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

**Modelagem e simulação em células a combustível de membrana de troca
protônica de alta temperatura**

ANDRÉ RICARDO QUINTEROS PANESI

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear-Materiais**

**Orientadora:
Profa. Dra. Elisabete Inácio Santiago**

**Coorientador:
Dr. Almir Oliveira Neto**

São Paulo

2021

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

**Modelagem e simulação em células a combustível de membrana de troca
protônica de alta temperatura**

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

ANDRÉ RICARDO QUINTEROS PANESI

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear-Materiais**

Orientadora:

Profa. Dra. Elisabete Inácio Santiago

Coorientador:

Dr. Almir Oliveira Neto

São Paulo

2021

Fonte de Financiamento: Nenhuma

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Como citar:

PANESI, A. R. Q. . ***Modelagem e simulação em células a combustível de membrana de troca protônica de alta temperatura*** . 2021. 198 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

PANESI, ANDRÉ RICARDO QUINTEROS

Modelagem e simulação em células a combustível de membrana de troca protônica de alta temperatura / ANDRÉ RICARDO QUINTEROS PANESI; orientadora Elisabete Inácio Santiago Santiago; co-orientador Almir Oliveira Neto Oliveira Neto. -- São Paulo, 2021.
198 f.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2021.

1. Fluido dinâmica computacional. 2. Células a combustível de membrana de troca protônica em alta temperatura. 3. PBI. 4. Etanol. I. Santiago, Elisabete Inácio Santiago , orient. II. Oliveira Neto, Almir Oliveira Neto, co-orient. III. Título.

AGRADECIMENTOS

A Prof.^a Dr^a Elisabete Inácio Santiago, pela orientação e dedicação nos vários momentos dessa pesquisa.

Ao Dr. Almir Oliveira Neto pelas orientações ao longo do trabalho.

Ao Dr. Edgar Ferrari da Cunha pelo suporte prestado aos recursos disponibilizados no uso do programa computacional COMSOL Multiphysics.

Ao IPEN- CCCH por disponibilizar os recursos necessários para a concretização desse trabalho.

Ao colega Rodrigo Pires pelo auxílio e suporte na condução da parte experimental do trabalho.

A equipe de simulação do CCCH: Dr. Ivan Korkischko e Dr. Otávio Beruski

Agradeço ao Dr. Júlio Nandenha pelo apoio e dedicação na condução de experimentos em células a combustível.

"Eu tentei 99 vezes e falhei, mas na centésima tentativa eu consegui, nunca desista de seus objetivos mesmo que esses pareçam impossíveis, a próxima tentativa pode ser a vitoriosa". Albert Einstein

RESUMO

PANESI, A. R. Q. Modelagem e simulação em células a combustível de membrana de troca protônica de alta temperatura. 2021. 198 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo.

Nos últimos anos, as células a combustível de membrana de troca protônica em alta temperatura (HT-PEMFC) foram objetos de diversas pesquisas a fim de remover muitos desafios levantados durante a operação em baixa temperatura. O estado-da-arte em eletrólitos para PEMFC, Nafion®, apresenta mecanismos de condução de prótons altamente dependentes de água, o que limita a operação nesses sistemas em 100°C. O aumento da temperatura de operação de uma célula PEMFC é desejado devido à contribuição da temperatura na aceleração das reações eletroquímicas. Contudo, o aumento da temperatura exige uma nova proposta para eletrólitos, seja por otimização das propriedades do Nafion ou por desenvolvimento de membranas que não dependam de água para a condução protônica. Neste contexto, as membranas de PBI (polibenzimidazol) dopadas com ácido fosfórico têm sido consideradas uma alternativa bastante promissora para eletrólitos sólidos operantes em alta temperatura, devido à combinação de condução de prótons satisfatória em condições de baixa umidade relativa e excelente estabilidade térmica. No entanto, membranas baseadas em PBI apresentam algumas desvantagens como perda do ácido que pode ocorrer por meio de uma série de mecanismos, incluindo evaporação, difusão, transporte capilar ou lixiviação por água condensada. Mesmo assim, a tecnologia HT-PEMFC é mais interessante, pois, ela trabalha acima da temperatura de ebulição da água, portanto a água gerada está representada apenas na fase de vapor, dessa forma, modelos monofásicos são mais simples de estudar computacionalmente. Dessa forma, foram estudados dois modelos de formato de placas: serpentina com múltiplos canais e interdigital, com área geométrica de eletrodo de 5 cm² através de simulações computacionais no software COMSOL Multiphysics 5.3a, sendo desenvolvidos e validados com a intenção de auxiliar na interpretação de resultados experimentais. Com isso, o presente trabalho priorizou estudos experimentais e computacionais quanto ao comportamento do

ácido fosfórico na membrana, difusão reversa de vapor d'água e distribuição de temperatura através da membrana, fluxo dos gases, carga de catalizadores, alteração do substrato, tipos de combustíveis e mudanças no posicionamento de entrada e saída dos canais de fluxo dos gases. Em geral as curvas de polarização apresentadas, mostraram uma boa concordância entre os resultados experimentais e computacionais. Foi demonstrado que uma quantidade considerável de vapor d'água pode atravessar o MEA no sentido do cátodo para o ânodo. Em geral, o aumento da estequiometria favoreceu o aumento do desempenho da célula e foi constatado que a fração molar de ácido fosfórico diminui com o aumento da temperatura e da umidade relativa.

Palavras-chave: HT-PEMFC, CFD, PBI, etanol, modelo matemático

ABSTRACT

In recent years, high temperature proton exchange membrane fuel cells (HT-PEMFC) have been the subject of several researches in order to remove many challenges raised during low temperature operation. The state-of-the-art electrolyte for PEMFC, Nafion®, features highly water-dependent proton conduction mechanisms, which limits operation in these systems to 100°C. The increase in operating temperature of a PEMFC cell is desired due to the contribution of temperature to the acceleration of electrochemical reactions. However, the increase in temperature requires a new proposal for electrolytes, either by optimizing the properties of Nafion or by developing membranes that do not depend on water for proton conduction. In this context, phosphoric acid-doped PBI (polybenzimidazole) membranes have been considered a very promising alternative for solid electrolytes operating at high temperature, due to the combination of satisfactory proton conduction under conditions of low relative humidity and excellent thermal stability. However, PBI-based membranes have some disadvantages such as acid loss that can occur through a series of mechanisms, including evaporation, diffusion, capillary transport or leaching by condensed water. Even so, the HT-PEMFC technology is more interesting because it works above the boiling temperature of water, so the water generated is represented only in the vapour phase, thus, single-phase models are simpler to study computationally. Thus, two plate format models were studied: serpentine with multiple channels and interdigital, with a geometric electrode area of 5 cm² through computer simulations in COMSOL Multiphysics 5.3a software, being developed and validated with the intention of helping in the interpretation of experimental results. Thus, the present work prioritized experimental and computational studies on the behavior of phosphoric acid in the membrane, back diffusion of water vapor and temperature distribution in the membrane, gas flow, catalyst charge, change substrate, fuel types, and changes in inlet and outlet placement of gas flow channels. In general, the presented polarization curves showed a good agreement between the experimental and computational results. It has been shown that a considerable amount of water vapour can cross through the MEA from the cathode to the anode. In general, the increase in stoichiometry favored

the increase in cell performance and it was found that the molar fraction of phosphoric acid decreases with increasing temperature and relative humidity.

Keywords: HT-PEMFC, CFD, PBI, ethanol, mathematical model

LISTA DE ABREVIATURAS

ADL	Acid doping level
BP	Placa bipolar
CCCH	Centro de Células a Combustível a Hidrogênio
CL	Catalytic Layer
CFD	Computational Fluid Dynamics
DEFC	Direct Ethanol Fuel Cell
DMAc	N, N Dimetilacetamida
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell
GDE	Gas Diffusion Electrode
GDL	Gas Diffusion Layer
HT-DEFC	High Temperature Direct Ethanol Fuel Cell
HT-PEMFC	High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell
H ₃ PO ₄	Ácido fosfórico
LT-PEMFC	Low Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell
MEA	Membrane Electrode Assembly
MPL	Micro Porous layer
MPS	Macro Porous Substrate
OCV	Open Circuit Voltage
PBI	Polibenzimidazol
PEM	Proton Exchange Membrane
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
RH	Relative Humidity

LISTA DE SÍMBOLOS

b	Coeficiente de Tafel (adimensional)
c_p	Calor específico a pressão constante ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)
C	Capacidade térmica ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)
D_i^T	Coeficiente de difusão térmica ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
D_i^{fk}	Difusividade efetiva ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
D_{ejk}	Coeficiente de difusão binário ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
E_{eq}	Potencial de equilíbrio (V)
F	Constante de Faraday (96487 C mol^{-1})
h	Coeficiente de transferência de calor por convecção ($\text{W m}^{-2} \text{K}$)
i	Densidade de corrente (A m^{-2})
i_0	Densidade de corrente de troca (A m^{-2})
j_{0ref}	Densidade de corrente de troca de referência (A m^{-2})
J_i	Fluxo difusivo de espécies ($\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$)
k	Condutividade térmica ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)
M	Peso molecular (kg mol^{-1})
$m_{\text{H}_3\text{PO}_4}$	Fração mássica de H_3PO_4
N_i	Fluxo total de espécies ($\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$)
p	Pressão (Pa)
R	Constante Universal dos gases ($8.3143 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
S_m	Termo fonte da conservação do momento ($\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$)
S_s	Termo fonte da conservação de espécies ($\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$)
S_e	Termo fonte da conservação de energia (W m^{-3})
S_{sol}	Termo fonte da conservação de cargas (A m^{-3})
S_{men}	Termo fonte da conservação de cargas (A m^{-3})
T	Temperatura (K)
$X_{\text{H}_3\text{PO}_4}$	Fração molar de H_3PO_4
α	Coeficiente de transferência (adimensional)
ε	Porosidade (adimensional)
ε_{PBI}	Fração volumétrica de eletrólito na CL (adimensional)
η	Sobrepotencial (V)
I	Tensor identidade (adimensional)

k	Permeabilidade dos meios porosos (m^2)
λ	Caminho livre médio (nm)
μ	Viscosidade dinâmica (Pa s)
T	Transposta (adimensional)
ρ	Densidade (kg m^{-3})
σ	Condutividade (S m^{-1})
ϕ	Potencial (V)
ω_i	Fração mássica das espécies
a	Ânodo
c	Cátodo
H_2O	Molécula de água
H_2	Hidrogênio
l	Eletrólito
mem	Membrana
O_2	Oxigênio
sol	Fase sólida
s	Eletrodo

Sumário

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 Células a combustível	18
1.1.2 Principais componentes	22
1.1.2.1 Placas bipolares	22
1.1.2.2 Eletrodos de difusão gasosa	22
1.1.2.3 Camada difusora gasosa	23
1.1.2.4 Camada catalisadora	23
1.1.2.5 Membrana	23
1.1.3 Como verificar o desempenho de célula PEM	25
1.2 Simulação de processos físicos	26
1.2.1 Discretização por elementos finitos	28
1.2.2 Problemas multifísicos	31
1.3 Objetivos	32
2. REVISÃO DA LITERATURA	34
2.1 Introdução	34
2.2 Fundamentos de HT-PEMFC	34
2.3 Simulação computacional em células HT-PEMFC	39
2.4 Considerações sobre a revisão bibliográfica	48
3. METODOLOGIAS COMPUTACIONAIS	51
3.1 Introdução	51
3.2 Parametrização e modelagem matemática	52
3.2.1 Transporte de momento	55
3.2.2 Transporte de espécies	56
3.2.3 Transporte de calor	58
3.2.4 Transporte de carga	59
3.3 Formulação matemática	60
3.3.1 Transporte de momento	60
3.3.2 Transporte de calor	63
3.3.3 Transporte de carga	68
3.3.4 Transporte de espécies	70
3.4 Condições iniciais, fronteiras e termos fontes	71
3.5 Verificação e validação do modelo numérico	74

3.5.1 Critério de convergência baseado no erro de discretização	80
3.5.2 Critério de convergência baseado na variação da incógnita	83
4. METODOLOGIAS EXPERIMENTAIS	88
4.1 Introdução	88
4.2 Dispositivos	88
4.3 Aquisição de dados	95
5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS	99
5.1 Introdução	99
5.2 Layout das placas bipolares	99
5.3 Variação das posições dos canais de entrada de oxigênio e hidrogênio	101
5.4 Variação da estequiometria modelo <i>alfa</i>	104
5.5 Variação da carga de catalisadores Pt/C modelo <i>alfa</i> (serpentina 2)	107
5.6 Variação do combustível modelo <i>alfa</i> (serpentina 2)	108
5.7 Variação do substrato modelo <i>alfa</i> (serpentina 2)	110
5.8 Considerações sobre os resultados experimentais	111
6. RESULTADOS COMPUTACIONAIS	114
6.1 Introdução	114
6.2 Validação	114
6.2.1 Comparação aos resultados experimentais: Curvas de polarização	114
6.3 Transporte do vapor d'água	126
6.3.1 Análise da estequiometria dos gases reagentes (H ₂ e O ₂)	128
6.3.2 Análise das posições dos canais de entrada e saída de oxigênio e hidrogênio	131
6.3.3 Análise do layout das placas bipolares	133
6.3.4 Análise da carga Pt/C	134
6.3.5 Análise do substrato (MPL)	136
6.4 Distribuição de temperatura	138
6.5 Distribuição da densidade de corrente	145
6.6 Distribuição de H ₃ PO ₄	151
6.7 Frações mássicas	160
6.8 Considerações sobre os resultados computacionais	162
6.9 Considerações quanto as formulações matemáticas utilizadas	166
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS	170
8. PERSPECTIVAS	173
Referências	174

APÊNDICE A – Calibração da carga dinâmica	188
APÊNDICE B – Contribuições do aluno no programa de pós-graduação	192
APÊNDICE C – Condutividade das membranas	198

DIAGRAMA CONCEITUAL

O que?

Modelagem e simulação em células a combustível de membrana de troca protônica de alta temperatura

Por quê?

- ✓ Células a combustível são dispositivos promissores e muito estudados mundialmente. Suas aplicações são diversas, desde em equipamentos móveis como também estacionários;
- ✓ Testes experimentais demandam tempo e custos adicionais de recursos;
- ✓ A modelagem computacional auxilia no entendimento dos fenômenos envolvidos e no comportamento dos dispositivos desenvolvidos.

O que já existe?

- ✓ Uma extensa variedade de pesquisas produzidas na literatura referente a LT-PEMFC e HT-PEMFC, mas raras pesquisas principalmente com relação a resultados do comportamento do H_3PO_4 e o uso de etanol como combustível em HT-PEMFC.

Hipóteses da pesquisa

- ✓ Os modelos multifísicos propostos representam o funcionamento real de células a combustível de membrana de troca protônica de alta temperatura;
- ✓ É possível prever os parâmetros físicos e químicos dos modelos;
- ✓ É possível com o uso de modelagem e simulação prever resultados de desempenhos dos modelos.

Resultados esperados

- ✓ Validação dos modelos desenvolvidos por meio de curvas de polarização;
- ✓ Visualização dos fenômenos que ocorrem internamente nos dispositivos tais como: transporte de água (vapor), distribuição de temperatura na membrana, distribuição de densidade de corrente na interface catalisador-membrana, fração molar de H_3PO_4 , frações mássicas de água, etanol, oxigênio e hidrogênio;
- ✓ Verificação e recomendação quanto as diversas possibilidades de usos em HT-PEMFC tais como: análise da estequiometria, análise da disposição dos canais de entrada de gases, análise do layout das placas bipolares, análise da carga de Pt/C e análise do substrato.

Diferencial da pesquisa

- ✓ Modelagem multifísica;
- ✓ Possibilidade de programar diferentes condições de operação de uma célula a combustível de membrana de troca protônica de alta temperatura;
- ✓ Resultados de distribuição de ácido fosfórico na membrana e uso do etanol como combustível.

1

1 INTRODUÇÃO

Desde o início da humanidade, o homem sempre se interessou em obter conhecimento sobre os objetos que o cercam. Esse conhecimento primitivo é motivado por algo externo, ou seja, a necessidade de controle dos fenômenos naturais de modo a proporcionar melhores condições de sobrevivência. Existem muitos conhecimentos acumulados que são de senso comum, isto é, não possuem uma organização específica de como foram adquiridos e eles não são suficientes para explicar determinados fenômenos. Assim, muitos conhecimentos que temos no cotidiano são de senso comum e não são aceitos como conhecimentos científicos. A diferença é que o conhecimento científico é obtido e organizado de uma maneira específica, seguindo determinados critérios e métodos de investigação [1].

Os precursores do método científico defendiam que a busca pelo conhecimento deveria basear-se em experimentações e lógicas matemáticas, com medições bem precisas e exatas, com a repetição intensiva de vários experimentos para provar as ideias. O conhecimento científico desenvolvido pela ciência da computação, por exemplo, aborda diversos campos de estudos tais como engenharia, física matemática ou química e tem grande influência na busca da compreensão dos fenômenos naturais. Por meio do processo de simulação computacional, é possível aplicar e resolver um modelo matemático referente a um dado processo natural ou experimental e prever o comportamento do objeto em estudo, frente a diversas condições. O uso do recurso de simulação computacional propicia o emprego de técnicas numéricas para a resolução de sistemas de equações como por exemplo, as diferenciais onde não é possível chegar à solução analítica em algumas aplicações científicas.

No grupo de pesquisa que esse trabalho foi desenvolvido, tradicionalmente voltado a experimentos e simulação em células a combustível de troca protônica de

baixa temperatura, ficou estabelecida a necessidade e a importância da abordagem computacional nos mesmos estudos, mas dessa vez, com aplicação em alta temperatura. Dessa forma, foi desenvolvido uma série de testes, tanto computacionais quanto experimentais com o intuito de aprimorar esse tipo de célula a combustível e também entender mais minuciosamente os fenômenos associados a essa tecnologia. A seguir, serão apresentadas as descrições básicas de célula a combustível de membrana de troca protônica (PEMFC, do inglês *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) e de métodos de simulação de processos físicos.

1.1 Células a combustível

Trata-se de um dispositivo que utiliza reações eletroquímicas, oxidando um combustível no compartimento anódico, e reduzindo um oxidante no compartimento catódico com o objetivo de produzir energia elétrica. As células a combustível são classificadas de acordo com o tipo de eletrólito utilizado e sua temperatura de trabalho.

Figura 1.1- Exemplos de células a combustível com classificação por temperatura

Fonte: autoria própria

Dentre os diferentes tipos de células a combustível destaca-se as células de membrana de troca protônica PEMFC, também conhecidas como células a combustível do tipo PEM. Dependendo da temperatura de trabalho, as PEMFC, podem ser classificadas em duas categorias: as células a combustível de baixa temperatura (LT-PEMFC, do inglês *Low Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) e de alta temperatura (HT-PEMFC, do inglês *High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell*). LT-PEMFC integra o grupo das células a combustível que funcionam a temperaturas de trabalho abaixo de 100°C e com alto grau de

umidificação, possuindo como principal característica a utilização de membranas iônicas capazes de conduzir os íons H^+ .

Atualmente, as membranas perfluoradas como Nafion (DuPont) são consideradas o estado-da-arte dos eletrólitos em células LT-PEMFC. Esse eletrólito destaca-se por oferecer alta estabilidade química e alta condutividade quando hidratado. Além disso, o gerenciamento de calor e umidade é importante para manter o nível de umidificação da membrana, evitando o encharcamento e/ou ressecamento das interfaces eletrodo-eletrólito. Por outro lado, o aumento da temperatura traria benefícios às PEMFCs, particularmente ao que se refere à aceleração das etapas determinantes de velocidade (etapas lentas). Segundo a teoria de Arrhenius, a taxa de reação aumenta com o aumento da temperatura, dessa forma, a cinética da reação de oxidação do hidrogênio e redução do oxigênio aumenta de acordo com o aumento da temperatura, levando a reações mais rápidas dos eletrodos, com relevância especial no caso de RRO (reação de redução do oxigênio) que ocorre no cátodo [2].

Dada a limitação de temperatura oferecida pelas membranas perfluoradas, o desenvolvimento de novas membranas e/ou otimização das membranas existentes faz-se necessário para utilização em células a combustível de membrana de troca protônica de alta temperatura HT-PEMFC (faixa de temperatura de 100 a 200 °C). Neste contexto, membranas baseadas em Polybenzimidazol (PBI) e outras aminas aromáticas dopadas com ácido fosfórico se mostram muito promissoras para aplicação como eletrólito nessas células.

Nos últimos anos, as células a combustível PEM de alta temperatura foram objetos de diversas pesquisas a fim de remover muitos desafios levantados durante a operação em baixa temperatura. A tecnologia HT-PEMFC é mais interessante devido a várias vantagens. Antes de tudo, ela trabalha acima da temperatura de ebulição da água, portanto a água gerada no cátodo está representada apenas na fase de vapor, o que facilita o emprego de modelos monofásicos. Outra vantagem é que a velocidade das reações anódica e catódica é maior em alta temperatura, uma vez que, em geral, as reações eletroquímicas são termoativadas. Além disso, os gases não precisam ser umidificados antes de entrar nos canais da célula a combustível, o que também elimina o uso de umidificação externa. Também, devido ao coeficiente de arrasto eletro-osmótico extremamente baixo da membrana (transporte de água do ânodo para o cátodo), o transporte de água através do eletrólito pode ser

considerado mínimo. Consequentemente, o gerenciamento da água não é mais um problema em HT-PEMFC. Todas essas eliminações de equipamentos periféricos simplificariam drasticamente o design, o custo, o peso e tamanho do sistema [3].

Grande parte dos trabalhos desenvolvidos para células a combustível tem se concentrado em células alimentadas por hidrogênio. Dada a dificuldade de armazenamento e distribuição desse combustível, os combustíveis líquidos passaram a ser pontuados como combustível alternativo. Dentre estes, o metanol tem se destacado devido à sua fácil disponibilidade. Entretanto, a alta toxicidade ao ser humano e o fato de ser um combustível não-renovável trazem implicações ambientais, que inviabilizam a tecnologia como se apresenta. Um combustível promissor que ganhou interesse considerável nos últimos anos é o etanol, que é um combustível renovável e que pode ser produzido a partir de biomassa [4].

1.1.1 Princípios de funcionamento da célula PEM

Uma célula a combustível de membrana de troca protônica é composta basicamente por dois eletrodos porosos separados por um eletrólito sólido formando, assim, o conjunto membrana-eletrodos também conhecido como MEA (do inglês *Membrane Electrode Assembly*). Neste processo, um gás combustível, por exemplo hidrogênio, fornecido sob uma determinada pressão e vazão, atravessa o eletrodo poroso até alcançar a camada catalítica do ânodo onde sofre uma reação de oxidação, em que elétrons são liberados com formação de íons H^+ (ver equação 1.1).

Os elétrons liberados na reação são transferidos através de um circuito externo em direção ao cátodo, onde ao mesmo tempo, íons H^+ fluem através do eletrólito também em direção ao compartimento catódico. Na entrada do cátodo, por sua vez, um gás oxidante (oxigênio puro ou ar comprimido) é fornecido sob uma determinada pressão e vazão. Quando o oxigênio alcança a camada catalítica, sofre uma reação de redução onde reage com os elétrons provenientes do eletrodo juntamente com os íons H^+ do eletrólito formando água e gerando calor [4].

Figura 1.2- Representação simplificada do funcionamento de uma célula a combustível tipo PEM

Fonte: autoria própria

As semirreações que ocorrem no processo são a oxidação do gás H_2 , acompanhada da redução do gás O_2 :

Somando-se as duas meias-reações, e balanceando adequadamente a estequiometria, tem-se a reação global usual que descreve uma célula a combustível operando com H_2/O_2 :

Nota-se que células a combustível não se restringem ao uso de H_2 como combustível, sendo possível utilizar, por exemplo, combustíveis baseados em hidrocarbonetos, como metanol ou etanol, como também pode-se utilizar no compartimento catódico o próprio ar atmosférico como fonte de oxigênio. No caso utilizando-se etanol e oxigênio, as semirreações anódica e catódica são respectivamente [4]:

Correspondendo a seguinte reação global:

Contudo, o simples fato dessas reações serem possíveis e energia elétrica ser liberada, não quer dizer que elas possam ocorrer sob qualquer condição. Para que as reações ocorram, é preciso que uma barreira de ativação de energia mínima seja rompida. Esse fato justifica a utilização de catalisadores que visam acelerar as reações (é considerada uma substância catalisadora qualquer substância que acelera uma reação, diminuindo a energia de ativação). Outra forma comumente utilizada em reações químicas para acelerar a taxa das reações, cujo princípio também é empregado em células a combustível, é a elevação da temperatura de operação [5].

A Figura 1.2 apresenta de forma bastante simplificada um esquema de uma PEMFC. No esquema são identificados os elementos que compõem a estrutura interna do dispositivo: os canais de escoamento dos gases, as camadas porosas de transporte (eletrodos de difusão gasosa) e a membrana trocadora de prótons ou eletrólito.

1.1.2 Principais componentes

Uma célula a combustível tipo PEM para funcionar além do combustível e oxigênio depende basicamente de componentes essenciais que são:

1.1.2.1 Placas bipolares

As placas bipolares são formadas por uma dupla de placas e possuem a função de distribuir os reagentes de forma uniforme sobre a superfície do conjunto membrana eletrodo por meio de canais de fluxo que diferem nas constituições das geometrias implicando em forte influência no desempenho final das células. A distribuição de água também é um fator dependente do “design” das placas. Além disso, devem apresentar elevada condutividade elétrica para evitar perdas por queda ôhmica ao sistema. Por esse motivo as placas bipolares são compostas por metais, materiais a base de carbono ou compósitos que são bons condutores elétricos.

1.1.2.2 Eletrodos de difusão gasosa

São eletrodos responsáveis pelas reações eletroquímicas formado por substrato estrutural (tecido ou papel de carbono), camada difusora dos gases (GDL) e a camada catalisadora.

1.1.2.3 Camada difusora gasosa

A camada difusora gasosa GDL (do inglês *gas diffusion layer*) também conhecida como PTL (do inglês *porous transport layer*) fica posicionada entre a camada do catalisador e a placa bipolar e é formada por duas camadas: i) MPS (do inglês *macro porous substrate*) composta por um tecido ou papel em carbono condutor elétrico e ii) a MPL (do inglês *micro porous layer*) composta por micropartículas de carbono. O principal propósito da camada GDL é facilitar a passagem de reagentes e produtos através dos seus canais e interstícios, garantindo o contato com os canais de fluxo da placa bipolar [5].

1.1.2.4 Camada catalisadora

A camada catalisadora cumpre a função de promover eficientemente as reações eletroquímicas. É a camada que contém o catalisador (platina (Pt) ou liga de Pt) suportado em carbono e fica localizada entre a camada difusora gasosa e a membrana. De acordo com Oliveira [6] o aumento da superfície específica ativa da camada catalítica pode influenciar na melhoria do desempenho do sistema, pois, a superfície específica ativa depende da carga de Pt/C como também da espessura da camada catalítica.

1.1.2.5 Membrana

A membrana ou eletrólito sólido é constituída por um material polimérico que atua como um condutor de prótons e barreira física ao cruzamento de dois gases reagentes. O estado-da-arte do eletrólito sólido empregado em células a combustível tipo PEM de baixa temperatura é o polímero perfluorado, mais conhecido por Nafion® (nome comercial da marca Dupont), baseado em esqueleto de teflon (PTFE) com terminações sulfônicas. Devido a hidratação da membrana, ocorrem mudanças morfológicas e dimensionais, propiciando formação de canais que são consequentemente preenchidos por água, tornando-se responsáveis pelo mecanismo de transporte iônico e molecular. Sendo assim, a condutividade iônica é uma das mais importantes propriedades nas células a combustível de membrana de troca protônica, ou seja, a densidade de corrente ôhmica ($A\text{cm}^{-2}$) é diretamente proporcional a taxa de fluxo de H^+ através da membrana [7].

Por outro lado, as membranas não-perfluoradas, tais como PBI (Polibenzimidazol) utilizadas em células a combustível tipo PEM de alta temperatura são constituídas de um polímero aromático altamente termoestável e baixa condutividade iônica (puro). A principal característica das membranas de PBI consiste da não dependência de água no processo de condução iônica. Dessa forma, a condutividade está relacionada com o grau de dopagem de ácido inorgânico, tais como ácido fosfórico e ácido sulfúrico, o que confere a polímeros dessa natureza boa condução protônica em baixa umidade relativa (RH, do inglês *Relative Humidity*), além de ótima estabilidade térmica. O PBI comercialmente disponível é o poli[2,2-(m-fenileno)-5,5 bibenzimidazol (Figura 1.3), que apresenta pouca tendência de absorção de água, fato que explica a baixa condutividade protônica ($10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$) em sua forma não modificada [8].

Figura 1.3- Unidade repetitiva do PBI

Fonte: Adaptado de [8]

O mecanismo de condução de prótons nas membranas PBI não é auxiliado pela água; em outras palavras, um próton não precisa de uma molécula de H_2O para migrar do ânodo para o catodo na forma de um íon hidrônio (H_3O^+). No entanto, a água ainda desempenha um papel importante nos mecanismos de reação. A presença de água ioniza o ácido fosfórico e aumenta a atividade de prótons que, por sua vez, melhora a reação de redução de oxigênio por meio da seguinte reação [9]:

Onde na equação 1.7 (H_2PO_4^-) é o ânion fosfato de dihidrogênio. Sabe-se também de acordo com Dario et al. [9] que o ácido fosfórico desidrata a temperaturas superiores a 120°C , formando ácido pirofosfórico menos condutor através da seguinte reação:

1.1.3 Como verificar o desempenho de célula PEM

A injeção contínua dos gases reagentes cria uma diferença de potencial nos dois eletrodos e, conseqüentemente, uma força eletromotriz capaz de gerar corrente elétrica. Entretanto, além de corrente elétrica, surgem também, perdas de potencial elétrico em decorrência de barreiras energéticas a serem rompidas para que as reações eletroquímicas ocorram. Quando o potencial elétrico do eletrodo se afasta do potencial de equilíbrio (inexistência de corrente elétrica), diz-se que o eletrodo sofreu polarização. A medida de polarização é chamada de sobrepotencial (η). O sobrepotencial total de uma célula a combustível pode ser compreendido como um somatório das contribuições individuais de diversos sobrepotenciais [10]:

$$\eta_{\text{Total}} = \eta_A + \eta_R + \eta_C \quad (1.9)$$

η_A = polarização por ativação, que representa a barreira energética criada para a transferência de elétrons na interface eletrodo/solução. Ocorre nos dois eletrodos, sendo significativamente maior no cátodo, uma vez que a reação de redução do oxigênio (RRO) é a etapa determinante de velocidade;

η_R = polarização por queda ôhmica (ou por resistência), é devido aos efeitos resistivos que ocorrem nos eletrodos, placas bipolares, além das resistências de transporte de prótons na membrana. Neste domínio, o sistema é governado pela Lei de Ohm.

η_C = polarização por difusão, concentração ou por transferência de massa, caracterizada quando o consumo de reagente pela reação eletroquímica é alto (em altas densidades de corrente), levando ao esgotamento do reagente na superfície catalítica e promovendo uma queda acentuada no potencial. Este efeito torna-se mais pronunciado ao se utilizar ar no cátodo em lugar de oxigênio puro, devido à baixa disponibilidade de O_2 (21%). Durante a operação da célula há uma redução da concentração de oxigênio (diminuição da pressão parcial de oxigênio) na região do eletrodo em função do consumo do reagente. A extensão da variação de concentração dependerá da densidade de corrente e fatores físicos como, por exemplo, a circulação e distribuição de gás no cátodo [10].

O desempenho de uma célula a combustível de membrana de troca protônica pode ser verificado utilizando a curva característica que relaciona a tensão e corrente geradas pelas reações eletroquímicas. Esta curva característica é conhecida como curva de polarização e a sua análise permite avaliar a eficiência

dos fenômenos que ocorrem no interior de seus componentes, como indica a Figura 1.4 com suas respectivas regiões de polarização.

Figura 1.4- Gráfico típico da curva de polarização de uma célula a combustível do tipo PEM

Fonte: autoria própria

1.2 Simulação de processos físicos

Atualmente existem diversos métodos para a simulação de processos físicos. Todos se baseiam em alguma formulação matemática que busca descrever os fenômenos da realidade. Quando se trata das equações de conservação (massa, momento e energia), observa-se um padrão de formulação podendo ser interpretadas da seguinte forma [11]:

Taxa de aumento da Propriedade no Elemento	+	Fluxo de Saída da Propriedade pelo Elemento	=	Taxa de aumento da Propriedade por Difusão	+	Taxa de aumento da Propriedade por Fontes
--	---	---	---	--	---	---

A fluidodinâmica computacional tem ganhado espaço em laboratórios de pesquisa e nas indústrias, uma vez que experimentos de bancada costumam ser dispendiosos financeiramente, demorados e algumas vezes impossíveis de se realizar. Com isso a simulação computacional tem-se tornado um método promissor para desenvolver e otimizar processos, além da possibilidade de construir modelos matemáticos que represente diversos dispositivos de engenharia, como o de células a combustível que é o foco do presente trabalho. Com o CFD (do inglês *computational*

fluid dynamics), é possível obter informações locais detalhadas sobre o sistema simulado. Isso também fornece a flexibilidade para alterar os parâmetros do projeto em qualquer momento. Porém, suas soluções dependerão de quanto o modelo físico assemelha-se a física do problema [11].

A principal equação resolvida via fluidodinâmica computacional é a equação de transporte da variável de interesse, representada pelo símbolo (ϕ) e que pode ser expressada na forma diferencial como [11]:

$$\frac{\partial \rho \phi}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \phi \vec{V}) = \nabla \cdot (\Gamma \nabla \phi) + S_{\phi} \quad (1.10)$$

Todas as equações de conservação resolvidas em CFD possuem a forma indicada na Eq. 1.10 com quatro termos: o termo temporal ou acúmulo, o termo advectivo (condição de escoamento de um fluido), o termo difusivo (transporte de espécies, cargas ou calor) e o termo fonte. Para representar diferentes equações de conservação alteram-se apenas três componentes da equação: a variável ϕ que representa uma propriedade qualquer, o coeficiente de difusão (Γ) que depende da propriedade analisada, por exemplo, quando tratando de fluidos, $\Gamma = \mu$, que é a viscosidade dinâmica do fluido; quando tratando de temperatura, $\Gamma = k$, que é a condutividade térmica do fluido e o termo fonte S ou termo volumétrico, como por exemplo, geração de calor. Por ser praticamente impossível resolver a equação 1.10 analiticamente, é necessário reescrevê-la na forma algébrica e resolvê-la por meio de algum método de discretização. Os métodos de discretização mais difundidos são o método das diferenças finitas, o método dos elementos finitos e o método dos volumes finitos. Diversos tipos de problemas físicos que são encontrados nas ciências e nas engenharias são descritos matematicamente na forma de equações diferenciais ordinárias e parciais [12].

A solução exata das diversas equações empregadas usualmente é obtida pelo método analítico através de métodos algébricos e diferenciais aplicados a geometrias e condições de contorno particulares. A aplicação generalizada dos métodos analíticos para diferentes geometrias e condições de contorno torna impraticável ou até mesmo impossível a obtenção de soluções analíticas exatas. Tanto o método dos elementos finitos quanto o método dos volumes finitos aproximam a solução de problemas de valor de fronteira descritos tanto por equações diferenciais ordinárias quanto por equações diferenciais parciais através da subdivisão da geometria do problema em elementos menores, chamados

elementos finitos, nos quais a aproximação da solução exata pode ser obtida por interpolação de uma solução aproximada [12].

Esse método propõe que o número infinito de variáveis desconhecidas, seja substituído por um número limitado de elementos de comportamento bem definido. Essas divisões podem apresentar diferentes formas, tais como a triangular, tetraédrica, quadrilateral entre outras, em função do tipo e da dimensão do problema. Como são elementos de dimensões finitas, são chamados de “elementos finitos” que é simplesmente o termo que nomeia o método. Os elementos finitos são conectados entre si por pontos, os quais são denominados de nós ou pontos nodais. Ao conjunto de todos esses itens elementos e nós, dá-se o nome de malha. Em função dessas subdivisões da geometria, as equações matemáticas que regem os comportamentos físicos não serão resolvidas de maneira exata, mas de forma aproximada por este método numérico. A precisão do método dos elementos finitos depende da quantidade de nós e elementos, do tamanho e dos tipos de elementos da malha. Ou seja, quanto menor for o tamanho e maior for o número deles em uma determinada malha, maior a precisão nos resultados da análise [12]. Dessa forma, a malha pode ser aumentada ou diminuída variando o tamanho dos elementos finitos, esse processo é conhecido como refinamento da malha.

