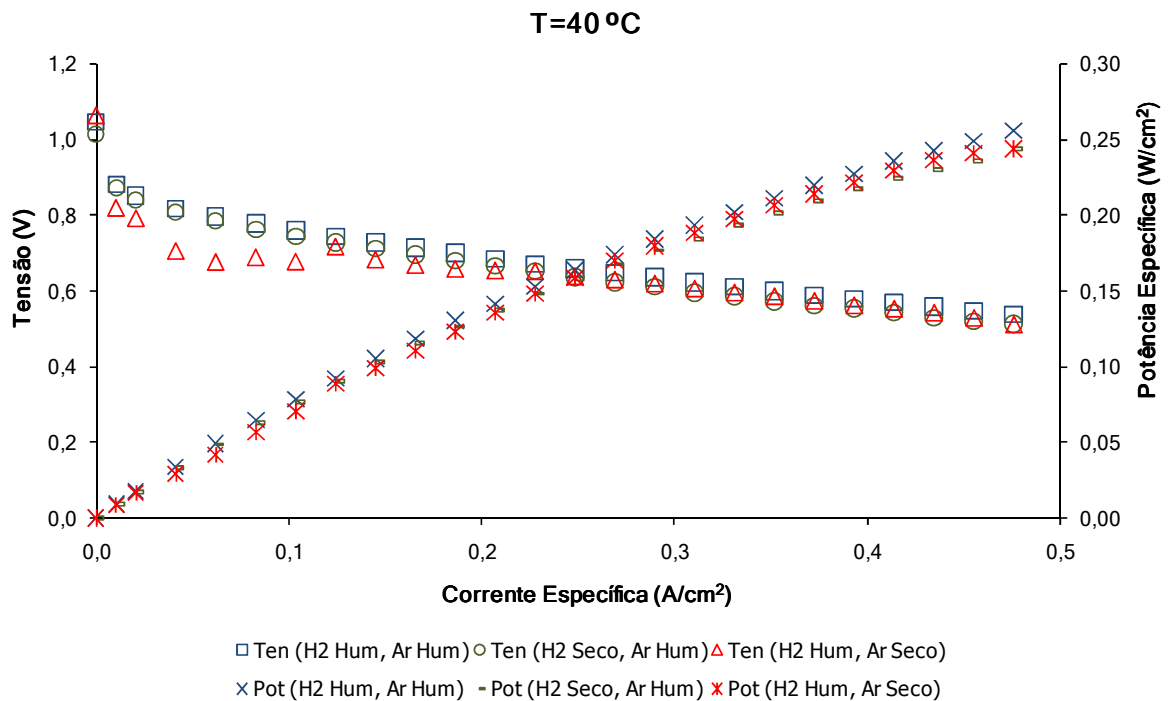


Figura V.29 - Curvas de polarização para três condições de humidificação, caudais de H₂/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm² e temperatura de operação de 40 °C.

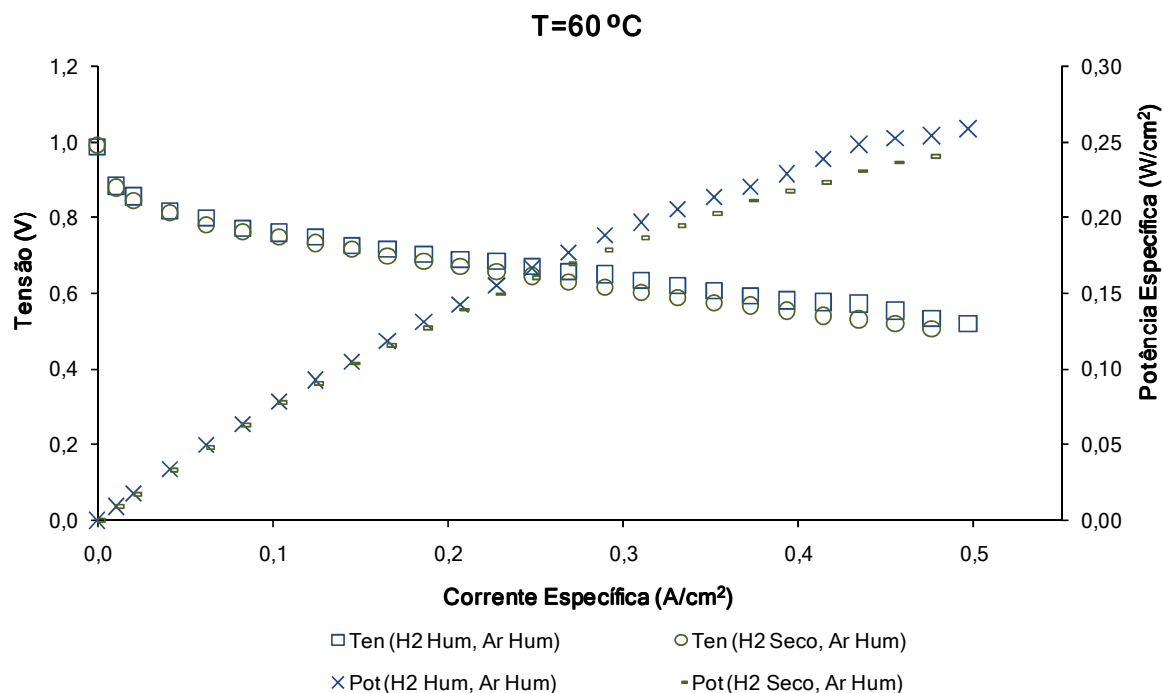


Figura V.30 - Curvas de polarização para duas condições de humidificação, caudais de H₂/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm² e temperatura de operação de 60 °C.

Para as temperaturas de operação de 25 °C e 40 °C, a diminuição no desempenho da célula quando é introduzido ar seco ou hidrogénio seco é pouco significativa e as curvas para as duas condições são praticamente iguais, a membrana atinge um bom nível de humidificação em qualquer uma das situações. No entanto, quando se usa ar seco, nota-se uma diminuição no desempenho da célula para valores de corrente específica baixos, quando a taxa de produção de água no cátodo ainda não é suficiente para garantir uma humidade adequada na célula. Para uma temperatura de operação de 60 °C, apenas foi possível efectuar a experiência com a corrente anódica seca. Quando se tentou efectuar a experiência com introdução de ar seco no cátodo, não se conseguiu estabilizar a célula porque a água que ia sendo produzida no cátodo, ia sendo arrastada pela corrente de ar seco a 60 °C, obtendo-se uma oscilação dos valores de tensão obtidos. Como a temperatura da célula é mais elevada, o efeito de secagem da célula que o fluxo de ar seco provoca causa maiores danos no desempenho do que para as temperaturas da célula de 25 °C e 40 °C. A produção de água no cátodo não será suficiente para garantir uma humidade adequada para o bom funcionamento da célula. Por outro lado, quando se introduz ar húmido e hidrogénio seco, a quantidade de água que entra na célula devido à corrente catódica (temperaturas maiores levam a uma introdução de maior quantidade de água), é suficiente para que o ânodo fique razoavelmente humidificado devido à transferência de água por difusão inversa, não se notando, por isso, uma grande diminuição do desempenho da célula.

Nas Figuras V.31, V.32 e V.33 encontram-se representados os conteúdos de água no centro da membrana em função da corrente específica simulados pelo modelo 1D para as três temperaturas de operação.

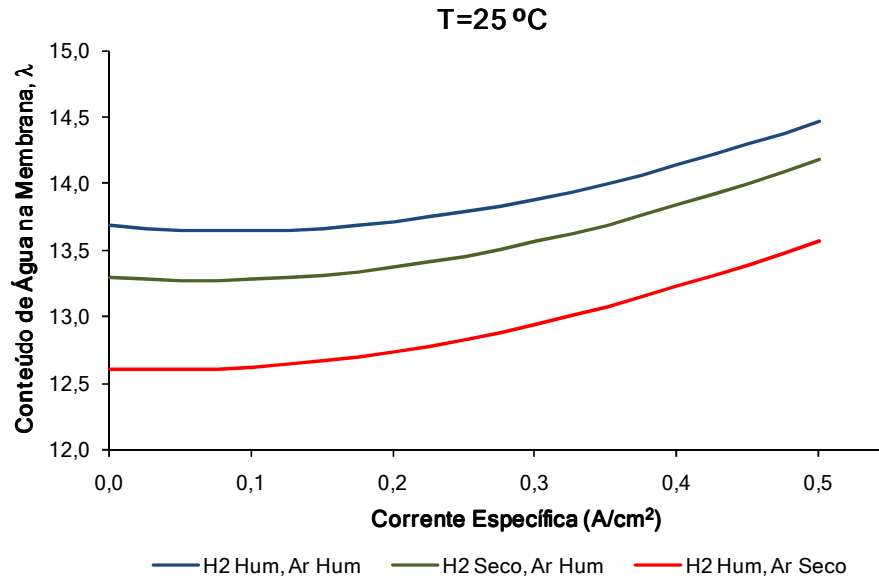


Figura V.31 - Conteúdo de água no centro da membrana em função da corrente específica para três condições de umidificação, caudais de H_2/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para $1 A/cm^2$ e temperatura de operação de $25\text{ }^\circ C$.

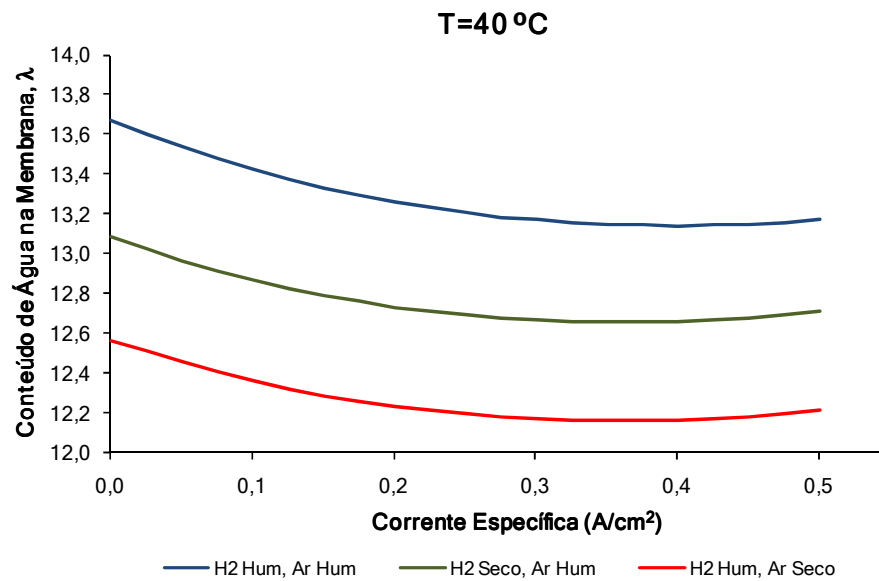


Figura V.32 - Conteúdo de água no centro da membrana em função da corrente específica para três condições de umidificação, caudais de H_2/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para $1 A/cm^2$ e temperatura de operação de $40\text{ }^\circ C$.

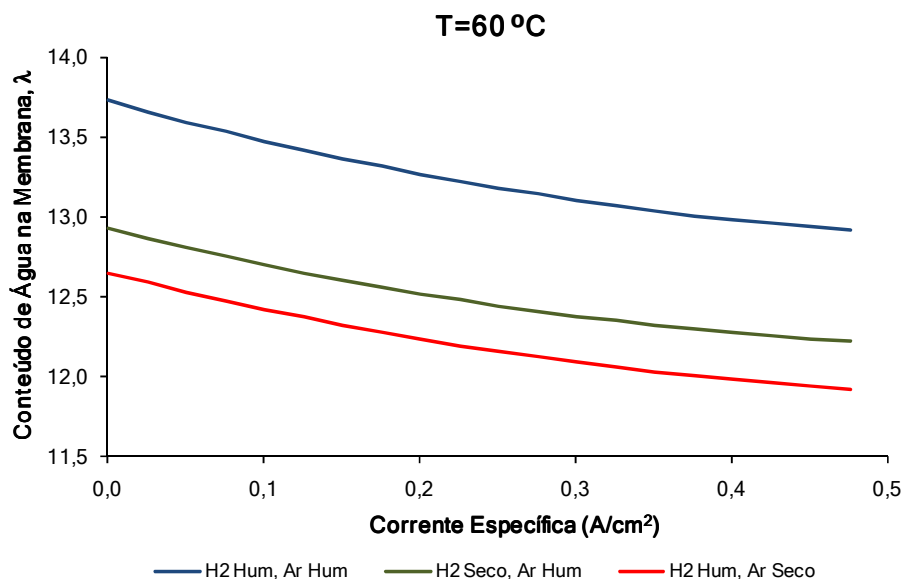


Figura V.33 - Conteúdo de água no centro da membrana em função da corrente específica para três condições de humificação, caudais de H_2 /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm² e temperatura de operação de 60 °C.

Tal como se verificou experimentalmente, as diferenças no conteúdo de água são mais notórias para temperaturas de operação superiores, sendo sempre mais elevado o conteúdo de água no centro da membrana para a condição em que ambos os gases são humidificados, como era de esperar. Para uma temperatura de operação de 25 °C, o conteúdo de água aumenta com o aumento da corrente específica devido à intensificação da produção de água. Para as temperaturas mais elevadas, quando se usa um dos reagentes secos, há uma maior tendência para a água ser arrastada na corrente seca e a quantidade de água produzida no cátodo não ser suficiente para garantir um aumento do conteúdo de água no centro da membrana, à medida que se aumenta a corrente específica.

É importante referir que em aplicações que exigem temperaturas de operação mais elevadas (como nas aplicações automóveis) deverá ser indicada a utilização de um sistema de humificação, em especial para a humificação do ar, para se garantir condições de humidade adequadas na membrana.

Na Figura V.34 encontram-se representadas as curvas de polarização previstas pelo modelo e as obtidas experimentalmente para uma temperatura de operação de 40 °C. Da análise à figura, constata-se que, tal como nos gráficos das secções anteriores, o modelo ajusta bem os dados experimentais para valores baixos de corrente específica, apresentando um maior desvio na parte final devido à formação de água líquida não incluída no modelo 1D.

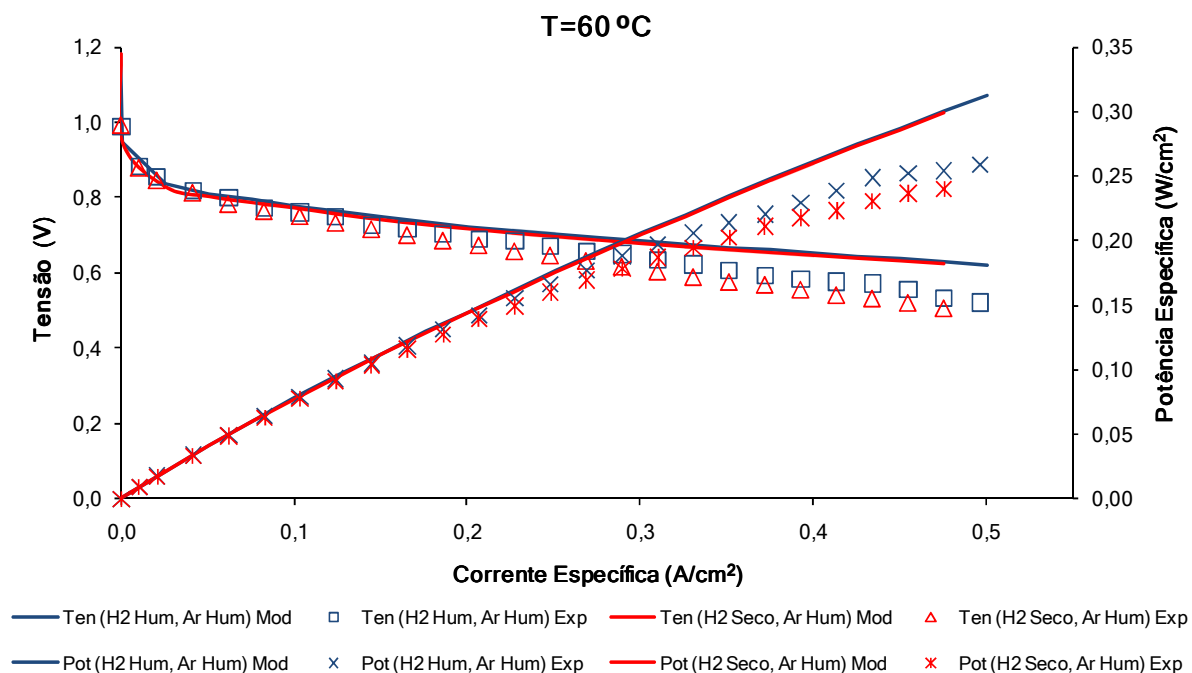


Figura V.34 - Comparação entre as curvas de polarização obtidas experimentalmente e as obtidas através do modelo 1D para as três condições de humidificação estudadas, caudais de H₂/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm² para a temperatura de operação de 60 °C.

É de realçar que, para valores baixos de corrente específica as simulações do modelo apresentam uma ligeira diminuição do desempenho da célula para a situação em que o hidrogénio entra seco, pois a água transportada por difusão inversa ainda não é suficiente para manter a membrana bem humidificada. Para valores mais altos de corrente específica, o desempenho da célula é praticamente igual nas duas situações.

Tanto as previsões do modelo 1D como os resultados experimentais conduzem a resultados em que a análise da influência dos diferentes parâmetros experimentais fica um pouco limitada pois a membrana utilizada é muito fina, conduzindo a ótimos desempenhos para praticamente qualquer condição das analisadas. Curiosamente, na literatura, encontra-se um número limitado de estudos com membranas deste tipo, talvez, devido a esta dificuldade de análise referida. No entanto, uma vez que para células de combustível a hidrogénio, membranas mais finas correspondem a melhores desempenhos (Bayrakçeken *et al.*, 2008), optou-se por analisar este tipo de membranas, embora com as referidas limitações na visualização do efeito dos diversos parâmetros e do potencial das simulações do modelo.

Na secção V.2.3 poderá observar-se melhor a capacidade de simulação do modelo desenvolvido, pois será feita a avaliação da influência da espessura da membrana.

V.2.2 EFEITO DA CONFIGURAÇÃO DE CANAIS

Para estudar a influência a configuração de canais optou-se pelo estudo de três das configurações mais usadas na literatura: canais em serpentina (S), em multiserpentina (MS) e interdigital (ID). Usou-se a mesma configuração de ambos os lados, a profundidade dos canais manteve-se constante e as experiências foram efectuadas com a membrana de Nafion 111.

É de salientar que nesta secção não se recorreu a explicações dos resultados obtidos tendo em conta as simulações com o modelo 1D, uma vez que o modelo é unidimensional e não permite avaliar o efeito do desenho de configuração de canais.

Na Figura V.35 apresentam-se as curvas de tensão e de potência para as três configurações de canais para HR de ambos os gases de 95%, caudais de H_2 /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm^2 para três temperaturas de operação: $25\text{ }^\circ\text{C}$, $40\text{ }^\circ\text{C}$ e $60\text{ }^\circ\text{C}$. Analisando o desempenho da célula é evidente que a configuração de canais que conduz a melhores resultados é em serpentina, sendo a pior a interdigital, para estas condições de operação.

Em relação à influência da temperatura de operação para cada uma das configurações utilizadas pode-se dizer que a influência nas configurações serpentina e multiserpentina é praticamente nula pelas razões apresentadas nas páginas 83-85. Relativamente à configuração interdigital, as diferenças são bastante visíveis, obtendo-se melhores desempenhos para temperaturas de operação superiores. Este aumento deve-se, provavelmente, a uma melhoria na cinética da reacção com a temperatura. Nas outras duas configurações, os reagentes alcançam facilmente os sítios activos para que a reacção ocorra, por isso, qualquer melhoria na cinética não tem grande efeito prático. No entanto, na configuração interdigital, como a distribuição de reagentes não é bem conseguida (uma vez que se trabalhou à pressão ambiente), as diferenças no aumento da velocidade da reacção são mais visíveis.

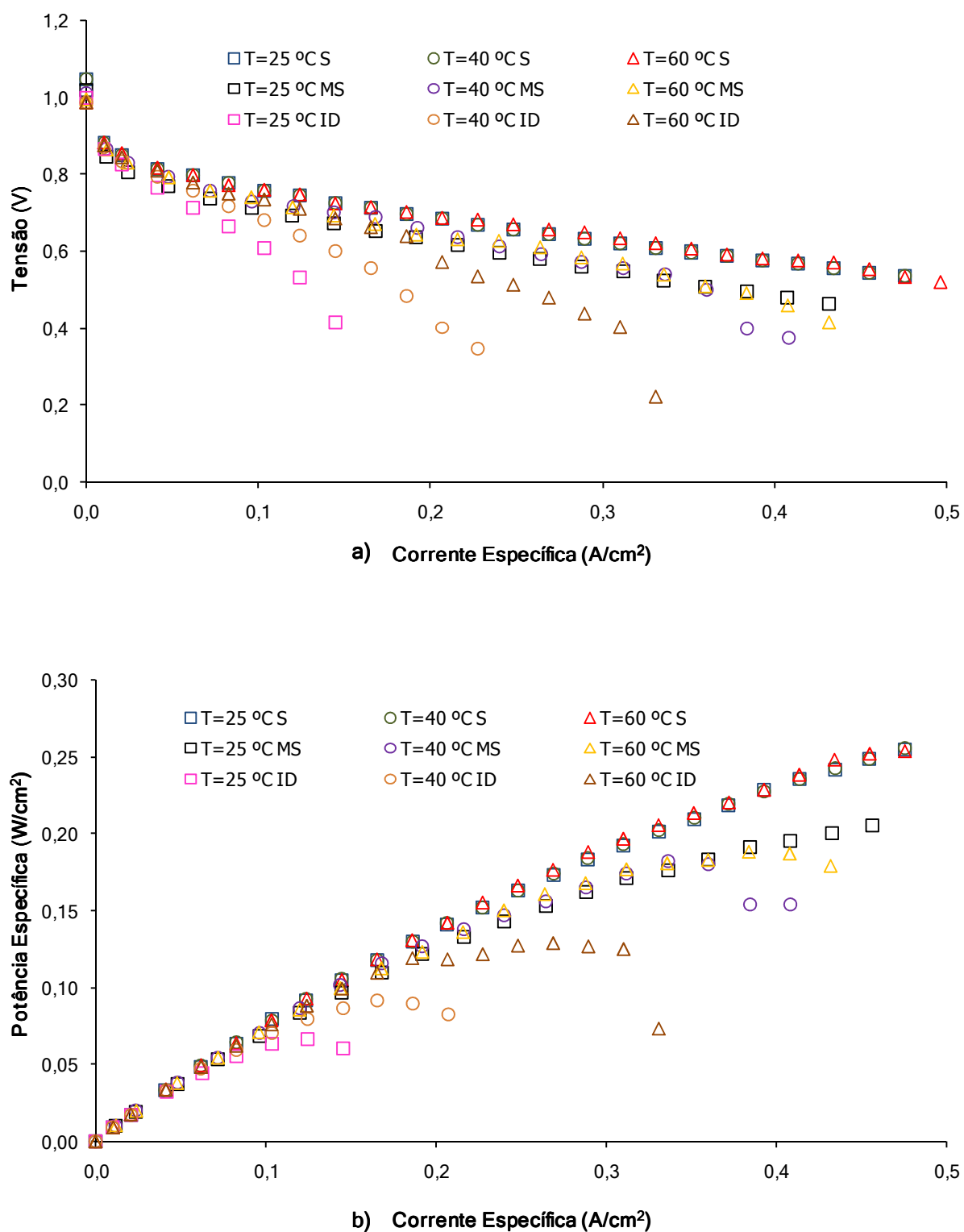


Figura V.35 - Efeito da temperatura de operação na a) tensão da célula e b) potência específica para três configurações de canais. Condições de operação: HR de ambos os gases de 95%, caudais de H_2/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm^2 .

Na Figura V.36 apresentam-se as curvas de tensão e de potência para as três configurações de canais para HR de ambos os gases de 95%, caudal de H_2 calculado com $\zeta_a=1$ para 1 A/cm^2 para três caudais de ar: excesso de 2 ($\zeta_c=2$), de 4 ($\zeta_c=4$) e de 6 ($\zeta_c=6$). Analisando a influência do caudal de ar no desempenho da célula verifica-se, para as configurações multiserpentina e serpentina, que o desempenho da célula piora com o aumento do caudal de ar. Uma vez que a introdução de maior caudal de ar, implica, simultaneamente, a introdução e a remoção de mais água, estes dois fenómenos resultam numa não uniformidade da humidade na célula, existindo, provavelmente, zonas secas e zonas encharcadas, levando a oscilações e diminuição no desempenho da célula. Esta diferença de desempenho é mais visível na configuração multiserpentina.

Relativamente à configuração interdigital, pelo contrário, existe uma melhoria no desempenho da célula com a introdução de caudais mais elevados de ar, uma vez que o aumento do caudal vai melhorar a distribuição de reagentes pois melhora a passagem do ar para a camada de difusão de gases por convecção forçada. Um aumento de caudal provoca, na generalidade das condições, a melhoria do acesso das moléculas de oxigénio aos centros activos, melhorando o desempenho da célula, no entanto, esta tendência apenas é válida para determinadas condições de operação/configuração de canais.

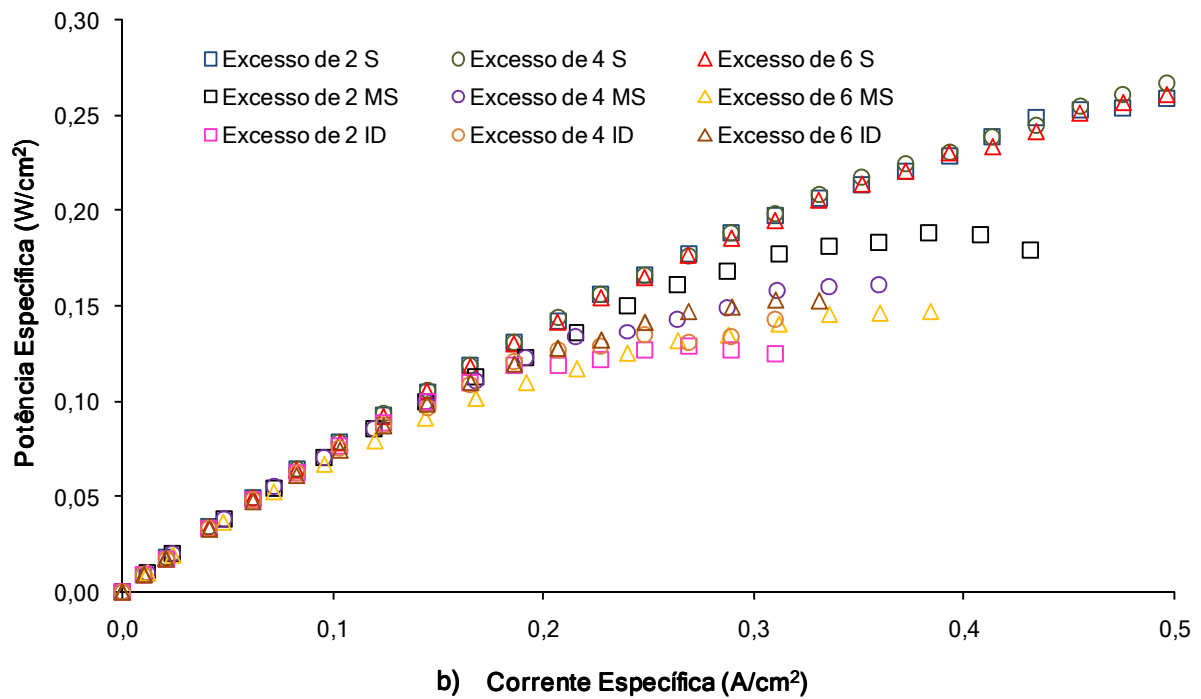
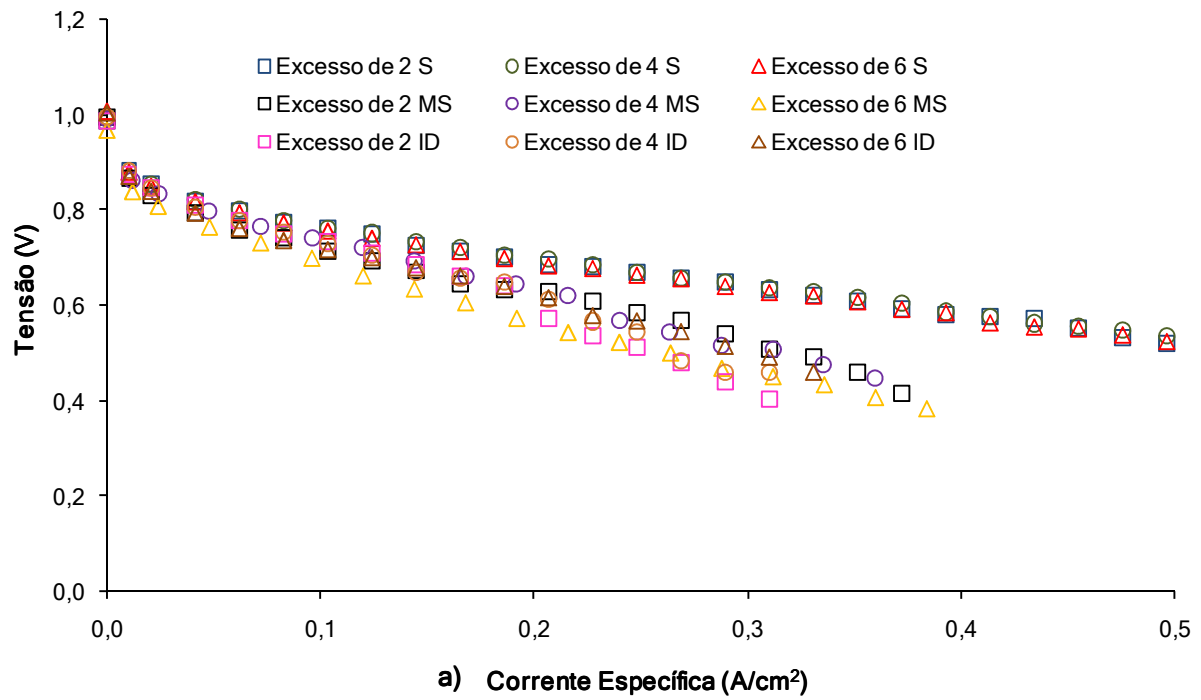


Figura V.36 - Efeito do caudal de ar na a) tensão da célula e b) potência específica para três configurações de canais. Condições de operação: HR de ambos os gases de 95%, caudal de H₂ calculado com $\zeta_a=1$ para 1 A/cm², temperatura de operação de 60 °C.

Na Figura V.37 apresentam-se as curvas de tensão e de potência para as três configurações de canais para a temperatura de operação de 60 °C, caudais de H₂/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm² para três condições de humidificação: ambos os gases humidificados, hidrogénio seco e ar humidificado e hidrogénio humidificado e ar seco.

Analisando a influência da humidade dos gases reagentes, verifica-se uma tendência semelhante para todas as configurações de canais estudadas. Existe sempre uma diminuição de desempenho da célula quando se introduz ar seco (para o caso da configuração em serpentina esta experiência nem se conseguia realizar pois não foi possível estabilizar a célula). A produção de água no cátodo não é suficiente para garantir uma humidade adequada para o bom funcionamento da célula. Por outro lado, quando se introduz ar húmido e hidrogénio seco, a quantidade de água que entra na célula devido à corrente catódica (temperaturas maiores levam a uma introdução de maior quantidade de água), é suficiente para que o ânodo fique razoavelmente humidificado devido à transferência de água por difusão inversa, não se notando, por isso, uma diminuição tão grande do desempenho da célula.

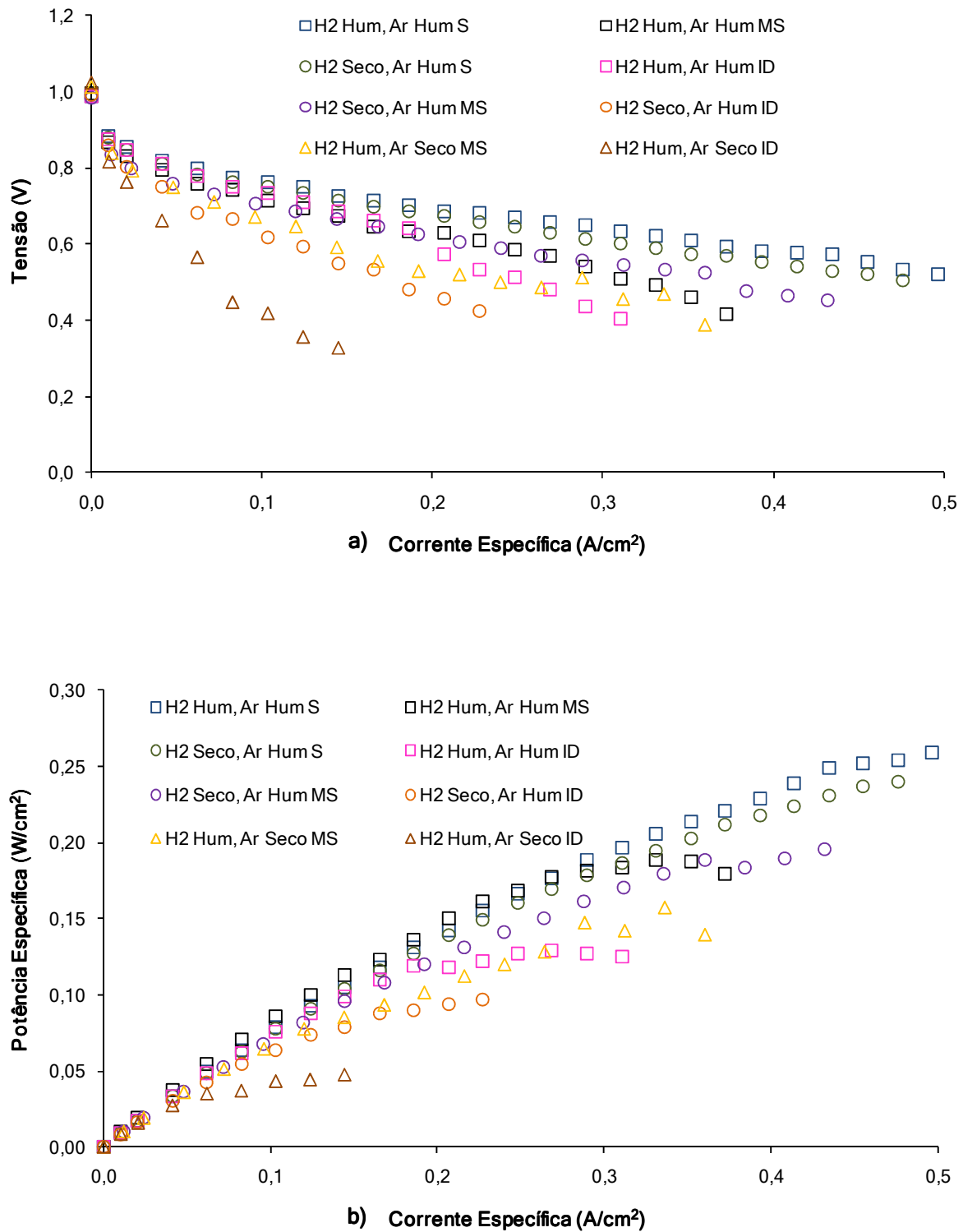


Figura V.37 - Efeito das condições de humidificação na a) tensão da célula e b) potência específica para três configurações de canais. Condições operatórias: caudais de H_2 /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm², temperatura de operação de 60 °C.

De um modo geral, o desempenho da célula com uma configuração de canais em serpentina é significativamente superior (cerca de 30%) do que o desempenho da célula com uma configuração de canais em multiserpentina (5 canais). Estas diferenças podem ser justificadas pelo facto do caudal de reagentes introduzido em cada canal ser cerca de 5 vezes menor na configuração multiserpentina. Na configuração de 5 canais em serpentina, o caudal introduzido tem que se dividir por 5 canais. Esta diferença resulta numa velocidade de escoamento cerca de 5 vezes inferior comparativamente à configuração em serpentina, como se pode ver nas Figuras V.38 e V.39, que representam os perfis de velocidade ao longo dos canais do cátodo.

