UM MODELO DINÂMICO PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA POLIMÉRICA.

Vinicius Ribeiro Cardoso

PROJETO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELÉTRICA DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO ELETRICISTA.

Orientador: D. Sc. Marcos Vicente De Brito Moreira.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

DEZEMBRO DE 2010

UM MODELO DINÂMICO PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA POLIMÉRICA.

Vinicius Ribeiro Cardoso

PROJETO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELÉTRICA DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO ELETRICISTA.

Aprovada por:

_____

D.Sc. Marcos Vicente de Brito Moreira

(Orientador)

_____

Dr. -Ing. Luís Guilherme Barbosa Rolim

_____

Ph. D. Sergio Sami Hazan

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

DEZEMBRO DE 2010

Agradecimentos

Agradeço ao professor Marcos Vicente de Brito Moreira pelos inúmeros ensinamentos transmitidos e pela amizade desenvolvida ao longo desta jornada.

Agradeço a Deus pela saúde e força para o cumprimento deste grande desafio.

Agradeço à minha família maravilhosa pelo apoio e motivação nos momentos difíceis. Não consigo imaginar a conclusão desta longa jornada sem sua presença em minha vida.

Por fim, agradeço aos grandes amigos de turma pelo companheirismo e pelas longas horas de estudo mantendo sempre a alegria presente.

Resumo do projeto apresentado ao corpo docente, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Eletricista.

UM MODELO DINÂMICO PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA POLIMÉRICA.

Vinicius Ribeiro Cardoso

Dezembro/2010

Orientador: Marcos Vicente de Brito Moreira

A célula a combustível é um dispositivo eletroquímico que transforma energia química em energia elétrica combinando hidrogênio e oxigênio, na presença de um agente oxidante, produzindo eletricidade. Dentre os diferentes tipos de células, destacam-se as células a combustível de membrana polimérica, por apresentarem alta densidade de potência (0,8 W/cm²), alta eficiência (em torno de 45%) e baixa emissão de poluentes. Diversos modelos estáticos e dinâmicos são encontrados na literatura com o objetivo de prever o comportamento de células a combustível em diferentes condições de operação. Neste trabalho, é proposto um modelo dinâmico simples que permite analisar e prever o comportamento em regime transitório de sistemas de células a combustível. O modelo, implementado no *Simulink*, pode ser utilizado como base para estudos relacionados ao controle de células a combustível.

Conteúdo

Capítulo 1 - Introdução 1

Capítulo 2 - Princípio de funcionamento de uma célula a combustível de membrana polimérica 4

2.1. Células a combustível de hidrogênio 4

2.2. Gerenciamento de água na célula 7

2.3. Consumo dos gases reagentes 11

2.4. Sistema de empilhamento de células 12

2.5. Conclusão 14

Capítulo 3 - Modelos estáticos de células a combustível do tipo PEM 15

3.1. Potencial de equilíbrio termodinâmico 16

3.2. Perdas por ativação 25

3.3. Perdas ôhmicas 30

3.4. Perdas por concentração 31

3.5. Tensão de saída da célula 32

3.6. Conclusão 35

Capítulo 4 - Modelos dinâmicos de células a combustível do tipo PEM 36

4.1. Modelo dinâmico de Wang et al. [9] 36

4.2. Um novo modelo dinâmico para um empilhamento de células do tipo PEM 45

4.3. Identificação do modelo 49

4.4. Comparação entre os modelos dinâmicos 57

4.5. Conclusão 69

Capítulo 5 - Conclusão e proposta de trabalhos futuros 71

Referências bibliográficas 72

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Processo de eletrólise da água (a); e o funcionamento de uma célula a combustível (b). 5

Figura 2.2 - Reações nos eletrodos de uma célula a combustível de membrana polimérica. 7

Figura 2.3 - Gerenciamento de água no interior da célula. 11

Figura 2.4 - Placas bipolares. 13

Figura 3.1 - Curva de polarização típica de uma célula a combustível de membrana polimérica. 33

Figura 4.1 - Ilustração do efeito de charge double layer que ocorre na superfície de contato do eletrodo com a membrana. 40

Figura 4.2 - Circuito elétrico equivalente da célula considerando o efeito de charge double layer. 44

Figura 4.3 - Dados da simulação do empilhamento Avista Labs SR-12 500W pelo modelo [9], para 25°C (pontos em verde), 45°C (pontos em azul), e 65°C (pontos em vermelho), todos obtidos com Pan=1,5 atm e Pca=1,0 atm. 51

Figura 4.4 - Dados da simulação do empilhamento Avista Labs SR-12 500W pelo modelo [9], para 25°C (pontos em verde), 45°C (pontos em azul), e 65°C (pontos em vermelho), todos obtidos com Pan=2,5 atm e Pca=2,0 atm. 51

Figura 4.5 - Dados da simulação do empilhamento Avista Labs SR-12 500W pelo modelo [9], para 25°C (pontos em verde), 45°C (pontos em azul), e 65°C (pontos em vermelho), todos obtidos com Pan=3,5 atm e Pca=3,0 atm. 52

Figura 4.6 - Dados da simulação do empilhamento Avista Labs SR-12 500W, pelo modelo [9], e curvas ajustadas pelo modelo estático. Para Pan=1,5 atm e Pca=1,0 atm, e temperaturas de 25°C (pontos em verde), 45°C (pontos em azul), e 65°C (pontos em vermelho). 55

Figura 4.7 - Dados da simulação do empilhamento Avista Labs SR-12 500W, pelo modelo [9], e curvas ajustadas pelo modelo estático. Para Pan=2,5 atm e Pca=2,0 atm, e temperaturas de 25°C (pontos em verde), 45°C (pontos em azul), e 65°C (pontos em vermelho). 56

Figura 4.8 - Dados da simulação do empilhamento Avista Labs SR-12 500W, pelo modelo [9], e curvas ajustadas pelo modelo estático. Para

Pan=3,5 atm e Pca=3,0 atm, e temperaturas de 25°C (pontos em verde), 45°C (pontos em azul), e 65°C (pontos em vermelho). 56

Figura 4.9 - Diagrama representativo do modelo dinâmico desenvolvido no Simulink. 57

Figura 4.10 - Diagrama desenvolvido no Simulink para o modelo dinâmico proposto. 58

Figura 4.11 - Corrente de entrada dos modelos. 59

Figura 4.12 - Comparação entre a simulação do modelo [9] para o empilhamento Avista Labs SR-12 500W (curva em azul) e a saída do modelo proposto (curva em preto). Para T=25°C, Pan=1,5 atm e Pca=1,0 atm. 60

Figura 4.13 - Comparação entre a simulação do modelo [9] para o empilhamento Avista Labs SR-12 500W (curva em azul) e a saída do modelo proposto (curva em preto). Para T=25°C, Pan=2,5 atm e Pca=2,0 atm. 60

Figura 4.14 - Comparação entre a simulação do modelo [9] para o empilhamento Avista Labs SR-12 500W (curva em azul) e a saída do modelo proposto (curva em preto). Para T=25°C, Pan=3,5 atm e Pca=3,0 atm. 61

Figura 4.15 - Comparação entre a simulação do modelo [9] para o empilhamento Avista Labs SR-12 500W (curva em azul) e a saída do modelo proposto (curva em preto). Para T=45°C, Pan=1,5 atm e Pca=1,0 atm. 62

Figura 4.16 - Comparação entre a simulação do modelo [9] para o empilhamento Avista Labs SR-12 500W (curva em azul) e a saída do modelo proposto (curva em preto). Para T=45°C, Pan=2,5 atm e Pca=2,0 atm. 62

Figura 4.17 - Comparação entre a simulação do modelo [9] para o empilhamento Avista Labs SR-12 500W (curva em azul) e a saída do modelo proposto (curva em preto). Para T=45°C, Pan=3,5 atm e Pca=3,0 atm. 63

Figura 4.18 - Comparação entre a simulação do modelo [9] para o empilhamento Avista Labs SR-12 500W (curva em azul) e a saída do modelo proposto (curva em preto). Para T=65°C, Pan=1,5 atm e Pca=1,0 atm. 64

Figura 4.19 - Comparação entre a simulação do modelo [9] para o empilhamento Avista Labs SR-12 500W (curva em azul) e a saída do modelo proposto (curva em preto). Para T=65°C, Pan=2,5 atm e Pca=2,0 atm. 64

Figura 4.20 - Comparação entre a simulação do modelo [9] para o empilhamento Avista Labs SR-12 500W (curva em azul) e a saída do modelo proposto (curva em preto). Para T=65°C, Pan=3,5 atm e Pca=3,0 atm. 65

Figura 4.21 - Circuito elétrico equivalente da célula quando se despreza a influência do capacitor C. 66

Figura 4.22 - Comparação entre a saída do modelo proposto considerando a tensão Vc (curva em azul) e desprezando-a (curva pontilhada em preto) para T=25°C, Pan=1,5 atm e Pca=1,0 atm. 67

Figura 4.23 - Comparação entre a saída do modelo proposto considerando a tensão Vc (curva em vermelho) e desprezando-a (curva pontilhada em preto) para T=45°C, Pan=1,5 atm e Pca=1,0 atm. 67

Figura 4.24 - Comparação entre a saída do modelo proposto considerando a tensão Vc (curva em verde) e desprezando-a (curva pontilhada em preto) para T=65°C, Pan=1,5 atm e Pca=1,0 atm. 68

Lista de tabelas

Tabela 3.1 - Valores de $\Delta\overline{g}_f$ para diferentes temperaturas. 18

Tabela 4.1 - Parâmetros do modelo para o empilhamento SR-12 500W... 54

Nomenclatura

ϕ Umidade relativa da membrana

$P_{H_2O}^{sat}$ Pressão de saturação de vapor d'água (*atm*)

P_w Pressão parcial de água (*atm*)

T Temperatura da célula (*K*)

$\dot{n}_{H_2O}$ Vazão molar de água (*mol/s*)

I Densidade de corrente da célula (*A/cm²*)

I_0 Densidade de corrente de troca da célula (*A/cm²*)

i Corrente da célula (*A*)

F Constante de Faraday (*96487 C*)

R Constante universal dos gases (8,*314 J/Kmol*)

$\dot{n}_{O_2}$ Vazão molar de oxigênio consumido (*mol/s*)

$\dot{n}_{ar}$ Vazão molar de ar consumido (*mol/s*)

$\dot{n}_{H_2}$ Vazão molar de hidrogênio consumido (*mol/s*)

H Entalpia (*J*)

S Entropia (*J/K*)

G Energia livre de Gibbs (*J*)

$\overline{g}$ Energia livre de Gibbs por mol (*J/mol*)

N Número de Avogadro (*6,02x10²³*)

$E°$ Tensão reversível de circuito aberto à pressão padrão (*V*)

$\Delta\overline{g}_f^{\,0}$ Variação da energia livre de Gibbs de formação por mol à pressão padrão (*J/mol*)

E Potencial termodinâmico (*V*)

P_{H_2} Pressão parcial de H_2 na camada catalítica do anodo (*atm*)

P_{O_2} Pressão parcial de O_2 na camada catalítica do catodo (*atm*)

P_{ca} Pressão do catodo (*atm*)

$x_{H_2O}^{ca}$ Fração molar de água no canal do catodo

x_{N_2} Fração molar de nitrogênio no canal do catodo

$x_{H_2O}^{an}$ Fração molar de água no canal do anodo

$\varepsilon_1, ..., \varepsilon_4$ Coeficientes do potencial E

η_{ati} Perda por ativação (*V*)

$\xi_1, ..., \xi_4$ Parâmetros de η_{ati}, dada pela equação (3.35)

$C_{O_2}^*$ Concentração efetiva de oxigênio na camada catalítica do catodo (*mol/cm³*)

A Área ativa da célula (*cm²*)

$C_{H_2}^*$ Concentração efetiva de hidrogênio na camada catalítica do anodo (*mol/cm³*)

$\alpha_1, ..., \alpha_5$ Parâmetros de η_{ati}, dada pela equação (3.34)

R_{int} Resistência interna equivalente da célula (Ω)

R_e Resistência específica por área da célula ($k\Omega/cm^2$)

$r_1, ..., \mathrm{r}_6$ Parâmetros de R_{int}

η_{ohm} Perda ôhmica (*V*)

η_{conc} Perda por concentração (*V*)

V_{cel} Tensão de saída da célula unitária (*V*)

n_{cel} Número de células

$\psi_1, ..., \psi_9$ Parâmetros da tensão V_{cel}

V_a Volume de H_2 no anodo (*m³*)

V_c Volume de O_2 no catodo (*m³*)

$M_{i,ent}$ Vazão molar do elemento *i* que entra na célula (*mol/s*)

$M_{i,sai}$ Vazão molar do elemento *i* que sai da célula (*mol/s*)

$M_{i,liq}$ Vazão molar líquida do elemento *i* (*mol/s*)

τ_a Atraso no fluxo de combustível (*s*)

τ_c Atraso no fluxo de oxidante (*s*)

τ_e Atraso total na célula (*s*)

λ_e Constante utilizada no cálculo de $E_{d,cel}$ (Ω)

$E_{d,cel}$ Perda de tensão devida ao atraso de combustível e oxidante (*V*)

R_{ohm} Resistência ôhmica (Ω)

R_{ati} Resistência devido à ativação (Ω)

R_{conc} Resistência devido à concentração (Ω)

Vc Tensão no capacitor (*V*)

Capítulo 1

Introdução

Este trabalho é motivado pelo principal problema encontrado hoje na matriz energética mundial: o consumo descontrolado de combustíveis fósseis. A continuidade do abastecimento energético do planeta ainda depende destes combustíveis. Por outro lado eles contribuem diretamente para a poluição ambiental, principalmente pela emissão de gases causadores do efeito estufa.

A possibilidade de uma futura escassez destes combustíveis, juntamente com a necessidade de preservação do meio ambiente, mostra a importância do desenvolvimento de pesquisas em fontes alternativas de energia que possuam maior eficiência e menor impacto ambiental pela substituição do uso de carvão e petróleo por matérias primas renováveis.

As células a combustível de membrana polimérica apresentam-se como uma tecnologia altamente promissora no contexto de geração distribuída. A geração distribuída pode ser definida como uma geração que não é planejada de modo centralizado, ou ainda como uma pequena central de geração que é conectada à rede de distribuição, e se encontra próxima ao consumidor. Outros campos de aplicação muito promissores são os eletrônicos portáteis e os veículos, responsáveis por uma das maiores fontes de poluição atmosférica.

As células a combustível constituem uma forma eficiente de geração de energia e possuem alta confiabilidade quando operam em regime permanente,

porém elas não apresentam uma resposta instantânea às variações de cargas elétricas, devido à velocidade das reações químicas e às suas características termodinâmicas. Portanto, para que seja possível a utilização efetiva das células a combustível em sistemas de geração de energia é necessário compreender os diversos fenômenos que ocorrem nestes dispositivos e, assim, desenvolver modelos matemáticos capazes de prever seu comportamento durante situações transitórias de carga.

Diversos modelos matemáticos podem ser encontrados na literatura para as células a combustível de membrana polimérica, como os propostos em [1], [3], [4], [5], [6], [7] e [8], para estudos em regime permanente, e [9], [10] e [11], para análise do desempenho transitório. A maioria destes estudos baseia-se em reações eletroquímicas e equações empíricas. Em [1] e [9] as propriedades eletroquímicas das células são representadas utilizando-se circuitos elétricos.

Neste trabalho é proposto um modelo dinâmico capaz de representar o comportamento de uma célula a combustível de membrana polimérica quando submetida a variações de carga. O modelo dinâmico tem como base o modelo estático proposto em [4], por apresentar grande facilidade para identificação de seus parâmetros, e utiliza os conceitos apresentados em [9] para considerar a dinâmica da célula.

Este trabalho está estruturado da seguinte forma: no capítulo 2 são apresentados os fundamentos teóricos de células a combustível. No capítulo 3 é feita uma comparação entre três modelos estáticos encontrados na literatura. No capítulo 4 é apresentado o modelo dinâmico proposto em [9] e, baseado neste

modelo, é proposto um novo modelo dinâmico mais simples. Por fim, no capítulo 5, são apresentadas as conclusões e propostas de trabalhos futuros.

Capítulo 2

Princípio de funcionamento de uma célula a combustível de membrana polimérica

Neste capítulo são apresentados fundamentos teóricos necessários para a compreensão do funcionamento de uma célula a combustível de membrana polimérica. Na seção 2.1 é apresentado o princípio básico de operação de uma célula a combustível de hidrogênio. Na seção 2.2 é apresentado o gerenciamento de água na célula. Na seção 2.3 são apresentadas as equações que determinam o consumo de gases reagentes durante a operação da célula, e por fim, na seção 2.4, são apresentadas as conclusões deste capítulo.

2.1. Células a combustível de hidrogênio

O princípio de funcionamento de uma célula a combustível de hidrogênio pode ser entendido como o processo reverso da eletrólise da água. Na eletrólise, aplica-se uma corrente externa, como representado na figura 2.1 (a), resultando na separação da água em hidrogênio e oxigênio. Já na célula a combustível ocorre exatamente o oposto. Como mostrado na figura 2.1 (b), hidrogênio e oxigênio são recombinados e uma pequena corrente elétrica é produzida.

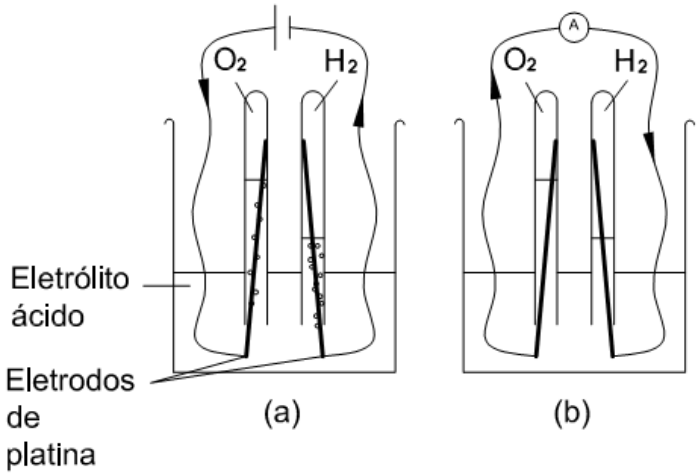

Figura 2.1 - Processo de eletrólise da água (a); e o funcionamento de uma célula a combustível (b).

A célula a combustível de membrana polimérica (*PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), é composta basicamente por dois eletrodos separados por uma membrana fina e porosa.

Os eletrodos utilizados na PEMFC são elementos condutores que apresentam uma estrutura porosa e extremamente fina, o que possibilita a difusão dos gases hidrogênio e oxigênio. Esses eletrodos possuem em sua estrutura partículas de platina que atuam como catalisadores nas reações químicas durante a operação da célula.

A membrana polimérica é uma estrutura delgada que permite o deslocamento dos íons H^+, formados na camada catalítica do anodo, até o catodo. O material que constitui esta membrana é um polímero orgânico sólido, geralmente ácido politetrafluoretileno, capaz de conduzir íons quando em solução aquosa.

