INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDO DA GEOMETRIA DE CANAIS DE FLUXO
EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL TIPO PEMFC
UTILIZANDO FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL**

André Luiz dos Reis Paulino

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Materiais**

Orientadora:

Prof^ª. Dr^ª. Elisabete Inácio Santiago

SÃO PAULO

2014

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDO DA GEOMETRIA DE CANAIS DE FLUXO
EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL TIPO PEMFC
UTILIZANDO FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL**

André Luiz dos Reis Paulino

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Materiais**

Orientadora:

Prof.^a Dr.^a. Elisabete Inácio Santiago

Versão Corrigida

SÃO PAULO

2014

Dedico aos meus pais,
Adilson e Irene (*in memoriam*)

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela força em todos os momentos e por providenciar todas as condições para esta grande conquista.

À minha família, pelo constante amor, incentivo e dedicação em todas as fases da minha vida.

À Prof.^a. Dr.^a Elisabete Inacio Santiago, pela orientação, confiança, incentivo e paciência durante todo o tempo.

Ao Prof. Dr. Eric Robalinho e Prof. Dr. Edgar Ferrari da Cunha, pelo incentivo e apoio que foram fundamentais para este trabalho.

A todos os membros do Centro de Células a Combustível e Hidrogênio, pelas contribuições diretas e indiretas, e pelo agradável convívio.

Aos colegas alunos do CCCH e visitantes durante este período pelo companheirismo e amizade.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes), pelo apoio financeiro durante o período de bolsa de estudos.

Mesmo onde há ouro e rubis
em grande quantidade,
os lábios que transmitem conhecimento
são uma rara preciosidade.

Provérbios 20:15

RESUMO

Neste trabalho foram analisados diferentes parâmetros geométricos para canais de fluxo em células a combustível tipo PEMFC e sua influência no desempenho do sistema, utilizando a fluidodinâmica computacional. Na análise dos modelos matemáticos, verificou-se que o modelo de aglomerado inundado descreve com maior fidelidade o comportamento de células a combustível, enquanto as equações de Butler-Volmer não consideram as perdas por transporte de massa. Foram avaliadas as seções transversais retangular, trapezoidal e em degrau. O modelo com canais de seção retangular apresentou desempenho elétrico ligeiramente superior, porém os canais com seção trapezoidal propiciam um melhor gerenciamento de água. Em todos os aspectos estudados, os canais com seção em degrau se comportaram de forma análoga aos canais com seção trapezoidal, porém sua construção é menos complexa. Também foram analisadas as configurações serpentina e interdigitada em células de 5 cm², e sua influência na uniformidade da densidade de corrente. Não foram observadas diferenças significativas quanto à eficiência elétrica entre células com as duas configurações. A configuração interdigitada propiciou distribuição mais uniforme de geração de corrente, pois os reagentes são fornecidos em alta concentração por uma maior área da célula. Assim, esta configuração é preferível para aumento de escala.

PALAVRAS-CHAVE: Células a Combustível, CFD, Canais de Fluxo, Placas Bipolares, PEMFC

ABSTRACT

In this work, different geometric parameters for PEMFC flow channels and their influence in cell performance were analyzed using computational fluid dynamics. At first, two mathematical models, the flooded agglomerate model and the Butler-Volmer equations, were compared. It was verified that the equations do not consider mass-transfer losses, while the agglomerate model describes the system more accurately. In a second analysis, rectangular, trapezoidal and step-shaped cross-sections were evaluated. The model with rectangular channels showed a slightly higher electrical performance; however, trapezoidal channels provided better water management. Cells with step-shaped cross-sections were found to be superior to those with trapezoidal channels, due to lower constructive complexity, even though their performance was similar to that of trapezoidal cross-sections in every aspect. Further studies analyzed serpentine and interdigitated channel patterns in 5 cm² cells and their influence in current density uniformity. Again, electrical performance was very similar for both patterns. However, the interdigitated pattern provided more spatial uniformity in current generation, because concentrated reactants are supplied to a wider area of the cell. Thus, this pattern is preferable for fuel cell scaling-up.

KEYWORDS: Fuel Cells, CFD, Flow Channels, Bipolar Plates, PEMFC

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	Células a Combustível.....	16
1.2	Células a combustível PEM	21
1.3	Modelagem e simulação.....	24
2	OBJETIVO	30
3	FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	31
3.1	Termodinâmica	32
3.1	Eletroquímica	34
3.2	Fenômenos de Transporte	38
3.3	Simulação Computacional	42
4	ESTADO DA ARTE	43
5	METODOLOGIA	45
5.1	Software – COMSOL Multiphysics.....	45
5.2	Modelo Geométrico	46
5.2.1	Geometria do Canal	47
5.2.2	Geometria da Placa	51
5.2.3	Construção das Malhas	54
5.3	Modelagem e Simulação	57
5.4	Pós-Processamento dos Dados	59
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
6.1	Malha.....	61
6.2	Modelagem de Canal.....	62
6.2.1	Curvas de Polarização.....	62
6.2.1	Distribuição de Oxigênio e Água.....	68
6.2.2	Escoamento	71
6.3	Modelagem de Placa	73
6.3.1	Curvas de Polarização.....	74