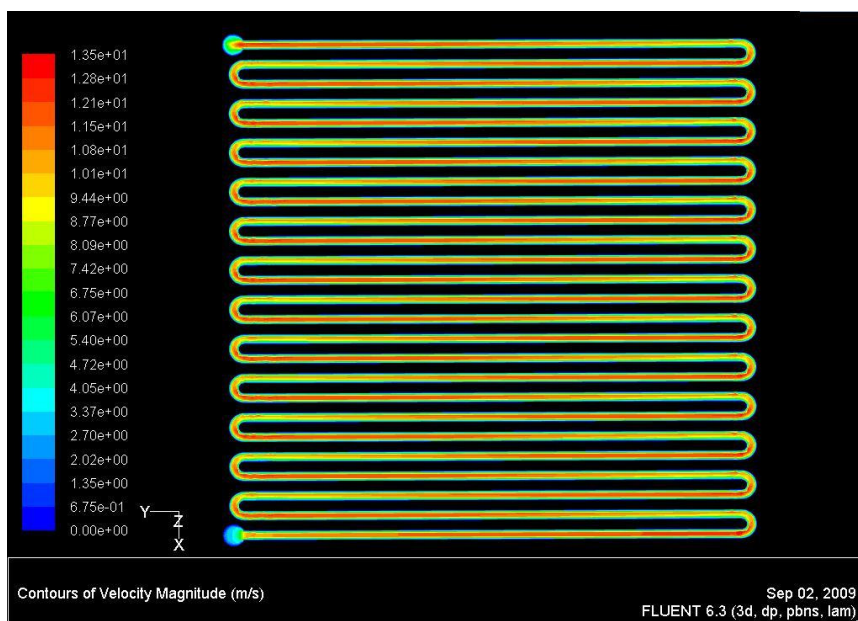


Figura V.38 - Perfis de velocidade ao longo dos canais do cátodo com configuração serpentina.

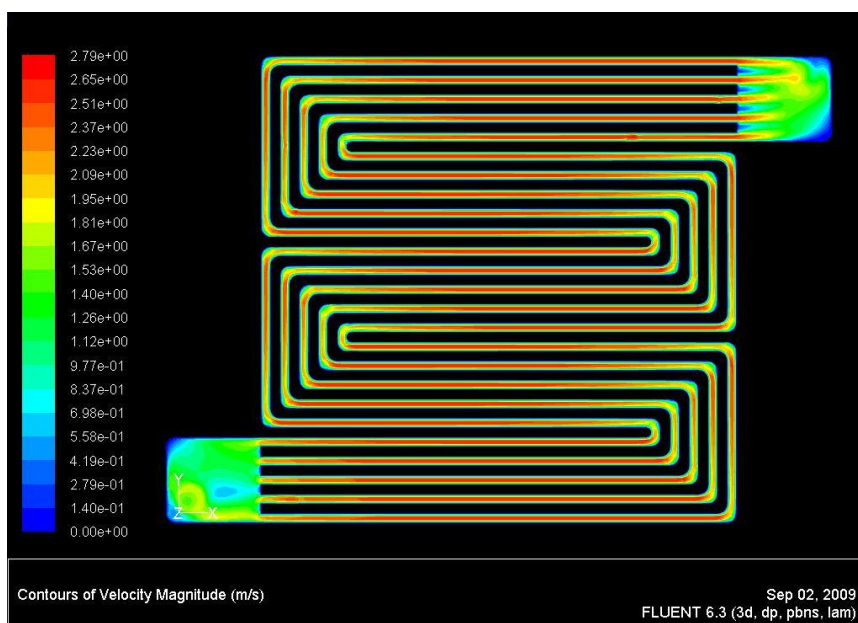


Figura V.39 - Perfis de velocidade ao longo dos canais do cátodo com configuração multiserpentina.

Estas figuras foram obtidas usando o FLUENT 6.3 (ver Capítulo VI), simulando um escoamento laminar com ar à pressão e temperatura ambientes. Esta diminuição de velocidade de escoamento reflecte-se de forma intensa na gestão da água dentro da célula, pois a água produzida no cátodo é removida mais dificilmente, bloqueando os canais e diminuindo a área reactiva disponível. Quase todas as tendências em termos de influência dos diversos parâmetros de operação no desempenho da célula se mantêm para as duas configurações mas as diferenças nas curvas são muito mais acentuadas na célula com configuração multiserpentina. A célula com configuração de canais serpentina é muito mais estável e leva a desempenhos superiores porque a gestão da água é muito mais eficiente devido às menores limitações ao transporte de massa decorrentes do maior caudal de ar introduzido (Wang *et al.*, 2008).

No entanto, para células de grandes dimensões a configuração em multiserpentina pode ser vantajosa pois faz que com que a queda de pressão ao longo dos canais seja menor, uma vez, que para células de tamanho considerável a configuração em serpentina leva a quedas de pressão muito elevadas que podem gerar grandes perdas de desempenho (Barbir, 2005).

Relativamente à configuração de canais interdigital, os artigos publicados recentemente (Wang *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2009; Spornjak *et al.*, 2010) indicam que se obtêm resultados semelhantes aos da configuração em serpentina mas as experiências a que se referem os artigos citados foram efectuadas com a célula sob pressão usando reguladores de pressão à saída da célula e mantendo um caudal de ar e de hidrogénio razoável para que a água formada na reacção possa sair, evitando assim o encharcamento da célula. A sobrepressão é necessária para que os reagentes passem por convecção forçada para a camada de difusão de gases, caso contrário a distribuição de reagentes não é tão eficaz. Neste trabalho não foi possível a realização de testes com pressão por limitações inerentes à instalação experimental (além da inexistência de reguladores de pressão, os humidificadores utilizados eram matrizes de Erlenmeyer de vidro que podiam ficar danificados pelo uso de pressões elevadas). Ainda assim foram realizadas algumas experiências a pressões ligeiramente acima da atmosférica (pressões absolutas de 1,2 e 1,4 atm) usando válvulas que permitiam a regulação do caudal à saída da célula e manómetros para leitura de pressão à entrada da célula. No entanto, como o ajuste de caudal com essas válvulas de comando manual era difícil de obter, verificou-se sempre um encharcamento da célula, levando, por isso, a desempenhos da célula piores.

V.2.3 EFEITO DA ESPESSURA DA MEMBRANA

Para estudar a influência da espessura da membrana no desempenho da célula optou-se por utilizar três das membranas mais usadas na literatura e comercialmente: Nafion 111 (espessura de 0,00254 cm), Nafion 112 (espessura de 0,0051 cm) e Nafion 115 (espessura de 0,0127 cm). As membranas contêm a mesma carga de catalisador ($0,5 \text{ mg}_{\text{Pt}} / \text{cm}^2$) e as experiências foram efectuadas com a configuração de canais em serpentina.

Na Figura V.40 apresentam-se as curvas de tensão e de potência obtidas para HR de ambos os gases de 95%, caudais de H_2/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm^2 para três temperaturas de operação diferentes (25 °C, 40 °C e 60 °C) para as três membranas estudadas. Da análise da referida figura verifica-se que os melhores desempenhos são obtidos para a membrana Nafion 112. Observa-se também que a melhoria no desempenho da célula com o aumento da temperatura é pouco evidente para as membranas mais finas (Nafion 111 e Nafion 112), sendo mais notória para a membrana mais espessa (Nafion 115). Como a membrana Nafion 115 oferece uma maior resistência ao transporte de protões, a diminuição desta resistência com o aumento da temperatura tem um impacto significativo na melhoria do desempenho da célula. Para as membranas mais finas, esta diminuição é pouco notória pois a resistência ao transporte de protões através da membrana é muito baixa. É de salientar que, normalmente, para as mesmas condições operatórias e de desenho, membranas mais finas conduzem a melhor desempenho da célula. No entanto, neste caso, esta situação não se verifica. Como as membranas usadas são membranas comerciais, não são fornecidas informações específicas relativas ao tipo de camada de difusão de gases utilizada. Uma vez que a membrana Nafion 112 foi comprada em 2010 e a membrana Nafion 111 foi adquirida em 2005, é provável que o material usado como camada de difusão de gases na membrana Nafion 112 seja mais eficiente na distribuição de reagentes e na gestão da água. Outra possível explicação reside na possibilidade de maior passagem de hidrogénio através da membrana mais fina (Nafion 111), o que implica uma diminuição do rendimento da célula.

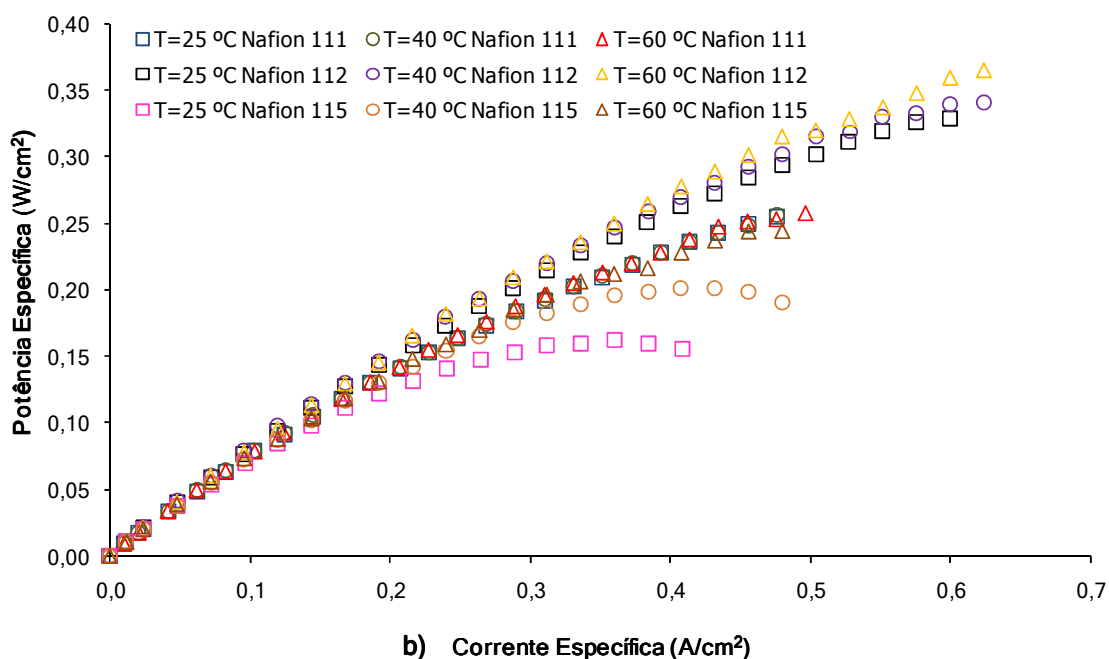
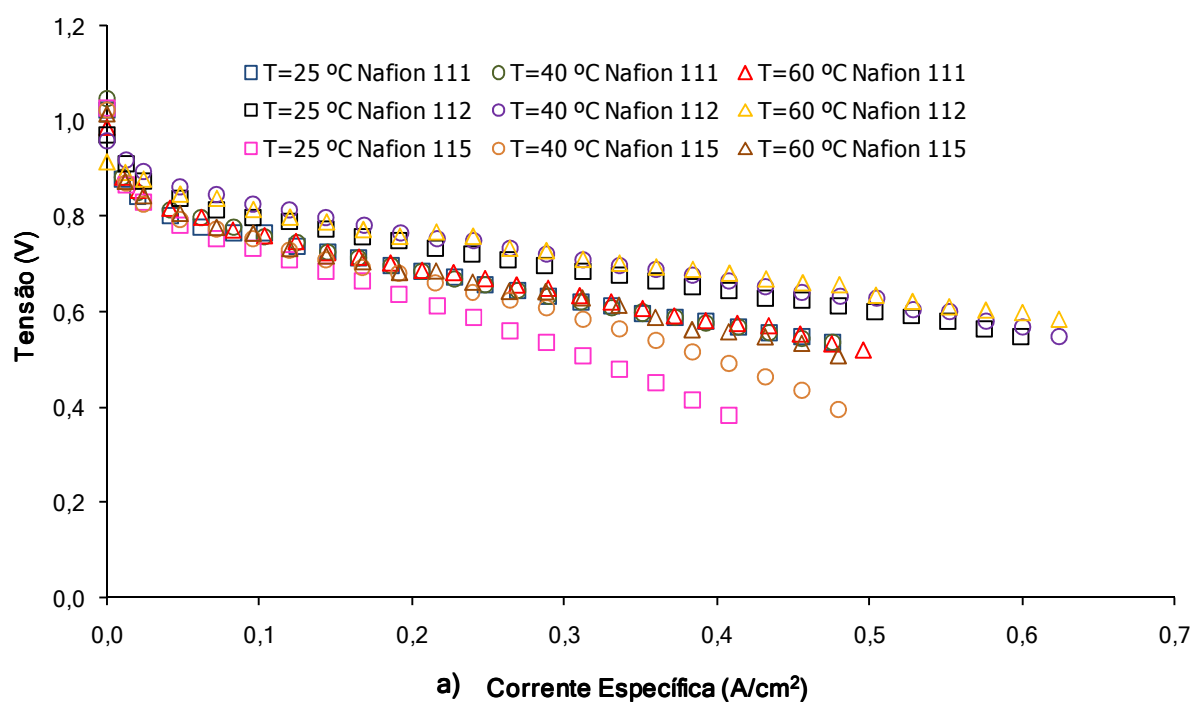


Figura V.40 - Efeito da temperatura de operação na a) tensão da célula e b) potência específica para três espessuras de membrana. Condições de operação: HR de ambos os gases de 95%, caudais de H₂/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm².

Na Figura V.41 apresentam-se as curvas de polarização previstas pelo modelo 1D e as obtidas experimentalmente para as três membranas analisadas e para uma temperatura de operação de 40 °C. O modelo prevê desempenhos semelhantes para as membranas mais finas, embora se note uma ligeira melhoria quando se usa a membrana Nafion 111. É de salientar que o modelo não tem capacidade de prever a influência de um tipo de material diferente usado como camada de difusão de gases (apenas permite ver a influência da espessura e da porosidade desta camada), e que a espessura e a porosidade desta camada foram consideradas semelhantes devido à falta de dados concretos. O modelo não contabiliza também as perdas na tensão relativas à passagem de hidrogénio através da membrana, que podem não ser desprezáveis para a membrana Nafion 111. Estas previsões, como já foi referido, não estão de acordo com o observado experimentalmente. Uma vez que o comportamento, em termos de tendências, das membranas Nafion 111 e Nafion 112 (membranas com espessuras na mesma ordem de grandeza), são muito semelhantes e foram já explicadas nas secções anteriores, no resto desta secção a membrana mais focada será a Nafion 115. Para a membrana Nafion 115, as simulações do modelo 1D estão de acordo com as curvas experimentais, indicando um desempenho inferior da célula quando se usa esta membrana.

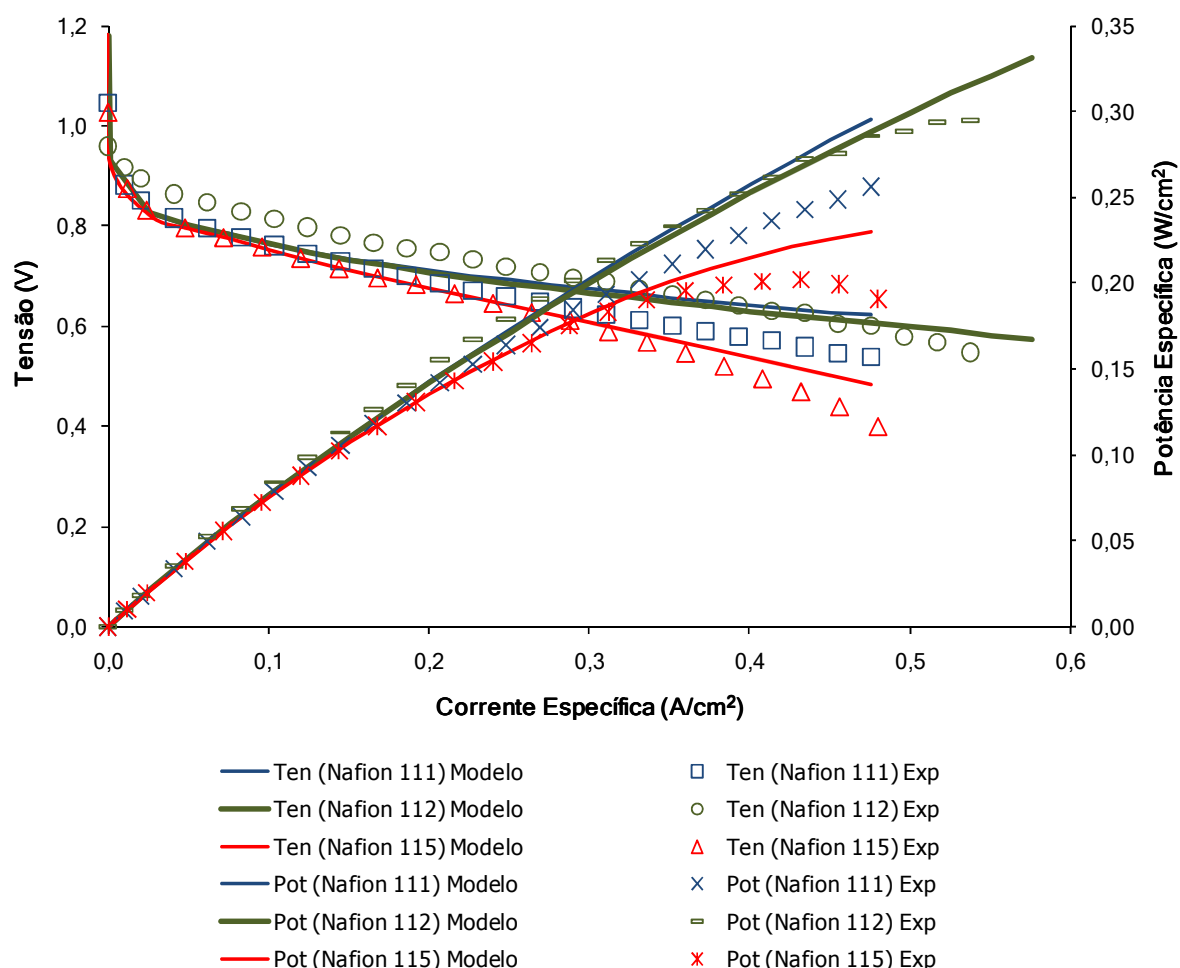


Figura V.41 - Comparação entre as curvas de polarização obtidas experimentalmente e as obtidas através do modelo 1D para as três espessuras de membrana estudadas, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H₂/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm² para a temperatura de operação de 40 °C.

Na Figura V.42 apresentam-se as curvas de polarização simuladas pelo modelo 1D e as obtidas experimentalmente para a membrana Nafion 115 para as três temperaturas de operação (25 °C, 40 °C e 60 °C). Verifica-se que as simulações ajustam bem os dados experimentais, excepto para valores elevados de corrente específica. No entanto, estas diferenças na parte final da curva são menos acentuadas para a temperatura de operação de 60 °C e menos acentuadas também para esta membrana do que para as membranas mais finas. Este facto é facilmente justificável se se tiver em conta a menor probabilidade da ocorrência de água líquida e portanto escoamento difásico para esta membrana mais espessa e para temperaturas de operação superiores.

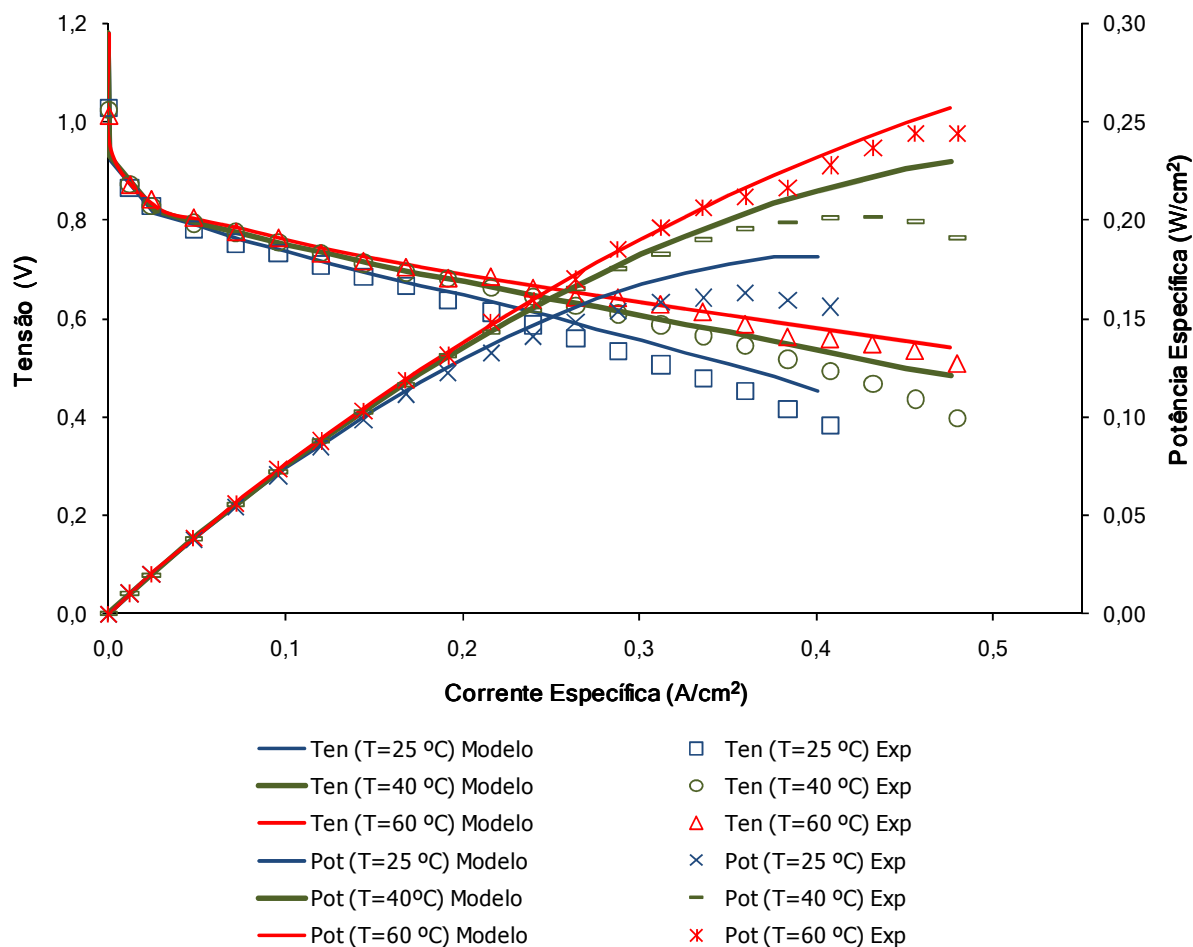


Figura V.42 - Comparação entre as curvas de polarização obtidas experimentalmente e as obtidas através do modelo 1D para a membrana Nafion 115, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H₂/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm².

O aumento no desempenho da célula com o aumento da temperatura de operação pode ser justificado, como já foi referido, pela diminuição da resistência à transferência de protões, como se verifica na Figura V.43, em que se representa a resistência da membrana em função da corrente específica para as temperaturas testadas. Para temperaturas mais baixas, a resistência da membrana é muito superior, conduzindo a piores resultados em termos do desempenho da célula. É de salientar que os valores obtidos pela simulação do modelo 1D para a resistência da membrana estão de acordo

com os encontrados na literatura para este tipo de membranas, como referido em Santarelli *et al.*, 2006. Estes autores apresentam uma revisão dos valores de resistência da membrana encontrados na literatura para vários tipos de membrana e revelam-se coerentes com os valores aqui apresentados.

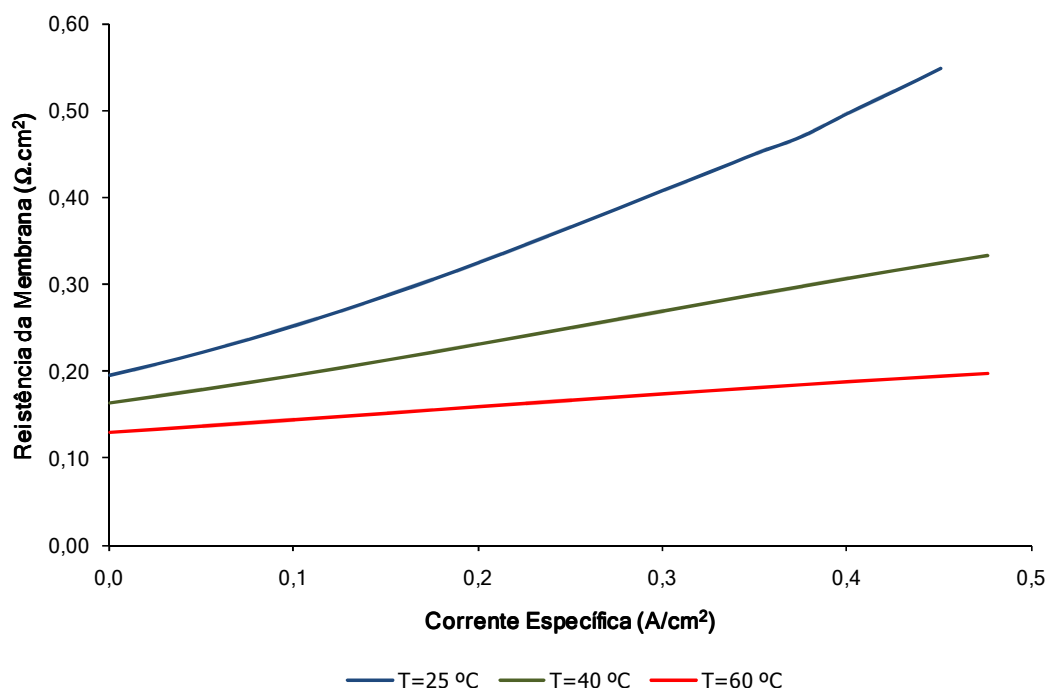


Figura V.43 - Resistência da membrana em função da corrente específica para diferentes temperaturas de operação, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H₂/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm², membrana de Nafion 115.

Na Figura V.44 apresentam-se as curvas de tensão e de potência para as três espessuras de membrana para HR de ambos os gases de 95%, caudal de H₂ calculado com $\zeta_a=1$ para 1 A/cm² para três caudais de ar: excesso de 2 ($\zeta_c=2$), de 4 ($\zeta_c=4$) e de 6 ($\zeta_c=6$). Da análise à figura, verifica-se, para todas as membranas estudadas, que o desempenho da célula piora com o aumento do caudal de ar. Como já foi referido, uma vez que a introdução de maior caudal de ar, implica, simultaneamente, a introdução e a remoção de mais água, estes dois fenómenos resultam numa não uniformidade da humidade na célula, existindo, provavelmente, zonas secas e zonas encharcadas, levando a oscilações e diminuição no desempenho da célula. Esta diferença de desempenho é mais visível para a membrana Nafion 115, onde o efeito de secagem da célula provoca mais danos devido à elevada espessura da membrana (maiores dificuldades em manter uma humidade razoável na membrana). Verifica-se novamente melhor desempenho para a membrana Nafion 112 e pior para a membrana Nafion 111 pelas razões anteriormente citadas.

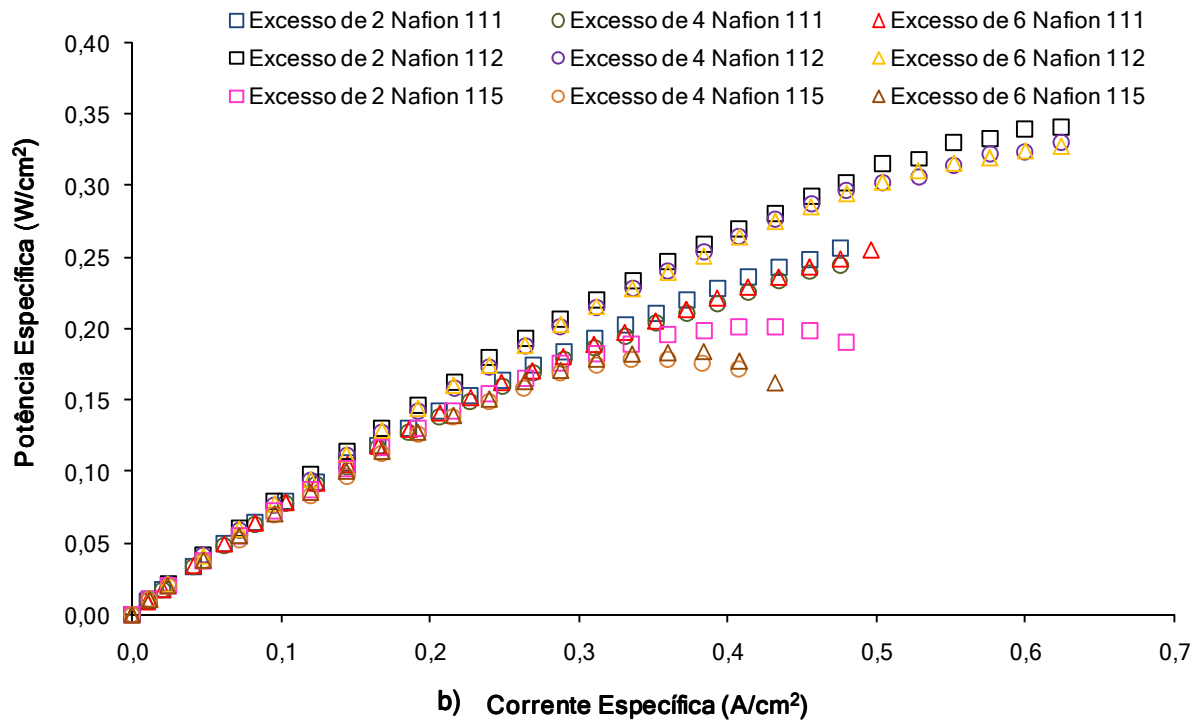
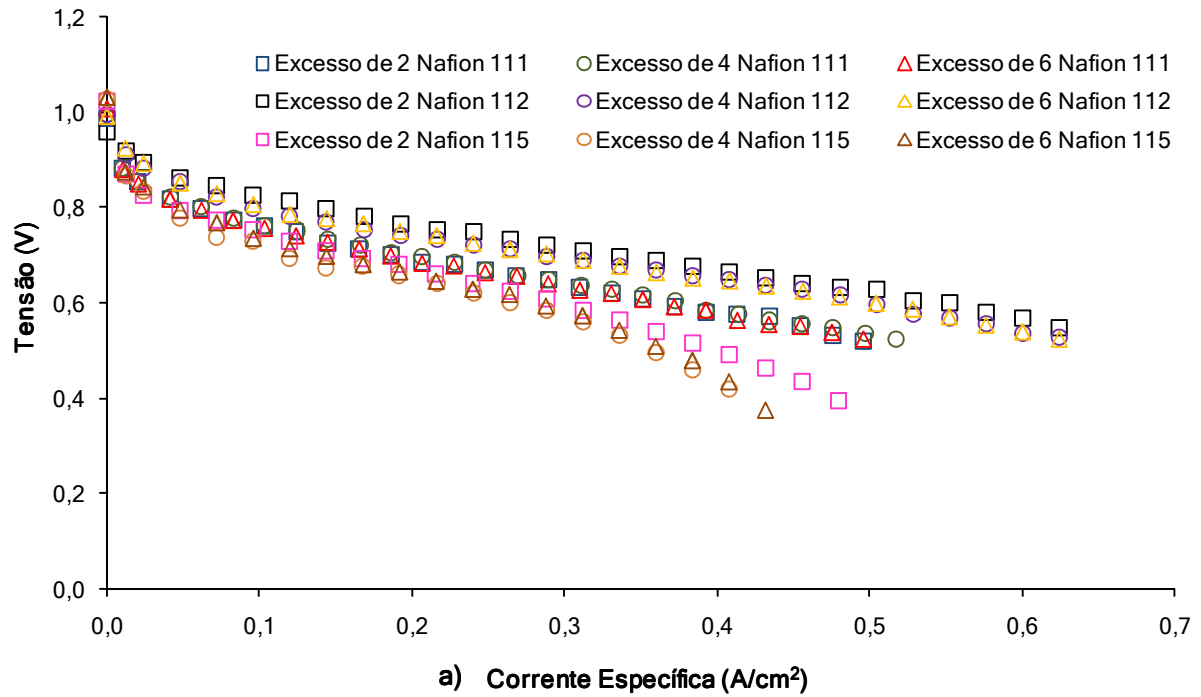


Figura V.44 - Efeito do caudal de ar na a) tensão da célula e b) potência específica para três espessuras de membrana. Condições de operação: HR de ambos os gases de 95%, caudal de H_2 calculado com $\zeta_a=1$ para $1 A/cm^2$, temperatura de operação de $40\text{ }^{\circ}C$.

Na Figura V.45 apresentam-se as curvas de polarização previstas para a temperatura de operação de 40 °C bem como com os resultados obtidos experimentalmente. Verifica-se que os resultados do modelo se ajustam razoavelmente bem aos dados experimentais para valores baixos de corrente específica. Para valores mais altos de corrente específica, surgem os desvios habituais já justificados pela não inclusão do efeito difásico no modelo 1D. As simulações mostram uma melhoria do desempenho da célula para caudais de ar mais baixos, o que está de acordo com os resultados experimentais.

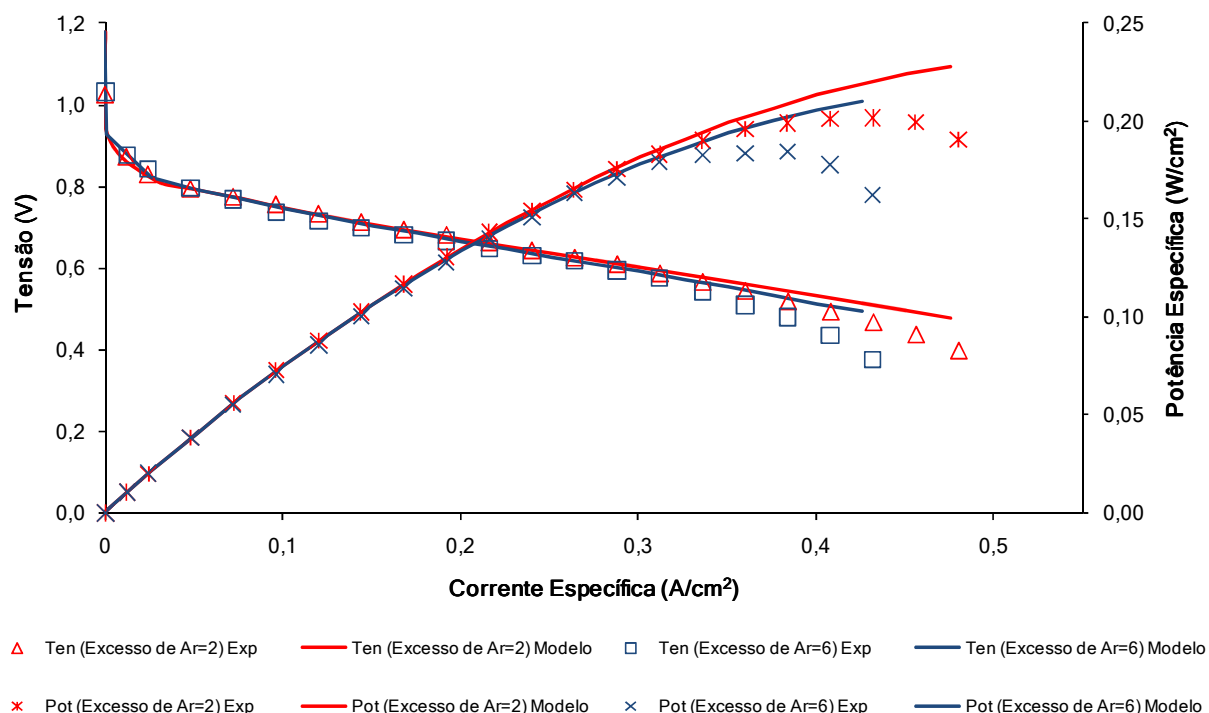


Figura V.45 - Comparação entre as curvas de polarização obtidas experimentalmente e as obtidas através do modelo 1D para a membrana de Nafion 115, HR de ambos os gases de 95%, caudal de H_2 calculado com $\zeta_a=1$ para 1 A/cm² e temperatura de operação de 40 °C.

Na Figura V.46 apresenta-se o conteúdo de água em função da espessura da membrana para uma corrente específica de 0,3 A/cm². Observam-se conteúdos de água mais elevados para caudais mais baixos. A introdução de um caudal de ar mais elevado pode promover uma remoção da água mais eficaz, diminuindo assim o conteúdo de água na membrana. Esta tendência está de acordo com a observada experimentalmente, na qual se nota uma melhoria no desempenho da célula para caudais de ar inferiores, devido à existência de conteúdos de água maiores na membrana.