O hidrogênio gasoso é injetado nos canais do anodo sob determinada pressão. Esse gás desloca-se pelo eletrodo poroso até alcançar sua camada catalítica onde reage, liberando prótons e elétrons, como mostra a seguinte semi-reação:

$$2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^- . \tag{2.1}$$

Os íons H^+, formados pela dissociação da molécula de hidrogênio, deslocam-se através da membrana polimérica, na presença de água, até chegarem à camada catalítica do catodo. Ao mesmo tempo ocorre o deslocamento dos elétrons liberados até o catodo, por meio de um circuito externo, proporcionando o surgimento de uma corrente elétrica contínua.

No canal do catodo é feito o fornecimento do agente oxidante, que pode ser oxigênio ou ar. Quando o oxidante entra em contato com a camada catalítica do catodo ocorre uma reação entre elétrons vindos do anodo e os íons H^+ vindos da membrana, formando água e liberando calor de acordo com a seguinte semi-reação:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O . \tag{2.2}$$

Portanto, a reação global da célula é:

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O + \text{calor} + \text{energia elétrica} . \tag{2.3}$$

A figura 2.2 representa onde ocorrem estas reações e o fluxo de carga para uma célula de membrana polimérica. Pode ser observado, a partir da reação global da célula (2.3), que seus produtos finais são apenas energia elétrica, calor e água.

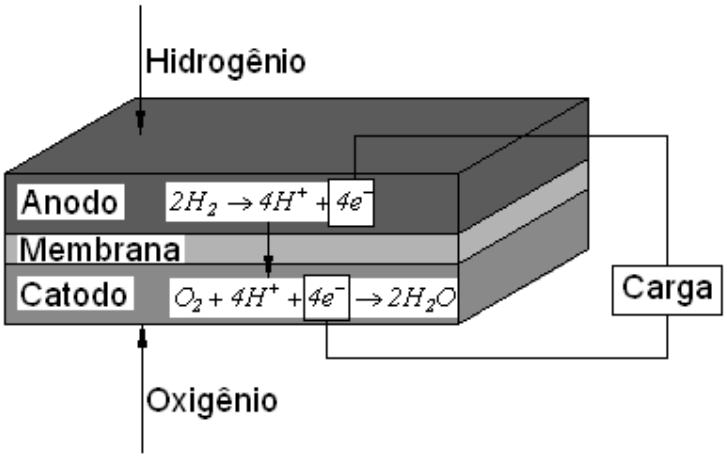

Figura 2.2 - Reações nos eletrodos de uma célula a combustível de membrana polimérica.

2.2. Gerenciamento de água na célula

A condutividade de prótons pela membrana é diretamente proporcional à sua umidade, sendo fundamental um adequado gerenciamento da água na célula. De acordo com [1], para garantir a eficiência do transporte de prótons, a umidade da membrana deve estar entre 80% e 100%. Dessa forma evita-se o ressecamento da membrana e também a condensação do vapor d'água. Isso é obtido com a umidificação dos gases de entrada com fator próximo a 100%.

A umidade relativa é definida como a razão entre a pressão parcial de água em um gás a uma determinada temperatura, e a pressão de vapor saturado de água. Se a pressão parcial for maior que a pressão de vapor saturado de água, para uma temperatura constante, ocorrerá a condensação desse vapor.

Dessa maneira, a umidade relativa de um gás pode ser obtida pela razão:

$$\phi = \frac{P_w}{P_{H_2O}^{sat}} \times 100\% , \qquad (2.4)$$

em que P_w denota a pressão parcial de água no gás e $P_{H_2O}^{sat}$ denota a pressão de vapor saturado de água.

É importante ressaltar que a pressão de vapor saturado de água, $P_{H_2O}^{sat}$, varia de forma não-linear com a temperatura, T, sendo determinada pela expressão [7]:

$$log_{10} P_{H_2O}^{sat} = -2{,}1794 + 0{,}02953(T - 273{,}15) - 9{,}1837 \times 10^{-5} \times (T - 273{,}15)^2 + 1{,}4454 \times 10^{-7} (T - 273{,}15)^3 . \quad (2.5)$$

O excesso de água na membrana dificulta a difusão dos gases pelos eletrodos devido ao bloqueio de seus poros causado pelo acúmulo de água. Por outro lado, se houver desidratação da membrana, ocorrerá um aumento da resistência ao fluxo de prótons e, consequentemente, uma redução na corrente elétrica fornecida à carga externa.

O controle da umidade da célula é fundamental para garantir um bom desempenho de uma célula a combustível. Normalmente, componentes externos a célula são utilizados no intuito de manter os gases reagentes e a membrana polimérica umidificados para diferentes condições de operação.

Dentre as diversas possibilidades existentes para umidificação externa, dois métodos se destacam para utilização em células a combustível: o método do borbulhamento e a injeção direta de água utilizando spray. A escolha do método a se utilizar é de grande importância, pois eles aumentam a complexidade e os gastos operacionais, além de elevar o custo do sistema.

No método de borbulhamento, os gases antes de serem inseridos nos canais do anodo e do catodo, borbulham em um recipiente contendo água destilada. Ao fazer isso, os gases arrastam moléculas de água aumentando assim o seu “grau de hidratação”. O controle da umidade desejada é feito pela temperatura da água destilada em que o gás é borbulhado. O equipamento utilizado nesse método, conhecido como saturador adiabático, é apresentado na figura 2.3. Esse saturador possui dois recipientes isolados entre si sendo um mais interno, onde o gás é borbulhado na água destilada, e outro mais externo onde ocorre o fluxo constante de um fluido, à uma temperatura controlada, utilizado para controlar a temperatura da água presente no recipiente interno.

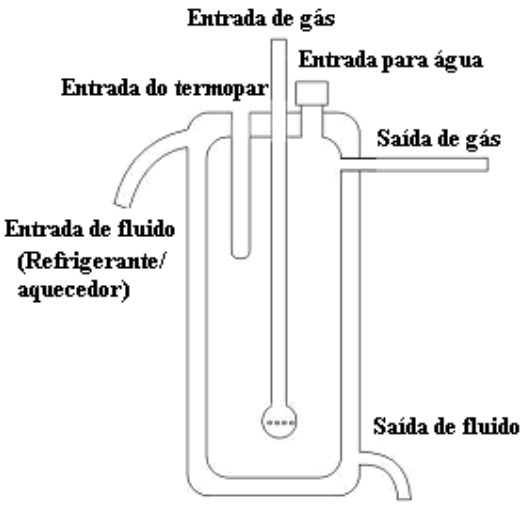

Figura 2.3 – Saturador adiabático.

No método via injeção direta de água com spray, faz-se necessária a utilização de compressores ou bombas para pressurizar e borrifar a água diretamente nos canais de fornecimento dos gases reagentes. Também é necessária a utilização de uma válvula solenóide para abrir e fechar o injetor.

Neste trabalho é feita a suposição que a umidade da célula é efetivamente controlada, e que os gases de entrada são umidificados a 100%.

O balanço de água na célula é fundamental para a compreensão de suposições feitas no capítulo 3. Na célula de membrana polimérica, a água é produzida no catodo e, em uma situação ideal, devido à membrana ser tão fina, esta se difundiria do catodo para o anodo através do eletrólito mantendo a hidratação da célula em um nível ideal. Porém, na realidade, isso não ocorre. Para que haja o deslocamento de um próton H^+ do anodo para o catodo, são necessárias cinco moléculas de água [1], o que reduz a umidade do anodo e aumenta, ainda mais, a do catodo.

A figura 2.4 ilustra um corte transversal na célula, mostrando como ocorre o fluxo de água em seu interior [1]. Considerando-se que a água oriunda da reação $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ é formada no catodo, e que para o deslocamento de um próton H^+ através da membrana são necessárias cinco moléculas de água, a concentração de água no canal do catodo é maior que no anodo. Para levar em consideração esta diferença de concentração de água nos eletrodos, considera-se na modelagem que a pressão efetiva de vapor d'água no canal do anodo é 50% da pressão de vapor saturado de água, $P_{H_2O}^{sat}$, e a pressão efetiva de vapor d'água no canal do catodo é 100%.

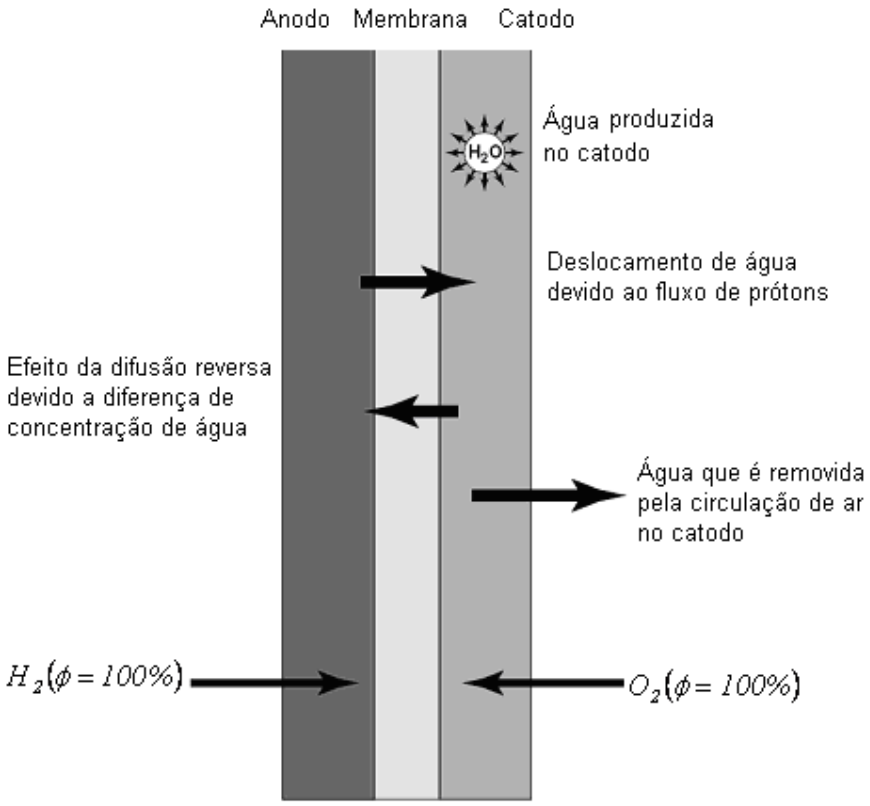

Figura 2.4 – Gerenciamento de água no interior da célula.

2.3. Consumo dos gases reagentes

A determinação da quantidade consumida dos gases reagentes durante a operação da célula, em regime permanente, é importante para a compreensão do fenômeno apresentado no capítulo 4 para modelar o efeito da conservação de massa desses reagentes durante a variação de corrente na célula.

Para cada mol de oxigênio que reage, conforme a semi-reação (2.2), quatro elétrons são transferidos do anodo para o catodo, portanto, a vazão de oxigênio consumido depende da corrente consumida pela carga [1], e pode ser obtida a partir da seguinte relação:

$$Carga = 4F \times Quantidade\ O_2. \tag{2.6}$$

Derivando-se a equação (2.6) no tempo, obtém-se:

$$\dot{n}_{O_2} = \frac{i}{4F} \quad (mol.s^{-1}). \tag{2.7}$$

Fazendo-se a conversão entra as unidades $(mol.s^{-1})$ para $(kg.s^{-1})$, pela substituição do valor da massa molar do oxigênio $(16\ g.mol^{-1})$ e do valor da constante de Faraday, obtém-se:

$$\dot{n}_{O_2} = 8{,}29 \times 10^{-8}\, i \quad (kg.s^{-1}). \tag{2.8}$$

De maneira análoga, para cada mol de hidrogênio que reage, conforme a semi-reação (2.1), dois elétrons são transferidos do anodo para o catodo, portanto a vazão de hidrogênio consumido no anodo pode ser obtida a partir da seguinte relação [1]:

$$\dot{n}_{H_2} = \frac{i}{2F} \quad (mol.s^{-1}). \tag{2.9}$$

Fazendo-se a conversão entra as unidades $(mol.s^{-1})$ para $(kg.s^{-1})$, pela substituição do valor da massa molar do hidrogênio $(2{,}02\, g.mol^{-1})$ e do valor da constante de Faraday, tem-se:

$$\dot{n}_{H_2} = 1{,}05 \times 10^{-8}\, \mathrm{i} \quad (\mathrm{kg}.s^{-1}). \tag{2.10}$$

2.4. Sistema de empilhamento de células

A tensão elétrica produzida por uma célula unitária possui um valor pequeno (geralmente entre 0,4 e 1,2 V). Para atender à necessidade de alimentação de

cargas elétricas, que geralmente não trabalham com nível de tensão tão baixo, monta-se um sistema com várias células a combustível ligadas em série.

A maneira mais usual de se solucionar esse problema é utilizando as chamadas placas bipolares. A placa bipolar, como o próprio nome sugere, possui duas superfícies que conectam eletricamente duas células adjacentes, possibilitando a distribuição de hidrogênio para o anodo de uma célula e de oxigênio para o catodo da célula adjacente.

A figura 2.5 ilustra a estrutura de um empilhamento, formado com o uso de placas bipolares, mostrando as ranhuras de cada placa que permitem a circulação dos gases.

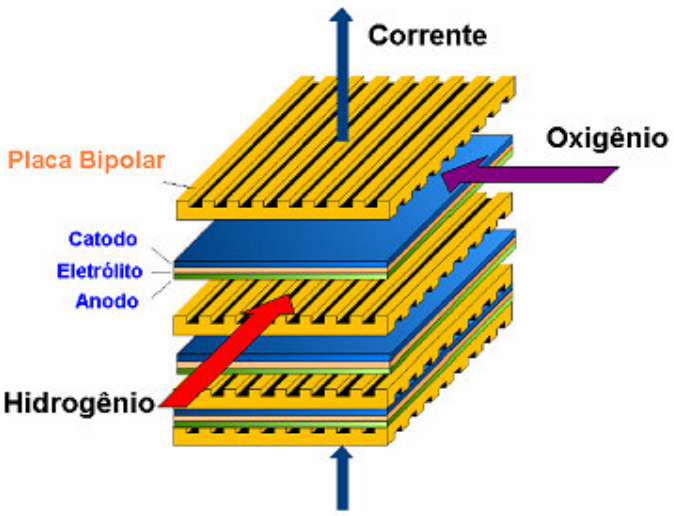

Figura 2.5 - Placas bipolares.

Como a célula é um dispositivo que opera com alto nível de corrente e baixo nível de tensão, utilizam-se na composição dessas placas bipolares materiais com excelente capacidade de condução de corrente, de modo a reduzir as perdas por correntes parasitas.

Se a quantidade de células postas em série em um empilhamento for n_{cel}, sua tensão de saída será dada por:

$$V_s = n_{cel} V_{cel}. \tag{2.11}$$

2.5. Conclusão

Neste capítulo foram apresentados alguns conceitos fundamentais para o entendimento do princípio de funcionamento de uma célula a combustível. Foi, também, apresentado o gerenciamento de água e como é feito o controle de umidade na célula. Além disso, foram apresentadas as equações que determinam a taxa de utilização dos gases reagentes da célula.

Por fim, foi definida a maneira como é construído um sistema formado pelo empilhamento de diversas células unitárias em série. No capítulo 3 será apresentada uma revisão bibliográfica da modelagem estática de uma célula a combustível de membrana polimérica que será utilizada posteriormente para realização da modelagem dinâmica.

Capítulo 3

Modelos estáticos de células a combustível do tipo PEM

A existência de um modelo matemático capaz de prever a variação da tensão da célula em função de suas condições de operação é fundamental ao desenvolvimento de sistemas de controle de células a combustível.

Neste capítulo são apresentados três modelos obtidos na literatura que descrevem o comportamento estático de uma célula a combustível do tipo PEM: Larminie & Dicks [1]; Amphlett et al. [3], [5]; e Moreira & Silva [4]. Esses modelos são considerados semi-empíricos, ou seja, suas equações são obtidas a partir da teoria eletroquímica e seus parâmetros são ajustados utilizando métodos matemáticos.

De uma maneira geral, uma célula a combustível funciona como uma fonte de tensão e, como em todo sistema real, o processo eletroquímico que ocorre durante o funcionamento da célula apresenta perdas que dependem das condições de operação.

Se o processo fosse ideal, ou seja, sem perdas, toda a energia química presente nos reagentes seria convertida em trabalho para deslocar elétrons por um circuito externo. Assim, em todos os modelos discutidos define-se inicialmente o valor da tensão reversível de circuito aberto, que representa a tensão ideal, e depois se subtrai desta as perdas associadas à circulação de corrente na célula, que são as perdas por ativação, concentração e perdas ôhmicas.

Este capítulo está estruturado da seguinte maneira: na seção 3.1 é feita uma comparação entre o valor do potencial de equilíbrio termodinâmico de cada modelo. Na seção 3.2 são comparadas as perdas por ativação. Na seção 3.3 são comparadas as perdas ôhmicas. Na seção 3.4 são comparadas as perdas por concentração. Na seção 3.5 são comparadas as expressões finais para a tensão de saída e na seção 3.6 são apresentadas as conclusões deste capítulo.

3.1. Potencial de equilíbrio termodinâmico

O valor do potencial de equilíbrio termodinâmico de uma célula a combustível varia com sua temperatura e com a pressão dos gases reagentes nas superfícies catalíticas. Isso ocorre por que a energia livre de Gibbs muda com a variação de temperatura e com a pressão dos gases reagentes.

Para a determinação do potencial de equilíbrio termodinâmico são necessários conceitos como entalpia, entropia e energia livre de Gibbs que são apresentados nas seções 3.1.1, 3.1.2 e 3.1.3, respectivamente.

3.1.1. Entalpia

De acordo com [2], entalpia (H) é a quantidade de energia contida em uma substância que sofre reação, ou seja, a energia que é liberada por uma substância quando esta é transformada em um produto.

Na prática a entalpia é medida em termos de variação durante uma reação. Essa variação corresponde à quantidade de energia que é liberada ou absorvida em uma reação.

Por convenção, para se definir um ponto de referência, a entalpia de formação de uma substância pura é zero para as condições padrão de temperatura e pressão, respectivamente, 273,15 K e 0,1 MPa.

3.1.2. Entropia

De acordo com [2], a entropia (S) está relacionada com a parte da energia que não realiza trabalho útil durante as transformações termodinâmicas. Ela é uma grandeza termodinâmica associada ao grau de desordem de um sistema.

Da mesma forma que a entalpia, o que é medido durante um processo é a variação de entropia. A variação de entropia é dada por:

$$\Delta S = S\ dos\ produtos - S\ dos\ reagentes\ . \tag{3.1}$$

3.1.3. Energia livre de Gibbs

A energia livre de Gibbs pode ser definida como a energia livre para realizar trabalho útil, que no caso da célula é mover o elétron liberado no anodo através do circuito externo.

O potencial de equilíbrio termodinâmico depende diretamente das reações químicas que ocorrem entre H_2 e O_2, pois estas determinam a energia química liberada. Esta energia é determinada em termos da energia livre de Gibbs de formação (G_f), que é obtida pela diferença entre os valores da energia livre de Gibbs dos produtos e a energia livre de Gibbs dos reagentes:

$$\Delta G_f = G_f\ dos\ produtos - G_f\ dos\ reagentes\ . \tag{3.2}$$

A variação da energia livre de Gibbs na equação (2.3) é dada por:

$$\Delta\overline{g}_f = (\overline{g}_f)_{H_2O} - (\overline{g}_f)_{H_2} - \frac{1}{2}(\overline{g}_f)_{O_2}, \tag{3.3}$$

em que $\overline{g}_f$ denota a energia livre de Gibbs de formação por mol de uma determinada substância.