Figura 1.5 Elementos e nós de uma malha

Fonte: Ferreira [11]

1.2.1 Discretização por elementos finitos

Nesse trabalho foi utilizado o software comercial COMSOL Multiphysics 5.3a que utiliza o recurso de fluidodinâmica computacional por elementos finitos solucionando problemas que envolvem estudos relacionados aos fenômenos de transportes em fluidos (calor e momento) e espécies químicas além de diversos

outros estudos em muitas áreas do conhecimento. O conceito de elementos finitos se sustenta em saber como representar uma função contínua de forma discreta a ser resolvida via computador. Considere um espaço unidimensional como ilustra as Figuras 1.6 e 1.7 divididas em apenas cinco nós e composta por quatro elementos. Para cada nó e dentro de cada elemento define-se uma ou várias funções específicas, que nesse caso, geralmente não são conhecidas. Determina-se então por exemplo, a derivada em relação ao espaço em cada nó ($a_1, a_2, \dots, a_n$) que são as variáveis que queremos resolver, de modo a encontrar uma função que satisfaça determinadas condições (equações conhecidas, condições de contorno, condições iniciais, etc) [13].

Figura 1.6- Espaço unidimensional como exemplo

Fonte: COMSOL Multiphysics

Figura 1.7- Exemplo de discretização de uma função

Fonte: COMSOL Multiphysics

A Figura 1.7 representa uma função conhecida (curva preta) que pode ser mapeada por cinco pontos (variáveis) de forma a formar uma aproximação

representada pelas retas (em azul claro) e que podemos representar pela seguinte expressão unidimensional [13]:

$$u = \sum_{i=1}^5 a_i \phi_i(x) \quad (1.11)$$

Basicamente todas as soluções que o COMSOL realiza acaba passando por um método iterativo não linear, onde um conjunto de equações que representam as funções desejadas é resolvido. Por meio de um valor inicial conhecido o software calcula o valor da função num determinado ponto formando por exemplo, uma reta tangente a esse ponto (que é especificamente a derivada nesse ponto). As derivadas formadas vão compor uma matriz conhecida como matriz Jacobiana. A função calculada agora é linear ficando dessa forma mais simples de se chegar à solução final por meio de um sistema de equações lineares [13]. Assim, vão sendo determinadas diversas funções $f(u_1)$, $f(u_2)$... $f(u_i)$ como ilustra a Figura 1.8 até que seja decidido quando parar as iterações. À medida que avançamos no número de iterações os valores u_i vão tendendo a um valor específico conforme nos aproximamos da solução juntamente com o resíduo das soluções que vai tender a zero.

Figura 1.8 Exemplo de método iterativo não linear

Fonte: autoria própria

Um programa numérico não pode ficar simulando indefinidamente, é necessário que se decida quando ou onde as simulações devem parar. Podemos determinar a parada de uma simulação por meio de três maneiras de acordo com o software COMSOL: por número de iterações, por uma tolerância especificada ou por ambas. Já os critérios de convergência ou tolerância estão baseados praticamente na tolerância relativa na solução, na tolerância relativa ao resíduo ou na solução e resíduo conjuntamente.

1.2.2 Problemas multifísicos

Para solucionar problemas que envolvam vários estudos ou físicas o COMSOL utiliza normalmente o método conhecido como segregado que é dividido em partes denominadas “steps”.

Figura 1.9 Método segregado

Fonte: COMSOL Multiphysics

A Figura 1.9 é referente aos diversos exemplos fornecidos pelo COMSOL Multiphysics, que indica o funcionamento esquemático do processo de simulação pelo método segregado. Primeiramente são definidos os valores iniciais das físicas onde são resolvidos, por exemplo, os campos de potencial e efeito Joule, sendo em seguida repassados os resultados para a física de transporte de energia, onde o calor gerado pelo efeito Joule se transforma na fonte S na equação de energia. Dessa forma, é possível resolver o campo de temperaturas por meio das sucessivas iterações. A Figura 1.10 ilustra um exemplo do gráfico de convergência que é

gerado durante o processo de inicialização das simulações do COMSOL. Essa figura é baseada na tolerância relativa na solução que nesse caso é de 10^{-3} juntamente com o número de iterações ajustadas. Percebe-se pela Figura 1.10 que todas as variáveis simuladas convergem para a tolerância relativa (linha preta horizontal).

Figura 1.10 Exemplo de convergência

Fonte: COMSOL Multiphysics 5.3a

1.3 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é o estudo de sistemas do tipo HT-PEMFC por meio de simulações computacionais, sendo desenvolvidos e validados modelos com a intenção de auxiliar na interpretação de resultados experimentais. Para tal, os seguintes objetivos específicos foram estabelecidos:

- desenvolver modelos computacionais de HT-PEMFC destacando-se os seguintes estudos: *layout* de placas bipolares, cargas de catalisadores Pt/C, fluxo dos gases (estequiometria), substratos (ELAT e MPL) e combustíveis (hidrogênio e etanol);
- validar os modelos desenvolvidos por meio da comparação a resultados experimentais de curvas de polarização.

Como contribuição quanto a originalidade do trabalho, destaca-se principalmente os resultados de distribuição de ácido fosfórico na membrana e o uso de etanol como combustível em HT-PEMFC, visto que ambas as temáticas apresentam grande escassez de informações na literatura.

2

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Introdução

Nos últimos anos, o interesse em tecnologias de energias renováveis foram amplamente estudadas devido principalmente a limitação dos combustíveis fósseis e aos seus efeitos poluentes. Em particular, no campo dos recursos renováveis, grande atenção é dedicada às energias solar, eólica e geotérmica enquanto as células a combustível são consideradas as tecnologias mais promissoras em aplicações móveis e estacionárias. A modelagem e simulação são ferramentas computacionais muito utilizadas nessas tecnologias com o objetivo de estudar os diversos fenômenos físicos e químicos envolvidos, com aplicação em diversos estudos práticos incluindo células a combustível. Por meio de equações matemáticas que regem o sistema e tendo como base dados obtidos experimentalmente, pode-se prever com resultados satisfatórios o funcionamento de um modelo real em estudo.

A revisão da literatura tem como objetivo principal abordar os estudos relacionados ao uso de simulação computacional em células a combustível tipo HT-PEMFC, seus fundamentos e destacando-se o uso de combustíveis a base de hidrogênio e etanol.

2.2 Fundamentos de HT-PEMFC

O nível de dopagem da membrana (x), é definido como a porcentagem molar de ácido (mol% H_3PO_4) por unidade de repetição do PBI, e é determinado pelo ganho de massa da membrana após a dopagem. Por exemplo, um nível de

dopagem entre 450 e 500 mol% H_3PO_4 pode ser alcançado utilizando-se de 9 a 11 M H_3PO_4 [14, 15].

O nível de dopagem também é uma função da concentração de ácido usado no processo, sendo exigido um equilíbrio entre o ácido absorvido na matriz polimérica e o ácido na solução de imersão, nesse caso, para cada monômero do polímero existirá determinadas moléculas de ácido. Diversos estudos apresentam por meio de uma equação, a determinação do nível de dopagem (x) em função da concentração de ácido fosfórico (M em mol L^{-1}) da solução ácida [16, 17, 18, 19, 20]:

$$x = 0,012M^3 - 0,2111M^2 + 1,2363M + 0,7119 \quad (2.1)$$

Um grupo de membrana polimérica condutora de prótons adequada para uso em níveis de temperatura mais altos é a membrana polimérica de base ácida conhecida como membrana PBI. São vários tipos de ácidos que podem ser dopados nessa membrana polimérica, como HCl , HNO_3 , HClO_4 e H_2SO_4 . No entanto, a dopagem com ácido fosfórico (H_3PO_4), leva a algumas vantagens, que proporcionam uma excelente estabilidade térmica, condutividade de prótons elevada e uma pressão de vapor muito baixa a temperaturas elevadas. Atualmente, o PBI de H_3PO_4 é a única membrana que atende aos requisitos do Departamento de Energia dos EUA para membranas de alta temperatura [21].

Estudos mostram que após o processo de dopagem, a membrana sofre mudanças significativas em suas dimensões e que pode dessa forma, influenciar nas características construtivas de modelos. Ronghuan et al. verificaram que tanto a área quanto a espessura aumentaram significativamente após serem dopadas em diferentes níveis de dopagem. Os mesmos autores relatam que, em uma faixa de nível de dopagem ácida de 0,3 a 5,0, o volume da membrana aumentou de 22 a 118% e os aumentos correspondentes na área e espessura ficaram em cerca de 5 a 38% e 20 a 59%, respectivamente [22].

Como o eletrólito polimérico atua como um separador de gases em uma célula a combustível, a permeabilidade informada do polímero é de particular importância. Em geral, o hidrogênio tem uma taxa de permeabilidade mais alta que a do oxigênio, devido ao seu tamanho molecular menor. As membranas de Nafion normalmente apresentam os seguintes valores de permeabilidade a 80 °C (10^{-11} para o hidrogênio e $10^{-12} \text{ mol cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ para o oxigênio). Para as membranas PBI a 180 °C foi reportado valores de permeabilidade de 1,6 a $4,3 \times 10^{-12} \text{ mol cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ para o

hidrogênio e de 5 a $10 \times 10^{-14} \text{ mol cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ para o oxigênio. Por meio dessa comparação conclui-se que os fenômenos de *crossover* (passagem do gás hidrogênio através da membrana) é mais significativo em membranas Nafion [23].

Dependendo da temperatura de trabalho, a célula a combustível de membrana trocadora de prótons pode ser classificada em duas categorias: LT-PEMFC e HT-PEMFC. A LT-PEMFC opera em temperatura de até 100°C com alto nível de umidificação, uma vez que a condução protônica em membranas perfluoradas é baseada em mecanismos dependentes de água, tais como mecanismo de Grotthuss e difusão reversa. Essa dependência com água está intimamente relacionada ao gerenciamento de calor e umidificação, dada a necessidade em manter o nível de umidificação da membrana e evitar a descompensação entre ressecamento e inundação de eletrodos [24].

A concentração de monóxido de carbono (CO) afeta o desempenho da membrana a baixas temperaturas. Se a concentração de CO for excessiva (± 10 ppm), ela será adsorvida fortemente à platina contaminando o eletrocatalisador. De fato, a adsorção de CO em Pt é favorecida em baixas temperaturas e desfavorecida em altas temperaturas. Portanto, a tolerância ao CO aumenta com o aumento da temperatura e é quase insignificante sua concentração em temperaturas acima de 140°C [25].

Por outro lado, o desempenho de HT-PEMFC depende fortemente da seleção de materiais e da otimização de cada componente. Por exemplo, o agente ligante (*binder*) na camada do catalisador é um dos fatores importantes que pode afetar o desempenho das HT-PEMFCs, permitindo um bom contato entre a platina e a rede condutora de prótons. O *binder* controla o limite de fase tripla entre o eletrólito condutor de prótons, o catalisador condutor de elétrons e os gases reagentes. Embora o efeito dos vários tipos de *binders* na camada catalítica já foram objetos de diversas investigações, o politetrafluoretileno (PTFE) ainda é o material de escolha em PEMs. O PTFE é vantajoso porque é conhecido por sua hidrofobia [26].

As membranas baseadas em PBI têm algumas vantagens potenciais em comparação com Nafion em termos de custo, propriedades térmicas, mecânicas e químicas. Apesar da membrana PBI pura possuir uma baixa condutividade iônica na sua forma pura, já que não tem característica ionomérica (esqueleto polimérico e cadeias laterais com terminações iônicas), este polímero tem alta susceptibilidade à dopagem, o que pode torná-lo condutor. Contudo, uma elevada condução de

prótons só é alcançada quando a membrana contiver quantidade de nível de dopagem ácida ADL (do inglês *Acid Doping Level*) adequada. Em contrapartida, o excesso de dopagem ácida pode afetar de forma negativa as propriedades mecânicas e térmicas da membrana PBI. Portanto, é necessário otimizar o ADL de forma a não perder tais propriedades. Por exemplo, uma membrana PBI dopada com 11,2 molar de H_3PO_4 apresenta a 150 °C uma condutividade de $0,652 \text{ Sm}^{-1}$ enquanto se for dopada com 5,6 molar de H_3PO_4 a 200 °C apresenta uma condutividade de $6,8 \text{ Sm}^{-1}$ [27].

Água é produzida no lado do cátodo devido às reações eletroquímicas, mas a água também pode estar presente no lado do ânodo se a corrente de combustível de hidrogênio contiver água. É o caso da reforma de combustíveis de hidrocarbonetos, como gás natural, álcoois ou diesel. O acúmulo de água no interior da célula a combustível resulta em menores pressões parciais de hidrogênio e oxigênio comprometendo a taxa das reações eletroquímicas. A concentração de vapor de água nos componentes de uma HT-PEMFC pode ter um impacto benéfico na condutividade iônica da membrana, mas se ocorrer a condensação, pode resultar na lixiviação do ácido fosfórico da matriz polimérica, reduzindo irreversivelmente as capacidades de condução iônica da membrana e o desempenho de toda a célula a combustível [28].

A condutividade iônica do PBI varia significativamente, dependendo da temperatura, do nível de dopagem ácida, do método de preparação e dos materiais compósitos utilizados. Os valores típicos de condutividade relatados para o PBI dopado com ácido fosfórico variam de $0,2$ a $6,8 \text{ Sm}^{-1}$, quando dopada com ácido sulfúrico variam de 5 a 6 Sm^{-1} e finalmente utilizando-se hidróxido de potássio os valores podem chegar a 9 Sm^{-1} . Enquanto o maior valor de condutividade já relatado na literatura é 13 Sm^{-1} a 160 °C para PBI dopado com 1300-1600 mol% de ácido fosfórico [29].

A dopagem da membrana PBI pode ser realizada de várias maneiras. Um dos métodos mais comumente usados é a dopagem por imersão da membrana em solução de ácido fosfórico quente por um determinado período (curtos ou longos a depender do nível de dopagem pretendido). O tempo de imersão no ácido e a temperatura do banho define o nível de dopagem da futura membrana. Também, o processo de dopagem pode ser realizado pela imersão da membrana em solução de ácido fosfórico concentrado (85%). A temperatura, a concentração e o tempo de

imersão são os parâmetros para avaliar o nível de dopagem. As membranas podem ser por exemplo, imersas em uma solução de ácido fosfórico 10 molL⁻¹ por até 4 semanas para garantir elevado grau de dopagem [8, 30].

As membranas à base de PBI mostram alta condutividade se dopadas adequadamente com ácidos fortes como o H₃PO₄. De fato, o PBI é um polímero básico, que dissocia prótons liberadores de ácido fosfórico, conforme esboçado pela seguinte reação:

Os íons H⁺ podem migrar através da cadeia do polímero por meio de ligações de hidrogênio auxiliados por aníons fosfatados. Os mecanismos exatos de transporte são bastante complexos e também dependem da quantidade de ácido fosfórico absorvido na matriz polimérica [31].

O polibenzimidazol (PBI) oferece excepcional resistência química, alta estabilidade termo-oxidativa e boas propriedades térmicas e mecânicas em temperaturas acima de 80 °C. O transporte iônico é feito através da condução de prótons entre duas moléculas via rearranjo das ligações de hidrogênio. A água produzida a partir do cátodo pode promover ainda mais a dissociação do ácido e facilitar o transporte de prótons. O tipo de ácido, nível de dopagem ácida e tempo de imersão, umidade relativa e temperatura foram considerados de especial importância para a condutividade de prótons das membranas PBI dopadas com ácidos. [32].

Os efeitos e mecanismos de degradação de uma HT-PEMFC são diversos e são necessários ainda diversos estudos para esclarecê-los. Para identificar as diferentes causas de degradações é necessário separar a contribuição de cada efeito único da degradação total, uma das contribuições, é o controle sobre a compressão da célula a combustível quando ocorre seu fechamento. A compressão é um dos principais parâmetros para as investigações iniciais de degradação porque pode influenciar nas propriedades do MEA, tais como estabilidade mecânica e resistência [33].

O desenho (*design*) ou layout dos canais de distribuição de gases tem influência na resposta de polarização em HT-PEMFC. As diferenças que podem ser vistas nas curvas de polarização obtidas usando canais de fluxo no formato paralelos e interdigitados em relação àqueles em serpentina e pinada são significativas, por exemplo, os canais de fluxo em serpentina e pinada levam a uma

potência máxima quase 25% maior que os canais de fluxo paralelos ou interdigitados. Em relação aos canais de fluxo paralelos, a existência de caminhos pelos quais os gases fluem preferencialmente é responsável pelo desenvolvimento de uma zona central onde o oxigênio é mais empobrecido. Os reagentes fluem a uma taxa mais alta através dos canais periféricos, enquanto quantidades menores circulam pelos canais centrais. Portanto, o oxigênio se esgota muito rapidamente em canais com baixas taxas de oxigênio e, em seguida, a concentração de vapor cresce rapidamente, causando uma menor concentração de oxigênio nos locais ativos do catalisador e uma difusão mais difícil do oxigênio devido à presença de mais vapor de água. Essa distribuição desigual induz um uso ineficiente da área do eletrodo. Ao usar canais de fluxo interdigitados, a melhoria desejada no desempenho das células a combustível forçando a convecção de gás através da GDL não é alcançada, pois provavelmente ocorrem fenômenos da mesma natureza que os canais de fluxo em paralelo [34].

Ainda, os efeitos do aumento da temperatura em célula a combustível do tipo PEM pode ser observado pela polarização termodinâmica, em que o potencial teórico de circuito aberto (E_{oc}) diminui com o aumento da temperatura, especialmente acima de 100 °C. Ainda, verifica-se que o aumento da temperatura tem influência na polarização por ativação e a constante de Tafel variando linearmente também com a temperatura, a polarização por queda ôhmica atribuída a menor condutividade do eletrólito devido a menor disponibilidade de água para condução em membranas perfluoradas. Por fim, a difusão de gás tanto na membrana quanto no eletrodo, são aspectos importantes a serem considerados, uma vez que, geralmente, os coeficientes de difusão dos gases aumentam com a temperatura, enquanto, outra propriedade importante que é a solubilidade, diminui [35].

2.3 Simulação computacional em células HT-PEMFC

Uktam et al. desenvolveram por meio de simulação computacional o estudo da durabilidade afetada pelas seguintes degradações de uma célula a combustível do tipo HT-PEM: *crossover* do combustível, corrosão do carbono, perda de área ativa do catalisador e perda de ácido fosfórico. O impacto da distribuição de partículas do catalisador na dinâmica dos gases, eletroquímica e, conseqüentemente, no desempenho da célula à base de polibenzimidazol foram investigados pelos autores. O estudo mostra que a perda de ácido fosfórico e a

mistura de reagentes dependem muito da reatividade do catalisador na camada ativa. Também, as perdas de ácido fosfórico são maiores em altas densidades de corrente e temperatura (acima de 160°C). No presente estudo, foi focado apenas a camada de catalisador do cátodo, porque maiores taxas de perda de ácido são observadas no lado do cátodo devido à formação de água líquida após o desligamento com subsequente lixiviação ácida da membrana. Essa lixiviação pode levar à drástica perda de condutividade iônica da membrana e, por consequência, à substancial perda de desempenho energético, propiciando a formação de micro orifícios e favorecendo o cruzamento de combustível com a consequente perda da eficiência [36].

Trabalho de simulação computacional desenvolvido por Gulsah et al. investigaram a variação de temperatura operacional para uma HT-PEMFC com geometria interdigital utilizando H_2/O_2 e com um nível de dopagem de ácido fosfórico de 6,75. Os valores de densidade de corrente tiveram como resultados a 120 °C, 6173 Am^{-2} e a 180 °C registrou 10160 Am^{-2} . Também foi possível verificar a distribuição do potencial do eletrólito, a distribuição de temperatura e a distribuição das concentrações molares de hidrogênio, oxigênio e água variando a temperatura de trabalho e mantendo constante o nível de dopagem da membrana. Dessa forma os autores relatam que com o uso de simulação computacional, foi possível estudar a variação de temperatura de trabalho de uma HT-PEMFC e suas respectivas respostas de desempenho [37].

Grande atenção tem sido dedicada à modelagem numérica, devido ao seu importante papel no estudo de células a combustível, pois, é possível por ela, quantificar os processos de transferências de momento, massa e calor que ocorrem em uma célula a combustível, sendo praticamente impossível de se verificar experimentalmente. Dessa forma, a modelagem pode ajudar a entender o que realmente acontece internamente dentro das células a combustível, apoiar pesquisas de atividades experimentais e auxiliar no projeto e otimização de sistemas comerciais. [38].

Quanto aos estudos de transferência de calor em células a combustível, particularmente os processos de condução e convecção são mais significativos quando comparados ao processo de radiação. Por exemplo, a transferência convectiva de calor entre as correntes de gases e os componentes sólidos e porosos, ou a condução de calor entre os diferentes componentes sólidos

adjacentes causados principalmente pelas reações químicas e transferência de cargas [39].

Muitos efeitos são objetos de investigação em células a combustível tipo HT-PEMFC, e que podem ser observados por meio de simulação computacional principalmente as temperaturas de trabalho que afetam diretamente a resistividade da membrana onde em maiores temperaturas observa-se que a resistência da membrana diminui. A porosidade da camada difusora de gases também de certa forma interfere nos resultados computacionais, ou seja, com o aumento da porosidade foi observado um aumento significativo da densidade de corrente. Esse aspecto decorre do maior acesso dos gases reagentes aos sítios catalíticos, levando a maior área de adsorção das espécies e, conseqüentemente, a maior taxa de conversão eletrocatalítica. Da mesma forma se aumentarmos a espessura da camada difusora de gases, ocorrerá uma diminuição da densidade de corrente [40].

Muitos esforços de pesquisadores ao longo dos estudos desenvolvidos de modelagem foram realizados nos últimos 20 anos e se concentraram em grande parte em célula a combustível PEM de baixa temperatura; no entanto, pesquisas em HT-PEMFCs com membrana PBI começaram há aproximadamente 12 anos, mas com uma grande carência em trabalhos de modelagem computacional. Muito dessa limitação decorre da dificuldade em se obter experimentalmente parâmetros fundamentais para um bom modelamento tais como: a distribuição da densidade de corrente, a distribuição de temperatura no MEA e a distribuição da fração molar de oxigênio, hidrogênio e ácido fosfórico [41].

Os primeiros trabalhos sobre modelagem de célula a combustível de membrana de troca protônica começaram na década de 1990 por pioneiros como Springer et al. e Bernardi e Verbrugge, com modelos unidimensionais. Springer et al. propuseram mecanismos que explicam o transporte de água através da membrana e a quantidade de água absorvida, fato confirmado posteriormente por meio de medidas de espectroscopia de espalhamento de raios-X em baixos ângulos (SAXS, do inglês *Small-angle X-ray spectroscopy*). Bernardi e Verbrugge previram similarmente o desempenho das células a combustível com base em uma membrana totalmente hidratada.

Na modelagem de LT-PEMFC, os esforços foram direcionados para resolver problemas como inundações e desidratação inerentes das interfaces catódica e anódica, respectivamente. Em alta temperatura de operação, o gerenciamento de

água (arraste eletro-osmótico e difusão reversa) é facilitado devido a menor quantidade de água líquida formada, mas ainda assim, quantificar e entender como tais processos ocorrem nessa condição ainda são desafiadores. Apesar disso, a modelagem em HT-PEMFC pode ser simplificada uma vez que a produção de água no cátodo se encontra na fase de vapor, dessa maneira apenas uma fase é modelada. O transporte de água através da membrana também é minimizado, uma vez que os processos de condução de prótons não dependem de água absorvida, levando a operação em condições de umidade relativa muito reduzidos. Além disso, o efeito de arrasto eletro-osmótico é praticamente inexistente em membranas dopadas com ácido fosfórico. Contudo, a difusão reversa, resultante de formação de água no compartimento catódico, pode levar à lixiviação do ácido dopante, fazendo a membrana perder as suas propriedades condutivas [16,42].

A modelagem dos canais de fluxo referentes as suas dimensões tais como altura, largura e também sua espessura de parede também representa um fator relevante quanto aos resultados de desempenho de uma célula HT-PEMFC. Nesse sentido, um importante fator a ser considerado no projeto de canais de fluxo é sua espessura de parede, que implica em alterações dos valores de pressões dos gases ao percorrer todo o trajeto dos canais da placa bipolar. Também, diminuindo a altura do canal, causa aumento na queda de pressão dos reagentes implicando na diminuição do desempenho do modelo. O desempenho reduzido é atribuído principalmente ao volume do canal reduzido onde a queda de pressão pode ser mais representativa se sua largura for diminuída [43].

Como a célula a combustível HT-PEMFC utiliza predominantemente membrana PBI, a sua condutividade e permeabilidade dependem exclusivamente do nível de dopagem do ácido fosfórico. O desempenho em alta temperatura diminui com o aumento da quantidade de PBI no eletrodo, que atua como agente ligante e componente da tripla fase reacional. Essa observação pode ser explicada em função do bloqueio ao transporte de O_2 decorrente da presença de grandes quantidades de PBI nos eletrodos de difusão de gases dada pela diminuição da fração volumétrica de Pt. A distribuição da densidade de corrente observada na camada catalítica do lado do cátodo apresenta maiores valores quando a quantidade de PBI na membrana está relacionada a menores valores, influenciando dessa forma na condutividade e permeabilidade da membrana. Por exemplo, com 5% de PBI a densidade de corrente chega a aproximadamente $1,6 \text{ Acm}^{-2}$ enquanto

com 30% a densidade de corrente apresenta valores próximos a $0,3 \text{ Acm}^{-2}$ [17,18,19].

A influência da espessura da camada catalítica pode ser percebida também pela simulação computacional. Doubek et al. observaram por meio de simulação computacional trabalhando a $170 \text{ }^{\circ}\text{C}$, que eletrodos mais finos, com camada catalítica com espessura de $0,010 \text{ mm}$ apresentam menores densidades de corrente em torno de $0,4 \text{ Acm}^{-2}$, enquanto para eletrodos mais espessos ($0,050 \text{ mm}$) de espessura, pode alcançar cerca de $0,5 \text{ Acm}^{-2}$ para um mesmo valor de potencial com os seguintes fluxos de H_2 e O_2 respectivamente: 80 mlmin^{-1} e 180 mlmin^{-1} [44].

O transporte de combustível através do GDL para os locais de reação consiste em dois processos, isto é, o transporte difusivo devido ao gradiente de concentração das espécies e o transporte convectivo devido ao gradiente de pressão. A maioria dos GDLs tem permeabilidade muito baixa, de modo que o transporte difusivo se torne dominante quando comparado ao convectivo. O transporte difusivo aumenta com a operação em alta densidade de corrente devido ao gradiente maior da concentração das espécies na direção do plano de passagem e, portanto, o transporte por difusão influencia predominantemente a limitação da densidade de corrente nos PEMFCs. Os parâmetros de projeto do GDL pertinentes ao transporte difusivo são a porosidade e tortuosidade que influenciam a difusividade efetiva dos gases no GDL [45].

Simplificações em células HT-PEMFC são consideradas em processos de simulação computacional tais como: o sistema é assumido como estado estacionário, ou seja, todas as propriedades envolvidas não variam com o tempo. O fluxo dos fluidos é laminar, isto é, assume-se que o número de Reynolds esteja em valores pertinentes ao estabelecido para fluxo laminar. As propriedades térmicas dos materiais tais como membrana, camada catalítica ou GDL como também a dos gases são constantes. O fenômeno de crossover não é considerado e todas as espécies que fazem parte do sistema estão na fase gasosa e obedecem a lei geral dos gases ideais, assim, o sistema é monofásico. As camadas de difusão de gás e membrana têm estrutura porosa e essas camadas são isotrópicas e homogêneas em todas as direções assim, como as resistências de contato em todas as interfaces dos componentes são ignoradas. A membrana pode ser considerada impermeável aos gases de modo que o ácido fosfórico não sofra evaporação. O arrasto eletro

osmótico também pode ser negligenciado e nenhuma condição de escorregamento é aplicada nas paredes do ânodo e do cátodo [37,46,47, 48].

Yan et al. realizaram simulações com gases de entrada no lado do cátodo em uma célula a combustível HT-PEMFC tais como oxigênio puro e ar atmosférico. Os autores constataram que substituindo o ar atmosférico por oxigênio puro no cátodo, a densidade de potência aumentou 16,4% (de 0,238 para 0,277 Wcm⁻²). Em comparação com o ar, a concentração molar de oxigênio se torna quase cinco vezes maior. Nesse caso, a concentração de oxigênio é um dos fatores críticos que influencia o desempenho da célula [49].

O transporte de água em LT-PEMFC é majoritariamente decorrente dos seguintes processos: arrasto eletro-osmótico, difusão reversa (*backdiffusion*) e permeação hidráulica, que compõem o gerenciamento de água de PEMFCs. Para HT-PEMFC, o arrasto eletro-osmótico pode ser negligenciado quando o combustível não contém parcela significativa de água, nesse caso, a difusão reversa é considerada o principal motivo da transferência de água. Portanto, de acordo com Scott et al. e Dario et al. a maioria das pesquisas com membranas PBI-H₃PO₄ pode ser realizada com reagentes secos. No entanto, os mesmos autores relatam que em aplicações práticas, é quase impossível fornecer reagentes secos. O ar ambiente é sempre úmido e a HT-PEMFC costuma funcionar com o gás reformado produzido no local, que pode conter grandes quantidades de vapor de água. Nesse caso, o mecanismo de condução de prótons nas membranas de PBI-H₃PO₄ não é auxiliado pela água; em outras palavras, um próton não precisa de uma molécula de H₂O para migrar do ânodo para o catodo na forma de um íon hidrônio (mecanismo veicular). No entanto, uma proporção adequada de água ainda desempenha um papel importante nos mecanismos de reação porque a presença de água ioniza o ácido fosfórico e aumenta a atividade de prótons, o que, por sua vez, melhora a reação de redução do oxigênio. Além disso, a solubilidade do oxigênio na água é muito maior do que no ácido fosfórico. Portanto, com um certo teor de água no eletrólito, a concentração de oxigênio na camada do catalisador aumenta e, ao mesmo tempo, a difusão de oxigênio é melhorada devido à diminuição de sua viscosidade [50, 51].

Com relação aos recursos computacionais existentes e seus usos, o software comercial COMSOL Multiphysics é a segunda ferramenta computacional mais usada na literatura para modelagem de células a combustíveis perdendo apenas

para o FLUENT. O número de elementos utilizados na construção da malha sofreu um aumento nos últimos anos, passando de 10^5 elementos em 1998 para 10^6 elementos em 2007 para simulações em 3D [52].

O transporte de calor é um fator considerável em estudos de simulação computacional em HT-PEMFCs. Em geral, a transferência de calor por convecção que ocorre no ambiente onde a célula HT-PEMFC está em funcionamento pode afetar os resultados de desempenho. Por exemplo, para um coeficiente de convecção de $10 \text{ Wm}^{-2} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ que corresponde ao valor normal de convecção natural, pode-se observar que a célula funciona melhor com relação aos valores de densidade de corrente alcançadas quando comparada a valores de coeficiente de convecção forçada (entre 50 a $100 \text{ Wm}^{-2} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$). Para células a combustível HT-PEMFC que funcionam com H_2 /ar é necessário considerar que à medida que esse dispositivo entra em funcionamento, a parcela de água existente é considerável, assim, durante o processo de inicialização, quando a temperatura da célula é inferior a $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$, pode haver água líquida gerada na camada catalisadora da zona do cátodo. Se houver muita água líquida, o canal de fluxo e a camada de difusão de gás serão bloqueados e o desempenho do HT-PEMFC será prejudicado. Portanto, o processo de inicialização é significativo para o ciclo de trabalho do HT-PEMFC. Dessa forma, Hao et al. concluíram por meio de simulação computacional que a operação da célula com a variação do tempo, após 100 s de funcionamento a proporção no cátodo é de 0,13% de fração volumétrica de água líquida onde após 200 s a proporção cai para 0,05% [53].

O coeficiente de difusão do oxigênio através do vapor de água é várias ordens de magnitude maior do que através da água líquida. Com o aumento da temperatura operacional, a proporção de água líquida nas camadas catalíticas do cátodo e nas camadas de difusão de gás diminui. Isso servirá para aumentar o coeficiente de difusão efetivo de oxigênio. Portanto, a operação em alta temperatura facilita o transporte de oxigênio através das camadas de difusão de gás e das camadas catalisadoras do catodo e deve levar a um aumento no desempenho de uma HT-PEM [54].

O gerenciamento de água possui considerável dependência da viscosidade do ácido fosfórico contido na membrana de PBI. A densidade do ácido fosfórico depende de sua composição e temperatura. A massa do ácido fosfórico do componente puro é constante, portanto, uma mudança na densidade afeta

diretamente o volume. Com a diluição crescente da solução, seu volume aumenta e, portanto, a fração volumétrica da mistura de ácido fosfórico nas camadas catalíticas muda com a operação da célula a combustível. A fração volumétrica do ácido fosfórico diminui com o aumento da temperatura, isso resulta da dependência da temperatura e da pressão de vapor da água sobre o H_3PO_4 . Alta concentração de ácido fosfórico torna a membrana hidrofílica e tende a absorver mais água [55].

Durante a operação da célula a combustível, uma certa quantidade de ácido fosfórico é migrada para a camada catalítica, por exemplo, uma membrana contendo uma carga inicial de ácido fosfórico de 18 a 25 mgcm^{-2} após 450 h de operação, passou a ter em torno de 13 a 14 mgcm^{-2} . A quantidade de ácido fosfórico que permaneceu na membrana dependeu de seu teor de polímero, e é provável que a espessura da camada de catalisador influenciou a quantidade de ácido remanescente no eletrodo. Embora o MEA tenha sido capaz de tolerar a quantidade em excesso de ácido fosfórico até um certo nível, aumentar o teor de ácido fosfórico no MEA pode causar inundação do ácido, o que leva à falha de operação da célula [56].

As células a combustível de membrana de troca protônica também podem ser classificadas de acordo com o combustível utilizado, a saber: (hidrogênio, metanol ou etanol). O combustível ideal para emprego em PEMFC é o hidrogênio puro. No entanto, dificuldades com relação ao armazenamento e distribuição de hidrogênio levam à busca de combustíveis alternativos cuja infraestrutura seja mais adequada, principalmente a aplicação móvel (veículos elétricos). O metanol apresenta a vantagem de ser um combustível de fácil obtenção, mas é também um combustível não-renovável e de alta toxicidade. Assim, o interesse em células a combustível a etanol direto, DEFC (do inglês *Direct Ethanol Fuel Cell*) tem crescido consideravelmente devido a maior densidade energética desse combustível, por ser menos tóxico do que o metanol, e também por ser produzido a partir de fontes renováveis [57].

A DEFC apresenta a mesma característica da PEMFC, ou seja, utiliza um eletrólito polimérico sólido, sendo o combustível utilizado nesse sistema uma solução de etanol, que é oxidado eletroquimicamente no ânodo, gerando prótons e elétrons, enquanto o oxigênio é reduzido no cátodo. A mistura etanol/água é inserida no lado do ânodo, que reage para formar dióxido de carbono, prótons e elétrons,

caso ocorra oxidação completa do etanol, com formação de vapor de água no compartimento catódico [58].

A modelagem envolvendo transporte de calor em células a combustível pode ser realizada de dois aspectos diferentes: isotermicamente ou não-isotermicamente. A modelagem não isotérmica pode revelar aspectos importantes de cada projeto em relação à distribuição de temperatura na célula. Temperaturas uniformes geralmente estão relacionadas a melhor desempenho em DMFCs, (do inglês *Direct Methanol Fuel Cell*) o que também pode ser válido para DEFCs [59].

A oxidação do etanol na superfície do catalisador é complicada e não forma dióxido de carbono diretamente. Geralmente, apenas uma pequena quantidade de CO_2 é detectada usando um eletro-catalisador de PtRu/C. Os principais produtos formados durante a eletro-oxidação do etanol em baixas temperaturas ($<373\text{ K}$) são ácidos acéticos e acetaldeído. As DEFCs têm passagem significativa de etanol através da membrana, isso diminui a eficiência da célula devido à presença do combustível no cátodo. No entanto, o etanol é conhecido por afetar o desempenho do cátodo menos do que o metanol. Alguns métodos têm sido estudados para diminuir a passagem do etanol, como o uso de baixas concentrações de etanol, ou usando camadas de catalisador ou membranas mais espessas [60].

Na última década, as células a combustível de etanol direto têm atraído cada vez mais interesse devido às vantagens intrínsecas desse combustível. Já foi reconhecido que o etanol é um combustível promissor, não tóxico, renovável, podendo ser facilmente produzido em grande quantidade pela fermentação de matérias-primas que contenham açúcar. Além disso, apresenta uma alta densidade de energia (cerca de 8 kWhL^{-1}) representando um grande candidato como combustível em células a combustível de membrana de troca de prótons. No entanto, existem alguns desafios que os DEFCs precisam ser superados, como os altos valores de sobrepotencial do anodo, a cinética de reação lenta no cátodo e o cruzamento do combustível do anodo para o catodo através da membrana, o que inevitavelmente diminui a eficiência da célula a combustível [61].