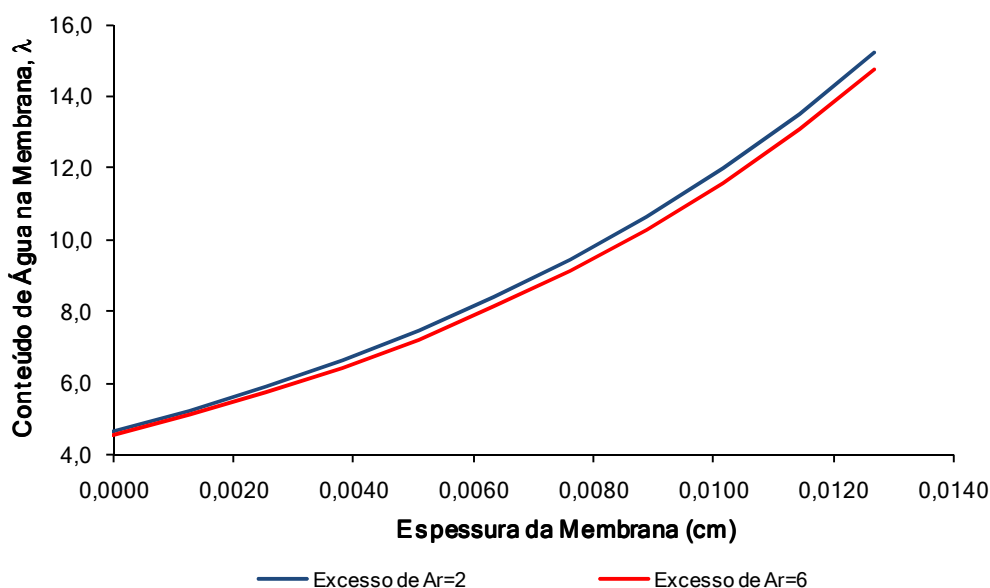


Figura V.46 - Conteúdo de água na membrana em função da espessura da membrana para a membrana Nafion 115, HR de ambos os gases de 95%, caudal de H_2 calculado com $\zeta_a=1$ para 1 A/cm^2 e temperatura de operação de $40\text{ }^\circ\text{C}$ (valores calculados para $0,3\text{ A/cm}^2$).

É de salientar que os valores de conteúdo de água do lado do ânodo obtidos para a membrana Nafion 115 são bastante inferiores aos obtidos para a membrana Nafion 111 (ver Figura V.11). Como a membrana Nafion 115 é muito mais espessa, existe maior dificuldade em garantir condições de humidade adequadas na membrana, principalmente do lado do ânodo, onde não existe formação de água.

Na Figura V.47 apresentam-se as curvas de tensão e de potência para as três espessuras de membrana para a temperatura de operação de $40\text{ }^\circ\text{C}$, caudais de H_2/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm^2 para três condições de humificação: ambos os gases humidificados, hidrogénio seco e ar humidificado e hidrogénio humidificado e ar seco. Analisando a influência da humidade dos gases reagentes, verifica-se uma tendência semelhante para todas as espessuras de membrana estudadas. Existe uma diminuição de desempenho da célula quando se introduz ar seco. Esta experiência apenas se conseguiu efectuar quando se usou a membrana mais fina, Nafion 111. Quando se usaram as outras membranas não foi possível estabilizar a célula. A produção de água no cátodo não é suficiente para garantir uma humidade adequada para o bom funcionamento da célula. Por outro lado, quando se introduz ar húmido e hidrogénio seco, a quantidade de água que entra na célula devido à corrente catódica, é suficiente para que o ânodo fique razoavelmente humidificado devido à transferência de água por difusão inversa, não se notando, por isso, uma diminuição tão grande do desempenho da célula. Esta tendência apenas é válida para a membrana Nafion 111. Para as membranas mais espessas, esta diminuição no desempenho da célula já é mais notória, principalmente para a membrana Nafion 115.

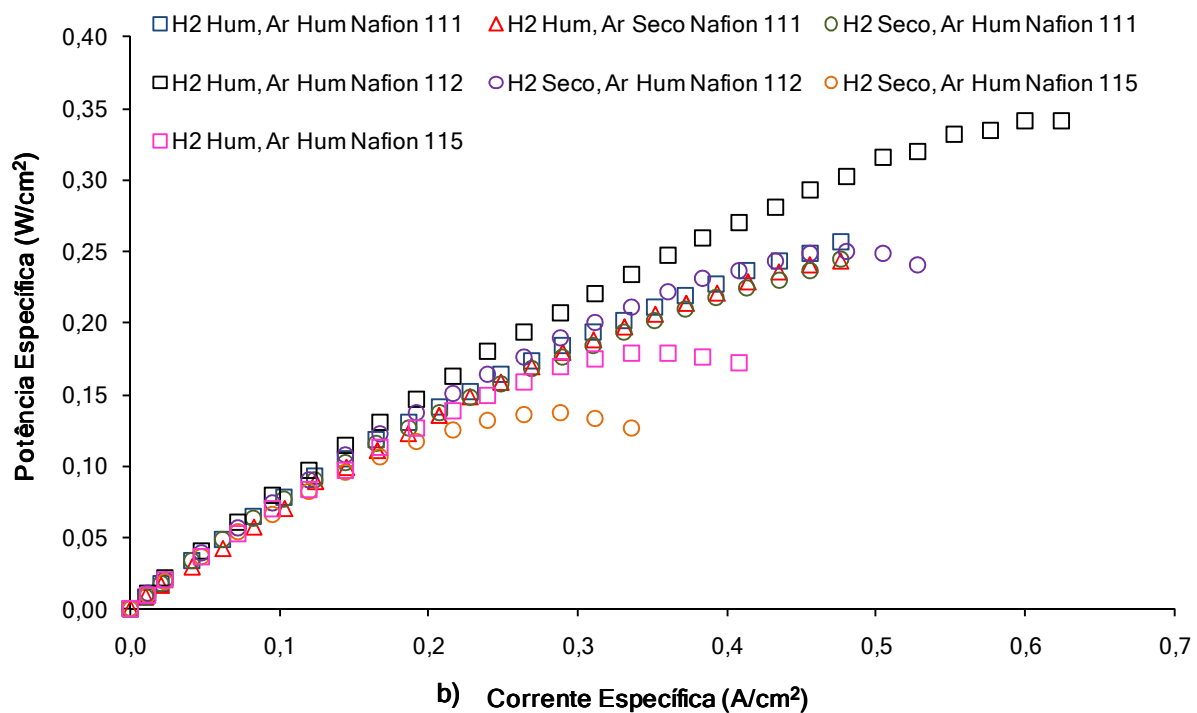
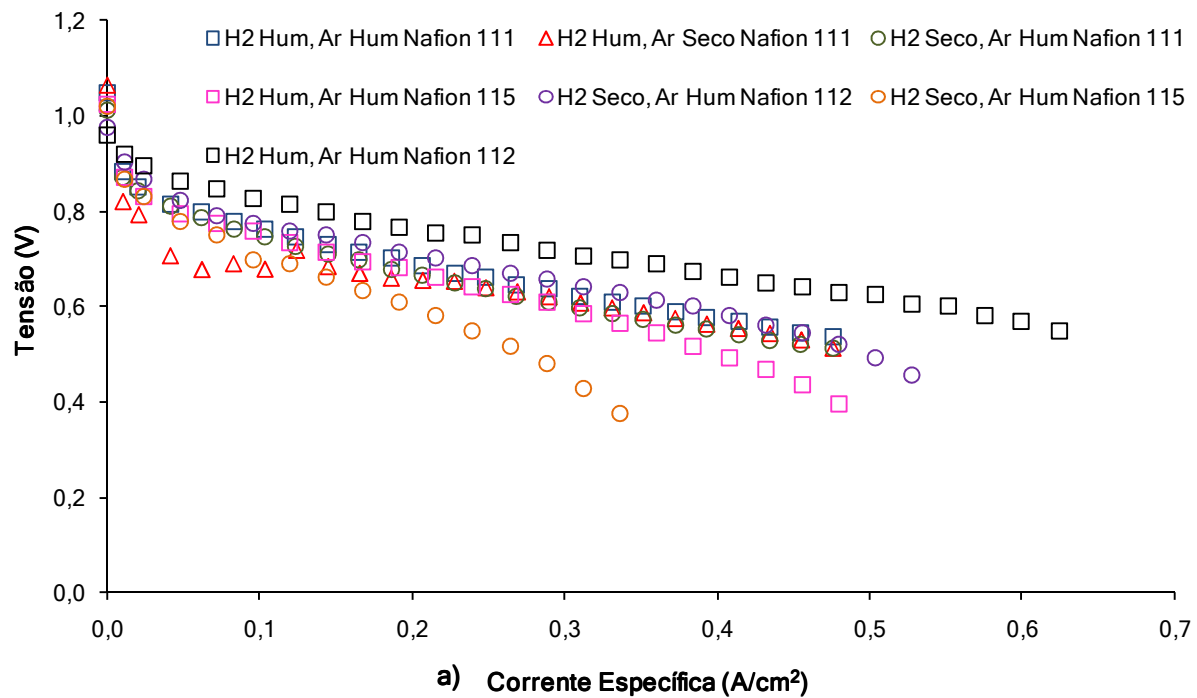


Figura V.47 - Efeito da espessura da membrana na a) tensão da célula e b) potência específica. Condições de operação: caudais de H_2 /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm^2 , temperatura de operação de 40°C .

Na Figura V.48 apresentam-se as curvas de polarização previstas pelo modelo 1D e as obtidas experimentalmente para a membrana Nafion 115. Nas curvas simuladas nota-se um ligeiro aumento do desempenho da célula quando se usam ambos os gases humidificados, no entanto, este aumento é muito mais notório nas curvas obtidas experimentalmente. Verifica-se que os resultados do modelo se ajustam razoavelmente bem aos dados experimentais para valores baixos de corrente específica. Para valores mais altos de corrente específica, surgem, tal como nas secções anteriores, desvios devido à não inclusão do efeito difásico no modelo 1D.

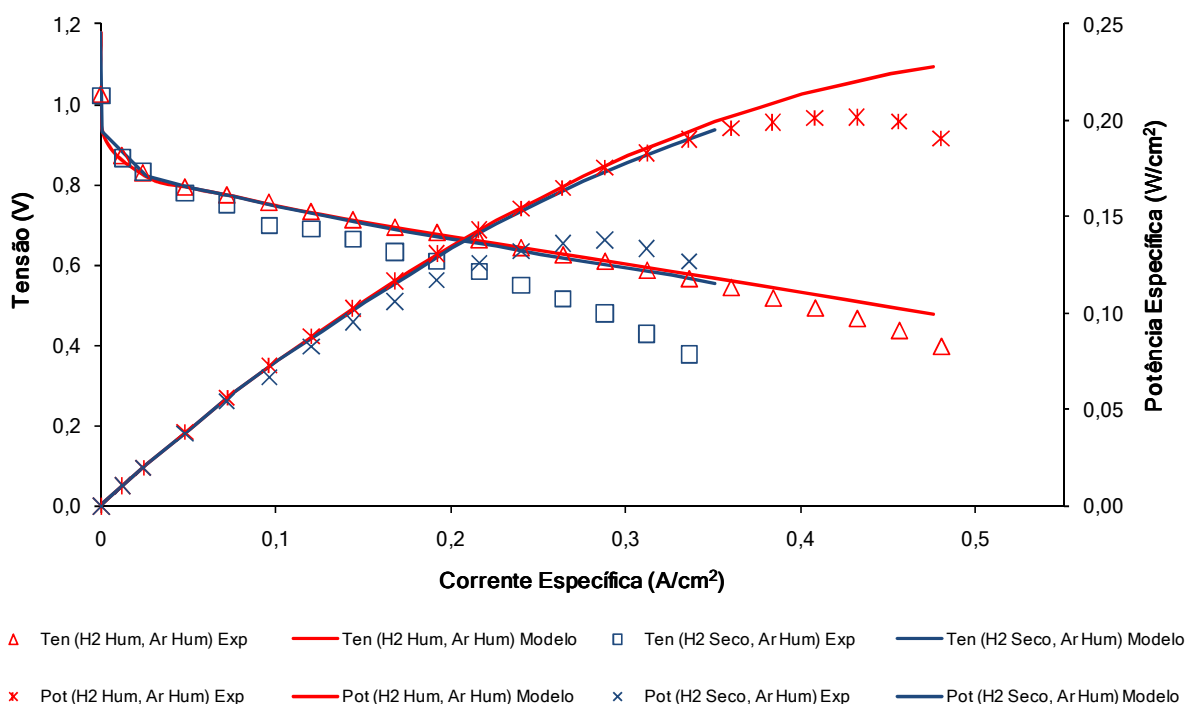


Figura V.48 - Comparação entre as curvas de polarização obtidas experimentalmente e as obtidas através do modelo 1D para a membrana Nafion 115, temperatura de operação de 40 °C, caudais de H₂/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm².

Apresenta-se na Figura V.49 o coeficiente de transporte de água em função da corrente específica para as duas condições de humidade estudadas para a membrana Nafion 115. Na situação em que ambos os gases são humidificados, os valores do coeficiente de transporte de água são superiores e quase sempre positivos, indicando um fluxo de água no sentido do ânodo para o cátodo. Pelo contrário, quando se introduz hidrogénio seco, os valores do coeficiente de transporte de água são sempre negativos, indicando um fluxo de água do cátodo para o ânodo, uma vez que a humificação do lado do ânodo é insuficiente.

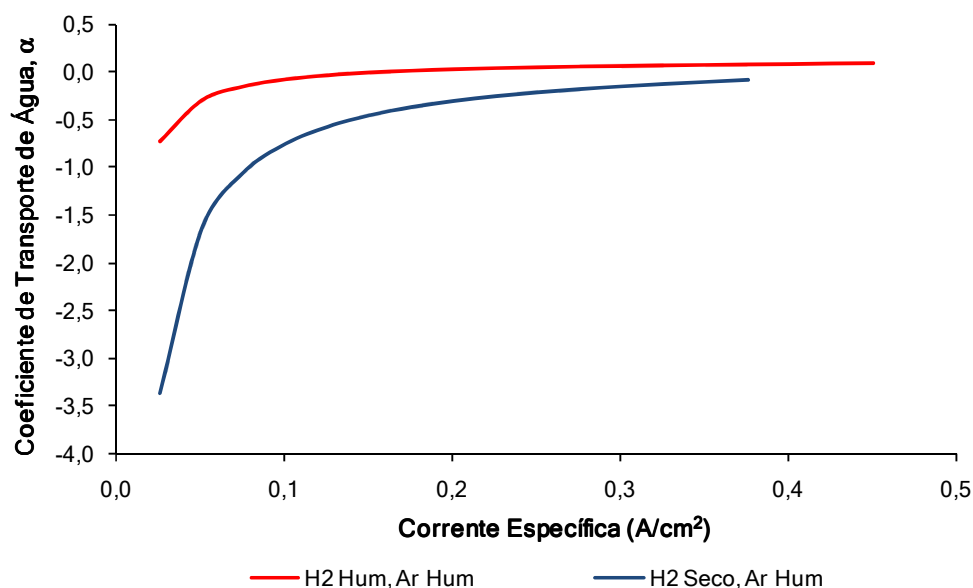


Figura V.49 - Coeficiente de transporte de água em função da corrente específica para a membrana Nafion 115, temperatura de operação de 40 °C, caudais de H₂/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm².

V.3 CONCLUSÕES

Neste capítulo apresentaram-se os resultados do estudo da influência no desempenho da célula dos seguintes parâmetros: temperatura de operação, temperatura da célula, temperatura de humidificação dos gases, caudal de ar, humidade relativa dos gases, configuração de canais e espessura da membrana.

Os resultados experimentais foram explicados recorrendo, sempre que possível, a simulações utilizando o modelo 1D desenvolvido e validado no Capítulo III. O modelo ajusta razoavelmente os dados experimentais e permite explicar o comportamento da célula, recorrendo à previsão de parâmetros relacionados com a gestão da água (conteúdo de água na membrana e coeficiente de transporte de água) e com as perdas da célula (perdas no ânodo, cátodo e óhmicas).

Relativamente aos parâmetros estudados, conclui-se que o melhor desempenho da célula se obtém quando a temperatura de humidificação de gases é a mesma que a temperatura da célula. De um modo geral, se a temperatura de humidificação dos gases for superior à temperatura da célula, verifica-se uma condição de humidade excessiva na membrana, resultando num pior desempenho da célula. Por outro lado, se a temperatura da célula for superior à temperatura de humidificação dos gases, verifica-se uma condição de humidade deficiente na membrana, conduzindo também a piores resultados no desempenho da célula. O desempenho da célula não varia significativamente quando se aumenta a temperatura de operação quando se usam membranas mais finas. Quando se usam espessuras de membrana maiores, o desempenho da célula aumenta visivelmente com o aumento da temperatura de operação. O desempenho da célula, para as condições de operação estudadas, é favorecido pela introdução de caudais de ar mais baixos, que removem menos água, levando a uma

hidratação mais eficiente da membrana. A célula funciona melhor quando se humidificam ambos os gases. Quando se introduz ar seco e hidrogénio húmido, o desempenho da célula é baixo, pois a água formada é removida pela corrente de ar seco, havendo uma tendência para a membrana desidratar. Quando se introduz ar húmido e hidrogénio seco, a diminuição no desempenho da célula não é tão elevada, no entanto, para membranas mais espessas, o efeito na diminuição do desempenho da célula é bastante significativo. Estes resultados são de particular referência nas aplicações automóveis em que se usam baixas humidades relativas. Devem procurar-se novas estratégias para se conseguir trabalhar com valores mais baixos de HR, nomeadamente ao nível dos materiais das camadas de difusão de gases, usando materiais hidrófilos que permitam uma melhor distribuição da água.

Relativamente às três geometrias de canais estudadas, o desempenho da célula é favorecido pelo uso de canais em serpentina, para as condições de operação estudadas. O desenho que conduziu a piores resultados foi o interdigital. Esta configuração requer o uso de pressões elevadas, condição que não foi considerada neste trabalho.

No que se refere à espessura da membrana, das três membranas comerciais estudadas (Nafion 111, Nafion 112 e Nafion 115) a que conduziu a melhores resultados foi a membrana Nafion 112. Contrariamente ao esperado, esta membrana revelou-se mais eficiente do que a Nafion 111, talvez devido a uma melhor distribuição de reagentes e/ou gestão da água (relacionados com as características específicas das camadas de difusão de gases da MEA utilizada) ou a um menor atravessamento de hidrogénio através da membrana.

O modelo 1D usado para efectuar as simulações apresentadas neste capítulo revelou-se uma ferramenta essencial para a compreensão dos resultados obtidos e dos fenómenos de transporte que ocorrem na célula, excepto no que concerne à influência da configuração de canais. Os resultados experimentais apresentados podem ser usados para validar modelos 3D.

A melhor potência obtida foi na ordem dos 9 Watts, adequada para pequenas aplicações portáteis. Esta potência foi obtida com a célula com membrana de Nafion 112 e configuração de canais em serpentina. As condições de operação que levaram a este desempenho foram as seguintes: temperatura de operação de 60 °C, humidade relativa de ambos os gases de 95% e caudais de caudais de H₂/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm². Para a obtenção de potências superiores é necessária a junção de várias células formando pilhas de combustível ou de aumentar a área activa da célula.

CAPÍTULO VI- MODELO 3D

VI.1 RESUMO

Neste capítulo apresentam-se as simulações efectuadas com um modelo 3D recorrendo a um código comercial - o FLUENT. Este código possibilita a utilização de um módulo específico de células de combustível, especialmente desenvolvido para simular células de combustível tipo PEM. O modelo encontra-se, então, já implementado no FLUENT, tendo por base equações que consideram as três dimensões. No entanto, é necessária a criação da geometria e da malha da célula de combustível num programa auxiliar de desenho. Neste caso o programa de geração de malha usado foi o GAMBIT, versão 2.3.16. Após a geração da malha e a definição das condições fronteira, ainda no GAMBIT, é possível exportar a malha para o FLUENT de modo a efectuar as simulações. A versão do FLUENT utilizada foi a versão 6.3.26. No FLUENT, é possível seleccionar algumas equações, dentro das disponibilizadas, bem como alterar parâmetros do modelo e condições de operação. Foram efectuadas simulações para verificar a influência do uso da equação de Tafel *vs.* Buttlar-Volmer e também a influência de regime unifásico *vs.* difásico. Os resultados das simulações considerando a equação de Tafel e o regime difásico foram comparados com os resultados das simulações resultantes da aplicação do modelo 1D do Capítulo III. Relativamente à influência das condições de operação, optou-se pelo estudo da influência da temperatura de operação e da humidade relativa dos gases à entrada da célula. As simulações com o modelo 3D requerem tempos elevados de simulação (cerca de 24 horas para traçar uma curva de polarização) e é necessária uma escolha criteriosa de parâmetros relacionados com o *solver* utilizado, caso contrário, a solução não converge.

VI.2 CONSTRUÇÃO DA GEOMETRIA E DA MALHA

A geometria da célula de combustível é basicamente igual à considerada no Capítulo IV, Secção IV.2, com canais em serpentina e membrana Nafion 111. No entanto, por razões de simulação (para se conseguirem tempos de cálculo menores nas simulações), não foram consideradas as placas terminais e as placas de cobre. Considerou-se, tal como o manual do FLUENT considera, que a recolha de electrões se realiza na placa de grafite onde se encontram maquinados os canais.

A malha construída é uma malha não uniforme, com o tipo de elementos *Hex/Wedge Cooper* e cerca de um milhão e seiscentos mil elementos. A malha nos canais do ânodo e do cátodo foi feita de modo mais refinado, uma vez que as dimensões dos canais são muito reduzidas. É precisamente devido a esta diferença de dimensões entre os canais e a os restantes componentes da célula que a construção da malha de uma célula de combustível é extremamente complicada. A malha utilizada nos canais do ânodo e do cátodo é apresentada na Figura VI.1. Relativamente ao espaçamento da malha nos

canais, em termos de profundidade, optou-se por dividir em 2 o canal do ânodo (profundidade de 0,7 mm) e em 5 o canal do cátodo (profundidade de 1,5 mm).

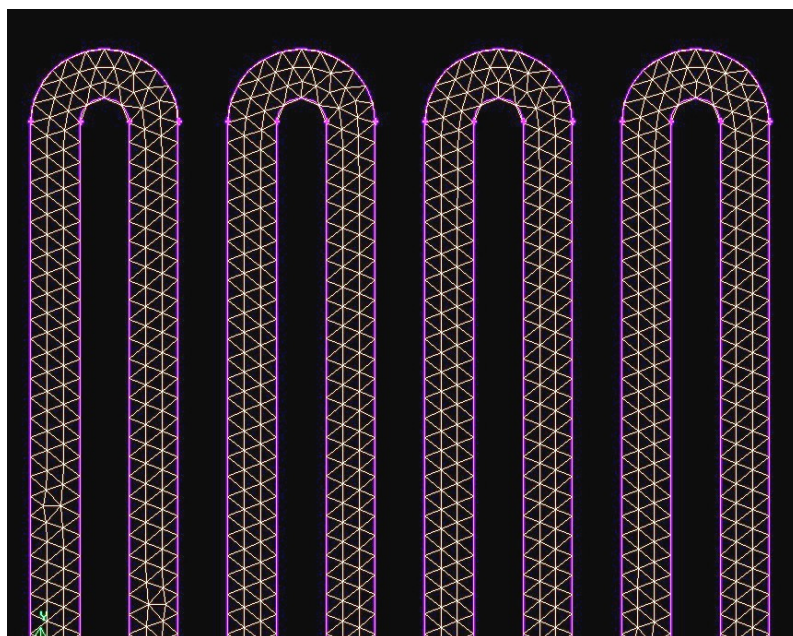


Figura VI.1 - Representação da malha nos canais de gases.

A malha na MEA foi também criada com bastante refinamento, pois nesta as camadas são pouco espessas (a membrana tem 0,00254 mm de espessura). O esquema usado de divisão da malha apresenta-se na Figura VI.2:

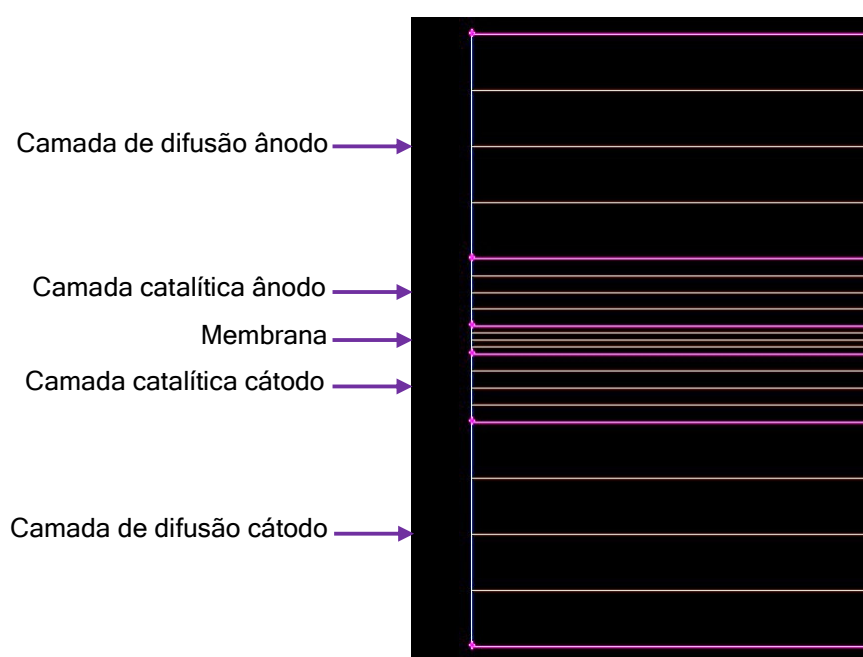


Figura VI.2 - Indicação genérica do espaçamento da malha nas camadas constituintes da MEA.

O tamanho da malha (resolução da grelha) pode afectar a precisão da solução, ou seja, os resultados estão relacionados com a resolução da grelha numérica. Assim, é necessário efectuar um teste de independência da grelha que permite aferir se os resultados variam com o grau de refinamento da malha. Com este propósito foi criada uma malha mais refinada, com cerca de dois milhões e quatrocentos mil elementos e efectuaram-se as simulações com esta malha. Os resultados mostram variações de 0,03 % comparativamente com os resultados obtidos com a grelha normal. Sendo assim, conclui-se que a malha usada neste trabalho é independente dos resultados obtidos, ou seja, os resultados não variam significativamente devido ao grau de refinamento da malha.

VI.3 CONDIÇÕES FRONTEIRA

O módulo de PEMFC do FLUENT requer que as zonas fronteira e contínuas sejam rigorosamente definidas. Esta definição é feita ainda no programa de geração da malha GAMBIT.

No mínimo, devem ser definidas as seguintes zonas fronteira:

- Entrada (zona fronteira tipo *Mass Flow Inlet*) e saída de gases (zona fronteira tipo *Pressure Outlet*) nos canais do ânodo e do cátodo;
- Superfícies que representam os terminais do ânodo e do cátodo (zona fronteira tipo *Wall*).

Relativamente às zonas contínuas é necessário definir todos os constituintes de uma célula:

- Canais do ânodo e do cátodo (zona fluida);
- Colectores de corrente do ânodo e do cátodo (zona sólida);
- Camadas de difusão do ânodo e do cátodo (zona fluida);
- Camadas catalíticas do ânodo e do cátodo (zona fluida);
- Membrana (zona fluida).

Após a construção da geometria e da malha da célula e da definição de todas as zonas fronteira e contínuas, a malha encontra-se pronta para ser exportada para o programa FLUENT.

VI.4 DESENVOLVIMENTO DO MODELO

O módulo de PEMFC faz parte dos módulos adicionais acessíveis com a licença padrão do código FLUENT, mas é necessária uma licença especial para o utilizar.

Este módulo consiste num modelo especialmente desenvolvido para as células PEM: As equações aqui apresentadas estão já implementadas no modelo, não sendo desenvolvidas pelo utilizador. No entanto, para uma melhor compreensão das equações e considerações efectuadas, é apresentado neste trabalho um breve resumo com as principais considerações e equações utilizadas. É de salientar que toda esta secção consiste numa adaptação do conteúdo do manual do módulo de células de combustível do FLUENT para a língua portuguesa. A descrição literal e mais detalhada pode ser consultada no referido manual (FLUENT, 2006).

No módulo de PEMFC são resolvidos dois campos de tensão eléctrica. Um deles é resolvido na membrana e camadas catalíticas e o outro é resolvido nas camadas catalíticas, camadas de difusão e colectores de corrente. As reacções de superfície na região catalítica porosa são solucionadas e é aplicado um balanço das reacções para calcular as respectivas taxas de reacção. Com base na tensão imposta pelo utilizador do programa, o modelo calcula o valor de corrente específica correspondente.

VI.4.1 MODELO ELECTROQUÍMICO

Os aspectos mais importantes da electroquímica são as velocidades das reacções de oxidação do hidrogénio e de redução do oxigénio. Neste modelo, estes processos electroquímicos são tratados como reacções heterogéneas que ocorrem nas superfícies catalíticas existentes no interior das camadas catalíticas dispostas nos dois lados da membrana. A força directriz destas reacções é a queda de tensão na superfície: a diferença entre a tensão de fase no sólido (E_S) e a tensão de fase do electrólito/membrana (E_M). Assim, são consideradas duas equações de tensão: uma equação de tensão que tem em conta o transporte de electrões através dos materiais condutivos sólidos (por exemplo, os colectores de corrente e os sólidos do meio poroso), e uma outra equação de tensão que representa o transporte protónico dos iões de hidrogénio. As equações descritas representam-se pelas seguintes expressões:

$$\nabla(\sigma_S \nabla E_S) + R_S = 0 \quad \text{VI.1}$$

$$\nabla(\sigma_M \nabla E_M) + R_M = 0 \quad \text{VI.2}$$

onde R é a corrente volumétrica de transferência [A/m^3], σ é a condutividade eléctrica [S/m], sendo que os índices S e M se referem, respectivamente, à fase sólida e à membrana.

Para resolver estas equações é necessário definir condições fronteira. As condições fronteira utilizadas encontram-se representadas na Figura VI.3.

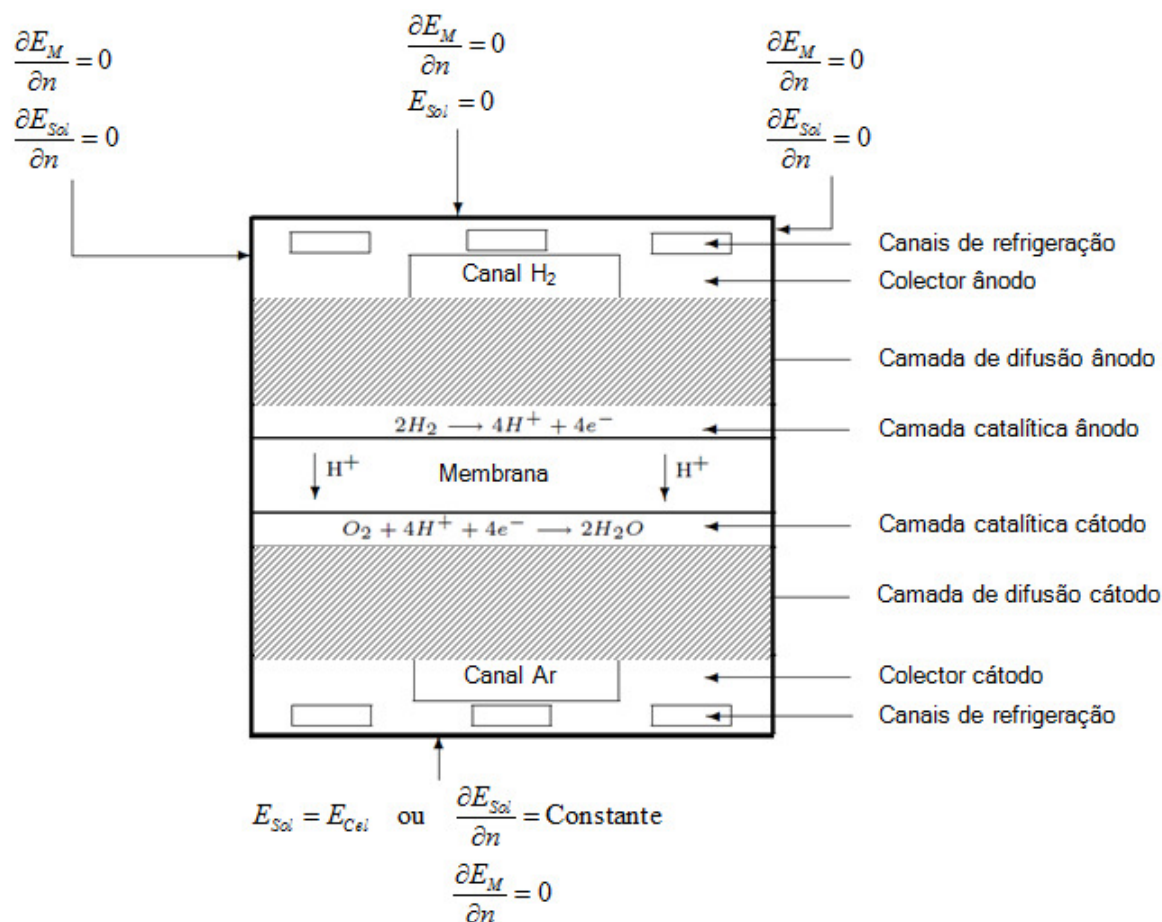


Figura VI.3 - Condições fronteira para E_S e E_M .

Existem dois tipos de fronteiras externas, num passa corrente eléctrica e noutro não passa corrente eléctrica.

Como a corrente protónica não sai da célula por nenhuma fronteira externa, existe uma condição de gradiente de tensão nulo na membrana em todas as fronteiras externas.

Para a tensão de fase sólida existem fronteiras externas no lado do ânodo e do cátodo que contactam com o circuito eléctrico externo e nessas fronteiras passa a corrente eléctrica gerada pela célula. Em todas as outras fronteiras externas existe uma condição de gradiente de tensão nulo na fase sólida.

Nas fronteiras externas de contacto é recomendável que se imponham valores constantes para a tensão de fase sólida (condições fronteiras potenciostáticas). Se o valor para o ânodo for zero, o valor (positivo) imposto no cátodo é a tensão da célula. Especificar um fluxo constante (no lado do cátodo) significa especificar condições fronteira galvanostáticas.

As correntes de transferência ou termos fonte que aparecem nas equações VI.1 e VI.2 só são diferentes de zero nas camadas catalíticas e são calculadas da seguinte forma:

- Para a tensão de fase sólida, $R_S = -R_a$ (<0) no lado do ânodo e $R_S = +R_c$ (>0) no lado do cátodo;
- Para tensão de fase da membrana, $R_M = +R_a$ (>0) no lado do ânodo e $R_M = -R_c$ (<0) no lado do cátodo.

Estas correntes de transferência são também chamadas de correntes específicas de troca [A/m^3] e têm as seguintes definições gerais, equação de Buttler-Volmer, já referida no Capítulo II:

$$R_a = j_a^{ref} \left(\frac{C_{H_2}^{CCA}}{C_{H_2}^{ref}} \right)^{\gamma_a} (e^{\alpha_a F \eta_a / RT} - e^{-\alpha_c F \eta_a / RT}) \quad \text{VI.3}$$

$$R_c = j_c^{ref} \left(\frac{C_{O_2}^{CCC}}{C_{O_2}^{ref}} \right)^{\gamma_c} (-e^{\alpha_a F \eta_c / RT} + e^{-\alpha_c F \eta_c / RT}) \quad \text{VI.4}$$

onde j^{ref} é a corrente específica volumétrica de referência.

As equações acima apresentadas são a formulação geral da equação de Buttler-Volmer. Existe uma simplificação desta equação, que se denomina por equação de Tafel, cujas expressões são as seguintes e que foi utilizada no modelo desenvolvido no Capítulo III:

$$R_a = j_a^{ref} \left(\frac{C_{H_2}^{CCA}}{C_{H_2}^{ref}} \right)^{\gamma_a} (e^{\alpha_a F \eta_a / RT}) \quad \text{VI.5}$$

$$R_c = j_c^{ref} \left(\frac{C_{O_2}^{CCC}}{C_{O_2}^{ref}} \right)^{\gamma_c} (e^{-\alpha_c F \eta_c / RT}) \quad \text{VI.6}$$

O módulo de PEMFC utiliza, por defeito, a equação de Butler-Volmer para resolver a transferência de corrente dentro das camadas catalíticas. No entanto, também é possível efectuar as simulações recorrendo ao uso da equação de Tafel.