Os valores de $\overline{g}_f$ são diferentes para cada tipo de reagente e são encontrados em tabelas padrão de termodinâmica para diferentes valores de temperatura. A tabela 3.1 mostra os valores de $\Delta\overline{g}_f$ para a reação $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$, à pressão padrão, para diferentes temperaturas.

Tabela 3.1 - Valores de $\Delta\overline{g}_f$ para diferentes temperaturas.

Estado da água produzida	Temperatura (°C)	$\Delta\overline{g}_f$ (kJ/mol-1)
Líquido	25	-273,2
Líquido	80	-228,2
Gás	80	-226,1
Gás	100	-225,2
Gás	200	-220,4
Gás	400	-210,3
Gás	600	-199,6
Gás	800	-188,6
Gás	1000	-177,4

Como em uma PEMFC, para cada molécula de H_2 consumida há dois elétrons atravessando o circuito externo e uma molécula de água sendo formada, então, para um mol de hidrogênio, $2N$ elétrons são liberados, em que N denota o número de Avogadro. Assim, a carga que flui pelo circuito é dada por [1]:

$$-2Ne = -2F, \tag{3.4}$$

em que e denota a carga de um elétron e F é a constante de Faraday.

Assim, o trabalho elétrico (W) realizado por uma célula com tensão E, para deslocar esta carga através do circuito externo, pode ser obtido por:

$$W = -2FE. \tag{3.5}$$

Para o processo reversível, ou seja, sem perdas, o trabalho elétrico será igual a energia livre de Gibbs liberada. Logo,

$$W = -2FE = \Delta\overline{g}_f. \tag{3.6}$$

Portanto, a tensão de circuito aberto da célula para um processo ideal é dada por:

$$E = -\frac{\Delta\overline{g}_f}{2F}. \tag{3.7}$$

Para condições padrão de temperatura e pressão, respectivamente, 273,15 K e 0,1 MPa, a equação (3.7) passa a ser:

$$E° = -\frac{\Delta\overline{g}_f{}^{\circ}}{2F}, \tag{3.8}$$

em que $\Delta\overline{g}_f{}^{0}$ é a variação da energia livre de Gibbs de formação para uma temperatura de 273,15 K e pressão de 0,1 MPa.

A variação da energia livre de Gibbs de uma reação é modificada pela atividade de seus produtos e reagentes. Cada reagente ou produto possui uma atividade associada. Atividade em termodinâmica é a medida do desvio das interações entre moléculas de uma solução em relação a um gás ideal. Esta

atividade é designada, por exemplo, por α_J^j significando a reação de *j* mols de um elemento *J* em uma reação.

No caso de gases se comportando como gases ideais a atividade α é dada por [1]:

$$\alpha = \frac{P}{P^0}, \tag{3.9}$$

em que P é a pressão parcial do gás e P^0 é a pressão padrão.

Portanto, considerando a atividade dos produtos e reagentes da reação a variação da energia livre de Gibbs para a reação $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ é dada por [1]:

$$\Delta\overline{g}_f = \Delta\overline{g}_f{}^0 - RT\,ln\left(\frac{\alpha_{\mathrm{H}_2}^1 \alpha_{\mathrm{O}_2}^{\frac{1}{2}}}{\alpha_{H_2O}^1}\right). \tag{3.10}$$

em que *R* é a constante dos gases ideais e *T* é a temperatura de operação da célula em Kelvin.

Substituindo-se as equações (3.7) e (3.8) na equação (3.10), obtém-se:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F}ln\left(\frac{\alpha_{\mathrm{H}_2}^1 \alpha_{\mathrm{O}_2}^{\frac{1}{2}}}{\alpha_{H_2O}^1}\right). \tag{3.11}$$

Substituindo-se a equação (3.9) na equação (3.11), utilizando-se valores de pressão em *atm* e aproximando 1 *atm* para 0,1MPa, obtém-se:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} ln\left(\frac{P_{\mathrm{H}_2} P_{\mathrm{O}_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}} \right). \tag{3.12}$$

Para o caso em que a água formada está na forma líquida, a pressão parcial da água, P_{H_2O}, é igual a um e a expressão (3.12) reduz-se a:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} ln\left(P_{\mathrm{H}_2} P_{\mathrm{O}_2}^{\frac{1}{2}} \right). \tag{3.13}$$

em que E^0 representa a tensão reversível de circuito aberto à pressão padrão, *R* é a constante dos gases ideais, *T* é a temperatura de operação da célula em Kelvin, *F* é a constante de Faraday, e P_{H_2} e P_{O_2} as pressões parciais de hidrogênio e oxigênio em (*atm*).

A equação (3.13) que relaciona o valor da tensão reversível de circuito aberto com os valores das atividades associadas dos reagentes e dos produtos de uma reação é chamada de Equação de Nernst.

Em [1], a tensão de circuito aberto é definida pela Equação de Nernst, equação (3.13).

Em [3], [5] o potencial de equilíbrio termodinâmico também é definido a partir da Equação de Nernst. Porém, é feita uma alteração na tensão reversível de circuito aberto para levar em consideração a sua variação com a temperatura, como mostrado a seguir:

$$E = E^0 + (T - T_0)\left(\frac{\Delta S}{2F} \right), \tag{3.14}$$

em que T_0 é a temperatura padrão $(298{,}15K)$, ΔS é a variação de entropia e F é a constante de Faraday. A variação de entropia de uma reação pode ser considerada aproximadamente constante e pode ser escolhido o seu valor de estado padrão. Utilizando-se valores obtidos na literatura para a variação de entropia de estado padrão, tem-se que:

$$\frac{\Delta S}{2F} = -0{,}85 \times 10^{-3} V / K \ . \tag{3.15}$$

Assim, a equação (3.14) pode ser reescrita como:

$$E = 1{,}229 - \left(0{,}85 \times 10^{-3}\right)\left(T - 298{,}15\right) + \frac{RT}{2F} ln\left(P_{H_2} P_{O_2}^{\frac{1}{2}} \right) \ . \tag{3.16}$$

Substituindo-se os valores de R e F da equação (3.16) obtém-se, finalmente, a equação utilizada em [3] e [5] para o cálculo da tensão de circuito aberto:

$$E = 1{,}229 - \left(0{,}85 \times 10^{-3}\right)\left(T - 298{,}15\right) + 4{,}3085 \times 10^{-5} \ ln\left(P_{H_2} P_{O_2}^{\frac{1}{2}} \right). \tag{3.17}$$

Já em [4] o valor do potencial de equilíbrio termodinâmico é definido por uma expressão que depende da temperatura da célula, das pressões do anodo e catodo, e da pressão de saturação de vapor d'água. Para tanto, são calculadas as pressões parciais de oxigênio e hidrogênio e seus valores são substituídos na equação (3.17).

3.1.4. Pressão parcial de oxigênio na camada catalítica do catodo

Supondo-se que o agente oxidante é uma mistura de oxigênio e nitrogênio saturado com vapor d´água à temperatura de operação da célula, e que a pressão

total é constante nos canais da célula, obtém-se a seguinte expressão para a pressão parcial de oxigênio [2], [3]:

$$P_{O_2} = P_{ca}\left[1 - x_{H_2O}^{ca} - x_{N_2}\, exp\left(\frac{0{,}291I}{T^{0{,}832}}\right)\right], \tag{3.18}$$

em que P_{ca} é a pressão no catodo (atm), I é a densidade de corrente (A/cm²), $x_{H_2O}^{ca}$ é a fração molar de água e x_{N_2} é a fração molar de nitrogênio na mistura.

Note que o valor da exponencial é próximo de um, mesmo para altas densidades de corrente e baixas temperaturas. Logo, desprezando o termo exponencial do lado direito da equação (3.18), obtém-se:

$$P_{O_2} = P_{ca}\left[1 - x_{H_2O}^{ca} - x_{N_2}\right]. \tag{3.19}$$

Supondo que a pressão efetiva de água no catodo é igual a pressão de saturação de vapor d´água à temperatura T, então:

$$x_{H_2O}^{ca} = \frac{P_{H_2O}^{sat}}{P_{ca}}. \tag{3.20}$$

Supondo agora que a relação entre a fração molar de oxigênio e a fração molar de nitrogênio no canal do catodo, é constante, ou seja, $x_{N_2} = \beta x_{O_2}$, então a equação (3.19) pode ser reescrita como [4]:

$$P_{O_2} = P_{ca}\left[1 - \frac{P_{H_2O}^{sat}}{P_{ca}} - \beta x_{O_2}\right]. \tag{3.21}$$

Como $x_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{P_{ca}}$, então a pressão parcial efetiva de O_2 pode ser obtida pela seguinte expressão:

$$P_{O_2} = \gamma\left(P_{ca} - P_{H_2O}^{sat}\right), \tag{3.22}$$

em que $\gamma = \frac{1}{1+\beta}$.

3.1.5. Pressão parcial de hidrogênio na camada catalítica do anodo

Considerando-se que o combustível da célula é hidrogênio puro umidificado com vapor d´água, e que a pressão de vapor d´água no anodo é 50% da pressão de vapor saturado, como apresentado na seção 2.2, então a pressão parcial de hidrogênio é dada por:

$$P_{H_2} = \left(0{,}5P_{H_2O}^{sat}\right)\left[\frac{1}{exp\left(\frac{1{,}653I}{T^{1{,}334}}\right)x_{H_2O}^{an}} - 1\right], \tag{3.23}$$

em que $x_{H_2O}^{an}$ é a fração molar de água no canal do anodo.

Note que o valor do termo exponencial da equação (3.23) se aproxima de um, mesmo para valores elevados de densidade de corrente e baixas temperaturas. Portanto, a equação (3.23) pode ser aproximada por:

$$P_{H_2} = \left(0{,}5P_{H_2O}^{sat}\right)\left(\frac{1}{x_{H_2O}^{an}} - 1\right). \tag{3.24}$$

Supondo $x_{H_2O}^{an} = \frac{0,5P_{H_2O}^{sat}}{P_{an}}$, tem-se que:

$$P_{H_2} = P_{an} - 0,5P_{H_2O}^{sat}. \tag{3.25}$$

Substituindo-se as equações (3.22) e (3.25) na equação (3.17), obtém-se uma expressão para a tensão reversível de circuito aberto que depende somente da temperatura da célula, das pressões no anodo e no catodo, e da pressão de saturação de vapor d'água, que pode ser escrita como:

$$E = 1,229 - 0,85\times10^{-3}(T - 273,15) + 4,31\times10^{-5}T$$
$$\times\left[ln\left(\mathrm{P_{an}} - 0,5P_{H_2O}^{sat}\right) + 0,5\,ln\left(\gamma\left(\mathrm{P_{ca}} - P_{H_2O}^{sat}\right)\right)\right]. \tag{3.26}$$

Após algumas manipulações algébricas simples a equação (3.26) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 T + \varepsilon_3 T\ln\left(P_{an} - 0,5P_{H_2O}^{sat}\right) + \varepsilon_4 T\ln\left(P_{ca} - P_{H_2O}^{sat}\right), \tag{3.27}$$

sendo

$$\varepsilon_1 = 1,4833, \tag{3.28}$$

$$\varepsilon_2 = -0,85\times10^{-3} + 2,155\times10^{-5}\,ln\,\gamma, \tag{3.29}$$

$$\varepsilon_3 = 4,31\times10^{-5}, \tag{3.30}$$

$$\varepsilon_4 = 2,155\times10^{-5}. \tag{3.31}$$

3.2. Perdas por ativação

As perdas por ativação correspondem a uma parte da tensão gerada que é perdida devido à ocorrência da reação química, ou seja, são devidas ao processo de transferência de elétrons [1]. Essas perdas representam a energia inicial necessária à quebra e formação de ligações químicas. Na prática são mais acentuadas para pequenas densidades de corrente, ou seja, no processo de inicialização da célula.

Em [1] as perdas por ativação são modeladas pela equação de Tafel, que observou que a perda na superfície do eletrodo seguia o mesmo padrão da maioria das equações eletroquímicas e descobriu que essa perda estava relacionada com o logaritmo da corrente. O valor das perdas por ativação pode ser obtido pela equação:

$$\eta_{ati} = D\,ln\left(\frac{I}{I_0}\right), \tag{3.32}$$

em que

$$D = \frac{RT}{2\alpha F} \tag{3.33}$$

é chamada de constante de Tafel, sendo que α representa o coeficiente de transferência de carga, R é a constante dos gases ideais, F é a constante de Faraday, I é a densidade de corrente na célula (mA/cm^2) e I_0 é a densidade de corrente de troca (mA/cm^2). A densidade de corrente de troca pode ser considerada como a densidade de corrente a partir da qual a perda de tensão por ativação é diferente de zero.

A constante *D* é maior para reações mais lentas e a constante I_0 é maior para reações mais rápidas. Portanto, para menores densidades de corrente de troca têm-se maiores valores de perda por ativação. A densidade de corrente de troca varia de uma reação para outra e de um material para outro, em muitas ordens de grandeza, e não pode ser medida diretamente. A densidade de corrente de troca do catodo é cerca de 10^5 vezes menor que a do anodo, o que comprova a complexidade das reações neste eletrodo, sendo responsável pela velocidade global do processo, uma vez que corresponde a etapa lenta. Observa-se a dificuldade de obtenção deste parâmetro que varia de uma reação para outra e também de um material para outro.

Em [3], [5] essas perdas são modeladas pela seguinte expressão:

$$\eta_{ati} = \xi_1 + \xi_2 T + \xi_3 T \, ln\left(C^*_{O_2}\right) + \xi_4 T \, ln \, i, \tag{3.34}$$

em que $C^*_{O_2}$ é a concentração efetiva de oxigênio na camada catalítica do catodo e os parâmetros semi-empíricos ξ_1, ξ_2, ξ_3 e ξ_4, são definidos pelas equações:

$$\xi_1 = \left(-\frac{\Delta G_e}{\alpha_c ZF}\right) + \left(-\frac{\Delta G_{ec}}{2F}\right), \tag{3.35}$$

$$\xi_2 = \frac{R}{\alpha_c ZF} ln[\, ZFAk_c^0 (\, C^*_{H^+} \,)^{1-\alpha_c} (\, C^*_{H_2O} \,)^{\alpha_c} \,] + \frac{R}{2F} [\, ln(\, 4FAk_a^0 C^*_{H_2} \,)] \,, \tag{3.36}$$

$$\xi_3 = \frac{R}{\alpha_c zF} (\, 1 - \alpha_c \,), \tag{3.37}$$

$$\xi_4 = -\left(\frac{R}{\alpha_c zF} + \frac{R}{2F}\right), \tag{3.38}$$

$$C_{O_2}^{*} = \frac{P_{O_2}}{5{,}08 \times 10^{6}\ exp\left(\frac{-498}{T}\right)}. \tag{3.39}$$

em que ΔG_e é a energia livre padrão da reação do catodo (J/mol), ΔG_{ec} é a energia livre associada à adsorção química do gás (J/mol), α_c é a atividade química associada ao catodo, Z é o numero de equivalentes envolvidos na reação do catodo (igual a um), k_a^0 e k_c^0 são, respectivamente, constantes intrínsecas das reações no anodo e no catodo (cm/s), $C_{H^+}^{*}$, $C_{H_2O}^{*}$ e $C_{H_2}^{*}$ são, respectivamente, as concentrações efetivas de próton, de água e de hidrogênio na camada catalítica do catodo.

Na prática, esses parâmetros são obtidos via regressão linear devido à dificuldade de medição ou à indisponibilidade de alguns dados de origem termodinâmica e eletroquímica como o coeficiente de transferência de elétrons, níveis de umidade da membrana, constituição do eletrodo e espessura da camada ativa da membrana.

Em [4], um modelo para a perda por ativação também é baseado na equação (3.34) porém, para a constante ξ_2 é adotado o valor proposto em [6], que depende da área ativa da célula, $A\,(cm^2)$, e da concentração efetiva de hidrogênio na camada catalítica do anodo, $C_{H_2}^{*}$, e é dado por:

$$\xi_2 = 0{,}00286 + 0{,}0002 \ln A + 4{,}3 \times 10^{-5} \ln C_{H_2}^{*}, \tag{3.40}$$

em que $C_{H_2}^{*}$ pode ser calculado por [5]:

$$C^*_{H_2} = \frac{P_{H_2}}{1{,}09 \times 10^6 \; exp\left(\frac{77}{T}\right)} . \tag{3.41}$$

Substituindo-se (3.41) em (3.40), e realizando-se algumas manipulações algébricas simples, tem-se que:

$$\xi_2 = 0{,}0023 + 0{,}0002 \ln A + 4{,}3 \times 10^{-5} \ln P_{H_2} - \frac{0{,}0033}{T} . \tag{3.42}$$

Substituindo-se, agora, os valores de (3.42) e (3.39) em (3.34), e utilizando-se os valores de P_{O_2} e P_{H_2} encontrados em (3.22) e (3.25), respectivamente, obtém-se a seguinte expressão para a perda por ativação:

$$\eta_{ati} = \alpha_1 + \alpha_2 T + \alpha_3 T \ln\left(P_{an} - 0{,}5 P^{sat}_{H_2O}\right) + \alpha_4 T \ln\left(P_{ca} - P^{sat}_{H_2O}\right) + \alpha_5 T \ln i , \tag{3.43}$$

sendo

$$\alpha_1 = \xi_1 - 0{,}0033 + 498 \xi_3 , \tag{3.44}$$

$$\alpha_2 = 0{,}0023 + 0{,}0002 \ln A + \left(\ln \gamma - 15{,}4408\right) \xi_3 , \tag{3.45}$$

$$\alpha_3 = 4{,}3 \times 10^{-5} , \tag{3.46}$$

$$\alpha_4 = \xi_3 , \tag{3.47}$$

$$\alpha_5 = \xi_4 . \tag{3.48}$$

Em [4] é sugerido, que a expressão (3.43) seja vista como uma correção dos termos da equação de Nernst para levar em conta as perdas a vazio mais um termo que depende da temperatura e da corrente de operação da célula. E diferentemente

dos outros modelos apresentados na literatura considera desnecessária a separação das perdas por ativação do potencial de equilíbrio termodinâmico tornando a identificação do modelo mais simples pela redução do número de parâmetros.

3.3. Perdas ôhmicas

As perdas ôhmicas devem-se puramente à resistência ao fluxo de elétrons pelos eletrodos e à resistência ao fluxo de íons através da membrana. Sua magnitude depende do material utilizado nos eletrodos e das condições de operação da célula.

Em [1] é proposto simplesmente que a perda ôhmica seja modelada como:

$$\eta_{ohm} = R_e \times I, \tag{3.49}$$

sendo R_e a resistência específica da célula (kΩ.cm²) e I a densidade de corrente no interior da célula (mA/cm²).