6.3.2	Distribuição de Oxigênio e Água.....	74
6.3.3	Distribuição da Densidade de Corrente	76
7	CONCLUSÃO	81
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 – Parâmetros geométricos nos modelos de canal.....	50
Tabela 5.2 - Parâmetros geométricos nos modelos de placa completa.....	53
Tabela 5.3 – Elementos de malha para o modelo de canal retangular	56
Tabela 5.4 - Valores de parâmetros, variáveis e constantes	57
Tabela 6.1 - Resultados das simulações com diferentes malhas.....	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Comparação de transformações de energia em termoelétricas e células a combustível (Linardi, 2010)	17
Figura 1.2 - Eficiências teóricas máximas de célula de H_2 e máquina de Carnot em função da temperatura (Larminie e Dicks, 2003)	18
Figura 1.3 - Esquema simplificado de uma célula a combustível PEM (Wendt et al., 2000)	19
Figura 1.4 - Estrutura do Nafion [®] (Perles, 2008)	22
Figura 1.5 - Esquema de um eletrodo de difusão gasosa (Linardi, 2010)	23
Figura 1.6 - Componentes de uma PEMFC	24
Figura 1.7 – Etapas do desenvolvimento de células a combustível (adaptado de Barbir, 2005)	28
Figura 3.1 – Curva de polarização típica (adaptado de Kirubakaran et al., 2009)	32
Figura 3.2 – Curvas de sobrepotencial x densidade de corrente (adaptado de Bard e Faulkner, 2001)	36
Figura 3.3 - Diagrama de Tafel (Larminie e Dicks, 2003)	37
Figura 3.4 - Fenômenos de transporte em uma célula a combustível do tipo PEM (Robalinho, 2009)	39
Figura 5.1 - Interface do software COMSOL	46
Figura 5.2 - Detalhe das camadas no modelo geométrico de placa serpentina	47
Figura 5.3 - Dimensões das seções transversais retangular (a), trapezoidal (b) e em degrau (c)	48
Figura 5.4 - Modelo geométrico de canal retangular	48
Figura 5.5 - Modelo geométrico de canal trapezoidal	49
Figura 5.6 - Modelo geométrico de canal em degrau	50
Figura 5.7 - Configurações de canais serpentina (a) e interdigitada (b) utilizadas neste estudo	51
Figura 5.8 - Configurações de canais serpentina (a) e paralela (b) (Feng e Su, 2007)	52
Figura 5.9 - Modelo geométrico de placa serpentina	52
Figura 5.10 - Modelo geométrico de placa interdigitada	53
Figura 5.11 – Malha grosseira (a), padrão (b) e fina (c) no modelo de canal retangular	55
Figura 5.12 - Malha para o modelo de placa serpentina	56
Figura 5.13 - Malha para o modelo de placa interdigitada	57

Figura 6.1 - Curvas de polarização experimental e simulada com a equação de Butler-Volmer	62
Figura 6.2 - Curva de polarização simuladas com o modelo de Butler-Volmer	63
Figura 6.3 - Corte xy em $z = H/2$ (em vermelho) e corte yz em $x = L/2$ (em azul)	64
Figura 6.4 – Densidades de corrente na membrana (corte xy) para as geometrias retangular (a), trapezoidal (b) e em degrau (c) a 0,4 V	65
Figura 6.5 - Densidade de corrente na intersecção dos cortes xy e yz a 0,4 V	66
Figura 6.6 - Curvas de polarização experimental e simulada com o modelo de aglomerado inundado	67
Figura 6.7 - Curvas de polarização simuladas com o modelo de aglomerado.....	68
Figura 6.8 - Corte yz na saída do canal, em $x=L$ (em vermelho)	69
Figura 6.9 – Frações molares (escala de cores) e fluxo difusivo (vetores) de água no catodo, na saída dos canais (corte yz) a 0,4 V, nas seções retangular, trapezoidal e em degrau.....	69
Figura 6.10 - Fração molar de água (escala de cores) e difusão (vetores) na saída do catodo a 0,4 V nas seções retangular, trapezoidal e em degrau	70
Figura 6.11 - Fração molar de água na interface canal-GDL	70
Figura 6.12 - Corte zx em $y = W/2$ para os modelos de canal (em vermelho)	71
Figura 6.13 - Perfis de velocidade (em m/s) no corte zx do canal retangular	72
Figura 6.14 - Vazão dos gases ao longo do canal retangular em diferentes potenciais.....	73
Figura 6.15 - Curvas de polarização para as configurações interdigitada e serpentina	74
Figura 6.16 - Fração molar de oxigênio no plano médio da camada catalítica para a configuração serpentina.....	75
Figura 6.17 - Fração molar de oxigênio no plano médio da camada catalítica para a configuração interdigitada	75
Figura 6.18 - Densidade de corrente para a configuração serpentina	76
Figura 6.19 - Densidade de corrente para a configuração interdigitada	77
Figura 6.20 – Corte yz em $x = L/2$ na configuração serpentina.....	78
Figura 6.21 - Taxa de consumo de oxigênio (azul) e pressão no canal (vermelho) na intersecção da camada catalítica com o corte yz para a configuração serpentina	79
Figura 6.22 - Taxa de consumo de oxigênio (azul) e pressão no canal (vermelho) ao longo do corte yz para a configuração interdigitada	80

LISTA DE SIGLAS

PEMFC	Célula a combustível de membrana trocadora de prótons (<i>Proton exchange membrane fuel cell</i>)
MEA	Conjunto membrana-eletrodo (<i>Membrane-electrode assembly</i>)
CFD	Fluidodinâmica computacional (<i>Computational fluid dynamics</i>)
PEM	Membrana trocadora de prótons (<i>Proton exchange membrane</i>)
GDL	Camada difusora de gases (<i>Gas diffusion layer</i>)
CL	Camada catalítica (<i>Catalyst layer</i>)
CCCH	Centro de Células a Combustível e Hidrogênio

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔG	Variação da energia livre de Gibbs (J mol^{-1})
ΔH	Variação da entalpia (J mol^{-1})
ΔS	Variação da entropia ($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
T	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$ ou K)
R	Constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
F	Constante de Faraday ($96.485 \text{ C mol}^{-1}$)
a	Atividade termodinâmica (adimensional)
P	Pressão (Pa)
p_i	Pressão parcial do componente i (Pa)
P^0	Pressão de referência (Pa)
p^{atm}	Pressão atmosférica (101.325 Pa)
P^v	Pressão de vapor (Pa)
E	Potencial da célula (V)
n	Número de elétrons envolvidos na reação
C	Concentração (mol L^{-1})
α	Coefficiente de transferência de ativação
η	Sobrepotencial (V)
i	Densidade de corrente (A cm^{-2})
i_0	Densidade de corrente de troca (A cm^{-2})
A	Inclinação da curva de Tafel
ε_{agl}	Eficiência do aglomerado
γ	Coefficiente estequiométrico
β	Módulo de Thiele
s	Saturação do vapor de água
ϕ	Potencial local (V)
σ	Condutividade (S m^{-1})
R_{agl}	Raio do aglomerado (m)
S_a	Área ativa específica do catalisador ($\text{m}^2 \text{ m}^{-3}$)
D_{ik}	Difusividade binária do componente i no componente k ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)
d	Força motriz difusional
h	Constante de Henry ($\text{Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$)