As perdas por activação, representadas nas equações VI.3 a VI.6 por η , são geralmente a diferença entre as tensões da fase sólida e da membrana, E_S e E_M , sendo que os índices a e c se referem ao ânodo e ao cátodo.

A perda na tensão eléctrica resultante da passagem do ânodo para o cátodo é tida em consideração subtraindo a tensão de circuito aberto, E_0 , no lado do cátodo:

$$\eta_a = E_S - E_M \quad \text{VI.7}$$

$$\eta_c = E_S - E_M - E_0 \quad \text{VI.8}$$

A combinação adequada das Equações VI.1 a VI.8 permite a obtenção de dois campos de tensão (nos dois lados da membrana).

VI.4.2 CONSERVAÇÃO DA MASSA E DA CORRENTE

Como já foi referido, no ânodo ocorre a reacção de oxidação do hidrogénio e no cátodo ocorre a reacção de redução do oxigénio.

Os termos volumétricos de fonte (S) para a equação de conservação das espécies [kg/(m³s)] e para a equação de conservação de energia [W/m³] são dados, respectivamente pelas seguintes expressões:

$$S_{H_2} = -\frac{M_{H_2}}{2F} R_a \quad \text{VI.9}$$

$$S_{O_2} = -\frac{M_{O_2}}{2F} R_c \quad \text{VI.10}$$

$$S_{H_2O} = \frac{M_{H_2O}}{2F} R_c \quad \text{VI.11}$$

em que M é a massa molar [kg/mol].

O termo volumétrico de fonte para a equação de conservação de energia implementada no módulo de PEMFC inclui o calor óhmico, a entalpia de formação de água (H_{reac}), o trabalho eléctrico e a entalpia de vaporização da água (H_{fase}).

$$S_{\text{energia}} = I^2 R_{\text{ohm}} + H_{\text{reac}} + \eta R_{a,c} + H_{\text{fase}} \quad \text{VI.12}$$

As reacções electroquímicas que ocorrem nas camadas catalíticas são consideradas heterogéneas porque ocorrem nas superfícies dos catalisadores contidos nos meios porosos. Assim, as concentrações de hidrogénio e oxigénio que aparecem nas Equações VI.3 a VI.6 são os valores das concentrações nessas superfícies. As reacções são tratadas como reacções de superfície nas duas camadas catalíticas e assume-se que o fluxo difusivo de qualquer espécie reagente é compensado pela sua velocidade de produção:

$$\frac{\rho D_j}{\delta} (y_{j,\text{sup}} - y_{j,\text{cen}}) r = \frac{M_j}{nF} R_{a,c} \quad \text{VI.13}$$

Nesta última equação r é a área específica reactiva de superfície da camada catalítica [m⁻¹], $y_{j,\text{sup}}$ é a fracção mássica da espécie j na superfície reactiva, $y_{j,\text{cen}}$ é a fracção mássica da espécie j no centro da célula e δ é a distância média entre a superfície de reacção e o centro da célula [m].

O lado esquerdo da equação VI.13 representa o fluxo difusivo na superfície reactiva e o lado direito representa a taxa de produção da espécie. A distância média entre a superfície de reacção e o centro da célula é estimada como sendo $\delta = 1/r$. A equação VI.13 é usada para obter os valores de concentração de superfície do hidrogénio e oxigénio, recorrendo a um método de resolução Newtoniano. Estes valores são depois usados para calcular as velocidades de reacção através das equações VI.3 a VI.6.

VI.4.3 FORMAÇÃO DE ÁGUA LÍQUIDA, TRANSPORTE E SEUS EFEITOS

Uma vez que as células de combustível PEM operam em condições de temperatura relativamente baixas (inferiores a 100 °C), a maioria do vapor de água condensar-se-á, especialmente para valores altos de corrente específica. Apesar da água líquida hidratar a membrana, pode bloquear a passagem dos gases, reduzindo a velocidade de difusão e a área superficial reactiva efectiva e, consequentemente, piorar o desempenho da célula. Neste modelo, a formação de água líquida e o seu transporte são representados pela seguinte equação de conservação para a fracção de volume da água líquida, s , ou a saturação da água.

$$\frac{\partial(\epsilon \rho_l s)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_l \mathbf{v}_l s) = r_w \quad \text{VI.14}$$

em que o índice inferior l representa a água líquida, $\mathbf{v}_l$ representa a velocidade do líquido, que é equivalente à velocidade do gás dentro do canal e r_w é a velocidade de condensação, que é definida como:

$$r_w = c_r \max \left(\left[(1-s) \frac{P_{H_2O} - P_{sat}}{RT} M_{H_2O} \right], [-s \rho_l] \right) \quad \text{VI.15}$$

onde r_w é adicionado à equação de vapor de água, bem como à correcção da pressão. Este termo não é aplicado dentro da membrana. A constante da velocidade de condensação (c_r) é definida como $100/s$.

Dentro da região porosa mais resistente, o uso de um termo de difusão capilar permite a substituição do termo convectivo na equação VI.14:

$$\frac{\partial(\epsilon \rho_l s)}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\rho_l \frac{K s^3}{\mu_l} \frac{dp_c}{ds} \nabla s \right) = r_w \quad \text{VI.16}$$

onde K é a permeabilidade absoluta e p_c é a pressão de capilaridade.

Dependendo da fase, a pressão de capilaridade é calculada como uma função de s (função Leverett):

$$p_c = \frac{\sigma \cos \theta_c}{\left(\frac{K}{\epsilon} \right)^{0.5}} \left(1,417(1-s) - 2,12(1-s)^2 + 1,263(1-s)^3 \right), \quad \text{para } \theta_c < 90^\circ \quad \text{VI.17}$$

$$p_c = \frac{\sigma \cos \theta_c}{\left(\frac{K}{\epsilon} \right)^{0.5}} \left(1,417s - 2,12s^2 + 1,263s^3 \right), \quad \text{para } \theta_c > 90^\circ \quad \text{VI.18}$$

onde θ_c é o ângulo de contacto entre a gota de água e a superfície e σ é a tensão superficial [N/m²].

A Equação VI.14 representa vários processos físicos, tais como condensação, vaporização, difusão capilar e tensão superficial.

A obstrução dos meios porosos e o encharcamento na reacção de superfície são tidos em consideração multiplicando a porosidade e a área activa superficial por $(1-s)$.

VI.4.4 PROPRIEDADES

As difusividades dos gases foram calculadas pela seguinte expressão:

$$D_j = \varepsilon^{1.5} (1-s)^{r_s} D_j^0 \left(\frac{P^{ref}}{P} \right)^{\gamma_p} \left(\frac{T}{T^{ref}} \right)^{\gamma_t} \quad \text{VI.19}$$

onde D_j^0 é a difusividade da espécie j à temperatura e pressão de referência (P^{ref} , T^{ref}). Estes valores de referência, bem como os expoentes (γ_p , γ_t) e o expoente de bloqueio de poros (r_s) são definidos no módulo PEM como funções definidas pelo utilizador (UDF) com os seguintes valores:

$$P^{ref}=101325 \text{ N/m}^2, T^{ref}=300 \text{ K}, \gamma_p=1,0, \gamma_t=1,5 \text{ e } r_s=2,5.$$

A membrana é considerada uma zona fluida porosa. Propriedades como a condutividade eléctrica, difusividade da água, coeficiente de arrasto electro-osmótico são consideradas função do conteúdo de água na membrana. De modo a reproduzir da melhor forma o comportamento da membrana, foram incorporadas várias propriedades da membrana no módulo PEMFC como opções por defeito. Todas estas propriedades são calculadas do mesmo modo que o utilizado no Capítulo III. A única diferença reside na definição da actividade da água, pois o módulo PEMFC considera duas fases, líquida e gasosa (vapor de água). A actividade da água é então definida pela seguinte expressão:

$$a_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}}{P_{sat}} + 2s \quad \text{VI.20}$$

O termo $2s$ foi acrescentado para ter em conta o efeito de duas fases.

VI.5 VALIDAÇÃO DO MODELO COM DADOS EXPERIMENTAIS

VI.5.1 CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO E PARÂMETROS DO MODELO

Para cada zona fronteira definida na secção anterior é necessário especificar algumas condições de operação:

Entrada do ânodo e do cátodo:

- Temperatura;
- Caudal mássico;
- Direcção do fluxo;
- Fracções molares dos componentes da corrente gasosa;
- A saturação da água deve ser definida como zero.

Saídas do ânodo e do cátodo:

- Temperatura.

Terminal do ânodo:

- Temperatura;
- A tensão eléctrica deve ser definida como zero.

Terminal do cátodo:

- Temperatura;
- A tensão eléctrica deve ser definida com o valor de tensão eléctrica pretendido para traçar a curva de polarização. Deve-se começar por um valor próximo da tensão de circuito aberto e ir diminuindo em incrementos relativamente pequenos, para evitar problemas de convergência.

No módulo de PEMFC existe uma série de parâmetros que é necessário definir para efectuar as simulações. Todos estes parâmetros já se encontram pré-definidos no módulo PEMFC, podendo o utilizador, se desejar, alterá-los para que se adequem melhor ao seu caso de estudo.

Os principais parâmetros cinéticos utilizados nestas simulações encontram-se na Tabela VI.1. Todos os parâmetros que não constam nesta tabela e que são referidos no manual do FLUENT não foram alterados. É de salientar que os parâmetros comuns ao modelo 1D foram também mantidos constantes.

Tabela VI.1 - Valores dos principais parâmetros cinéticos utilizados nas simulações 3D.

Parâmetro	Valor	Referência
E_0	$0,0025 T + 0,2329 \text{ V}$	(Parthasarathy <i>et al.</i> , 1992)
j_{0,H_2}^{ref}	$1 \times 10^9 \text{ A/m}^3$	(Um e Wang, 2006)
j_{0,O_2}^{ref}	$2 \times 10^4 \exp [0,014189 (T-353)] \text{ A/m}^3$	(Um e Wang, 2006)
α_a	0,5	(Neyerlin <i>et al.</i> , 2007)
α_c	0,2	(Neyerlin <i>et al.</i> , 2006)
γ_a	0,5	(Min <i>et al.</i> , 2006)
γ_c	1,0	(Min <i>et al.</i> , 2006)

VI.5.2 ESTRATÉGIA PARA OBTENÇÃO DA SOLUÇÃO

As definições do *solver* existentes por defeito no FLUENT não são suficientes para atingir convergência na solução. Considerou-se convergência da solução quando as diferenças entre duas iterações consecutivas eram inferiores a 0,001 para os resíduos das equações da continuidade, velocidade, concentrações de H_2 , O_2 , H_2O e para as funções definidas pelo utilizador e a 0,0001 para os resíduos da equação de energia. O tipo de ciclo foi alterado para F-Cycle para todas as equações.

O método de estabilização foi alterado para BCGSTAB para as concentrações de H_2 , O_2 , H_2O , saturação da água, tensão eléctrica e tensão protónica. As restrições terminais foram também alteradas para 0,001 para as concentrações de H_2 , O_2 , H_2O e saturação da água e para 0,0001 para a tensão eléctrica e para a tensão protónica. Foi também alterado o número máximo de ciclos para 50. Os factores de sobre-relaxação foram alterados para os seguintes valores: 0,45 para a pressão; 1 para a massa volúmica, 0,9 para *Body Forces*; 0,3 para o momento; 0,9 para as concentrações de H_2 , O_2 , H_2O ; 0,2 para a energia; 1 para a tensão eléctrica; 0,95 para a tensão protónica e 0,5 para a saturação de água e para o conteúdo de água. O método de discretização foi alterado para segunda ordem (conduz a soluções mais exactas) para todas as equações.

VI.5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O módulo de PEMFC permite escolher dentro de 5 opções:

Calor por Efeito de Joule - Tem em conta o calor óhmico. Esta opção inclui nos cálculos o termo $\dot{R}_{Ohm}$ no termo volumétrico de fonte para a equação da energia da equação VI.12.

Calor de Reacção - Tem em conta o calor gerado pelas reacções químicas. Esta opção inclui nos cálculos o termo H_{reac} no termo volumétrico de fonte para a equação da energia da equação VI.12.

Equação de Butler-Volmer - Esta opção (por defeito) é usada para calcular a transferência da corrente dentro das camadas catalíticas. Se esta opção não for activada, as simulações são feitas recorrendo à equação de Tafel.

Transporte de água na membrana - Tem em conta o transporte de água através da membrana.

Multifase - Esta opção tem em conta duas fases nas simulações. Deve ser usada quando existe transporte de água líquida nas camadas de difusão de gases da célula.

Neste trabalho optou-se por estudar a influência da formação de duas fases nos resultados das simulações para uma dada condição experimental. Verificou-se preliminarmente que as diferenças nos resultados entre o uso da equação de Butler-Volmer e da equação de Tafel eram muito pequenas (inferiores a 5%), pelo que se optou por usar sempre a equação de Tafel devido à sua menor complexidade e consequente diminuição dos tempos de computação.

Além do estudo do efeito das duas fases, efectuaram-se também simulações para avaliar a influência da humidade relativa dos reagentes e da temperatura de operação, por se achar que estes parâmetros têm um efeito significativo no desempenho da célula como se constatou no Capítulo V.

VI.5.3.1 EFEITO DIFÁSICO

Para avaliar os efeitos da formação de duas fases e respectivo escoamento optou-se por comparar as simulações numéricas com a experiência efectuada a 60 °C com ambos os gases humidificados. Na Figura VI.4 apresenta-se a comparação das simulações considerando uma e duas fases com os dados experimentais.

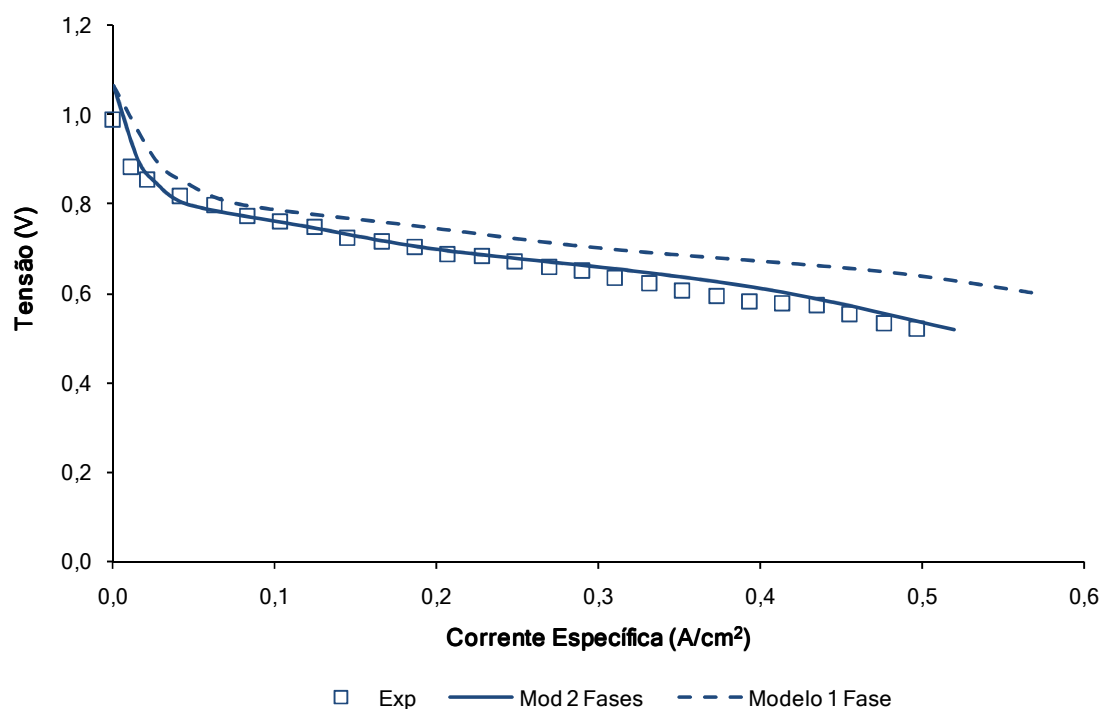


Figura VI.4 - Comparação entre a curvas de polarização obtidas experimentalmente e as obtidas através do modelo 3D para 60 °C, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H_2/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm².

Verifica-se que os resultados obtidos considerando o efeito de duas fases se ajustam muito bem aos resultados experimentais. Como já foi referido é provável que para esta condição de operação exista a formação de duas fases da água. A água líquida bloqueia os poros, conduzindo a uma diminuição do desempenho da célula. Considerando apenas uma fase (água gasosa) as simulações conduzem a um desempenho da célula superior, que, no entanto, se afasta mais dos resultados experimentais.

Na literatura das células PEM, a comparação das curvas de polarização obtidas por modelos com dados experimentais ou com curvas obtidas através de outros modelos é recorrente. No entanto, esta não é a forma ideal de verificar a validade de um modelo. Até se fazerem progressos na obtenção de dados experimentais detalhados e credíveis (por exemplo distribuição da tensão ou perfis de concentrações), o uso de curvas de polarização continuará a ser efectuado devendo ser complementado com a análise dos resultados obtidos com o modelo. A complexidade dos fenómenos de transporte e a incerteza na determinação de alguns parâmetros físico-químicos fazem com que nem sempre os resultados em termos de curvas de polarização previstas pelo modelo se ajustem muito bem aos resultados experimentais (Sivertsen e Djilali, 2005). É então muito importante analisar os resultados em termos de parâmetros físicos que o modelo possa simular.

O modelo 3D possibilita a visualização de diversos parâmetros relevantes para o funcionamento da célula, nomeadamente as fracções mássicas ou molares das diversas espécies nos canais e o conteúdo de água na membrana. Todos estes parâmetros variam com a tensão. Sendo assim, optou-

se por apresentar os perfis para dois valores de tensão (0,8 V e 0,6 V) para a situação que revelou melhor ajuste aos dados experimentais (consideração de formação de duas fases).

Para melhor compreensão das figuras apresentadas neste capítulo relativas aos perfis de fracções molares, de conteúdo de água na membrana e de condutividade protónica é importante esclarecer algumas questões:

- As dimensões X, Y e Z apresentadas nas figuras correspondem, respectivamente, à largura, altura e profundidade da célula de combustível;
- O ajuste das cores dos contornos faz-se relativamente à máxima diferença da variável apresentada, assim, em figuras diferentes, cores iguais podem corresponder a valores diferentes da variável que são indicados na barra lateral esquerda;
- Os valores das variáveis apresentados na barra lateral esquerda estão representados com pontos e não vírgulas devido a limitações do programa utilizado que não permite o uso de vírgulas;
- A identificação da variável cujo perfil a figura traduz encontra-se no canto inferior esquerdo da figura em inglês (devido a limitações do programa utilizado não é possível alterar a identificação para português).

Na Figura VI.5 apresenta-se o perfil da fracção molar de hidrogénio ao longo do plano XY dos canais do ânodo, para uma profundidade a meio dos canais, para dois valores de tensão.

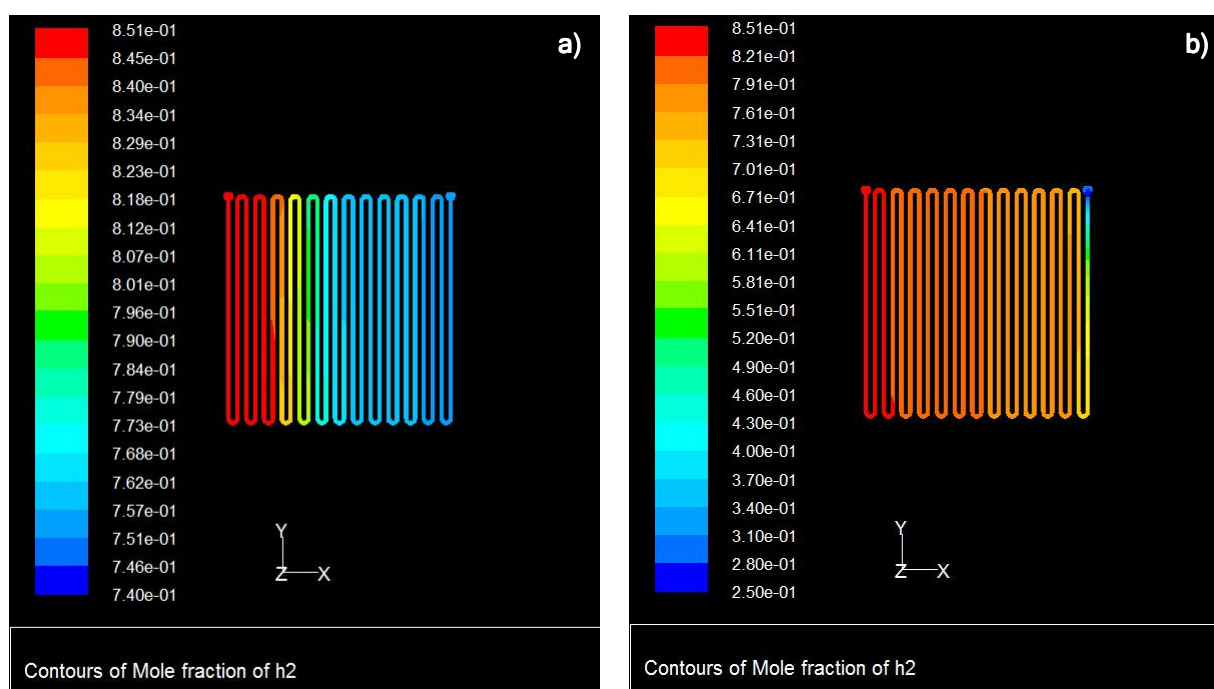


Figura VI.5 - Variação da fracção molar de hidrogénio no centro dos canais do ânodo para a) 0,8 V, b) 0,6 V. Condições de operação: HR de ambos os gases de 95%, caudais de H₂/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm² e temperatura de operação de 60 °C.

Analisando a Figura VI.5 verifica-se que a fracção molar de hidrogénio varia ao longo do canal, principalmente para valores de tensão mais baixos (correspondentes a correntes específicas mais elevadas). À medida que a corrente específica aumenta (ou a tensão diminui) mais hidrogénio é consumido, daí a diminuição da fracção molar. Esta variação não está, evidentemente, de acordo com a consideração efectuada para o desenvolvimento do modelo 1D, em que se considerou que a composição era uniforme nos canais. Esta aproximação pode ser feita para valores altos de tensão, uma vez que a fracção molar, efectivamente, não varia muito (entre 0,74 e 0,85), mas conduz a maiores erros para valores baixos de tensão. É de salientar que o hidrogénio entra pelo lado esquerdo, sendo assim esperados e obtidos valores de fracções molares mais altos à entrada (esquerda) e mais baixos à saída (direita).

Na Figura VI.6 apresenta-se o perfil da fracção molar de oxigénio ao longo do plano XY dos canais do cátodo, para uma profundidade a meio dos canais, para dois valores de tensão.

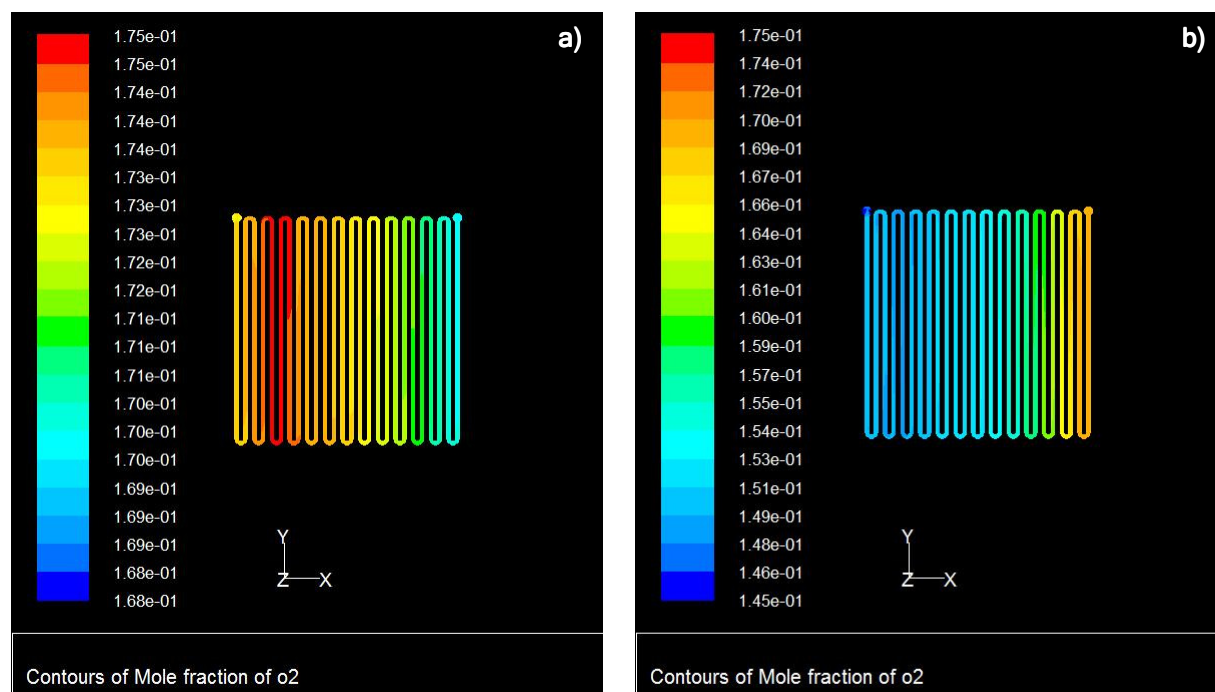


Figura VI.6 - Variação da fracção molar de oxigénio no centro dos canais do cátodo a) para 0,8 V, b) para 0,6 V. Condições de operação: HR de ambos os gases de 95%, caudais de H_2 /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm² e temperatura de operação de 60 °C.

Analisando a Figura VI.6 verifica-se, tal como se verificou para o hidrogénio, uma distribuição não uniforme da fracção molar do oxigénio ao longo dos canais do cátodo. O ar entra em contra corrente com o hidrogénio, por isso no cátodo o ar entra pelo lado direito e sai pelo lado esquerdo. De facto, para 0,6 V nota-se uma diminuição da fracção molar de oxigénio à saída dos canais, pelas razões apresentadas para o hidrogénio. Para 0,8 V, a distribuição não segue esta tendência, talvez devido às pequenas variações que se verificam (a fracção molar varia entre 0,168 e 0,175), podendo a composição neste caso ser considerada aproximadamente constante.

Na Figura VI.7 apresenta-se o perfil da fracção molar de água ao longo do plano XY dos canais do cátodo, para uma profundidade a meio dos canais, para dois valores de tensão. Esta representação é bastante relevante também pois é do lado do cátodo que existe formação de água que é removida da célula através dos canais.

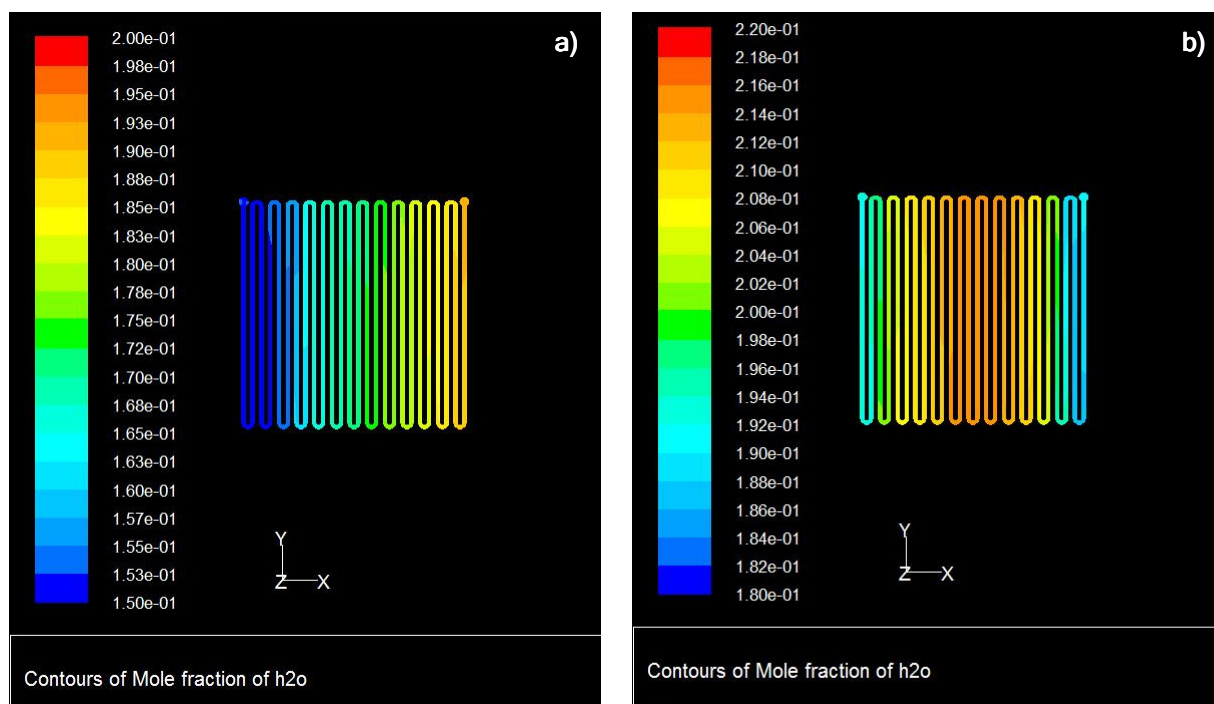


Figura VI.7 - Variação da fracção molar de água no centro dos canais do cátodo para a) 0,8 V, b) 0,6 V. Condições de operação: HR de ambos os gases de 95%, caudais de H_2/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm^2 e temperatura de operação de $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para os valores de tensão apresentados a variação da fracção molar da água não segue uma tendência definida, devido, talvez, à complexidade dos fenómenos de transporte de água envolvidos. Seria de esperar que a fracção molar da água aumentasse ao longo dos canais do cátodo pois existe produção de água na camada catalítica, que passa através da camada de difusão de gases e é, finalmente, conduzida para fora da célula através dos canais do cátodo. Esta variação, de facto, acontece para a tensão de 0,8 V (corrente específica menor) mas não ocorre para a tensão de 0,6 V em que poderá haver na zona final do canal, devido ao aumento progressivo e elevado da concentração de água, uma condição em que passe a predominar a difusão do cátodo para o ânodo. De facto, há autores (Liu *et al.*, 2007a) que mediram o coeficiente de transporte de água ao longo dos canais e verificaram a existência de valores positivos e negativos ao longo do mesmo canal. Os valores negativos indicam que o fluxo de água ocorre do cátodo para o ânodo, como já foi referido nos Capítulos III e V. É de salientar que para a tensão de 0,6 V os valores de fracção molar da água são superiores pois existe uma taxa de produção de água mais elevada e também um maior arrasto de água por electro-osmose pois os valores de corrente específica são superiores.

Um dos parâmetros fundamentais na avaliação da gestão da água é o conteúdo de água na membrana, apresentado na Figura VI.8, ao longo do plano XY da membrana, para uma profundidade a meio da membrana, para dois valores de tensão.

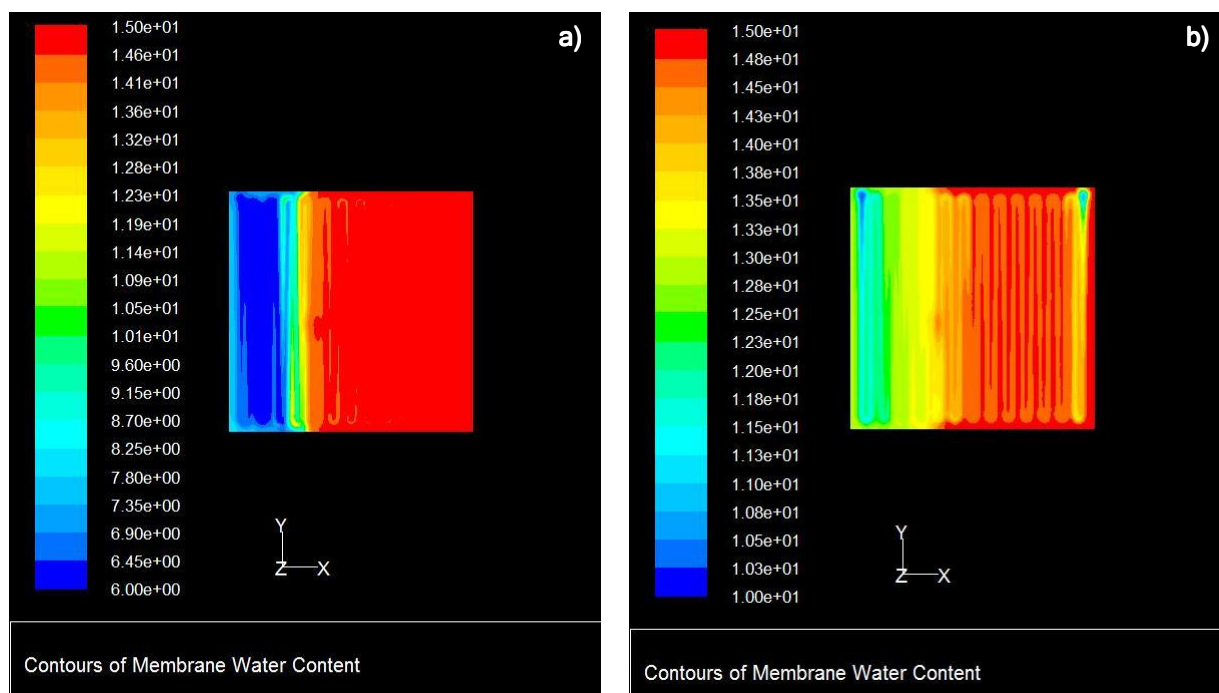


Figura VI.8 - Variação do conteúdo de água no centro da membrana para a) 0,8 V, b) 0,6 V. Condições de operação: HR de ambos os gases de 95%, caudais de H_2 /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para $1 A/cm^2$ e temperatura de operação de $60^\circ C$.

Como se pode constatar, a distribuição do conteúdo de água na membrana não é uniforme. Para valores de tensão inferiores (maiores correntes específicas) o conteúdo de água não varia tanto. Esta possibilidade de visualizar o conteúdo de água em toda a membrana é uma mais-valia do modelo 3D, uma vez que o modelo 1D apenas permite a obtenção de um valor do conteúdo de água da membrana para o plano XY para um dado valor de Z. O modelo 1D prevê valores na ordem dos 13/14 para ambas as tensões estudadas, variando pouco com a tensão. Estes valores estão de acordo com os valores mais elevados obtidos pelo modelo 3D. A situação ideal é que o conteúdo de água seja uniforme em toda a membrana, evitando a existência de zonas secas ou demasiado húmidas que afectam negativamente o desempenho da célula. Para estas duas condições parece haver uma tendência para uma zona mais seca do lado em que sai o ar.

De modo a comparar o conteúdo de água quando se considera regime unifásico, apresentam-se na Figura VI.9 os conteúdos de água simulados para esta situação.