Em [5] a perda ôhmica é modelada como:

$$\eta_{ohm} = -R_{int} \times i, \tag{3.50}$$

em que a resistência interna da célula R_{int} é obtida de forma empírica a partir da seguinte expressão:

$$R_{int} = r_1 + r_2 T + r_3 i + r_4 T^2 + r_5 i^2 + r_6 T i\ , \tag{3.51}$$

sendo os parâmetros r_k, para $k = 1,...,6$ determinados por regressão linear.

Em [4], considera-se que a resistência ôhmica depende do material utilizado na fabricação dos eletrodos e das condições de operação da célula, como temperatura, corrente e umidade da membrana. Dessa forma a expressão para as perdas ôhmicas é dada por:

$$\eta_{ohm} = -R_{int} i \,, \tag{3.52}$$

em que

$$R_{int} = r_1 + r_2 T + r_3 i + r_4 T^2 \,. \tag{3.53}$$

3.4. Perdas por concentração

As perdas por concentração, também conhecidas como perdas por transporte de massa, são resultantes das mudanças na concentração dos reagentes na superfície dos eletrodos. Dois fatores que contribuem para esse tipo de perda são: a queda de concentração dos gases reagentes na superfície dos eletrodos à medida que o combustível é utilizado e a maior formação de água com aumento do consumo de combustível, principalmente no lado do catodo. Como ambos ocorrem quando há um maior consumo de combustível, observa-se que as perdas por concentração ou transporte de massa têm maior influência na tensão de saída da célula para correntes elevadas.

Em [1] a perda por concentração é modelada utilizando-se a seguinte equação:

$$\eta_{conc} = -B\, ln\left(1 - \frac{I}{I_1}\right), \tag{3.54}$$

em que B é uma constante que depende do tipo da célula utilizada e do seu estado de operação, com um valor típico de $B =$ 0,05V, I é a densidade de corrente (mA/cm^2) e I_l é a densidade de corrente máxima da célula (mA/cm^2).

Ainda em [1], é feita outra aproximação totalmente empírica para a modelagem da perda por concentração dada por:

$$\eta_{conc} = -m\,exp(nI), \tag{3.55}$$

sendo os valores típicos de m e n, respectivamente, $3{,}5\times10^{-5}V$ e $8\times10^{-3}\,cm^2.mA^{-1}$.

Em [3] e [5] as perdas por concentração são consideradas distribuídas nas outras perdas da célula, além disso, ambos não operam a célula nas regiões de maior densidade de corrente, onde as perdas por concentração são mais significativas.

Na referência [4], as perdas por concentração são modeladas da mesma forma que em [1], ou seja, utilizando-se a equação (3.55).

3.5. Tensão de saída da célula

Após a modelagem das perdas, que influenciam diretamente na tensão de saída da célula durante sua operação, é possível escrever uma expressão combinando todas as perdas do processo com o potencial de equilíbrio termodinâmico.

A figura 3.1 apresenta uma curva típica da tensão de uma célula em função de sua corrente, também conhecida como curva de polarização, que mostra onde atuam especificamente cada uma das perdas citadas neste capítulo.

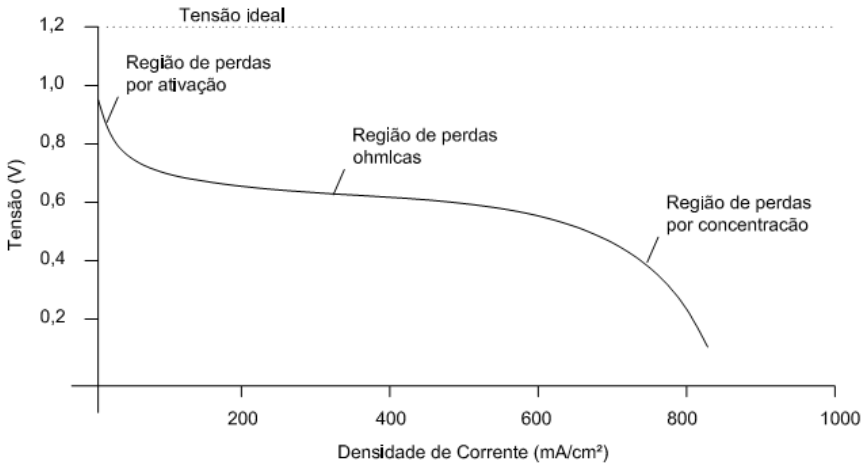

Figura 3.1 - Curva de polarização típica de uma célula a combustível de membrana polimérica.

Pelo modelo proposto por [1] a expressão para a tensão de saída de uma célula unitária é dada por:

$$V_{cel} = E - \eta_{ati} - \eta_{ohm} + \eta_{conc}. \tag{3.56}$$

Substituindo-se E, η_{ati}, η_{ohm}, η_{conc} na equação (3.56), de acordo com as equações (3.13), (3.32), (3.49), e (3.55), respectivamente, obtém-se:

$$V_{cel} = E^0 + \frac{RT}{2F} \cdot ln\left(\mathrm{P}_{\mathrm{H}_2} P_{O_2}^{\frac{1}{2}} \right) - A\, ln\left(\frac{I}{I_0} \right) - R_e \times I - m\, exp(nI). \tag{3.57}$$

Já pelo modelo proposto em [3] e [5], a equação para a tensão de saída é dada por:

$$V_{cel} = E + \eta_{ati} + \eta_{ohm}. \tag{3.58}$$

Substituindo-se E, η_{ati}, η_{ohm} na equação (3.58), de acordo com as equações (3.17), (3.34) e (3.50), respectivamente, obtém-se:

$$V_{cel} = 1{,}229 - \left(0{,}85 \times 10^{-3}\right)\left(T - 298{,}15\right) + \frac{RT}{2F} ln\left(\mathrm{P}_{\mathrm{H}_2} P_{O_2}{}^{\frac{1}{2}}\right) + \xi_1 + \xi_2 T$$

$$+ \xi_3 T\, ln\left(C^*_{O_2}\right) + \xi_4 T\, ln\, i - r_1 i - r_2 T i - r_3 i^2 - r_4 T^2 i - r_5 i^3 - r_6 T i^2 . \qquad (3.59)$$

Finalmente, pelo modelo proposto em [4] a tensão de saída é dada por:

$$V_{cel} = E + \eta_{ati} + \eta_{ohm} + \eta_{conc}, \qquad (3.60)$$

e substituindo-se $E,\ \eta_{ati},\ \eta_{ohm},\ \eta_{conc}$ na equação (3.60), de acordo com as equações (3.27), (3.43), (3.52), e (3.55), respectivamente, e rearranjando os termos obtém-se a seguinte expressão:

$$V_{cel} = \psi_1 + \psi_2 T + \psi_3 T \ln\left(P_{an} - 0{,}5 P^{sat}_{H_2O}\right) + \psi_4 T \ln\left(P_{ca} - P^{sat}_{H_2O}\right)$$

$$+ \psi_5 T\, ln\, i + \psi_6 i + \psi_7 T i + \psi_8 i^2 + \psi_9 T^2 i + \psi_{10}\, exp(ni), \qquad (3.61)$$

em que $\psi_1 = \varepsilon_1 + \alpha_1$, $\psi_2 = \varepsilon_2 + \alpha_2$, $\psi_3 = \varepsilon_3 + \alpha_3$, $\psi_4 = \varepsilon_4 + \alpha_4$, $\psi_5 = \alpha_5$, $\psi_6 = -r_1$, $\psi_7 = -r_2$, $\psi_8 = -r_3$, $\psi_9 = -r_4$ e $\psi_{10} = -m.$

Comparando-se os três modelos apresentados neste capítulo observa-se que o proposto em [4] é o que apresenta maior simplicidade, pois consiste de uma única equação não-linear, obtida a partir de equações semi-empíricas encontradas na literatura, cujos parâmetros podem ser obtidos de dados experimentais utilizando-se o método dos mínimos quadrados. Portanto, pela vantagem da facilidade de identificação e por possuir graus de liberdades suficientes para prever o desempenho de uma célula com variações nas principais variáveis do processo o modelo semi-empírico apresentado em [4] será utilizado como base do modelo dinâmico proposto neste trabalho.

3.6. Conclusão

Neste capítulo foi apresentada uma revisão sobre modelos de regime permanente de células a combustível do tipo PEM, com foco em três modelos distintos encontrados na literatura. Observa-se que todos esses modelos são baseados em equações eletroquímicas e termodinâmicas. Pode-se notar também que o modelo proposto em [4] é o que apresenta maior simplicidade com uma única expressão onde seus parâmetros podem ser obtidos por regressão linear de dados experimentais.

No capítulo 4 este modelo mais simples será utilizado como base para o desenvolvimento do modelo dinâmico proposto neste trabalho.

Capítulo 4

Modelos dinâmicos de células a combustível do tipo PEM

Neste capítulo é apresentado, inicialmente, um modelo dinâmico proposto na literatura [9]. Em seguida, é feita uma análise sobre a maneira como este modelo é construído para que, utilizando-se a mesma filosofia, possa ser desenvolvido um modelo dinâmico mais simples que tem como base os valores propostos no modelo estático apresentado em [4].

Este capítulo está estruturado da seguinte forma: na seção 4.1 é apresentado o modelo dinâmico proposto em [9]. Na seção 4.2 é apresentado um outro modelo dinâmico, mais simples do que o modelo proposto em [9], baseado no modelo estático proposto em [4]. Na seção 4.3 é feita a identificação dos parâmetros do novo modelo utilizando-se como base dados gerados pelo modelo [9]. Na seção 4.4 é realizada uma comparação entre os modelos dinâmicos e, na seção 4.5, é apresentada a conclusão do capítulo.

4.1. Modelo dinâmico de Wang et al. [9]

O modelo proposto em [9] utiliza em seu embasamento teórico, além dos conceitos eletroquímicos, conceitos de conservação de massa, dupla camada de carga (conhecido na literatura como *charge double layer*) e de termodinâmica.

O efeito da conservação de massa é inserido na modelagem do potencial de equilíbrio termodinâmico, o efeito de *charge double layer* é considerado adicionando-se um capacitor equivalente ao circuito da célula, e as características

termodinâmicas no interior da célula entram na equação do balanço termodinâmico de energia, causando o aumento ou a diminuição da temperatura de operação da célula. Como neste trabalho a temperatura de operação da célula será considerada efetivamente controlada, como no trabalho proposto em [12], a abordagem sobre o balanço termodinâmico de energia não será realizada.

Na seção 4.1.1 será apresentado o conceito de conservação de massa. Na seção 4.1.2 será apresentado o conceito de *charge double layer*, e na seção 4.1.3 será apresentada a equação utilizada por [9] para definir a tensão de saída de uma célula a combustível.

4.1.1. Equações de conservação de massa

Quando ocorre uma variação instantânea de corrente na célula, as pressões parciais dos reagentes nas camadas catalíticas do anodo e do catodo sofrem alterações. Essas mudanças de pressão podem ser determinadas utilizando-se a equação dos gases ideais, considerando-se constantes o volume e a temperatura do gás. Para o canal do anodo, pode-se escrever a seguinte equação:

$$V_a \frac{dP_{H_2}^*}{dt} = RT \frac{dn_a}{dt}, \tag{4.1}$$

em que $P_{H_2}^*$ denota a pressão parcial efetiva de H_2 (atm), V_a é o volume de H_2 no anodo (m³) e n_a é o número de mols de H_2 no anodo.

Considerando-se que a variação do número de mols do gás é dada pela diferença entre o fluxo de gás que entra, o que sai e o que é consumido pela célula, obtém-se:

$$\frac{V_a}{RT}\frac{dP^*_{H_2}}{dt} = M_{H_2,ent} - M_{H_2,sai} - \frac{i}{2F}$$

$$= M_{H_2,liq} - \frac{i}{2F}, \qquad (4.2)$$

sendo $M_{H_2,liq}$ o fluxo líquido de hidrogênio na célula e o termo $\frac{i}{2F}$ a quantidade de hidrogênio que é consumida, demonstrada na equação (2.9).

De maneira análoga, para o canal do catodo pode-se obter a seguinte equação:

$$\frac{V_c}{RT}\frac{dp^*_{O_2}}{dt} = M_{O_2,ent} - M_{O_2,sai} - \frac{i}{4F}$$

$$= M_{O_2,liq} - \frac{i}{4F}. \qquad (4.3)$$

em que $P^*_{O_2}$ é a pressão parcial efetiva de O_2 (atm), V_c é o volume de O_2 no catodo (m³), $M_{O_2,liq}$ é o fluxo líquido de oxigênio na célula (mol/s) e o termo $\frac{i}{4F}$ representa a quantidade de O_2 consumida (mol/s), demonstrada na equação (2.7).

Em regime permanente, as pressões parciais no anodo e no catodo são consideradas constantes, ou seja:

$$\frac{dp^*_{H_2}}{dt} = \frac{dp^*_{O_2}}{dt} = 0. \qquad (4.4)$$

Portanto, em regime permanente, os fluxos molares líquidos de hidrogênio e oxigênio são:

$$M_{H_2,liq} = 2M_{O_2,liq} = \frac{i}{2F}. \tag{4.5}$$

Durante o período transitório, o fluxo de combustível e de oxidante não variam instantaneamente com a corrente da célula. Para representar este atraso nos canais do anodo e do catodo, respectivamente, são utilizadas as seguintes equações [9]:

$$\tau_a \frac{dM_{H_2,liq}}{dt} = \frac{i}{2F} - M_{H_2,liq}, \tag{4.6}$$

e

$$\tau_c \frac{dM_{O_2,liq}}{dt} = \frac{i}{4F} - M_{O_2,liq}, \tag{4.7}$$

em que τ_a e τ_c são as constantes de tempo responsáveis pelo atraso na variação dos fluxos líquidos de H_2 e O_2, respectivamente, quando ocorre uma variação de corrente.

Para considerar o efeito deste atraso, de uma maneira simplificada, é proposto em [9] um termo $E_{d\,cel}$ que deve ser subtraído da equação que determina o potencial de equilíbrio termodinâmico. O valor de regime permanente de $E_{d\,cel}$ é nulo, portanto, ele representará a influência do atraso de combustível e de oxidante na tensão de saída da célula durante variações de carga. Este termo é definido como:

$$E_{d\,cel} = \lambda_e \left[i(t) - i(t) * exp\left(-\frac{t}{\tau_e} \right) \right], \tag{4.8}$$

em que λ_e é uma constante, τ_e representa o atraso total dos gases reagentes e o símbolo * denota convolução.

Aplicando-se a Transformada de Laplace em (4.8), obtém-se:

$$E_{d,cel}(s) = \lambda_e I(s) \frac{\tau_e s}{\tau_e s + 1}. \tag{4.9}$$

4.1.2. Efeito de charge double layer

Em uma célula do tipo PEM, como mostrado na seção 2.1, os eletrodos são separados por uma membrana sólida condutora de íons H^+, que bloqueia a passagens de elétrons [1]. Esses elétrons circulam através de um circuito externo e chegam à superfície do catodo onde se encontram com os íons que passam pela membrana. Dessa forma ocorre na superfície do catodo um acúmulo de cargas com polaridades opostas formando duas camadas de cargas na fronteira entre o eletrodo e o eletrólito, como ilustrado na figura 4.1.

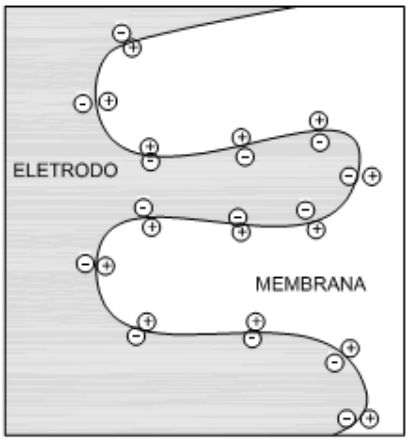

Figura 4.1 - Ilustração do efeito de *charge double layer* que ocorre na superfície de contato do eletrodo com a membrana.

As camadas de carga podem armazenar energia e, dessa forma, apresentar um comportamento semelhante ao de um capacitor, em que o valor da capacitância pode ser modelado como [1]:

$$C = \varepsilon \frac{A}{d}, \tag{4.10}$$

sendo ε a permissividade elétrica, A a área da superfície e d a separação entre as camadas.

Como na célula o eletrodo é poroso, sua área efetiva é muito maior que o simples produto *largura*x*comprimento*. De acordo com [1] esse valor pode ser milhares de vezes maior que a *largura*x*comprimento*. Além disso, o espaçamento d entre as camadas é extremamente pequeno, da ordem de alguns nanômetros [1]. O resultado disso é um valor extremamente alto para a capacitância, da ordem de alguns Farads. Em [9] é utilizado um capacitor de 4 Farads para modelar este fenômeno em um empilhamento de 48 células com potência nominal de 500W, modelo SR-12 500W do fabricante Avista Labs.

4.1.3. Tensão de saída do modelo dinâmico

Neste modelo a tensão de saída da célula (V_{cel}) é calculada, como nos outros modelos, definindo-se inicialmente o valor da tensão de circuito aberto e depois subtraindo-se desse as perdas decorrentes da operação da célula.

4.1.3.1. Potencial de equilíbrio termodinâmico

O potencial de equilíbrio termodinâmico é calculado pela equação de Nernst, como em [3] e [5], com a subtração do termo $E_{d\,cel}$, dado pela equação (4.8), que

confere o efeito dinâmico da variação de fluxo dos reagentes à tensão da célula quando esta é submetida a variações de carga. Portanto, o valor do potencial de equilíbrio termodinâmico proposto em [9] é dado por:

$$E = 1{,}229 - \left(0{,}85 \times 10^{-3}\right)\left(T - 298{,}15\right) + \frac{RT}{2F} ln\left(\mathrm{P}_{\mathrm{H}_2} P_{O_2}^{\frac{1}{2}}\right) - E_{d,cel} \,. \tag{4.11}$$

4.1.3.2. Perdas por ativação

Para modelar as perdas por ativação em uma célula a combustível é adotada em [9] a equação de Tafel, utilizada em [1], acrescida de um termo constante (n_0) dada por:

$$\eta_{ati} = n_0 + \left(T - 298\right)a + Tb\, ln\left(i\right), \tag{4.12}$$

em que n_0 representa parte da perda por ativação que não depende da temperatura da célula, a e b são os termos constantes da equação de Tafel.

Além disso, em [9] é feita uma separação dos termos de η_{ati} em:

$$\eta_{ati1} = n_0 + \left(T - 298\right)a \,, \tag{4.13}$$

e

$$\eta_{ati2} = Tb\, ln\left(i\right), \tag{4.14}$$

sendo o termo η_{ati1} a parcela da perda por ativação que independe da corrente da célula, e o termo η_{ati2} a parcela que depende tanto da corrente quanto da temperatura da célula.

Ainda em [9], é definida a resistência equivalente a parcela da perda por ativação que depende da corrente da célula (η_{ati2}) como sendo:

$$R_{ati2} = \frac{\eta_{ati2}}{i} = \frac{Tb\,ln(i)}{i}. \tag{4.15}$$

4.1.3.3. Perdas ôhmicas

As perdas ôhmicas, resultantes da resistência ao fluxo de elétrons pelos eletrodos e da resistência ao fluxo de prótons pela membrana, é modelada em [9] por:

$$\eta_{ohm} = R_{int} i\,, \tag{4.16}$$

em que o valor da resistência interna equivalente da célula (R_{int}) depende da corrente e da temperatura, e é dado por:

$$R_{int} = r_1 + r_2 i - r_3 T\,. \tag{4.17}$$

4.1.3.4. Perdas por concentração

As perdas por concentração causadas pela variação da concentração efetiva dos gases reagentes na superfície dos eletrodos durante a operação da célula são modeladas em [9] por:

$$\eta_{conc} = -B\,ln\left(1 - \frac{i}{i_1}\right), \tag{4.18}$$

em que B é uma constante que depende do tipo da célula utilizada e do seu estado de operação, i é a corrente da célula (A) e i_1 é a corrente máxima da célula (A).