Existem severas limitações para células a combustíveis a etanol direto quando operando a temperaturas inferiores a $90\text{ }^\circ\text{C}$, isto é, a cinética de oxidação do etanol é muito lenta necessitando de sobrepotenciais anódicos elevados. *Crossover* de combustível, levando a um sobrepotencial, identificado em condições de corrente zero, devido ao potencial misto gerado no cátodo. Isso exige necessariamente o

desenvolvimento de membranas com baixa permeabilidade ou catalisadores catódicos tolerantes ao etanol. Também, baixa conversão desejada do CO_2 do produto final de oxidação, gerando grandes quantidades de produtos de oxidação incompleta, como acetaldeído e ácido acético. Portanto, dos 12 elétrons disponíveis na molécula de etanol, um número entre 2 e 4 é realmente utilizado. Uma abordagem possível para superar essas limitações que reduzem a eficiência termodinâmica é o uso de um material de membrana polimérica que pode operar em temperaturas mais altas. Nesse sentido, a família dos polibenzimidazol é uma alternativa promissora, permitindo a operação, quando impregnada com ácido fosfórico, em temperaturas de até 200 °C. Além disso, este material mostra baixa permeabilidade ao etanol, reduzindo o cruzamento do combustível pela membrana. Com isso, espera-se que a operação em temperatura mais elevada melhore a cinética do processo de oxidação do etanol e aumente a produção de CO_2 . Portanto, a combinação de temperaturas mais altas e uma membrana com baixa permeabilidade pode ser um cenário atraente para uma célula a combustível de etanol direto mais eficaz (em termos de desempenho e produção de CO_2) [62].

Comparando a curva de polarização de células a combustíveis usando etanol, hidrogênio e metanol, o desempenho do DEFC é obviamente inferior tanto do ponto de vista da densidade de corrente quanto da densidade de potência alcançadas, sob condições de trabalho semelhantes, devido ao resultado da cinética de reação relativamente mais lenta da eletro-oxidação do etanol em comparação com a do hidrogênio e do metanol [63].

2.4 Considerações sobre a revisão bibliográfica

A revisão bibliográfica abordou diversas questões referentes ao estudo de células a combustíveis de alta temperatura, desde ao uso de programas computacionais como também dos fundamentos de membranas PBI. Nota-se de acordo com os trabalhos pesquisados, diversas vantagens estão associadas ao uso de membranas a base de PBI (não-perfluoradas) comparadas às baseadas em Nafion (perfluoradas). Também é evidente os benefícios alcançados em se utilizar programas computacionais em células a combustíveis, deixando bem claro que um programa de simulação pode sem dúvida substituir e/ou complementar a investigação experimental.

Quanto a trabalhos relacionados aos estudos de distribuição de ácido fosfórico na membrana bem como o uso de etanol como combustível, observou-se grande carência de investigações na literatura correspondendo em cerca de 05 trabalhos referentes a simulação de DEFC em baixa temperatura e apenas 01 trabalho em alta temperatura. Com relação aos estudos de distribuição de ácido fosfórico na membrana PBI apenas 03 trabalhos abordam pesquisas relacionadas.

Dois problemas que afetam as PEMFC trabalhando abaixo dos 100 °C é o gerenciamento de água e a contaminação de monóxido de carbono (CO). Acima dos 100 °C, a água está em uma única fase, isto é, vapor de água, que reduz a umidade relativa do PEMFC e evita o problema de inundação na área do cátodo. Também, a tolerância ao CO aumenta com o aumento da temperatura e é quase insignificante a sua presença em temperaturas acima de 140 °C. A operação em alta temperatura facilita o transporte de oxigênio através das camadas de difusão de gás e das camadas catalisadoras do catodo devido ao coeficiente de difusão de oxigênio através do vapor de água ser de várias ordens de magnitude maior do que através da água líquida. Quanto ao uso do etanol como combustível, observa-se um desempenho menor quando comparado ao uso do hidrogênio, mas em compensação outros benefícios podem ser relacionados tais como sua obtenção mais simplificada e seu menor impacto ao meio ambiente, em comparação com outros combustíveis líquidos. Mais estudos estão sendo incorporados de modo a superar as limitações quanto ao uso do etanol em células a combustíveis. Entretanto, o fator durabilidade das HT-PEMFCs em geral, está relacionado com alguns fatores críticos que foram e ainda são objetos de estudos.

Com relação ao ambiente ácido combinado com certos níveis de umidade e temperatura, de certa forma propicia um cenário hostil para os componentes internos da célula a combustível, resultando na degradação dos componentes e, em última análise, na perda de desempenho da célula a combustível. Em HT-PEMFCs, diversas características de funcionamento quanto aos resultados de desempenho estão diretamente relacionados também com diversos fatores tais como: temperatura de trabalho, tipo de ácido utilizado na membrana, preparo da membrana, nível de dopagem da membrana, comportamento do ácido fosfórico na membrana, passagem de combustível e água através da membrana, fluxos dos gases, tipo de combustível e comburente utilizado, geometria da seção dos canais de fluxo, posicionamento de entrada e saída dos canais de fluxo, materiais de

construção e layout das placas bipolares, tipos de substratos utilizados, materiais dos catalizadores, espessuras das camadas catalíticas, difusoras e da membrana, umidificação dos gases, carga de catalizadores, fabricação e montagem da célula. Assim, a investigação de todos esses fatores torna o estudo tanto experimental quanto computacional muito trabalhoso e dispendioso, sendo dessa forma quase impossível relacionar a totalidade desses fatores em um único estudo.

No entanto, apesar da literatura ser extensa, algumas lacunas ainda ficam abertas, por exemplo: o processo de cruzamento de água através da membrana e suas consequências foi pouco investigado e o cálculo da distribuição do ácido fosfórico na membrana foram apresentados em raros artigos. Dessa forma, novos modelos computacionais precisam ser estudados e desenvolvidos especialmente em investigações de transferência de água (vapor) e distribuição de ácido fosfórico em membranas para HT-PEMFC. Com isso, o presente trabalho priorizou estudos experimentais e computacionais voltados exclusivamente na investigação quanto ao comportamento do ácido fosfórico na membrana, transporte de vapor de água e distribuição de temperatura através da membrana, desenho das placas bipolares, fluxo dos gases, carga de catalisadores, alteração do substrato e mudanças no posicionamento de entrada e saída dos canais de fluxo dos gases.

3

3. METODOLOGIAS COMPUTACIONAIS

3.1 Introdução

Ao longo do desenvolvimento do trabalho, dois modelos básicos foram estabelecidos a partir de modelos desenvolvidos anteriormente em células a combustível do tipo LT-PEM. Tais modelos foram progressivamente refinados para o uso em células a combustível do tipo HT-PEM com base nos dados experimentais cedidos por Silva [8] e por evidências obtidas via literatura. O primeiro modelo denominado *alfa* está caracterizado pelo tipo de desenho dos canais de fluxo das placas bipolares, ou seja, serpentina com múltiplos canais e o segundo modelo denominado *beta* possui o formato interdigital. Os fenômenos que ocorrem em uma célula a combustível envolvem as ciências física e química englobando a análise do transporte de cargas, momento, espécies e calor. Para o transporte de momento a dinâmica de fluidos foi considerada para fluidos compressíveis tanto em meio livre como em meios porosos.

O transporte de espécies tanto para o lado do cátodo e ânodo foi considerado o modelo da lei de Fick onde os mecanismos de transporte são a transferência de massa em meios porosos, a transferência convectiva e a difusão por Knudsen. O transporte de cargas foi considerado o regime da lei de Ohm. Por fim, o transporte de calor é analisado referente aos fenômenos causados pelo efeito joule devido a transferência de cargas e reações eletroquímicas, ao calor liberado pela energia química fornecida pelos gases não convertida em eletricidade, a prováveis parcelas de condensação e evaporação sofridas por possíveis parcelas de água. Os processos de transferência de calor considerados foram a convecção nos meios

fluidos, a condução nos meios sólidos e porosos e a convecção livre como uma das condições de contorno do modelo.

3.2 Parametrização e modelagem matemática

As geometrias utilizadas nos modelos *alfa* e *beta* são baseadas nos dispositivos experimentais a serem apresentados no capítulo 4 referentes a área geométrica dos eletrodos de 5 cm², por meio dos domínios descritos como indicam as Figuras 3.1 a 3.5: placas bipolares, canais de escoamento do tipo serpentina e interdigital, substratos macroporosos e camadas catalíticas compondo o meio poroso e a membrana PBI.

Figura 3.1- Modelagem das placas bipolares

Fonte: autoria própria

Figura 3.2- Modelagem dos layouts do modelo *alfa* com disposições diferentes dos canais de entrada e saída de gases (a) em paralelo, (b) cruzados

Fonte: autoria própria

Figura 3.3- Detalhes da geometria (em mm) dos canais de escoamento do modelo *alfa*

Fonte: CCCH

Figura 3.4- Modelagem dos canais de escoamento do modelo *beta*

Fonte: autoria própria

Figura 3.5- Detalhes da geometria (em mm) dos canais de escoamento do modelo *beta*

Fonte: CCCH

As dimensões de cada domínio são apresentadas na tabela 3.1 onde as medidas referentes as placas bipolares e os canais de fluxo foram medidos diretamente. As espessuras dos meios porosos refletem valores de materiais tipicamente usados em células PEM obtidos por fabricantes e literatura, exceto a espessura das membranas que foram medidas diretamente por um micrômetro milesimal.

Tabela 3.1- Dimensões utilizadas na geometria do modelo *alfa* e *beta*

Dimensão	Valor (mm)	Referência
Comprimento do canal	22,55	[Medido]
Largura do canal	0,8	[Medido]
Largura de parede entre canais	0,65	[Medido]
Altura do canal	1	[Medido]
Diâmetro do canal de entrada e de saída	0,8	[Medido]
Largura da placa bipolar	60	[Medido]
Espessura da placa bipolar	11	[Medido]
Espessura do GDL (ELAT)	0,454	[64]
Espessura do GDL (MPL)	0,410	[64]
Espessura da camada catalítica	0,010 a 0,015	[17,18,49,53,65,66]
Espessura da membrana utilizando H ₂ e O ₂	*0,030 a 0,040	[Medido]
Espessura da membrana utilizando C ₂ H ₅ OH e O ₂	0,060	[Medido]

* As espessuras variaram de acordo com os diversos experimentos feitos com H₂ e O₂

A parametrização formulada tem como objetivo construir os modelos computacionais de forma a refletir as condições experimentais das informações disponibilizadas em campo. A seguir são apresentados os principais parâmetros utilizados

nos principais estudos de transporte físico e químico que acontecem no interior de uma HT-PEMFC.

3.2.1 Transporte de momento

Os parâmetros associados ao transporte de momento estão relacionados com as propriedades dos fluidos e dos meios porosos. A teoria das propriedades de transporte dos gases e líquidos a muito tempo está estabelecida, mas é bastante complexo expressar em equações que podem ser usadas diretamente em modelagem matemática, como por exemplo, em cálculo de viscosidades em escoamentos não invíscidos. Em termos simples, quando um gás sofre uma tensão de cisalhamento colisões moleculares causam um intercâmbio de momento através do fluido, e essa velocidade de movimento (ou momento) é distribuída.

Perto da fonte do estresse aplicado, o campo de velocidades é alto, mas à medida que as moléculas se afastam da fonte, elas são "desaceleradas" devido a colisões moleculares aleatórias. Esse intercâmbio aleatório de momento molecular é a causa predominante de viscosidade gasosa. Dessa forma, quando se trata de transporte relacionado ao momento a principal variável que define a taxa de aumento da propriedade por difusão é a viscosidade dinâmica (μ) (ver equação 1.10). As viscosidades dinâmicas dos componentes puros foram obtidas pela expressão polinomial retiradas em [42]:

$$\mu_{H_2}(T) = 2,6488 \times 10^{-6} + 2,2381 \times 10^{-8}T - 5,0735 \times 10^{-12}T^2 + 8,2349 \times 10^{-16}T^3 \quad (3.1)$$

$$\mu_{O_2}(T) = 2,8879 \times 10^{-6} + 6,6299 \times 10^{-8}T - 2,5463 \times 10^{-11}T^2 + 4,9740 \times 10^{-15}T^3 \quad (3.2)$$

$$\mu_{H_2O}(T) = -3,1387 \times 10^{-6} + 4,1514 \times 10^{-8}T \quad (3.3)$$

No caso do etanol, a viscosidade foi obtida por [67]:

$$\mu_{C_2H_5OH}(T) = 2,42 \left[A + BT + \frac{CT^{1.5}}{1+DT} \right] \quad (3.4)$$

Onde:

$$A = -5,78577 \times 10^{-3}$$

$$B = 2,46553 \times 10^{-5}$$

$$C = D = 0$$

Sendo que (μ) tem unidades em Pa.s e (T) tem unidades de Kelvin. Exceto para a equação 3.4 onde (μ) é dado em lb/ft.h e (T) em Rankine. As propriedades dos meios porosos foram consideradas constantes em relação à temperatura e

pressão. Além disso, todos os materiais foram tomados como homogêneos e isotrópicos. As principais propriedades dos materiais porosos são a porosidade (ϵ_Ω) e a permeabilidade (κ_Ω) onde Ω representa um dado domínio da geometria. A fração volumétrica da membrana PBI na camada catalítica que é simplesmente a carga de eletrólito adicionado para o contato iônico, é o valor da porosidade da GDL subtraído da porosidade da camada catalítica apresentados na tabela 3.2.

Tabela 3.2- Parâmetros necessários ao transporte de momento referente ao modelo *alfa e beta*

Parâmetro	Denominação	Valor	Referência
ϵ_{GDL}	Porosidade da camada difusora de gases	0,80	[64]
ϵ_{PBI}	Fração volumétrica do eletrólito na camada catalítica	0,55	[72]
κ_{GDL}	Permeabilidade da camada difusora de gases	$1,18 \times 10^{-11} \text{ m}^2$	[44,45]
κ_{MPL}	Permeabilidade do MPL	$0,1 \times 10^{-12} \text{ m}^2$	[105,116]
κ_{CL}	Permeabilidade da camada catalítica	10^{-13} m^2	[18, 19]
ϵ_{PBI}	Porosidade da camada catalítica	0,25	[29,40,68]
ϵ_{MPL}	Porosidade do MPL	0,60	[105,116]

3.2.2 Transporte de espécies

Os parâmetros necessários ao transporte de espécies são relacionados ao transporte difusivo e convectivo com a interação entre os componentes de cada espécie. As espécies envolvidas no presente estudo são os combustíveis H_2 e $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, o comburente O_2 , H_3PO_4 presente na membrana e a água como espécie inerente ao ânodo e cátodo. Os valores de densidade das espécies hidrogênio, etanol e oxigênio foram retiradas da referência [69] e estão relacionados em função da pressão e temperatura. A densidade da água no estado de vapor é determinada por [65] como:

$$\rho_{H_2O}(T) = \frac{M_{H_2O} P_{sat}(T)}{RT} \quad (3.5)$$

Sendo que a pressão de saturação (P_{sat}) é obtida no mesmo intervalo de (T) por [70]:

$$P_{sat} = 6,02724 \times 10^{-3} + 4,3848 \times 10^{-4}[(T-273,15) + 1,39844 \times 10^{-5}(T-273,152) + 2,71166 \times 10^{-7}(T-273,153) + 2,57731 \times 10^{-9}(T-273,154) + 2,82254 \times 10^{-11}(T-273,155)] \quad (3.6)$$

Da mesma forma que a corrente elétrica está associada ao transporte de cargas elétricas através de um fio condutor quando este está sujeito a uma diferença de potencial elétrico, a difusão está associada ao transporte de massa que ocorre

em um sistema quando nele existe um gradiente de concentração química. O coeficiente de difusão do oxigênio na membrana PBI dopada com ácido fosfórico retirado em [20, 42, 71] é obtido por:

$$D_{O_2}^{PBI} = (\epsilon_{PBI})^{1,8} D_{O_2}^{H_3PO_4} \quad (3.7)$$

Onde $D_{O_2}^{H_3PO_4}$ é a difusividade do oxigênio em ácido fosfórico concentrado:

$$D_{O_2}^{H_3PO_4} = 10^{-9} \exp \left[\frac{-192,55(m_{H_3PO_4})^2 + 323,55(m_{H_3PO_4}) - 125,61 + 62010(m_{H_3PO_4})^2 - 105503(m_{H_3PO_4}) + 40929}{T} \right] \quad (3.8)$$

Onde $m_{H_3PO_4}$ corresponde a fração mássica de ácido fosfórico. Também através de [20,42,71,72], o coeficiente de difusão do hidrogênio em ácido fosfórico é obtido como:

$$D_{H_2}^{PBI} = (\epsilon_{PBI})^{1,8} 2D_{O_2}^{H_3PO_4} \quad (3.9)$$

Sendo que as unidades de D estão em m^2s^{-1}

O coeficiente de difusão do etanol foi considerado em água correspondendo a $5 \times 10^{-10} m^2s^{-1}$ [99]. A concentração dos reagentes dissolvidos é determinada utilizando-se a Lei de Henry:

$$C_i = \frac{P_i x_i}{RT} \quad (3.10)$$

A fração molar de H_3PO_4 retirada de [72, 73] é determinada por:

$$X_{H_3PO_4} = \frac{\ln(P_{H_2O}) + \frac{2765,1}{T} - 22,002}{-\frac{4121,9}{T} + 2,5929} \quad (3.11)$$

E a fração mássica também por [72, 73] é:

$$W_{H_3PO_4} = \frac{0,0544 \cdot X_{H_3PO_4}}{X_{H_3PO_4}(0,0544 - 0,01) + 0,01} \quad (3.12)$$

Onde P_{H_2O} é a pressão parcial de vapor de água que é obtida como:

$$P_{H_2O} = UR \cdot P_{sat} \quad (3.13)$$

Sendo UR a umidade relativa dos reagentes.

A concentração de reagente (O_2) na superfície do catalisador depende, de certa forma, da densidade de corrente, quanto maior o valor, menores valores de concentração de oxigênio alcançam a superfície do catalisador. A concentração é

próxima de zero quando a taxa de consumo de O_2 excede a taxa de difusão imposta, ele é consumido mais rapidamente de forma a não alcançar a superfície do catalisador pelo seu processo de difusão. Para evitar que o oxigênio não chegue à superfície do catalisador é usual que se defina uma corrente limite na simulação. Dessa forma, a célula a combustível não pode produzir mais do que a corrente limite, porque não há reagentes suficientes na superfície do catalisador.

Portanto, para $C_i = 0$, $i = i_l$, a densidade de corrente limite (i_l), é obtida de acordo com [47, 74, 75, 76]:

$$i_l = \frac{nFD_iC_i}{\delta} \quad (3.14)$$

Onde D_iC_i são as difusividades e concentrações dos reagentes respectivamente, n o número de elétrons e δ corresponde a distância difusional percorrida pelos gases (camada catalítica), sendo que a unidade da equação 3.14 é dada em Am^{-2} . As expressões para a taxa de fluxo molar das espécies ($\dot{n}$) necessária para cada reação eletroquímica são:

$$\dot{n}_{H_2} = \frac{i}{2F} \quad (3.15)$$

$$\dot{n}_{O_2} = \frac{i}{4F} \quad (3.16)$$

$$\dot{n}_{C_2H_5OH} = \frac{i}{12F} \quad (3.17)$$

$$\dot{n}_{H_2O} = \frac{i}{2F} \quad (3.18)$$

Onde i é a densidade de corrente, F é constante de Faraday com $\dot{n}$ dada em $mols^{-1}$. A taxa de fluxo volumétrico em $m^3mol^{-1}s^{-1}$ é calculada como:

$$\dot{v} = \frac{\dot{n}M_i}{\rho_i} \quad (3.19)$$

Sendo $\dot{n}$ a taxa de fluxo molar, M_i é a massa molecular de cada espécie e ρ_i é a densidade das espécies.

3.2.3 Transporte de calor

Os parâmetros requeridos para o transporte de calor estão relacionados com as propriedades térmicas principais dos fluidos e materiais estruturais, tais como a condutividade e capacidade térmica. Tanto a condutividade térmica (k), a capacidade térmica (C) das espécies bem como as propriedades térmicas da água no

estado de vapor foram obtidas na referência [69], as quais são dadas em função da pressão e temperatura. Para os meios porosos, membranas e placas bipolares as propriedades térmicas foram mantidas constantes com seus valores consultados por grande parte via literatura. Além das propriedades térmicas, são necessárias também as densidades de cada componente e tomadas como constantes e isotrópicas conforme a tabela 3.3 que indica os principais parâmetros utilizados no transporte de calor.

Tabela 3.3- Parâmetros necessários ao transporte de calor referente ao modelo *alfa* e *beta*

Parâmetro	Denominação	Valor	Referência
γ_{H_2}	Coeficiente adiabático do hidrogênio	1,401	[69]
γ_{O_2}	Coeficiente adiabático do oxigênio	1,397	[69]
$\gamma_{C_2H_5OH}$	Coeficiente adiabático do etanol	1,13	[69]
k_{placa}	Condutividade térmica da placa bipolar	20 W m ⁻¹ K ⁻¹	[18,48,65,77]
k_{GDL}	Condutividade térmica da camada difusora de gases contendo ELAT	1,2 W m ⁻¹ K ⁻¹	[18,19,48,77]
k_{PBI}	Condutividade térmica da membrana	0,95 W m ⁻¹ K ⁻¹	[18,27,37,48,65,96]
k_{MPL}	Condutividade térmica da camada difusora de gases contendo MPL	1 W m ⁻¹ K ⁻¹	[105,116]
k_{CL}	Condutividade térmica da camada catalítica	1,5 W m ⁻¹ K ⁻¹	[18,19,48,77]
C_{pplaca}	Capacidade térmica da placa bipolar	1580 J kg ⁻¹ K ⁻¹	[65,96]
C_{pGDL}	Capacidade térmica da camada difusora de gases (ELAT e MPL)	568 J kg ⁻¹ K ⁻¹	[18,19,45,77,96]
C_{pPBI}	Capacidade térmica da membrana	1650 J kg ⁻¹ K ⁻¹	[19,45,48,65,77,96]
C_{pCL}	Capacidade térmica da camada catalítica	3300 J kg ⁻¹ K ⁻¹	[18,19,48,65,77,96]
ρ_{placa}	Densidade da placa bipolar	1580 kgm ⁻³	[48]
ρ_{GDL}	Densidade da camada difusora de gases (ELAT e MPL)	1018,6 kgm ⁻³	[78]
ρ_{PBI}	Densidade da membrana PBI	1300 kgm ⁻³	[48]
ρ_{ICL}	Densidade da camada catalítica	1000 kgm ⁻³	[53,96]

3.2.4 Transporte de carga

Os parâmetros necessários ao transporte de cargas são relacionados às propriedades elétricas, ou seja, iônica e eletrônica e a cinética eletroquímica das reações anódica e catódica. O valor do coeficiente de Tafel (*b*), para a reação catódica (etapa determinante de velocidade em baixas correntes) possui uma dependência do sobrepotencial, e foi selecionado o valor, que em princípio, é condizente com o regime simulado e literatura pesquisada (ver Tabela 3.4).

A condutividade iônica da membrana de PBI (σ_{mem}) está fortemente relacionada com o nível de dopagem de ácido fosfórico (*x*) e a temperatura operacional da célula (*T*) indicado por [17,18,19,37,48] e que pode ser estimada caso não venha a ser medida, por meio da seguinte expressão:

$$\sigma_{\text{mem}} = \frac{100}{T} \exp \left[8,0219 - \left(\frac{2605,6 - 70,1x}{T} \right) \right] \quad (3.20)$$

A Tabela 3.4 apresenta todos os parâmetros empregados na simulação numérica, tanto teóricos como experimentais, que regem os fenômenos de transporte de carga.

Tabela 3.4- Parâmetros necessários ao transporte de carga referente ao modelo *alfa* e *beta*

Parâmetro	Denominação	Valor	Referência
σ_{BP}	Condutividade elétrica da placa bipolar	$14 \times 10^3 \text{ Sm}^{-1}$	[18,19,68,77]
σ_{GDL}	Condutividade elétrica da camada difusora de gases (ELAT e MPL)	66700 Sm^{-1}	[64]
σ_{mem}	Condutividade iônica da membrana PBI	1 Sm^{-1}	[medido]
$i_{0\text{aref}}$	Densidade de corrente de troca anódica	$1 \times 10^5 \text{ Am}^{-2}$	[3,45,50,66,79]
$i_{0\text{cref H}_2}$	Densidade de corrente de troca catódica para H_2	$2,5 \times 10^{-4} \text{ Am}^{-2}$	[72,80]
$i_{0\text{cref C}_2\text{H}_5\text{OH}}$	Densidade de corrente de troca catódica para $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$2,7 \times 10^{-5} \text{ Am}^{-2}$	-----
$E_a^0 \text{ H}_2$	Potencial de equilíbrio anódico para H_2	0 V	Calculado
$E_c^0 \text{ H}_2$	Potencial de equilíbrio catódico para H_2	1,15 V	Calculado
$E_a^0 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Potencial de equilíbrio anódico para $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,084 V	Calculado
$E_c^0 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Potencial de equilíbrio catódico para $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1,228 V	Calculado
E_{cel}	Potencial médio de circuito aberto	0,953 V	[8]
b	Coeficiente de Tafel	100 mV dec^{-1}	[81]
α_a	Coeficiente de transferência anódico	0,5	[3,18,20,29,40,49,80]
α_c	Coeficiente de transferência catódico	1,0	[17, 66,82]

3.3 Formulação matemática

3.3.1 Transporte de momento

A segunda Lei de Newton afirma que a força resultante F é igual a derivada em relação ao tempo da quantidade de movimento linear, ou seja:

$$\sum \vec{F} = \frac{d}{dt}(m\vec{V}) \quad (3.21)$$

No caso de uma partícula fluidica que tem dimensões infinitesimais teremos:

$$\sum d\vec{F} = \frac{d}{dt}(dm\vec{V}) \quad (3.22)$$

Considerando a massa constante, a equação 3.22 passa a ser:

$$\sum d\vec{F} = dm \frac{d\vec{V}}{dt} \quad (3.23)$$

Introduzindo o conceito de massa especifica a equação 3.23 pode ser reescrita como:

$$\Sigma d\vec{F} = \rho dV \frac{d\vec{V}}{dt} \quad (3.24)$$

Rearranjando a equação 3.24 teremos:

$$\Sigma \frac{d\vec{F}}{dV} = \rho \frac{d\vec{V}}{dt} \quad (3.25)$$

Sabendo-se que o vetor velocidade é função de (x, y, z, t) e aplicando a regra da cadeia no lado direito da equação 3.25, fica:

$$\frac{d\vec{V}}{dt} = \frac{\partial \vec{V}}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial t} + \frac{\partial \vec{V}}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial t} + \frac{\partial \vec{V}}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial t} + \frac{\partial \vec{V}}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial t} \quad (3.26)$$

Ou

$$\frac{d\vec{V}}{dt} = u \frac{\partial \vec{V}}{\partial x} + v \frac{\partial \vec{V}}{\partial y} + w \frac{\partial \vec{V}}{\partial z} + \frac{\partial \vec{V}}{\partial t} \quad (3.27)$$

Dessa forma, a equação 3.27 representa a aceleração total dos fluidos empregados nessa tese, e pode ser representada de forma mais completa como:

$$\Sigma \frac{d\vec{F}}{dV} = \rho \left[\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + u \frac{\partial \vec{V}}{\partial x} + v \frac{\partial \vec{V}}{\partial y} + w \frac{\partial \vec{V}}{\partial z} \right] \quad (3.28)$$

O lado direito da expressão 3.28 representa a aceleração convectiva e local das partículas fluídicas e as forças que atuam do lado esquerdo são as forças de campo ou gravitacional e as forças de contato (forças viscosas e de pressão). Representando todas essas forças do lado esquerdo da equação 3.28 teremos:

$$\rho g_x - \frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} = \rho \left(\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} \right) \quad (3.29)$$

$$\rho g_y - \frac{\partial P}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zy}}{\partial z} = \rho \left(\frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} + w \frac{\partial v}{\partial z} \right) \quad (3.30)$$

$$\rho g_z - \frac{\partial P}{\partial z} + \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z} = \rho \left(\frac{\partial w}{\partial t} + u \frac{\partial w}{\partial x} + v \frac{\partial w}{\partial y} + w \frac{\partial w}{\partial z} \right) \quad (3.31)$$

Onde nas expressões 3.29 a 3.31 (g) é a força gravitacional, (P) é a pressão termodinâmica e (τ) a tensão viscosa. Os termos representativos das forças viscosas podem ser rearranjados e representadas de acordo com as equações 3.32 a 3.34 que representa a equação simplificada de Navier-Stokes nas dimensões x, y e z para fluidos incompressíveis e viscosidade constante.

$$\rho g_x - \frac{\partial P}{\partial x} + \mu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) = \rho \left(\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} \right) \quad (3.32)$$

$$\rho g_y - \frac{\partial P}{\partial y} + \mu \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) = \rho \left(\frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} + w \frac{\partial v}{\partial z} \right) \quad (3.33)$$

$$\rho g_z - \frac{\partial P}{\partial z} + \mu \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right) = \rho \left(\frac{\partial w}{\partial t} + u \frac{\partial w}{\partial x} + v \frac{\partial w}{\partial y} + w \frac{\partial w}{\partial z} \right) \quad (3.34)$$

Sendo o vetor velocidade $\vec{V}$ representado como:

$$\vec{V} = \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix}$$

E a divergência desse vetor que vale:

$$\text{div } \vec{V} = \vec{\nabla} \cdot \vec{V} = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \quad (3.35)$$

Desse modo, as equações obtidas em 3.32 a 3.34 podem ser representadas de modo simplificado como:

$$\rho \vec{g} - \vec{\nabla} P + \mu \vec{\nabla}^2 \vec{V} = \rho \frac{d\vec{V}}{dt} \quad (3.36)$$

No caso de fluidos compressíveis o seguinte termo é incluído no lado direito da equação 3.36:

$$-\frac{2}{3} \mu (\vec{\nabla} \cdot \vec{V}) I \quad (3.37)$$

Ajustando a equação 3.36 conforme a equação 1.10 e descartando o efeito da gravidade teremos a equação simplificada de Navier-Stokes para aos canais de fluxo:

$$\underbrace{\rho \left(\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + \vec{\nabla} (\vec{V} \cdot \vec{V}) \right)}_1 = \underbrace{-\vec{\nabla} p}_2 + \underbrace{\vec{\nabla} \left[\mu \left(\vec{\nabla} \vec{V} + (\vec{\nabla} \vec{V})^T - \frac{2}{3} (\vec{\nabla} \cdot \vec{V}) I \right) \right]}_3 + \underbrace{F}_4 \quad (3.38)$$

Os diferentes termos correspondem às forças inerciais (1), forças de pressão (2), forças viscosas (3) e as forças externas aplicadas aos fluidos de estudo (4). Para as camadas porosas a expressão 3.38 é melhor representada pela equação de Darcy-Brinkman:

$$\frac{\rho}{\epsilon} \left(\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + (\vec{V} \cdot \vec{\nabla}) \vec{V} \right) = -\vec{\nabla} p + \vec{\nabla} \left[\frac{\mu}{\epsilon} \left(\vec{\nabla} \vec{V} + (\vec{\nabla} \vec{V})^T - \frac{2}{3} (\vec{\nabla} \cdot \vec{V}) I \right) \right] - \left(\frac{\mu}{k} + \frac{S_m}{\epsilon^2} \right) \vec{V} + F \quad (3.39)$$

O termo fonte (S_m) em $\text{kgm}^{-3}\text{s}^{-1}$ é diferente para diferentes regiões da célula a combustível (ver Tabela 3.5), sendo que os principais termos na equação 3.38 e 3.39 são a densidade (ρ) dos fluidos, o vetor velocidade ($\vec{V}$), a viscosidade dinâmica (μ), a pressão termodinâmica (p), (k) a permeabilidade e (ϵ) é a porosidade dos

eletrodos de difusão gasosos. O teorema de transporte de Reynolds para transporte de massa em um volume de controle diz que:

$$\frac{d(B_{sistema})}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\int_{vc} \varphi \rho dV \right) + \sum (\varphi \dot{m})_i \quad (3.40)$$

Onde:

$B_{sistema}$ = variável do sistema

$$\varphi = \frac{dB}{dm}$$

$$\dot{m} = \rho V_{nr} A$$

Sendo $(\dot{m})$ o fluxo mássico representado pelo produto da densidade, velocidade do fluido em uma determinada secção do escoamento.

Pela hipótese de conservação da massa:

$$\frac{d(m_{sistema})}{dt} = 0 \quad (3.41)$$

Então nesse caso, $B = m$ e $\varphi = 1$, substituindo esses valores na equação 3.40 teremos a equação integral da continuidade para regime permanente:

$$\frac{d}{dt} \left(\int_{vc} \rho dV \right) + \sum \dot{m}_i = 0 \quad (3.42)$$

Outra maneira de expressar o regime permanente é usando a forma diferencial para um volume de controle infinitesimal nas três dimensões e incluindo o meio poroso e fluido compressível. Dessa forma, é possível descrever a equação anterior como:

$$\frac{\partial(\epsilon \rho)}{\partial t} + \nabla(p\vec{V}) = S_m \quad (3.43)$$

No caso para os canais de fluxo o termo da direita após a igualdade na expressão 3.43 se torna zero.

3.3.2 Transporte de calor

Os estudos da transferência de calor e da termodinâmica são altamente complementares e inter-relacionados. Em princípio, a primeira lei da termodinâmica é simplesmente um enunciado de que a energia total de um sistema é conservada e, conseqüentemente, a única forma na qual a quantidade de energia pode mudar é se a energia cruzar sua fronteira. Considerando a célula a combustível como um sistema aberto (Figura 3.6). A primeira lei da termodinâmica para esse volume de

controle diz que: “A taxa de aumento da quantidade de energia térmica e mecânica acumulada (armazenada) em um volume de controle deve ser igual à taxa na qual as energias térmica e mecânica entram no volume de controle, menos a taxa na qual as energias térmica e mecânica deixam o volume de controle, mais a taxa na qual as energias térmica e mecânica são geradas no interior do volume de controle” [117].

Figura 3.6- Célula a combustível como um volume de controle

Fonte: autoria própria

De acordo com a Figura 3.6, se a entrada e a geração de energias térmica e mecânica excedem a saída, a quantidade armazenada de energias térmica e mecânica no volume de controle tem que aumentar. Se o inverso for verdadeiro, as energias térmica e mecânica armazenadas têm que diminuir. Se a entrada e a geração foram iguais a saída, tem que prevalecer uma condição de regime estacionário tal que não haverá variação na quantidade armazenada de energias térmica e mecânica no interior do volume de controle. Na mesma Figura 3.6, observa-se que $(\dot{E}_{entra})$ e $(\dot{E}_{sai})$ são as taxas de energias que cruzam o volume de controle, e os fluxos de entrada e saída estão representados cada uma com suas grandezas principais que são a energia térmica específica (u_t), o trabalho de fluxo (pV) e a velocidade do fluido (v). $(\dot{E}_{acu})$ é a taxa de energia acumulada e $(\dot{E}_g)$ é a taxa de energia gerada dentro do volume de controle. É importante notar que os termos $(\dot{E}_g)$ e $(\dot{E}_{acu})$ representam processos físicos diferentes. O termo referente à geração de energia é uma manifestação de algum processo de conversão de energia, envolvendo, de um lado, energia térmica e, do outro, alguma outra forma de energia, como energia química gerada pelas células a combustível. O termo é positivo (uma fonte) se a energia térmica está sendo gerada no material à custa de

alguma outra forma de energia; ele é negativo (um sumidouro) se energia térmica está sendo consumida. A expressão 3.44 representa matematicamente a Figura 3.6.

$$\frac{dE_{acu}}{dt} = \dot{E}_{entra} - \dot{E}_{sai} + \dot{E}_g \quad (3.44)$$

Com base na equação 3.44, a $(\dot{E}_{acu})$ em uma célula a combustível pode ser representada como:

$$\dot{E}_{acu} = U_s + U_l \quad (3.45)$$

Onde:

U_s = energia interna sensível

U_l = energia interna latente

Onde a soma da energia interna sensível e latente é conhecida como energia térmica (U_t). O termo de geração de energia ($\dot{E}_g$) está associado à conversão de alguma outra forma de energia (química, elétrica, eletromagnética ou nuclear) em energia térmica. Esse é um fenômeno volumétrico, ou seja, ele ocorre no interior do volume de controle e é geralmente proporcional ao tamanho desse volume. Por exemplo, em células a combustível uma reação química exotérmica está acontecendo, convertendo energia química em energia térmica. O efeito líquido é um aumento na energia térmica da matéria no interior do volume de controle. Em todas as aplicações de interesse neste caso, se efeitos químicos, elétricos estiverem presentes, eles serão tratados como fontes de energia térmica [117].

Os termos relativos à entrada e à saída de energia são fenômenos de superfície. Ou seja, eles estão associados exclusivamente aos processos que ocorrem na superfície de controle e são geralmente proporcionais à área superficial. Os termos de entrada e saída de energia incluem transferência de calor (que pode ser por condução, convecção e ou radiação). Como na célula a combustível a massa atravessa a fronteira do volume de controle (escoamento de um fluido), os termos de entrada e saída também incluem a energia (térmica e mecânica) que é carregada (advecção) pela massa que entra e sai do volume de controle. No presente estudo despreza-se a energia mecânica que é insignificante nesse momento [117].