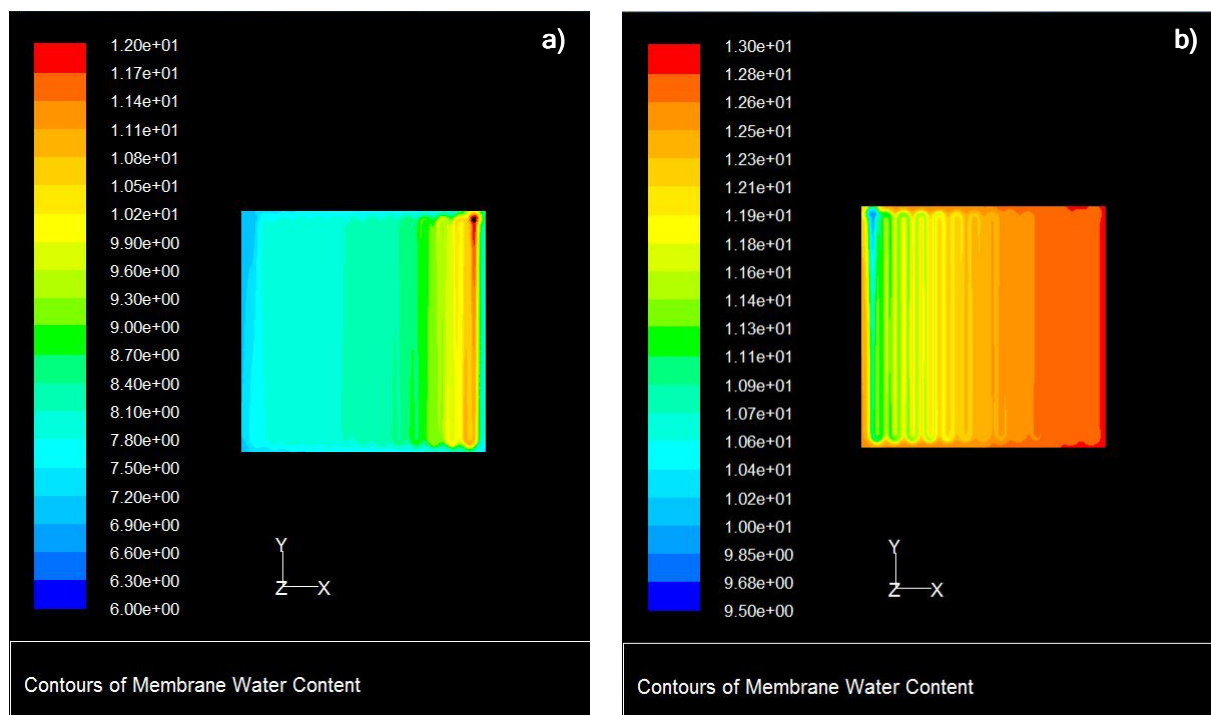


Figura VI.9 - Variação do conteúdo de água na membrana para a) 0,8 V, b) 0,6 V. Resultados simulados considerando apenas uma fase para a água. HR de ambos os gases de 95%, caudais de H_2 /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para $1 A/cm^2$ e temperatura de operação de $60\text{ }^\circ\text{C}$.

Como era de esperar, os conteúdos de água na membrana considerando regime unifásico são mais baixos do que os valores obtidos considerando regime difásico. A consideração da água na fase líquida, que deverá corresponder à situação real, implica um aumento dos valores de conteúdo de água na membrana. Este aumento de valores conduz à formação de gotas de água nos poros das camadas de difusão de gases ou nos canais, bloqueando assim a passagem do reagente até à camada catalítica, conduzindo a uma diminuição do desempenho da célula. Como já foi dito anteriormente, o desempenho de uma célula é favorecido pela humificação, mas apenas se não houver efeitos de bloqueio da passagem do reagente devido à formação de água líquida.

VI.5.3.2 EFEITO DA HUMIDIFICAÇÃO DOS GASES

O efeito da humidade dos gases reagentes foi estudado para a temperatura de $60\text{ }^\circ\text{C}$ para três situações de humificação: ambos os gases humificados, ar humificado e hidrogénio seco e ar seco e hidrogénio humificado. As simulações com o modelo 3D (apresentadas na Figura VI.10) foram efectuadas para as três condições, no entanto, experimentalmente, não foi possível efectuar a experiência com ar seco e hidrogénio humificado. Como já foi referido, quando se tentou efectuar a experiência de introduzir ar seco no cátodo, não se conseguiu estabilizar a célula porque a água que ia sendo produzida no cátodo, ia sendo arrastada pela corrente de ar seco, obtendo-se uma oscilação dos valores de tensão obtidos. Na Figura VI.10 apresenta-se a comparação das simulações com os

dados experimentais, para as três condições de humidificação referidas, para a temperatura de operação de 60 °C.

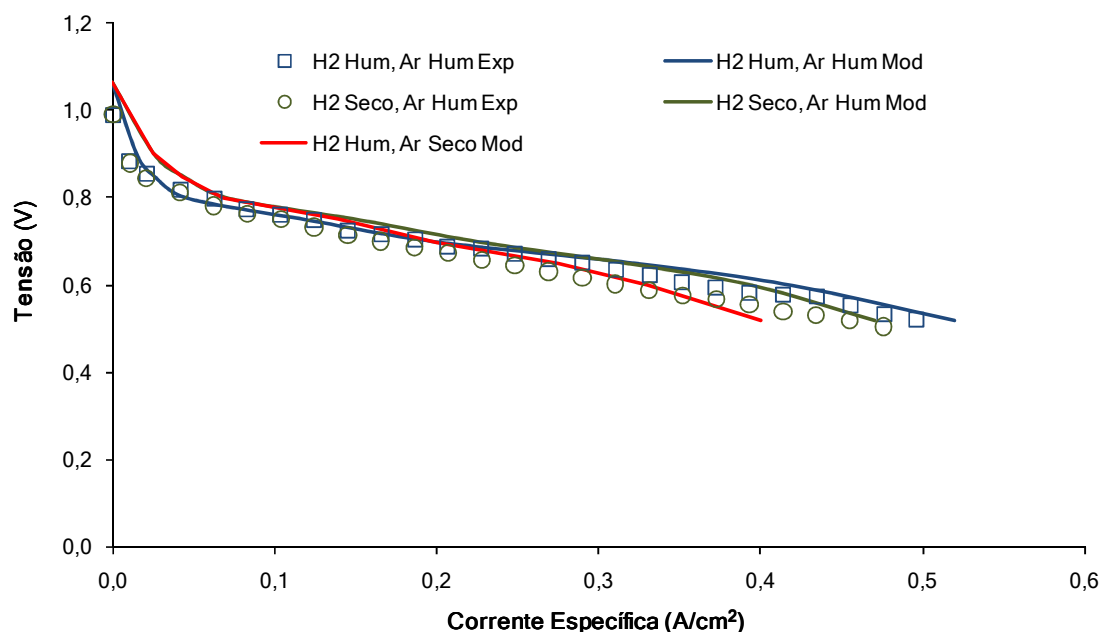


Figura VI.10 - Comparação entre as curvas de polarização obtidas experimentalmente e as obtidas através do modelo 3D três situações de humidificação, caudais de H₂/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm², temperatura de operação de 60 °C.

As simulações efectuadas revelam melhor desempenho da célula para a situação em que ambos os gases são humidificados, para valores elevados de corrente específica. Curiosamente, para valores baixos de corrente específica, o desempenho quando um dos gases é introduzido seco é ligeiramente superior. Estes resultados são inesperados, pois, para valores baixos de corrente específica, a taxa de produção de água é baixa, devendo, por isso, o desempenho da célula ser favorecido por humidificações mais elevadas. No entanto, parece que a humidificação de apenas uma corrente gasosa é suficiente para manter a membrana humidificada. Provavelmente haverá uma humidificação inicial da membrana garantida pela difusão inversa no caso de humidificação do ar e pelo arrasto electro-osmótico para o ânodo humidificado. Para valores altos de corrente específica o arrasto de água por electro-osmose é muito elevado, provocando a desidratação da membrana, originando desempenhos inferiores quando se usa apenas uma corrente humidificada. Esta diminuição de desempenho é mais notória quando se introduz ar seco, uma vez a água produzida é arrastada pela corrente de ar seco, provocando maior desidratação na membrana. As simulações do modelo 3D aproximam-se muito dos dados experimentais existentes para a situação em que os dois gases são humidificados, tal como foi referido na secção anterior. Para a situação em que o hidrogénio é introduzido seco, as simulações desviam-se um pouco dos dados experimentais para valores baixos

de corrente específica, tendo-se obtido melhor concordância para valores altos de corrente específica. O conteúdo de água no plano XY, para uma profundidade a meio da membrana, para as três condições estudadas, é apresentado na Figura VI.11.

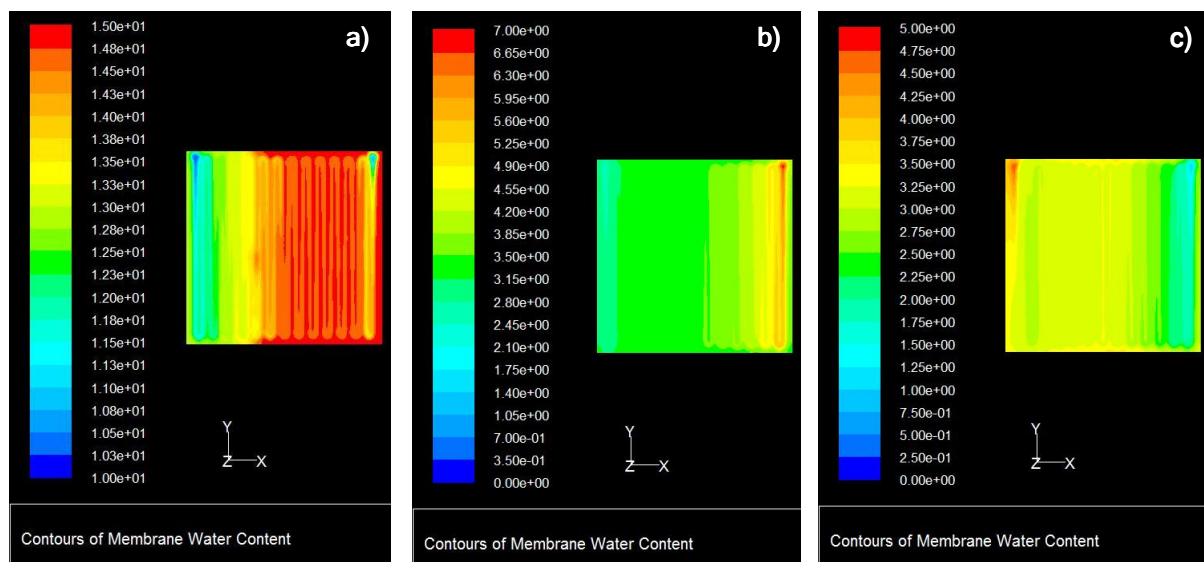


Figura VI.11 - Variação do conteúdo de água no centro da membrana para uma tensão de 0,6 V para três situações de humificação: a) ambos os gases humidificados, b) hidrogénio seco e ar humidificado e c) hidrogénio humidificado e ar seco. Condições de operação: caudais de H_2 /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para $1 A/cm^2$, temperatura de operação de $60\text{ }^\circ C$.

O conteúdo de água na membrana não é uniforme em toda a membrana e é mais elevado para a situação em que são introduzidos os dois gases humidificados, obtendo-se os valores mais baixos para a situação em que o ar entra seco. Estes resultados estão de acordo com as curvas de polarização simuladas, obtendo-se melhores desempenhos para esta zona de operação (0,6 V) aquando do uso dos dois gases humidificados. Comparando os resultados em termos de conteúdo de água da membrana com os valores obtidos através do modelo 1D (Figura V.33 do Capítulo V), verifica-se que a tendência é semelhante, obtêm-se valores mais baixos quando o ar entra seco. No entanto, em termos de valores, para as situações em que uma das correntes entra seca, os valores do conteúdo de água na membrana previstos pelo modelo 1D são bastante mais altos do que os previstos pelo modelo 3D - o modelo 1D prevê valores médios na ordem dos 12 quando se introduz ar seco e de 12,5 quando se introduz hidrogénio seco. O modelo 1D apenas prevê valores de conteúdo de água na membrana tão baixos quanto os simulados pelo modelo 3D quando se usam membranas mais espessas.

VI.5.3.3 EFEITO DA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO

O efeito da temperatura de operação foi estudado para 25 °C, 40 °C e 60 °C. A comparação das simulações efectuadas com o modelo 3D (considerando o efeito difásico) com os resultados experimentais apresenta-se na Figura VI.12, para HR de ambos os gases de 95% e caudais de H₂/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm².

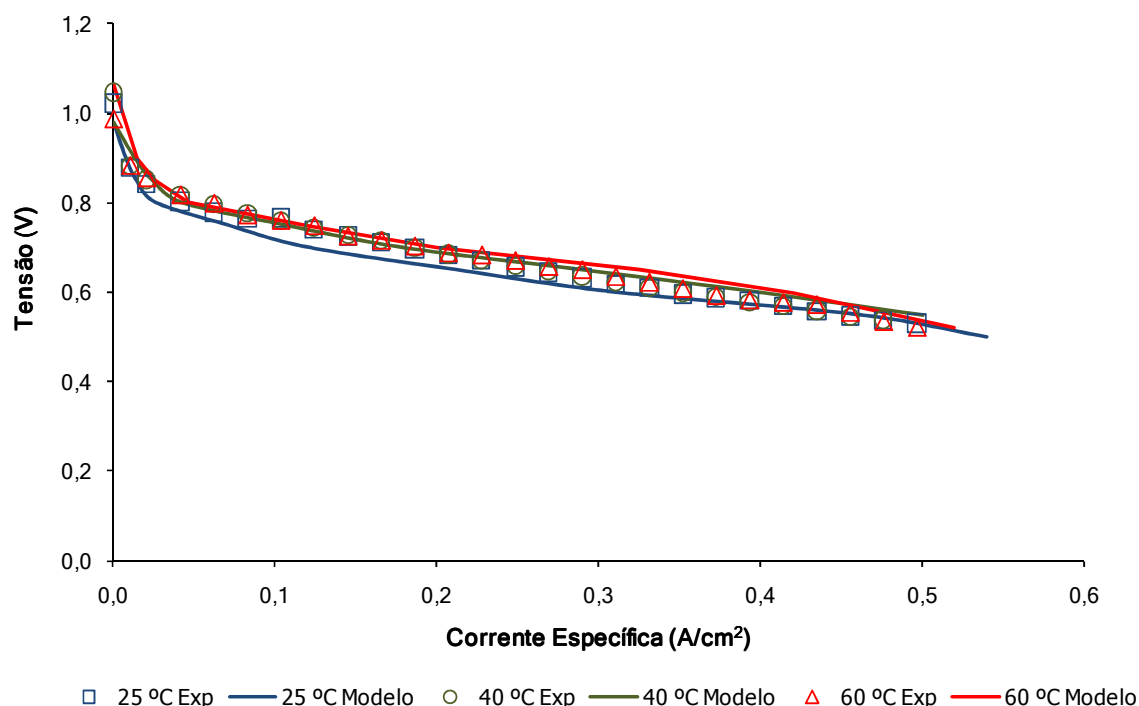


Figura VI.12 - Comparação entre as curvas de polarização obtidas experimentalmente e as obtidas através do modelo 3D para diferentes temperaturas de operação, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H₂/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm².

Analisando a Figura VI.12 verifica-se que o modelo se ajusta bem aos dados experimentais. As curvas encontram-se todas muito próximas, mas as simulações demonstram um ligeiro aumento do desempenho da célula com o aumento da temperatura de operação. Este aumento de desempenho já foi verificado e explicado com as simulações efectuadas no Capítulo V com o modelo 1D. No entanto, como já foi referido anteriormente, este aumento de desempenho não é notório nos resultados experimentais. Uma das consequências do aumento da temperatura é o aumento da condutividade da membrana, e, consequentemente na diminuição da resistência da membrana à passagem dos protões de hidrogénio. Assim, optou-se por analisar os perfis de condutividade eléctrica protónica na membrana, previstos pelo modelo 3D, para as três condições estudadas. Na Figura VI.13 apresenta-se o perfil da condutividade protónica ao longo do plano XY da membrana, para uma profundidade a meio da membrana para as três temperaturas de operação.

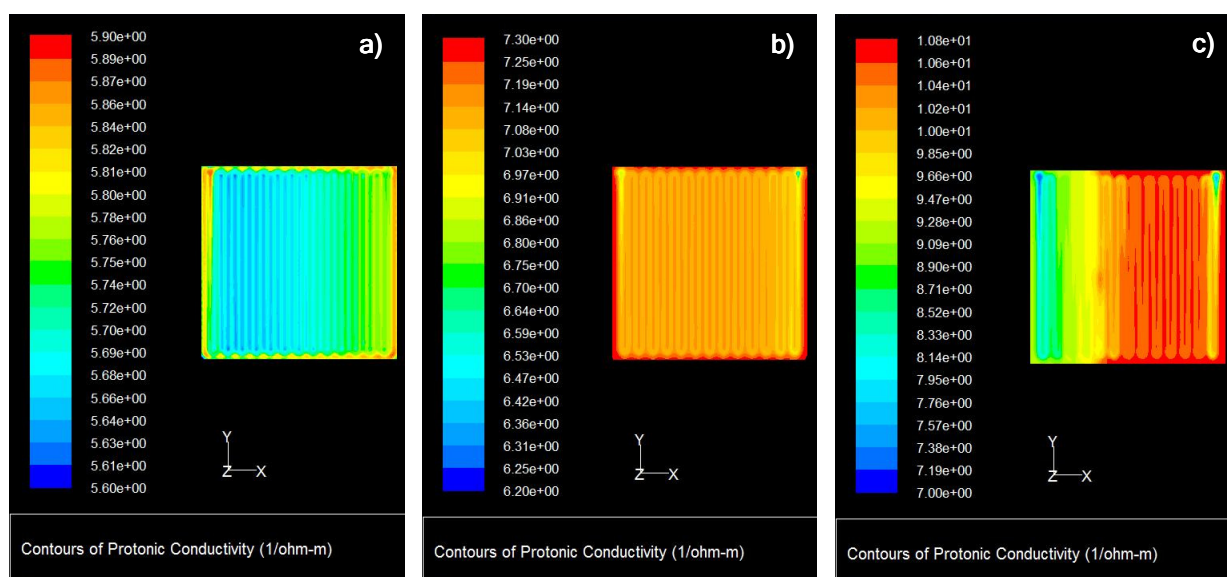


Figura VI.13 - Variação da condutividade protónica no centro da membrana para 0,6 V para diferentes temperaturas de operação: a) 25 °C, b) 40 °C e c) 60 °C. Condições de operação: HR de ambos os gases de 95%, caudais de H_2 /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm².

Os resultados das simulações mostram, efectivamente, um aumento da condutividade protónica com a temperatura. Verifica-se também que a condutividade protónica não é uniforme ao longo de toda a membrana. A situação ideal é que a condutividade seja uniforme em toda a membrana e que possua valores elevados para facilitar a passagem dos protões de hidrogénio do ânodo para o cátodo. Esta não uniformidade é mais notória para a temperatura de 60 °C e parece estar de acordo com a maior dificuldade de estabilização da célula que ocorreu na realização das experiências. Os valores de condutividade eléctrica obtidos com o modelo 3D estão de acordo com os obtidos através do modelo 1D (calculados através da equação III.59 apresentada no Capítulo III), para todas as temperaturas de operação estudadas. Para 25 °C o modelo 3D prevê valores de condutividade protónica entre $5,6 \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ e $5,9 \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$, enquanto o modelo 1D prevê uma condutividade eléctrica média de cerca de $6 \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$. Para 40 °C o modelo 3D prevê valores de condutividade protónica entre $6,2 \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ e $7,3 \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$, enquanto o modelo 1D prevê uma condutividade eléctrica média de cerca de $7 \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$. Finalmente, para 60 °C o modelo 3D prevê valores de condutividade protónica entre $7 \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ e $10,8 \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$, enquanto o modelo 1D prevê uma condutividade eléctrica média de cerca de $10 \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$. A vantagem do modelo 3D, neste caso, é que permite prever a variação da condutividade ao longo da membrana. O modelo 1D apenas permite a obtenção de um único valor médio.

VI.6 CONCLUSÕES

Neste capítulo apresentaram-se os resultados de simulações 3D usando o código comercial FLUENT com um módulo desenvolvido para células de combustível tipo PEM. Estudou-se a influência do efeito difásico no desempenho da célula bem como o efeito da humidificação dos gases reagentes e da temperatura de operação. Os resultados do modelo 3D foram comparados com os resultados experimentais e em alguns casos com as simulações 1D, verificando-se uma boa concordância.

Verificou-se, tal como se tinha previsto no estudo efectuado com o modelo 1D, que quando se considera o efeito difásico nas simulações, as previsões do modelo se ajustam melhor aos resultados experimentais. A água líquida bloqueia os poros, conduzindo a uma diminuição do desempenho da célula. Considerando apenas uma fase (água gasosa) as simulações conduzem a um desempenho da célula superior, que se afasta dos resultados experimentais.

As fracções molares das diversas espécies não são uniformes ao longo dos canais. As fracções molares de hidrogénio e oxigénio diminuem ao longo dos canais pois estão a ser consumidos nas reacções electroquímicas. A fracção molar da água não segue uma tendência definida, pois o mecanismo de transporte de água é bastante complexo, e, apesar de existir produção de água (que pressupunha um aumento da fracção molar da água ao longo dos canais), existe também arrasto electro-osmótico e difusão do cátodo para o ânodo. O mecanismo prevalente pode, tal como foi sugerido numa publicação recente, mudar ao longo dos canais.

A célula funciona melhor quando as duas correntes de gases são humidificadas. O modelo 3D prevê resultados que corroboram esta afirmação, revelando conteúdos de água na membrana superiores para esta condição.

O desempenho da célula aumenta ligeiramente com o aumento da temperatura de operação na gama de condições estudadas. Esta tendência é visível através das previsões do modelo 3D, nomeadamente através dos perfis de condutividade protónica. São obtidos valores de condutividade protónica superiores para valores de temperatura mais elevados.

Os resultados das simulações com o modelo 3D foram, sempre que possível, comparados com as previsões efectuadas com o modelo 1D, desenvolvido e validado nos Capítulos III e V. As previsões do conteúdo de água na membrana e da condutividade protónica recorrendo ao modelo 1D estão de acordo com os previstos pelo modelo 3D, excepto nos casos em que uma das correntes gasosas é introduzida seca na célula. Neste caso, os valores previstos pelo modelo 1D são superiores.

O modelo 3D permite a obtenção de diversos parâmetros importantes na análise dos resultados obtidos com uma célula de combustível, nomeadamente perfis de velocidade, fracções molares/mássicas das diversas espécies, conteúdo de água na membrana e condutividade protónica. Comparativamente com o modelo 1D, o modelo 3D prevê a variação dos parâmetros ao longo do plano XY para um determinado valor de Z, enquanto o modelo 1D apenas permite a obtenção de um valor médio para cada valor de Z.

O modelo 3D foi implementado num software comercial já existente e esta estratégia permite reduzir os tempos de implementação relativamente ao desenvolvimento do modelo de raiz. No entanto, os

tempos de simulação continuam a ser bastante elevados (comparativamente com os requeridos pelo modelo 1D). Para traçar uma curva de polarização com o modelo 1D são necessários cerca de 5 minutos, enquanto com o modelo 3D se necessita de cerca de 24 horas. Além deste inconveniente, tem que se fazer o desenho da célula de combustível que se pretende simular recorrendo a um programa de desenho (neste caso o programa usado foi o GAMBIT) e fazer uma malha com boas características para que a simulação resulte. A elaboração da geometria da célula e da malha revelou-se bastante complicada, pois as dimensões dos canais são bastante diferentes das do resto da célula, o que faz com que haja uma dificuldade acrescida para a obtenção de uma malha que permita a simulação do desempenho da célula. Outra dificuldade encontrada residiu na estratégia para obtenção de uma solução com significado físico. Os parâmetros de controlo usados por defeito não foram suficientes para obtenção de convergência. Tiveram que ser testadas várias combinações de parâmetros de controlo até que a solução convergissem e tivesse significado físico, revelando-se um processo bastante moroso.

CAPÍTULO VII - CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO

O principal objectivo desta tese foi a compreensão detalhada dos fenómenos de transporte que ocorrem numa célula de combustível com membrana permutadora de protões, bem como das reacções electroquímicas no ânodo e no cátodo.

A principal motivação desta tese foi a possibilidade de construir rapidamente uma célula de combustível deste tipo, tendo em vista uma dada aplicação, usando membranas facilmente disponíveis no mercado. Este trabalho permitiu também a avaliação da melhor combinação de membrana/configuração de canais/condições de operação para que a célula apresente melhor desempenho.

Para alcançar os objectivos propostos foram dados os seguintes passos:

- Desenvolvimento de um modelo matemático 1D;
- Melhoramento de uma instalação experimental para teste de células de combustível já existente, nomeadamente com a aquisição e instalação de uma sonda de humidade de hidrogénio e construção de células de combustível para teste;
- Desenvolvimento de um modelo matemático 3D num programa de CFD;
- Validação de ambos os modelos com os resultados experimentais obtidos.

As conclusões dos diversos tópicos desenvolvidos e as recomendações para trabalho futuro são discutidas nas secções seguintes.

VII.1 CONCLUSÕES

Foi desenvolvido um modelo 1D que tem em conta o transporte de massa e de calor. O modelo permite prever o efeito das condições de operação (temperatura de operação, temperatura dos gases, temperatura da célula, caudal de ar e grau de humidificação dos reagentes) e de parâmetros de projecto (espessura da membrana) no desempenho da célula. Um dos problemas mais críticos que necessita de resolução é a gestão da água. Por este motivo, no desenvolvimento do modelo, foi dada particular atenção ao transporte da água através da membrana, assumindo-se transporte combinado por difusão e arrasto electro-osmótico. O modelo prevê parâmetros relevantes para uma correcta gestão da água, nomeadamente o conteúdo de água na membrana e o coeficiente de transporte de água.

O modelo ajusta bem os resultados experimentais para valores de corrente específica baixos a moderados. Para valores de corrente específica elevados, o modelo desvia-se dos dados experimentais devido à não inclusão do efeito de duas fases no desenvolvimento do modelo. O efeito de duas fases traduz-se na formação de gotas de água nos poros das camadas de difusão de gases e/ou nos canais, bloqueando assim a passagem do reagente até à camada catalítica, conduzindo a uma diminuição do desempenho da célula. Este modelo é extremamente útil, uma vez que permite

prever razoavelmente bem os resultados experimentais e proporciona a escolha de gamas de condições de operação adequadas a diferentes aplicações num curto espaço de tempo, uma vez que não recorre a software complexo (apenas a Matlab e Excel). O modelo ajusta bem os dados experimentais na zona mais estável das curvas de polarização que corresponde, precisamente, à zona preferencial de operação de uma pilha de combustível. As simulações decorrentes da aplicação do modelo foram bastante úteis na programação das experiências.

Os resultados obtidos no estudo experimental estão, de um modo geral, de acordo com as tendências aceites pela comunidade científica e englobam as seguintes principais conclusões:

- Obtém-se melhor desempenho da célula quando a temperatura de humificação de gases é a mesma que a temperatura da célula. De um modo geral, se a temperatura de humificação dos gases for superior à temperatura da célula, verifica-se uma condição de humidade excessiva na membrana, resultando num pior desempenho da célula. Por outro lado, se a temperatura da célula for superior à temperatura de humificação dos gases, verifica-se uma condição de humidade deficiente na membrana, conduzindo também a piores resultados no desempenho da célula.
- Na gama de temperaturas estudada o desempenho da célula aumenta ligeiramente quando se aumenta a temperatura de operação para membranas mais finas. Quando se aumenta a espessura da membrana, o desempenho da célula aumenta significativamente com o aumento da temperatura de operação.
- O desempenho da célula, para as condições de operação estudadas, é favorecido pela introdução de caudais de ar mais baixos, que removem menos água, conduzindo a uma hidratação mais eficiente da membrana.
- A célula funciona melhor quando se humificam ambos os gases. Quando se introduz ar seco e hidrogénio húmido, o desempenho da célula é muito baixo. Quando se introduz ar húmido e hidrogénio seco, a diminuição no desempenho da célula não é tão elevada, no entanto, para membranas mais espessas, o efeito na diminuição do desempenho da célula é bastante relevante, pois neste caso há maiores dificuldades em manter a membrana convenientemente hidratada.
- O desempenho da célula é favorecido pelo uso de canais em serpentina, pelo menos para as condições operatórias estudadas. O desenho que conduziu a piores resultados foi o interdigital. Esta configuração requer o uso de pressões elevadas, condição que não foi estudada neste trabalho.
- A membrana que conduziu a melhores resultados foi a membrana Nafion 112. Contrariamente ao esperado, esta membrana revelou-se mais eficiente do que a Nafion 111, talvez devido a melhor distribuição de reagentes e/ou gestão da água (relacionados com a camada de difusão de gases usada) ou a menor passagem de hidrogénio através da membrana.
- A melhor potência obtida foi de 9 Watt com a célula com membrana de Nafion 112 e configuração de canais em serpentina. As condições de operação que levaram a este desempenho foram as seguintes: temperatura de operação de 60 °C, humidade relativa de

ambos os gases de 95% e caudais de caudais de H_2/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para $1 A/cm^2$.

O desenvolvimento e implementação deste modelo 1D serviram também como ponto de partida para a utilização de um modelo mais complexo, 3D, com consideração de efeitos difásicos.

O modelo 3D foi implementado recorrendo a um programa de CFD - o FLUENT. Este código possibilita a utilização de um módulo específico de células de combustível, especialmente desenvolvido para simular células de combustível tipo PEM. O modelo encontra-se, então, já implementado no FLUENT, tendo por base equações que consideram as três dimensões. Verificou-se que quando se considera o efeito difásico nas simulações, as previsões do modelo se aproximam mais dos resultados experimentais. Considerando apenas uma fase (água gasosa) as simulações conduzem a um desempenho da célula superior, que, no entanto, se afasta mais dos resultados experimentais. O modelo 3D permite visualizar a variação de diversos parâmetros relevantes para a compreensão dos fenómenos que ocorrem numa célula, nomeadamente a velocidade dos canais, as fracções molares das várias espécies, conteúdo de água na membrana e condutividade protónica. Todos estes parâmetros não são uniformes ao longo dos canais ou da membrana, apresentando variações significativas.

As previsões do conteúdo de água na membrana e da condutividade protónica recorrendo ao modelo 1D estão de acordo com os previstos pelo modelo 3D, excepto nos casos em que uma das correntes gasosas é introduzida seca na célula. Neste caso, os valores previstos pelo modelo 1D são superiores. Comparativamente com o modelo 1D, o modelo 3D prevê a variação dos parâmetros em planos ao longo dos canais ou da membrana, enquanto o modelo 1D apenas permite a obtenção de um valor médio para cada parâmetro.

O modelo 3D tem tempos de implementação bastante elevados e requer a construção de uma malha que pode ser difícil de obter. A estratégia para obtenção da solução pode também ser um processo bastante moroso, pois é necessário testar várias combinações de parâmetros de controlo dos métodos numéricos. O modelo 1D, apesar de considerar apenas uma dimensão e uma fase para a água conduz a resultados bastante razoáveis num curto espaço de tempo, tendo por isso bastante potencial para várias aplicações.

VII.2 SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO

Relativamente à parte experimental, a instalação pode ser melhorada de modo a possibilitar o controlo de humidades intermédias dos gases reagentes. Para este efeito é necessária a aquisição de um equipamento que permite a introdução de determinadas quantidades de água para obter a humidificação pretendida. Deve também ser desenvolvido um sistema que permita controlar a pressão eficazmente, podendo-se recorrer a válvulas reguladoras de caudal à saída da célula e controladores de pressão à entrada da célula.

Seria também interessante realizar testes de visualização da água líquida que se forma, recorrendo à construção de uma célula transparente (em acrílico, por exemplo) e a um equipamento PIV (*Particle Image Velocimetry*) para determinação dos perfis de velocidade gás/líquido.

Na área dos materiais existe ainda muito trabalho a ser desenvolvido, nomeadamente na estrutura da MEA. Devia ser dada particular atenção às alterações possíveis de efectuar na camada de difusão de gases, nomeadamente através da inclusão de uma sub camada micro porosa (MPL) entre a camada catalítica e a camada de difusão de gases para melhorar a drenagem da água líquida e a difusão dos gases, bem como para minimizar a resistência electrónica de contacto com a camada catalítica adjacente.

Relativamente à parte de modelação existem ainda alguns desafios a considerar. O modelo 1D desenvolvido pode ser melhorado com a introdução do efeito difásico. O modelo 3D utilizado pode ser usado para simular o efeito da configuração de canais. Para este efeito, têm que ser desenvolvidos novas geometrias e malhas. Só o desenvolvimento e a optimização dos canais de distribuição dos reagentes através de CFD podem constituir o tema de uma próxima tese de Doutoramento nesta área.

CAPÍTULO VIII - REFERÊNCIAS

- Adjemian, K. T., Dominey, R., Krishnan, L., Ota, H., Majsztrik, P., Zhang, T., Mann, J., Kirby, B., Gatto, L., Velo-Simpson, M., Leahy, J., Srinivasan, S., Benziger, J. B. and Bocarsly, A. B. (2006). Function and Characterization of Metal Oxide–Nafion Composite Membranes for Elevated-Temperature H₂/O₂ PEM Fuel Cells. *Chemistry of Materials* 18(9): 2238-2248.
- Amirinejad, M., Rowshanzamir, S. and Eikani, M. H. (2006). Effects of operating parameters on performance of a proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources* 161(2): 872-875.
- Amphlett, J. C., Baumert, R. M., Mann, R. F., Peppley, B. A., Roberge, P. R. and Harris, T. J. (1995). Performance Modeling of the Ballard Mark IV Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell. *Journal of The Electrochemical Society* 142(1): 1-8.
- Atiyeh, H. K., Karan, K., Peppley, B., Phoenix, A., Halliop, E. and Pharoah, J. (2007). Experimental investigation of the role of a microporous layer on the water transport and performance of a PEM fuel cell. *Journal of Power Sources* 170(1): 111-121.
- Augusto, A. F., Marques, A. R. and Monteiro, P. T. (2004). O hidrogénio como vector energético nos transportes. *Seminários de Desenvolvimento Sustentável*, Lisboa.
- Bagotsky, V. S. (2009). *Fuel Cells: Problems and Solutions*, John Wiley & Sons.
- Barbir, F. (2005). *PEM Fuel Cells - Theory and Practice*. Oxford, Elsevier Academic Press.
- Baschuk, J. J. and Li, X. (2009). A comprehensive, consistent and systematic mathematical model of PEM fuel cells. *Applied Energy* 86(2): 181-193.
- Bayrakçeken, A., Erkan, S., Türker, L. and Eroglu, I. (2008). Effects of membrane electrode assembly components on proton exchange membrane fuel cell performance. *International Journal of Hydrogen Energy* 33(1): 165-170.
- Bernardi, D. M. and Verbrugge, M. W. (1992). A Mathematical Model of the Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cell. *Journal of The Electrochemical Society* 139(9): 2477-2491.
- Berning, T. and Djilali, N. (2003). Three-dimensional computational analysis of transport phenomena in a PEM fuel cell--a parametric study. *Journal of Power Sources* 124(2): 440-452.
- Berning, T., Lu, D. M. and Djilali, N. (2002). Three-dimensional computational analysis of transport phenomena in a PEM fuel cell. *Journal of Power Sources* 106(1-2): 284-294.
- Biylkoglu, A. (2005). Review of proton exchange membrane fuel cell models. *International Journal of Hydrogen Energy* 30(11): 1181-1212.
- Çengel, Y. A. (1998). *Heat Transfer, a Practical Approach*, McGraw-Hill.

- Chang, H., Kim, J. R., Cho, J. H., Kim, H. K. and Choi, K. H. (2002). Materials and processes for small fuel cells. *Solid State Ionics* 148(3-4): 601-606.
- Cheddie, D. and Munroe, N. (2005). Review and comparison of approaches to proton exchange membrane fuel cell modeling. *Journal of Power Sources* 147(1-2): 72-84.
- Council, F. C. a. U. F. C. (2010). Abril, 2010. from <http://www.fuelcells.org/info/charts/carchart.pdf>.
- De Francesco, M., Arato, E. and Costa, P. (2004). Transport phenomena in membranes for PEMFC applications: an analytical approach to the calculation of membrane resistance. *Journal of Power Sources* 132(1-2): 127-134.
- Djilali, N. and Lu, D. (2002). Influence of heat transfer on gas and water transport in fuel cells. *International Journal of Thermal Sciences* 41(1): 29-40.
- Eikerling, M. and Kornyshev, A. A. (1998). Modelling the performance of the cathode catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 453(1-2): 89-106.
- Evans, J. P. (2003). Experimental Evaluation of the Effect of Inlet Gas Humidification on Fuel Cell Performance. Mechanical Engineering. Virginia, Virginia Polytechnic and State University.
- FLUENT. (2006). "FLUENT 6.3 - Fuel Cells Modules Manual."
- Fowler, M. W., Mann, R. F., Amphlett, J. C., Peppley, B. A. and Roberge, P. R. (2002). Incorporation of voltage degradation into a generalised steady state electrochemical model for a PEM fuel cell. *Journal of Power Sources* 106(1-2): 274-283.
- Freire, T. J. P. and Gonzalez, E. R. (2001). Effect of membrane characteristics and humidification conditions on the impedance response of polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 503(1-2): 57-68.
- Fukada, S. (2001). Analysis of oxygen reduction rate in a proton exchange membrane fuel cell. *Energy Conversion and Management* 42(9): 1121-1131.
- Fuller, T. F. and Newman, J. (1993). Water and Thermal Management in Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society* 140(5): 1218-1225.
- Ge, S.-H. and Yi, B.-L. (2003). A mathematical model for PEMFC in different flow modes. *Journal of Power Sources* 124(1): 1-11.
- Guimarães, S. M. d. A. L. (2006). Estudo do desempenho de células de combustível de membrana de permuta iônica. Porto, 209 p.
- Guvelioglu, G. H. and Stenger, H. G. (2007). Flow rate and humidification effects on a PEM fuel cell performance and operation. *Journal of Power Sources* 163(2): 882-891.
- He, W., Lin, G. and Nguyen, T. V. (2003). Diagnostic tool to detect electrode flooding in proton-exchange-membrane fuel cells. *AIChE Journal* 49(12): 3221-3228.