A resistência equivalente para as perdas por concentração é definida em [9] como:

$$R_{conc} = \frac{\eta_{conc}}{i} = -\frac{B}{i} ln\left(1 - \frac{i}{i_1}\right). \tag{4.19}$$

Uma vez definidas as perdas decorrentes da operação da célula, Wang et al. [9] propõem o circuito elétrico equivalente apresentado na figura 4.2 para representar a tensão de saída da célula, em que o valor do potencial E é dado pela equação (4.11), C é o capacitor equivalente devido ao efeito de *charge double layer*, e os valores das resistências R_{ati2} e R_{conc}, associadas em paralelo com esse capacitor, são determinados pelas equações (4.15) e (4.19), respectivamente.

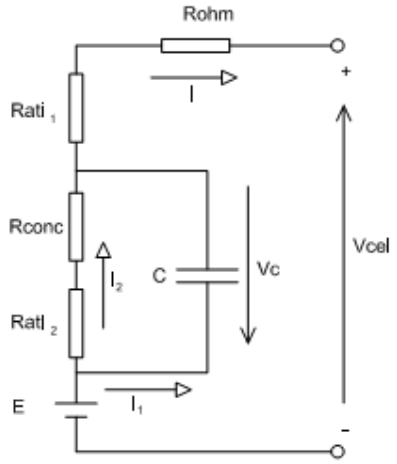

Figura 4.2 - Circuito elétrico equivalente da célula considerando o efeito de *charge double layer*.

Analisando o circuito da figura 4.2, observa-se que a tensão no capacitor, Vc, pode ser escrita como:

$$Vc = \left(I - C\frac{dVc}{dt}\right)\left(R_{ati2} + R_{conc}\right). \tag{4.20}$$

Dessa forma, o efeito de *charge double layer* é inserido ao modelo substituindo-se os valores de η_{conc} e de η_{ati2} pelo valor da tensão V_c, equação (4.20).

Finalmente o valor da tensão de saída do modelo dinâmico proposto em [9] pode ser definido como:

$$V_{cel} = E - V_C - \eta_{ati1} - \eta_{ohm}. \tag{4.21}$$

em que os valores de E, V_C, η_{ati1} e η_{ohm} são dados pelas equações (4.11), (4.20), (4.13) e (4.16), respectivamente.

4.2. Um novo modelo dinâmico para um empilhamento de células do tipo PEM

Analisando-se o modelo dinâmico apresentado na seção 4.1, e comparando-o com os modelos estáticos apresentados no capítulo 3, pode-se observar que eles possuem a mesma estrutura, sendo o modelo dinâmico proposto em [9] diferenciado apenas pela inserção dos efeitos do atraso de combustível, devido à variação de corrente, e do fenômeno de *charge double layer.* Além disso, pode-se dizer que suas características estáticas são, na verdade, uma combinação dos modelos propostos em [1], [3] e [5].

Com base nessas observações nesta seção propõem-se um modelo dinâmico mais simples que tem como base o modelo estático apresentado em [4] e que utiliza a mesma filosofia empregada em [9] para modelar a característica dinâmica da célula. Dessa forma deseja-se obter um modelo semi-empírico, de fácil identificação, capaz de prever o desempenho do empilhamento SR-12 de 500W do fabricante Avista Labs quando submetido a variações de carga.

A seguir são apresentados os valores para o potencial de equilíbrio termodinâmico, perdas por ativação, perdas ôhmicas, perdas por concentração e tensão de saída para o novo modelo dinâmico.

4.2.1. Potencial de equilíbrio termodinâmico

Considerando-se o potencial de equilíbrio termodinâmico proposto em [4], dado pela equação (3.27), e subtraindo-se desse o valor de $E_{d\,cel}$, dado pela equação (4.8), obtém-se:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} ln\left(\mathrm{P}_{\mathrm{H}_2} P_{O_2}^{\frac{1}{2}} \right) - \lambda_e \left[i(t) - i(t) * exp\left(-\frac{t}{\tau_e} \right) \right]. \tag{4.22}$$

Neste trabalho, devido a falta de dados experimentais, serão utilizados os valores, $\lambda_e = 0{,}2667$ e $\tau_e = 80$, propostos em [9] para as constantes que modelam a tensão transitória $E_{d\,cel}$ do empilhamento Avista Labs SR-12 500W.

4.2.2. Perdas por ativação

Adotando-se o artifício empregado em [9] de separar a parcela da perda por ativação que depende da corrente de operação da célula, a equação que define o valor da perda por ativação de uma célula a combustível do tipo PEM, proposta em [4], pode ser reescrita como:

$$\eta_{ati} = \eta_{ati1} + \eta_{ati2}, \tag{4.23}$$

em que

$$\eta_{ati1} = \alpha_1 + \alpha_2 T + \alpha_3 T\, ln\left(P_{an} - 0{,}5 P_{H_2O}^{sat} \right) + \alpha_4 T\, ln\left(P_{ca} - P_{H_2O}^{sat} \right), \tag{4.24}$$

e

$$\eta_{ati2} = \alpha_5 T \ln i \,. \tag{4.25}$$

Dessa forma, pode-se definir o valor da resistência equivalente responsável pela parcela de perdas η_{ati2} como:

$$R_{ati2} = \frac{-\eta_{ati2}}{i} = \frac{-\alpha_5 T \ln i}{i} \,. \tag{4.26}$$

4.2.3. Perdas ôhmicas

Para o novo modelo as perdas ôhmicas são determinadas como em [4], porém, neste trabalho a diferença entre as temperaturas de operação do empilhamento simuladas é pequena, assim, o termo da resistência ôhmica associado ao quadrado da temperatura será desprezado, como em [3]. Portanto o valor da queda de tensão devida à resistência interna equivalente da célula passa a ser:

$$\eta_{ohm} = -R_{int} i \,, \tag{4.27}$$

sendo $R_{int} = r_1 + r_2 T + r_3 i$.

4.2.4. Perdas por concentração

As perdas por concentração são modeladas exatamente como em [4], pela equação (3.55). Portanto, o valor da resistência responsável pelas perdas por concentração (R_{conc}), pode ser obtido pela seguinte expressão:

$$R_{conc} = -\frac{\eta_{conc}}{i} = \frac{m \exp(ni)}{i} \,. \tag{4.28}$$

4.2.5. Efeito de *charge double layer*

Para inserir o efeito de *charge double layer* na análise, os valores de η_{ati2} e de η_{conc} serão substituídos pelo valor da tensão Vc calculada para os valores de R_{ati2} e R_{conc}, apresentados em (4.26) e (4.28), respectivamente. Dessa forma a tensão Vc pode ser reescrita como:

$$Vc = \left(i - C\frac{dVc}{dt} \right)\left(\frac{-\alpha_5 T \ln i + m\,exp(ni)}{i} \right). \tag{4.29}$$

Neste trabalho, será adotado o valor de $C = 4F$, utilizado em [9], para o empilhamento do Avista Labs modelo SR-12 de 500W.

4.2.6. Tensão de saída do modelo dinâmico

Considerados os efeitos da conservação de massa, responsável pelo atraso na variação do fluxo dos reagentes durante uma variação de corrente, e o efeito de c*harge double layer*, devido ao acúmulo de cargas com sinais opostos na superfície do eletrodo, pode-se, então, definir uma expressão para a tensão de saída do modelo dinâmico.

O primeiro efeito é incorporado ao modelo no valor do potencial de equilíbrio termodinâmico. O segundo entra substituindo a parcela das perdas por ativação que depende da corrente da célula (η_{ati2}) e as perdas por concentração (η_{conc}). Dessa forma, a tensão de saída da célula para o novo modelo proposto pode ser definida como:

$$V_{cel} = E + \eta_{ati1} + \eta_{ohm} - V_C\,. \tag{4.30}$$

Substituindo-se E, η_{ati1}, η_{ohm} e V_C na equação (4.30), de acordo com as equações (4.22), (4.24), (4.27) e (4.29), respectivamente, e rearranjando os termos obtém-se a seguinte expressão:

$$V_{cel} = \psi_1 + \psi_2 T + \psi_3 T\, ln\left(P_{an} - 0{,}5 P_{H_2O}^{sat}\right) + \psi_4 T\, ln\left(P_{ca} - P_{H_2O}^{sat}\right)$$

$$+ \psi_6 i + \psi_7 Ti + \psi_8 i^2 - \lambda_e \left(i - i * exp\left(\frac{-t}{\tau_e} \right) \right) - V_C\,, \qquad (4.31)$$

em que $\psi_1 = \varepsilon_1 + \alpha_1$, $\psi_2 = \varepsilon_2 + \alpha_2$, $\psi_3 = \varepsilon_3 + \alpha_3$, $\psi_4 = \varepsilon_4 + \alpha_4$, $\psi_6 = -r_1$, $\psi_7 = -r_2$, $\psi_8 = -r_3$, λ_e e τ_e são constantes, e $Vc = \left(i - C\dfrac{dVc}{dt} \right)\left(\dfrac{-\psi_5 T \ln i - \psi_9 \exp(ni)}{i} \right)$.

4.3. Identificação do modelo

Considerando-se os valores das constantes λ_e, τ_e e C conhecidos, a identificação do modelo dinâmico consiste basicamente em identificar os parâmetros do modelo estático proposto em [4].

Para facilitar esta análise, a equação que define a tensão de saída do modelo estático, desprezando-se o termo da resistência ôhmica que varia com o quadrado da temperatura, pode ser reescrita como:

$$V_{cel} = \psi_1 + \psi_2 T + \psi_3 T \ln\left(P_{an} - 0{,}5 P_{H_2O}^{sat}\right) + \psi_4 T \ln\left(P_{ca} - P_{H_2O}^{sat}\right)$$

$$+ \psi_5 T\, ln\, i + \psi_6 i + \psi_7 Ti + \psi_8 i^2 + \psi_9\, exp(ni), \qquad (4.32)$$

em que $\psi_1 = \varepsilon_1 + \alpha_1$, $\psi_2 = \varepsilon_2 + \alpha_2$, $\psi_3 = \varepsilon_3 + \alpha_3$, $\psi_4 = \varepsilon_4 + \alpha_4$, $\psi_5 = \alpha_5$, $\psi_6 = -r_1$, $\psi_7 = -r_2$, $\psi_8 = -r_3$ e $\psi_9 = -m$.

Para a obtenção dos parâmetros do modelo estático apresentado na equação (4.32), para o empilhamento fabricado pela Avista Labs, modelo SR-12, de 500 *W*, foram utilizados os resultados obtidos pela simulação do modelo já validado apresentado por Wang et al. [9], devido a falta de dados experimentais do empilhamento. A faixa de corrente amostrada na simulação foi de [0;25] (A), com passos de 0,5 A. Para cada valor de corrente definido obteve-se o valor de tensão de regime correspondente.

Considerando-se que os parâmetros do modelo não-linear são influenciados pelas condições de operação da célula, ou seja, temperatura, corrente, pressão no anodo e pressão no catodo, faz-se necessária a obtenção de curvas de polarização para diferentes condições de temperatura e pressão.

De modo a se obter um modelo para diferentes condições de operação, foram definidos três valores de pressão e de temperatura e, em seguida, realizadas todas as combinações possíveis entre eles. Portanto, para cada condição de pressão foram obtidas as curvas de polarização do empilhamento em três temperaturas diferentes. Assim, os resultados da simulação foram separados da seguinte maneira:

- Para $P_{an} = 1{,}5atm$ e $P_{ca} = 1{,}0atm$, foram obtidas as curvas de polarização para as temperaturas de 25℃, 45℃ e 65℃, mostradas na figura 4.3.

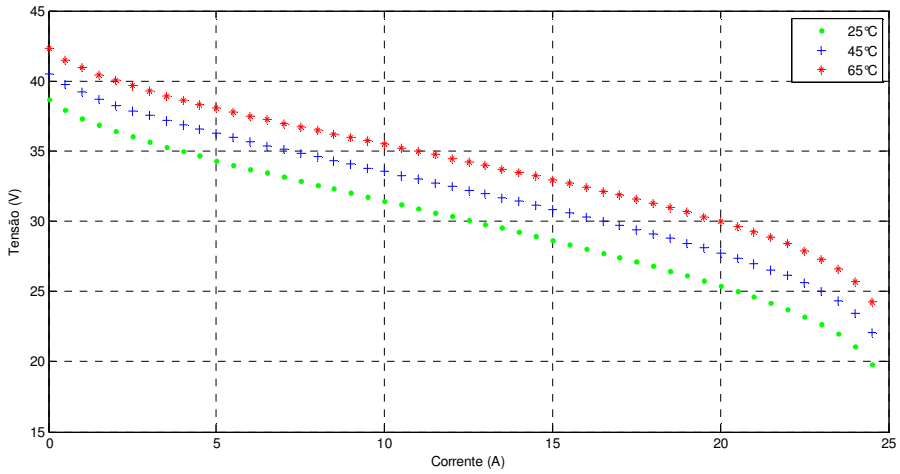

Figura 4.3 - Dados da simulação do empilhamento Avista Labs SR-12 500W pelo modelo [9], para 25℃ (pontos em verde), 45℃ (pontos em azul), e 65℃ (pontos em vermelho), todos obtidos com Pan=1,5 atm e Pca=1,0 atm.

- Para $P_{an} = 2{,}5atm$ e $P_{ca} = 2{,}0atm$, foram obtidas as curvas de polarização para as temperaturas de 25℃, 45℃ e 65℃, mostradas na figura 4.4.

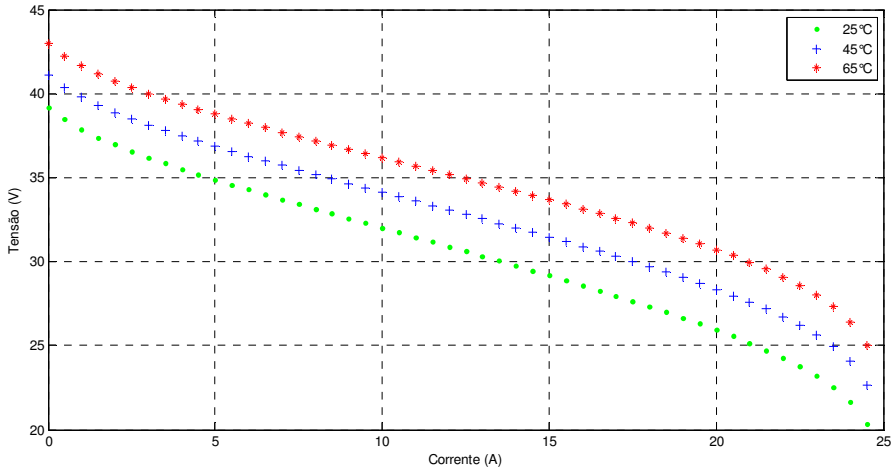

Figura 4.4 - Dados da simulação do empilhamento Avista Labs SR-12 500W pelo modelo [9], para 25℃ (pontos em verde), 45℃ (pontos em azul), e 65℃ (pontos em vermelho), todos obtidos com Pan=2,5 atm e Pca=2,0 atm.

- Para $P_{an} = 3{,}5atm$ e $P_{ca} = 3{,}0atm$, foram obtidas as curvas de polarização para as temperaturas de 25℃, 45℃ e 65℃, mostradas na figura 4.5.

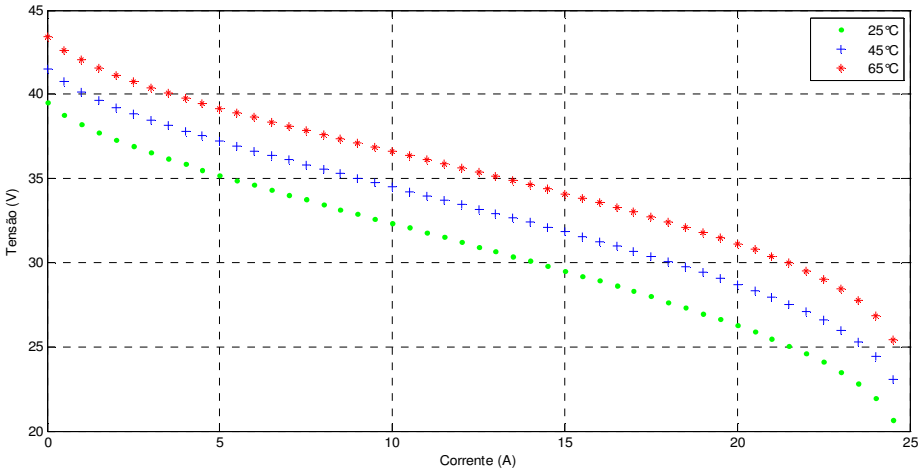

Figura 4.5 - Dados da simulação do empilhamento Avista Labs SR-12 500W pelo modelo [9], para 25℃ (pontos em verde), 45℃ (pontos em azul), e 65℃ (pontos em vermelho), todos obtidos com Pan=3,5 atm e Pca=3,0 atm.

De posse das curvas de polarização do empilhamento, para a determinação dos coeficientes $\psi_i, i = 1, 2, 3, ..., 9,$ um algoritmo de busca deve ser construído. Para tanto, note que para um valor fixo de n, a equação (4.32) é linear nos coeficientes $\psi_i, i = 1, 2, 3, ..., 9.$ Portanto, uma busca exaustiva para determinar o valor ótimo de n pode ser feita em torno de uma faixa de valores para n, calculando-se para cada valor, os parâmetros do modelo pelo método dos mínimos quadrados e o erro médio quadrático. Considerando-se o valor típico de n igual a $8 \times 10^{-3} cm^2 / mA$ [1], a faixa de valores utilizada na busca foi $n \in$ [0,01;1].

Para tanto, deve ser utilizado o método de regressão linear. A seguir esse método é apresentado com detalhes.

4.3.1. Método dos Mínimos Quadrados

Considere um sistema de equações descrito pela expressão:

$$A.\underline{x} = \underline{b}, \tag{4.33}$$

em que $A \in \Re^{qxm}$, $\underline{b} \in \Re^{q}$ e $\underline{x} \in \Re^{m}$, tal que $q >> m$.

Para que o sistema de equações (4.33) tenha solução, é necessário que o vetor $\underline{b}$ possa ser escrito como uma combinação linear das colunas de A. O fato da matriz A ter um número de linhas muito maior que o número de colunas torna essa possibilidade bastante remota, o que implica que, geralmente $A.\underline{x} \neq \underline{b}$, $\forall \underline{x} \in \Re^{m}$.