Quando a primeira Lei da Termodinâmica é aplicada em um volume de controle sujeito ao fluxo de massa, é comum dividir o termo do trabalho em trabalho de escoamento, que é o trabalho realizado por forças de pressão movimentando fluidos

através da fronteira. Para uma unidade de massa, a quantidade de trabalho é equivalente ao produto da pressão pelo volume específico do fluido ($p\nu$). Se a vazão mássica que entra através da fronteira for $\dot{m}$, então a taxa na qual as energias térmica e mecânica entram com o escoamento é $\dot{m} (U_t + \frac{v^2}{2} + gz)$ em que U_t é a energia térmica por unidade de massa. Se a operação ocorre em condições de regime estacionário ($\frac{dE_{acu}}{dt} = 0$) e se não há geração de energia mecânica e trabalho de eixo, a equação 3.44 se reduz à forma a seguir da equação da energia para processos contínuos em regime estacionário [117]:

$$0 = \dot{m}_e(U_t + p\nu) - \dot{m}_s(U_t + p\nu) + \dot{q} \quad (3.46)$$

A soma da energia térmica e do trabalho de escoamento na Eq. 3.46, ambos por unidade de massa, pode ser substituída pela entalpia por unidade de massa $h = U_t + p\nu$. Se o fluido é considerado um gás ideal com calores específicos constantes, a diferença de entalpias (por unidade de massa) entre os escoamentos de entrada e de saída pode então ser representada por $(h_e - h_s) = cp(T_e - T_s)$, em que cp é o calor específico a pressão constante, e T_e e T_s são as temperaturas de entrada e saída, respectivamente [117].

Um dos objetivos principais em uma análise da condução de calor é determinar o campo de temperaturas em um meio resultante das condições impostas em suas fronteiras. Ou seja, deseja-se conhecer a distribuição de temperaturas ou campo de temperaturas, que representa como a temperatura varia com a posição no meio. Uma vez conhecida essa distribuição, o fluxo de calor por condução (fluxo térmico condutivo) em qualquer ponto do meio ou na sua superfície pode ser determinado por meio da equação de difusão da lei de Fourier:

$$\vec{q} = -k\nabla T \quad (3.47)$$

Onde o operador ∇ (letra grega Nabla), é o gradiente do campo de temperaturas nas três dimensões. Na ausência de mudança de fase, os efeitos da energia latente não são pertinentes e o termo referente ao acúmulo de energia pode ser escrito na forma:

$$\dot{E}_{acu} = \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} dxdydz \quad (3.48)$$

Aplicando dessa forma a equação 3.47 e 3.48 na equação 3.44 tem-se a equação de energia no campo de velocidades e temperaturas:

$$\rho c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) + \nabla(\rho c_p \vec{V} T) = \nabla(k \vec{\nabla} T) + S_e \quad (3.49)$$

Na equação 3.49 o primeiro termo do lado esquerdo descreve a variação da energia interna, o segundo termo descreve a transferência de calor no campo de velocidades do fluido. Já do lado direito o primeiro termo corresponde a Fourier como já demonstrado e o segundo termo (S_e) é o termo fonte em Wm^{-3} apresentado na tabela 3.8. Nas fronteiras livres da célula a combustível foi definido uma condição de fluxo convectivo imposto nas simulações como um dos requisitos de condição de contorno:

$$-n \cdot q = h(T_{ext} - T) \quad (3.50)$$

Onde (T_{ext}) é a temperatura de referência ambiente (em geral 273,15 K) e (h) é o coeficiente de transferência de calor por convecção, sendo utilizados nesse trabalho os valores médios sugeridos por Kreith e Bohn [83] (entre 15 a 30 $\text{Wm}^{-2} \text{K}$).

O transporte de carga nos eletrodos e eletrólito cria termos fonte de aquecimento Joule de acordo com:

$$Q_{Joule} = -(j_{sol} \nabla \phi_{sol} + j_{mem} \nabla \phi_{mem}) \quad (3.51)$$

Para um processo de reação eletroquímica, pode-se escrever o balanço de calor total como [69]:

“Calor gerado = reação total de entalpia – energia elétrica que sai do sistema”

Usando a lei de Faraday para reação nos eletrodos e o subscrito (m) na interface entre a fase de condução de elétrons e íons, corresponde a:

$$Q_m = \left(\frac{\Delta H_m}{n_m F} - \left(\frac{\Delta G_m}{n_m F} - \eta_m \right) \right) j_m \quad (3.52)$$

Onde ΔH_m é a entalpia de reação e ΔG_m é energia livre de Gibbs definido como:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad (3.53)$$

Sendo ΔS_m a entropia de reação. O potencial de equilíbrio está relacionado a ΔS_m da seguinte forma:

$$E_{eqm} = - \frac{\Delta G_m}{n_m F} \quad (3.54)$$

A equação 3.54 pode ser descrita similarmente à relação:

$$\frac{\partial E_{eqm}}{\partial T} = \frac{\Delta S_m}{n_m F} \quad (3.55)$$

A fonte de calor local também deve ser considerada devido ao processo de conversão eletroquímica. Dessa forma, a quantidade de calor pode ser escrita como:

$$Q_m = \left(n_m + T \frac{\partial E_{eqm}}{\partial T} - \right) j_m \quad (3.56)$$

O primeiro termo da equação 3.56 após a igualdade, representa o sobrepotencial relativo aos processos de ativação irreversíveis, e o último termo é a mudança de calor reversível devido a mudança líquida de entropia no processo de conversão. A fonte total de calor devido às reações eletroquímicas, Q_{EC} , para uma superfície do eletrodo é a soma de todas as fontes de calor individuais das reações do eletrodo de acordo com:

$$Q_{EC} = \sum Q_m \quad (3.57)$$

Dessa forma, para um eletrodo poroso, o aquecimento Joule e as fontes eletroquímicas são somados para uma fonte de calor total no domínio de acordo com:

$$Q_T = \sum Q_m + Q_{Joule} \quad (3.58)$$

3.3.3 Transporte de carga

O transporte de carga é governado pela Lei de Ohm, onde em células eletroquímicas, dois tipos diferentes de cargas elétricas estão presentes: iônica ou prótons (H^+), no caso de PEMFCs, responsável pela compensação de cargas como resposta ao campo elétrico gerado no eletrólito, e elétrons (e^-) transferidos durante os processos de oxi-redução nos eletrodos. Assim, um potencial eletrônico (ϕ_{sol}) e um potencial protônico (ϕ_{mem}) em diferentes locais do domínio computacional devem ser considerados. Os dois potenciais podem ser escritos como:

$$i + (\sigma_{sol} \nabla \phi_{sol}) - S_{sol} = 0 \quad (3.59)$$

$$i + (\sigma_{mem} \nabla \phi_{mem}) - S_{mem} = 0 \quad (3.60)$$

Onde o potencial “sol”, é responsável pelo transporte de elétrons através dos materiais sólidos do eletrodo, e “mem” representa o potencial de transporte de prótons através da membrana; (σ_{sol}) e (σ_{mem}) correspondem as condutividades

eletrônicas dos eletrodos (ânodo e cátodo) e condutividade iônica da membrana, respectivamente. (S_{sol}) e (S_{mem}) são os termos fontes em Am^{-3} apresentados na tabela 3.6. As correntes elétricas e iônicas geradas são em qualquer volume ($\forall$), de igual magnitude, e o total de corrente gerada no ânodo tem que ser igual ao total de corrente consumida no cátodo:

$$\int i_a d\forall = \int i_c d\forall \quad (3.61)$$

As correntes geradas (i) são os resultados das reações eletroquímicas que ocorrem na camada catalítica junto a membrana cujo fenômeno depende da diferença de potencial entre a matriz sólida do eletrodo e a membrana. O modelo utilizado para descrever a cinética anódica foi a equação de Butler-Volmer linearizada presente no COMSOL:

$$i_a = i_{0a} \left[\frac{F}{RT} (\alpha_a + \alpha_c) \right] \eta_a \quad (3.62)$$

A equação 3.62 de acordo com o COMSOL [69], pode ser utilizada em regimes próximos do equilíbrio, correspondente a valores pequenos de $(\eta \ll RT/F)$. O termo $\alpha_{a,c}$ (ver Tab.3.4) corresponde aos coeficientes de transferência catódico e anódico e (η_a) é o sobrepotencial anódico o qual nesse estudo é descrito como:

$$\eta_a = \phi_s - \phi_l \quad (3.63)$$

Os subíndices dos potenciais são (l) para o eletrólito e (s) para o eletrodo respectivamente. A densidade de corrente de troca anódica i_{0a} é dada por:

$$i_{0a} = i_{0ref} \frac{P_{H2}}{P} \quad (3.64)$$

Sendo (i_{0ref}) a densidade de corrente elétrica de referência (ver Tab.3.4), (P_{H2}) a pressão parcial de hidrogênio e (P) a pressão de referência. Para a cinética catódica (etapa determinante de velocidade), foi utilizada a equação de Tafel [69]:

$$i_c = -i_{0c} \exp(\eta_c/b) \quad (3.65)$$

Onde (b) é o coeficiente de Tafel (ver Tab.3.4) e a respectiva densidade de corrente de troca catódica (i_{0c}) é dada por:

$$i_{0c} = i_{0ref} \frac{P_{O2}}{P} \quad (3.66)$$

E o sobrepotencial catódico é descrito como:

$$\eta_c = \phi_s - \phi_l - E_{eq} \quad (3.67)$$

Onde E_{eq} é o potencial de equilíbrio da reação e calculado de acordo com [22]:

$$E_{eq} = 1,1669 - 0,24 \times 10^{-3}(T - 373,15) \quad (3.68)$$

3.3.4 Transporte de espécies

As espécies consideradas nos modelos *alfa* e *beta* foram: H₂, H₂O e C₂H₅OH (etanol) no compartimento anódico e O₂, H₂O no compartimento catódico. O transporte de espécies tanto no ânodo quanto no cátodo é dado pela equação de advecção (Eq. 3.69) juntamente com a definição do vetor fluxo mássico total N_i para cada espécie i :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon \rho \omega_i) + \nabla(\epsilon \rho \omega_i \vec{V}) = -\nabla \cdot J_i + S_{es} \quad (3.69)$$

$$N_i = J_i + \rho \vec{V} \omega_i \quad (3.70)$$

Os dois primeiros termos na equação 3.69 representam os termos de acúmulo e advecção de espécies, e o primeiro termo no lado direito representa a difusão de espécies em meio poroso dado pela lei de Fick.

Onde (ω_i) é a fração mássica das espécies e (ρ) suas respectivas densidades. O termo fonte (S_{es}) dado em molm⁻³s⁻¹ é igual a zero em todos os domínios, exceto nas camadas catalíticas onde as espécies são consumidas ou geradas nas reações eletroquímicas (ver tabela 3.7). (J_i) é o vetor fluxo difusional dado por:

$$J_i = - \left(\rho D_i^{fk} \nabla \omega_i + \rho \omega_i D_i^{fk} \frac{\nabla M}{M} + D_i^T \frac{\nabla T}{T} \right) \quad (3.71)$$

O termo (D_i^T) refere-se ao coeficiente térmico difusional e os coeficientes difusionais (D_i^{fk}) são obtidos por meio de:

$$D_i^{fk} = \left(\frac{1}{D_i^f} + \frac{1}{D_i^k} \right)^{-1} \quad (3.72)$$

Esses coeficientes difusionais representam uma matriz de difusão geral em m²s⁻¹ descrevendo a difusão das espécies (i) e da difusão de Knudsen, respectivamente:

$$D_i^f = \frac{1 - \omega_i}{\sum_{k \neq i} \chi_k / D_{ejk}} \quad (3.73)$$

$$D_i^k = \frac{\lambda_i}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad (3.74)$$

O termo (D_{ejk}) representa os coeficientes de difusão binário, e (λ) é o livre caminho médio. O valor do livre caminho médio para cada espécie foi determinado de acordo com a referência [84]. O fluxo mássico difusivo de água ($\text{kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$) no eletrólito é dado pela lei de Fick:

$$J_{H_2O} = -D_{H_2O}^{eff} \nabla \gamma_{H_2O} \quad (3.75)$$

Onde $(D_{H_2O}^{eff})$ é a difusividade da água em m^2s^{-1} e (γ_{H_2O}) é a fração mássica de vapor d'água.

3.4 Condições iniciais, fronteiras e termos fontes

Considere a Figura 3.7 que representa um modelo genérico de orientação para destacar os domínios de estudo que podem ser adaptados para os modelos *alfa* e *beta*.

Figura 3.7- Destaque dos domínios de estudo

Fonte: autoria própria

A Figura 3.8 representa o destaque da Figura 3.7 contendo os detalhes dos canais de fluxo onde circulam os gases reagentes com suas respectivas camadas porosas e a membrana. Essas figuras servem de orientação para melhor compreender as tabelas 3.5 a 3.8.

Figura 3.8- Complemento da figura 3.7: principais domínios e fronteiras

Fonte: autoria própria

Dessa forma, as tabelas 3.5 a 3.8 apresentam as condições iniciais, fronteiras e termos fontes para cada formulação de transporte apresentadas anteriormente.

Tabela 3.5- Condições iniciais, fronteiras e termos fontes para o transporte de massa e momento

Domínio	Condições iniciais
1, 2, 3	$\vec{V} = 0, P = 101,325 \text{ Pa}$
5, 6, 7	$\vec{V} = 0, P = 101,325 \text{ Pa}$
Fronteira	Condições
A	$P = 0$
B	Q_{O_2}
C	$P = 0$
D	$Q_{H_2}, Q_{C_2H_5OH}$
Paredes	Condições
Ânodo	$\vec{V} = 0$, não escorregamento
Cátodo	$\vec{V} = 0$, não escorregamento
Fontes	*Termo
2, 3, 5, 6	$-\frac{\mu}{k}\vec{V}\epsilon$
3	$-M_{H_2}\frac{J_a}{2F}, -M_{C_2H_5OH}\frac{J_a}{12F}$
5	$M_{H_2O}\frac{J_c}{2F} - M_{O_2}\frac{J_c}{4F}$

* μ = viscosidade dinâmica, k = permeabilidade, ϵ = porosidade

Tabela 3.6- Condições iniciais, fronteiras e termos fontes para o transporte de cargas

Domínio	Condições iniciais
2, 3, 5, 6	$E = 0V$
Paredes	Condições
Ânodo	$E = 0V$
Cátodo	$E = E_{cel}$
Fontes	Termo
3	$-i_a$
5	i_c

Tabela 3.7- Condições iniciais, fronteiras e termos fontes para o transporte de espécies

Domínio	Condições iniciais
1, 2, 3	$*wH_{2in}, w_{C_2H_5OHin}$
5, 6, 7	wO_{2in}
Fronteira	Condições
A	$J_i = 0$
B	wO_{2in}
C	$J_i = 0$
D	$wH_{2in}, w_{C_2H_5OHin}$
Fontes	Termo
3	$-M_{H_2} \frac{J_a}{2F}, -M_{C_2H_5OH} \frac{J_a}{12F}$
5	$M_{H_2O} \frac{J_c}{2F} - M_{O_2} \frac{J_c}{4F}$

*A fração de espécies na entrada é calculada com base no ar umidificado e na temperatura correspondente.

Tabela 3.8- Condições iniciais, fronteiras e termos fontes para o transporte de calor

Domínio	Condições iniciais
1, 2, 3, 4, 5, 6, 7	$T = T_0$
Fronteira	Condições
A	$-nq = 0$
B	$T = 293,15\text{ K}, P = 101,325\text{ Pa}$
C	$-nq = 0$
D	$T = 293,15\text{ K}, P = 101,325\text{ Pa}$
Fontes	Termo
3	$i_{0a} \left(\eta_a + T \frac{dE_{eq}}{dT} \right) + \frac{i_a^2}{k}$
4	$\frac{j^2}{k}$
5	$i_{0c} \left(\eta_c + T \frac{dE_{eq}}{dT} \right) + \frac{i_c^2}{k}$

3.5 Verificação e validação do modelo numérico

Todos os métodos numéricos usados no COMSOL Multiphysics discretizam o espaço de modelagem por meio de uma malha que serve a dois propósitos. Primeiro, a malha gerada é usada para aproximar as geometrias. Em segundo lugar, a solução aproximada para o problema é resolvida em pontos discretos no espaço definidos por esta malha. À medida que essa malha é refinada, a solução tenderá a aproximar com mais precisão a verdadeira solução para o problema dos valores de contorno que estão sendo propostos. Nessa seção será analisado o processo usado para quantificar o erro numérico das simulações. Este mede o quão bem o modelo matemático é resolvido numericamente. Os principais erros numéricos que mais influenciam os resultados são os erros de discretização e iteração, que resultam das aproximações numéricas feitas na elaboração de um modelo matemático.

Figura 3.9- Exemplo de erros de iteração

Fonte: COMSOL Multiphysics

Como indica a Figura 3.9, o erro vai diminuindo com o aumento do número de iterações. Um dos fatores mais importantes que afetam a precisão dos resultados em estudos de CFD é a qualidade da malha numérica utilizada.

Cabe aqui, introduzir a distinção entre os tipos de malhas: as *estruturadas* e as não *estruturadas*, pois tratando-se da malha escolhida teremos impactos na aproximação da solução numérica, custo computacional e consequente tempo de simulação. Uma malha estruturada é reconhecida por todos os nós interiores possuírem número constante de elementos adjacentes, neste caso o gerador de malha constrói uma estrutura de malha caracteristicamente formada por quadriláteros (2D) ou hexaedros (3D). O uso de malhas estruturadas é preferido em domínios simples. Já as malhas não estruturadas são apropriadas em domínios de elevada complexidade, pois se conformam melhor nas fronteiras [100]. Nesse trabalho utilizou-se malhas não-estruturada.

Figura 3.10- Exemplo de malhas estruturadas e não estruturadas

Fonte: Ferreira [100]

A Figura 3.11 apresenta os erros envolvidos nos métodos de solução de problemas que são erros experimentais, de modelagem e numérico. A diferença entre o valor verdadeiro de uma variável de estudo e o seu valor experimental constitui o *erro experimental*. Em geral, o valor verdadeiro é desconhecido e, portanto, consegue-se apenas estimar o valor do erro experimental. A diferença entre o valor verdadeiro de uma variável de interesse de um fenômeno real, e sua solução analítica ou a sua solução numérica exata é denominado *erro de modelagem*. Como o valor verdadeiro é desconhecido, também nesse caso, consegue-se apenas estimar o erro de modelagem. O erro de modelagem é causado pelas simplificações assumidas sobre os fenômenos reais na concepção dos modelos matemáticos.

Figura 3.11- Erros dos métodos de solução de problemas

Fonte: autoria própria

No presente trabalho, as principais simplificações ou hipóteses assumidas na modelagem são:

1. Os fluxos são assumidos como laminares e compressíveis
2. Operação em estado estacionário
3. Os eletrodos são isotrópicos
4. A membrana contém ácido livre e pode ser considerada um meio poroso
5. Todos os gases e a água no estado de vapor obedecem à lei dos gases ideal
6. Entrada e saída de energia desprezíveis no volume de controle em função do escoamento de gases ou líquidos

Na hipótese 1 e no âmbito da mecânica dos fluidos, o número de Reynolds corresponde à razão entre as forças inerciais e as forças viscosas e é usado para identificar se um fluxo é considerado laminar ou turbulento. O número de Reynolds é definido como:

$$Re = \frac{v\rho L}{\mu} \quad (3.76)$$

Onde:

Re = número de Reynolds (adimensional)

v = velocidade do fluido (ms^{-1})

ρ = densidade do fluido (kgm^{-3})

L = diâmetro hidráulico (m)

μ = viscosidade dinâmica do fluido (Pa.s)

Para fluxo em canalizações, o número de Reynolds crítico é cerca de 2300 [119, pp.106]. Isso significa que quando esse número for menor que 2300, o fluxo pode ser tratado como laminar.

Em geral, o número de Mach (Ma) estabelece se um escoamento é considerado compressível ou incompressível. As equações de Navier-Stokes totalmente compressíveis, por exemplo, começam a exibir gradientes muito nítidos já em números de Mach moderados, mas, a estabilização para a interface de fluxo monofásica não captura necessariamente esses gradientes. É impossível dar um limite exato onde termina o regime de número Mach baixo e onde começa o regime de número Mach moderado, mas a regra é que os efeitos do número Mach começam a aparecer em $Ma = 0,3$. Por esse motivo, a formulação compressível no COMSOL Multiphysics é chamada de fluxo compressível ($Ma < 0,3$) [120]. O número de Mach é dado como:

$$Ma = \frac{v}{c} \quad (3.77)$$

Onde:

Ma = número de Mach (adimensional)

c = velocidade do som no fluido (ms^{-1})

Um fluxo é formalmente incompressível quando $Ma = 0$ [120]. O diâmetro hidráulico L em canais retangulares na equação 3.76 é definido como:

$$L = \frac{2ab}{a+b} \quad (3.78)$$

Onde:

a = comprimento do canal (m)

b = largura do canal (m)

A Tabela 3.9 mostra os números de Reynolds e os números de Mach retirados de uma das simulações referentes as entradas dos canais de gases (hidrogênio e oxigênio) do modelo *alfa* no potencial de 130 mV a 180 °C. Percebe-se que o fluxo nos canais de gases pode ser sempre considerado laminar e quase incompressível. Qinq Cao [93, pág.23] desenvolveu estudos computacionais onde também constata resultados semelhantes ao da tabela 3.9.

Tabela 3.9- Número de Reynolds e Mach nos canais de entrada do lado do ânodo e cátodo no potencial de 130 mV

	<i>Re</i>	<i>Ma</i>
Ânodo	9,4	0,009
Cátodo	39,3	0,018

Na hipótese 2 durante a maior parte do tempo de operação de um sistema HT-PEMFC, a velocidade do fluxo não muda com o tempo devido ao equilíbrio dinâmico da reação química e do transporte de massa. Isso significa que o fluxo está em regime permanente e os termos transitórios não precisam ser incluídos nas equações governantes. Em alguns processos especiais em pequena escala de tempo, por exemplo, processos de inicialização, o fluxo depende do tempo. No entanto, esses casos especiais não são considerados nesta tese.

Entretanto, na hipótese 3 considerando os eletrodos como sendo isotrópicos, entende-se que suas principais propriedades são constantes em todas as direções no plano e fora do plano.

A hipótese 4 está relacionada ao fato de a membrana conter ácido livre, o que de acordo com Siegel et al. [73] é esperado uma mudança na concentração de H_3PO_4 dentro do MEA durante a operação da célula

Já a hipótese 5 que trata os gases reagentes das células a combustível como gases ideais, em que as espécies envolvidas obedecem a teoria cinética dos gases por estarem principalmente em operação sob baixa pressão e alta temperatura. Finalizando, na hipótese 6 as parcelas de energia dos fluxos mássicos que entram ou saem do volume de controle da célula a combustível são consideradas desprezíveis, uma vez que os gases não apresentam, em condições de operação, temperatura, pressão ou velocidade suficientes para exercerem influência no balanço de energia.

O processo que quantifica o erro de modelagem é denominado de *validação* [100]. Já a diferença entre a solução analítica exata (Φ) de uma variável de interesse e a sua solução numérica (ϕ) é denominada *erro numérico* (E_n):

$$E_n(\phi) = \Phi - \phi \quad (3.79)$$

O erro numérico é causado por diversas fontes de erros: erros de truncamento, erros de iteração e erros de arredondamento. O processo que quantifica o erro numérico é conhecido como *verificação* [100]. O processo de verificação demonstra o quanto um modelo matemático é resolvido adequadamente através de um modelo numérico. Geralmente, o erro de discretização é considerado a principal fonte do erro numérico [94]. Nesse caso, o método utilizado no presente trabalho é referente ao erro de discretização.

3.5.1 Critério de convergência baseado no erro de discretização

Para definir um refinamento adequado em malhas não estruturadas é necessário utilizar um valor de comprimento de elemento de malha representativo, (h_i). Para geometria tridimensional este parâmetro é definido segundo Celik et. al. [101] como:

$$h_i = \left(\frac{\sum_{j=1}^{N_i} Vol_j}{N_i} \right)^{1/3} \quad (3.80)$$

Onde (Vol_j) é o volume do elemento de malha (j) e (N) é o total de elementos da malha (i). Com (h_i) é possível definir outro parâmetro muito importante para o estudo, o fator de refinamento (r_i) mostrado na equação 3.81, que representa a razão entre o (h_{i+1}) de uma malha mais grosseira pelo (h_i) da malha mais fina subsequente.

$$r_i = \frac{h_{i+1}}{h_i} \quad (3.81)$$

Para que um estudo de malha seja representativo, as malhas usadas devem apresentar um fator de refinamento adequado, ou seja, valores pequenos (muito próximos de 1) são indesejáveis, uma vez que as mudanças na solução serão pequenas e a sensibilidade ao parâmetro de entrada pode ser difícil de identificar em comparação com os erros iterativos. Valores grandes aliviam esse problema; no entanto, eles também podem ser indesejáveis, uma vez que o tamanho do passo

mais fino pode ser proibitivamente grande se o tamanho do passo mais grosso for projetado para resolução suficiente. Para Stern et al. [102] uma boa alternativa pode ser $r_i = \sqrt{2}$ pois fornece uma razão de refinamento de parâmetro razoavelmente grande e pelo menos permite o prolongamento da solução de parâmetro grosseiro como uma suposição inicial para a solução de um parâmetro mais fino. Para que um estudo de malha seja representativo, as malhas usadas devem apresentar um fator de refinamento de no mínimo 1,3 quando se utiliza três malhas, podendo ser de 1,2 quando são usadas mais malhas. É recomendável que o valor de (r_i) seja homogêneo, preferencialmente o mesmo entre todas as malhas [101].

Um dos métodos para estimar a convergência de malha proposto por Celik et al. [101] consiste na avaliação do valor de certa quantidade em pontos espaciais do modelo geométrico. Esse método recebe o nome de *GCI* (do inglês *Grid Convergence Index*) e o procedimento de avaliação descrito para uma malha tridimensional (3D) é apresentado pelos seguintes passos:

Passo 1: Definir um tamanho de elemento característico (h) pela equação 3.80.

Passo 2: Selecionar três malhas com ($h_1 < h_2 < h_3$) suficientemente diferentes e executar as simulações para determinar os valores da variável de interesse do problema em questão. Para evitar valores inconsistentes para a ordem aparente de convergência, é aconselhável que a razão entre a malha mais grosseira e a mais refinada seja superior a 1,25 e que o processo de refinamento de malha seja realizado de maneira a manter as células geometricamente similares [104].

Passo 3: Por meio do resultado da equação 3.81 calcular a ordem aparente de convergência (p) pela equação 3.82.

$$p = \frac{\ln\left(\frac{\phi_3 - \phi_2}{\phi_2 - \phi_1}\right)}{\ln r_i} \quad (3.82)$$

Passo 4: Calcular o valor extrapolado de (ϕ_{ext}^{21}) através da equação 3.83, o valor de (ϕ_{ext}^{32}) é calculado de maneira análoga.

$$\phi_{ext}^{21} = (r_{21}^p \cdot \phi_1) - \phi_2 \quad (3.83)$$

Passo 5: Calcular os erros relativos aproximado (e_a^{21}), o erro relativo extrapolado (e_{ext}^{21}) e o índice de convergência da malha (GCI_{fine}^{21}) através das equações 3.84, 3.85 e 3.86. de maneira análoga é possível calcular os valores de (e_a^{32} , e_{ext}^{32} e GCI_{fine}^{32}).

$$e_a^{21} = \left| \frac{\phi_1 - \phi_2}{\phi_1} \right| \quad (3.84)$$

$$e_{ext}^{21} = \left| \frac{e_{ext}^{21} - \phi_1}{e_{ext}^{21}} \right| \quad (3.85)$$

$$GCI_{fine}^{21} = \frac{FS e_a^{21}}{r_{21}^p - 1} \quad (3.86)$$

O GCI para a solução da malha fina, apresentado na equação 3.86, representa um intervalo com um nível de confiança de 95% de probabilidade no qual a solução exata das equações se encontra, e corresponde à incerteza numérica da solução refinada para a quantidade (ϕ), lembrando que estes índices não incluem os erros referentes à modelagem, são apenas indicadores de quão próximos são os resultados das malhas em diferentes graus de refinamento. Este é calculado multiplicando-se um fator de segurança (FS) pela estimativa de erro calculada por uma generalização do método da extrapolação de Richardson. No caso de três ou mais malhas sugere-se que o valor de 1,25 seja adotado para (FS) e para duas malhas o (FS) sugerido é de 3 [101].

Na Tabela 3.10 são apresentados os resultados da análise de convergência de malha para o caso estudado nessa seção, onde a variável de interesse é a média das intensidades de corrente simulada para cada malha selecionada. De acordo com os resultados apresentados na tabela 3.10, a incerteza numérica associada à solução da malha mais refinada (malha 1) para as intensidades de corrente média é de 0,06%. Observa-se que o índice de convergência diminui consideravelmente da malha mais grosseira para a mais refinada, o que indica que a dependência do tamanho da malha está diminuindo. De maneira geral os resultados indicaram uma ótima convergência nas três malhas selecionadas.

Tabela 3.10- Análise de convergência de malha para os valores das intensidades de corrente média

Expressões	Resultados
N_1, N_2, N_3	1733155, 864559, 752833 elementos
h_1	0,36 mm
h_2	0,45 mm
h_3	0,47 mm
r_{21}	1,25
r_{32}	1,04
ϕ_1	4823,4 mA
ϕ_2	4826,7 mA
ϕ_3	4834,7 mA
ϕ_{ext}^{21}	4821,1 mA
ϕ_{ext}^{32}	4821,06 mA
e_a^{21}	0,068%
e_{ext}^{21}	0,047%
GCI_{fine}^{21}	0,06%
e_a^{32}	0,16%
e_{ext}^{32}	0,11%
GCI_{fine}^{32}	0,14%

3.5.2 Critério de convergência baseado na variação da incógnita

Nesse critério de convergência, o software interrompe o processo iterativo com base na variação da incógnita escolhida, de acordo com Ferziger e Peric [94]:

$$\text{Se } L^i \leq Tol \longrightarrow \text{parar} \quad (3.87)$$

Sendo:

L^i = norma da variação da incógnita na iteração i

Tol = tolerância admitida para interromper o processo iterativo, ($Tol = 10^{-3}$)

O procedimento recomendado consiste em monitorar a variação de $\Delta\phi_i = \phi_i - \phi_{i-1}$ ao longo das iterações até que fique constante em função de i por maior que seja i , sendo ϕ_i a solução numérica da variável de interesse.

Dessa forma, o teste de convergência baseado na variação da incógnita, foi realizado para descobrir o tamanho ideal da malha para o presente estudo. Cinco

tamanhos de malhas diferentes disponíveis no COMSOL (*extracoarse*, *coarse*, *normal*, *fine* e *finer*) foram testados para verificar o efeito do valor médio da intensidade de corrente. Verificou-se que não há alteração significativa no valor de corrente média além do tamanho da malha *fine* (864559 elementos), como mostra a Figura 3.12. Portanto, para o presente estudo, o tamanho da malha adotada foi de 864559 elementos e foi utilizado para realizar todas as simulações. Uma das situações mais críticas para representação de malhas no caso de célula a combustível, é a presença de regiões porosas como as camadas catalíticas e a membrana, bem como os cantos vivos e curvas. Como exemplo, a Figura 3.13 mostra as diferenças entre uma malha mais fina e outra mais grosseira nas regiões das camadas catalíticas e membrana.

Figura 3.12- Critério de convergência baseado na variação da incógnita

Fonte: autoria própria

Figura 3.13- Diferentes malhas para as regiões das camadas catalíticas e membrana, (a) malha fina, (b) malha grosseira

Fonte: autoria própria

Dessa forma, a malha utilizada foi personalizada e segue a hierarquia estabelecida a seguir com auxílio da Figura 3.8:

- 1- Definição de tamanho “*normal*”, com calibração para dinâmica dos fluidos em todos os domínios.
- 2- Definição de tamanho para “*fine*”, com calibração para dinâmica dos fluidos para os domínios 1, 2, 6 e 7.
- 3- Definição de tamanho para “*fine*”, sem calibração em específico para dinâmica dos fluidos para os domínios 3 e 5.
- 4- Definição de tamanho para “*fine*”, com calibração para dinâmica dos fluidos para as fronteiras externas dos domínios de 1 a 7 e as fronteiras em contato das placas monopolares.
- 5- Geração de elementos tetraédricos em todos os domínios.

O modelo foi resolvido em estado estacionário, usando um *solver* paramétrico para a construção das curvas de polarização. Foi utilizado o método segregado como já explicado na seção 1.2.2 com 8 passos especificados a seguir:

- passos 1 e 2, responsáveis pelas variáveis do transporte de momento resolvendo os campos de velocidades e pressões: consistem em *solvers* lineares Geometric Multigrid do tipo GMRES (Generalized Minimal Residual Method) com uma tolerância residual de 0,001 e número máximo de 150 iterações;
- passo 3, responsável pelo transporte de cargas, consiste em um *solver* direto de equações lineares do tipo NUMPS (Multifrontal Massively Parallel Sparce) com fator de alocação de memória de 1,2;
- passos 4 e 5, responsáveis pelo transporte de espécies (H_2 , O_2 , H_2O e C_2H_5OH) resolvendo suas respectivas frações mássicas: consistem em *solvers* lineares iterativos do tipo GMRES, com uma tolerância residual de 0,001 e número máximo de 150 iterações;
- passo 6, responsável pelo transporte de calor resolvendo o campo de temperaturas que consiste em *solvers* lineares Geometric Multigrid do tipo GMRES com uma tolerância residual de 0,001 e número máximo de 150 iterações;
- passos 7 e 8, responsáveis pelo transporte de espécies (H_3PO_4) resolvendo suas respectivas frações mássicas: consistem em *solvers* lineares iterativos do tipo GMRES, com uma tolerância residual de 0,001 e número máximo de 150 iterações.

A Figura 3.14 representa um exemplo das malhas de estudo utilizadas nas simulações, mostrando os detalhes em alguns componentes da célula a combustível.

Figura 3.14- Malha utilizada nos modelos *alfa* e *beta*. (a) visão geral, (b) placas bipolares, (c) detalhe dos domínios dos meios porosos e canais, (d) detalhe dos domínios internos dos canais

Fonte: autoria própria

4

4. METODOLOGIAS EXPERIMENTAIS

4.1 Introdução

Será descrita nesse capítulo a metodologia empregada na coleta de dados experimentais, utilizados para a validação dos resultados computacionais. Basicamente foi realizada a obtenção de curvas de polarização de uma HT-PEMFC, com área geométrica de eletrodo de 5 cm², operando com H₂ /O₂ (99,999%, Air Product) para células alimentadas com H₂ como combustível e etanol (Honeywell) na concentração 5,7 mol.L⁻¹ (correspondente a razão 1:2 etanol/água em volume) para HT-DEFC. Os testes foram divididos da seguinte forma com relação ao modelo *alfa*:

- variação da estequiometria dos gases reagentes (H₂ e O₂);
- variação do combustível (H₂ e etanol);
- variação do substrato (ELAT ou MPL);
- variação das posições dos canais de entrada e saída de oxigênio e hidrogênio;
- variação das cargas de catalisadores de ânodo e cátodo;
- variação do formato das placas bipolares (modelos *alfa* e *beta*).

4.2 Dispositivos

Os dispositivos utilizados foram obtidos através de conjuntos e materiais existentes que compõem os diversos experimentos já realizados pelo Centro de Células a Combustível e Hidrogênio (CCCH) do IPEN. O dispositivo completo é formado pelos seguintes componentes:

Conjunto eletrodo membranas PBI (MEA), placas bipolares em grafite, guarnições de vedação (separadores), e placas metálicas que atuam como suporte mecânico e coletores de corrente. As Figuras 4.1 a 4.6 ilustram todos os componentes e a Figura 4.7 apresenta o conjunto montado.

Figura 4.1- Conjunto eletrodo membrana PBI (MEA) com 5cm² de área ativa

Fonte: CCCH

Figura 4.2- Placas bipolares do tipo serpentina empregadas no modelo *alfa* com canais de entrada e saída em paralelo

Fonte: CCCH

Figura 4.3- Placas bipolares do tipo serpentina empregadas no modelo *alfa* com canais de entrada e saída cruzados

Fonte: CCCH

Figura 4.4- Placas bipolares do tipo interdigitada empregadas no modelo *beta*

Fonte: CCCH

Figura 4.5- Guarnição de vedação (separadores) do cátodo e ânodo

Fonte: CCCH

Figura 4.6- Placa de fechamento externa e placa coletora de corrente (dourada)

Fonte: CCCH

Figura 4.7- Célula a combustível pronta para os testes.

Fonte: CCCH

Os coletores de corrente são placas de cobre com recobrimento galvânico de níquel-ouro para assegurar resistência à corrosão da placa de cobre situadas entre a placa bipolar e as placas externas, para o ânodo e cátodo. As placas externas são feitas de aço inoxidável, contendo as resistências de aquecimento da célula e os parafusos para compressão dos componentes internos. O dispositivo foi fechado através de aplicação de torque nos parafusos obedecendo uma ordem recomendada por Silva [8].