ρ	Densidade (kg m ⁻³)
$\mathbf{u}$	Vetor velocidade (m s ⁻¹)
$\mathbf{I}$	Matriz identidade
τ	Tensor tensão viscosa (N m ⁻²)
$\mathbf{Q}$	Termo fonte
ϵ	Porosidade do meio
κ	Permeabilidade (m ²)
ω_i	Fração mássica do componente i
x_i	Fração molar do componente i
R_i	Taxa de reação (kg m ⁻³ s ⁻¹)
M_i	Massa molar do componente i (kg mol ⁻¹)
$\bar{M}$	Massa molar média da mistura (kg mol ⁻¹)
q	Vazão volumétrica (m ³ s ⁻¹)
μ	Viscosidade (Pa s)

1 INTRODUÇÃO

O crescente consumo de energia, em suas mais diversas formas, é consequência direta do desenvolvimento econômico e da melhoria no padrão de vida da população mundial. Sustentar este aumento na demanda em longo prazo é um dos grandes desafios do século XXI, e requer avanços tecnológicos na procura por fontes alternativas de energia, bem como por uma maior eficiência energética nos equipamentos e processos utilizados atualmente.

A matriz energética atual é altamente dependente de combustíveis fósseis, principalmente considerando a grande demanda para aplicação em meios de transporte. Para consumo estacionário, a eletricidade está consolidada como o vetor energético mais utilizado, podendo também ser gerada a partir de fontes renováveis. Entretanto, no caso dos transportes, a necessidade de contato físico entre o motor e o gerador dificulta a utilização da eletricidade. A produção em escala de veículos elétricos com baterias de lítio está em estágio inicial, porém ainda existem preocupações quanto à autonomia e ao tempo de recarga das baterias. Paralelamente às baterias, as células a combustível estão sendo investigadas para aplicação neste mercado, pois permitem a geração de eletricidade *in situ*, a partir de combustíveis, como o hidrogênio, que podem ser armazenados em tanques de forma semelhante à utilizada nos veículos atuais. A produção de hidrogênio, por sua vez, pode ser produzido por meio de diversos processos, como a reforma de hidrocarbonetos e a eletrólise da água. Assim, a tecnologia das células a combustível se apresenta como um importante avanço na busca pela diversificação da matriz energética e pela redução da dependência dos combustíveis fósseis.

1.1 Células a Combustível

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem diretamente energia química em energia elétrica. O princípio de seu funcionamento é semelhante ao de baterias e pilhas, com a diferença de que os reagentes estão armazenados

externamente e devem ser fornecidos continuamente a uma célula a combustível. A conversão se dá por meio da oxidação do combustível no anodo e da redução do oxidante no catodo, sendo que os elétrons passam pelo circuito externo, realizando trabalho e os íons são transportados através de um eletrólito.

A combustão para geração de energia térmica também é, em essência, uma reação onde o oxigênio é reduzido e o combustível é oxidado, porém liberando quase a totalidade da energia sob a forma de calor. Usinas termoeletricas transformam a energia térmica em energia mecânica, e, por fim, em energia elétrica. As diversas etapas de transformação de energia acarretam perdas substanciais ao processo, reduzindo sua eficiência. Assim, as células a combustível surgem como uma proposta altamente eficiente: a geração de eletricidade diretamente a partir da energia química contida no reagente, como ilustrado na Figura 1.2.

Figura 1.1 - Comparação de transformações de energia em termoeletricas e células a combustível (Linardi, 2010)

Assim como ocorre nos ciclos termodinâmicos, a temperatura de operação também afeta a temperatura das células a combustível (Larminie e Dicks, 2003). A eficiência máxima teórica em máquinas térmicas é determinada pela eficiência de Carnot, que aumenta conforme temperatura de operação. No caso das células a combustível, que realizam trabalho a partir de mecanismos eletroquímicos, a eficiência é maior em baixas temperaturas de operação, e diminui com seu aumento. A Figura 1.2 compara as

eficiências teóricas de ambos os sistemas, evidenciando que células a combustível tendem a ser mais favoráveis que máquinas térmicas abaixo de 700°C.

Figura 1.2 - Eficiências teóricas máximas de célula de H₂ e máquina de Carnot em função da temperatura (Larminie e Dicks, 2003)

A pesquisa com células a combustível é importante para o progresso tecnológico no setor energético, não apenas por permitir a geração de eletricidade de maneira mais eficiente, mas também por gerar menor impacto ambiental quanto à emissão de poluentes atmosféricos. Outro aspecto é a possibilidade de serem utilizadas em diversas aplicações, com destaque para a geração móvel, estacionária e portátil. O emprego de células a combustível na geração móvel de eletricidade, sobretudo para o mercado automotivo, tem sido um dos principais impulsos para este campo, uma vez que existe grande interesse na produção de veículos com baixas emissões. A geração estacionária com utilização de células a combustível tem sido vista também como alternativa aos geradores a diesel, principalmente por seu funcionamento silencioso e que permite a cogeração em sistemas combinados de eletricidade e calor. A aplicação em dispositivos

portáteis, como equipamentos eletrônicos, apresenta potencial para utilização de células de menor potência que consomem combustíveis líquidos diretamente.

As células a combustível foram desenvolvidas inicialmente para realizar a reação inversa da eletrólise da água, consumindo oxigênio e hidrogênio e produzindo água e eletricidade, por isso, são prontamente associadas à utilização do gás hidrogênio como fonte de energia e alternativa aos combustíveis fósseis. Entretanto, diferentemente do petróleo, o hidrogênio molecular é extremamente raro na natureza, sendo necessário produzir o gás, sendo a reação de reforma do metano e a eletrólise da água as formas mais comuns de produção de hidrogênio. Algumas células a combustível podem ainda utilizar reagentes prontamente disponíveis, como metano, metanol ou até etanol, realizando a oxidação direta destes combustíveis.

Os elementos que constituem uma célula a combustível são o anodo, onde o combustível é oxidado, o catodo, local em que ocorre a redução do oxigênio, e o eletrólito, através do qual ocorre o transporte de íons, necessário para o equilíbrio elétrico. A reação global é semelhante à de combustão, porém há uma pequena geração de calor, e a maior parte da energia fornecida pelo combustível é destinada ao trabalho elétrico (Linardi, 2010).