Defina, portanto, um vetor de erros

$$\underline{e} = A.\underline{x} - \underline{b}. \tag{4.34}$$

Logo, deseja-se encontrar $\underline{x}$ tal que $\|e\|_2^2$ seja mínima, onde $\|e\|_2$ representa a norma euclidiana do vetor $\underline{e}$. Este problema é conhecido na literatura como método dos mínimos quadrados. Note que, se existir $\underline{x}$ de forma que $A.\underline{x} = \underline{b}$, então $\|e\|_2^2 = 0$, o que implica que mesmo no caso em que o sistema de equações (4.33) tem solução, o método dos mínimos quadrados também leva a essa solução.

A partir da equação (4.34), tem-se:

$$\|e\|_2^2 =< A\underline{x} - \underline{b}, A\underline{x} - \underline{b} >$$

$$= (A\underline{x} - \underline{b})^t (A\underline{x} - \underline{b})$$

$$= \underline{x}^t A^t A\underline{x} - \underline{x}^t A^t \underline{b} - \underline{b}^t A\underline{x} + \underline{b}^t \underline{b}. \tag{4.35}$$

Como $\underline{x}^t A^t \underline{b} \in \Re$, então $\underline{x}^t A^t \underline{b} = (\underline{x}^t A^t \underline{b})^t = \underline{b}^t A\underline{x}$, o que nos permite escrever:

$$\|e\|_2^2 = \underline{x}^t A^t A \underline{x} - 2\underline{b}^t A \underline{x} + \underline{b}^t \underline{b} \,. \tag{4.36}$$

O vetor $\underline{x} \in \Re^m$ que minimiza $\|e\|_2^2$, representado pela equação (4.36), é obtido igualando-se a zero a derivada de $\|e\|_2^2$ em relação a $\underline{x}$. Procedendo-se dessa forma, obtém-se:

$$\frac{\partial}{\partial \underline{x}} \|e\|_2^2 = 2(A^t A)\underline{x} - 2A^t \underline{b} \,, \tag{4.37}$$

e, portanto, o valor de $\underline{x}$ que minimiza $\|e\|_2^2$ será tal que:

$$2(A^t A)\underline{x} - 2A^t \underline{b} = 0 \,. \tag{4.38}$$

Observe que, geralmente, $q >> m$ e as colunas de A são linearmente independentes. Deste modo, o posto de A é igual a m. Portanto, $A^t A$ é não singular e, desta forma, inversível. Consequentemente, o vetor $\underline{x}$ que minimiza $\|e\|_2^2$ é dado por:

$$\underline{x} = (A^t A)^{-1} A^t \underline{b} \,. \tag{4.39}$$

Os valores obtidos para os parâmetros do modelo estático estão apresentados na tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Parâmetros do modelo estático para o empilhamento SR-12 500W.

Parâmetro	Valor
ψ_1	$2{,}119 \times 10^{-1}$
ψ_2	$1{,}919 \times 10^{-3}$
ψ_3	$2{,}176 \times 10^{-5}$

Parâmetro	Valor
ψ_4	$3{,}834 \times 10^{-5}$
ψ_5	$-7{,}599 \times 10^{-6}$
ψ_6	$-2{,}161 \times 10^{-2}$
ψ_7	$2{,}809 \times 10^{-5}$
ψ_8	$6{,}257 \times 10^{-5}$
ψ_9	$-3{,}034 \times 10^{-7}$
n	0,51

As figuras 4.6, 4.7 e 4.8, mostram a comparação entre os dados simulados pelo modelo [9] e as curvas ajustadas pelo modelo estático para o empilhamento, nas condições de $P_{an} = 1{,}5atm$ e $P_{ca} = 1{,}0atm$, $P_{an} = 2{,}5atm$ e $P_{ca} = 2{,}0atm$, e $P_{an} = 3{,}5atm$ e $P_{ca} = 3{,}0atm$, respectivamente.

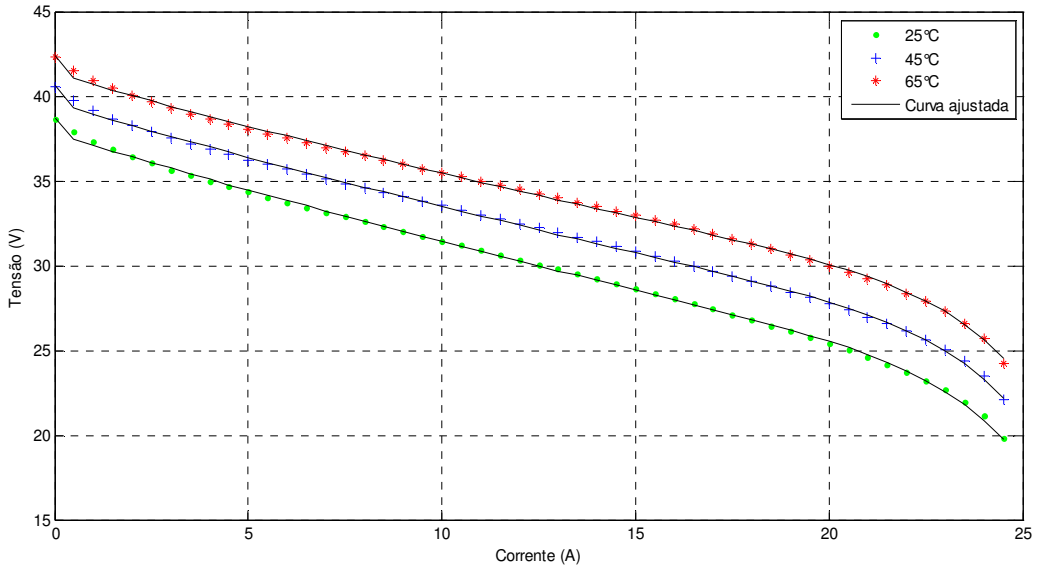

Figura 4.6 - Dados da simulação do empilhamento Avista Labs SR-12 500W, pelo modelo [9], e curvas ajustadas pelo modelo estático. Para Pan=1,5 atm e Pca=1,0 atm, e temperaturas de 25℃ (pontos em verde), 45℃ (pontos em azul), e 65℃ (pontos em vermelho).

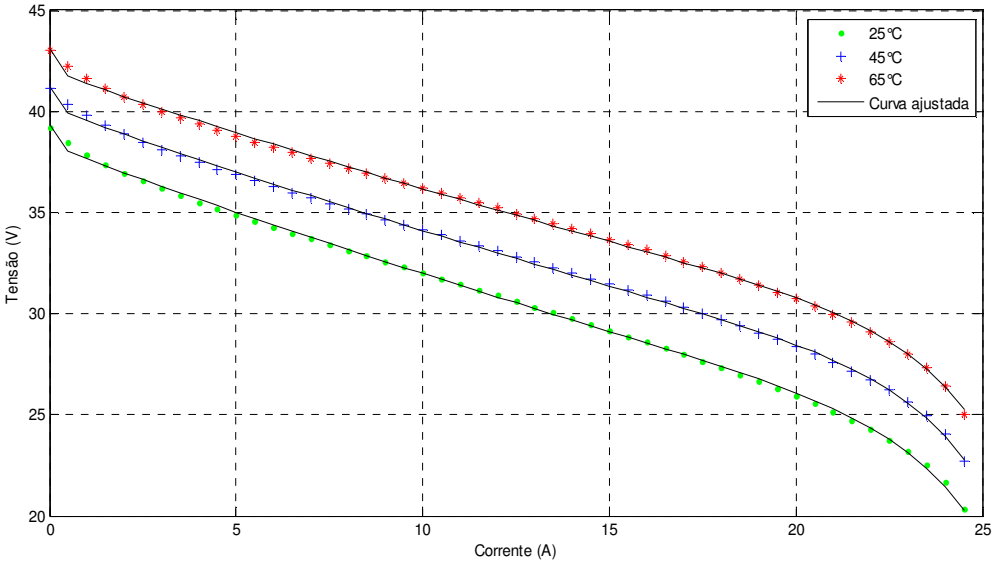

Figura 4.7 - Dados da simulação do empilhamento Avista Labs SR-12 500W, pelo modelo [9], e curvas ajustadas pelo modelo estático. Para Pan=2,5 atm e Pca=2,0 atm, e temperaturas de 25℃ (pontos em verde), 45℃ (pontos em azul), e 65℃ (pontos em vermelho).

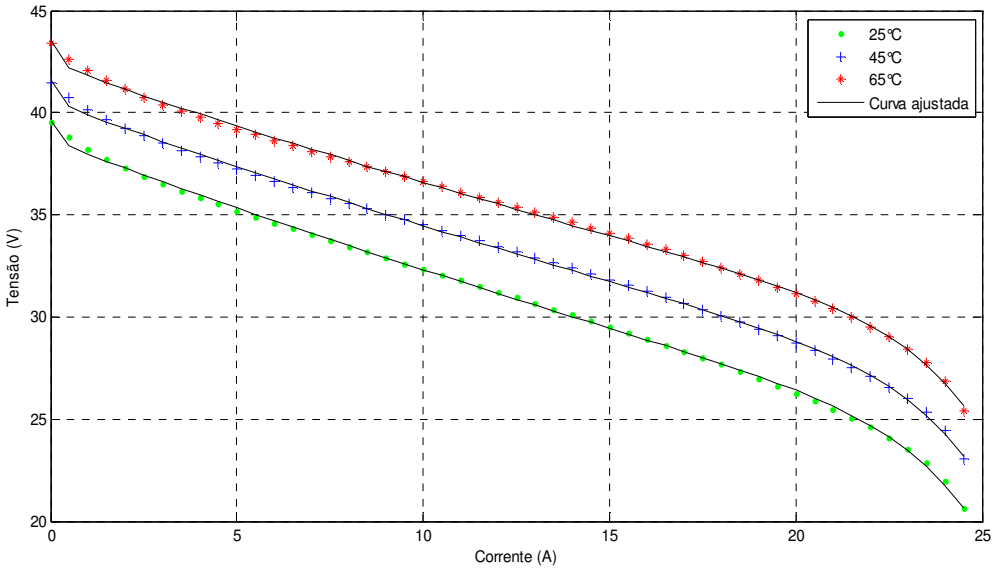

Figura 4.8 - Dados da simulação do empilhamento Avista Labs SR-12 500W, pelo modelo [9], e curvas ajustadas pelo modelo estático. Para Pan=3,5 atm e Pca=3,0 atm, e temperaturas de 25℃ (pontos em verde), 45℃ (pontos em azul), e 65℃ (pontos em vermelho).

Comparando-se os dados obtidos pela simulação do modelo já validado proposto em [9] com as curvas ajustadas pelo modelo estático, pode-se concluir que

o modelo estático se ajusta muito bem ao desempenho do empilhamento durante sua operação em regime permanente, sendo o erro máximo percentual encontrado entre as curvas de polarização e as curvas ajustadas de 1,14%. Pode-se observar também que o modelo estático considera corretamente o efeito do aumento da temperatura, que gera um aumento da tensão da célula para todos os valores de corrente.

4.4. Comparação entre os modelos dinâmicos

Depois de identificado o modelo estático e verificado que apresenta a mesma representatividade que o modelo proposto em [9], foi implementado, no ambiente do *Simulink/Matlab*, o novo modelo dinâmico proposto, dado pela equação (4.31), para uma célula a combustível do tipo PEM. O modelo fornece a tensão de saída da célula como função das pressões no anodo e catodo, da temperatura e da corrente da célula. A figura 4.9 apresenta o diagrama de blocos utilizado como base para o desenvolvimento do modelo no *Simulink*.

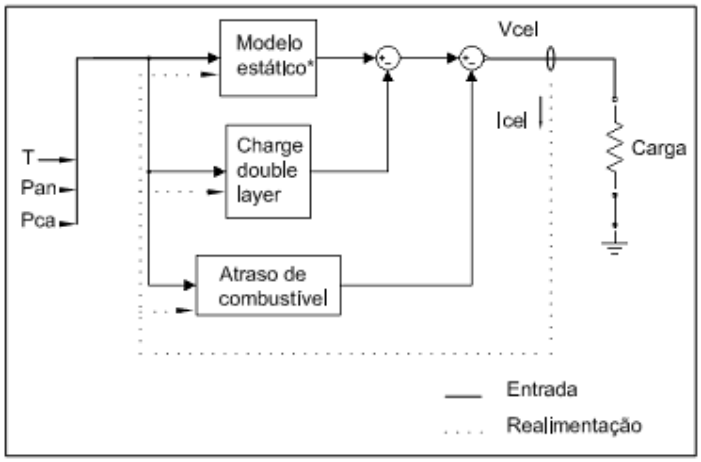

Figura 4.9 – Diagrama representativo do modelo dinâmico desenvolvido no *Simulink*.

Nesse diagrama, o bloco “Modelo estático*” representa a tensão dada pela equação (4.32) a menos das parcelas em ψ_5 e ψ_9, ou seja, η_{ati2} e η_{conc}, respectivamente. O bloco “Charge double layer” representa a tensão V_c dada pela equação (4.28). E o bloco “Atraso de combustível”, representa a tensão $E_{d\,cel}$, dada pela equação (4.9).

A figura 4.10 apresenta o diagrama de blocos construído para a simulação do modelo dinâmico proposto e mostra o que é cada bloco apresentado na figura 4.9. Nesse diagrama para estudar o desempenho do modelo durante variações de carga a corrente da célula é considerada como uma variável de entrada, assim, pode-se impor qualquer corrente, dentro do limite de operação do empilhamento a ser estudado, ao modelo e verificar sua dinâmica.

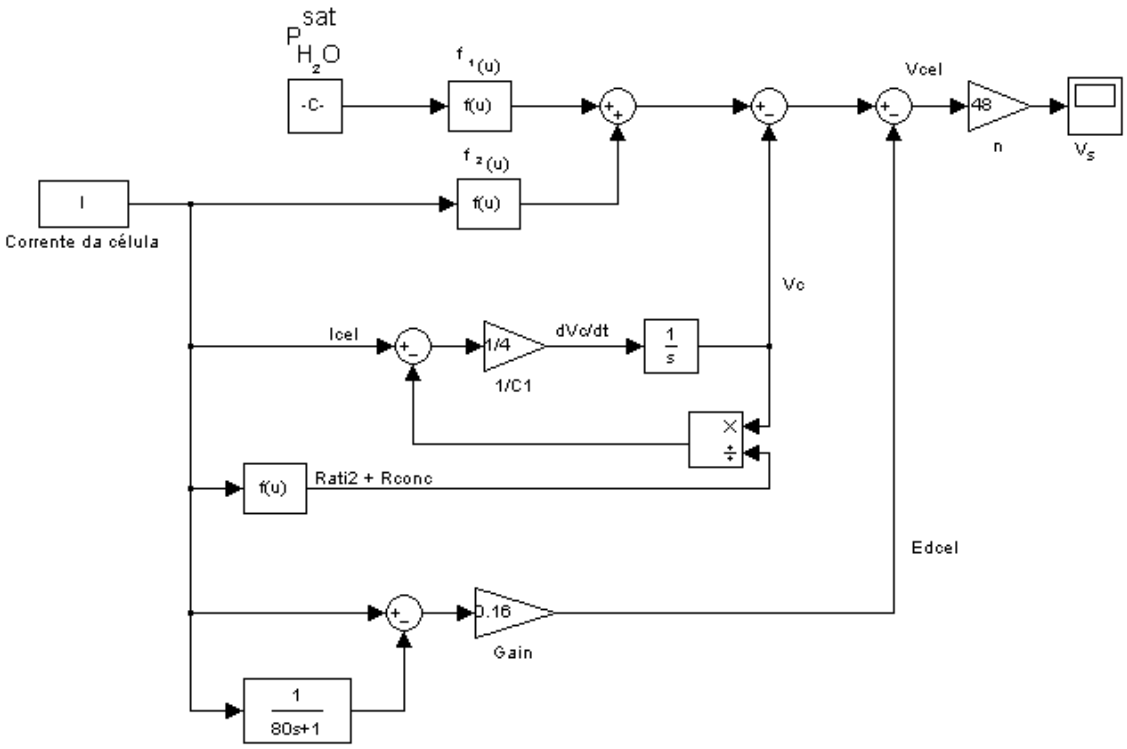

Figura 4.10 – Diagrama desenvolvido no Simulink para o modelo dinâmico proposto.

No diagrama da figura 4.10, as funções $f_1(u)$ e $f_2(u)$, calculam o valor da tensão dada pela equação (4.32) sem as parcelas η_{ati2} e η_{conc}. Os efeitos de conservação de massa e de *charge double layer* responsáveis pelas tensões $E_{d\,cel}$ e V_c, respectivamente, são devidamente incorporados ao modelo, como apresentado na figura 4.10.

A comparação entre os modelos dinâmicos será realizada utilizando-se como entrada a corrente transitória apresentada na figura 4.11.

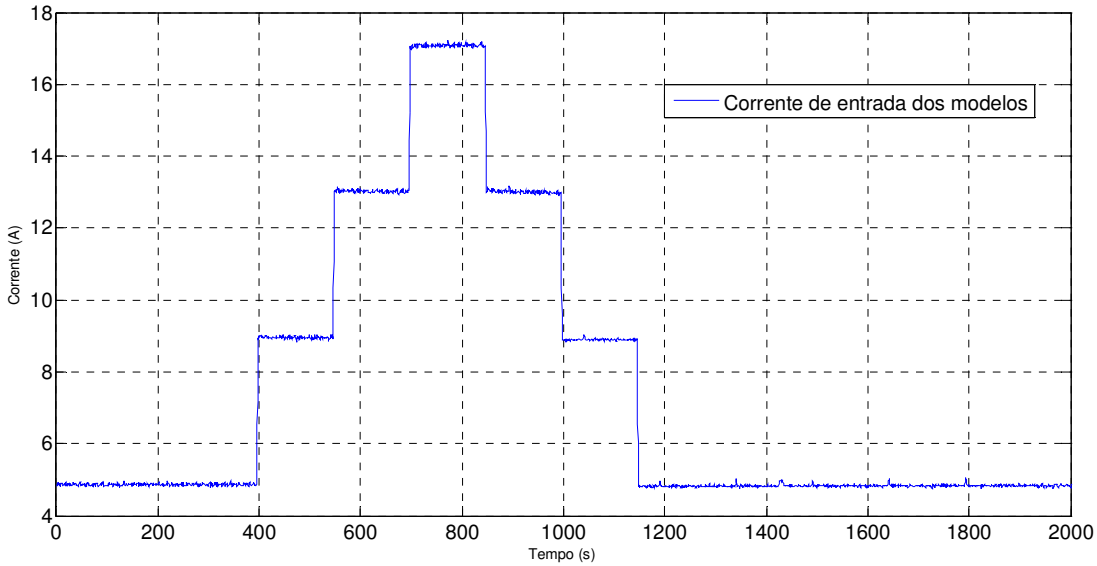

Figura 4.11 – Corrente de entrada dos modelos.

As figuras 4.12, 4.13 e 4.14 mostram a comparação entre a resposta transitória do modelo [9] para o empilhamento SR-12 500W do Avista Labs e as curvas ajustadas pelo novo modelo, para as condições de $P_{an} = 1{,}5atm$ e $P_{ca} = 1{,}0atm$, $P_{an} = 2{,}5atm$ e $P_{ca} = 2{,}0atm$, e $P_{an} = 3{,}5atm$ e $P_{ca} = 3{,}0atm$, respectivamente. Todas obtidas para a temperatura de operação de 25° C.