Para a preparação das membranas de PBI puras, foram utilizados PBI comercial na forma de pó (Celazone®, PBI Performance Products INC), solubilizado em N,N Dimetilacetamida (DMAc) (Sigma Aldrich) e na presença de cloreto de lítio (LiCl), o qual funciona como agente estabilizante. Isto foi necessário pois, no momento da conformação, o PBI pode agregar suas moléculas devido às interações em sua cadeia entre grupos $-NH-$ e $-NH=$. Por meio de ligações de hidrogênio, o Li^+ interage com o grupo $-NH=$ e o Cl^- com o grupo $-NH-$, minimizando a agregação das cadeias e tornando a membrana mais uniforme [8].

A dissolução do PBI foi realizada com 0,75 g de PBI em pó, 40 mg de LiCl e 40 mL de DMAc acondicionados em um sistema de autoclave. O sistema foi submetido a um banho térmico à 200 °C, agitação média (240 rpm), durante um período de 6 horas [8].

A etapa seguinte à formação das membranas é a dopagem para aumentar a condutividade protônica, na qual o agente dopante nas membranas de PBI é o H_3PO_4 (85%, Merck). A temperatura, a concentração e o tempo de imersão são os parâmetros para avaliar o nível de dopagem. Os filmes obtidos foram imersos em uma solução de ácido fosfórico 10 molL^{-1} por até 5, 7, 10 e 15 dias em temperatura ambiente, obtendo-se diversos níveis de absorção de ácido. De acordo com Silva [8], após 3 dias, foi atingido um ponto de equilíbrio entre solução dopante e membrana, no entanto para garantir este equilíbrio, optou-se por 5 dias de dopagem. A Figura 4.8 mostra de forma resumida os procedimentos anteriores descritos.

Figura 4.8- Preparação das membranas de PBI e formação dos MEAs

Fonte: Silva [8]

Os eletrodos de difusão de gás são formados por uma camada difusora e uma camada catalisadora independentes. A camada difusora é feita pela deposição por filtração em um tecido de carbono ELAT (*do inglês electrode of Los Alamos Technique*) ou MPL (*do inglês micro porous layer*), CT Carbon W1S1011 e uma mistura de pó de carbono (Vulcan XC72-R, Cabot) e Teflon (PTFE, TE-306A, DuPont). A camada catalisadora é composta por uma mistura de eletrocatalisador e ionômero de PBI depositados sobre a camada difusora com 2 componentes:

catalisador (70%) e agente ligante (30%, porcentagem em massa de PBI em relação ao catalisador). Para compor a camada catalítica, foram utilizados eletrocatalisadores comerciais de Pt/C (40% platina e 60% carbono, HiSpec 4000, Fuel Cell Etc) no ânodo e cátodo. A deposição da camada catalítica foi realizada pelo método de spray com o auxílio do equipamento automatizado Prism 400 Ultra-coat (Figura 4.9), com o intuito de produzir eletrodos de elevada qualidade e homogeneidade.

Figura 4.9- Máquina de spray Prism 400-Ultra coat

Fonte: CCCH

A Figura 4.10 ilustra de forma esquemática as etapas de preparação das membranas e eletrodos.

Figura 4.10- Etapas de preparação das membranas e eletrodos

Fonte: Silva [8]

4.3 Aquisição de dados

As curvas de polarização foram obtidas de acordo com cada MEA utilizado para a coleta de dados. Ao todo foram realizados 6 testes conforme descrito no item 4.1 onde os detalhes (condições operacionais) de cada um, são apresentados no capítulo 5.

Para cada teste, foram coletados valores da diferença de potencial elétrico (ΔE) (modo galvanostático) por meio da carga dinâmica Agilent (Modelo 6060B 3-60V/0-60A) e um multímetro Agilent (modelo U1252A) conectado as placas coletoras de corrente. Após a estabilização da temperatura da célula e da tensão de circuito aberto OCV (do inglês *open circuit voltage*), a corrente foi aplicada variando de 0,01 a 0,1 A com etapa de corrente de 0,01 A, 0,2 a 2,0 A com etapa de 0,1 A, 2,2 a 10 A e etapa de 0,2 A e 10 a 15 A e etapa de 0,5 A. Todos os valores

de potenciais foram coletados após 10 s da corrente aplicada. O OCV foi coletado após 5 min de estabilização. Para avaliar a reprodutibilidade do sistema, foram obtidas 3 (três) curvas de polarização em sequência para cada teste realizado.

O seguinte protocolo foi estabelecido para cada ciclo de montagem dos dispositivos:

- 1- Montagem da célula.
- 2- Aquecimento na temperatura de trabalho até a estabilização.
- 3- Alimentação dos gases com as respectivas calibrações de vazões.
- 4- Coleta de conjunto de dados.
- 5- Resfriamento da célula.
- 6- Interrupção da alimentação de gases.
- 7- Desmontagem da célula.

As Figuras 4.11 e 4.12 mostram as fotografias da bancada de testes com equipamento de aquisição dos dados, sensor de temperatura e resistências de aquecimento da célula a combustível.

Figura 4.11- Bancada de testes

Fonte: CCCH

Figura 4.12- Célula a combustível com sensor de temperatura, coletores de corrente e resistências de aquecimento

Fonte: CCCH

Figura 4.13 – Esquema de testes para HT-PEMFC alimentadas com hidrogênio e oxigênio

Fonte: Silva [8]

Figura 4.14- Esquema de testes para HT-DEFC

Fonte: Silva [8]

Para os testes de DEFC foi necessário acrescentar o sistema de abastecimento de etanol, conforme ilustrado na Figura 4.14. Este sistema foi montado utilizando uma bomba peristáltica Masterflex (Cole-Parmer Instrument Company) e um vaporizador de inox, construído no laboratório, composto ainda por resistência elétrica e termopar.

5

5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

5.1 Introdução

Neste capítulo serão apresentados os resultados referentes aos experimentos de bancada. Estes foram obtidos com o intuito de validar os modelos computacionais. A análise experimental será apresentada na seguinte sequência:

- Layout (desenho) das placas bipolares;
- posições dos canais de entrada e saída de oxigênio e hidrogênio;
- estequiometria dos gases reagentes (H_2 e O_2);
- carga de catalisadores Pt/C;
- combustível (H_2 e etanol);
- substrato (ELAT ou MPL).

A seguir serão apresentadas as curvas de polarização obtidas para cada experimento onde a comparação com os resultados computacionais é apresentada no capítulo 6. Os erros experimentais de todos os resultados das curvas de polarização ficaram em torno de $\pm 10\%$ (preparação dos MEAs e montagem dos dispositivos) que são valores aceitos em experimentos realizados em células a combustível [8], excluindo dessa forma, a necessidade de apresentação de barras de erros nas respectivas curvas de polarização.

5.2 Layout das placas bipolares

Nesse experimento foi utilizado os dois modelos de formato de placa bipolar: os modelos *alfa* e *beta* com o objetivo de verificar os resultados de densidade de corrente e com as seguintes condições operacionais:

- vazão volumétrica de hidrogênio: $164 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$;
- vazão volumétrica de oxigênio: $86 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$;
- temperatura de operação: $180 \text{ }^\circ\text{C}$;
- concentração de H_3PO_4 : 10 mol L^{-1} ;
- nível de dopagem do PBI: 120%;
- pressão de referência: 101320 Pa ;
- carga de catalizador Pt/C: $0,4 \text{ mg cm}^{-2}$;
- substrato: camada difusora do tipo ELAT (tecido de carbono);
- Pt/C 40%

As Figuras 5.1 e 5.2 ilustram a comparação das curvas de polarização entre os dois modelos com as condições operacionais já informadas.

Figura 5.1- Curvas de polarização experimental obtidas para o modelo *alfa*

Fonte: autoria própria

Figura 5.2- Curvas de polarização experimental obtidas para o modelo *beta*

Fonte: autoria própria

De acordo com as Figuras 5.1 e 5.2, variando-se o formato das placas bipolares, os resultados apresentaram algumas diferenças significativas principalmente nas regiões de queda ôhmica e concentração. As três curvas formadas no modelo *alfa* tiveram resultados mais satisfatórios com relação ao valor de densidade de corrente alcançada quando comparadas as curvas do modelo *beta*. Apesar que de acordo com Lobato et al. [34] foi verificado que canais de fluxo em serpentina levam a uma potência máxima quase 25% maior que os canais de fluxo interdigitados. Normalmente no formato interdigital os reagentes fluem a uma taxa mais alta através dos canais periféricos, enquanto quantidades menores circulam pelos canais centrais.

5.3 Variação das posições dos canais de entrada de oxigênio e hidrogênio

Nesse experimento foi utilizado apenas o modelo *alfa* com as seguintes condições operacionais:

- vazão volumétrica de hidrogênio: 164 cm³ min⁻¹;
- vazão volumétrica de oxigênio: 86 cm³ min⁻¹;
- temperatura de operação: 180 °C;
- concentração de H₃PO₄: 10 molL⁻¹;

- nível de dopagem do PBI: 120%;
- pressão de referência: 101320 Pa;
- carga de catalizador Pt/C: 0,4 mgcm⁻²;
- substrato: camada difusora do tipo ELAT (tecido de carbono);
- Pt/C 40%

Figura 5.3- Configurações dos canais de entrada dos gases modelo *alfa*

Fonte: autoria própria

Esse experimento tem como objetivo verificar a influência da variação das posições de entradas dos gases na distribuição de água, de modo a avaliar se havia algum comprometimento das características da membrana (lixiviação de H_3PO_4 , diminuição de condutividade, perda de estabilidade) quando em operação em HT-PEMFC. Dessa forma, foi estabelecido quatro configurações possíveis de acordo com a Figura 5.3. Em geral, nos modelos denominados serpentina 1 e 2 as entradas e saídas de canais são paralelos e possuem o mesmo MEA com espessura de membrana de 0,030 mm, enquanto os modelos serpentinas 3 e 4, os mesmos estão representados de forma cruzada possuindo também o mesmo MEA com espessura de membrana de 0,031 mm (ver também Figura 3.2). Por questão de simplificação, o valor médio de corrente de três curvas obtidas para cada teste das quatro possíveis disposições dos canais é apresentado conforme a Figura 5.4.

Figura 5.4- Curvas de polarização experimental de HT-PEMFC alimentada com H₂ e O₂ com variação das entradas e saídas dos gases para o modelo alfa

Fonte: autoria própria

Onde na Figura 5.4 serp1, serp2, serp3 e serp4 são as abreviações referentes as configurações conforme Figura 5.3. Observa-se que variando as disposições dos canais de entrada e saída dos gases, obtém-se melhores resultados quanto aos valores de densidade de corrente para as configurações 1 e 2 (sendo a serp2 ligeiramente superior a serp1). Ao se modificar a entrada dos canais de hidrogênio (serpentinas 3 e 4) houve uma queda nos resultados, apesar de todas as configurações apresentarem o sentido de contrafluxo dos gases. Por se tratar de valores médios como resultado global do dispositivo, pouco pode ser afirmado sobre a origem das diferenças encontradas. Alguns fatores podem ser apontados com as respectivas mudanças de entradas do oxigênio e que podem influenciar de certa forma na difusão de oxigênio devido ao excesso de vapor d'água ou também comportamento da distribuição de ácido fosfórico na membrana.

Todos os perfis de corrente são influenciados pela diminuição da concentração de oxigênio e a forma como os gases fluem através dos canais de fluxo podem ser melhoradas pelo tipo de formato das placas bipolares. Com o intuito de descartar que as diferenças observadas entre as geometrias em serpentina foram causadas

pela degradação do MEA utilizado, o experimento foi repetido três vezes para cada caso e sem interrupções.

5.4 Variação da estequiometria modelo *alfa*

Para que uma célula a combustível seja capaz de operar corretamente e atender as demandas de carga solicitadas, é necessário que os gases reagentes sejam fornecidos com vazões adequadas ao longo da operação. A reação global (1.3) demonstra que para cada mol de oxigênio utilizado, 2 moles de hidrogênio devem ser fornecidos. Assim, se todos os gases reagentes forem fornecidos na medida exata, ou seja, sem sobras, pode-se dizer que as suas razões entre os valores fornecidos e consumidos seria igual a 1 (razão estequiométrica). Contudo, os gases podem ser fornecidos a proporções diferentes da razão exata. A esta proporção, dá-se o nome de razão de reagentes em excesso ou proporção estequiométrica, que quando expressa como uma variável é designada pela letra grega lambda (λ) [5].

Na prática, as vazões de oxigênio e hidrogênio são sempre fornecidas a uma razão de reagente em excesso superior a 1, principalmente quando o oxigênio for suprido na forma de ar. Se ar for fornecido na razão exata, então o oxigênio será totalmente consumido e o ar que deixará a célula será totalmente desprovido de oxigênio [74]. Essa situação levará a maiores perdas de concentração que diminuirão o desempenho da célula.

Esse experimento tem como objetivo verificar a influência da estequiometria nas curvas de polarização para cada uma das cinco configurações conforme a Figura 5.3. As condições operacionais são idênticas a seção 5.3, modificando apenas os fluxos dos gases. Os resultados foram divididos de acordo com os valores dos fluxos de gases, onde as designações λ , 2λ e 4λ são referentes as variações de fluxo de entrada dos gases. Sendo que λ corresponde aos fluxos de 82 e 43 cm³ min⁻¹, 2λ aos fluxos de 164 e 86 cm³ min⁻¹ e 4λ aos fluxos de 328 e 172 cm³ min⁻¹ para o ânodo e cátodo respectivamente. As Figuras 5.5 a 5.7 apresentam a comparação dos valores médios das três curvas de polarização do modelo *alfa* obtidas para cada fluxo.

Figura 5.5- Curvas de polarização experimental de HT-PEMFC alimentada com H₂ e O₂
fluxo λ para o modelo alfa

Fonte: autoria própria

Figura 5.6 Curvas de polarização experimental de HT-PEMFC alimentada com H₂ e O₂
fluxo 2λ para o modelo alfa

Fonte: autoria própria

Figura 5.7- Curvas de polarização experimental de HT-PEMFC alimentada com H_2 e O_2 fluxo 4λ para o modelo alfa

Fonte: autoria própria

Observando as Figuras de 5.5 a 5.7, o fluxo 2λ foi o que apresentou melhor resultado para a maioria das configurações. Observa-se também, que aumentando as vazões de H_2 e O_2 , os valores de densidade de corrente alcançadas não sofreram variações significativas, exceto na comparação entre λ e 2λ onde houve um aumento com o aumento da vazão. Aumentando o fluxo para 4λ , ocorreu ligeiras quedas nos resultados. Essa variação em termos de desempenho ocorre, de fato, na região de altas densidades de corrente, cuja difusão é a etapa determinante de velocidade. Portanto, pode-se inferir que acima de 2λ a célula a combustível entra em regime de limite difusional.

De acordo com a Lei de Faraday a taxa dos fluxos dos reagentes na entrada de uma célula a combustível, deve ser igual ou superior a taxa na qual esses reagentes estão sendo consumidos na célula. Como o oxigênio está sendo consumido na célula, sua concentração no canal de saída depende da taxa de fluxo. Como os canais de entrada e saída de oxigênio foram alterados, e utilizando-se uma taxa de 4λ (que é o dobro da taxa 2λ), a melhoria geral na concentração molar de oxigênio foi limitada, indicando que aumentar ainda mais a estequiometria não traz ganhos importantes em termos de desempenho da célula, como pode ser observado na

Figura 5.7. Yan et al. [49] chegaram também a essa conclusão, onde a mudança na estequiometria para maiores valores tem baixo impacto no desempenho de HT-PEMFC. Também Shian et al. [115], observaram que o desempenho da célula é significativamente melhorado conforme as razões de estequiometria do ânodo e do cátodo aumentam de 1,0 para 2,0, enquanto é apenas ligeiramente melhorado conforme as razões de estequiometria do ânodo e cátodo aumentam de 2,0 para 3,0. Isso indica que o processo de transporte de massa e o desempenho da célula não são significativamente melhorados quando a estequiometria é maior do que 3,0.

5.5 Variação da carga de catalisadores Pt/C modelo *alfa* (serpentina 2)

Nesse caso, foram mantidos os mesmos valores operacionais da seção 5.3, utilizando-se apenas a serpentina 2, mas, agora variando apenas as cargas do catalisador de Pt/C empregados no ânodo e cátodo. As cargas de catalisadores empregados foram de 0,2, 0,4, 0,6 e 1 mgcm⁻² concomitantemente no ânodo e cátodo. A Figura 5.8 apresenta os resultados das curvas de polarização obtidas no estudo dessa variável.

Figura 5.8- Curvas de polarização experimental de HT-PEMFC alimentada com H₂ e O₂ com variação da carga Pt/C modelo *alfa*

Fonte: autoria própria

Observando-se a Figura 5.8 é possível observar que a carga de catalisador tem efeito direto nos processos de ativação, ou seja, na cinética da RRO (densidades de corrente de até 1800 mAcm^{-2}). Como esperado, não se observa influência importante na região de controle ôhmico (densidades de corrente intermediárias), uma vez que nessa região, a polarização é ditada quase que exclusivamente por mudanças na condutividade da membrana de PBI e não pelo eletrodo. Por fim é possível identificar variação na corrente limite difusional (densidades de corrente mais altas), o que pode ser atribuído a diferenças na velocidade de consumo e reposição dos gases reagentes em interfaces com maiores cargas de Pt/C. É notável a melhoria quanto a corrente alcançada para maiores valores de carga de Pt/C, o que já era esperado. Como também foi demonstrado por [86], aumentando-se a carga de Pt/C no lado do ânodo e cátodo, obtém-se melhores resultados no desempenho de HT-PEMFC. Nota-se também grandes diferenças na polarização por ativação, sendo mais intensa na curva com $0,2 \text{ mgcm}^{-2}$ isso praticamente é devido que em altas cargas de platina, a redução da polarização por ativação é significativa nos parâmetros cinéticos da reação. As curvas referentes aos valores de $0,4$ e $0,6 \text{ mgcm}^{-2}$ ficaram bem próximas quanto aos resultados, especialmente na região de polarização por ativação, mas se distanciando na região por transporte de massa. É notável que a curva com $0,4 \text{ mg cm}^{-2}$ ultrapassou a curva de $0,6 \text{ mgcm}^{-2}$, isso é razoável, pois são valores tão próximos que é possível afirmar que os resultados para ambas as cargas são praticamente os mesmos. Também esses resultados estão dentro do erro estimado (ver seção 5.1).

5.6 Variação do combustível modelo *alfa* (serpentina 2)

A Figura 5.9 apresenta o resultado experimental da curva de polarização utilizando-se como combustível etanol com as seguintes condições operacionais:

- vazão volumétrica da mistura etanol/água: $2 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$;
- vazão volumétrica de oxigênio: $115 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$;
- temperatura de operação: $180 \text{ }^\circ\text{C}$;
- concentração de H_3PO_4 : 10 molL^{-1} ;
- concentração de etanol: $5,7 \text{ molL}^{-1}$;
- nível de dopagem do PBI: 120%;
- pressão de referência: 101320 Pa ;

- carga de catalizador Pt/C: 1 mgcm^{-2} ;
- substrato: camada difusora do tipo ELAT (tecido de carbono);
- Pt/C 40%
- espessura da membrana: 0,060 mm

Figura 5.9- Curvas de polarização experimental de HT-DEFC alimentada com etanol e O_2 modelo *alfa*

Fonte: autoria própria

Para o etanol foi utilizado a carga de Pt/C de 1 mgcm^{-2} em ambos ânodo e cátodo. A escolha por carga elevada se dá pela maior complexidade das reações de oxidação de álcoois, as quais, em baixas temperaturas, tendem a ser incompletas, com formação de diferentes intermediários. Diversos estudos com etanol utilizam 1 ou 2 mgcm^{-2} de catalisador no ânodo para oxidação de álcoois [8]. A Figura 5.9 apresenta a curva de polarização e densidade de potência de uma célula DEFC formada por PBI e catalisadores de Pt/C na carga de 1 mgcm^{-2} . O perfil de polarização demonstra uma queda abrupta no potencial da célula na região de ativação, o qual reflete diretamente no desempenho da célula. O resultado de desempenho utilizando-se como combustível etanol, cai consideravelmente quando comparado aos resultados utilizando-se hidrogênio como combustível. Como também constatado por Shuqin e Panagiotis [63], isso é devido principalmente ao resultado da cinética de reação relativamente mais lenta da eletro-oxidação do etanol em compa-

ração com a do hidrogênio. Também, nas DEFCs, existe a formação de subprodutos, dentre eles o acetaldeído, o ácido acético e o acetato de etila. Tais subprodutos são consequência da dificuldade catalítica para promover o rompimento da ligação entre carbonos desse álcool. Com isso, parte da energia não é aproveitada e a DEFC perde parte da sua eficiência [87].

5.7 Variação do substrato modelo *alfa* (serpentina 2)

Esse experimento tem como objetivo comparar as curvas de polarização da HT-PEMFC alterando o substrato. O objetivo da camada Microporosa (MPL) de carbono é minimizar a resistência de contato entre o GDL e a camada do catalisador, limitar a perda do catalisador para o interior do GDL e ajudar a melhorar o gerenciamento de água [105]. As seguintes condições operacionais foram avaliadas:

- vazão volumétrica de hidrogênio: $164 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$;
- vazão volumétrica de oxigênio: $86 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$;
- temperatura de operação: $180 \text{ }^\circ\text{C}$;
- concentração de H_3PO_4 : 10 molL^{-1} ;
- nível de dopagem do PBI: 120%;
- pressão de referência: 101320 Pa ;
- carga de catalizador Pt/C: $0,4 \text{ mgcm}^{-2}$;
- substrato: camada difusora do tipo MPL;
- Pt/C 40%

Os resultados experimentais das curvas de polarização utilizando substrato ELAT e MPL para as mesmas condições operacionais para efeito de comparação é apresentado na Figura 5.10.

Figura 5.10- Curvas de polarização experimental de HT-PEMFC alimentada com H₂ e O₂ comparação na variação do substrato modelo *alfa*

Fonte: autoria própria

De acordo com a Figura 5.10, o efeito do substrato se revela muito importante na região de polarização por ativação, as duas curvas estão mais próximas e com poucas diferenças com ELAT e MPL. Assim, como evidenciado para as demais células testadas, houve diferença significativa na região de queda ôhmica entre os dois substratos testados. Essa diferença deve-se em parte pelas espessuras das membranas (0,035 com MPL e 0,031 com ELAT), visto que, foram fabricadas e testadas em momentos distintos. No entanto, essa diferença se torna também proeminente em altas densidades de corrente (região de potencial inferior) devido ao domínio da transferência de massa. O resultado sem o uso do MPL é ligeiramente superior por causa das vantagens estruturais internas dos eletrodos de difusão gasosos, resultando em uma difusividade de gases melhorada, pela qual o esgotamento dos gases reagentes pode ser reduzido, levando a um melhor acesso dos reagentes aos locais do catalisador, consequentemente proporcionando uma baixa perda por transferência de massa.

5.8 Considerações sobre os resultados experimentais

Os resultados apresentados sugerem que curvas de polarização são técnicas largamente utilizadas para a verificação do comportamento global de uma célula a combustível. São resultados que não apresentam muitas dificuldades em sua

obtenção experimentalmente, e tendem a reduzir drasticamente a complexidade da análise, justificando dessa forma, no caso das curvas de polarização, sua popularidade. Com relação aos formatos dos modelos estudados no caso do modelo *alfa* (serpentina), este é o campo de fluxo mais comum para pequenas áreas ativas, Já o formato *beta* (interdigital) tem um excelente papel quando é utilizada em LT-PEMFC, porque a convecção através da camada porosa encurta o caminho de difusão e ajuda a remover qualquer água líquida que de outra forma pode se acumular na camada de difusão de gás, resultando em melhor desempenho, particularmente em densidades de corrente mais altas.

Vale destacar que os valores alcançados nas densidades de corrente em todos os experimentos foram superiores a maioria dos artigos analisados independentemente das configurações dos dispositivos testados. Apenas os trabalhos [19, 29, 73, 86 e 88] apresentaram valores de densidade de corrente compatíveis aos valores apresentados nesse capítulo. Em geral, na maioria dos trabalhos pesquisados, os valores de densidade de corrente variaram entre 0,9 a 1,6 Am⁻², contra 2,5 Am⁻² alcançado no presente trabalho, onde nesse momento não foi de interesse investigar as causas das discrepâncias encontradas nesses valores.

Como as membranas testadas possuem em geral baixa espessura conforme Tabela 3.1, a polarização por queda ôhmica foi menor na maioria dos resultados como foi demonstrado no trabalho de Lingchao et. al [66] por meio de curvas de polarização onde simularam diversas espessuras de membranas de PBI demonstrando que para altas espessuras a queda ôhmica foi maior. Entretanto, foram poucos os artigos que utilizaram basicamente, espessuras bem próximas das encontradas nos experimentos apresentados. Por exemplo, em [49, 89] utilizou-se uma membrana PBI com espessura de 0,05 mm, em [66] 0,03 mm, e em [61, 72, 90] 0,04 mm. Sendo assim, fica claro que as espessuras das membranas dependem praticamente do modo de preparo ou tipo de fabricante consultado, não existindo nenhuma evidência do uso de uma espessura ótima de trabalho que implique em melhorias em HT-PEMFC.

Por outro lado, temperaturas operacionais elevadas resulta em densidade de corrente de troca exponencialmente mais alta e melhora significativamente as propriedades de transporte de massa [74]. Quanto ao layout das placas bipolares, o formato em serpentina obteve melhor resultado de desempenho como indicou a

Figura 5.1. De acordo com os resultados de mudança nas disposições dos canais dos gases, não é recomendado a disposição cruzada (serpentina 3 e 4), pois, mostraram resultados inferiores comparadas às disposições (serpentina 1 e 2) que representam entradas e saídas dos gases dos canais em paralelo. Com relação a variação da proporção estequiométrica verificou-se que para valores de proporção de λ igual a 1 que representa a proporção mínima, os resultados de densidade de corrente não foram satisfatórios quando comparada aos resultados utilizando uma proporção estequiométrica de 2 ou de 4. Dessa forma ficou estabelecido de acordo com os experimentos que a proporção mínima recomendada para uso em HT-PEMFC seja de 2λ .

Já era esperado que aumentando as cargas de catalisadores, maiores seriam os valores de densidade de corrente, como indicados nas curvas de polarização da Figura 5.8. Já o uso de etanol como combustível, apresenta algumas vantagens principalmente na obtenção, onde é muito mais viável quando comparado ao hidrogênio. Entretanto, quanto ao seu desempenho em HT-PEMFC, é necessário ainda muito mais estudos para aprimorar o seu uso e superar alguns obstáculos referentes aos materiais utilizados que proporcionem maiores resultados de densidade de corrente e densidade de potência. Quanto ao experimento do substrato, não há evidências em que o desempenho seja melhorado com o uso do MPL. Como constataram também Muhammet et al. [113] e Huaneng et al. [114] em seus experimentos utilizando MPL no substrato. É compreensível que o uso de MPL influencia no gerenciamento de água principalmente em LT-PEMFC muito difundido na literatura em geral.

De certa forma, para uma maior compreensão quanto aos diversos resultados apresentados nesse capítulo, podem ser complementados com os resultados computacionais a serem apresentados no capítulo 6.

6

6. RESULTADOS COMPUTACIONAIS

6.1 Introdução

São apresentados neste capítulo os resultados computacionais referentes aos modelos *alfa* e *beta*. Os valores de potenciais simulados foram escolhidos de acordo com a faixa de variação dos potenciais obtidos nas curvas de polarização experimentais compreendendo a seguinte variação em mV (milivolt): (935, 849, 832, 810, 760, 712, 680, 654, 632, 596, 559, 526, 493, 461, 426, 387, 369, 327, 305, 280, 250, e 130). Sendo que um potencial maior e outro menor são escolhidos e comparados na apresentação dos resultados das simulações. Dessa forma, os potenciais de 493 e 130 mV foram selecionados para todos os resultados comparativos associados ao transporte de água (vapor), transferência de calor na membrana, distribuição de corrente nos eletrodos e frações mássicas de H₂, O₂, C₂H₅OH e H₃PO₄, representando as faixas das condições mais críticas de operação da célula a combustível, que é a polarização por resistência ôhmica e transporte de massa.

6.2 Validação

Quantitativamente, a validação dos modelos *alfa* e *beta* foi feita através da comparação da curva de polarização simulada, em regime estacionário, aos resultados das curvas de polarização experimentais.

6.2.1 Comparação aos resultados experimentais: Curvas de polarização

Os resultados computacionais estão todos fundamentados nas metodologias já comentadas no capítulo 3 e nas parametrizações apresentadas nas tabelas 3.1 a 3.4 e serão apresentados inicialmente as comparações das curvas de polarização

com as variações do layout das placas bipolares, disposição dos canais de entrada e saída de gases e a estequiometria. Em seguida a comparação das curvas de polarização variando as cargas de Pt/C, combustível e substrato serão apresentados na sequência. No presente estudo, considerou-se os seguintes resultados qualitativos, como sendo mais relevantes para divulgação em células a combustível de membrana de troca protônica de alta temperatura (HT-PEMFC e HT-DEFC), a saber: transporte de água (vapor), distribuição de temperatura na membrana, distribuição de densidade de corrente nas interfaces eletrodos-membrana, concentração molar de oxigênio, fração molar de ácido fosfórico na membrana e fração mássica de etanol. Em geral a maioria das simulações convergiram com 120 iterações (com um limite ajustado de 150 iterações). As curvas de polarização experimentais e simuladas para os modelos *alfa* e *beta* em função do fluxo dos gases reagentes são apresentadas nas Figuras de 6.1 a 6.13.

Figura 6.1- Curva de polarização modelo *alfa* (serpentina 1) fluxo λ experimental x simulado

Fonte: autoria própria

Figura 6.2- Curva de polarização modelo *alfa* (serpentina 1) fluxo 2λ experimental x simulado

Fonte: autoria própria

Figura 6.3- Curva de polarização modelo *alfa* (serpentina 1) fluxo 4λ experimental x simulado

Fonte: autoria própria

Figura 6.4- Curva de polarização modelo *alfa* (serpentina 2) fluxo λ experimental x simulado

Fonte: autoria própria

Figura 6.5- Curva de polarização modelo *alfa* (serpentina 2) fluxo 2λ experimental x simulado

Fonte: autoria própria

Figura 6.6- Curva de polarização modelo *alfa* (serpentina 2) fluxo 4λ experimental x simulado

Fonte: autoria própria

Figura 6.7- Curva de polarização modelo *alfa* (serpentina 3) fluxo λ experimental x simulado

Fonte: autoria própria

Figura 6.8- Curva de polarização modelo *alfa* (serpentina 3) fluxo 2λ experimental x simulado

Fonte: autoria própria

Figura 6.9- Curva de polarização modelo *alfa* (serpentina 3) fluxo 4λ experimental x simulado

Fonte: autoria própria

Figura 6.10- Curva de polarização modelo *alfa* (serpentina 4) fluxo λ experimental x simulado

Fonte: autoria própria

Figura 6.11- Curva de polarização modelo *alfa* (serpentina 4) fluxo 2λ experimental x simulado

Fonte: autoria própria

Figura 6.12- Curva de polarização modelo *alfa* (serpentina 4) fluxo 4λ experimental x simulado

Fonte: autoria própria

Figura 6.13- Curva de polarização modelo *beta* (interdigital) experimental x simulado

Fonte: autoria própria

As Figuras 6.1 a 6.13 apresentaram uma boa concordância entre as curvas simuladas e experimentais como um todo. Com relação a polarização por transporte de massa, algumas figuras apresentaram leve desvio na curva experimental e simulada, particularmente as Figuras 6.1, 6.2, 6.3 e 6.6. Isso foi devido provavelmente ao valor calculado da corrente limite de acordo com a equação 3.14. Foi postulado de acordo com essa equação, uma densidade de corrente limite na qual o combustível é usado a uma taxa igual à sua velocidade máxima de suprimento. Dessa forma, a densidade de corrente não pode ultrapassar este valor. Ainda, a formação de vapor d'água que acontece no lado do cátodo pode, de certa forma, influenciar nas diferenças encontradas nas Figuras 6.1, 6.2, 6.3 e 6.6, como por exemplo, o transporte de vapor d'água por difusão ou a distribuição de temperatura na membrana, maiores informações podem ser consultadas na seção 6.3 desse capítulo. A importância da densidade de corrente de troca pode ser vista claramente nos resultados, devido ao alto valor de i_0 do lado do cátodo ($2,5 \times 10^{-4} \text{ Am}^{-2}$ para H_2/O_2 ver tabela 3.4), quando comparado ao valor utilizado em LT-PEMFC (geralmente cerca de $2,5 \times 10^{-10} \text{ Am}^{-2}$). Dessa forma, é demonstrado o efeito do aumento da temperatura na menor polarização por ativação, observada nas células a combustível testadas independentemente da estequiometria do fluxo. Essa evidência é corroborada pelos valores do coeficiente de Tafel ou seja, (100 mV dec^{-1} para HT-PEMFC e geralmente 76 mV dec^{-1} para LT-PEMFC).

Figura 6.14- Curvas de polarização carga de catalisadores experimental x simulado

Fonte: autoria própria

A comparação das curvas de polarização das cargas de Pt/C nas camadas catalíticas do ânodo e cátodo é apresentado na Figura 6.14. Nota-se que para grande parte dos resultados houve grande aproximação entre as curvas experimentais e simuladas especialmente nas regiões por ativação. Já na região por queda ôhmica, as curvas simuladas com 0,6 e 1 mgcm⁻² apresentaram um leve distanciamento da curva experimental. Também no final da curva que representa a polarização por transporte de massa, houve discordâncias principalmente na curva com 0,4 mgcm⁻². Essas diferenças podem ser explicadas pela mudança nas cargas de platina nas camadas catalíticas e que afetam as espessuras referentes a distância difusional percorrida pelos gases, já que as espessuras das camadas catalíticas variaram conforme os valores apresentados na Tabela 3.1. Dessa forma como essas espessuras estão diretamente relacionadas com a corrente limite, acabam interferindo nos resultados computacionais, já que nas simulações é preciso ajustar as espessuras das camadas catalíticas para cada variação de carga de Pt/C. Também a área de superfície específica ativa que é definida como a área total da

superfície de um material por unidade de massa que é ajustada na simulação (unidade: 1m^{-1}). Define a área da interface eletrodo-eletrólito que é cataliticamente ativa nas reações e pode ser simplesmente calculado fazendo algumas suposições sobre o tamanho das partículas nas camadas porosas. Com o valor calculado é possível multiplicar pela densidade de corrente gerada produzindo dessa forma os termos fontes de corrente nos respectivos domínios de estudo. Nas simulações, a área de superfície específica ativa foi calculada por meio da seguinte expressão:

Área de superfície específica ativa = (Área específica eletroquimicamente ativa de Pt estimada x carga de Pt/C) / espessura da camada catalítica

Onde os valores da área específica eletroquimicamente ativa de Pt estimada em todas as simulações, variou de 500 para o modelo *beta*, e $900\text{ cm}^2\text{ mg}^{-1}$ para o modelo *alfa*. A influência da densidade de corrente de troca catódica na polarização por ativação, interfere nos resultados de densidade de corrente obtidas, por exemplo, a densidade de corrente de troca catódica utilizada nas simulações, apresentou valor de $1,8 \times 10^{-4}\text{ Acm}^{-2}$ para a carga de $0,2\text{ mgcm}^{-2}$, $2,5 \times 10^{-4}\text{ Acm}^{-2}$ para o valor intermediário ($0,4\text{ mgcm}^{-2}$) e $3 \times 10^{-4}\text{ Acm}^{-2}$ que corresponde ao valor máximo de carga de catalisador (1 mgcm^{-2}). Dessa forma, as simulações computacionais realizadas evidenciam a forte influência da carga do catalisador na velocidade da etapa determinante (RRO).

A Figura 6.15 apresenta as curvas de polarização simulada e experimental utilizando MPL no substrato. Nota-se pela Figura 6.15, uma boa concordância entre a curva experimental e simulada. Na região por transporte de massa, observa-se uma ligeira diferença entre as duas curvas, fato que pode ser justificado pela curva simulada apresentar uma corrente limite e que não fica evidente na curva experimental. A camada difusora do tipo MPL possui as características como apresentadas nas Tabelas 3.1 a 3.4 que são a permeabilidade, condutividade térmica e condutividade elétrica. É de se esperar que essas propriedades irão interferir em algum momento nos resultados tais como no transporte de vapor d'água, distribuição de temperatura e distribuição de densidade de corrente. Maiores detalhes quanto a esses resultados, podem ser consultados na seção 6.3 a seguir.

Figura 6.15- Curvas de polarização com MPL experimental x simulado

Fonte: autoria própria

Por fim, a Figura 6.16 ilustra os resultados da curva de polarização simulada e experimental utilizando-se etanol como combustível.

Figura 6.16- Curvas de polarização experimental e simuladas para HT-DEFC formado por catalisadores de Pt/C (carga 1 mgcm⁻²) e membrana de PBI

Fonte: autoria própria

Nota-se pela Figura 6.16 uma grande aproximação entre a curva experimental e simulada. Como visto anteriormente (seção 5.6), o resultado de desempenho

(densidade de potência) para DEFC é muito inferior ao hidrogênio devido à limitações de cinéticas do sistema, mesmo em temperaturas mais elevadas.