Figura 1.3 - Esquema simplificado de uma célula a combustível PEM (Wendt et al., 2000)

Um empilhamento de células unitárias é chamado *stack*, no qual placas bipolares são colocadas em contato com as camadas difusoras, ligando as células unitárias em série. Sistemas completos de geração por células a combustível são chamados módulos, que também contêm equipamentos auxiliares, como controladores, trocadores de calor, sistema de processamento de combustível, vedações e inversor DC-AC, entre outros.

As células a combustível são classificadas de acordo com o eletrólito utilizado uma vez que o componente é fundamental para a determinação de diversos fatores, como as reações eletroquímicas, o tipo de catalisador, a temperatura de operação, o combustível necessário, entre outros. As principais categorias de células a combustível (Larminie e Dicks, 2003) são:

AFC: *Alkaline Fuel Cells* (células a combustível alcalinas) – utilizam hidróxido de potássio aquoso em matriz porosa como eletrólito e operam a temperaturas entre 50 e 200°C. São altamente sensíveis a CO₂, necessitando suprimento de hidrogênio e oxigênio puros. Foram utilizadas nos Ônibus Espaciais e nas missões Apollo.

PEMFC: *Proton Exchange Membrane Fuel Cells* (células a combustível de membrana trocadora de prótons) – também chamadas células PEM, têm como eletrólito uma membrana polimérica que conduz prótons quando hidratada. Devido à baixa temperatura de operação, entre 30 e 100°C, necessitam de catalisadores para acelerar as reações eletroquímicas. Também podem ser alimentadas com combustíveis líquidos, como metanol e etanol. Classe mais versátil, é utilizada em veículos, aplicações portáteis e estacionárias, incluindo cogeração.

PAFC: *Phosphoric Acid Fuel Cells* (células a combustível de ácido fosfórico) utilizam ácido fosfórico em matriz porosa como eletrólito e têm temperatura de operação por volta de 220°C. Foi a primeira categoria a ser produzida em escala comercial, e é utilizada em unidades estacionárias de cogeração (eletricidade e calor).

MCFC: *Molten Carbonate Fuel Cells* (células a combustível de carbonato fundido) utilizam carbonato de lítio, sódio ou potássio em matriz porosa como eletrólito e operam a aproximadamente 650°C. Utilizam catalisadores abundantes, como

o níquel, e podem ser alimentadas diretamente com metano ou gás de síntese (H_2 e CO), entretanto a corrosividade do eletrólito dificulta sua aplicação.

SOFC: *Solid Oxide Fuel Cells* (células a combustível de óxido sólido) utilizam óxidos de ítrio e zircônio como eletrólito e têm temperatura de operação entre 500 e 1000°C. As altas temperaturas permitem a utilização de metano como combustível (ocorrendo a ‘reforma interna’), facilitam a cogeração e tornam dispensável o uso de metais nobres como catalisadores. Entretanto, o desenvolvimento de materiais e sistemas para sua operação é mais complexo.

Entre estas categorias de células, a que recebe maior destaque é a PEMFC, sendo considerada uma candidata promissora para a próxima geração de fontes de eletricidade (Wang, 2010). Suas principais características são a facilidade de operação, robustez, alta estabilidade e densidade de potência, baixa temperatura de operação, além da facilidade de aumento da escala de laboratório para a de geração comercial de eletricidade e possibilidade de utilização de combustíveis líquidos (Ticianelli e Gonzalez, 2005; Steele e Heinzel, 2001).

1.2 Células a combustível PEM

A principal característica de uma PEMFC é a utilização de uma membrana polimérica sólida como eletrólito e eletrodos de carbono poroso com catalisador de platina. O polímero mais usado é o Nafion[®], produzido pela DuPont, cuja estrutura pode ser observada na Figura 1.4. Sua cadeia principal é semelhante ao politetrafluoretileno (PTFE ou Teflon[®]), de caráter hidrofóbico e responsável pela estabilidade morfológica do polímero. Ligadas a esse “esqueleto” estão cadeias laterais de perfluoroéter terminadas com um grupo ácido sulfônico, responsáveis pela característica hidrofílica, causando a formação de micelas de água líquida no interior da membrana (Mauritz e Moore, 2004). A estrutura do Nafion está ilustrada na Esta água se constitui em um meio pelo qual os prótons são transportados do anodo para o catodo, a condução de prótons, acompanhados de moléculas de água através da espessura da membrana. A necessidade de haver água

líquida presente na membrana implica em uma restrição à temperatura de operação, limitando-a a cerca de 100°C.

Figura 1.4 - Estrutura do Nafion® (Perles, 2008)

Em geral, as PEMFCs utilizam hidrogênio como combustível e o oxigênio do ar como oxidante, gerando apenas água e calor como subprodutos. Para favorecer a cinética das reações de oxidação do hidrogênio e redução do oxigênio, é necessário utilizar eletrocatalisadores na forma de nanopartículas de platina suportadas em partículas de carbono de elevada área superficial, conhecidas como negro-de-fumo (*carbon black*). Esta configuração aumenta a área específica do catalisador, aumentando a velocidade das reações eletroquímicas.

O elemento básico de uma célula a combustível PEM é o conjunto membrana-eletródo, conhecido como MEA (*Membrane-Electrode Assembly*), composto por dois eletrodos, anodo e catodo, separados pela membrana de Nafion. O eletrodo consiste em duas camadas, a camada difusora de gás (GDL, ou *Gas Diffusion Layer*) e a camada catalítica (CL, ou *Catalyst Layer*), como apresentado na Figura 1.5. A GDL é constituída, geralmente, por um tecido ou papel de carbono condutor elétrico cuja estrutura porosa também permite a passagem dos reagentes e produto. A camada catalítica é composta de

partículas de eletrocatalisador (aplicadas sobre a camada difusora), onde ocorrem as reações eletródicas. A última etapa da produção do MEA é a prensagem a quente, a fim de que haja contato entre o polímero da membrana e o catalisador, formando a tripla fase reacional. Este ponto de encontro entre o Nafion, o catalisador e o gás é o local onde ocorrem as reações eletroquímicas.

Figura 1.5 - Esquema de um eletrodo de difusão gasosa (Linardi, 2010)

Na Figura 1.6 são observados os outros componentes vitais para a operação de uma célula a combustível são as placas bipolares, comumente fabricadas em grafita ou compósitos, e os coletores de corrente, metálicos. As placas bipolares atuam como suporte mecânico do MEA e permitem o fornecimento de reagentes, por meio de canais gravados em sua superfície. Já os coletores de corrente são responsáveis pelo contato elétrico entre a célula e o circuito externo, além de também proverem proteção mecânica para o sistema.