- Hoogers, G. (2003). *Fuel Cell Technology Handbook*. Boca Raton, CRC Press.
- Hung, A.-J., Sung, L.-Y., Chen, Y.-H. and Yu, C.-C. (2007). Operation-relevant modeling of an experimental proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources* 171(2): 728-737.
- Hwang, J. J., Chao, C. H., Chang, C. L., Ho, W. Y. and Wang, D. Y. (2007). Modeling of two-phase temperatures in a two-layer porous cathode of polymer electrolyte fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* 32(3): 405-414.
- Jang, J.-H., Chiu, H.-C., Yan, W.-M. and Sun, W.-L. (2008). Effects of operating conditions on the performances of individual cell and stack of PEM fuel cell. *Journal of Power Sources* 180(1): 476-483.
- Janssen, G. J. M. and Overvelde, M. L. J. (2001). Water transport in the proton-exchange-membrane fuel cell: measurements of the effective drag coefficient. *Journal of Power Sources* 101(1): 117-125.
- Ji, M. and Wei, Z. (2009). A Review of Water Management in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *Energies* 2(4): 1057-1106.
- Jiang, J. and Kucernak, A. (2004). Investigations of fuel cell reactions at the composite microelectrodesolid polymer electrolyte interface. I. Hydrogen oxidation at the nanostructured PtNafion® membrane interface. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 567(1): 123-137.
- Ju, H., Meng, H. and Wang, C.-Y. (2005a). A single-phase, non-isothermal model for PEM fuel cells. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 48(7): 1303-1315.
- Ju, H., Wang, C. Y., Cleghorn, S. and Beuscher, U. (2005b). Nonisothermal Modeling of Polymer Electrolyte Fuel Cells I. Experimental Validation. *Journal of Electrochemical Society* 152(8): A1645-A1653.
- Karimi, G., Jafarpour, F. and Li, X. (2009). Characterization of flooding and two-phase flow in polymer electrolyte membrane fuel cell stacks. *Journal of Power Sources* 187(1): 156-164.
- Karimi, G. and Li, X. (2005). Electroosmotic flow through polymer electrolyte membranes in PEM fuel cells. *Journal of Power Sources* 140(1): 1-11.
- Kordesch, K. and Simader, G. (1996). *Fuel Cells and Their Applications*, VCH.
- Kornyshev, A. A. and Kulikovskiy, A. A. (2001). Characteristic length of fuel and oxygen consumption in feed channels of polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta* 46(28): 4389-4395.
- Kulikovskiy, A. A. (2001). Quasi Three-Dimensional Modelling of the PEM Fuel Cell: Comparison of the Catalyst Layers Performance. *Fuel Cells* 1(2): 162-169.
- Kulikovskiy, A. A. (2004). Semi-analytical 1D + 1D model of a polymer electrolyte fuel cell. *Electrochemistry Communications* 6(10): 969-977.

- Lamy, C., Rousseau, S., Belgsir, E. M., Coutanceau, C. and Léger, J. M. (2004). Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum-tin electrocatalysts. *Electrochimica Acta* 49(22-23): 3901-3908.
- Larminie, J. and Dicks, A. (2000). *Fuel Cell Systems Explained*. West Sussex, John Wiley & Sons.
- Li, G. and Pickup, P. G. (2006). Dependence of Electrode Overpotentials in PEM Fuel Cells on the Placement of the Reference Electrode. *Electrochemical and Solid-State Letters* 9(5): A249-A251.
- Li, H., Tang, Y., Wang, Z., Shi, Z., Wu, S., Song, D., Zhang, J., Fatih, K., Zhang, J., Wang, H., Liu, Z., Abouatallah, R. and Mazza, A. (2008). A review of water flooding issues in the proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources* 178(1): 103-117.
- Li, Q., He, R., Jensen, J. O. and Bjerrum, N. J. (2003). Approaches and Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells Operating above 100 °C. *Chemistry of Materials* 15(26): 4896-4915.
- Li, X., Sabir, I. and Park, J. (2007). A flow channel design procedure for PEM fuel cells with effective water removal. *Journal of Power Sources* 163(2): 933-942.
- Liu, F., Lu, G. and Wang, C.-Y. (2007a). Water transport coefficient distribution through the membrane in a polymer electrolyte fuel cell. *Journal of Membrane Science* 287(1): 126-131.
- Liu, X., Guo, H. and Ma, C. (2006). Water flooding and two-phase flow in cathode channels of proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* 156(2): 267-280.
- Liu, X., Guo, H., Ye, F. and Ma, C. F. (2007b). Water flooding and pressure drop characteristics in flow channels of proton exchange membrane fuel cells. *Electrochimica Acta* 52(11): 3607-3614.
- Lu, G. Q. and Wang, C. Y. (2004). Electrochemical and flow characterization of a direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources* 134(1): 33-40.
- Maggio, G., Recupero, V. and Pino, L. (2001). Modeling polymer electrolyte fuel cells: an innovative approach. *Journal of Power Sources* 101(2): 275-286.
- Mann, R. F., Amphlett, J. C., Hooper, M. A. I., Jensen, H. M., Peppley, B. A. and Roberge, P. R. (2000). Development and application of a generalised steady-state electrochemical model for a PEM fuel cell. *Journal of Power Sources* 86(1-2): 173-180.
- Maxoulis, C. N., Tsinoglou, D. N. and Koltsakis, G. C. (2004). Modeling of automotive fuel cell operation in driving cycles. *Energy Conversion and Management* 45(4): 559-573.
- McKeen, J. C., Yan, Y. S. and Davis, M. E. (2008). Proton Conductivity of Acid-Functionalized Zeolite Beta, MCM-41, and MCM-48: Effect of Acid Strength. *Chemistry of Materials* 20(16): 5122-5124.
- Min, C. H., He, Y. L., Liu, X. L., Yin, B. H., Jiang, W. and Tao, W. Q. (2006). Parameter sensitivity examination and discussion of PEM fuel cell simulation model validation: Part II: Results of sensitivity analysis and validation of the model. *Journal of Power Sources* 160(1): 374-385.

- Minteer, S. (2006). *Alcoholic Fuels*, Taylor & Francis.
- Mishra, V., Yang, F. and Pitchumani, R. (2005). Analysis and design of PEM fuel cells. *Journal of Power Sources* 141(1): 47-64.
- Mistry, M. K., Choudhury, N. R., Dutta, N. K., Knott, R., Shi, Z. and Holdcroft, S. (2008). Novel Organic-Inorganic Hybrids with Increased Water Retention for Elevated Temperature Proton Exchange Membrane Application. *Chemistry of Materials* 20(21): 6857-6870.
- Morner, S. O. and Klein, S. A. (2001). Experimental Evaluation of the Dynamic Behavior of an Air-Breathing Fuel Cell Stack. *Journal of Solar Energy Engineering* 123(3): 225-231.
- Mosdale, R., Gebel, G. and Pineri, M. (1996). Water profile determination in a running proton exchange membrane fuel cell using small-angle neutron scattering. *Journal of Membrane Science* 118(2): 269-277.
- Nam, J. H. and Kaviani, M. (2003). Effective diffusivity and water-saturation distribution in single- and two-layer PEMFC diffusion medium. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 46(24): 4595-4611.
- Natarajan, D. and Nguyen, T. V. (2005). Current distribution in PEM fuel cells. Part 1: Oxygen and fuel flow rate effects. *AIChE Journal* 51(9): 2587-2598.
- Neto, E. H. G. (2005). *Hidrogênio, Evoluir sem Poluir: a era do hidrogênio, das energias renováveis e das células a combustível*. Curitiba, H2 Fuel cell energy.
- Neyerlin, K. C., Gu, W., Jorne, J. and Gasteiger, H. A. (2006). Determination of Catalyst Unique Parameters for the Oxygen Reduction Reaction in a PEMFC. *Journal of The Electrochemical Society* 153(10): A1955-A1963.
- Neyerlin, K. C., Gu, W., Jorne, J. and Gasteiger, H. A. (2007). Study of the Exchange Current Density for the Hydrogen Oxidation and Evolution Reactions. *Journal of The Electrochemical Society* 154(7): B631-B635.
- Nguyen, T. V. and White, R. E. (1993). A Water and Heat Management Model for Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society* 140(8): 2178-2186.
- O'Hayre, R., Cha, S. W., Colella, W. and Prinz, F. B. (2006). *Fuel Cell Fundamentals*. New York, John Wiley & Sons.
- Oliveira, V. B. (2009). *Transport Phenomena in Direct Methanol Fuel Cells: Modelling and Experimental Studies*. Departamento de Engenharia Química. Porto, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Oliveira, V. B., Falcão, D. S., Rangel, C. M. and Pinto, A. M. F. R. (2007). A comparative study of approaches to direct methanol fuel cells modelling. *International Journal of Hydrogen Energy* 32(3): 415-424.

- Park, J. and Li, X. (2007). An experimental and numerical investigation on the cross flow through gas diffusion layer in a PEM fuel cell with a serpentine flow channel. *Journal of Power Sources* 163(2): 853-863.
- Parthasarathy, A., Srinivasan, S., Appleby, A. J. and Martin, C. R. (1992). Temperature Dependence of the Electrode Kinetics of Oxygen Reduction at the Platinum/Nafion[®] Interface---A Microelectrode Investigation. *Journal of The Electrochemical Society* 139(9): 2530-2537.
- Pasaogullari, Ugur, Wang, Chao-Yang, Chen and S., K. (2005). Two-phase transport in polymer electrolyte fuel cells with bilayer cathode gas diffusion media. Pennington, NJ, ETATS-UNIS, Electrochemical Society.
- Pereira, F., Vallé, K., Belleville, P., Morin, A., Lambert, S. and Sanchez, C. (2008). Advanced Mesosstructured Hybrid Silica-Nafion Membranes for High-Performance PEM Fuel Cell. *Chemistry of Materials* 20(5): 1710-1718.
- Perry, R. H. and Chilton, C. H. (1973). *Chemical Enginner's Handbook*, McGraw-Hill.
- Pisani, L., Murgia, G., Valentini, M. and D'Aguanno, B. (2002). A new semi-empirical approach to performance curves of polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources* 108(1-2): 192-203.
- Quick, C., Ritzinger, D., Lehnert, W. and Hartnig, C. (2009). Characterization of water transport in gas diffusion media. *Journal of Power Sources* 190(1): 110-120.
- Ralph, T. R., Hards, G. A., Keating, J. E., Campbell, S. A., Wilkinson, D. P., Davis, M., St-Pierre, J. and Johnson, M. C. (1997). Low Cost Electrodes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society* 144(11): 3845-3857.
- Ramousse, J., Deseure, J., Lottin, O., Didierjean, S. and Maillet, D. (2005). Modelling of heat, mass and charge transfer in a PEMFC single cell. *Journal of Power Sources* 145(2): 416-427.
- Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Sherwood, T. K. (1997). *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill.
- Santarelli, M. G., Torchio, M. F. and Cochis, P. (2006). Parameters estimation of a PEM fuel cell polarization curve and analysis of their behavior with temperature. *Journal of Power Sources* 159(2): 824-835.
- Scott, K. and Argyropoulos, P. (2004). A current distribution model of a porous fuel cell electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 567(1): 103-109.
- Serrafero, A., Arato, E. and Costa, P. (2005). Transport phenomena and performance limits in polymeric electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* 145(2): 470-476.
- Shan, Y. and Choe, S.-Y. (2005). A high dynamic PEM fuel cell model with temperature effects. *Journal of Power Sources* 145(1): 30-39.
- Sherwood, T. K., Pigford, R. L. and Wilke, C. R. (1975). *Mass Transfer*, McGraw-Hill.

- Shimpalee, S., Beuscher, U. and Van Zee, J. W. (2007). Analysis of GDL flooding effects on PEMFC performance. *Electrochimica Acta* 52(24): 6748-6754.
- Shultz, T. (2004). Experimental and Model-based Analysis of the Steady-state and Dynamic Operating Behaviour of the Direct Methanol Fuel Cell (DMFC). PhD.
- Siegel, N. P., Ellis, M. W., Nelson, D. J. and von Spakovsky, M. R. (2004). A two-dimensional computational model of a PEMFC with liquid water transport. *Journal of Power Sources* 128(2): 173-184.
- Simoglou, A., Argyropoulos, P., Martin, E. B., Scott, K., Morris, A. J. and Taama, W. M. (2001). Dynamic modelling of the voltage response of direct methanol fuel cells and stacks Part I: Model development and validation. *Chemical Engineering Science* 56(23): 6761-6772.
- Singh, D., Lu, D. M. and Djilali, N. (1999). A two-dimensional analysis of mass transport in proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Engineering Science* 37(4): 431-452.
- Sivertsen, B. R. and Djilali, N. (2005). CFD-based modelling of proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* 141(1): 65-78.
- Sorensen, B. (2005). *Hydrogen and Fuel Cells - Emerging technologies and applications*. Roskilde, Elsevier.
- Spernjak, D., Prasad, A. K. and Advani, S. G. (2007). Experimental investigation of liquid water formation and transport in a transparent single-serpentine PEM fuel cell. *Journal of Power Sources* 170(2): 334-344.
- Spernjak, D., Prasad, A. K. and Advani, S. G. (2010). In situ comparison of water content and dynamics in parallel, single-serpentine, and interdigitated flow fields of polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* 195(11): 3553-3568.
- Spiegel, C. S. (2008). *PEM Fuel Cell Modeling and Simulation Using MATLAB*, Elsevier.
- Springer, T. E., Zawodzinski, T. A. and Gottesfeld, S. (1991). Polymer Electrolyte Fuel Cell Model. *Journal of The Electrochemical Society* 138(8): 2334-2342.
- Sridhar, P., Perumal, R., Rajalakshmi, N., Raja, M. and Dhathathreyan, K. S. (2001). Humidification studies on polymer electrolyte membrane fuel cell. *Journal of Power Sources* 101(1): 72-78.
- St-Pierre, J., Wilkinson, D. P., Knights, S. and Bos, M. L. (2000). Relationships between water management, contamination and lifetime degradation in PEFC. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 3(2): 99-106.
- Standaert, F., Hemmes, K. and Woudstra, N. (1996). Analytical fuel cell modeling. *Journal of Power Sources* 63(2): 221-234.
- Um, S. and Wang, C.-Y. (2006). Computational study of water transport in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* 156(2): 211-223.

- Um, S., Wang, C. Y. and Chen, K. S. (2000). Computational Fluid Dynamics Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society* 147(12): 4485-4493.
- von Spakovsky, M. R. and Olsommer, B. (2002). Fuel cell systems and system modeling and analysis perspectives for fuel cell development. *Energy Conversion and Management* 43(9-12): 1249-1257.
- Wang, L. and Liu, H. (2004). Performance studies of PEM fuel cells with interdigitated flow fields. *Journal of Power Sources* 134(2): 185-196.
- Wang, Q., Song, D., Navessin, T., Holdcroft, S. and Liu, Z. (2004). A mathematical model and optimization of the cathode catalyst layer structure in PEM fuel cells. *Electrochimica Acta* 50(2-3): 725-730.
- Wang, X.-D., Duan, Y.-Y., Yan, W.-M. and Peng, X.-F. (2008). Local transport phenomena and cell performance of PEM fuel cells with various serpentine flow field designs. *Journal of Power Sources* 175(1): 397-407.
- Wang, X.-D., Zhang, X.-X., Yan, W.-M., Lee, D.-J. and Su, A. (2009). Determination of the optimal active area for proton exchange membrane fuel cells with parallel, interdigitated or serpentine designs. *International Journal of Hydrogen Energy* 34(9): 3823-3832.
- Wang, Y. and Wang, C.-Y. (2006). Dynamics of polymer electrolyte fuel cells undergoing load changes. *Electrochimica Acta* 51(19): 3924-3933.
- Wang, Z. H., Wang, C. Y. and Chen, K. S. (2001). Two-phase flow and transport in the air cathode of proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* 94(1): 40-50.
- Wöhr, M., Bolwin, K., Schnurnberger, W., Fischer, M., Neubrand, W. and Eigenberger, G. (1998). Dynamic modelling and simulation of a polymer membrane fuel cell including mass transport limitation. *International Journal of Hydrogen Energy* 23(3): 213-218.
- Wood, D. L., Yi, J. S. and Nguyen, T. V. (1998). Effect of direct liquid water injection and interdigitated flow field on the performance of proton exchange membrane fuel cells. *Electrochimica Acta* 43(24): 3795-3809.
- Wu, H., Li, X. and Berg, P. (2007). Numerical analysis of dynamic processes in fully humidified PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* 32(12): 2022-2031.
- Yamada, Haruhiko, Hatanaka, Tatsuya, Murata, Hajime, Morimoto and Yu (2006). Measurement of flooding in gas diffusion layers of polymer electrolyte fuel cells with conventional flow field. Pennington, NJ, ETATS-UNIS, Electrochemical Society.
- Yan, W.-M., Chen, C.-Y., Mei, S.-C., Soong, C.-Y. and Chen, F. (2006a). Effects of operating conditions on cell performance of PEM fuel cells with conventional or interdigitated flow field. *Journal of Power Sources* 162(2): 1157-1164.

- Yan, W.-M., Mei, S.-C., Soong, C.-Y., Liu, Z.-S. and Song, D. (2006b). Experimental study on the performance of PEM fuel cells with interdigitated flow channels. *Journal of Power Sources* 160(1): 116-122.
- Yan, W.-M., Yang, C.-H., Soong, C.-Y., Chen, F. and Mei, S.-C. (2006c). Experimental studies on optimal operating conditions for different flow field designs of PEM fuel cells. *Journal of Power Sources* 160(1): 284-292.
- Yao, K. Z., Karan, K., McAuley, K. B., Oosthuizen, P., Peppley, B. and Xie, T. (2004). A Review of Mathematical Models for Hydrogen and Direct Methanol Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *Fuel Cells* 4(1-2): 3-29.
- Ye, X. and Wang, C.-Y. (2007). Measurement of Water Transport Properties Through Membrane-Electrode Assemblies. *Journal of The Electrochemical Society* 154(7): B676-B682.
- Yi, J. S. and Nguyen, T. V. (1998). An Along-the-Channel Model for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society* 145(4): 1149-1159.
- You, L. and Liu, H. (2006). A two-phase flow and transport model for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources* 155(2): 219-230.
- Zhang, G., Guo, L., Ma, B. and Liu, H. (2009). Comparison of current distributions in proton exchange membrane fuel cells with interdigitated and serpentine flow fields. *Journal of Power Sources* 188(1): 213-219.
- Zhang, J., Tang, Y., Song, C., Xia, Z., Li, H., Wang, H. and Zhang, J. (2008). PEM fuel cell relative humidity (RH) and its effect on performance at high temperatures. *Electrochimica Acta* 53(16): 5315-5321.

APÊNDICE A - PROPRIEDADES FÍSICAS E PARÂMETROS

Neste apêndice podem ser encontradas as propriedades físicas e os parâmetros necessários para as simulações dos modelos.

A.1 PROPRIEDADES FÍSICAS

A.1.1 CONDUTIVIDADES TÉRMICAS

As condutividades térmicas dos gases variam com a temperatura, sendo por isso necessário recorrer ao uso de correlações, apresentadas na Tabela A.1.

Tabela A.1 - Condutividades térmicas.

Espécie j	k_j [W/(cmK)]	Referência
Hidrogénio	$1 \times 10^{-12} (T^{CAA})^3 - 3 \times 10^{-9} (T^{CAA})^2 + 6 \times 10^{-6} T^{CAA} + 0,0003$	(Çengel, 1998)
Ar	$5 \times 10^{-5} + 7 \times 10^{-7} T^{CAC}$	(Çengel, 1998)
Grafite	0,98	(Barbir, 2005)
Alúminio	0,237	(Barbir, 2005)
Acetato	0,002	(Barbir, 2005)
Cobre	4,01	(Barbir, 2005)
Camada de Difusão de Gases	0,015	(Ju <i>et al.</i> , 2005b)
Nafion	0,0095	(Ju <i>et al.</i> , 2005b)
Platina	0,71	(Barbir, 2005)

A.1.2 CALOR ESPECÍFICO MOLAR

Os calores específicos molares são necessários para os balanços energéticos. Os valores usados, retirados da literatura, encontram-se na Tabela A.2.

Tabela A.2 - Calores específicos molares.

Espécie j	$c_{p,j}$ [J/(molK)]	Referência
Hidrogénio	$4,187 \times (6,62 + 0,00081T^{CA4})$	(Perry e Chilton, 1973)
Ar	29	(Perry e Chilton, 1973)

A.1.3 ENTROPIAS MOLARES

Tabela A.3 - Entropias molares.

Espécie j	S_j [J/(molK)]	Referência
Hidrogénio	130,575	(Perry e Chilton, 1973)
Oxigénio	205,03	(Perry e Chilton, 1973)
Protão de Hidrogénio (aq)	0	(Perry e Chilton, 1973)
Electrão	65,29	(Perry e Chilton, 1973)
Água (g)	188,716	(Perry e Chilton, 1973)

A.1.4 VISCOSIDADES CINEMÁTICAS

A viscosidade dos gases varia com a temperatura, de acordo com as correlações apresentadas na Tabela A.4.

Tabela A.4 - Viscosidades cinemáticas.

Espécie j	μ_j [cm ² /s]	Referência
Hidrogénio	$7 \times 10^{-6} (T^{CA4})^2 + 0,0022T^{CA4} - 0,1528$	(Perry e Chilton, 1973)
Ar	$1 \times 10^{-6} (T^{CAC})^2 + 0,0003T^{CAC} - 0,0299$	(Perry e Chilton, 1973)

A.1.5 VOLUMES DE DIFUSÃO

Para o cálculo dos coeficientes de difusão no ânodo e no cátodo são necessários os volumes de difusão apresentados na Tabela A.5.

Tabela A.5 - Volumes de Difusão.

Espécie j	Σv_j [cm ³ /mol]	Referência
Hidrogénio	7,07	(Sherwood <i>et al.</i> , 1975)
Água	12,7	(Sherwood <i>et al.</i> , 1975)
Azoto	17,9	(Sherwood <i>et al.</i> , 1975)
Oxigénio	16,6	(Sherwood <i>et al.</i> , 1975)

A.2 COEFICIENTES DE DIFUSÃO

Nas camadas catalíticas e de difusão assumiu-se que todas as espécies de comportavam como gases ideais. Os coeficientes de difusão nestas camadas foram calculados com base na equação de Fuller, Schettler e Giddings (Sherwood *et al.*, 1975) para coeficientes de difusão em misturas binárias (em cm²/s):

$$D_{ij} = \frac{10^{-3} \times T^{1.75} (1/M_i + 1/M_j)^{1/2}}{P \left[(\Sigma v_i)^{1/3} + (\Sigma v_j)^{1/3} \right]^2} \quad \text{A.1}$$

em que i é o soluto, j é o solvente, M é a massa molar em g/mol, P é a pressão em atm, T é a temperatura em K e Σv são os volumes de difusão em cm³/mol.

Como as camadas são porosas, é necessário calcular a difusividade efectiva na camada em questão, que se consegue através de um factor multiplicativo da porosidade ($\epsilon^{2.5}$).

A.3 CONDUTIVIDADE TÉRMICA EFECTIVA DA CAMADA CATALÍTICA

Usando os valores apresentados na Tabela A.1, é possível calcular a condutividade térmica efectiva da camada catalítica tendo em conta o material que preenche os poros. As expressões resultantes são as seguintes:

$$k^{CCA} = (1 - \epsilon) k_{Pt} + \epsilon k_{H_2} \quad \text{A.2}$$

$$k^{CCC} = (1 - \epsilon) k_{Pt} + \epsilon k_{Ar} \quad \text{A.3}$$

A.4 TRANSFERÊNCIA DE CALOR EM SUPERFÍCIES ALHETADAS

O processo de transferência de calor nos canais maquinados na grafite (no ânodo e no cátodo) pode ser comparado ao que ocorre numa superfície alhetada. As dimensões da alheta representadas na Figura A.1 correspondem às seguintes dimensões dos canais, anteriormente referidas:

c - largura da alheta (comprimento dos canais L);

l - comprimento da alheta (profundidade dos canais δ^{CA});

e - espessura da alheta (espaço entre os canais)*;

*neste caso o espaço entre os canais é igual à largura dos canais W.

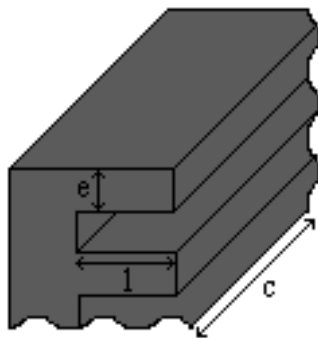


Figura A.1 - Representação esquemática de uma superfície alhetada.

Considerando então uma alheta com uma área de secção constante, A, que está ligada a uma parede, a transferência de calor da parede com alhetas para o meio ambiente faz-se por condução ao longo da alheta e por convecção desde a superfície da alheta para o meio exterior, com o mesmo coeficiente de transferência de calor, h. No caso ideal de resistência térmica nula ou condutividade térmica infinita, a temperatura da alheta será uniforme e igual à temperatura da base (T_5 ou T_{12}). O calor transferido pela alheta será máximo neste caso e pode ser calculado por (Çengel, 1998):

$$q_{alheta,max} = hA_{alheta}(T_S - T_F) \quad A.4$$

onde T_S é a temperatura do sólido, ou seja, da parede de grafite, se aplicarmos ao caso particular dos canais de uma célula de combustível e T_F é a temperatura do meio.

Contudo, na realidade, a temperatura irá diminuir ao longo da alheta, a partir da base para a extremidade livre. De modo a ter em conta este efeito, é necessário definir a eficiência da alheta como (Çengel, 1998):

$$\eta_{alheta} = \frac{\text{Calor real transferido pela alheta}}{\text{Calor ideal transferido se a alheta estivesse toda à temperatura da base } T_S} = \frac{q_{alheta}}{q_{alheta,max}} \quad A.5$$

ou

$$q_{alheta} = n_{canais} \eta_{alheta} hA_{alheta}(T_S - T_F) \quad A.6$$

onde $A_{algheta}$ é a área total da superfície da algheta

$$A_{algheta} = 2 \times c \times l \quad A.7$$

Se considerarmos o caso de uma algheta muito comprida, a eficiência pode ser definida como (Çengel, 1998):

$$\eta_{algheta} = \frac{1}{l \sqrt{\frac{hP}{kA}}} \quad A.8$$

$$A = e \times c \quad A.9$$

As temperaturas T_S e T_F que aparecem nas equações A.4 e A.6 são, respectivamente T_5 ou T_{12} e T_6 ou T_{11} se aplicarmos as equações ao ânodo ou cátodo da célula de combustível, como pode ser visto na Figura III.1. O h que aparece nas equações A.4, A.6 e A.8 é o coeficiente de transferência de calor do hidrogénio ou do ar, conforme se trate do ânodo ou do cátodo.

A.5 COEFICIENTES DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR NOS CANAIS DO ÂNODO E DO CÁTODO

Para calcular os coeficientes de transferência de calor nos canais do ânodo e do cátodo são usadas correlações para convecção forçada em tubos com escoamento laminar.

O diâmetro hidráulico dos canais é dado por:

$$D_h = \frac{4 \times A_{canal}}{P_{canal}} \quad A.10$$

onde:

$$A_{canal} = l \times e \quad A.11$$

e

$$P_{canal} = 2l + 2e \quad A.12$$

A velocidade máxima dos gases é definida por:

$$v_{max}^{CA} = \frac{Q^{CA}}{A_{canal} \times n_{canaes}} \quad A.13$$

O número de Reynolds máximo, para o ânodo e para o cátodo é:

$$Re_{max}^{CAA} = \frac{v_{max}^{CAA} \times D_h \times \rho_{H_2}}{\mu_{H_2}} \quad A.14$$

e

$$Re_{max}^{CAC} = \frac{v_{max}^{CAC} \times D_h \times \rho_{Ar}}{\mu_{Ar}} \quad A.15$$

Para as velocidades de escoamento utilizadas no ânodo e no cátodo o número de Reynolds é inferior a 2300, o que significa que o escoamento é laminar. Para estas condições, o número de Nusselt, como função do coeficiente de transferência de calor, h , é definido como:

$$Nu = \frac{h \times D_h}{k} \quad \text{A.16}$$

O número de Nusselt pode ser calculado pela seguinte correlação (Çengel, 1998):

$$Nu = 1,86 \left(\frac{Re \times Pr \times D_h}{c} \right) \quad \text{A.17}$$

Os números de Prandtl são:

$$Pr_{H_2} = \frac{Cp_{H_2} \times \mu_{H_2}}{k_{H_2}} \quad \text{A.18}$$

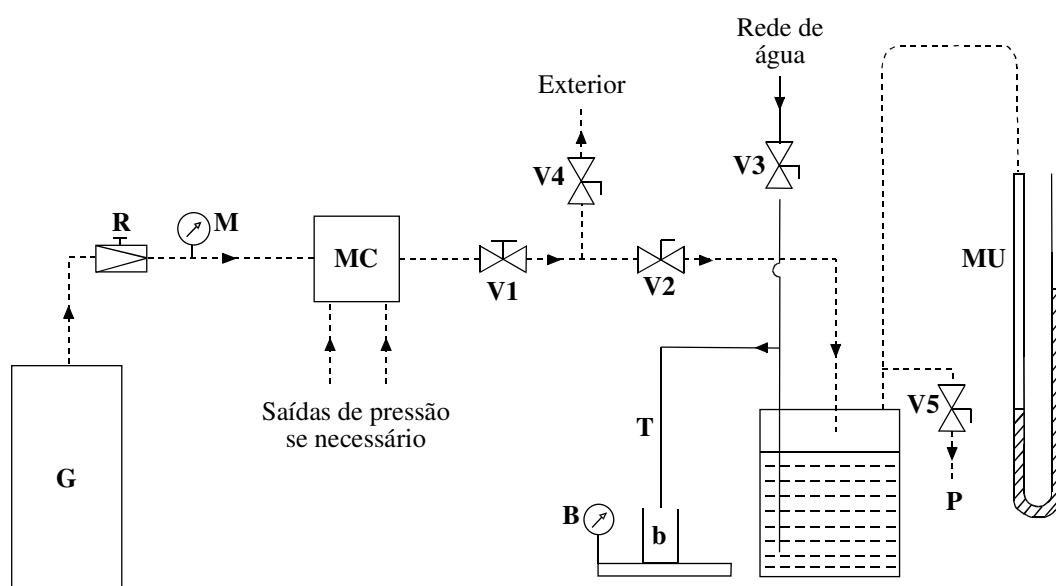
$$Pr_{Ar} = \frac{Cp_{Ar} \times \mu_{Ar}}{k_{Ar}} \quad \text{A.19}$$

APÊNDICE B - CALIBRAÇÕES DOS ROTÂMETROS

B.1 CALIBRAÇÃO DO ROTÂMETRO DE AR

A calibração de um rotâmetro estabelece uma relação entre a posição do flutuador no tubo do rotâmetro e o caudal de gás que passa entre o flutuador e a parede do tubo, em determinadas condições de operação.

A técnica empregue na calibração foi o Método do Deslocamento Positivo. A aplicação deste método requer uma instalação como a representada na Figura B.1.



G - Gás cujo o caudal se pretende medir
R - Redutor de pressão variável
M - Manómetro
MC - Medidor de caudal a calibrar
V1 - Válvula de regulação de caudal
MU - Manómetro de água em U

D - Depósito de 220 kg de capacidade
B - Balança
b - Balde
P - Purga
V2, V3, V4, V5 - Válvulas de corte

Figura B.1 - Representação esquemática da instalação necessária à calibração de medidores do caudal de gás.

Com esta técnica o caudal de gás, que se pretende conhecer, é introduzido num depósito inicialmente cheio de água. Por força da introdução do gás, a água é empurrada para fora do depósito, sendo medida a massa que sai num dado intervalo de tempo.

Quantificando a massa de água (m_h) que sai do depósito num dado intervalo de tempo (Δt) conhece-se o caudal médio de gás que passou no medidor de caudal e foi introduzido no recipiente.

Assim o caudal mássico do ar ($\bar{m}_{ar}$) pode ser representado pela seguinte expressão:

$$\dot{m}_{ar} = \frac{m_h}{\Delta t \cdot \rho_h} \cdot \frac{M \cdot (\Delta P + P_{amb})}{R \cdot T_{amb}} \quad B.1$$

Em que ρ_h é a massa volúmica da água, M é a massa molar do gás, P_{amb} é a pressão atmosférica, T_{amb} é a temperatura ambiente e ΔP é a variação da pressão.

Na Figura B.2 está representada a curva de calibração do rotâmetro de ar que foi efectuada à pressão relativa de 1 bar.

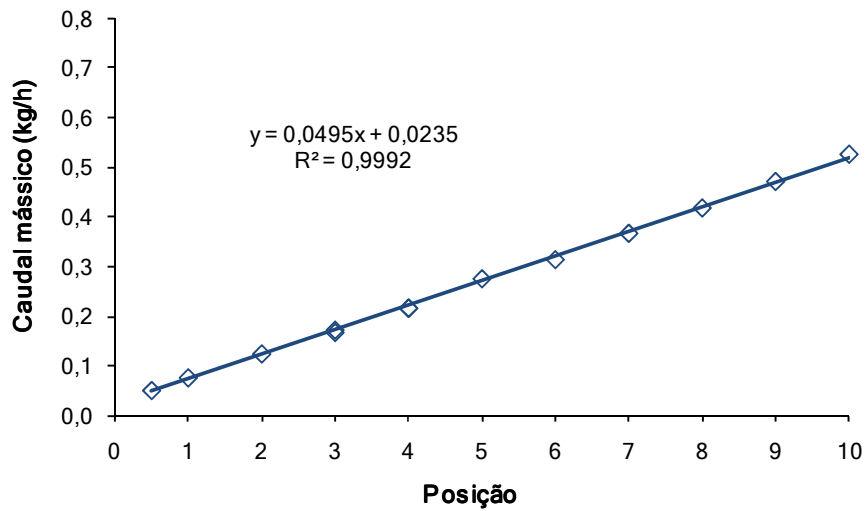


Figura B.2 - Curva de calibração do rotâmetro de ar 2D150 S, com ar à pressão relativa de 1 bar e temperatura de 30 °C.

Para a análise das incertezas das várias variáveis medidas, foi necessário considerar os erros sistemáticos e aleatórios, deste modo a incerteza combinada é dada por:

$$U_x = \sqrt{B_x^2 + P_x^2} \quad B.2$$

em que:

U_x - incerteza combinada associada à medição da grandeza X ;

B_x - incerteza sistemática associada à medição da grandeza X ;

P_x - incerteza aleatória associada à medição da grandeza X ;

Assumindo que não existem incertezas sistemáticas e aleatórias correlacionadas, as equações resultantes são as seguintes:

$$B_x^2 = \sum_{i=1}^j \theta_i^2 \cdot B_i^2 \quad B.3$$

$$P_x^2 = \sum_{i=1}^j \theta_i^2 \cdot P_i^2 \quad B.4$$

onde B_i e P_i são as incertezas sistemáticas e aleatórias, respectivamente, da variável X_i .

Aplicando a definição anterior ao cálculo da incerteza combinada do caudal mássico ($U_{\bar{m}_{ar}}$) de ar pode-se escrever a seguinte expressão:

$$U_{\bar{m}_{ar}}^2 = B_{\bar{m}_{ar}}^2 + P_{\bar{m}_{ar}}^2 \quad \text{B.5}$$

em que $B_{\bar{m}_{ar}}$ é a incerteza sistemática e $P_{\bar{m}_{ar}}$ é a incerteza aleatória da medição do caudal mássico de ar.