Além disso, é possível que ocorra a passagem do etanol do ânodo para o cátodo (*crossover*), e que de acordo com Gomes et al. [60] e Li e pick-up [98] pode afetar o desempenho do DEFC. Também a oxidação incompleta do etanol resulta em espécies intermediárias, que podem envenenar o catalisador da célula a combustível. Em baixas temperaturas, normalmente forma-se ácido acético e acetaldeídos durante a eletro-oxidação do etanol. Para altas temperaturas, o problema do *crossover* é reduzido, já que o etanol na fase vapor tem menos possibilidade de cruzar a membrana que na fase líquida. Dessa forma, em temperatura mais elevada a cinética do processo de oxidação do etanol pode ter uma resposta mais significativa possibilitando mais formação de CO₂ quando comparado para baixa temperatura [62].

6.3 Transporte do vapor d'água

O termo transporte de água em HT-PEMFC refere-se a presença de uma única fase, ou seja, estado de vapor. A presença de água líquida em LT-PEMFC é um dos principais problemas que afetam o gerenciamento de água. Por outro lado, a predominância da água na forma de vapor facilita o gerenciamento da água nas HT-PEMFCs, que não precisa ser tão rigorosamente controlado [91].

Quando a membrana PBI é dopada em ácido fosfórico, ela pode conduzir prótons mesmo em condições anidras. Isso elimina a necessidade de umidificação externa e que de certa forma acaba simplificando o gerenciamento de água, mais especificamente o arraste eletro-osmótico em células a combustíveis PEM [108]. No entanto, o sistema de HT-PEMFC não pode ser considerado completamente anidro, haja visto que a água é produto da reação catódica. O transporte de água nas membranas PBI é realizado apenas por difusão hidráulica, sendo o arraste eletro-osmótico considerado apenas quando solução de etanol é empregado como combustível [92].

Difusão hidráulica é a resultante do gradiente de concentração de água nas interfaces da membrana, já a permeabilidade hidráulica está associada ao gradiente de pressão. O arrasto eletro-osmótico ocorre quando parcelas significativas de água migram do ânodo para o cátodo [92].

Quando a difusão hidráulica resultante é no sentido do cátodo para o ânodo, esta difusão é chamada de difusão reversa ou *backdiffusion* governada pela equação (3.75). Em geral, os resultados de estudos de HT-PEMFC que envolvem o transporte de água em seu estado de vapor nas literaturas pesquisadas, não são muito abundantes, pelo simples fato da água ser representada apenas em uma única fase. Apesar disso, o estudo do transporte de vapor d'água em HT-PEMFC é de certa forma relevante, uma vez que a presença de água livre pode ter alguma contribuição positiva no transporte iônico pelo mecanismo de Grotthuss, predominante em membranas de PBI. Contrariamente, o excesso de água pode levar à lixiviação de ácido fosfórico, o que, por sua vez, leva a uma perda de condutividade iônica global. Apesar da membrana PBI apresentar menor permeabilidade em relação a água quando comparada à membrana Nafion, parcelas significativas de água no estado de vapor são transportada através da membrana. Por sua vez, nos eletrodos, as reações eletroquímicas ocorrem na tripla fase reacional formada pelo catalisador (fase sólida) – eletrólito (fase líquida) – gás (gás reagente) sendo o ácido fosfórico a fase líquida. A distribuição de ácido fosfórico nas camadas catalíticas varia com a absorção de ácido total do MEA e a estrutura dos eletrodos. Além disso, a condutividade de prótons do ácido fosfórico é sensível à concentração do ácido. Esta concentração é modificada pela retenção de água no MEA [106].

Assim, nessa seção, serão apresentados os principais resultados da validação numérica da distribuição de vapor d'água que cruzam a membrana de PBI particularmente do lado catódico para o lado anódico, já que água é gerada a partir da RRO no lado catódico. Esse cruzamento é representado através de um fluxo difusivo mássico ($\text{kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$), sendo que serão apresentados resultados que serão divididos em:

- análise da estequiometria dos gases reagentes (H_2 e O_2);
- análise das posições dos canais de entrada e saída de oxigênio e hidrogênio;
- análise do layout das placas bipolares;
- análise da carga de Pt/C;
- análise do substrato (MPL).

Com o modelo matemático é possível verificar a distribuição do transporte de vapor d'água do cátodo para o ânodo devido ao gradiente de concentração (os termos fontes são diferentes no cátodo e ânodo, ver Tab.3.5 e 3.7) entre as faces da

membrana. Como indicado nas Figuras 6.17 a 6.19, o fluxo difusivo mássico aumenta com a diminuição do potencial e aumento da densidade de corrente como também observado por Qing cao [93] onde uma parte do vapor d'água produzida foi deslocada do lado do cátodo para o lado do ânodo, ainda, o fluxo do cruzamento de água aumentou com o aumento da densidade de corrente. No lado do ânodo particularmente ocorre a difusão reversa, visto que o hidrogênio não é umidificado na entrada do canal como analisado também por Ubong et al. [79].

Semelhante ao que ocorre com a LT-PEMFC, foi observado que uma parte da água produzida foi deslocada do lado do cátodo para o lado do ânodo, o fluxo do cruzamento de água aumentou com o aumento da densidade de corrente [106, pp 59-67]. Admitindo comportamento de gás ideal, a teoria cinética pode ser usada para mostrar que o fluxo mássico difusivo de espécies aumenta com o aumento da temperatura e com a diminuição da massa molar como explicado por Incropera e colaboradores [117, pp 1547].

Em geral, o comportamento do ácido fosfórico em HT-PEMFC segue a tendência relacionada com a remoção de água da célula que é reduzida devido ao seu estado de vapor, o que aumentará o teor de água no MEA. O teor de água no MEA também aumenta de acordo com o aumento da densidade de corrente. Um maior teor de água leva a uma maior diluição do ácido fosfórico, o que aumenta a condutividade de prótons da membrana [117, pp 58].

6.3.1 Análise da estequiometria dos gases reagentes (H₂ e O₂)

As Figuras 6.17 a 6.19 mostram os resultados do transporte de vapor d'água ($\text{kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$) por difusão reversa para os gases H₂ e O₂ na estequiometria λ nos dois potenciais estabelecidos, apenas no modelo *alfa* (serpentina 1). A serpentina 1 foi escolhida como análise, por apresentar um dos melhores resultados de desempenho como indicou a Figura 5.4. Observa-se uma concentração maior de vapor d'água na saída dos canais de fluxo em ambos os potenciais. Como os gases de entrada são umidificados a temperatura ambiente, à medida que circulam pelos canais, absorvem o vapor de água quente oriundo da região central da membrana que é mais quente (ver Figura 6.31). Então, a pressão parcial do vapor deve aumentar, o que pode levar a uma fração de vapor de água mais alta no final dos canais de fluxo.

Figura 6.17- Fluxo mássico difusivo de vapor d'água na estequiometria (λ) lado do ânodo (a) 493 mV, (b) 130 mV

Fonte: autoria própria

Na estequiometria 2λ , é visível uma diminuição expressiva da concentração de vapor d'água no potencial de 493 mV como indica a Figura 6.18. Para o potencial de 130 mV a redução foi significativa apenas na região central da membrana apresentando uma maior homogeneidade e menos vapor quando comparado ao item (b) da Figura 6.17.

Figura 6.18- Fluxo mássico difusivo de vapor d'água na estequiometria (2λ) lado do ânodo (a) 493 mV, (b) 130 mV

Fonte: autoria própria

Na estequiometria 4λ , ocorre também a diminuição da concentração de vapor d'água apresentando valores menores de difusão como indica a Figura 6.19.

Figura 6.19- Fluxo mássico difusivo de vapor d'água na estequiometria (4λ) lado do ânodo (a) 493 mV, (b) 130 mV

Fonte: autoria própria

Conclui-se dessa forma pelas Figuras 6.17 a 6.19 a tendência de menor fluxo mássico difusivo de vapor d'água com o aumento da estequiometria. Isso pode ser justificado que devido a temperatura de trabalho da célula a combustível ($180\text{ }^{\circ}\text{C}$), a pressão de saturação da água aumenta, nesse caso, a pressão parcial da água é menor que a pressão de saturação consequentemente causando a evaporação de toda parcela líquida de água.

Com o aumento da estequiometria, a velocidade de escoamento de hidrogênio aumenta interferindo no transporte de H^+ através da membrana (ver Figura 6.21), isso se deve ao fato que com o aumento da velocidade ocorre diminuição de sua pressão parcial e portanto, a velocidade das reações eletroquímicas que dependem da pressão, também diminui, transportando dessa forma, menos H^+ para o lado do cátodo, e com menos H^+ menos água é formada na reação com o oxigênio. Como constatado também por Dario et al. [51] onde comentam que essa concentração elevada de vapor d'água nas saídas dos canais pode reduzir a concentração necessária de hidrogênio e comprometer o desempenho da célula. Com isso, a Figura 6.20 comprova que para maior estequiometria menor é a quantidade de água

gerada no cátodo. Já a Figura 6.21 demonstra as diferenças de velocidade do H_2 nas estequiometrias 2λ e 4λ .

Figura 6.20- Concentração molar de vapor d'água no lado do cátodo em molm^{-3} serpentina 1 em 130 mV (a) 2λ , (b) 4λ

Fonte: autoria própria

Figura 6.21- Perfil de velocidades de H_2 em ms^{-1} serpentina 1 em 130 mV (a) 2λ , (b) 4λ

Fonte: autoria própria

6.3.2 Análise das posições dos canais de entrada e saída de oxigênio e hidrogênio

Por meio da Figura 5.4 foi demonstrado que as serpentinas 1 e 2 apresentaram melhores resultados de desempenho quando comparadas as serpentinas 3 e 4. Sendo assim, será investigado nessa seção, a influência das mudanças das

disposições dos canais de hidrogênio e oxigênio no desempenho nas configurações serpentina do tipo 1 e 3. As Figuras 6.22 e 6.23 ilustram a comparação da concentração mássica de vapor d'água nas configurações serpentina 1 e 3 para a estequiometria de fluxo 2λ. Percebe-se nesse caso, que a concentração de vapor d'água no cátodo e no ânodo é maior na serpentina 1 e maior nas saídas dos canais de hidrogênio e oxigênio.

Figura 6.22- Concentração mássica de vapor d'água no lado do cátodo em kgm^{-3} em 130 mV (a) serpentina 1, (b) serpentina 3

Fonte: autoria própria

Figura 6.23- Concentração mássica de vapor d'água no lado do ânodo em kgm^{-3} em 130 mV (a) serpentina 1, (b) serpentina 3

Fonte: autoria própria

Uma possível explicação do desempenho da serpentina 1 ser maior do que a serpentina 3, e a relação com o transporte de vapor d'água é que como a serpentina 3 possui menores parcelas de água tanto no cátodo como no ânodo, possivelmente o transporte por difusão reversa é afetado nessa configuração, proporcionando dessa forma menos hidratação e comprometendo a condutividade iônica da membrana, visto que a presença de água ioniza mais facilmente o ácido fosfórico e aumenta a atividade de prótons, o que, por sua vez, melhora a reação de redução de oxigênio [97].

6.3.3 Análise do layout das placas bipolares

A Figura 6.24 indica o fluxo difusivo através do modelo *beta* (interdigital) para estequiometria 2λ nos potenciais de 493 e 130 mV. Pelos resultados já apresentados com relação ao modelo *alfa*, o modelo *beta* segue a mesma tendência, ou seja, o fluxo mássico difusivo de vapor d'água aumenta com a diminuição do potencial. Ainda apresenta valores bem inferiores (próximo da metade) para os dois potenciais quando comparado a Figura 6.17. Essa evidência pode auxiliar no comportamento inferior do modelo *beta* nos resultados apresentados na Figura 5.2, já que o formato interdigital apresenta um gerenciamento de água mais completo que o formato em

serpentina quanto a extração de água do lado do cátodo, diminuindo dessa forma, a difusão reversa e causando uma diminuição da condutividade da membrana.

Figura 6.24- Fluxo mássico difusivo de vapor d'água lado do ânodo formato interdigital (a) 493 mV, (b) 130 mV

Fonte: autoria própria

6.3.4 Análise da carga Pt/C

As Figuras 6.25 a 6.28 apresentam os resultados quanto ao transporte difusivo de vapor d'água do lado do ânodo para as respectivas variações de cargas dos catalisadores para as condições operacionais apresentadas na seção 5.5. Pelas figuras, é possível perceber que com o aumento da carga dos catalisadores, ocorre um aumento do fluxo difusivo de vapor d'água (do cátodo para o ânodo) como também foi observado por Liu [106, pp. 74]. É ainda possível notar uma concentração maior de vapor d'água na saída dos canais de fluxo em ambos os potenciais com o aumento da carga catalítica.

Figura 6.25- Fluxo mássico difusivo de vapor d'água lado do ânodo carga $0,2\text{mgcm}^{-2}$
(a) 493 mV, (b) 130 mV

Fonte: autoria própria

Figura 6.26- Fluxo mássico difusivo de vapor d'água lado do ânodo carga $0,4\text{ mgcm}^{-2}$
(a) 493 mV, (b) 130 mV

Fonte: autoria própria

Figura 6.27- Fluxo mássico difusivo de vapor d'água lado do ânodo carga $0,6 \text{ mgcm}^{-2}$
(a) 493 mV, (b) 130 mV

Fonte: autoria própria

Figura 6.28- Fluxo mássico difusivo de vapor d'água lado do ânodo carga 1 mgcm^{-2}
(a) 493 mV, (b) 130 mV

Fonte: autoria própria

6.3.5 Análise do substrato (MPL)

A Figura 6.29 mostra a comparação do fluxo mássico difusivo do lado do ânodo com MPL e ELAT no substrato para um potencial de 130 mV na serpentina 2. É evidente pela Figura 6.29 que com MPL do lado do ânodo, o fluxo mássico difusivo

Figura 6.30- Concentração mássica de vapor d'água no lado do cátodo em kgm^{-3} em 130 mV (a) MPL, (b) ELAT

Fonte: autoria própria

6.4 Distribuição de temperatura

O conhecimento da distribuição de temperatura na região interna da célula a combustível é relevante, pois pode fornecer informações sobre a temperatura real no centro da célula. Ainda pode ser útil em prever possíveis problemas relacionados a tensões térmicas e pontos quentes, especialmente na superfície da membrana. Muitos trabalhos de modelagem de célula a combustível encontrados na literatura consideram modelos isotérmicos (ver seção 6.8). No entanto, variações de temperatura durante a operação das HT-PEMFC são esperadas em função das reações de eletro-oxidação do combustível no ânodo e as reações de eletro-redução do oxigênio no cátodo que tem calor como subproduto. A estratégia de aquecimento considerado para a inicialização do HT-PEMFC é baseada em um dos métodos mais comuns, ou seja, o fluxo de entrada de calor refere-se ao elemento de aquecimento (resistências elétricas) para elevar a temperatura máxima de trabalho, que no presente caso é de 180 °C. Após alcançar essa temperatura, o dispositivo é mantido em estado estacionário durante todo o tempo de operação. Não há aquecimento dos gases de entrada, uma vez que em HT-PEMFC a umidificação externa não é demandada. Dessa forma, será feita a comparação da distribuição de temperatura particularmente relacionada à membrana quanto aos aspectos de estequiometria, *layout* das placas, substrato e combustível.

A temperatura de operação é essencial no tocante à condução protônica em membranas baseadas em PBI dopadas com ácido. De fato, essa observação decorre da maior mobilidade requerida aos prótons quando na ausência de um solvente líquido, como a água, que atuaria no transporte de água por mecanismo veicular. Nesse sentido, o aumento da temperatura é fundamental para prover essa maior mobilidade aos prótons proveniente de uma rede não dependente de água para condução, como ocorre com o PBI. Em meio líquido, o ácido fosfórico tende a se desprender da membrana e migrar para o eletrodo se a água do produto no cátodo estiver na fase líquida, o que leva à degradação permanente, o que faz o aumento da temperatura e a ausência de umidificação externa uma necessidade nesses sistemas [48].

Fontes volumétricas de calor são causadas devido ao efeito Joule, principalmente devido à resistência protônica do eletrólito. Já, a resistência elétrica dos GDLs e das placas bipolares podem ser negligenciadas por causa da alta condutividade desses materiais. No caso da água, a condensação ocorre quando a pressão parcial do vapor atinge a pressão de saturação. Em células HT-PEM, devido à alta temperatura de trabalho, a pressão parcial da água não consegue atingir a pressão de saturação, sendo nesse caso menor, dessa forma temos apenas água evaporando recebendo calor da fonte de aquecimento e das reações químicas. A água produzida no cátodo evapora e seu calor é transmitido por convecção para os gases que estão circulando e por condução e convecção para os meios porosos. Devido à produção de água no cátodo, as pressões parciais de vapor são ligeiramente mais altas perto da membrana e mais baixas nas placas bipolares e nas interfaces dos GDLs [95].

Como pode ser observado na Figura 6.31, há uma diferença considerável de temperatura entre a região central (a região central é mais seca, como mostrou as figuras de transporte de vapor d'água) e as regiões mais próximas da entrada e saída dos canais de fluxo, indicando que a distribuição de temperatura da membrana também é governada pela temperatura dos gases de entrada (os gases entram a 298,15 K). Além disso, a região próxima à entrada do cátodo mostra uma temperatura aproximada de 120 °C para o fluxo λ , 130 °C fluxo 2λ e aproximadamente 105 °C para o fluxo 4λ , (existe menor concentração de água na entrada do canal catódico e anódico, (ver Figuras 6.17 a 6.19). De fato, as menores temperaturas são mais perceptíveis nas regiões mais próximas da entrada do cátodo, em vez

da entrada do ânodo. Provavelmente, isso se deve à menor condutividade térmica do oxigênio em relação ao hidrogênio. Nota-se também que variando a estequiometria a temperatura de saída do canal catódico é aumentada quando se passa bruscamente para o fluxo 4λ , sendo aproximadamente $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ maior do que a variação da temperatura para os fluxos λ e 2λ .

Isso se deve provavelmente ao transporte difusivo de água ser menor no fluxo 4λ com menos água no lado do cátodo de forma que a região na saída do cátodo se torne mais seca e mais quente (ver Figuras 6.19 e 6.20). Quanto aos canais de saída do ânodo, praticamente a temperatura se manteve elevada e constante (em torno de $175\text{ }^{\circ}\text{C}$) nas três configurações estequiométricas, fato que pode ser entendido como tendo o compartimento anódico uma menor concentração de água do que do lado do cátodo. O hidrogênio se aquece muito rapidamente (alta condutividade e capacidade térmica) e atinge a temperatura de operação da célula logo após entrar nos canais de fluxo de gás.

Figura 6.31- Distribuição de temperatura em ($^{\circ}\text{C}$) na membrana serpentina 1 em 130 mV, (a) λ , (b) 2λ , (c) 4λ

Fonte: autoria própria

Ainda na Figura 6.31 percebe-se também que a temperatura da membrana para o fluxo λ (item a), não estabiliza em 180°C como para os fluxos 2λ e 4λ para a mesma condição de contorno (coeficiente de transferência de calor por convecção), fato que pode ser justificado devido a membrana do item (a) conter mais vapor de água por causa do menor fluxo como indicou as Figuras 6.17 a 6.19.

A Figura 6.32 apresenta a distribuição de temperatura em grau Celsius na membrana para as serpentinas 2, 3 e interdigital considerando fluxo 2λ . Observa-se pela figura que o comportamento da temperatura segue as mesmas características como apresentado na Figura 6.31 para o fluxo 2λ . O modelo *beta* apresentou uma área maior de propagação do calor na entrada do canal catódico, como também uma região mais aquecida na entrada do hidrogênio, essas diferenças se devem provavelmente ao formato dos canais de fluxo. Comparando o modelo serpentina 2 que possui os canais de entrada e saída de oxigênio contrários ao do modelo serpentina 1, percebe-se que na saída do cátodo, a temperatura é ligeiramente maior (cerca de 15°C) quando comparado a Figura 6.31 (b) que representa o mesmo fluxo (2λ). No lado do ânodo praticamente não houve alterações quanto aos valores de temperatura.

Figura 6.32- Distribuição de temperatura em ($^{\circ}\text{C}$) na membrana em 130 mV
(a) serpentina 2, (b) serpentina 3, (c) interdigital

Fonte: autoria própria

A Figura 6.33 apresenta a distribuição de temperatura na membrana para o combustível etanol. Observa-se nesse caso, maiores temperaturas na entrada do ânodo, devido a condutividade térmica desse combustível ser maior do que a do oxigênio. Em geral, a distribuição de temperatura é semelhante aos modelos utilizando hidrogênio como combustível.

Figura 6.33- Distribuição de temperatura em (°C) na membrana em 130 mV para o etanol

Fonte: autoria própria

Observando também os efeitos da distribuição de temperatura na membrana com o uso da MPL no substrato, como ilustra a Figura 6.34, é visível um aumento em cerca de 20 °C na saída do canal catódico e ligeiramente mais quente também na saída do canal anódico no modelo com MPL. Dessa forma utilizando o substrato com MPL, ocorre um ligeiro aumento da temperatura na membrana, como também reportado por Jie et al. [118]. Esse aumento de temperatura acaba interferindo no transporte de água como mostrou as Figuras 6.29 e 6.30.

Figura 6.34- Distribuição de temperatura em ($^{\circ}\text{C}$) na membrana em 130 mV
(a) MPL, (b) ELAT

Fonte: autoria própria

Na Figura 6.35 é apresentada a distribuição de temperatura nas placas bipolares devido exclusivamente ao calor gerado pelos pares de resistências elétricas. As condições de contorno associadas a esse campo de temperaturas são a condição de fluxo convectivo (ver Eq. 3.50) e a condição de temperatura prescrita nas superfícies de controle associadas aos dispositivos de aquecimento.

Figura 6.35- Distribuição de temperatura em ($^{\circ}\text{C}$) na placa bipolar

Fonte: autoria própria

6.5 Distribuição da densidade de corrente

A Figura 6.36 apresenta a magnitude da distribuição da densidade de corrente na interface eletrodo-membrana do lado do cátodo para a serpentina 1 comparando os fluxos λ , 2λ e 4λ no potencial de 493 mV. Como pode ser visto nessa figura, valores mais elevados de densidade corrente são observados próximo às bordas da superfície, especialmente em direção as regiões de entrada e de saída do catodo e ânodo. Isso é razoável porque o vapor de água precisa se difundir através do meio poroso em direção aos canais de fluxo de gases antes de deixar a célula. Também na região central há menor valor da densidade de corrente em todas as configurações, isso se deve principalmente por ambos os modelos *alfa* e *beta* apresentarem como foi visto nas figuras de transporte de água, baixos valores de vapor d'água na região central, o que torna essa região mais quente como apresentado nas figuras de distribuição de temperatura. De certa forma, o transporte de água e a temperatura da célula afetam a distribuição de densidade de corrente principalmente nas regiões centrais de ambos os modelos.

Figura 6.36- Distribuição de densidade de corrente na interface eletrodo-membrana do lado do cátodo serpentina 1 em 493 mV (a) λ , (b) 2λ , (c) 4λ

Fonte: autoria própria

Observando as Figuras de 5.5 a 5.7 as curvas de polarização com melhor resultado foram obtidas nas estequiometrias 2λ e ligeiramente melhor em algumas curvas na estequiometria 4λ , o que pode ser percebido também na Figura 6.37(a), o que por sua vez, evidencia que a concentração molar de oxigênio é menor na saída do cátodo justamente na configuração λ . A temperatura se relaciona com a concentração de O_2 , pois, para baixas concentrações, maior é a temperatura (ver Figura 6.31, saída do cátodo é mais quente para menores concentrações de O_2), isso é mais visível entre as estequiometrias λ e 2λ .

Com a diminuição do potencial a densidade de corrente aumenta e de acordo com a Figura 6.38 que representa a operação extrema da célula a combustível, a

densidade de corrente para a estequiometria λ (item a) é menor quando comparada a 2λ e 4λ . Isso se deve ao fato que na estequiometria λ , o esgotamento de oxigênio é um pouco mais pronunciado na taxa de fluxo mais baixa resultando em uma cinética de reação mais lenta no lado do cátodo. Percebe-se também pela Figura 3.38 que a densidade de corrente no item (a) é muito menor nas extremidades mais próximas as entradas e saídas dos canais comparadas aos itens b e c.

Figura 6.37- Concentração molar de oxigênio serpentina 1 em 493 mV (a) λ , (b) 2λ , (c) 4λ

Fonte: autoria própria

Figura 6.38- Distribuição de densidade de corrente na interface eletrodo-membrana do lado do cátodo serpentina 1 em 130 mV (a) λ , (b) 2λ , (c) 4λ

Fonte: autoria própria

Já a Figura 6.39 ilustra a distribuição da densidade de corrente para o modelo *beta* (interdigital) em Acm^{-2} . Observa-se pela figura, valores inferiores quando comparado aos resultados apresentados na Figura 6.38. Fato que foi constatado também nas curvas de polarização da Figura 6.13 onde das três curvas experimentais, a curva simulada se aproximou da curva experimental que alcançou maior densidade de corrente (aproximadamente $2400 mAc m^{-2}$). Apesar do elevado valor alcançado, com essa geometria, o fluxo de gás é forçado a passar pelo meio poroso para chegar à saída e, com isso, as moléculas das espécies podem chegar à superfície do catalisador com muito mais rapidez pelo processo de convecção e

difusão. Nos outros projetos, o fluxo de gás não é forçado a passar pelo meio poroso; portanto, as espécies só atingem a superfície do catalisador por meio de difusão. Este fato pode levar a regiões mais quentes no MEA e possíveis tensões térmicas como mostrou as Figuras 6.31 e 6.32.

Figura 6.39- Distribuição de densidade de corrente na interface eletrodo-membrana do lado do cátodo modelo *beta* em 130 mV

Fonte: autoria própria

As Figuras 6.40 e 6.41 apresentam a distribuição de densidade de corrente utilizando etanol como combustível na interface eletrodo membrana lado do ânodo e cátodo respectivamente.

Figura 6.40- Distribuição de densidade de corrente na interface eletrodo-membrana lado do ânodo etanol (a) 493 mV, (b) 130 mV

Fonte: autoria própria

Figura 6.41- Distribuição de densidade de corrente na interface eletrodo-membrana lado do cátodo etanol (a) 493 mV, (b) 130 mV

Fonte: autoria própria

De acordo com as Figuras 6.40 e 6.41, as densidades de corrente do lado do ânodo e cátodo são ligeiramente diferentes, onde do lado do ânodo apresenta valores um pouco maiores que o lado do cátodo. Isso é razoável, já que a densidade de corrente de troca do lado anódico é bem maior que a corrente de troca catódica (ver tabela 3.4). Comparada as figuras de densidade de corrente utilizando

hidrogênio, o etanol apresenta uma distribuição mais uniforme tanto no centro como nas bordas da interface catalisador-membrana. É surpreendente que o fluxo mássico difusivo de O_2 ($\text{kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$) seja muito semelhante a distribuição de densidade de corrente, com grandes concentrações nas bordas como mostra a Figura 6.42.

Figura 6.42 Fluxo mássico difusivo de O_2 combustível etanol em 130 mV

Fonte: autoria própria

6.6 Distribuição de H_3PO_4

A transferência e a perda de ácido também são questões importantes associadas à degradação do eletrólito e, por consequência, da célula como um todo. A maior parte da condutividade em HT-PEMFCs baseados em PBI é atribuída ao ácido livre distribuído na membrana. A perda do ácido em uma membrana PBI pode ocorrer por meio de uma série de mecanismos, incluindo evaporação, difusão, transporte capilar, compressão do MEA ou lixiviação por água condensada. Um mecanismo particularmente crítico é a lixiviação do ácido com água líquida, que é produzida quando a temperatura da célula a combustível está abaixo de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, por exemplo, durante uma partida a frio ou desligamento [109].

Yu et al. [110], sugerem que o mecanismo proposto de evaporação ácida se intensifica não apenas com a temperatura, mas também com a densidade de corrente devido ao aumento da taxa de geração de água. Isso está de acordo com a polimerização do ácido fosfórico em baixas atividades de água, reduzindo, assim,

o número de moléculas e consequentemente, sua pressão de vapor. Se a atividade da água aumentar devido ao aumento da produção em alta densidade de corrente, o processo é revertido e a pressão de vapor do ácido é aumentada.

Especialmente para HT-PEM, a temperatura de operação mais alta e o forte caráter oxidante do O_2 , induzem uma corrosão muito pronunciada ao material a base de carbono. Este fenômeno de corrosão de carbono leva à formação de óxidos de superfície causando uma diminuição na hidrofobicidade do material do eletrodo. Esta diminuição da hidrofobicidade causa um aumento na perda de eletrólito e na limitação do transporte de massa devido a inundação dos eletrodos [111].

Em condições ideais de operação, a perda de ácido fosfórico do eletrólito pode ser desprezada. Por exemplo, para um MEA (Celtec-BASF) a perda de ácido fosfórico devido à evaporação a uma temperatura de operação de 180 °C é de cerca de $2 \mu\text{gm}^{-2}\text{s}^{-1}$, dessa forma, a taxa de evaporação ácida aumenta com a temperatura. Durante a operação contínua a 180 °C essas baixas taxas de perda de ácido não devem causar perdas de tensão significativas durante a operação da célula [111].

A perda de ácido fosfórico é relatada como sendo muito afetada pela densidade de corrente de operação, porque o estado de hidratação do ácido fosfórico é alterado de acordo com a quantidade de água gerada em diferentes densidades de corrente [112].

A presença de determinadas parcelas de ácido fosfórico nas camadas do catalisador, representa um tipo de perda por difusão, e ocorre devido ao deslocamento do ácido durante a operação da célula a combustível. No entanto, a carga de ácido fosfórico deve ser cuidadosamente ajustada porque, conforme demonstrado por Sousa et al. [72], o desempenho é fortemente afetado de maneiras opostas conforme a carga de ácido fosfórico muda. Por um lado, quando há uma carga de ácido fosfórico excessiva, a condutividade do próton aumenta, o que pode melhorar o desempenho, por outro lado, a resistência ao transporte de massa aumenta devido à diminuição da porosidade da camada catalítica, levando a um comprometimento do desempenho. Os mesmos autores testaram diferentes condições de carregamento e encontraram um valor desejável entre 0,30 e 0,55 da fração volumétrica da membrana PBI na camada catalítica, que ajuda a definir em simulação computacional, o limite em que o ácido fosfórico pode avançar para as camadas catalíticas. No presente trabalho utilizou-se 0,55 como já apresentado na

Tabela 3.2 do capítulo 3. Por outro lado, de acordo com o experimento de radiografia in situ do corte transversal do MEA, elaborado por Maier et al. [107], foi verificado que a concentração do ácido fosfórico na membrana é alterada durante a operação da célula.

Da mesma forma, a concentração de ácido fosfórico na membrana pode variar de acordo com as intensidades da pressão parcial do vapor de água sobre a solução ácida. A concentração de ácido varia à medida que a pressão parcial da água é reduzida ou aumentada. Este efeito é relevante no MEA, já que o equilíbrio entre a produção eletroquímica de água e o transporte do vapor influencia a concentração e, portanto, a condutividade do ácido fosfórico no MEA. Sendo o desempenho do HT-PEFC, determinado significativamente pela distribuição de oxigênio e vapor d'água no MEA [106, pp.10].

A Figura 6.43 indica a distribuição molar de H_3PO_4 na interface catalisador-membrana do lado do ânodo para um potencial de 493 mV na serpentina 1 para diferentes fluxos de gases. O ácido fosfórico altamente concentrado nas condições normais de temperatura e pressão, é hidrofílico e tende absorver água. Na operação da célula a combustível a 180 °C, são produzidas parcelas consideráveis de vapor de água, o que leva a uma provável diluição do ácido fosfórico. Devido à essa variação de umidade, é difícil estimar experimentalmente a sua concentração na membrana. Os modelos desenvolvidos no presente trabalho, utilizam uma abordagem que acopla a pressão parcial da água, a difusividade dos gases e a temperatura de operação como indicaram as equações 3.8, 3.9 e 3.10. De acordo com Siegel et al. [73] é esperado que a concentração de H_3PO_4 dentro do MEA mude durante a operação da célula.

Na Figura 6.43 considerando que as fases de líquido/vapor do ácido fosfórico estão em equilíbrio, a fração molar varia de 0,75 a 0,50 para o fluxo 1, 0,77 a 0,69 para o fluxo 2 e 0,77 a 0,74 para o fluxo 4.

A concentração de H_3PO_4 depende também da temperatura e da umidade relativa [55]. Como pode ser visto na Figura 6.44 dada pela Equação 3.11, a fração molar do ácido fosfórico diminui com o aumento da temperatura e da umidade relativa. Isso resulta da dependência da temperatura da pressão de vapor d'água sobre o ácido fosfórico. Combinada com a pressão parcial real da água, a pressão do vapor é a força motriz da evaporação, portanto, da mudança de volume, conforme mostrado na equação (3.12). Como pode ser observado na Figura 6.43,

as condições secas na entrada de gás do lado do ânodo faz com que a concentração de H_3PO_4 seja maior. Onde na configuração λ a maior concentração está mais distribuída ao longo da membrana quando comparada as configurações 2λ e 4λ que apresentaram semelhança na distribuição de ácido fosfórico.

Além disso, na saída do ânodo, os canais de fluxo contêm mais vapor de água por causa da taxa de evaporação mais alta, conforme mostrado nas Figuras 6.17 a 6.19. Os valores da fração mássica vão decrescendo ao longo das saídas, onde ocorrem as maiores temperaturas (ver Fig. 6.31) e concentração de água. Também de acordo com a Figura 6.43, a variação da fração molar é mais brusca no fluxo λ (item a) devido a maior difusão de vapor de água como já comentado nas Figuras 6.17 a 6.19.

Figura 6.43- Frações molares de H_3PO_4 na interface catalisador-membrana do lado do ânodo serpentina 1 em 493 mV (a) λ , (b) 2λ (c) 4λ

Fonte: autoria própria

Figura 6.44- Influência da temperatura e umidade relativa na fração molar de H_3PO_4

Fonte: autoria própria

A Figura 6.45 mostra a variação de fração molar de ácido fosfórico na interface catalisador-membrana do lado do ânodo e cátodo para a serpentina 1 fluxo 2λ. A concentração calculada de H_3PO_4 muda para diferentes potenciais e correntes, porque mais água é produzida, diminuindo com a diminuição do potencial e com o aumento da densidade de corrente. Como constatado também por Siegel et al. [73] os resultados dos modelos indicam que a concentração de H_3PO_4 é reduzida para maiores pressões parciais de vapor de água nas saídas dos canais de fluxo anódico ou catódico como apresentado e explicado na seção 6.3.1. Os resultados da figura 6.45 também são similares ao trabalho de Siegel et al. [71]. Nota-se também que as frações molares no lado do cátodo são um pouco maiores, isso provavelmente se deve ao fato do compartimento catódico apresentar em geral, temperaturas menores na entrada e saída dos canais de fluxo como mostraram as figuras 6.31 e 6.32. Dessa forma, devido ao compartimento anódico apresentar maiores temperaturas do que o catódico, a taxa de evaporação ácida é aumentada com a elevação da temperatura, fazendo com que a concentração de ácido fosfórico seja menor no lado do ânodo.

Figura 6.45- Frações molares de H_3PO_4 na interface catalisador-membrana serpentina 1 em 493 mV (a) lado do ânodo, (b) lado do cátodo

Fonte: autoria própria

Os valores de concentração de H_3PO_4 e a temperatura influenciam a difusividade do oxigênio e hidrogênio. Por exemplo, verificando o que ocorre com a difusividade do oxigênio e hidrogênio como indicam as Figuras 6.46 e 6.47, para as condições de operação, os valores dos fluxos difusivos ligeiramente mais baixos estão localizados perto das entradas dos canais, onde a concentração de ácido fosfórico é mais elevada e a temperatura também é mais baixa, enquanto na maior parte da membrana, os valores permaneceram praticamente constantes. Nota-se também pelas Figuras 6.46 e 6.47 que os valores são mais baixos para o modelo *beta* o que pode ser complementado pela Figura 6.48 que mostra a variação de ácido fosfórico nesse modelo com variações menores quando comparado ao modelo *alfa* (Fig.6.43). Esta observação justifica o desempenho menor desse modelo como apresentado anteriormente. Os reagentes fluem a uma taxa mais alta através dos canais periféricos, enquanto quantidades menores circulam pelos canais centrais. A concentração de vapor cresce rapidamente, causando uma menor concentração de oxigênio nos locais ativos do catalisador e uma difusão mais difícil do oxigênio devido à presença de mais vapor de água. Dados experimentais ou computacionais incluindo as espécies ácidas na fase de vapor dentro da faixa de concentração expostos nas Figuras de 6.43 a 6.50, são escassos. Apenas muito poucas

publicações de dados estão disponíveis, como também constataram Siegel et al. [71].