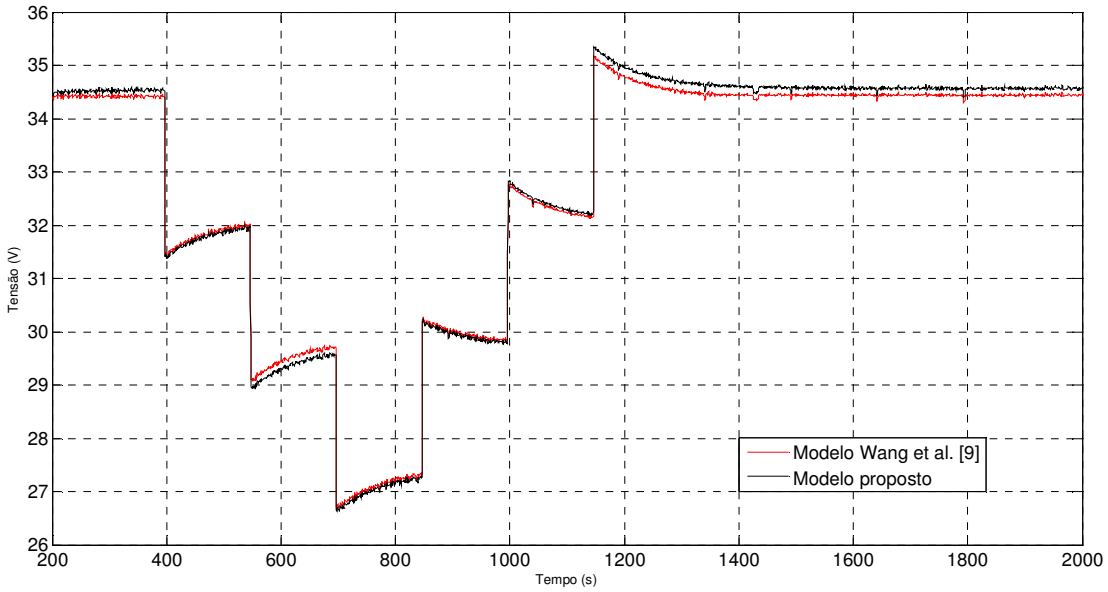

Figura 4.12 – Comparação entre a simulação do modelo [9] para o empilhamento Avista Labs SR-12 500W (curva em azul) e a saída do modelo proposto (curva em preto). Para T=25°C, Pan=1,5 atm e Pca=1,0 atm.

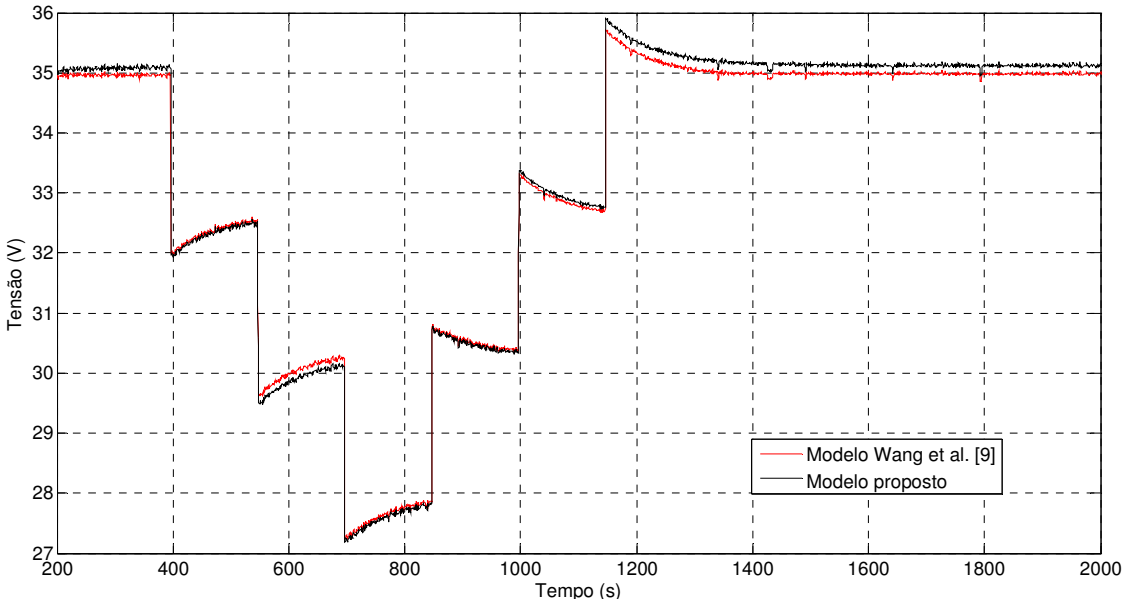

Figura 4.13 - Comparação entre a simulação do modelo [9] para o empilhamento Avista Labs SR-12 500W (curva em azul) e a saída do modelo proposto (curva em preto). Para T=25°C, Pan=2,5 atm e Pca=2,0 atm.

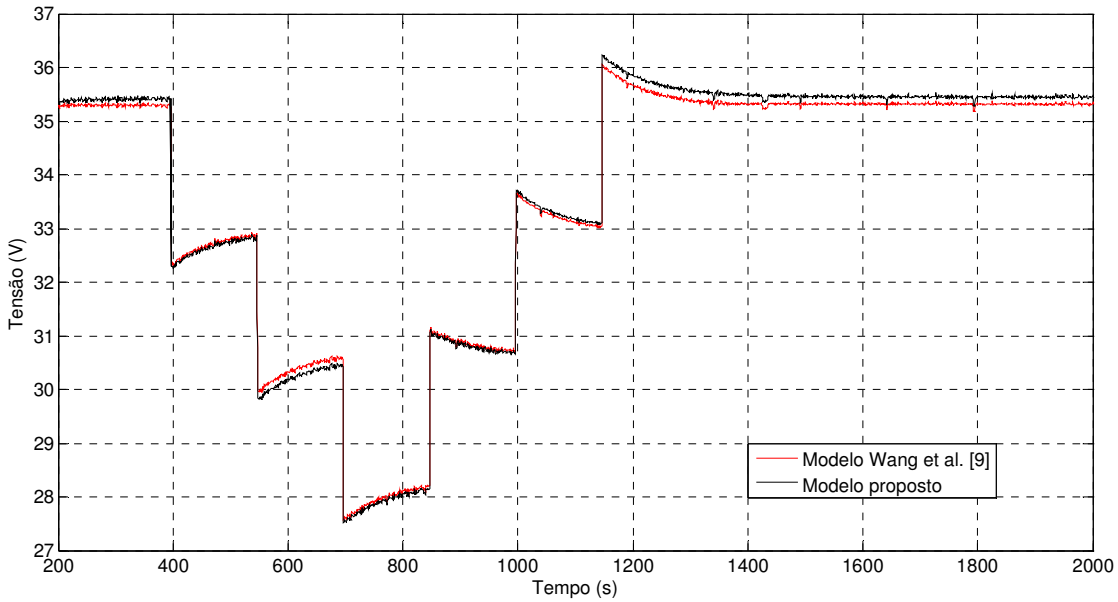

Figura 4.14 - Comparação entre a simulação do modelo [9] para o empilhamento Avista Labs SR-12 500W (curva em azul) e a saída do modelo proposto (curva em preto). Para T=25°C, Pan=3,5 atm e Pca=3,0 atm.

As figuras 4.15, 4.16 e 4.17 mostram a comparação entre a resposta transitória do modelo [9] para o empilhamento Avista Labs SR-12 500W e as curvas ajustadas pelo novo modelo, para as condições de $P_{an} = 1{,}5atm$ e $P_{ca} = 1{,}0atm$, $P_{an} = 2{,}5atm$ e $P_{ca} = 2{,}0atm$, e $P_{an} = 3{,}5atm$ e $P_{ca} = 3{,}0atm$, respectivamente. Todas obtidas para a temperatura de operação de 45°C.

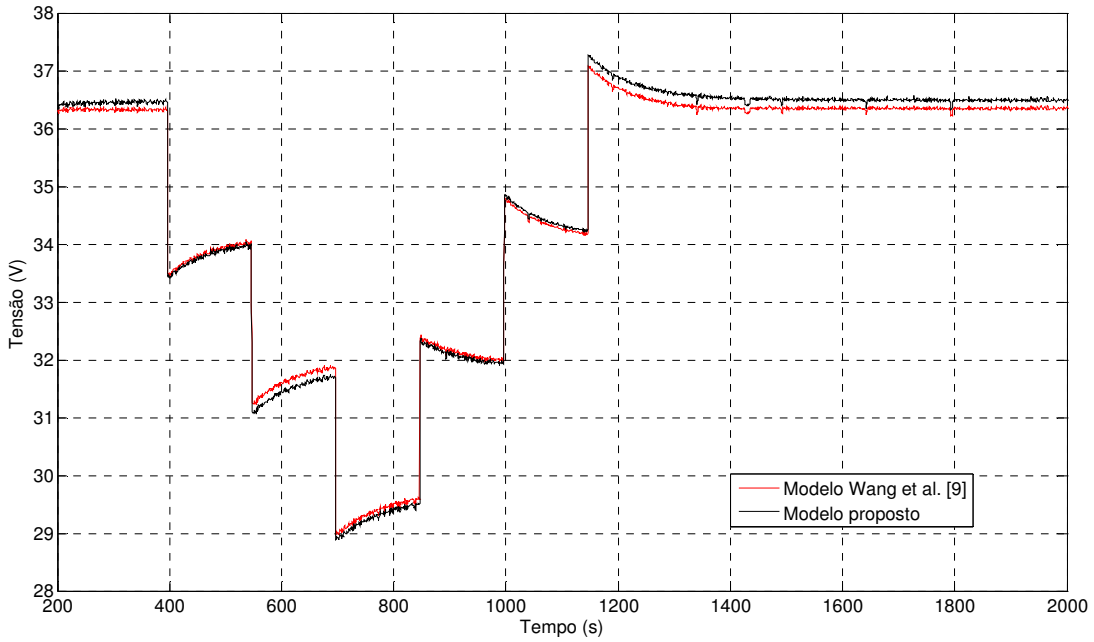

Figura 4.15 - Comparação entre a simulação do modelo [9] para o empilhamento Avista Labs SR-12 500W (curva em azul) e a saída do modelo proposto (curva em preto). Para T=45°C, Pan=1,5 atm e Pca=1,0 atm.

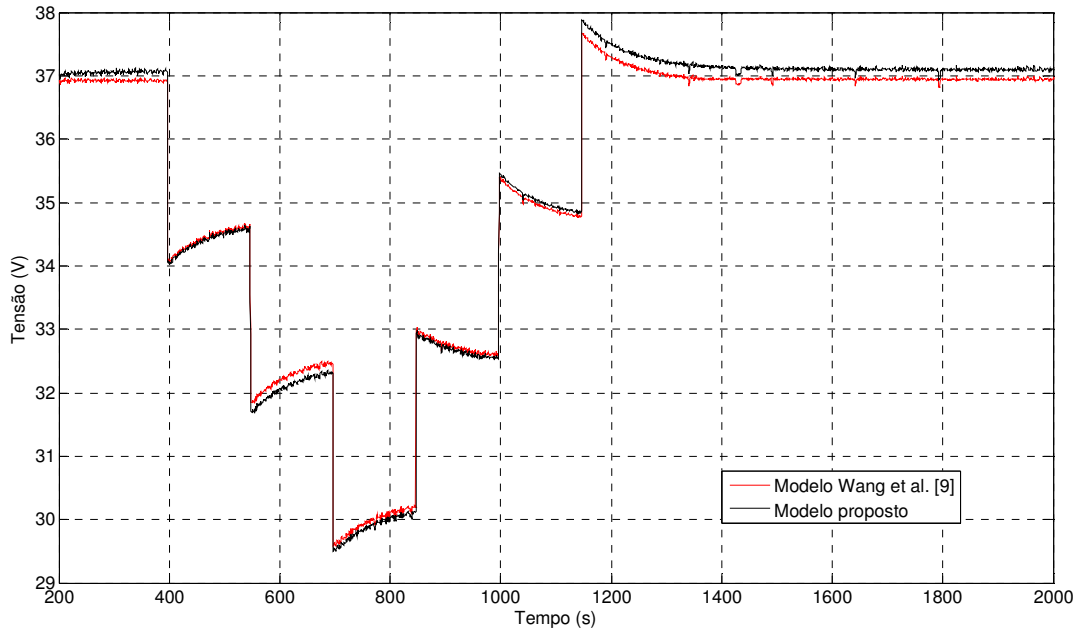

Figura 4.16 - Comparação entre a simulação do modelo [9] para o empilhamento Avista Labs SR-12 500W (curva em azul) e a saída do modelo proposto (curva em preto). Para T=45°C, Pan=2,5 atm e Pca=2,0 atm.

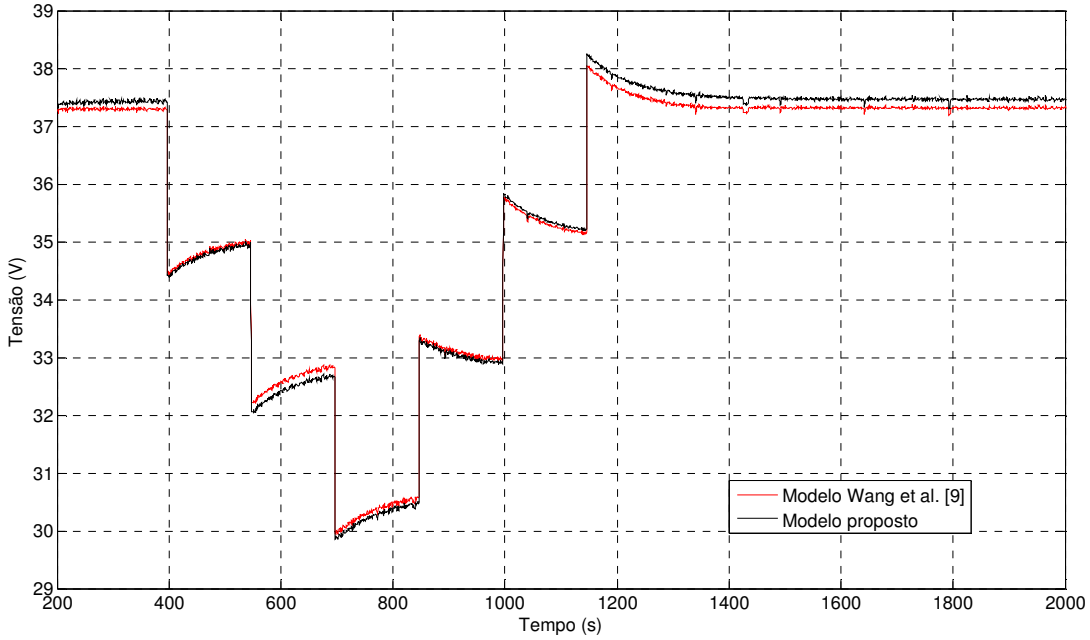

Figura 4.17 - Comparação entre a simulação do modelo [9] para o empilhamento Avista Labs SR-12 500W (curva em azul) e a saída do modelo proposto (curva em preto). Para T=45°C, Pan=3,5 atm e Pca=3,0 atm.

As figuras 4.18, 4.19 e 4.20 mostram a comparação entre a resposta transitória do modelo [9] para o empilhamento Avista Labs SR-12 500W e as curvas ajustadas pelo novo modelo, para as condições de $P_{an} = 1{,}5atm$ e $P_{ca} = 1{,}0atm$, $P_{an} = 2{,}5atm$ e $P_{ca} = 2{,}0atm$, e $P_{an} = 3{,}5atm$ e $P_{ca} = 3{,}0atm$, respectivamente. Todas obtidas para a temperatura de operação de 65° C.

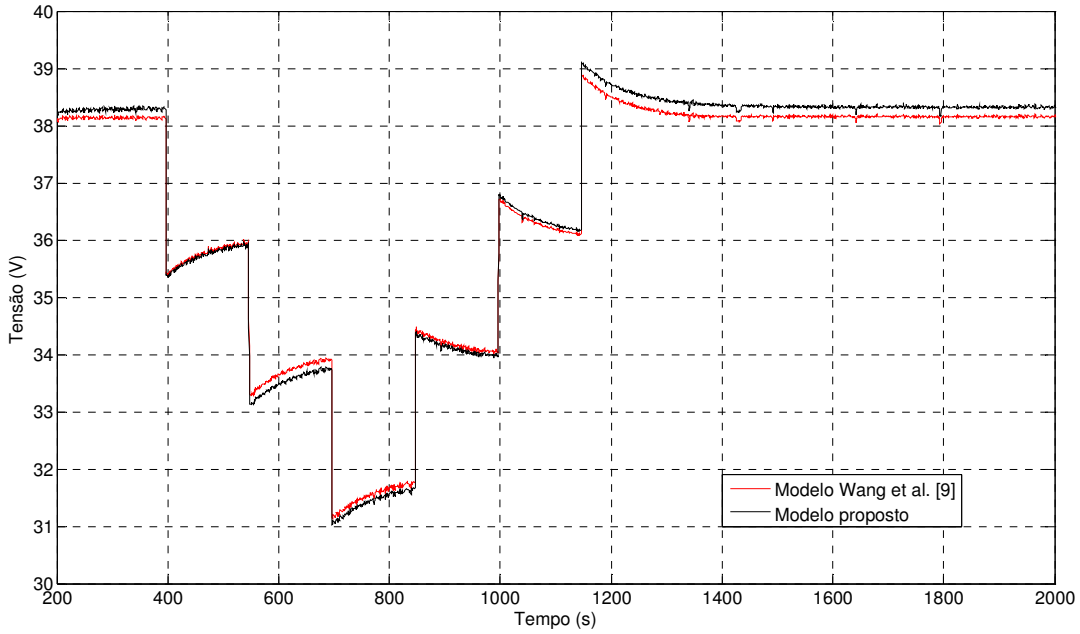

Figura 4.18 – Comparação entre a simulação do modelo [9] para o empilhamento Avista Labs SR-12 500W (curva em azul) e a saída do modelo proposto (curva em preto). Para T=65°C, Pan=1,5 atm e Pca=1,0 atm.