As placas bipolares, como citado, têm a função de distribuir os reagentes sobre a superfície do MEA por meio de canais de fluxo gravados sobre as placas de grafite. À medida que os gases fluem ao longo dos canais, os reagentes difundem através da GDL até o catalisador, e a água produzida é transportada por difusão em direção ao canal, por onde é drenada da célula. A geometria dos canais de fluxo é importante para garantir o

suprimento de reagentes e a retirada de produtos de forma eficiente, garantindo um melhor desempenho para a célula a combustível (Barbir, 2005).

Figura 1.6 - Componentes de uma PEMFC (Feng e Su, 2007)

1.3 Modelagem e simulação

A modelagem e a simulação têm sido ferramentas computacionais cada vez mais exploradas nas ciências e engenharias como forma de se estudar fenômenos físicos e químicos, podendo ser empregadas em diversas aplicações, incluindo células a combustível.

A modelagem é a descrição de um fenômeno utilizando-se equações matemáticas, tendo como base dados obtidos experimentalmente e as leis físicas que regem o fenômeno. Quando o fenômeno segue um conjunto de leis conhecidas, como no caso das reações eletroquímicas, pode-se escolher um conjunto de equações (por exemplo, as equações cinéticas de Butler-Volmer) que melhor descrevem o sistema e adaptá-lo caso necessário. De acordo com Spiegel (2008), um bom modelo deve ser robusto, ou seja, capaz de prever o funcionamento de um sistema em uma vasta gama de condições de operação, como temperatura, umidificação e mistura de combustível. Barbir (2005) aponta

que o modelo deve ser preciso, não necessariamente prevendo os valores exatos dos fenômenos físicos modelados, mas sim os valores relativos ou tendências. Em geral, um modelo também assume uma série de hipóteses, como forma de simplificar os cálculos e diminuir a demanda por recursos computacionais. Assim, é imprescindível que essas hipóteses sejam válidas para que o modelo represente o sistema com fidelidade.

Enquanto o modelo é um conjunto de equações que descrevem um fenômeno, a simulação é a resolução deste modelo, executada comumente com o uso de ferramentas computacionais. Em uma simulação, é importante avaliar cuidadosamente as hipóteses e simplificações admitidas para o modelo. Algumas hipóteses podem trazer vantagens significativas quanto à complexidade do modelo e, conseqüentemente, ao tempo de cálculo. Entretanto, é importante verificar se estas considerações podem ser assumidas, ou se causariam divergências entre o modelo e o sistema real.

Quando os modelos envolvem fenômenos de transporte em fluidos, a Fluidodinâmica Computacional (CFD, do inglês *Computational Fluid Dynamics*) se destaca como o método mais utilizado para a modelagem e simulação. Os fluidos (gases e líquidos) são governados por equações diferenciais que representam as leis de conservação de massa e energia. Assim, o CFD é, em sua essência, um método para solucionar equações diferenciais substituindo-as por sistemas algébricos discretizados que podem ser calculados iterativamente.

Ziegler (2005) constata que a utilização da modelagem matemática é importante para o desenvolvimento de células a combustível, sendo de grande utilidade para:

- *Melhorar a compreensão do sistema:* Diversos fenômenos simultâneos ocorrem em uma célula a combustível, como as reações eletroquímicas e os transportes de quantidade de movimento, massa e calor. A modelagem matemática permite estudos mais detalhados de cada um destes fenômenos, e também da interação entre eles. Dependendo do grau de abrangência do modelo é possível analisar diversos parâmetros, como o fluxo de gases dentro de uma célula a combustível, a distribuição dos reagentes, a umidificação da membrana e o comportamento das variáveis em função do tempo.

- *Provar ou refutar hipóteses:* Em todo modelo matemático são assumidas conjecturas quanto aos fenômenos físico-químicos envolvidos. A comparação entre o modelo e medições experimentais podem indicar se as hipóteses são válidas.
- *Analisar mecanismos de perdas:* Projetos de células a combustível de alto desempenho devem ser otimizados para o mínimo de perdas possível. Assim, é importante obter informações sobre todas as perdas em um sistema, como resistências ao transporte de massa, formação de água líquida nos sítios ativos e ressecamento da membrana, entre outros. Muitos destes mecanismos podem ser calculados com um modelo computacional, facilitando sua mitigação.
- *Calcular variáveis e parâmetros:* Diversos parâmetros e variáveis distribuídos no volume de uma célula a combustível não podem ser medidos experimentalmente, ou necessitam equipamentos especiais para sua aferição (Reshetenko et al., 2013). Algumas destas variáveis, como a distribuição das espécies químicas e da densidade de corrente são calculadas em diversos modelos, tornando mais tangível a análise de outras propriedades em função daquelas.
- *Caracterizar e projetar componentes:* Modelos matemáticos validados podem ser de grande utilidade na caracterização e projeto de componentes, como as placas bipolares, camadas difusoras e a membrana trocadora de prótons. A ferramenta computacional permite a medição detalhada de propriedades destes componentes, permitindo sua caracterização *in-situ*. Além disto, podem ser variados os parâmetros de construção dos componentes, incluindo parâmetros geométricos, tornando o projeto de componentes menos complexo.
- *Analisar a operação:* Com a utilização de um modelo, é possível verificar as condições de operação e adequá-las para que o desempenho da célula seja aperfeiçoado. Modelos estacionários são favoráveis para analisar a operação durante longos períodos, enquanto modelos transientes podem mostrar a

evolução das condições ao longo do tempo. Estes últimos são importantes também para se averiguar a estabilidade do sistema, que pode ser influenciada por fatores como o acúmulo de água nos catalisadores.

- *Controlar e projetar a operação:* Na operação de um módulo de células a combustível são utilizados controladores para diversos parâmetros, como umidade relativa e fluxo de entrada dos gases, temperatura da célula, entre outros. Estes controladores podem ser programados utilizando um modelo simplificado baseado em um modelo físico mais abrangente, tornando possível que a operação seja mais estável e próxima das condições ótimas projetadas.