Figura 6.46- Fluxo mássico difusivo de O_2 ($kgm^{-2}s^{-1}$) 130 mV, (a) serpentina 1, (b) interdigital

Fonte: autoria própria

Figura 6.47- Fluxo mássico difusivo de H_2 ($kgm^{-2}s^{-1}$) em 130 mV, (a) serpentina 1, (b) interdigital

Fonte: autoria própria

Figura 6.48- Fração molar de H_3PO_4 na interface catalisador-membrana do lado do ânodo modelo *beta* em 493 mV

Fonte: autoria própria

Figura 6.49- Frações molares de H_3PO_4 na interface catalisador-membrana com MPL em 493 mV, (a) lado ânodo (b) lado cátodo

Fonte: autoria própria

Figura 6.50- Frações molares de H_3PO_4 na interface catalisador-membrana com ELAT em 493 mV (a) lado ânodo, (b) lado cátodo

Fonte: autoria própria

De acordo com os resultados das Figuras 6.29, 6.30 e 6.34 existem relações quanto a distribuição de vapor d'água e temperatura, com a concentração de ácido fosfórico na membrana. Nessas figuras evidencia-se, um ligeiro aumento de temperatura nas saídas dos canais e um ligeiro aumento de vapor d'água na saída do ânodo. Nota-se que com o substrato MPL (Fig. 6.49) a concentração de H_3PO_4 é menor na saída do canal de hidrogênio, pois nesse ponto de acordo com a figura 6.34 (a) a temperatura é razoavelmente mais alta e consequentemente sua pressão parcial também é maior fazendo com que a concentração de ácido fosfórico seja reduzida. Já no lado do cátodo, com o uso de MPL (Fig. 6.49 b), ocorre uma maior concentração de ácido fosfórico quando comparada a Figura 6.50 b, fato que pode auxiliar a Figura 5.10 por ter apresentado um resultado inferior com o substrato MPL, pois, quando há uma concentração de ácido fosfórico excessiva, a resistência ao transporte de massa aumenta devido à diminuição da porosidade da camada catalítica, o que pode diminuir o desempenho.

Figura 6.51- Frações molares de H_3PO_4 na interface catalisador-membrana em 130 mV para o etanol (a) lado ânodo, (b) lado cátodo

Fonte: autoria própria

A Figura 6.51 ilustra a distribuição de ácido fosfórico no modelo utilizando etanol como combustível. Como pode ser visto, a distribuição de ácido fosfórico no etanol segue o mesmo comportamento quando utilizado hidrogênio como combustível. Como já foi constatado, a difusividade mássica do oxigênio na membrana depende da temperatura e concentração de H_3PO_4 . Para o etanol, a difusividade do O_2 é vista na Figura 6.42 apresentando magnitudes bem menores quando comparada a Figura 6.46 relacionada ao combustível hidrogênio. No caso da Figura 6.51 percebe-se o mesmo comportamento da Figura 6.45 que mostra a concentração de H_3PO_4 menor no lado anódico devido a maior taxa de evaporação ácida.

6.7 Frações mássicas

A Figura 6.52 apresenta a fração mássica de etanol e água no potencial de 130 mV. Como já esperado, a fração de etanol vai diminuindo ao longo dos canais de fluxo em direção aos canais de saída. As frações de ambas as espécies foram determinadas a partir da concentração inicial de etanol, ou seja, $5,6 \text{ molL}^{-1}$.

Figura 6.52- Fração mássica em 130 mV (a) etanol, (b) água lado ânodo

Fonte: autoria própria

Já a Figura 6.53 é referente as frações mássicas de hidrogênio e água correspondente ao modelo *alfa* (serpentina 2) fluxo 2 λ . E a Figura 6.54 é referente ao modelo *beta*.

Figura 6.53- Fração mássica em 130 mV modelo *alfa* (a) hidrogênio, (b) água lado ânodo

Fonte: autoria própria

Como já constatado na Figura 6.24, o modelo *beta* apresentou menor fluxo difusivo de vapor d'água, dessa forma é plausível que as frações mássicas de água sejam inferiores ao modelo *alfa*. Nota-se também por essas figuras que as frações de água vão aumentando em direção a saída, isso é razoável, já que existe a difusão reversa que contribui para o acréscimo de vapor d'água na saída do ânodo.

Figura 6.54- Fração mássica em 130 mV modelo *beta* (a) hidrogênio, (b) água lado ânodo

Fonte: autoria própria

6.8 Considerações sobre os resultados computacionais

Em geral, as curvas de polarização mostraram uma boa concordância entre os resultados experimentais e computacionais. A parametrização adotada para ambos os modelos, foi suficiente para atender os requisitos de confiança quanto aos resultados apresentados. Visto que, foram embasadas em diversas referências consultadas ao longo do trabalho. Quanto aos resultados de transporte de vapor d'água, fica claro que sua influência interfere em parte no desempenho da HT-PEMFC e foi demonstrado que uma quantidade considerável de água no estado de vapor pode atravessar o MEA no sentido do cátodo para o ânodo. Em geral, o aumento da estequiometria favoreceu o aumento do desempenho da célula como demonstrado na seção 5.4, onde a estequiometria 2λ obteve um melhor desempenho quando comparada a estequiometria λ . A melhoria geral na concentração molar de oxigênio é limitada, indicando que aumentar ainda mais a razão estequiometria (para 4λ por exemplo), a um valor mais alto tem melhorias insignificantes no desempenho da célula, como constatado também por Jiao e Li [65].

É possível observar que a estequiometria dos reagentes desempenha um papel decisivo na determinação da distribuição de água entre o cátodo e o ânodo. O aumento da estequiometria do comburente reduz sensivelmente o transporte de água do cátodo para o ânodo, resultando em menor fluxo de água de exaustão do

ânodo (devido a difusão reversa). Por outro lado, a maior estequiometria do hidrogênio (se esse estiver umidificado), aumenta o transporte de água para o cátodo (arrastro eletro-osmótico), levando a um maior fluxo de água na exaustão do cátodo. Essas tendências encontram explicação no fato de que taxas de fluxo mais altas reduzem a concentração de água local, aumentando assim a remoção de água [123].

A presença de água ioniza o ácido fosfórico e aumenta a atividade de prótons, o que, por sua vez, melhora a reação de redução de oxigênio (o desempenho em 2λ foi maior do que em 4λ , ver Figuras 5.5 a 5.7). Além disso, o coeficiente de difusão do oxigênio aumenta com o conteúdo de água. Isso ocorre porque a presença de água diminui a viscosidade do H_3PO_4 e, portanto, facilita o transporte de oxigênio dentro dele [97], visto que, para estequiometrias reduzidas o fluxo reverso aumenta deixando o compartimento catódico carente de água e dessa forma comprometendo os resultados de desempenho como foi apresentado nas Figuras 6.1, 6.4, 6.7 e 6.10. Já com uma estequiometria mais baixa como em λ , a concentração de água na saída do ânodo pode ficar muito alta, o que, por sua vez, reduz a concentração de hidrogênio [51] e que pode também comprometer o desempenho da célula. Como indicou a Figura 6.17 que mostra na saída de hidrogênio um valor de transporte difusivo de vapor d'água de $261,35 \times 10^{-7} \text{ kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$, valor bem maior do que nas estequiometrias 2λ e 4λ . Também, de acordo com Dario et al. [51], o ácido fosfórico é conhecido por desidratar a temperaturas superiores a 120°C , formando ácido pirofosfórico, que é um ácido menos condutor. Dessa maneira a água produzida eletroquimicamente dentro da célula é suficiente para diminuir a formação desse ácido.

A água dentro da célula a combustível está presente devido à reação eletroquímica no eletrodo catódico. Se o transporte de água ocorre através do eletrólito, a água migrada é encontrada na exaustão do ânodo. A medição de umidade relativa na saída do ânodo é, portanto, usada para detectar e quantificar o transporte de água do eletrodo do cátodo ao canal do ânodo através do MEA [123].

Com relação a mudança do posicionamento dos canais dos gases de entrada, e de acordo com os resultados experimentais e computacionais, não é recomendado a disposição cruzada (serpentina 3 e 4), pois, mostraram desempenhos inferiores comparadas às disposições (serpentina 1 e 2) que representam entradas e saídas dos gases dos canais em paralelo. Como indicado nas Figuras 6.22 e 6.23, o compartimento catódico apresentou menor formação de água na serpentina 3 do

que na serpentina 1. Quanto aos resultados de variação das cargas dos catalisadores houve aumento da difusão reversa de vapor d'água com o aumento da carga catalítica.

Os resultados alterando o substrato, provam que o uso do MPL em HT-PEMFC não representa grande efeito na melhoria do desempenho desse tipo de célula a combustível, pois, assemelha-se aos resultados de estequiometria reduzida (λ) como já apresentado (ver explicação no segundo parágrafo dessa mesma seção). Dessa forma, o seu uso é mais indicado em LT-PEMFC, como postulado por Kyungmun e Hyunchul [116]. O efeito do MPL no lado anódico e catódico demonstra um gerenciamento de vapor d'água mais eficiente quando comparado ao uso do ELAT. Por meio da Figura 6.29 observou-se que mais vapor d'água cruza a membrana com o uso de MPL apresentando dessa forma um resultado inferior ao outro substrato.

Os resultados do campo escalar de temperatura principalmente na superfície da membrana, que é um dos componentes mais afetado pelas variações de temperatura, evidenciaram alguns pontos importantes que não podem passar despercebidos. Em primeiro lugar, fica evidente a relevância de estudos de transporte de calor nesses tipos de componentes, ou seja, de acordo com Raj et al. [48] indicam que os parâmetros operacionais, como as temperaturas do gás de entrada do ânodo e do cátodo, afetam a distribuição de temperatura da célula e da membrana. No entanto, observa-se que a temperatura de entrada do cátodo afeta a temperatura da membrana mais do que a temperatura de entrada do ânodo, resultando em uma temperatura que é relativamente baixa na região próxima à entrada do gás catódico. Como o hidrogênio possui maior valor de condutividade térmica está sujeito a uma maior variação de temperatura quando comparado ao oxigênio que possui menor valor de condutividade térmica.

Também de acordo com Akira et al. [121] a distribuição desigual de temperatura causa degradação no eletrólito e camadas do catalisador. A distribuição de temperatura influencia na mudança de fase da água. O comportamento da água influencia o desempenho do HT-PEM quanto aos fluxos de gases nas camadas de difusão e camadas catalíticas.

Em geral, estudos computacionais que adotam modelo isotérmico, não é possível identificar a distribuição de temperatura na célula a combustível. Estudos que adotam modelo não isotérmico são menos frequentes, pois exigem um maior

custo computacional de simulação. Para Chi Young et al. [122] é fundamental considerar a operação não isotérmica porque a distribuição local da temperatura da célula governa a difusão das espécies, a cinética das reações eletroquímicas e a condutividade protônica através da membrana. Além disso, a estimativa da quantidade de geração de calor e distribuição de temperatura através do MEA são cruciais quando a condensação de água é dominante no cátodo.

Quanto aos estudos de distribuição de ácido fosfórico na membrana, como já comentado, pouquíssimos trabalhos apresentam tais resultados. Apenas as referências [55,71,73, 93] apresentaram ilustrações da distribuição de H_3PO_4 sendo que os resultados de distribuição de ácido fosfórico na membrana dessa tese conferem com os resultados das referências [71, 73 e 93]. É digno de nota que para simular tais resultados é preciso inserir as equações 3.12 e 3.13 no software considerando o ácido fosfórico como uma espécie complementar que é dissolvido na membrana e sujeito a variações das pressões parciais de vapor d'água. E como já constatado, em geral, a fração molar do ácido fosfórico diminui com o aumento da temperatura e da umidade relativa. Isso resulta na dependência da temperatura da pressão de vapor d'água sobre o ácido fosfórico.

O fluxo mássico difusivo do oxigênio e hidrogênio está diretamente relacionado com a distribuição de temperatura na membrana implicando também na distribuição de ácido fosfórico como mostrou as Figuras 6.46 e 6.47 onde o fluxo mássico difusivo das espécies aumenta com o aumento da temperatura e diminuição da concentração de ácido fosfórico. A concentração de H_3PO_4 diminui nas saídas dos canais dos gases devido principalmente a variação de temperatura na membrana causando eventuais taxas de evaporação de H_3PO_4 onde a taxa de evaporação é aumentada com o aumento da temperatura. Dessa forma, fica comprovado que a simulação da distribuição de ácido fosfórico em HT-PEMFC, é relevante e interessante, pois permite identificar as condições do desempenho da célula de acordo com o comportamento do ácido fosfórico sob determinadas condições de temperatura e umidade. Os resultados utilizando o etanol como combustível apresentam uma contribuição relevante ao trabalho, já que informações precisas na literatura referentes a esse tipo de combustível em HT-PEMFC são muitos escassos e não inclui resultados como comportamento de ácido fosfórico na membrana.

6.9 Considerações quanto as formulações matemáticas utilizadas

Considerando os resultados apresentados nas seções 6.2 a 6.6, alguns apontamentos podem ser estabelecidos com respeito a formulação matemática dos modelos *alfa* e *beta*. Primeiramente, considerando a comparação com os resultados experimentais e a parametrização dos modelos, pode ser concluído que as formulações reproduzem razoavelmente bem os resultados experimentais disponíveis. Uma atenção especial foi dada a formulação matemática do transporte de momento.

Em domínios porosos, as variáveis de fluxo e as propriedades do fluido são definidas em qualquer ponto dentro do meio através da média das variáveis sobre um determinado volume. Este volume de controle deve ser pequeno em comparação com as dimensões macroscópicas típicas do problema, mas deve ser grande o suficiente para conter muitos poros e elementos da matriz sólida. A porosidade é definida como a fração do volume de controle ocupada pelos poros. A velocidade do fluxo é definida como uma média de volume superficial e corresponde a uma unidade de volume do meio incluindo os poros e a matriz. Em geral, é chamada de velocidade de Darcy, definida como a taxa de fluxo de volume por unidade de seção transversal do meio. Tal definição torna o campo de velocidade contínuo através dos limites entre regiões porosas e regiões de fluxo livre [69].

As variáveis dependentes nas equações de Brinkman são a velocidade de Darcy e a pressão. O fluxo em meios porosos é governado por uma combinação da equação da continuidade e da equação de momento, que juntas formam as equações de Brinkman (equações 3.39 e 3.43). Por exemplo, na equação 3.38, quando o número de Reynolds é muito pequeno ($Re \ll 1$), as forças inerciais (1) são muito pequenas em comparação com as forças viscosas (3) e podem ser desprezadas nessa equação, onde não é o caso dessa tese (ver tabela 3.9). No caso de um fluxo com densidade variável, a equação 3.39 e a equação 3.43 devem ser resolvidas juntamente com a equação de estado que relaciona a densidade à temperatura e pressão (por exemplo, a lei dos gases ideais).

Para fluxo incompressível, a densidade permanece constante para as partículas do fluido, ficando o primeiro termo a esquerda do sinal de igualdade da equação 3.39 igual a zero, onde também não é o caso, pois nesse trabalho adotou-

se fluido compressível. A equação de Navier-Stokes apresentada em 3.38, merece um comentário a parte. Como é uma equação que faz parte do estudo da mecânica dos fluidos, ela representa a relação entre tensão e taxa de deformação para um fluido newtoniano viscoso e compressível. Além dos cientistas que leva o nome da equação, destaca-se outros colaboradores tais como Newton, Euler e Cauchy que foram fundamentais na elaboração para o surgimento dessa equação. Tendo Euler apresentado sua contribuição nas forças de pressão ou tensor de Euler e Cauchy que representa a segunda Lei de Newton aplicada ao conceito de campos (forças inerciais e forças externas ou de campo). Dessa forma, Navier e Stokes introduzem nas equações de Euler e Cauchy o termo de tensor de tensões ou forças viscosas. Apesar das equações de Navier-Stokes não possuírem uma solução analítica, consegue-se resolvê-la de forma aproximada utilizando as técnicas computacionais utilizadas nesse trabalho.

Entretanto, a equação da energia (3.49) tem como objetivo principal a determinação da distribuição de temperatura na célula a combustível. Para isso o COMSOL fornece a física denominada transferência de calor no meio poroso e no meio sólido (*heat transfer in porous media* e *heat transfer in solids*). Essa equação é baseada nas equações de conservação do momento, na equação de difusão de calor (Fourier) e da primeira Lei da termodinâmica. A Figura 6.55 ilustra de forma simplificada os processos de transporte de calor em uma célula a combustível típica funcionando com H_2/O_2 .

Figura 6.55- Transporte de calor em células a combustível

Fonte: autoria própria

A equação 3.44 fornece:

$$\frac{dE_{acu}}{dt} = \dot{E}_{entra} - \dot{E}_{sai} + \dot{E}_g$$

E para regime estacionário a equação 3.44 se transforma em:

$$0 = \dot{E}_{entra} - \dot{E}_{sai} + \dot{E}_g$$

Onde (E_{entra}) ou (E_{sai}) podem ser representados pelos mecanismos de condução, convecção e/ou radiação. Desconsiderando as parcelas de energia que entram no sistema devemos ter a equação anterior como:

$$E_{sai} = \dot{E}_g$$

Expressando na forma de calor teremos:

$$q_{cond} - q_{conv} - q_{rad} = \dot{E}_g$$

Dessa forma a energia química devido as reações das espécies que corresponde a energia gerada (energia disponível), é convertida em energia elétrica (energia pretendida) e energia térmica (energia perdida). A eficiência real do dispositivo nesse caso é o quociente entre a energia pretendida e a energia disponível.

As equações de transporte de carga representadas em 3.59 e 3.60 estão relacionadas aos fenômenos elétricos que ocorrem nos eletrodos e eletrólito e são governadas pela lei de Ohm e suas respectivas conservação de cargas. Nota-se que essas equações são fortemente dependentes da resistividade dos materiais envolvidos e que interferem nos resultados das curvas de polarização na região denominada de queda ôhmica como explicado na seção 1.1.3.

Finalmente, o transporte de espécies representado pela equação 3.69 mostra de forma elegante os fenômenos regidos pela teoria do transporte de massa análoga aos transporte de calor. Da mesma forma que a equação de difusão de Fourier exige um coeficiente de condutividade térmica, a equação de difusão de Fick também exige um coeficiente próprio denominado de coeficiente de difusividade mássica. Do mesmo modo, um gradiente de temperatura é o potencial motriz para a transferência de calor, um gradiente de concentração de uma espécie em uma mistura fornece o potencial motriz para o transporte desta espécie.

A difusividade mássica aumenta com o aumento da temperatura e com a diminuição da massa molar. Também a solubilidade dos gases em ácido fosfórico é importante, pois, depende da constante de Henry e a pressão parcial do gás.

Sendo que a constante de Henry depende fortemente da temperatura do gás. Jakob [124, pp 52] observou que a solubilidade ($\text{mol m}^{-3} \text{atm}^{-1}$) do oxigênio em ácido fosfórico aumenta com a temperatura e diminui com a diminuição da concentração do mesmo.

7

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em resumo, foram apresentados estudos experimentais e computacionais referentes a HT-PEMFC. Os modelos computacionais apresentados foram comparados a resultados experimentais, permitindo avaliar a exatidão dos modelos. Uma breve análise dos resultados experimentais mostrou a relevância desses testes em células a combustíveis bem como as particularidades de cada sistema testado. Nos estudos computacionais foi dada atenção especial no fluxo mássico difusivo de vapor d'água através da membrana como também a distribuição de ácido fosfórico e temperatura na membrana, motivo esse que foi justificado pela carência de estudos similares em HT-PEMFC.

Com os modelos computacionais foi possível verificar o comportamento dos dispositivos trabalhando em alta temperatura sem o processo de umidificação convencional de uma célula em baixa temperatura. Com isso, a ausência de umidificação dos gases de entrada não prejudicou o desempenho dos protótipos analisados, sendo possível através da simulação computacional observar o que realmente acontece dentro dos dispositivos simulados com a ausência de umidificação. Ficou comprovado que a água gerada no compartimento catódico é suficiente para suprir as possíveis carências de umidificação que eventualmente é necessário em células a combustível utilizando membrana PBI. Mais significativamente, a análise computacional permitiu também propor a melhor disposição dos canais de entrada e saída dos gases bem como averiguar o efeito da proporção estequiométrica no desempenho global dos dispositivos. Dessa forma, foi validada por exemplo, a formulação matemática da dinâmica dos fluidos em meios livre e poroso. Foi demonstrado que as formulações de Darcy-Brinkman e Navier-Stokes foram capazes de reproduzir satisfatoriamente o comportamento observado no dispositivo real. Com o fluxo dos

gases apresentando comportamento em desenvolvimento laminar e quase incompressível. Em um meio poroso, o transporte global de momento por tensões de cisalhamento no fluido é frequentemente desprezível: as paredes dos poros impedem o transporte de momento entre o fluido que ocupa poros diferentes. A lei de Darcy, junto com a equação de continuidade e equação de estado para o poro e fluido, fornece um modelo matemático completo adequado para uma variedade de aplicações que envolvem fluxos de meios porosos quando o gradiente de pressão é a principal força motriz. Os mesmos campos de velocidades e pressões, são resolvidos tanto nos domínios de fluxo livre quanto nos domínios porosos. Isso significa que a pressão no fluxo livre e a pressão nos poros são contínuas ao longo da interface entre um domínio de fluxo livre e um domínio poroso.

Quanto ao transporte de espécies, a difusão em meio poroso dado pela lei de Fick também foi coerente com as respostas experimentais, visto que o uso da corrente limite nesse caso coincidiu na grande maioria com as curvas de polarização experimentais na região de polarização por transporte de massa. Ao usar o modelo de difusão da lei de Fick, o fluxo difusivo é formulado em termos de um coeficiente de difusão de Fick. Esse modelo de difusão é computacionalmente menos dispendioso e significativamente mais robusto do que o modelo de difusão de Maxwell-Stefan [69]. Junto com tal modelo é incorporado também a difusão de Knudsen. O mecanismo de transporte de Knudsen é responsável pela interação das espécies com os arredores (colisões interespecies excluídas) por exemplo, a parede do poro quando uma espécie passa através dos meios porosos.

A distribuição de temperatura dada pela equação de conservação de energia, apesar das simplificações assumidas, foi muito bem representada nos modelos de acordo com os resultados obtidos na seção 6.4. Foi demonstrado que na entrada e saída dos canais de fluxo, a distribuição de temperatura depende fortemente da temperatura de entrada dos gases. Tal demonstração coincide com literaturas pesquisadas principalmente nas referências [71 e 73]. Perdas de tensão irreversíveis em uma célula a combustível ocorrem principalmente devido aos fenômenos de transporte de carga no eletrólito (aquecimento Joule), transporte de carga em materiais condutores sólidos e sobrepotenciais de ativação nas reações do eletrodo. Os modelos também representaram com certo grau de confiança a distribuição de ácido fosfórico na membrana, e foi demonstrado que a fração molar do ácido fosfó-

rico diminui com o aumento da temperatura e da umidade relativa. Os fluxos mássicos difusivos do oxigênio e hidrogênio estão diretamente relacionados com a distribuição de temperatura na membrana implicando também na distribuição de ácido fosfórico.

Posicionamentos diferentes das entradas e saídas de gases podem influenciar de forma significativa o desempenho das células a combustível, como foi demonstrado nos resultados dos testes na seção 5.3. Quanto ao formato das placas bipolares, algumas diferenças significativas foram encontradas entre o modelo *alfa* e o modelo *beta*, principalmente quanto a distribuição de temperatura na membrana e distribuição de ácido fosfórico, como apresentado nas Figuras 6.32 e 6.48. O modelo *alfa* mostrou-se superior ao modelo *beta* quanto ao desempenho conferido nas curvas de polarização. Liu et al. [125] também constataram por testes experimentais que o formato em serpentina produz uma potência elétrica maior que o formato interdigital. Da mesma forma, Ferng et al. [126] fizeram testes experimentais em células a combustível PEM e relataram resultados semelhantes. Lobato et al. [127] realizaram testes experimentais para comparar quatro tipos de projetos de campo de fluxo: serpentina, paralela, pino e interdigital, e concluíram que o formato em serpentina tinha a maior potência de saída de todos. Foi demonstrado também a possibilidade do uso do etanol como combustível em HT-PEMFC, já que é praticamente escasso informações via literatura de estudos do uso do etanol em células a combustíveis de alta temperatura. Apesar dos valores inferiores apresentados pelo etanol em comparação com o hidrogênio, ainda sim é uma tecnologia promissora nesses dispositivos e que são necessários muito mais esforços e pesquisas para melhorar os resultados em aplicações com etanol, particularmente em HT-PEMFC.

Conclui-se assim, que a obtenção de resultados experimentais para a validação de modelos computacionais é passível de ser realizada de maneira adequada e sistemática. Em posse dos resultados, foram desenvolvidos modelos capazes de descrever tais dispositivos adequadamente de modo a serem representados como referência para futuros trabalhos exclusivamente em HT-PEMFC.

8

8. PERSPECTIVAS

Considerando o que foi desenvolvido no trabalho e o que já é conhecido na literatura, alguns aspectos podem ser sugeridos para direcionar futuros trabalhos, tanto computacionais como experimentais. Em termos gerais conforme já discutido durante o desenvolvimento desse trabalho, há a necessidade de incorporar nos modelos testados mais recursos de análise de resultados tais como sensores de temperatura em diversos pontos da célula ou também sensores de pressão para verificar a compressão do conjunto. Especificamente no âmbito de simulação, os aspectos imediatos a serem trabalhados podem ser relacionados como:

- ✓ Incorporação de mais recursos tais como análise das tensões térmicas e mecânicas nas membranas;
- ✓ Análise do efeito de compressão total do conjunto na interferência no desempenho do dispositivo;

Futuramente, também é de interesse o estudo de testes com o uso de combustíveis considerados ecológicos além do etanol testado no presente trabalho. Propõem-se também testes utilizando ar no lugar do oxigênio, já que resultados com ar é mais apreciado nos meios de divulgação científicos especializados.

Referências

- [1] CHIBENI, S. S. Algumas observações sobre o método científico. Disponível em: <https://www.unicamp.br/~chibeni/textosdidaticos/metodocientifico.pdf>. Acesso em: 28 fev. 2020.
- [2] HAQUE, M. A.; SULONG, A. B.; MAJLAN, E. H.; LOH, K. S.; HUSAINI, T.; ROSLI, R. Physiochemical Characteristics of Solid Electrolyte Membranes for High-Temperature PEM Fuel Cell. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 14, pp. 371-386, 2019.
- [3] BERNA, S. **Modeling of a high temperature PEM fuel cell**. Dissertation Thesis, Middle East Technical University, Ankara, 2016.
- [4] SOUZA, M. M. **Modelagem e simulação via elementos finitos de uma célula de combustível a etanol direto**. Tese de doutorado, UFRGS, Rio Grande do Sul, 2018.
- [5] CAIXETA, L., S. **Instrumentação e controle de um sistema de célula a combustível de membrana polimérica**. Dissertação de mestrado, UFRJ, Rio de Janeiro, 2010.
- [6] OLIVEIRA, P., S., P. **Estudo de confiabilidade das células a combustível do tipo PEM produzidas no IPEN**. Tese de doutorado, USP, São Paulo, 2014.
- [7] FREIRE, L., S. **Estudo da influência dos parâmetros operacionais de células a combustível do tipo PEM utilizando geometria dos canais de distribuição dos gases diferentes no eletrodo catódico**. Dissertação de mestrado, UFAM, Manaus, 2013.
- [8] SILVA, R. P. **Desenvolvimento de membranas não-fluoradas a base de PBI para aplicação em células a combustível de etanol direto de alta temperatura**. Plano de trabalho de mestrado, IPEN, São Paulo, 2019.
- [9] DARIO, B.; STEPHAN S.; VICENTE R.; ATTILA H. Water transport study in a high temperature proton Exchange membrane fuel cell stack. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, pp. 10627-10640, 2014.

- [10] NUNES, G. M. F. **Caracterização de pilha de combustível de hidrogénio e monitorização de célula individual**. Dissertação de mestrado, Instituto Superior Técnico-Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2010.
- [11] FERREIRA, JOÃO PEDRO. **Modelagem multifásica e simulação numérica do processo de separação por cromatografia gasosa**. Dissertação de mestrado, UFSC, Florianópolis, 2020.
- [12] MIRZAEIFAR, R.; ELAHINIA, M. H. Mathematical Modeling and Simulation. Shape Memory Alloy Actuators: Design, Fabrication and Experimental Evaluation, p. 45–83, 2015.
- [13] Discretizing the Weak Form Equations.
<https://br.comsol.com/blogs/discretizing-the-weak-form-equations/> Acesso em: 20 mai. 2020.
- [14] CHENG, L. J.; STEVE, L. C. H.; TZUNG, Y. T.; WESLEY, J. Y. C. A novel asymmetric polybenzimidazole membrane for high temperature proton exchange membrane fuel cells. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, pp. 4225-4233, 2014.
- [15] QINGFENG, L.; HJULER, H. A.; BJERRUM, N. J. Phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes: physiochemical characterization and fuel cell applications. **Journal of Applied Electrochemical**, v. 31, pp. 773-779, 2001.
- [16] RAJ, K. A. R.; ABDUL, R.; QUAN, L.; ZHANG, C.; SIEW, H. C. A review on modelling of high temperature proton Exchange membrane fuel cells (HT-PEMFCs). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, pp. 3142-3165, 2017.
- [17] SU, A.; FERNG, Y. M.; HOU, J.; YU, T. L. Experimental and numerical investigations of the effects of PBI loading and operating temperature on a high-temperature PEMFC. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, pp. 7710-7718, 2012.
- [18] PURUSHOTHAMA, C.; HYUNCHUL, J. Three-dimensional non-isothermal modeling of a phosphoric acid-doped polybenzimidazole (PBI) membrane fuel cell. **Solid State Ionic**, v. 225, pp. 30-39, 2012.
- [19] PURUSHOTHAMA, C.; HYUNCHUL, J. Numerical modeling and investigation of gas crossover effects in high temperature proton exchange membrane (PEM) fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, pp. 7704-7714, 2013.

- [20] DENVER F. C.; NORMAN, D. H. M. A two-phase model of an intermediate temperature PEM fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, pp. 832-841, 2007.
- [21] ROSLI, R. E.; SULONG, A. B.; DAUD, W. R. W.; ZULKIFLEY, M. A.; HUSAINI, T.; ROSLI, M. I.; MAJLAN, E. H.; HAQUE, M. A. A review of high-temperature proton exchange membrane fuel cell (HT-PEMFC) system. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, pp. 9293-9314, 2017.
- [22] RONGHUAN, H.; QINGFENG, L.; ANDERS, B.; JENS, O. J.; NIELS, J. B. Physicochemical properties of phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes for fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v. 277, pp. 38-45, 2006.
- [23] QINGFENG, L.; JENS, O. J.; ROBERT, F. S.; NIELS, J. B. High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells. **Progress in Polymer Science**, v. 34, pp. 449-477, 2009.
- [24] HAQUE, M. A.; SULONG, A. B.; LOH, K. S.; MAJLAN, E. H.; HUSAINI, T.; ROSLI, R. E. Acid doped polybenzimidazoles based membrane electrode assembly for high temperature proton exchange membrane fuel cell: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, pp. 9156-9179, 2017.
- [25] SASWATA, B.; TAPAS, K.; THI, X. H. N.; NAM, H. K.; KIN T. L.; JOONG, H. L. Polymer membranes for high temperature proton Exchange membrane fuel cell: Recent advances and challenges. **Progress in Polymer Science**, v. 36, pp. 813-843, 2011.
- [26] SIWON, K.; TIMOTHY, D. M.; RUSSEL, H. K.; DONGWOOK, K.; YANG, W.; RADENKA, M. The effect of binder content on the performance of a high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell produced with reactive spray deposition technology. **Electrochimica Acta**, v. 177, pp. 190-200, 2015.
- [27] QINGFENG, L.; HJULER, H. A.; BJERRUM, N. J. Phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes: physiochemical characterization and fuel cell applications. **Journal of Applied Electrochemical**, v. 31, pp. 773-779, 2001.
- [28] COMSOL MULTIPHYSICS. Batteries & fuel cells module user's guide materials library. Versão 5.3^a. Mass transport analysis of a high temperature PEM fuel cell, 2015.

- [29] DENVER F. C.; NORMAN, D. H. M. Three-dimensional modeling of high temperature PEM fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 160, pp. 215-223, 2006.
- [30] ROSWITHA, Z. Materials and characterization techniques for high-temperature polymer electrolyte membrane fuel cell. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 6, pp. 68-83, 2015.
- [31] QUARTARONE, E., ANGIONI, S., MUSTARELLI, P. Polymer and composites membranes for proton-conducting, High-Temperature Fuel Cells: A Critical Review, **Materials**, v. 10, p. 687-705, 2017.
- [32] XINWEI, S.; STIAN, C. S.; TRULS, N.; ATHANASIOS, C. Composite membranes for high temperature PEM fuel cells and electrolysis: A critical review. **Membranes**, v. 9, 2019.
- [33] DIEDRICHS, A.; RASTEDT, M.; PINAR, F. J.; WAGNER, P. Effect of compression on the performance of a HT-PEM fuel cell. **Journal of Applied Electrochemical**, v. 43, pp. 1079-1099, 2013.
- [34] LOBATO, J.; CANIZARES, P.; RODRIGO, M. A.; PINAR F. J.; ÚBEDA, D. Study of flow channel geometry using current distribution measurement in a high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 196, pp. 4209-4217, 2011.
- [35] ZHANG, J.; XIE, Z.; JIUJUN, Z.; TANG, Y.; SONG, C.; NAVESSIN, T.; SHI, Z.; SONG, D.; WANG, H.; WIKISON, D. P.; SHENG, Z. L.; HOLDCROFT, S. High temperature PEM fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 160, pp. 872-891, 2006.
- [36] UKTAM, R. S.; ELIODORO, C.; MATTEO, F.; PIETRO, A. Pore and macro scale simulations of high temperature proton exchange fuel cells e HTPeMFC e and possible strategies for enhancing durability. **Hydrogen Energy**, v. 42, pp. 26730-26743, 2017.
- [37] GULSAH, E.; MUHAMMET, C.; GAMZE, G.; HUSEYIN, Y. The effects of temperature on transport phenomena in phosphoric acid doped polybenzimidazole polymer electrolyte membrane fuel cell. **Energy**, v. 103, pp. 772-783, 2016.
- [38] VESSELIN, K.K.; GIACOMO, F.; ELIO, J.; MARIAGIOVANNA, M.; RAFFAELO, C. 3D CFD modeling and experimental characterization of HT PEM fuel cells at different anode gas compositions. **Hydrogen Energy**, v. 29, pp. 21663-21672, 2014.

- [39] DEBANAND, S.; TAPOBRATA, D.; SHRIHARI, G.; SOREN, J. A.; PRAKASH C. G. A new modified-serpentine flow field for application in high temperature polymer electrolyte fuel cell. **Applied Energy**, v. 195, pp. 13-22, 2017.
- [40] HONG. S.; CHEN, X.; HAO, C.; SAIF, A. A numerical study on the effects of temperature and mass transfer in high temperature PEM fuel cells with ab-PBI membrane. **Applied Energy**, v. 160, pp. 937-944, 2015.
- [41] JAEMAN, P.; KYOUNGDOUG, M. A quasi-three-dimensional non-isothermal dynamic model of a high-temperature proton exchange membrane fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 216, pp. 152-161, 2012.
- [42] JIE, P.; SEUNG, J. L. Numerical simulation of proton exchange membrane fuel cells at high operating temperature. **Journal of Power Sources**, v. 162, pp. 1182-1191, 2006.
- [43] SOBI, T.; ALEX, B.; SAM, P.; SAHU, A. K.; SANG, C. L.; BYUNG, R. S.; JO, G. K.; DONG, H. L. An experimental and simulation study of novel channel designs for open-cathode high-temperature polymer electrolyte membrane fuel cells. **Applied Energy**, v. 165, pp. 765-776, 2016.
- [44] DOUBEK, G.; ROBALINHO, E.; CUNHA, E. F.; CEKINSK, E.; LINARD, M. Application of CFD Techniques in the Modelling and Simulation of PBI PEMFC. **Fuel Cells**, v. 0, pp. 1-11, 2011.
- [45] YOUNG, J. S.; MINJIN, K.; TAE, H. Y.; KYOUNGYOUN K. Numerical analysis of convective and diffusive fuel transports in high-temperature proton-exchange membrane fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, pp. 15273-15282, 2011.
- [46] DILARA, G.; C.; BERNA, S.; YILSER, D.; INCI, E. Three-dimensional non-isothermal model development of high temperature PEM Fuel Cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, pp. 10834-10841, 2018.
- [47] SHAMARDINA, O.; CHERTOVICH, A.; KULIKOVSKY, A. A.; KHOKHLOV, A. R. A simple model of a high temperature PEM fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, pp. 9954-9962, 2010.