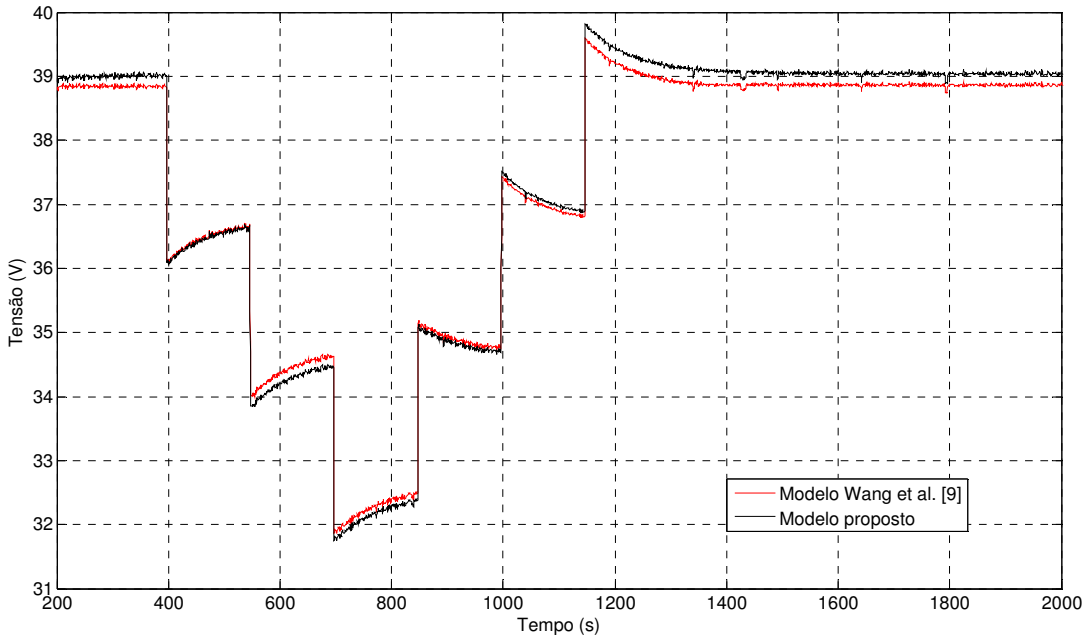

Figura 4.19 - Comparação entre a simulação do modelo [9] para o empilhamento Avista Labs SR-12 500W (curva em azul) e a saída do modelo proposto (curva em preto). Para T=65°C, Pan=2,5 atm e Pca=2,0 atm.

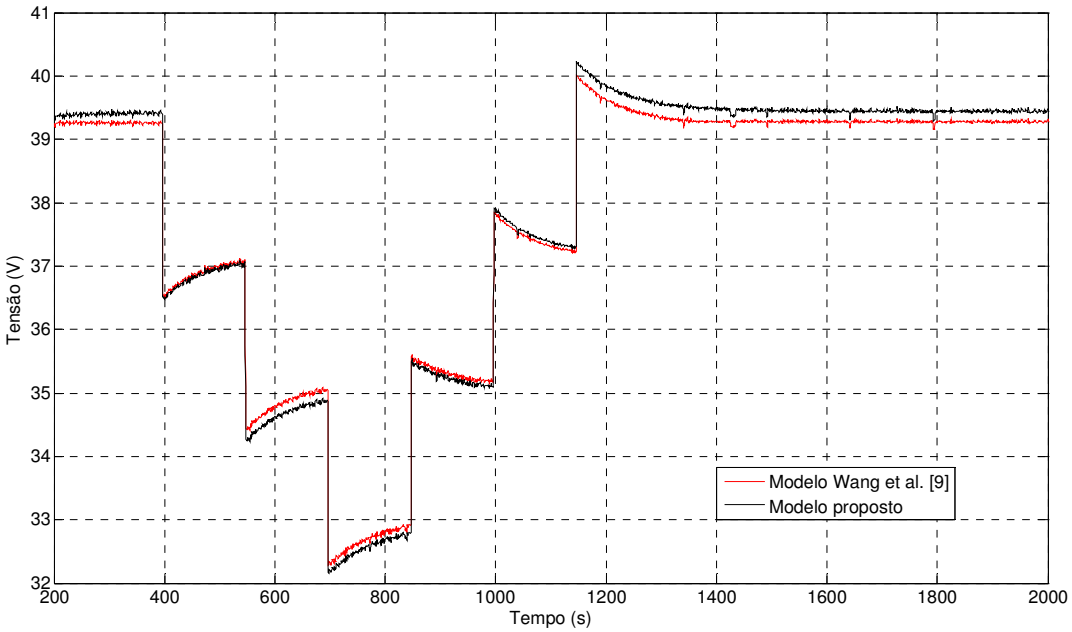

Figura 4.20 - Comparação entre a simulação do modelo [9] para o empilhamento Avista Labs SR-12 500W (curva em azul) e a saída do modelo proposto (curva em preto). Para T=65°C, Pan=3,5 atm e Pca=3,0 atm.

Comparando-se os dados obtidos pela simulação do modelo [9] com as curvas ajustadas pelo modelo novo proposto, observa-se que o novo modelo apresenta um bom ajuste ao desempenho do empilhamento durante sua operação em regime transitório, sendo o erro máximo percentual encontrado entre os valores obtidos pela simulação de cada modelo 0,73%. Pode-se observar, também, que o modelo proposto considera corretamente o efeito do aumento da temperatura e da pressão de operação, que gera um aumento da tensão da célula para todos os valores de corrente.

Depois de realizada a comparação entre os modelos e verificado que o novo modelo tem a mesma representatividade que o modelo proposto em [9], questionou-se a influência da tensão V_c na resposta da célula. Mesmo considerando, como na literatura relacionada, o valor extremamente alto de 4 Farads para a capacitância

devida ao efeito de *charge double layer* a constante de tempo $\tau = (R_{ati2} + R_{conc})C$ é muito pequena pelo baixo valor da resistência $R_{ati2} + R_{conc}$ quando a célula opera em sua zona linear.

O valor obtido para $R_{ati2} + R_{conc}$ pelo modelo proposto foi da ordem de 0,04 Ω. O que significa uma constante de tempo de $\tau = 0{,}16$ segundos. Comparando-a com a constante de tempo $\tau_e = 80$ segundos, tem-se que $\frac{\tau_e}{\tau} = 500$. Com isso, espera-se que a constante de tempo τ_e seja predominante na determinação da dinâmica da célula.

Portanto, para avaliar este raciocínio comparou-se a resposta obtida pelo novo modelo proposto em duas situações, quando é considerada a influência da tensão V_c e quando esta é desprezada. Para tanto, desconsidera-se o capacitor C em paralelo com as resistências R_{ati2} e R_{conc}, e o circuito elétrico que modela a tensão de saída da célula passa a ser representado como na figura 4.21.

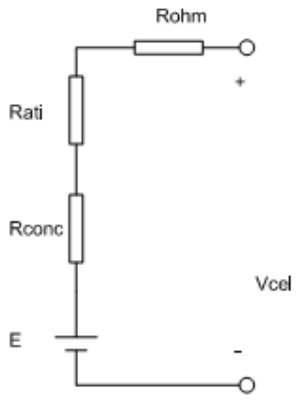

Figura 4.21 - Circuito elétrico equivalente da célula quando se despreza a influência do capacitor *C*.

As figuras 4.22, 4.23 e 4.24 mostram a comparação entre as curvas ajustadas pelo novo modelo levando-se em conta o efeito do capacitor C e desprezando-o, para as temperaturas de 25℃, 45℃ e 65℃, respectivamente. Todas obtidas à pressão de 1,5 atm no anodo e 1,0 atm no catodo.

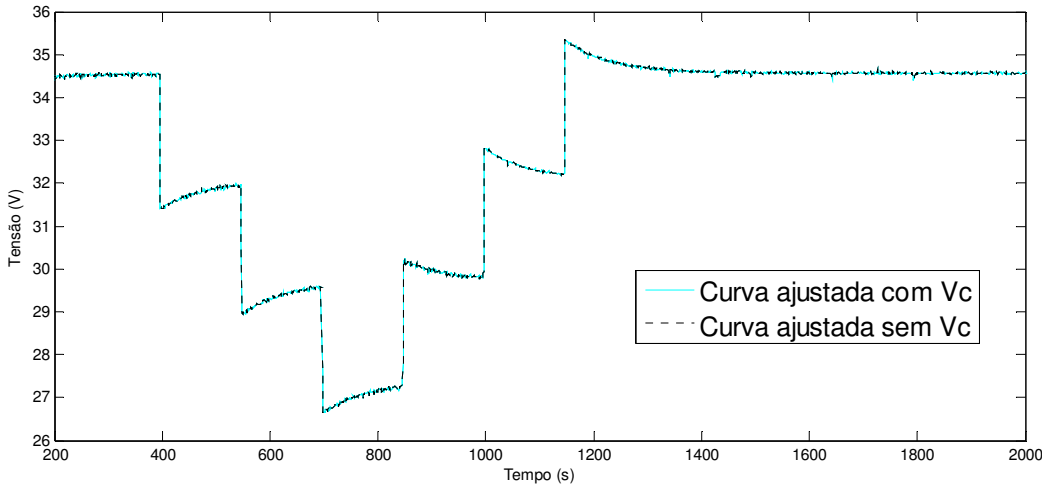

Figura 4.22 – Comparação entre a saída do modelo proposto considerando a tensão Vc (curva em azul) e desprezando-a (curva pontilhada em preto) para T=25℃, Pan=1,5 atm e Pca=1,0 atm.

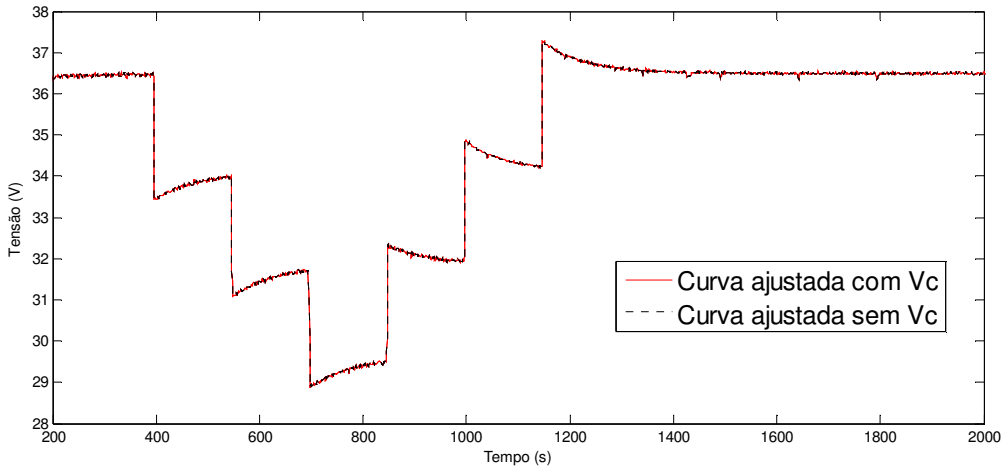

Figura 4.23 - Comparação entre a saída do modelo proposto considerando a tensão Vc (curva em vermelho) e desprezando-a (curva pontilhada em preto) para T=45℃, Pan=1,5 atm e Pca=1,0 atm.

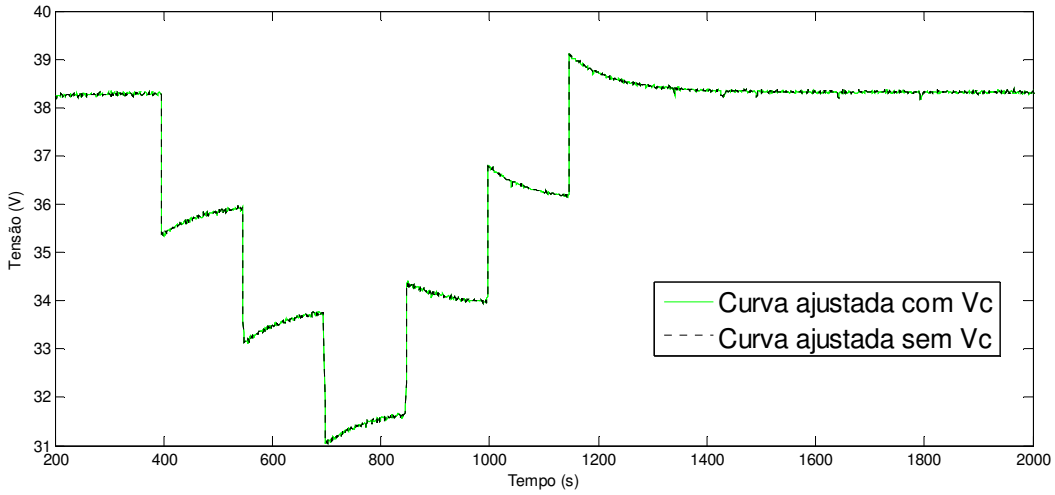

Figura 4.24 - Comparação entre a saída do modelo proposto considerando a tensão Vc (curva em verde) e desprezando-a (curva pontilhada em preto) para T=65°C, Pan=1,5 atm e Pca=1,0 atm.

Comparando-se as respostas obtidas para as curvas ajustadas pelo modelo dinâmico, como era previsto, conclui-se que a influência do capacitor C na dinâmica da tensão da célula é pouco significante por apresentar uma constante de tempo muito menor que a constante de tempo $\tau_e = 80$, relacionada ao atraso de fluxo de reagentes na célula quando há uma variação de corrente.

Pode-se observar que a célula comporta-se como um sistema de primeira ordem, quando a corrente de carga cresce em degrau a tensão da célula cai instantaneamente devido a queda nas resistências e então cresce exponencialmente até atingir um novo valor de regime. Observa-se, também, que devido ao atraso da variação de fluxo dos reagentes quando há uma mudança instantânea na corrente da célula esta apresenta uma dinâmica bem lenta, da ordem de 100 segundos.

Portanto, a tensão de saída do modelo proposto passa a ser definida como:

$$V_{cel} = E + \eta_{ati} + \eta_{ohm} + \eta_{conc}. \tag{4.40}$$

Substituindo-se E, η_{ati}, η_{ohm} e η_{conc} na equação (4.40), de acordo com as equações (4.22), (4.24), (4.27) e (4.28), respectivamente, e rearranjando-se os termos obtém-se a seguinte expressão:

$$V_{cel} = \psi_1 + \psi_2 T + \psi_3 T\, ln\left(P_{an} - 0{,}5 P_{H_2O}^{sat}\right) + \psi_4 T\, ln\left(P_{ca} - P_{H_2O}^{sat}\right) + \psi_5 T\, ln\, i$$

$$+ \psi_6 i + \psi_7 T i + \psi_8 i^2 + \psi_9\, exp(n.i) - \lambda_e \left(i - i * exp\left(\frac{-t}{\tau_e} \right) \right), \qquad (4.41)$$

em que $\psi_1 = \varepsilon_1 + \alpha_1$, $\psi_2 = \varepsilon_2 + \alpha_2$, $\psi_3 = \varepsilon_3 + \alpha_3$, $\psi_4 = \varepsilon_4 + \alpha_4$, $\psi_5 = \alpha_5$, $\psi_6 = -r_1$, $\psi_7 = -r_2$, $\psi_8 = -r_3$, $\psi_9 = -m$, e λ_e e τ_e são constantes.

4.5. Conclusão

Neste capítulo foi apresentado o modelo dinâmico proposto em [9], que utiliza os conceitos de *charge double layer* e as propriedades termodinâmicas da célula. Com base em sua estrutura foi proposto um novo modelo que utiliza a equação semi-empírica proposta em [4], com o objetivo de prever o comportamento transitório de uma célula a combustível do tipo PEM em diferentes condições de operação.

Utilizando-se como referência os valores das constantes λ_e, τ_e e C encontrados em [9] foi feita a identificação e a comparação do novo modelo com o modelo de Wang et al.[9]. Observou-se um bom ajuste do novo modelo ao comportamento do empilhamento Avista Labs SR-12 500W, onde o erro máximo percentual encontrado entre os modelos simulados foi de 0,73%.

Finalmente, foi realizada uma simplificação no novo modelo proposto onde foi considerada irrisória a influência do capacitor C na resposta da célula, sendo, portanto, τ_e a constante de tempo predominante na dinâmica da célula.

Capítulo 5

Conclusão e proposta de trabalhos futuros

Neste trabalho foi apresentado o desenvolvimento de um modelo dinâmico para células a combustível de membrana polimérica e a sua simulação, para diferentes condições de operação, utilizando o ambiente do *Simulink/Matlab*. Inicialmente foi feita uma revisão de alguns modelos estacionários encontrados na literatura com o objetivo de utilizar o mais compacto e com maior facilidade de identificação como base para o desenvolvimento de um modelo simples que seja capaz de prever a resposta dinâmica de qualquer célula a combustível do tipo PEM. Este modelo alia a simplicidade encontrada no modelo proposto em [4] ao conceito de conservação de massa proposto em [9]. Os resultados das simulações mostram que o novo modelo é capaz de prever o comportamento dinâmico do empilhamento Avista Labs SR-12 de 500W.

Como sugestão para trabalhos futuros, tem-se a realização de ensaios em um empilhamento de células a combustível, utilizando cargas dinâmicas capazes de impor variações em degrau da corrente solicitada, tornando possível a validação para diferentes condições de operação do modelo dinâmico proposto neste trabalho.

Além disso, sugere-se a realização de estudos sobre o comportamento de um empilhamento quando interligado à rede elétrica, analisando aspectos como o fluxo de potência e principalmente defeitos elétricos, para que seja possível o desenvolvimento de um sistema de proteção efetivo que garanta a integridade do dispositivo quando da ocorrência de alguma contingência.

Referências bibliográficas

[1] Larminie, J., Dicks, A, *Fuell cell system explained*, 2nd ed. Wiley 2003.

[2] Wylen G. J. V., Sonntag R. E., Borgnakke C. *Fundamentos da Termodinâmica.* 1998.

[3] Amphlett, J. C., Baumert, R. M., Mann, R. F., Peppley, B. A., Roberge, P. R., *Performance modeling of the Ballard Mark IV solid polymer electrolyte fuell cell. II – Empirical Model Development*. Electrochemical Science and Technology 142, pp. 9-15, 1995.

[4] Moreira, M., Silva, G., *A practical model for evaluating the performance of proton exchange membrane fuel cells*. Renewable energy 34, pp.1734-1741, 2009.

[5] Amphlett, J.C., Barmert, R.M., Mann, R.F., Peppley, B.A. and Roberge, P.R., *Performance Modelling of a Ballard Mark IV Solid Polimer Electrolyte Fuel Cell. I - Mechanistic Model Development.* Electrochemical Science and Technology 142, pp.1-8, 1995.

[6] Mann, R. F., Amphlett, J. C., Hooper, M., Jenser, H. M., Pepply, B. A., Roberge, P. R., *Development and application of a generalize steady-state electrochemical model for a PEM fuel cell*. Journal of Power Sources 86, pp.173-180, 2000.

[7] Baghdadi M.A.R.S., *Modelling of proton exchange membrane fuel cell performance based on semi-empirical equations*. Renewable Energy. 1587,1599-2005.

[8] Correa, J. M., Farret, F. A., Canha, L. N., Simões, M. G., *An Electrochemical-Based Fuel-Cell Model Suitable for Electrical Engineering Automation Approach.* IEEE Transactions on Industrial Electronics 51, pp.1103–1112, 2004.

[9] Wang, C., Nehrir, M. H., Shaw, S. R., *Dynamic models and model validation for PEM fuel cells using electrical circuits.* IEEE Transactions on Energy Conversion 20, pp. 442– 451, 2005.

[10] Ottesen, H. H., *Dynamic Performance of the Nexa Fuel Cell Power Module.* Rochester Public Utilities, 2004.

[11] Amphlett, R.M., Mann, J.C., Peppley, B.A., Roberge, P.R., and Rodrigues, A., *A model predicting transient responses of proton exchange membrane fuel cells.* Journal of Power Sources 61, pp.183-188, 1996.

[12] Caixeta, L. S., *Instrumentação e controle de um sistema de célula a combustível de membrana polimérica*. Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Elétrica, 2010.