Assim para o cálculo do caudal mássico de ar a incerteza sistemática é dada por:

$$B_{\bar{m}_{ar}}^2 = \left(\frac{\partial \bar{m}_{ar}}{\partial m_h} \cdot B_{m_h} \right)^2 + \left(\frac{\partial \bar{m}_{ar}}{\partial \Delta t} \cdot B_{\Delta t} \right)^2 + \left(\frac{\partial \bar{m}_{ar}}{\partial \Delta P} \cdot B_{\Delta P} \right)^2 + \left(\frac{\partial \bar{m}_{ar}}{\partial P_{amb}} \cdot B_{P_{amb}} \right)^2 + \left(\frac{\partial \bar{m}_{ar}}{\partial T_{amb}} \cdot B_{T_{amb}} \right)^2 + \left(\frac{\partial \bar{m}_{ar}}{\partial \rho_h} \cdot B_{\rho_h} \right)^2 \quad \text{B.6}$$

Considerando $B_{(\Delta P + P_{amb})}$ como um só termo, pode-se simplificar a equação anterior através da expressão seguinte:

$$\left(\frac{B_{\bar{m}_{ar}}}{\bar{m}_{ar}} \right) = \left(\frac{B_{m_h}}{m_h} \right)^2 + \left(\frac{B_{\Delta t}}{\Delta t} \right)^2 + \left(\frac{B_{(\Delta P + P_{amb})}}{\Delta P + P_{amb}} \right)^2 + \left(\frac{B_{T_{amb}}}{T_{amb}} \right)^2 + \left(\frac{B_{\rho_h}}{\rho_h} \right)^2 \quad \text{B.7}$$

em que

$$B_{\Delta P + P_{amb}} = \sqrt{(B_{\Delta P})^2 + (B_{P_{amb}})^2} \quad \text{B.8}$$

As incertezas sistemáticas que foram identificadas são:

- incerteza da medição da massa de água, sendo esta igual a metade da menor divisão da escala utilizada (balança Sartorius):

$$B_{m_h} = \frac{0,01}{2} = 0,005 \text{ kg}$$

- incerteza da leitura do tempo, igual a metade da menor divisão da escala utilizada (cronómetro Rucanor):

$$B_{\Delta t} = \frac{0,01}{2} = 0,005 \text{ s}$$

- incerteza na leitura da diferença de pressão, associado à leitura do manómetro de água, igual a metade da menor divisão da escala utilizada (papel milimétrico):

$$B_{\Delta P} = \frac{1}{2} = 0,5 \text{ mmH}_2\text{O}$$

Desprezando a incerteza de ρ_h tem-se

$$B_{\Delta P} = 4893,10 \text{ Pa}$$

- incerteza na leitura da pressão atmosférica, associado à leitura do barómetro, igual a metade da menor divisão da escala utilizada

$$B_{\Delta P} = \frac{1}{2} = 0,5 \text{ mmHg} = 66,67 \text{ Pa}$$

- incerteza na leitura da temperatura, associado à leitura da medidor de temperatura, igual metade da menor divisão da escala utilizada:

$$B_{T_{amb}} = \frac{1}{2} = 0,5^\circ C$$

A incerteza aleatória considerada foi a associado à regressão linear, utilizada para obter a curva de calibração, que é dada por:

$$P_{m_{ar, regre}} = 2 \cdot \left[\frac{\sum_{i=1}^N (Y_i - m \cdot X_i - b)^2}{N_p - 2} \right]^{0,5} \quad \text{B.9}$$

em que N_p é o número de pontos utilizado na regressão, m e b são os coeficientes da recta de ajuste, Y_i é o valor do caudal mássico experimental de ar obtido através do método do deslocamento positivo e X_i é o valor da posição do rotâmetro.

Assim as incertezas do caudal mássico de ar obtidas para o rotâmetro em função da posição do flutuador, estão representadas na Figura B.3.

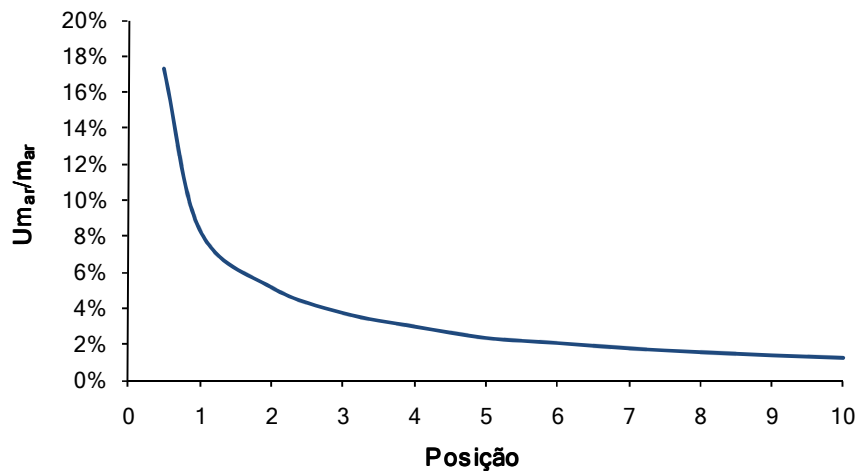


Figura B.3 - Incerteza do caudal mássico de ar para cada posição do rotâmetro.

B.2 CALIBRAÇÃO DO ROTÂMETRO DE HIDROGÉNIO

O rotâmetro de hidrogénio foi calibrado através do medidor de bolha de sabão, mostrado na Figura B.4. Para cada posição do flutuador do rotâmetro, media-se o tempo que a bolha de hidrogénio levava a atravessar um determinado volume (1, 10 ou 500 ml). Para cada uma das posições do flutuador foram efectuadas 5 leituras, sendo efectuada a média destas leituras.



Figura B.4 - Medidor de bolha de sabão utilizado na calibração do rotâmetro de hidrogénio.

O caudal mássico foi obtido através da seguinte equação:

$$\bar{m}_{H_2} = \frac{V_M}{\Delta t} \cdot \rho_{H_2} \quad \text{B.10}$$

sendo V_M o volume atravessado pela bolha de hidrogénio, Δt o tempo que demora a atravessar esse volume e ρ_{H_2} a massa volúmica do hidrogénio.

Aplicando a expressão anterior obtém-se a curva de calibração representada na Figura B.5.

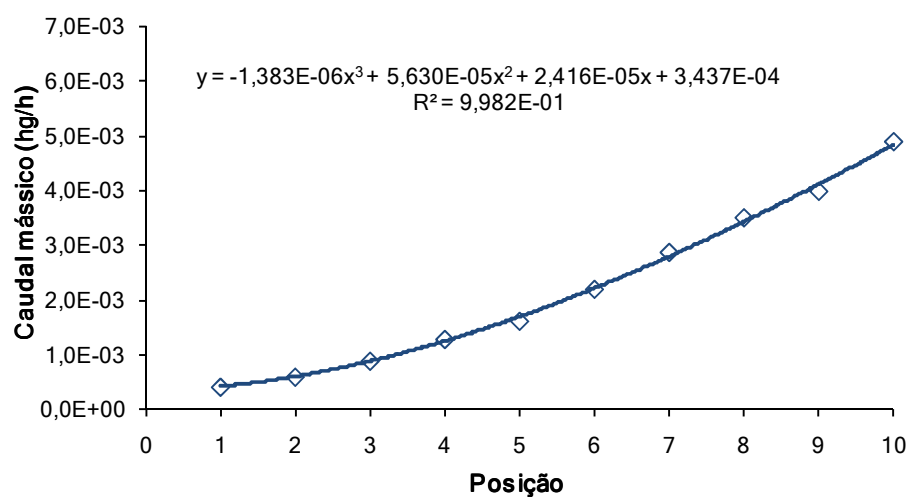


Figura B.5 - Curva de calibração do rotâmetro de hidrogénio.

Para a análise da incerteza combinada da calibração do rotâmetro de hidrogénio ($U_{m_{H_2}}$) foram consideradas também as incertezas sistemáticas e aleatórias:

$$U_{m_{H_2}}^2 = B_{m_{H_2}}^2 + P_{m_{H_2}}^2 \quad \text{B.11}$$

em que $B_{m_{H_2}}$ é a incerteza sistemática e $P_{m_{H_2}}$ é a incerteza aleatória da medição do caudal de hidrogénio.

As incertezas sistemáticas são dadas por:

$$\left(\frac{B_{m_{H_2}}}{m_{H_2}} \right)^2 = \left(\frac{B_{V_M}}{V_M} \right)^2 + \left(\frac{B_{\Delta t}}{\Delta t} \right)^2 + \left(\frac{B_{\rho_{H_2}}}{\rho_{H_2}} \right)^2 \quad \text{B.12}$$

em que B_{V_M} é a incerteza associada à medição do volume do medidor de bolha de sabão, $B_{\Delta t}$ é a incerteza associada à leitura do tempo que demora a atravessar esse volume e $B_{\rho_{H_2}}$ é a incerteza associada à massa volúmica do hidrogénio. Esta última incerteza pode ser calculada através da expressão seguinte:

$$\left(\frac{B_{\rho_{H_2}}}{\rho_{H_2}} \right)^2 = \left(\frac{B_{P_{amb}}}{P_{amb}} \right)^2 + \left(\frac{B_{T_{amb}}}{T_{amb}} \right)^2 \quad \text{B.13}$$

As incertezas dadas pelo tempo ($B_{\Delta t}$), pressão atmosférica ($B_{P_{amb}}$) e temperatura ambiente ($B_{T_{amb}}$) são as mesmas que foram consideradas para o cálculo da incerteza do rotâmetro de ar.

Uma vez que não era fornecida qualquer informação acerca das incertezas do medidor de bolha de sabão, fez-se a calibração deste aparelho para a escala utilizada (500 ml). Essa calibração foi efectuada por um balão volumétrico de 500 ml, cuja incerteza sistemática ($B_{V_{BV}}$) associada é de 0,25 ml. Encheu-se o medidor até ao primeiro traço respeitante à escala de 500 ml, procedendo-se de seguida à colocação da água contida no balão volumétrico no medidor. Verificou-se então que o volume indicado no medidor, 500 ml, não era o correspondente a esta capacidade pois faltava para preencher os supostos 500 ml. Para completar o volume referido no medidor utilizou-se uma pipeta graduada de 2 ml, com uma incerteza associada ($B_{V_{PV}}$) de 0,01 ml. O volume que tinha ficado por encher era exactamente de 2 ml. Conclusão, o medidor de bolha de sabão media efectivamente 502 ml (e não 500ml) de modo que foi este valor utilizado nas medições de caudal.

Deste modo a incerteza associada ao volume do medidor de bolha de sabão foi calculada tendo em conta as incertezas dos dois aparelhos de calibração, usando a seguinte equação:

$$\left(\frac{B_{V_M}}{V_M} \right)^2 = \left(\frac{B_{V_{BV}}}{V_M} \right)^2 + \left(\frac{B_{V_{PV}}}{V_M} \right)^2 \quad \text{B.14}$$

As incertezas aleatórias consideradas foram:

- incerteza associada à leitura do Δt ($P_{\Delta t_{leitura}}$), dada por:

$$P_{\Delta t_{leitura}} = t \cdot \frac{S_{\Delta t_{leitura}}}{\sqrt{N_p}} \quad \text{B.15}$$

em que $S_{\Delta t_{leitura}}$ é o desvio padrão da amostra das leituras do intervalo de tempo t e N_p é o número de pontos lidos.

- incerteza associada à linha de tendência obtida para a curva de calibração, dada por:

$$P_{m_{H_2, regre}} = 2 \cdot \left[\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - a \cdot X_i^3 - b \cdot X_i^2 - c \cdot X_i - d)^2}{N_p - 2} \right]^{1/2} \quad \text{B.16}$$

em que N_p é o número de pontos utilizado na regressão; a , b , c e d são os coeficientes da equação de ajuste, Y_i é o valor do caudal mássico experimental de hidrogénio obtido através do medidor de bolha de sabão e X_i é o valor da posição do flutuador do rotâmetro.

Logo a incerteza aleatória é dada por:

$$\left(\frac{P_{m_{H_2}}}{m_{H_2}} \right)^2 = \left(\frac{P_{\Delta t_{leitura}}}{\Delta t_{leitura}} \right)^2 + \left(\frac{P_{m_{H_2, regre}}}{m_{H_2, regre}} \right)^2 \quad \text{B.17}$$

Contabilizando então as duas componentes das incertezas (sistemática e aleatória), obteve-se a curva da incerteza relativa apresentada na Figura B.6.

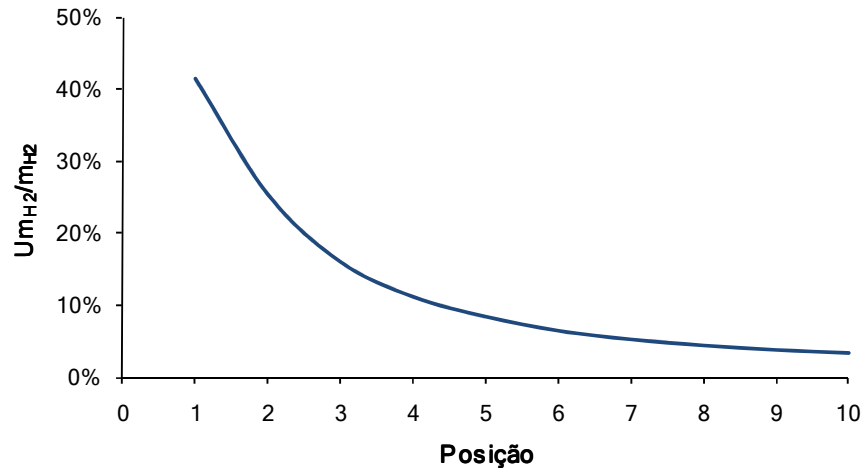


Figura B.6 - Incerteza do caudal mássico de hidrogénio para cada posição do flutuador.

APÊNDICE C - ANÁLISE DE INCERTEZAS DAS MEDIÇÕES

C.1 INTENSIDADE DE CORRENTE DA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL

A intensidade de corrente foi lida através da carga, assim a incerteza desta medição ($U_{I/A}$) é dada pela incerteza de exactidão fornecida pelo fornecedor do aparelho, $B_{I/A_{Aparelho}}$, (0,2 % + 20 mA) e pelo erro da leitura da medição, $B_{I/A_{Leitura}}$, que é igual de metade da escala de leitura, ou seja, 0,005 A.

Para este parâmetro não foram consideradas incertezas aleatórias, logo:

$$U_{I/A}^2 = B_{I/A_{Aparelho}}^2 + B_{I/A_{Leitura}}^2 \quad \text{C.1}$$

A curva da incerteza relativa está representada na Figura C.1.

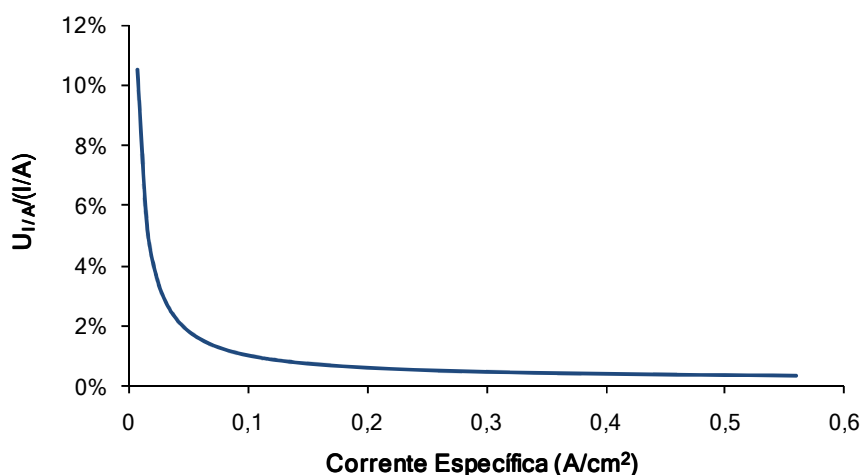


Figura C.1 - Curva das incertezas relativas da corrente específica.

C.2 TENSÃO DA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL

A tensão é lida através de um voltímetro (Analogue Isolator - Weidmuiler W408-00 A2), ligado a uma placa de aquisição de dados, que por sua vez está ligada ao computador.

Para este parâmetro não foram consideradas incertezas aleatórias, logo:

$$\frac{U_{Tensão}}{Tensão} = \frac{B_{Tensão}}{Tensão} \quad \text{C.2}$$

em que $U_{Tensão}$ é a incerteza combinada de $B_{Tensão}$ é a incerteza sistemática.

As incertezas sistemáticas são:

- incerteza sistemática do aparelho de medida (voltímetro) ($B_{Tensão_{Aparelho}}$)

- incerteza introduzida pelo sistema de aquisição de dados ($B_{A/D}$), que utiliza uma placa analógica/digital (A/D) de 16 bits de resolução, para um sinal de $\pm 5 V$. A incerteza que resulta da digitalização do sinal é igual a metade do menor bit significativo (LSB). Para uma placa de 16 bits, 1 LSB é igual a:

$$1LSB = \frac{10}{2^n} = \frac{10}{2^{16}} = 1,53 \times 10^{-4} V \quad C.3$$

$$B_{A/D} = \frac{1}{2} \cdot 1,53 \times 10^{-4} = 7,63 \times 10^{-5} V \quad C.4$$

- incerteza introduzida pela leitura no programa desenvolvido no software DasyLab ($B_{Tensão_{Leitura}}$), dada pela metade da escala de leitura da tensão (0,0005 V)

Assim, a incerteza sistemática é dada por:

$$\left(\frac{B_{Tensão}}{Tensão} \right)^2 = \left(\frac{B_{Tensão_{Aparelho}}}{Tensão} \right)^2 + \left(\frac{B_{A/D}}{Tensão} \right)^2 + \left(\frac{B_{Tensão_{Leitura}}}{Tensão_{Leitura}} \right)^2 \quad C.5$$

Representa-se então na Figura C.2 a curva das incertezas na leitura da tensão da célula de combustível.

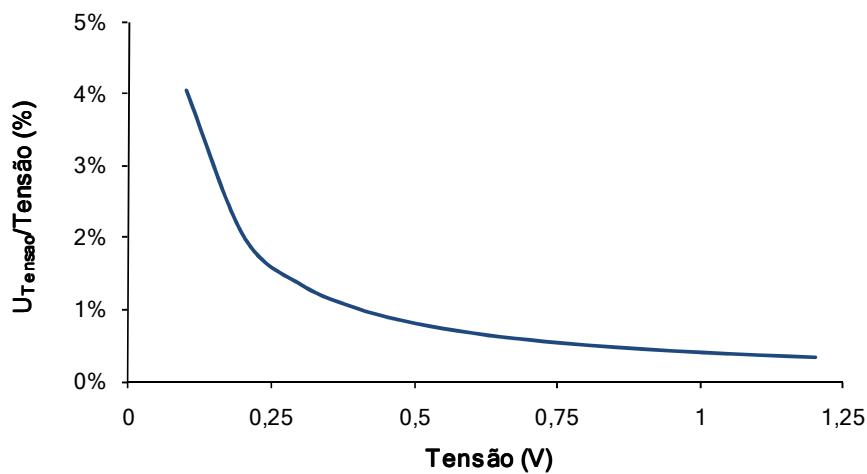


Figura C.2 - Incertezas na leitura da tensão da célula de combustível.

C.3 TEMPERATURAS DE HUMIDIFICAÇÃO

As temperaturas de humidificação dos gases eram controladas através dos controladores de temperatura OSAKA. Estes controladores têm uma incerteza sistemática de $\pm 0,5\%$ da escala máxima. Utilizou-se uma sonda tipo J, a escala para este tipo de sonda é de 0 a 1000 °C. Logo a incerteza sistemática ($B_{T_{Hum}Aparelho}$) é de 5 °C. Foi também considerada a incerteza da leitura da escala (

$B_{T_{HumLeitura}}$), dada por metade da menor escala de leitura (0,5 °C). Não foram contabilizadas incertezas aleatórias. Assim, a incerteza combinada relativa para a temperatura de humidificação é dada por:

$$\left(\frac{U_{T_{Hum}}}{T_{Hum}}\right)^2 = \left(\frac{B_{T_{HumAparelho}}}{T_{Hum}}\right)^2 + \left(\frac{B_{T_{HumLeitura}}}{T_{Hum}}\right)^2 \quad C.6$$

As incertezas obtidas para cada temperatura de humidificação são apresentadas na Figura C.3.

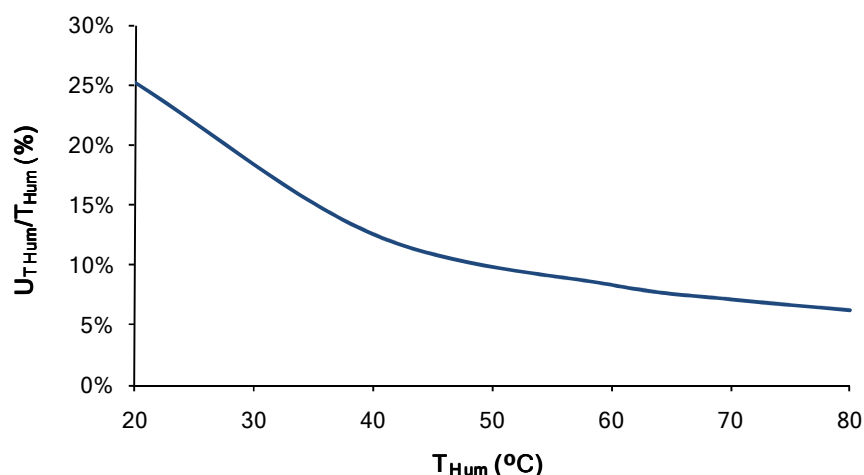


Figura C.3 - Incertezas relativas para cada temperatura de humidificação.

C.4 MEDIDORES DE HUMIDADE

C.4.1 MEDIDOR DE HUMIDADE DO HIDROGÉNIO

A incerteza combinada relativa da sonda de humidade do hidrogénio (Vaisala HMT 337), segundo o fabricante, para a gama de humidades relativas lidas é de $\pm 1\%$. A temperatura à qual é lida a humidade relativa tem uma incerteza combinada de $\pm 0,3$ °C.

C.4.2 MEDIDOR DE HUMIDADE DO AR

A incerteza combinada relativa da sonda de humidade do ar (Testo 445), segundo o fabricante, para a gama de humidades relativas lidas é de $\pm 2\%$. A temperatura à qual é lida a humidade relativa tem uma incerteza combinada de $\pm 0,5$ °C.

APÊNDICE D - CÁLCULO DE CAUDAIS

Os caudais de ar e de hidrogénio introduzidos na célula devem ser iguais ou superiores à taxa de consumo dos gases. Os caudais são calculados multiplicando o volume molar do gás em questão pela taxa de consumo.

As fórmulas usadas para o cálculo dos caudais a introduzir numa célula são as seguintes:

$$Q_{H_2} = V_{mH_2} \times \frac{I}{2F} \times \xi_a \quad \text{D.1}$$

$$Q_{O_2} = V_{mO_2} \times \frac{I}{4F} \times \xi_c \quad \text{D.2}$$

$$Q_{Ar} = \frac{Q_{O_2}}{0,21} \quad \text{D.3}$$

Em que V_m é o volume molar do gás definido como RT/P e ξ é o factor estequiométrico, representa o excesso de reagente em relação ao estequiometricamente necessário para que a reacção ocorra. Neste trabalho usou-se, como base, um excesso de hidrogénio de 1 e um excesso de ar de 2, ambos calculados para uma corrente específica de 1 A/cm^2 .

APÊNDICE E - RESULTADOS EXPERIMENTARES ADICIONAIS

Neste capítulo apresentam-se as experiências para a célula de combustível com a membrana Nafion 111 e com a configuração de canais interdigital (ID) e multiserpentina (MS) que não foram usadas na tese. Estas experiências podem ser úteis para a validação de modelos matemáticos.

E.1 CÉLULA COM CONFIGURAÇÃO DE CANAIS INTERDIGITAL

E.1.1 EFEITO DO CAUDAL DE AR

Tabela E.1 - Condições de operação usadas para analisar a influência do caudal de ar no desempenho da célula.

Temperatura da célula (°C)	Temperatura dos gases (°C)	Caudal de Ar	Caudal de Hidrogénio	HR (%) de Hidrogénio	HR (%) de Ar
25	25	Excesso de 2	Excesso de 1	95	95
		Excesso de 4			
		Excesso de 6			
40	40	Excesso de 2	Excesso de 1	95	95
		Excesso de 4			
		Excesso de 6			

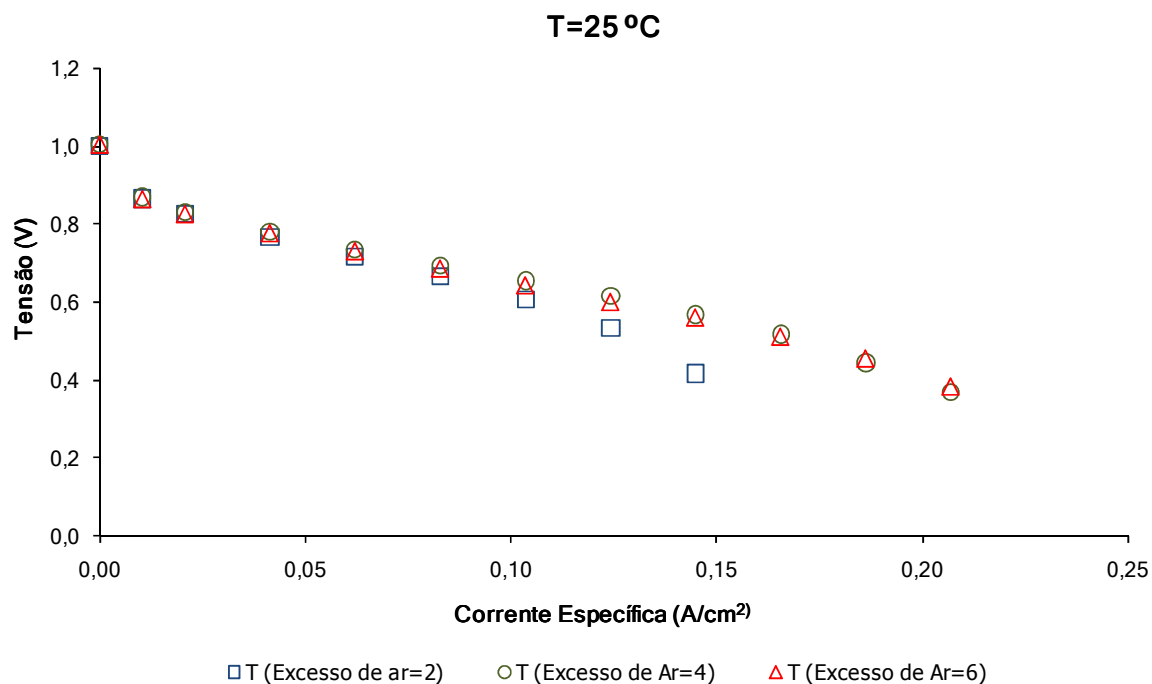


Figura E.1 - Curvas de polarização para diferentes caudais de ar, HR de ambos os gases de 95%, caudal de hidrogénio calculado com $\zeta_a=1$ para 1 A/cm² e temperatura de operação de 25 °C.

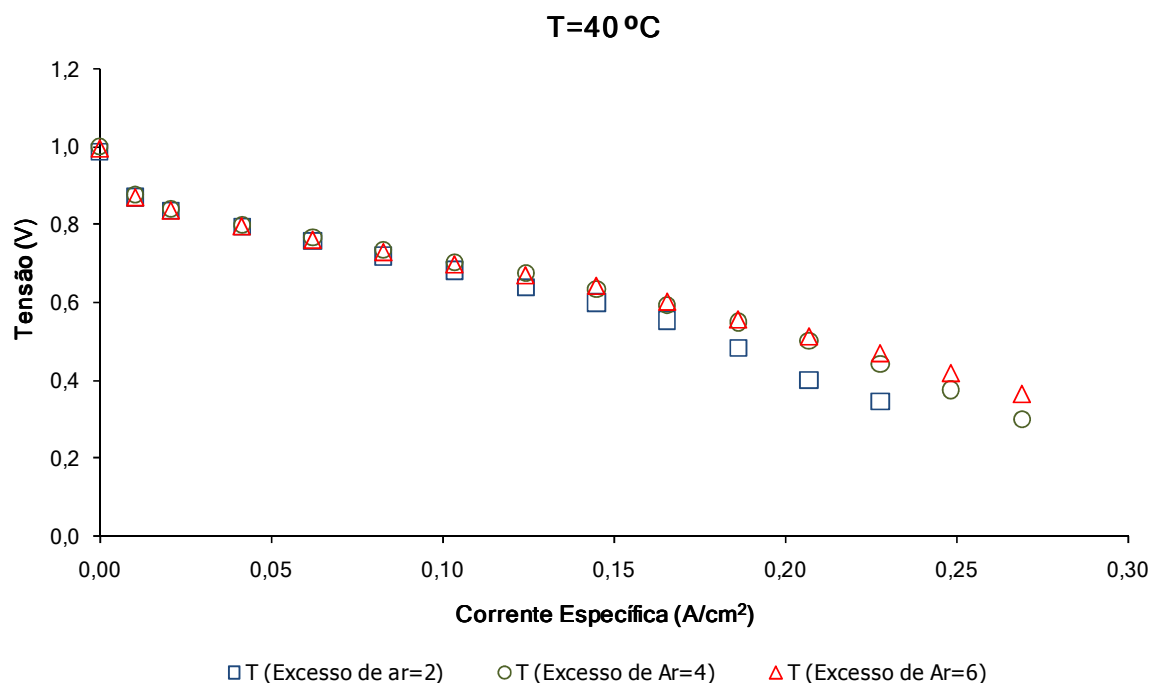
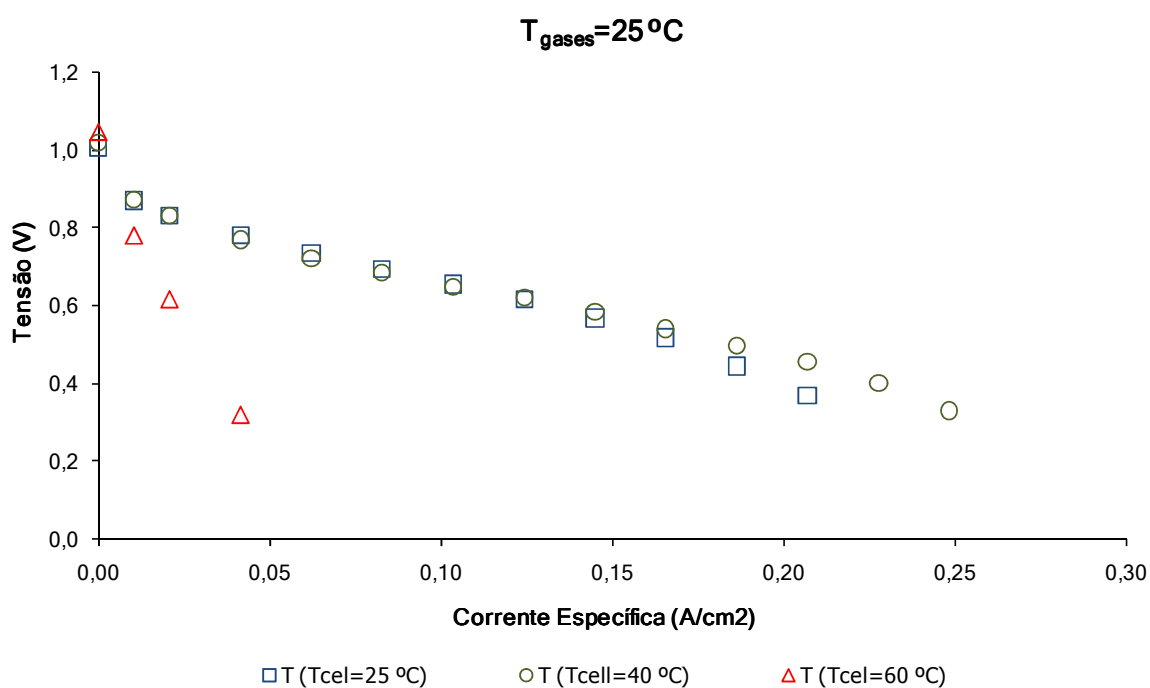


Figura E.2 - Curvas de polarização para diferentes caudais de ar, HR de ambos os gases de 95%, caudal de hidrogénio calculado com $\zeta_a=1$ para 1 A/cm² e temperatura de operação de 40 °C.

E.1.2 EFEITO DA TEMPERATURA DA CÉLULA

Tabela E.2 - Condições operatórias usadas para analisar a influência da temperatura da célula no desempenho da célula.

Temperatura da Célula (°C)	Temperatura dos Gases (°C)	Caudal de Ar	Caudal de Hidrogénio	HR (%) de Hidrogénio	HR (%) de Ar
25	25	Excesso de 2	Excesso de 1	95	95
40					
60					
25	40	Excesso de 2	Excesso de 1	95	95
40					
60					
25	60	Excesso de 2	Excesso de 1	95	95
40					
60					

Figura E.3 - Curvas de polarização para três temperaturas da célula, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H_2/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm^2 e temperatura dos gases de 25°C .