A modelagem e a simulação são utilizadas principalmente na fase inicial do projeto de células a combustível, possibilitando ajustes antes da construção do protótipo. A principal utilidade do modelo é reduzir o número de opções possíveis àquelas mais relevantes, a fim de diminuir os custos de desenvolvimento, selecionando apenas alguns projetos mais importantes para testes experimentais.

O desenvolvimento de células a combustível consiste em diversas etapas, como descrito na Figura 1.7. Inicialmente, é determinado um conjunto de requisitos para o equipamento, como potência, condições de operação, limitações, entre outros. Também é necessário conhecer os materiais e processos que podem ser utilizados para a produção um módulo de células a combustível. A seguir são analisados os projetos possivelmente adequados aos requisitos, a partir dos quais serão desenvolvidos modelos para que sejam determinados aqueles que melhor satisfazem os requisitos. Caso os modelos não atinjam as condições pré-estabelecidas, retorna-se à etapa de projeto, projetando ou selecionando um novo desenho.

Figura 1.7 – Etapas do desenvolvimento de células a combustível (adaptado de Barbir, 2005)

Se o modelo atender às condições, prossegue-se à fase de fabricação, quando um protótipo é produzido segundo as características definidas no modelo (dimensões, materiais, etc.). Para confirmar seu desempenho, o protótipo deve, em seguida, ser submetido a testes em laboratório, nos quais será verificada sua adequação quanto aos requisitos determinados na primeira etapa. A fabricação do protótipo e os testes em laboratório são os passos com maior potencial de aumentar os custos de desenvolvimento, devido ao alto valor do serviço especializado e dos materiais necessários. Durante a fase de testes, devem ser executados diagnósticos detalhados do sistema, envolvendo curvas de polarização, estudos de longa duração, avaliação da durabilidade dos componentes, entre outros.

Por fim, deve-se avaliar se o protótipo estudado atende às condições pré-definidas. Caso haja incongruências entre o funcionamento do protótipo e o desempenho previsto pelo modelo, deve-se adaptar o modelo para que este descreva o sistema com fidelidade. Se o modelo é adequado, porém o protótipo não apresentar desempenho apropriado, pode ser necessário reavaliar o projeto. O tempo de desenvolvimento de células a combustível pode ser longo, especialmente se houver grandes restrições quanto aos requisitos iniciais e se os modelos utilizados não forem adequados. Assim, a utilização de um modelo bem adaptado é muito importante para que sejam feitos progressos significativos na produção destes dispositivos, mesmo em situações que não admitem amplas variações das condições de operação.

A aplicação de simulações computacionais no estudo de células a combustível é muito vantajosa, pois permite a visualização intuitiva de fenômenos difíceis ou impossíveis de se verificar por meios experimentais, como a distribuição não uniforme da densidade de corrente ou ainda a concentração de água em determinado local da célula (Ziegler, 2005). Outros exemplos notáveis são a determinação da taxa de consumo de reagentes, a visualização da difusão dos gases no eixo transversal ao fluxo.

2 OBJETIVO

O objetivo principal deste trabalho é o aprimoramento de um modelo de célula a combustível a partir da investigação de parâmetros geométricos de construção dos canais de distribuição de gases nas placas bipolares.

Os objetivos específicos deste trabalho são: modelagem e simulação completa de uma célula unitária de 5 cm², envolvendo fenômenos de transporte e reações eletroquímicas; simulação do desempenho de células a combustível com canais de fluxo de gases de diferentes seções transversais (retangular, trapezoidal e em degrau) e diferentes configurações (serpentina e interdigitada); simulação de células a combustível utilizando as equações de Butler-Volmer e o modelo de aglomerado inundado.

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

O desempenho energético de células a combustível é determinado em função de seu potencial máximo e das perdas de polarização. O potencial máximo depende principalmente das propriedades termodinâmicas das reações eletroquímicas.

Já as perdas de polarização em PEMFCs são causadas principalmente por três efeitos: ativação, queda ôhmica e limitação por transporte de massa. A perda de polarização por ativação está relacionada à limitação cinética das reações de eletrodo, principalmente ao que se refere à redução do oxigênio. A queda ôhmica corresponde à resistência ao fluxo de elétrons em componentes de células (eletrodos, membrana, placas bipolares, etc.). Finalmente, a perda de polarização por transporte de massa é resultante do esgotamento dos gases reagentes nos catalisadores (Spiegel, 2008).

A caracterização de uma célula a combustível é feita primariamente pelo levantamento da sua curva de polarização. Ela relaciona o potencial da célula e a densidade de corrente fornecida, e possibilita a visualização dos efeitos que causam perdas. Em uma curva de polarização típica, como a apresentada na Figura 3.1, observa-se que cada mecanismo de perda é dominante em um intervalo de potenciais e densidades de corrente. Quando o potencial da célula está próximo do potencial de circuito aberto, a polarização por ativação é a responsável pela maior parte das perdas. Quando a corrente aumenta, a polarização por queda ôhmica, causada pela resistência interna do dispositivo, passa a ser dominante. Em altas densidades de corrente, aumentam as perdas ocasionadas pelo esgotamento dos reagentes nos sítios ativos do eletrodo, e elas passam a responder por grande parte da polarização, a chamada polarização por concentração, ou por transporte de massa (Kirubakaran et al., 2009).

Figura 3.1 – Curva de polarização típica (adaptado de Kirubakaran et al., 2009)

3.1 Termodinâmica

Conforme exposto anteriormente, as células a combustível são dispositivos eletroquímicos, e as principais reações ocorrem nos eletrodos, envolvendo espécies químicas e cargas elétricas. O funcionamento de células a combustível ocorre a partir da alimentação externa e contínua de um combustível, como hidrogênio (H_2) e um oxidante, usualmente oxigênio (O_2) produzindo água e calor como subprodutos. No ânodo ocorre a reação de oxidação do hidrogênio a prótons, ou íons H^+ (rigorosamente, H_3O^+) e elétrons, de acordo com a Equação (1). A membrana trocadora de prótons é o meio que os íons atravessam para atingir o cátodo, enquanto o circuito externo conduz os elétrons provenientes do ânodo ao mesmo destino. A equação (2) descreve a reação catódica, onde o oxigênio é reduzido, combinando-se com prótons e elétrons para formação de água.