- [48] RAJ, K. A. R.; SIEW, H. C. Analysis of steady state heating configuration for high-temperature proton exchange membrane fuel cell based on multi-physical numerical modelling. **Electrochimica Acta**, v. 222, pp. 280-292, 2016.
- [49] YAN, Y.; JIABIN, W.; XIAOLE, Y.; QING, D.; JIANHUA F. Modeling of high temperature proton exchange membrane fuel cells with novel sulfonated polybenzimidazole membranes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, pp. 13671-13680, 2014.
- [50] SCOTT, K.; PILDITCH, S.; MAMLOUK, M. Modelling and experimental validation of a high temperature Polymer electrolyte fuel cell. **Journal of Applied Electrochemical**, v. 37, pp. 1245-1259, 2007.
- [51] DARIO, B.; STEPHAN S.; VICENTE R.; ATTILA H. Water transport study in a high temperature proton Exchange membrane fuel cell stack. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, pp. 10627-10640, 2014.
- [52] SIEGEL, C. Review of computational heat and mass transfer modeling in polymer-electrolyte-membrane (PEM) fuel cell. **Energy**, v. 33, pp. 1331-1352, 2008.
- [53] HAO, H.; YIBO, Z.; HAO, D.; XU, X.; QING, D.; YAN, Y. Modeling of high temperature proton Exchange membrane fuel cell start-up processes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, pp. 3113-3127, 2016.
- [54] ZHANG, J.; ZHONG, X.; JIUJUN, Z.; YANGHUA, T.; CHAOJIE, S.; TITICHA, N.; ZHIQING, S.; DATONG, S.; HAIJIANG, W.; DAVID, P. W.; ZHONG, S. L.; STEVEN, H. High temperature PEM fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 160, pp. 872-891, 2006.
- [55] KAZDAL, J. T.; LANG. S.; KUHLE, F.; HAMPE, J. M. Modelling of the vapour – liquid equilibrium of water and the in-situ concentration of H_3PO_4 in a high temperature proton exchange membrane fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 249, pp. 446-456, 2014.
- [56] JUNG, O. P.; SUK-GI HONG. Design and optimization of HT-PEMFC MEAs. **Approaches, Status, and perspectives. Springer International Publishing Switzerland**, 2016.
- [57] ROUSSEAU, S.; COUTANCEAU, C.; LAMY, C.; LÉGER, J.-M. Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under

operating conditions with different platinum-based anodes. **Journal of Power Sources**, v. 158, n. 1, pp. 18 – 24, 2006.

[58] LAMY, C.; COUTANCEAU, C.; LEGER, J.-M. The direct ethanol fuel cell: a challenge to convert bioethanol cleanly into electric energy. In: **Catalysis for Sustainable Energy Production**. [S.l.]: Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, pp. 1–46, 2009.

[59] LEONARDO, K. K. MAIA; RUY DE SOUZA JR. Three-dimensional CFD modeling of direct ethanol fuel cells: evaluation of anodic flow field structures. **Journal of Applied Electrochemical**, v. 47, pp. 25-37, 2017.

[60] GOMES, R. S.; SOUZA, M.M.; DE BORTOLI, A. L. Modeling and simulation of a direct ethanol fuel cell considering overpotential losses and variation of principal species concentration. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 136, pp. 371-384, 2018.

[61] ANDREADIS, G.; SONG, S.; TSIAKARAS, P. Direct ethanol fuel cell anode simulation model. **Journal of Power Sources**, v. 157, pp. 657-665, 2006.

[62] LINARES J.J; THAIRO, A. ROCHA; SABRINA ZIGNARI; VALDECIR, A. PAGANIN; ERNESTO, R. GONZALES. Different anode catalyst for high temperature polybenzimidazole-based direct ethanol fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, pp. 620-630, 2013.

[63] SHUQIN, S.; PANAGIOTIS, T. Recent progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cells (DE-PEMFCs). **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 63, pp. 187-193, 2006.

[64] FUEL CELL STORE. Disponível em: <https://www.fuelcellstore.com/carbon-cloth-mpl-w1s1011?search=MPL> Acesso em: 15 mai. 2020.

[65] JIAO, K.; LI, X. A Three-Dimensional non-isothermal model of high temperature proton exchange membrane fuel cells with phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes. **Fuel Cells**, v. 10, pp. 351-362, 2010.

[66] LINGCHAO, X.; CAIZHI, Z.; MINGHUI, H.; SHANGFENG, J.; CHENG, S. C.; ZUCHANG, G.; QUAN, L. Investigation of parameter effects on the performance of high-temperature PEM fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, pp. 23441-23449, 2018.

- [67] VISCOSIDADE DE LÍQUIDOS. Disponível em: <http://termo.furg.br/JAA/EqTer/Apendice2.pdf>. Acesso em 20 dez. 2020.
- [68] SHIAN LI, JINLIANG YUAN, GONGNAN XIE, BEMGT SUNDEN. Numerical investigation of transport phenomena in high temperature proton exchange membrane fuel cells with different flow field designs. **An International Journal of Computation and Methodology**. v.72, pp. 807-820, 2017.
- [69] COMSOL MULTIPHYSICS. Batteries & fuel cells module user's guide materials library. Versão 5.3ª.
- [70] ZHANG, J.; ZHANG, H.; WU, J.; ZHANG, J. PEM Fuel Cell Testing and Diagnosis. Elsevier, 2013. Disponível em: https://books.google.com.br/books?id=f9nuN KYz0JgC&pg=PA236&lpg=PA236&dq=limiting+current+density+pem&source=bl&ots=6i9qyRG5j_&sig=ACfU3U0-QeYIXGEw8KksFdPlj72sC7tCqg&hl=pt-BR&sa=X&ved=2ahUKEwiknrWDu4zpAhWLIbkGHT3fCMc4HhDoATAAegQIChAB#v=onepage&q=limiting%20current%20density%20pem&f=false Acesso em: 28 fev. 2020.
- [71] SIEGEL, C.; SEBASTIAN, L.; ED, F.; PETER, B. Approaches for the modeling of PBI/H₃PO₄ based HT-PEM fuel cells. High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. **Approaches, Status, and perspectives. Springer International Publishing Switzerland**, pp. 387-424, 2016.
- [72] SOUZA, T.; MAMLOUK, M.; SCOTT, K. A non-isothermal model of a laboratory intermediate temperature fuel cell. **Fuel Cells**, v. 10, pp. 693-1012, 2010.
- [73] SIEGEL, C.; BANDLAMUD, G.; HEINZEL, A. Systematic characterization of a PBI/ H₃PO₄ sol-gel membrane- modeling and simulation. **Journal of Power Sources**, v. 196, pp. 2735-2749, 2011.
- [74] BARBIR, F. PEM Fuel Cells Theory and Practice, Elsevier Academic Press, 2005.
- [75] HAFIZ, M. F. AMIN. **Heat Transfer Analysis of PEMFC System Using FEM**. Dissertação de mestrado, Politécnico Di Milano, 2010.
- [76] LI QINGFENG, XIAO GANG, HJULER, H. A.; BERG, R. W.; BJERRUM, N. J. Limiting current of oxygen reduction on gas-diffusion electrodes for phosphoric acid fuel cells. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 141, pp. 3114-3119, 1994.

- [77] KYEONGMIN OH; PURUSHOTHAMA C.; HYUNCHUL, JU. Numerical study of thermal stresses in high temperature proton exchange membrane fuel cell (HT-PEMFC). **International Journal Energy Environ Eng**, v. 39, pp. 2785-2794, 2014.
- [78] ZOLTEK. Disponível em: <https://pdf.directindustry.com/pt/pdf-en/zoltek/panex-30-brochure/38933-575644.html#open>. Acesso em: 15 ago. 2019.
- [79] UBONG, E. U.; SHI, Z.; WANG, X. Three-dimensional modeling and experimental study of a high temperature PBI-based PEM fuel cell. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 156, pp. 1276-1282, 2009.
- [80] SOUZA, T.; MANLOUK, M.; SCOTT, K.; RANGEL, C. M. Three dimensional model of a high temperature PEMFC. Study of the flow field effect on performance. **Fuel Cells**, v. 12, pp. 566-576, 2012.
- [81] SIEGEL, C. High temperature polymer electrolyte membrane fuel cells: modeling, simulation, and segmented measurements. Disponível em: https://books.google.com.br/books?id=PiFkCgAAQBAJ&pg=PA29&lpg=PA29&dq=agglomerate+model+in+COMSOL+Multiphysics&source=bl&ots=cc71U8UgOu&sig=ACfU3U3luUTVU4WNROmNLxN5eNkk7Dvcsw&hl=pt-BR&sa=X&ved=2ahUKEwi5trPZmLzkAhX_KLkGHW3nBPw4ChDoATADegQICBA#v=onepage&q=agglomerate%20model%20in%20COMSOL%20Multiphysics&f=false. Acesso em: 20 set. 2019.
- [82] LIU, H.; LI, P.; HARTZ, A.; WANG, K. Effects of geometry/dimensions of gas flow channels and operating conditions on high-temperature PEM fuel cells. **International Journal Energy Environ Eng**, v. 6, pp. 75-89, 2015.
- [83] KREITH, F.; BOHN, M. S. Princípios de Transferência de Calor. Thomson, 2003.
- [84] Mean Free Path Calculator. Disponível em: <https://www.omnicalculator.com/physics/mean-free-path>. Acesso em: 12 mai. 2020.
- [85] ROSWITHA, Z. Materials and characterization techniques for high-temperature polymer electrolyte membrane fuel cell. **Beilstein Journal of Nanotechnology**. v. 6, pp. 68-83, 2015.

- [86] SELAND F.; BERNING T.; BORRESEN B.; TUNOLD R. Improving the performance of high-temperature PEM fuel cells based on PBI electrolyte. **Journal of Power Sources**, v. 160, pp. 27-36, 2006.
- [87] ANTONIASSI, S. M. **Desempenho elétrico e distribuição dos produtos da célula a combustível com etanol direto utilizando Pt/C, PtSn/C e PtSnO₂/C como eletrocatalisadores anódicos**. Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2013.
- [88] SIEGEL, C.; BANDLAMUDI, G.; HEINZEL A. Modeling Polybenzimidazole/Phosphoric Acid Membrane Behaviour in a HTPEM Fuel Cell. **Proceedings of the COMSOL Conference**, 2008 Hannover.
- [89] NGUYEN G.; SIMON S.; SOREN J. A.; BRENDAN S.; JACK B. Dynamic modeling and experimental investigation of a high temperature PEM fuel cell stack. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, pp. 4729-4739, 2016.
- [90] HARIKISHAN E. R.; JAYANTI S. Thermal management strategies for a 1 KW stack of a high temperature proton exchange membrane fuel cell. **Applied Thermal Engineering**, v. 48, pp. 465-475, 2012.
- [91] KUI JIAO, XIANGUO LI. Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells. **Progress in Energy and Combustion Science**. v. 37, pp. 221-291, 2011.
- [92] SAMUEL, S. A.; FAN, Z.; VINCENZO, L.; SIMON, L. S.; JAKOB, R. V.; SOBI, T.; XIN, G.; CHRISTIAN, J.; SOREN, K. K. A comprehensive review of PBI-based high temperature PEM fuel cells. **International Journal Energy Environ Eng**, v. 41, pp. 21310-21344, 2016.
- [93] QING CAO. **Modelling of High Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells**. Dissertation Thesis, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, Aachen, 2017.
- [94] JOEL H. FERZIGER; MILOVAN PERIC. Computational Methods for Fluid Dynamics. Springer, 2002.
- [95] JULIEN R.; OLIVER, L.; SOPHIE D.; DENIS M. Heat sources in proton exchange membrane (PEM) fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 192, pp. 435-441, 2009.

- [96] JIAO, K.; IBRAHIM, E.; A.; LI, X. Three-dimensional non-isothermal modeling of carbon monoxide poisoning in high temperature proton exchange membrane fuel cells with phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes. **Fuel** v. 90, pp. 568-582, 2011.
- [97] ZHENYU LIU; JESSE S. W.; MORTON H. L.; ROBERT F. S. Study of the oxygen reduction reaction (ORR) at Pt interfaced with phosphoric acid doped polybenzimidazole at elevated temperature and low relative humidity. **Electrochimica Acta**, v. 51, pp. 3914-3923, 2006.
- [98] LI, G.; PICKUP, P. G. Analysis of performance losses of direct ethanol fuel cells with the aid of a reference electrode. **Journal of Power Sources**, v. 161, n.1, pp. 256 – 263, 2006.
- [99] RUY SOUZA JR; DANIELA MARQUES DOS ANJOS; GERMANO TREMILIOSI FILHO; ERNESTO RAFAEL GONZALES; CHRISTOPHE COUTANCEAU; ERIC SIBERT; JEAN-MICHEL LÉGER; KOUAKOU BONIFACE KOKOH. Modeling and simulation of the anode in direct ethanol fuels cells. **Journal of Power Sources**, v. 180, pp. 283 – 293, 2008.
- [100] FERREIRA, JOÃO PEDRO. **Modelagem multifísica e simulação numérica do processo de separação por cromatografia gasosa**. Dissertação de mestrado, UFSC, Santa Catarina, 2020.
- [101] CELIK, I.B., GHIA, U., ROACHE, P.J., FREITAS, C.J., COLEMAN, H., RAAD, P.E., Procedure for estimation and reporting of uncertainty due to discretization in CFD applications, **Journal of Fluids Engineering**, v. 130, pp. 078001-1 - 078001-4, 2008.
- [102] STERN F.; WILSON R.; COLEMAN, H.; PATERSON E. Comprehensive approach to verification and validation of CFD simulations — Part 1: Methodology and procedures, **Transactions American Society of Mechanical Engineers Journal of Fluids Engineering**, v. 123, p. 793, 2001.
- [103] WILSON, R. V. et al. Comprehensive Approach to Verification and validation of CFD Simulations — Part 2: Application for Rans Simulation of a Cargo/Container Ship. **Journal of Fluids Engineering**, v. 123, n. 4, p. 803, 2001.

- [104] MONTEIRO, C.; F.; E. **Simulação computacional do escoamento de ar na climatização de ambientes**. Dissertação de mestrado, UFRJ, Rio de Janeiro, 2016.
- [105] FERESHTEH S. N.; EBRAHIM, N. L.; BENGT, S. Computational analysis of the impact of a micro porous layer (MPL) on the characteristics of a high temperature PEMFC. **Electrochimica Acta**, v. 333, pp. 135552, 2020.
- [106] LIU, F. Interaction of phosphoric acid with cell components in high temperature polymer electrolyte fuel cells. Jülich: Forschungszentrum Jülich GmbH, 2014.
- [107] MAIER, W.; ARLT, T.; WANNEK, C.; MANKE, I.; RIESEMEIR, H.; KRUGER, P.; SCHOLTA, J.; LEHNERT, W.; BANHART, J.; STOLTEN, D. In-situ synchrotron X-ray radiography on high temperature polymer electrolyte fuel cells. **Electrochemistry Communications**, v. 12, n. 10, pp. 1436–1438, 2010.
- [108] WEI DAI, HAIJIANG WANG, XIAO -ZI YUAN, JONATHAN J. MARTIN, DAIJUN YANNG, JINLI QIAO, JIANXIN MA. A review on water balance in the membrane electrode assembly of proton exchange membrane fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, pp. 9461-9478, 2009.
- [109] MARK TONNY, DALSGAARD JAKOBSEN, JEANS OLUF JENSEN, LARS NILAUSEN CLEEMANN, QINGFENG LI. Durability Issues and Status of PBI-Based Fuel Cells. **Approaches, Status, and perspectives. Springer International Publishing Switzerland**, pp. 487-510, 2016.
- [110] YU, S.; XIAO L.; BENICEWICZ BC. Durability studies of PBI-based high temperature PEMFCs. **Fuel Cells**, v. 8, pp. 65–174, 2008.
- [111] MARINA WELSCH, MARKUS PERCHTHALER. Catalyst Support Material and Electrode Fabrication. **Approaches, Status, and perspectives. Springer International Publishing Switzerland**, pp. 315-330, 2016.
- [112] JUNG, OCK PARK, SUK-GI HONG. Design and Optimization of HT-PEMFC MEAs. **Approaches, Status, and perspectives. Springer International Publishing Switzerland**, pp. 331-352, 2016.
- [113] MUHAMMET ÇELİK, GULSAH, OZISIK, GAMZE GENÇ, HUSEYIN YAPICI. The Effect of Microporous Layer in Phosphoric Acid Doped Polybenzimidazole Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell. **Journal of Applied of Mechanical Engineering**, v.3, pp. 2-6, 2014.

- [114] HUANENG SU, QIAN XU, JUNJIE CHONG, HUAMING LI, CORDELLIA SITA, SIVAKUMAR PASUPATHI. Eliminating micro-porous layer from gas diffusion electrode for use in high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 341, pp. 302–308, 2017.
- [115] SHIAN LI, BENGT SUNDÉN. Three-dimensional modeling and investigation of high temperature proton exchange membrane fuel cells with metal foams as flow distributor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, pp. 27323-27333, 2017.
- [116] KYUNGMUN KANG, HYUNCHUL JU. Numerical modeling and analysis of micro-porous layer effects in polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 194, n.2, pp. 763 – 772, 2009.
- [117] FRANK P. INCROPERA, DAVID P. DEWITT, THEODORE L. BERGMAN, ADRIENNE S. LAVINE. Fundamentos de transferência de calor e de massa. LTC, sétima edição, 2014.
- [118] JIE JEREMY ZHOU, SHANTANU SHUKLA, MARC SECANELL. Analysis of the role of the microporous layer in improving polymer electrolyte fuel cell performance. **Electrochimica Acta**, v. 268, pp. 366-382, 2018.
- [119] JOÃO CARLOS MARTINS COELHO. Energia e fluidos, mecânica dos fluidos. V.2. Blucher 2016.
- [120] COMSOL MULTIPHYSICS Documentation. Disponível em: https://doc.comsol.com/5.6/docserver/#!/com.comsol.help.comsol/comsol_ref_fluidflow.25.06.html Acesso em: 22 mar. 2021.
- [121] AKIRA NISHIMURA, MASASHI BABA, KOTARO OSADA, TAKENORI FUKUOKA, MASAFUMI HIROTA, ERIC HU. Temperature Distributions in Single Cell of Polymer Electrolyte Fuel Cell Simulated by an 1D Multi-plate Heat-Transfer Model and a 3D Numerical Simulation Model. **Journal of Energy and Power Engineering**, v. 9, pp. 687-704, 2015.
- [122] CHI-YOUNG JUNG, HYO SUB SHIM, SANG- MANKOO, SANG-HWAN LEE, SUNG-CHUL YI. Investigations of the temperature distribution in proton exchange membrane fuel cells. **Journal of Applied Energy**, v. 93, pp. 733-741, 2012.

- [123] SAMUELE GALBIATI, ANDREA BARICCI, ANDREA CASALEGNO, RENZO MARCHESI. Experimental study of water transport in a polybenzimidazole-based high temperature PEMFC. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, pp. 2462-2469, 2012.
- [124] JAKOB, RABJERG VANG. **HTPEM fuel cell impedance - Mechanistic modelling and experimental characterization**. Dissertation Thesis, Faculty of Engineering and Science, Aalborg University, Denmark, 2014.
- [125] HONG LIU, PEIWEN LI, DANIEL JUAREZ -ROBLES, KAI WANG, ABEL HERNANDEZ -GUERRERO. Experimental study and comparison of various designs of gas flow fields to PEM fuel cells and cell stack performance. **Frontiers in Energy Research**, v. 2, Article 2, pp. 1-8, 2014.
- [126] FERNG, Y. M.; SU, A.; LU, S. M. Experiment and simulation investigations for effects of flow channel patterns on the PEMFC performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, pp. 12-23, 2008.
- [127] LOBATO, J.; CANIZARES, P.; RODRIGO, M. A.; PINAR F. J.; ÚBEDA, D., ESPERANZA MENA. Three-dimensional model of a 50 cm² high temperature PEM fuel cell. Study of the flow channel geometry influence. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, pp. 5510-5520, 2010.

APÊNDICE A – Calibração da carga dinâmica

Para questões de confiabilidade nos resultados experimentais, foi realizado o procedimento de calibração do aparelho responsável em coletar os valores correspondentes as curvas de polarização, ou seja, os valores dos potenciais. Foram realizados dois processos de calibração em datas específicas como mostra as tabelas a seguir:

Tabela A1- Primeira calibração

Data: 02/05/18
Número de Série: MY41002621 6060B
Número de Série interno: 00002354

Setpoint (A)	current (range 6.00)	current (range 60.0)
0,000	0,001	0,001
0,010	0,001	0,001
0,020	0,001	0,010
0,030	0,005	0,010
0,040	0,015	0,026
0,050	0,026	0,042
0,060	0,036	0,042
0,070	0,045	0,057
0,080	0,055	0,074
0,090	0,066	0,074
0,100	0,075	0,089
0,120	0,095	0,105
0,140	0,115	0,121
0,160	0,134	0,153
0,180	0,155	0,169
0,200	0,174	0,185
0,220	0,195	0,201
0,240	0,215	0,233
0,260	0,234	0,249
0,280	0,255	0,265
0,300	0,274	0,281
0,320	0,295	0,312
0,340	0,314	0,328
0,360	0,334	0,344
0,380	0,353	0,360
0,400	0,374	0,391
0,420	0,393	0,407
0,440	0,414	0,423
0,460	0,433	0,456
0,480	0,454	0,471
0,500	0,473	0,487

0,550	0,524	0,535
0,600	0,573	0,583
0,650	0,622	0,630
0,700	0,673	0,693
0,750	0,722	0,742
0,800	0,771	0,789
0,850	0,822	0,836
0,900	0,872	0,884
0,950	0,921	0,932
1,000	0,970	0,979
1,200	1,170	1,186
1,400	1,369	1,392
1,600	1,568	1,583
1,800	1,767	1,790
2,000	1,967	1,980
2,500	2,464	2,488
3,000	2,962	2,979
3,500	3,460	3,487
4,000	3,957	3,979
4,500	4,454	4,488
5,000	4,952	4,981
5,500	5,450	5,489
6,000	5,948	5,981
6,500	X	6,473
7,000	X	6,980
7,500	X	7,474
8,000	X	7,982
8,500	X	8,475
9,000	X	8,983
9,500	X	9,476
10,000	X	9,983
10,500	X	10,476
11,000	X	10,969
11,500	X	11,476
12,000	X	11,970

Tabela A2- Segunda calibração

Data: 12/06/18
 Número de Série: MY41002436 6060B
 Número de Série interno: 00002209

Setpoint (A)	current (range 6.00)	current (range 60.0)
0,000	0,001	0,001
0,010	0,001	0,001
0,020	0,001	0,008
0,030	0,006	0,023
0,040	0,016	0,023
0,050	0,026	0,039
0,060	0,037	0,055
0,070	0,046	0,055
0,080	0,056	0,071
0,090	0,065	0,071
0,100	0,075	0,086
0,120	0,096	0,102
0,140	0,115	0,136
0,160	0,136	0,151
0,180	0,155	0,167
0,200	0,174	0,183
0,220	0,195	0,215
0,240	0,215	0,231
0,260	0,236	0,249
0,280	0,255	0,264
0,300	0,274	0,280
0,320	0,295	0,311
0,340	0,314	0,327
0,360	0,335	0,343
0,380	0,354	0,359
0,400	0,374	0,392
0,420	0,394	0,408
0,440	0,414	0,424
0,460	0,435	0,440
0,480	0,454	0,472
0,500	0,473	0,488
0,550	0,523	0,537
0,600	0,572	0,584
0,650	0,622	0,633
0,700	0,672	0,680
0,750	0,721	0,744
0,800	0,771	0,793
0,850	0,821	0,840
0,900	0,871	0,889
0,950	0,920	0,936

1,000	0,970	0,984
1,200	1,169	1,193
1,400	1,368	1,385
1,600	1,568	1,578
1,800	1,767	1,788
2,000	1,967	1,978
2,500	2,464	2,492
3,000	2,961	2,987
3,500	3,460	3,485
4,000	3,957	3,981
4,500	4,455	4,479
5,000	4,953	4,973
5,500	5,449	5,471
6,000	5,946	5,983
6,500	X	6,483
7,000	X	6,976
7,500	X	7,474
8,000	X	7,972
8,500	X	8,469
9,000	X	8,967
9,500	X	9,480
10,000	X	9,975
10,500	X	10,472
11,000	X	10,970
11,500	X	11,466
12,000	X	11,963

Observa-se pelas tabelas A1 e A2 que no começo do range o erro é maior, à medida que vai aumentando o valor do setpoint da corrente, o erro vai diminuindo.

APÊNDICE B – Contribuições do aluno no programa de pós-graduação

B1- Artigo aceito no European Advanced Energy Materials and Technology Congress

AMC
Advanced Materials Congress

European
Advanced Energy Materials & Technology
Congress

Organised & Sponsored by

IAAM
International Association of
Advanced Materials and Institute of
Advanced Materials, Sweden

VBRI Press
Sustaining the Excellence

25 - 28 March 2018 | STOCKHOLM, SWEDEN

Congress Chair
Ashutosh Tiwari
International Association of
Advanced Materials and Institute of
Advanced Materials, Sweden
General Chair(s)
Matthews Santamouris
University of New South Wales,
Australia
John Wang
National University of Singapore,
Singapore
Teófilo Rojo
Parque Tecnológico de Álava, Spain
Gordon Huang
Beijing Normal University, China
General Co-chair(s)
Gennadi Evmenenko
Northwestern University, USA
Hidemori Minura
National University Corporation
Shizuoka University, Japan
Junjie Qi
University of Science and
Technology Beijing, China
Károly Tokési
Institute of Nuclear Research,
Hungary
Vinich Promarak
Vidyasirimedhi Institute of Science
and Technology, Thailand
Jiansin Zou
Université de Lorraine, France

Members
Alex Gurevich
Old Dominion University, USA
Tae-Woo Lee
Seoul National University, South
Korea
Chun-Guey Wu
National Central University Taiwan,
Taiwan
P. Sudhagar
Tokyo University of Science, Japan
Wojciech M. Budzianowski
Wrocław University of Science and
Technology, Poland
Vincenzo Franzitta
Università degli Studi di Palermo,
Italy
Eric Parteli
Universität zu Köln, Germany
Zhe Li
Swansea University, UK
Van-Thai Pham
Lund University, Sweden
Anne Tanguy
INSA Lyon, France
Stanislav Moshkalev
Universidade Estadual de Campinas,
Brazil
Erwin Povoden-Karadeniz
University of Duisburg-Essen, Germany

21 Oct 2017

INVITATION LETTER

To,
Professor Ricardo Panesi,
IPEN, Brazil
E-mail: ricardopanesi@yahoo.com.br

Dear Professor Panesi,

European Advanced Energy Materials and Technology Congress (AEMC-2018, <https://www.vbripress.com/aemc18/>) is an annual international event for the new age energy materials and technology organised by the International Association of Advanced Materials, Institute of Advanced Materials and VBRI Sverige AB during 25 - 28 March 2018, Stockholm, Sweden. AEMC 2018 is to bring together innovative academics and industrial professionals in the field of advanced energy materials and technology to a common forum. The emphasis on new, largely unpublished research and innovations will make this conference a leading platform for scientific and technological exchange on the imminent advances in the advanced energy materials and technology.

We are pleased to accept your abstract and invite you to join us in this important international event to contribute your own expertise and present (Poster) your work entitled, **'EFFECTS OF BIPOLAR PLATES ON THE PERFORMANCE IN PEM FUEL CELLS'**.

Please note that all delegates are responsible for the payment of their own registration fees and accommodation. AEMC-2018 delegates (including speakers) will not be funded by the conference organiser.

We look forward to welcome you in Stockholm.

Yours sincerely

(Prof. Ashutosh Tiwari)
Executive Chair
European Advanced Energy Materials and Technology Congress - 2018, Sweden
URL: <https://www.vbripress.com/aemc18/>

For VBRI SVERIGE AB

Authorised Signatory

If you have any questions about conference, please contact us.

ABCM
CONGRESSO
INTERNACIONAL
DE ENGENHARIA

25th ABCM International Congress of Mechanical Engineering
October 20-26, 2019, Uberlândia, MG, Brazil

MODELING AND PARAMETRIC ANALYSIS OF PEM FUEL CELLS USING COMPUTATIONAL FLUID DYNAMICS

Ricardo Pimenta, Renato G., I. Kerkachko, Oliveira Neto A., Santiago E. L.

Energy and Nuclear Research Institute, IPEN-CNEN/SP Av. Prof. Lincoln Prestes, 2242 – Cidade Universitária – CEP 05508-900 São Paulo – SP – Brazil

Introduction

The objective of this work is to demonstrate the importance of the computational simulation used in fuel cells, which can, for example, study several components such as: flow channels, membranes, catalyst layer, gas diffusion layer or bipolar plates. The main objective is to present parameterization techniques in order to construct a polarization curve simulate closer to the experimental data. Thus, in this study, a PEM fuel cell is numerically modeled, the model is compared with experimental data and the parameters investigated are the specific surface area of the catalyst layer and the effective conductivity of the electrolyte, with future objectives of studying the degradation in these components. Proton exchange membrane fuel cells (PEMFC), are built out of membrane electrode assembly (MEA) which include the electrodes, electrolyte, catalyst, and gas diffusion layers (GDL) and are an interesting alternative for electrical power generation.

GEOMETRICAL CHARACTERIZATION

Geometric parameters used in the simulation model

Parameter	Value (mm)
Flow channel length	15.2
Flow channel width	0.8
Flow channel height	1
Distribution channels diameter	1.6
MPL thickness	0.08
GDL thickness	0.08
Catalyst layer thickness	0.01
Interconnectors thickness	0.025

Operation conditions used in the simulation model

Parameter	Value	Reference
Anode inlet velocity	1 m/s	Numerical
Anode inlet pressure	1 atm	Numerical
Cathode inlet velocity	1 m/s	Numerical
Cathode inlet pressure	1 atm	Numerical
Electrolyte conductivity	0.001 S/cm	Experimental (Sato et al.)
Initial water saturation	0.001	Experimental (Sato et al.)
Initial air humidity	0.001	Experimental (Sato et al.)
Initial oxygen	0.001	Numerical
Temperature	300 K	Numerical
Electrode charge transfer density at anode	0.001 A/cm²	Experimental (Sato et al.)
Electrode charge transfer density at cathode	0.001 A/cm²	Experimental (Sato et al.)
Initial pH value	Neutral	Experimental
Membrane conductivity	0.001 S/cm	Experimental (Sato et al.)
Water vapor activity	0.001	Experimental (Sato et al.)
Air humidity	0.001	Experimental (Sato et al.)
Oxygen partial pressure	0.001 atm	Experimental (Sato et al.)
Hydrogen partial pressure	0.001 atm	Experimental (Sato et al.)

RESULTS AND DISCUSSION

CONCLUSION

Simulation using computational fluid dynamics is an important tool for analyzing differences between the main parameters. The following conclusions can be drawn from the results:

- Changing the specific surface area, it is possible to have a good approximation of the experimental polarization curve. This is totally related to the value of the generated current density.
- A good agreement between the experimental and the results of the CFD were obtained for values of specific surface area to 700 cm²/mg.
- Membrane proton conductivity is an important parameter in the drop in ohmic resistance.
- The best conductivity values were between 4 and 5 S/m.

REFERENCES

1. Marinho, O. Simulação e modelagem de células a combustível de membrana de troca protônica. Tese de doutorado, USP, São Carlos, 2017.
2. Lopez, L.; Jose Maria Samanero, Yusephat Bukhari, Daniel, Z. Housley, David, L. Jacobson, Fernando, M. Garzon. Unraveling the Effects of Ammonia Exposure on Pt/C Cathodes. Journal of The Electrochemical Society, v. 161, pp. 703-709, 2014

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledges the financial/technical support of CCCH/IPEN-CNEN/SP.

B3- Certificado do congresso

EFFECTS OF BIPOLAR PLATES DESIGNS ON THE PEM FUEL CELL PERFORMANCE

A. R. Q. Panesi

Energy and Nuclear Research Institute, IPEN-CNEN/SP Av. Prof. Linus Pauling, 2242 - Cidade Universitária - CEP 05508-900 São Paulo - SP - Brazil

Introduction

The main objective of this article is to compare two cross-sectional flow field designs (trapezoidal and rectangular serpentine) used in PEMFCs by employing computational fluid dynamics (CFD) technique. The effects of different parameters on the behavior of fuel cells were investigated considering the water concentration, pressure and velocity of distribution, and membrane's current density. In general, the trapezoidal design, besides contributing to the accumulation of water in the channels of the cathode, also presents the tendency to an irregular pressure drop. The fuel cell with rectangular channel was equivalent to the trapezoidal cell in polarization curves. However, the current generation in the rectangular design was slightly higher. The contribution of this work is in the dissemination of the knowledge of the use of computer simulation to solve problems in PEM fuel cells.

COMPUTATIONAL FLUID DYNAMICS MODELLING OF FLOW FIELDS

GEOMETRICAL CHARACTERIZATION

Geometric parameters used in the simulation model

	Bathymetric geometry	
	epigynale	stigmata
Maximum depth [mm]	0.018	0.010
Minimum depth [mm]	0.001	0.001
Mean depth [mm]	0.011	0.007
Standard deviation [mm]	0.008	0.003
95th deviation [mm]	0.008	0.006
99th deviation [mm]	0.010	0.007
How wide is bathymetry (%)	100	100
How wide is bathymetry (%)	100	100
Fractal dimension (FD)	1.0	1.0

Operation conditions used in the simulation model

[illegible]

RESULTS AND DISCUSSION

Water concentration

Membrane current density

Polarisation curves

(a) rectangular (b) trapezoidal

CONCLUSION

Simulation using computational fluid dynamics is an important tool for analyzing differences between different channel designs even when polarization curves show similar performances. Two flow channel shapes and sizes were considered for the analysis of single straight channel PEM fuel cell.

REFERENCES

1. Arvay, A., French, J., Wang, J. C., Peng, X. H., Kannan, A. M. *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 38, pp. 3717-3728, 2013.
2. Choi Kap-Seung, Kim Hyung-Man, Moon Sung-Mo. *Int. J. of Hydrogen Energy*, v. 38, pp. 1613- 27, 2011

ACKNOWLEDGEMENTS

The author acknowledges the financial/technical support of CCCH/IPEN-CNEN/SP.

B5- Certificado do congresso

Three-dimensional CFD modeling of H_2/O_2 HT-PEMFC based on H_3PO_4 -doped PBI membranes

A. R. Q. Panesi¹ · R. P. Silva¹ · E. F. Cunha¹ · I. Korkischko¹ · E. I. Santiago¹

Received: 13 January 2021 / Revised: 30 April 2021 / Accepted: 17 May 2021
© The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2021

Abstract

A complete non-isothermal model of a HT-PEMFC setup using a PBI/ H_3PO_4 membrane was developed, modeled, and solved using COMSOL Multiphysics. Polarization curves were simulated and compared to the corresponding experimental data. In this work, a serpentine flow field and an active area of 5 cm^2 have been implemented in a computational fluid dynamics (CFD) application. The model predicts water vapor transport, mass concentration of H_3PO_4 , temperature, and membrane current density distribution. In this model, the anode feed is pure hydrogen, and oxygen is introduced at the cathode side. The heat transfer model was coupled with the electrochemical and mass transport; a particular heating configuration is investigated for temperature distribution, emphasizing the membrane. The models showed consistency and were used to investigate the behavior of H_3PO_4 concentration and all transport characteristics. The concentration of phosphoric acid decreases with increasing temperature and relative humidity and the diffusive flux of water vapor increases with the decrease of the operating voltage. Two different configurations of inlet and outlet flow channels were analyzed and the results were compared.

Keywords HT-PEMFC · PBI · CFD · Phosphoric acid

APÊNDICE C – Condutividade das membranas

A condutividade experimental das membranas foi determinada em função da temperatura (de 100 a 200 °C) por espectroscopia de impedância na faixa de frequências de 10 Hz a 1 MHz na amplitude do sinal de 100 mV, correspondendo aos valores conforme a tabela 3.4.

De acordo com Roswitha [85] a condutividade depende não apenas do nível de dopagem, mas também da distribuição de ácido na membrana e que pode ser afetada pela desidratação do ácido fosfórico. Em temperaturas acima de 140 °C, a condutividade do ácido fosfórico diminui devido a formação de ácido pirofosfórico ($H_4P_2O_7$) que é produzido pela condensação de duas moléculas de ácido fosfórico com a extração de uma molécula de água. Em operações reais a própria produção de água da reação manteria a membrana hidratada alterando o desequilíbrio entre o ácido fosfórico e o pirofosfórico, contribuindo dessa forma para a melhoria da condutividade. A tabela C1 apresenta o relatório de medida da condutividade da membrana PBI.

Tabela C1- Medida de condutividade

Identificação	Dopagem	Condutividade		Temp. máxima (°C)
		Scm ⁻¹	mScm ⁻¹	
PBI Puro 5 dias	Aprox 120%	0,0069	6,94	150
Identificação	Dopagem	Coef. angular	Coef. angular	Energia de Ativação (kJ/mol)
		S/(1000/T)	S/(1/T)	
PBI Puro 5 dias	Aprox 120%	-1,41	-1407	11,4

Já a figura C1 mostra o gráfico de temperatura e condutividade da membrana. A equação da reta prediz a condutividade para temperaturas acima de 150 °C.

Figura C1- Gráfico temperatura e condutividade

Fonte: Silva [8]

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento,
associada
à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela
Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do
Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.