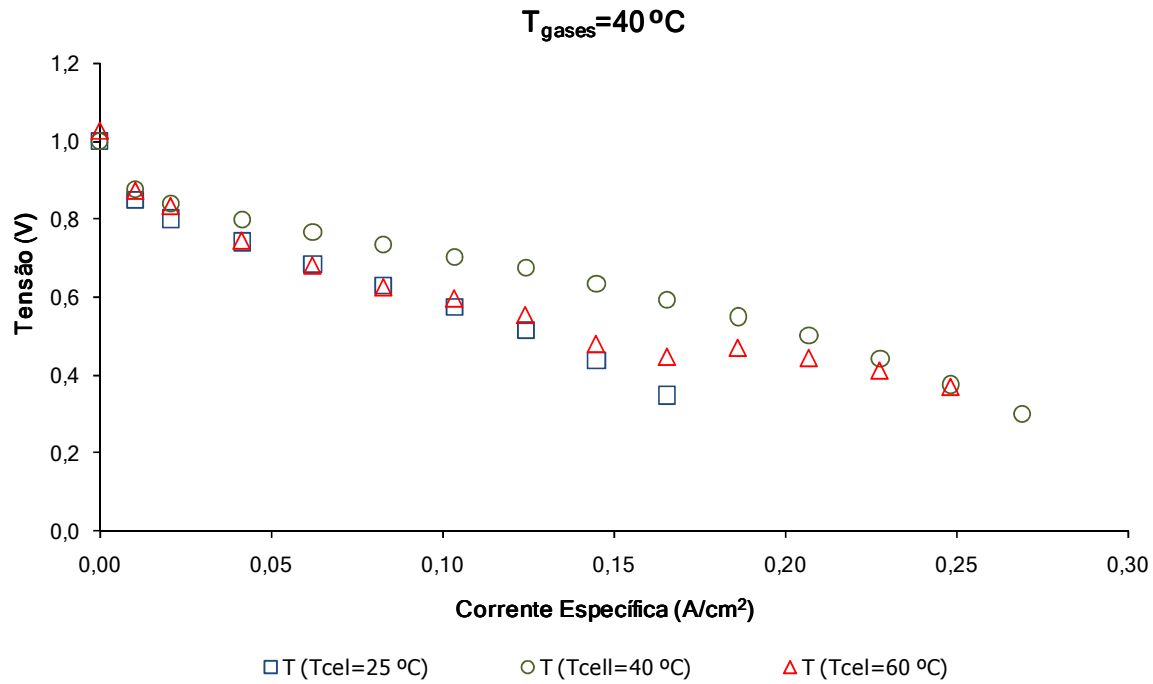


Figura E.4 - Curvas de polarização para três temperaturas da célula, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H_2/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm^2 e temperatura dos gases de $40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

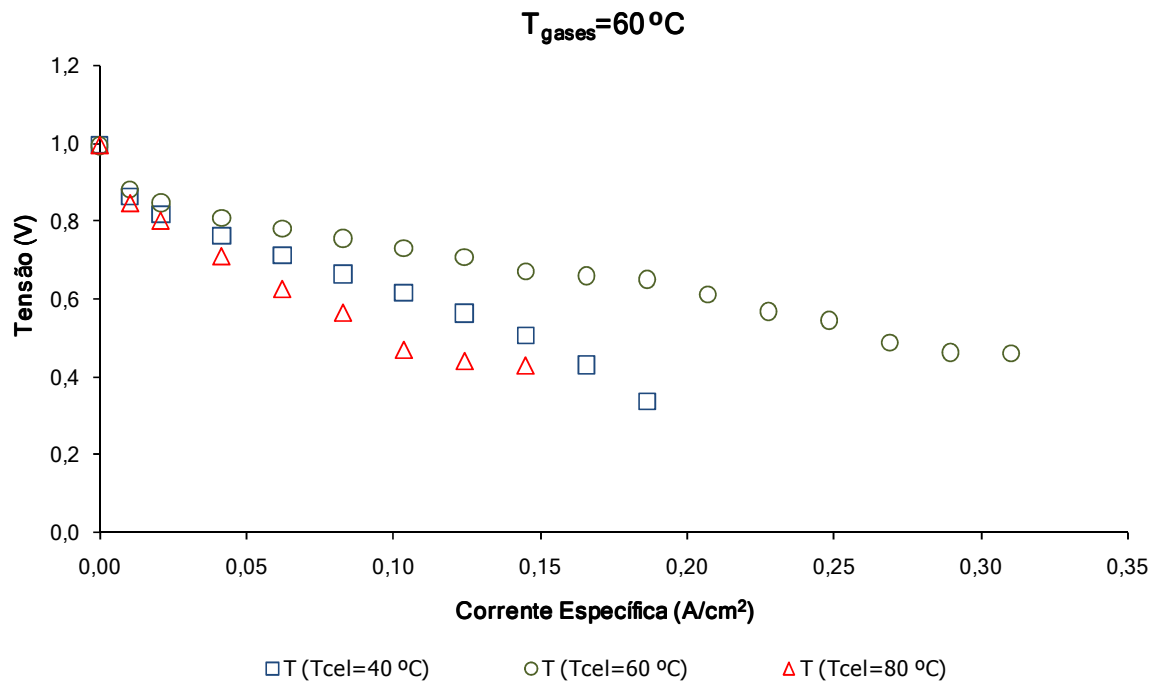
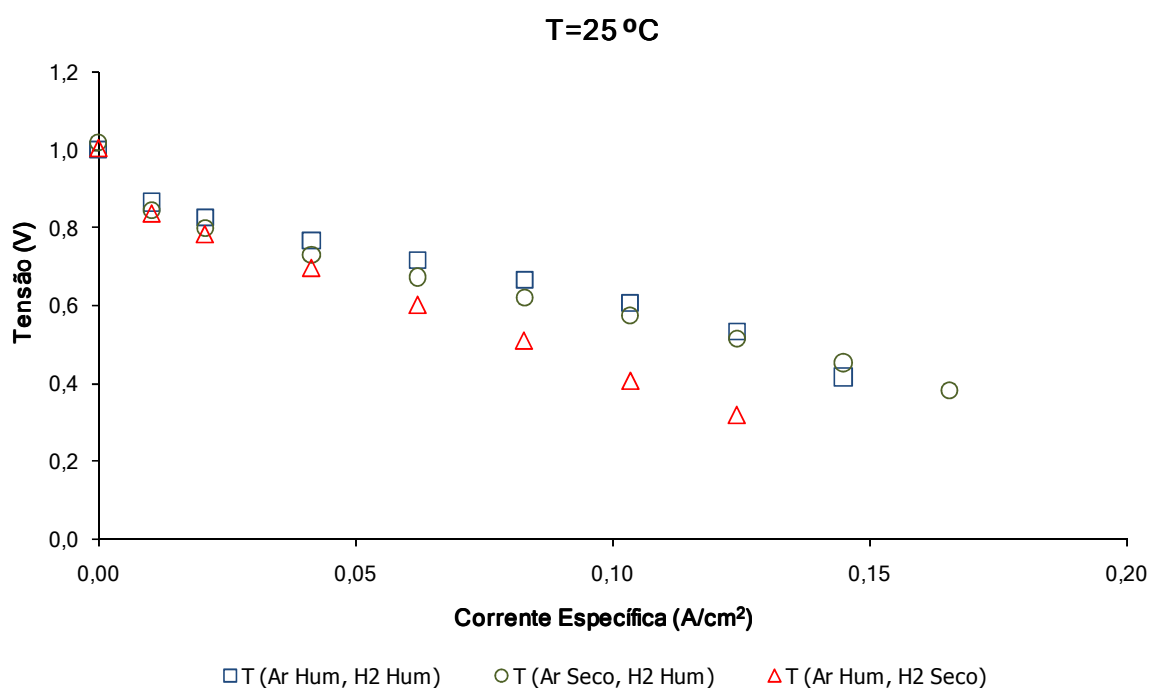


Figura E.5 - Curvas de polarização para três temperaturas da célula, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H_2/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm^2 e temperatura dos gases de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

E.1.3 EFEITO DA HUMIDIFICAÇÃO DOS GASES

Tabela E.3 - Condições operatórias usadas para analisar a influência do grau de humidade relativa dos reagentes no desempenho da célula.

Temperatura da Célula (°C)	Temperatura dos Gases (°C)	Caudal de Ar	Caudal de Hidrogénio	HR (%) de Hidrogénio	HR (%) de Ar
25	25	Excesso de 2	Excesso de 1	95	95
				0	95
				95	0
40	40	Excesso de 2	Excesso de 1	95	95
				0	95
				95	0

Figura E.6 - Curvas de polarização para três condições de humidação, caudais de H_2 /ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm^2 para a temperatura de operação de 25 °C .

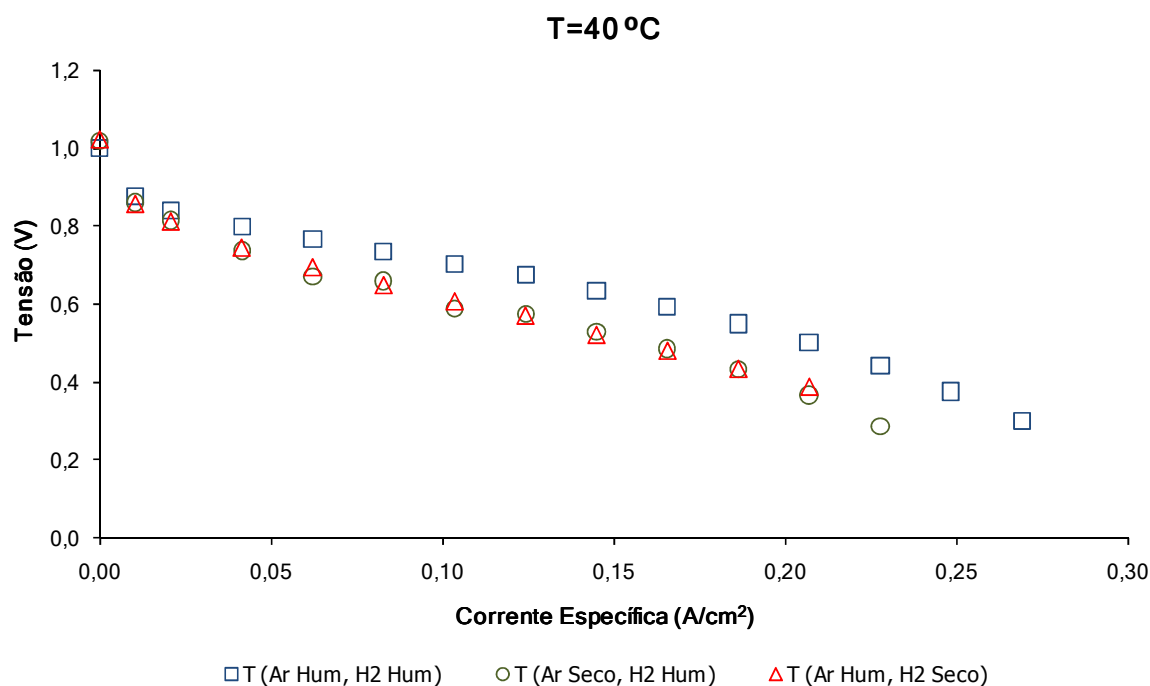


Figura E.7 - Curvas de polarização para três condições de humidificação, caudais de H_2/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para $1 A/cm^2$ para a temperatura de operação de 40 °C.

E.2 CÉLULA COM CONFIGURAÇÃO DE CANAIS MULTISERPENTINA

E.2.1 EFEITO DO CAUDAL DE AR

Tabela E.4 - Condições de operação usadas para analisar a influência do caudal de ar no desempenho da célula.

Temperatura da célula (°C)	Temperatura dos gases (°C)	Caudal de Ar	Caudal de Hidrogénio	HR (%) de Hidrogénio	HR (%) de Ar
25	25	Excesso de 2	Excesso de 1	95	95
		Excesso de 4			
		Excesso de 6			
40	40	Excesso de 2	Excesso de 1	95	95
		Excesso de 4			
		Excesso de 6			

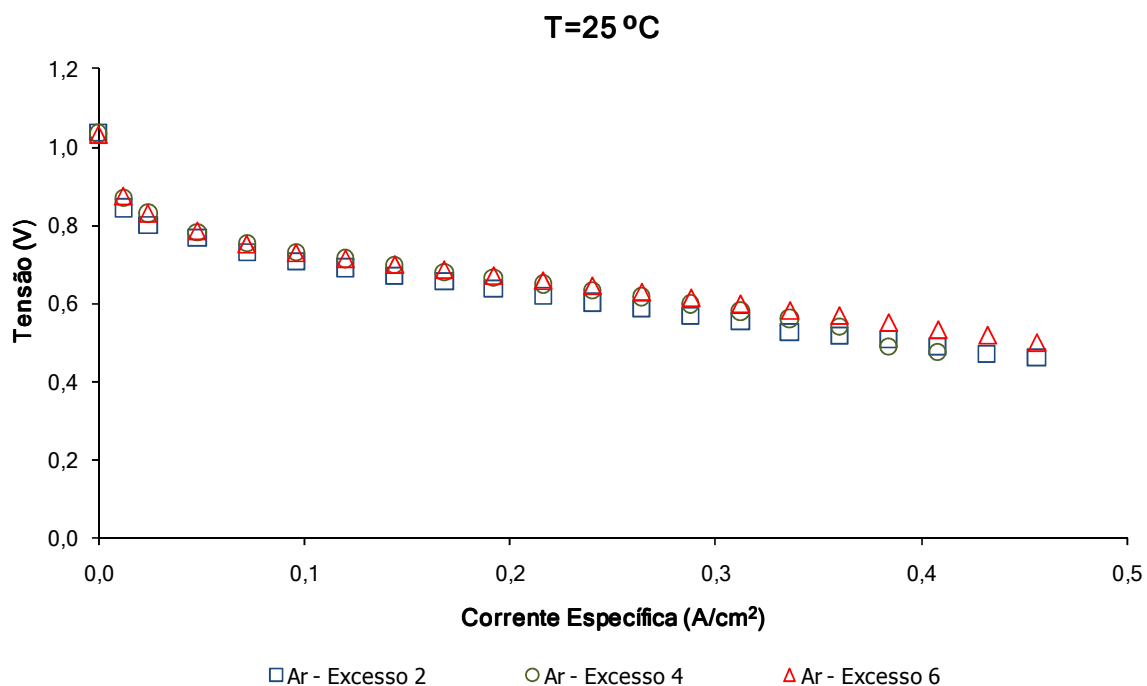


Figura E.8 - Curvas de polarização para diferentes caudais de ar, HR de ambos os gases de 95%, caudal de hidrogénio calculado com $\zeta_a=1$ para 1 A/cm² e temperatura de operação de 25 °C.

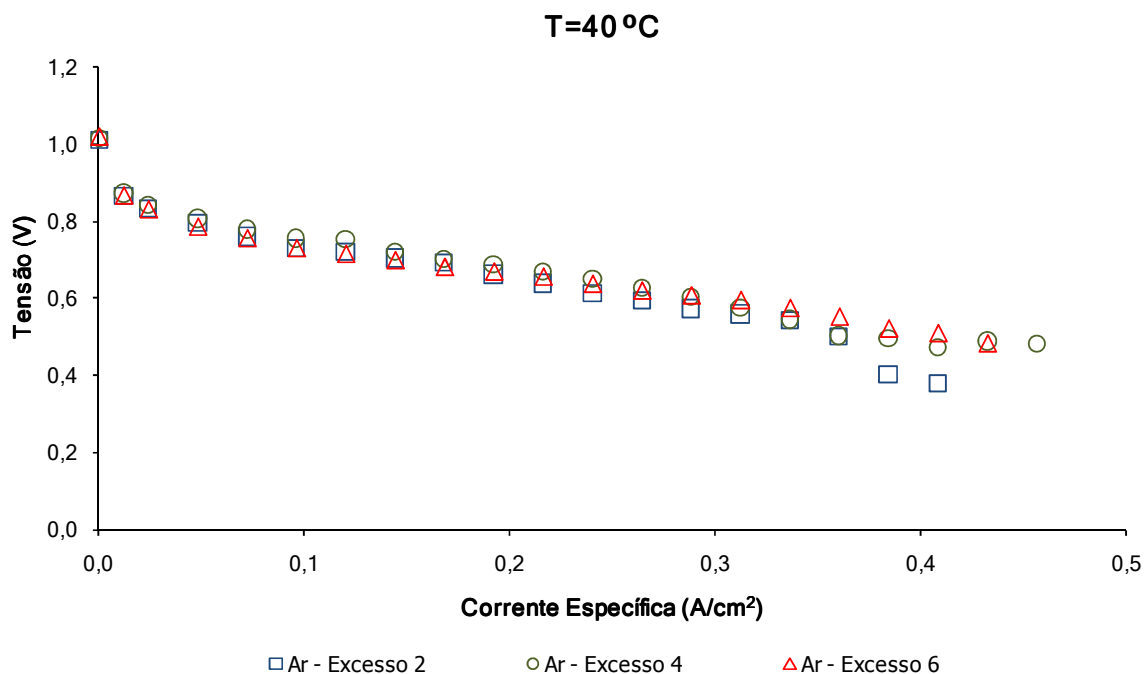


Figura E.9 - Curvas de polarização para diferentes caudais de ar, HR de ambos os gases de 95%, caudal de hidrogénio calculado com $\zeta_a=1$ para 1 A/cm² e temperatura de operação de 40 °C.

E.2.2 EFEITO DA TEMPERATURA DA CÉLULA

Tabela E.5 - Condições operatórias usadas para analisar a influência da temperatura da célula no desempenho da célula.

Temperatura da Célula (°C)	Temperatura dos Gases (°C)	Caudal de Ar	Caudal de Hidrogénio	HR (%) de Hidrogénio	HR (%) de Ar
25	25	Excesso de 2	Excesso de 1	95	95
40					
60					
25	40	Excesso de 2	Excesso de 1	95	95
40					
60					
25	60	Excesso de 2	Excesso de 1	95	95
40					
60					
80					

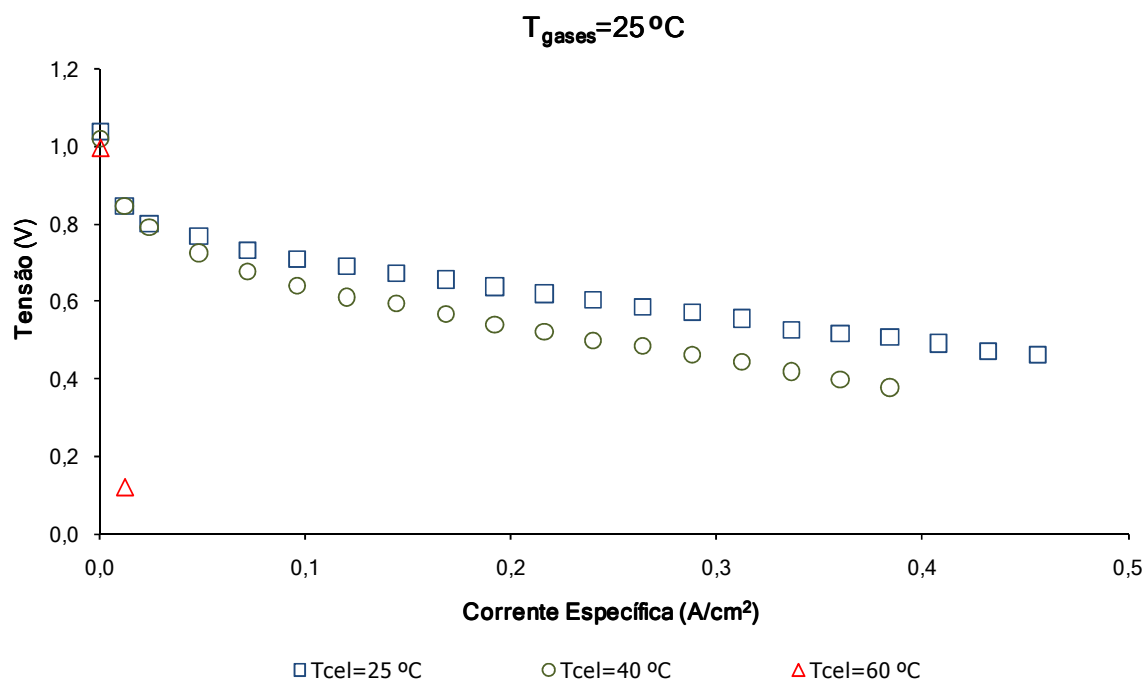


Figura E.10 - Curvas de polarização para três temperaturas da célula, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H₂/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm² e temperatura dos gases de 25 °C.

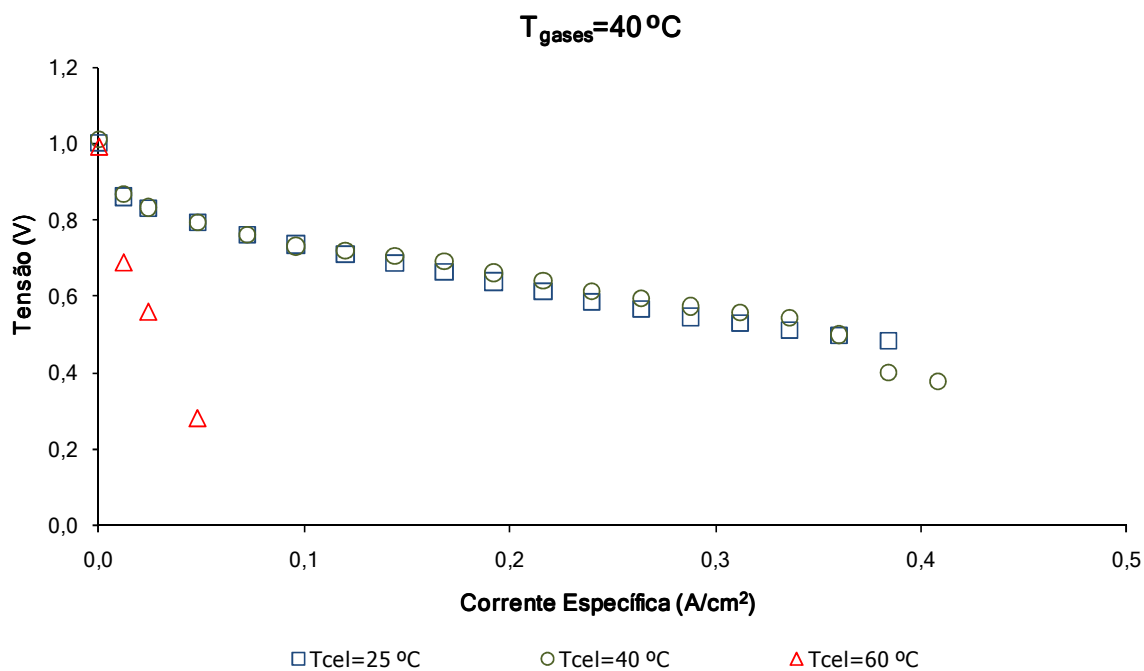


Figura E.11 - Curvas de polarização para três temperaturas da célula, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H_2/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm^2 e temperatura dos gases de 40°C .

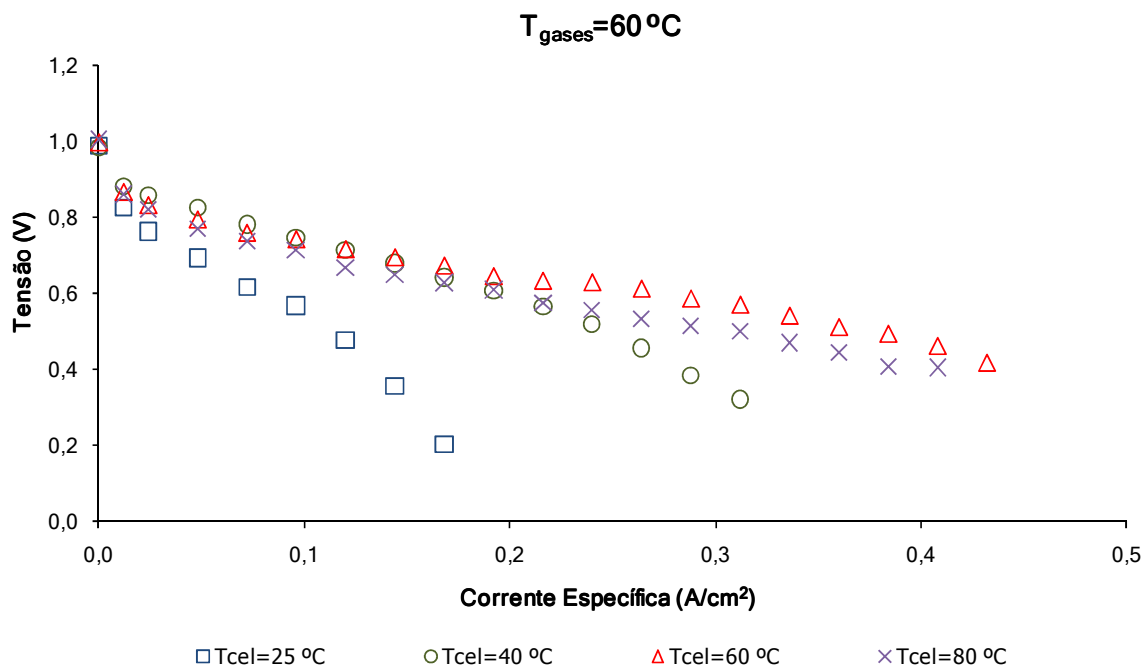


Figura E.12 - Curvas de polarização para três temperaturas da célula, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H_2/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm^2 e temperatura dos gases de 60°C .

E.2.3 EFEITO DA TEMPERATURA DOS GASES

Tabela E.6 - Condições operatórias usadas para analisar a influência da temperatura dos gases no desempenho da célula.

Temperatura da Célula (°C)	Temperatura dos Gases (°C)	Caudal de Ar	Caudal de Hidrogénio	HR (%) de Hidrogénio	HR (%) de Ar
25	25	Excesso de 2	Excesso de 1	95	95
	40				
	60				
40	25	Excesso de 2	Excesso de 1	95	95
	40				
	60				
60	25	Excesso de 2	Excesso de 1	95	95
	40				
	60				

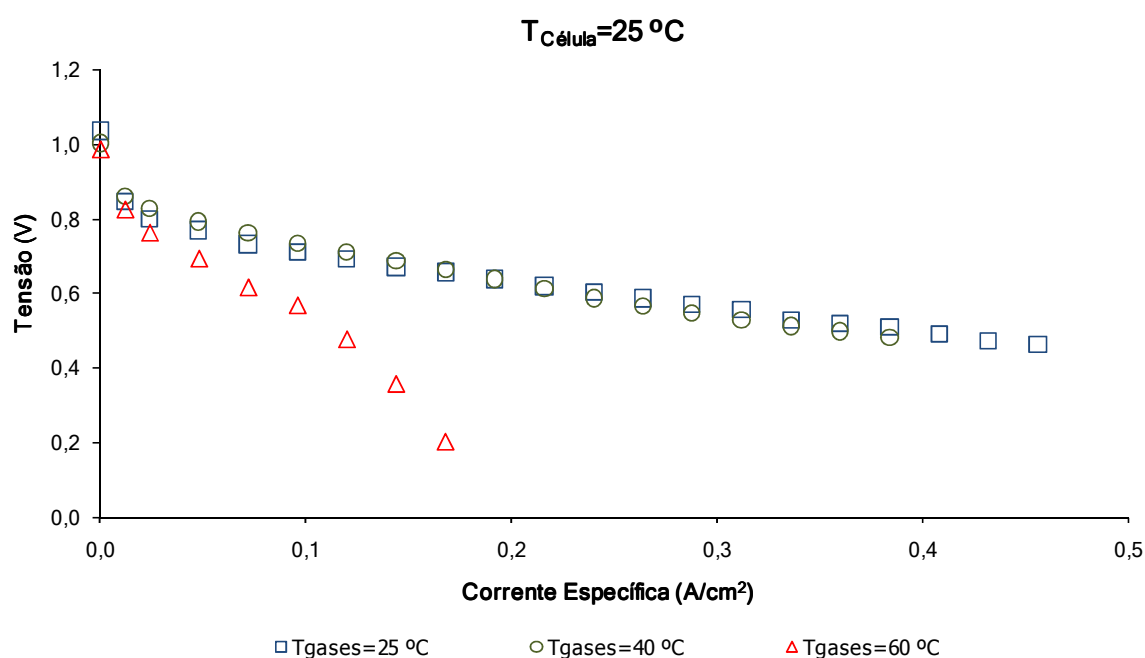


Figura E.13 - Curvas de polarização para três temperaturas de gases, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H_2/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm^2 e temperatura da célula de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

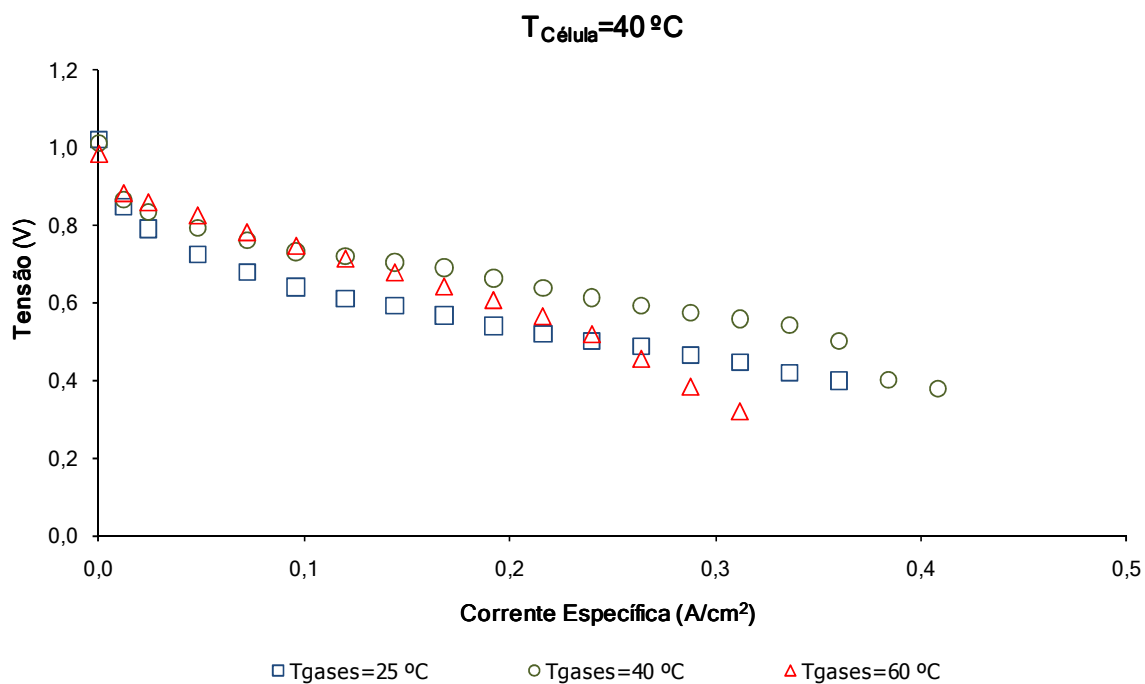


Figura E.14 - Curvas de polarização para três temperaturas de gases, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H_2/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para $1 \text{ A}/\text{cm}^2$ e temperatura da célula de 40°C .

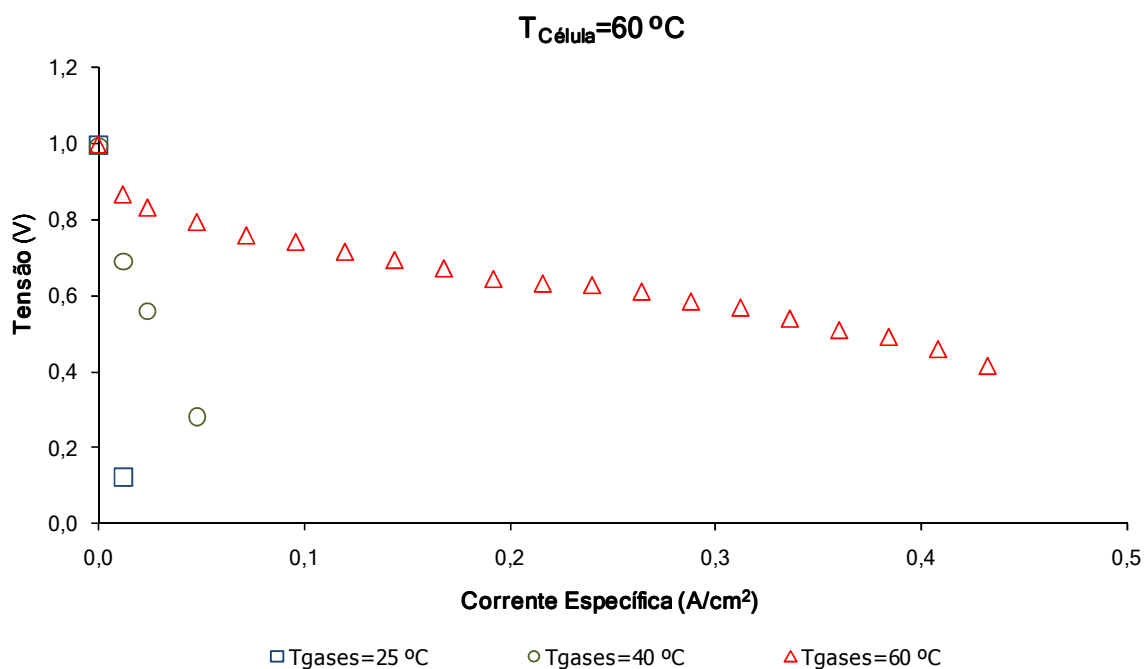


Figura E.15 - Curvas de polarização para três temperaturas de gases, HR de ambos os gases de 95%, caudais de H_2/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para $1 \text{ A}/\text{cm}^2$ e temperatura da célula de 60°C .

E.2.4 EFEITO DA HUMIDIFICAÇÃO DOS GASES

Tabela E.7 - Condições operatórias usadas para analisar a influência do grau de humidade relativa dos reagentes no desempenho da célula.

Temperatura da Célula (°C)	Temperatura dos Gases (°C)	Caudal de Ar	Caudal de Hidrogénio	HR (%) de Hidrogénio	HR (%) de Ar
25	25	Excesso de 2	Excesso de 1	95	95
				0	95
				95	0
40	40	Excesso de 2	Excesso de 1	95	95
				0	95
				95	0

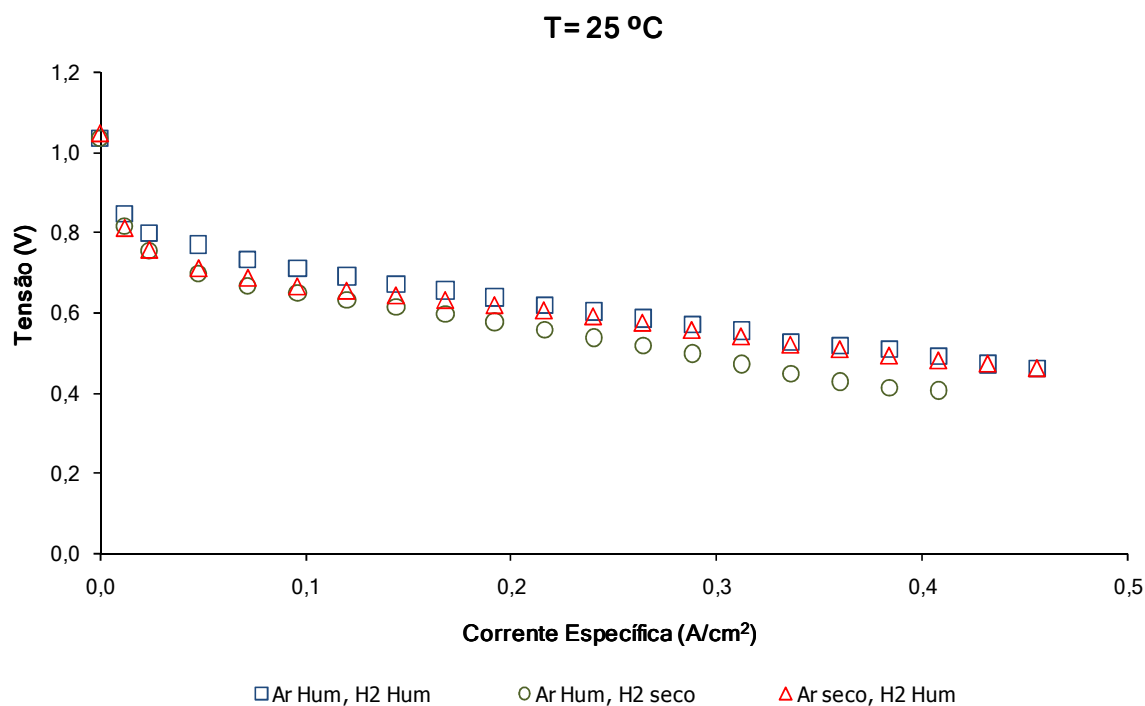


Figura E.16 - Curvas de polarização para três condições de humidificação, caudais de H₂/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm² para a temperatura de operação de 25 °C.

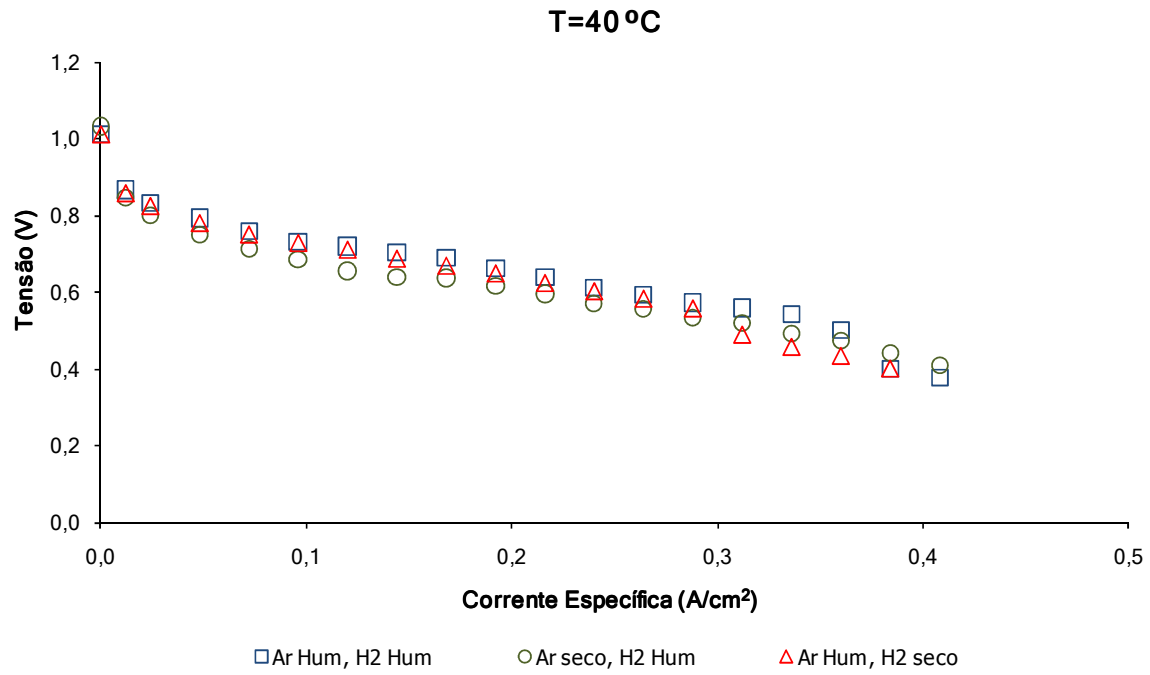


Figura E.17 - Curvas de polarização para três condições de humidificação, caudais de H₂/ar calculados com $\zeta_a=1$ e com $\zeta_c=2$ para 1 A/cm² para a temperatura de operação de 40 °C.