A reação global (3) é idêntica à reação de combustão do hidrogênio, um processo no qual ocorre grande liberação de energia, quantificada pela entalpia de reação, com $\Delta H^0 = -285,8 \text{ kJ/mol}$ para a reação (3). Entretanto, transformações químicas acarretam variações na entropia, que limitam a energia total que pode ser aproveitada para realização de trabalho externo, e esta propriedade é descrita pela energia livre de Gibbs (Larminie e Dicks, 2003).

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (4)$$

De acordo com a equação (14), a energia disponível corresponde à diferença entre a energia total liberada pela reação e a energia liberada devido ao aumento da entropia do sistema. Esta última é necessariamente liberada na forma de calor, e está relacionada aos processos irreversíveis do sistema. A energia livre padrão da reação (3) é $\Delta G^0 = -237,14 \text{ kJ/mol}$.

O potencial elétrico da célula é calculado a partir da variação da energia livre de Gibbs da reação, segundo a equação (5):

$$E = -\frac{\Delta G}{n F} \quad (5)$$

onde n é o número de elétrons envolvidos na reação e F é a constante de Faraday.

O potencial padrão de uma célula a combustível unitária que consome hidrogênio e oxigênio é:

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{n F} = \frac{237,340 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{2 \cdot 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} = 1,23 \text{ V} \quad (6)$$

Além das variações de entalpia e entropia da reação, a energia livre de Gibbs e, conseqüentemente, o potencial também são dependentes da pressão e concentração dos

reagentes. A grandeza que agrupa estas propriedades é a atividade termodinâmica (Bard e Faulkner, 2001), definida na equação (7).

$$a = \frac{p}{p^{ref}} \quad (7)$$

Para os gases, considera-se a pressão de referência $P^{ref} = P^{atm}$. Para o vapor de água, utiliza-se como referência a pressão de vapor da água, e quando é formada água no estado líquido, $a = 1$. A relação entre o potencial da célula e a atividade dos reagentes e produtos é determinada pela equação de Nernst:

$$E = E^0 - \frac{R T}{n F} \ln \left(\frac{a_{H_2O}}{a_{H_2} a_{O_2}^{0,5}} \right) \quad (8)$$

3.1 Eletroquímica

A energia livre de Gibbs é a função de estado que descreve a energia fornecida pelas reações eletroquímicas para produzir um potencial elétrico e movimentar os elétrons pelo circuito externo. Porém, a corrente que passa por esse circuito depende da cinética das reações de eletrodo, uma vez que a velocidade da reação determina a taxa de produção de elétrons.

$$i = n F (k_{\rightarrow} C_{red} - k_{\leftarrow} C_{ox}) \quad (10)$$

Na reação eletroquímica genérica (9), Red^- representa a forma reduzida da espécie química e Ox^+ é a forma oxidada da mesma espécie. A corrente líquida é a diferença entre a corrente gerada pela reação direta (oxidação) e a reação inversa (redução).

Em uma reação de eletrodo, representada na equação quando o sistema está em equilíbrio químico, o potencial é igual ao potencial teórico e as reações reversíveis ocorrem

com a mesma velocidade em ambas as direções. A principal variável associada a esta velocidade é a densidade de corrente de troca i_0 .

À medida que o sistema se afasta do equilíbrio, uma das reações se torna dominante no eletrodo, causando a geração de corrente líquida, como indicado na equação (10). Simultaneamente, ocorre a polarização do eletrodo, mecanismo cinético no qual o potencial se altera para contrapor-se à mudança no equilíbrio, diminuindo o potencial da célula. Esta variação é denominada “sobrepotencial de ativação”, por estar relacionada à energia de ativação da reação eletroquímica. A relação entre a densidade de corrente no eletrodo e o sobrepotencial de ativação é descrita pela equação de Butler-Volmer (11):

$$i = i_0 \left(\frac{C}{C^{ref}} \right)^\gamma \left[\exp \left(\frac{\alpha_A F}{RT} \eta \right) - \exp \left(\frac{-\alpha_C F}{RT} \eta \right) \right] \quad (11)$$

onde i é a densidade de corrente, i_0 é a densidade de corrente de troca, C é a concentração do reagente, C^{ref} é a concentração de referência, γ é o coeficiente estequiométrico do reagente, α_A e α_C são os coeficientes de transferência de carga anódico e catódico (relacionados com a simetria da barreira energética de ativação), T é a temperatura de operação, R é a constante dos gases ideais, F é a constante de Faraday, e η é o sobrepotencial.

O sobrepotencial é a diferença entre o potencial de equilíbrio termodinâmico da semirreação e o potencial observado, sendo definido pela equação:

$$\eta = E - E_{eq} \quad (12)$$

A densidade de corrente total pode ser calculada também a partir das densidades de corrente parciais anódica e catódica, representadas nos dois termos exponenciais. A Figura 3.2 apresenta um gráfico genérico da equação de Butler-Volmer para uma reação simétrica ($\alpha_A = \alpha_C = 0,5$), representando a densidade de corrente total e as componentes catódica e anódica em função do sobrepotencial, para uma reação reversível. Nota-se que quando $\eta = 0$, as duas componentes se anulam, e seu módulo assume o valor da densidade de corrente de troca.

Figura 3.2 – Curvas de sobrepotencial x densidade de corrente (adaptado de Bard e Faulkner, 2001)

Um caso limitante da equação de Butler-Volmer pode ser observado quando o sobrepotencial é alto, ou seja, o sistema está distante do equilíbrio. Nestas condições, uma das componentes de corrente é dominante, e a corrente total se aproxima deste valor. Neste caso, a equação de Butler-Volmer pode ser simplificada para a equação de Tafel (13):

$$\eta = A \ln \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad (13)$$

$$A = \frac{RT}{\alpha F} \quad (14)$$

onde A é a inclinação da curva de Tafel. No diagrama de Tafel, apresentado na Figura 3.3, o sobrepotencial é traçado em função do logaritmo da densidade de corrente, e a inclinação resultante indica a velocidade da reação. Uma curva mais inclinada se deve a uma maior polarização do eletrodo, significando uma reação eletroquímica mais lenta. Curvas menos inclinadas são resultado da situação oposta, com menor polarização do eletrodo e maior taxa de reação. Em muitos casos, a inclinação de Tafel é obtida experimentalmente, uma vez que seu cálculo envolve diversas variáveis de difícil medição, como taxa de reação e energia de ativação.

Figura 3.3 - Diagrama de Tafel (Larminie e Dicks, 2003)

Um modelo mais rigoroso para descrever as reações que ocorrem na camada catalítica é o modelo de aglomerado inundado. Este modelo é uma forma da equação de Butler-Volmer modificada por um fator de efetividade que considera o efeito da difusão do reagente através das estruturas do aglomerado até a tripla fase reacional, bem como a acumulação de água em sítios catalíticos (Siegel et al., 2004). Para este modelo, podem ser utilizadas as seguintes equações:

$$i_{eff,d} = i_d \varepsilon_{agl,d} \quad (15)$$

$$i_d = (1 - s) i_{0,k} \left(\frac{C_k^p}{C_k^{ref}} \right)^\gamma \left[\exp \left(\frac{-\alpha_d n_d F}{RT} \{ \phi_{e,d} - \phi_i \} \right) - \exp \left(\frac{\alpha_d n_d F}{RT} \{ \phi_{e,d} - \phi_i \} \right) \right] \quad (16)$$

$$\phi_{e,a} = 0 \quad , \quad \phi_{e,c} = -(E^0 - V_{cel}) \quad (17)$$

$$\varepsilon_{agl,d} = \frac{3}{\beta_d} \left(\frac{1}{\tanh(\beta_d)} - \frac{1}{\beta_d} \right) \quad (18)$$

$$\beta_d = R_{agl,d} \sqrt{\frac{|i_d| S_a}{C_k^p D_k^p n_d F}} \quad (19)$$

$$C_k^p = h_k^p C_k^g T \quad (20)$$

onde $i_{eff,d}$ é a densidade de corrente efetiva, i_d é a densidade de corrente, $\varepsilon_{agl,d}$ é a efetividade do aglomerado, s é a saturação (fração volumétrica de água), γ é o coeficiente estequiométrico do reagente, n_d é o número de elétrons envolvidos na reação, $\phi_{e,d}$ e ϕ_i são os potenciais locais, $\{\phi_{e,d} - \phi_i\}$ é o sobrepotencial local, β_d é o módulo de Thiele, $R_{agl,d}$ é o raio do aglomerado, S_a é a área específica ativa do catalisador, C_k^p é a concentração de reagente dissolvido no polímero, D_k^p é a difusividade do reagente no polímero, h_k^p é a constante de Henry e C_k^g é a concentração de reagente na fase gasosa. Os índices d e k representam, respectivamente, o eletrodo e o reagente nele presente (para o anodo, $d = a$ e $k = H_2$ e para o catodo, $d = c$ e $k = O_2$).

Neste modelo, observa-se que a relação entre a concentração do reagente na fase gasosa e a concentração de reagente dissolvido no polímero é dada pela equação de Henry. O módulo de Thiele, β_d descreve a difusão do reagente dissolvido desde a interface com a fase gasosa até a superfície do catalisador, onde estão localizados os sítios ativos.

3.2 Fenômenos de Transporte

Em sistemas físico-químicos, como é o caso das células a combustível, podem ser observados diversos fenômenos de transporte que influenciam em sua operação. Em uma célula do tipo PEMFC a eletricidade é produzida a partir das reações eletroquímicas que consomem hidrogênio e oxigênio, alimentados continuamente. Neste sistema é possível observar a ocorrência dos fenômenos de transporte como:

- Escoamento dos gases ao longo dos canais das placas bipolares;
- Difusão dos reagentes até os sítios catalíticos onde ocorrem as reações;
- Movimentação dos íons através da membrana condutora de prótons;
- Difusão da água formada no catodo para os canais de escoamento;
- Transporte do calor gerado no dispositivo para o meio externo;
- Movimentação dos elétrons entre os dois eletrodos, conduzidos pelo circuito.

A Figura 3.4 ilustra uma célula a combustível e os fenômenos de transporte verificados durante seu funcionamento, bem como os componentes envolvidos em cada processo:

1. Transporte de gás
2. Transporte de água
3. Transporte de íons (prótons)
4. Transporte de água na membrana
5. Transporte de calor
6. Transporte de elétrons

Figura 3.4 - Fenômenos de transporte em uma célula a combustível do tipo PEM (Robalinho, 2009)

Um dos principais objetivos de se estudar os fenômenos de transporte em PEMFCs é a otimização do gerenciamento de água, que tem grande influência sobre a operação desta categoria de células a combustível. Para o funcionamento adequado de uma célula PEM, a membrana deve estar sempre umidificada, para que ocorra o transporte de íons H^+ entre os eletrodos, já que a água é o transportador de prótons em eletrólitos baseados em Nafion. Simultaneamente, a água produzida no catodo não deve acumular sobre o catalisador, para evitar a formação de um filme que bloqueia os sítios ativos que recebem o oxigênio para ser reduzido.

Os fenômenos de transporte envolvidos são descritos pelas seguintes equações de conservação:

1. As equações de Navier-Stokes descrevem o fluxo livre nos canais (transporte de quantidade de movimento);
2. As equações de Brinkman descrevem o fluxo nas camadas porosas (transporte de quantidade de movimento);
3. As equações de Maxwell-Stefan são usadas para o transporte de espécies químicas na fase gasosa (transporte de massa);
4. A lei de Ohm é utilizada para descrever o transporte de cargas iônicas e eletrônicas (transporte de cargas).

Em sistemas de células a combustível também é observado o transporte de energia, porém os aspectos relacionados ao calor não são abordados neste trabalho, e o modelo é considerado isotérmico e monofásico.

Nos canais, o escoamento dos gases é governado pelas equações de continuidade (21) e de Navier-Stokes (22):

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (21)$$

$$\rho \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} = -\nabla \cdot (-p\mathbf{I} + \boldsymbol{\tau}) \quad (22)$$

$$\boldsymbol{\tau} = \mu[\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T] \quad (23)$$

onde ρ é a densidade, $\mathbf{u}$ é o vetor velocidade, p é a pressão, $\boldsymbol{\tau}$ é o tensor tensão viscosa e μ é a viscosidade dinâmica. Para este sistema, assume-se o fluxo incompressível, pois não há alterações significativas da densidade dos gases devido à baixa velocidade do escoamento.

Nos meios porosos, encontrados nas camadas difusora e catalítica, as equações de Navier-Stokes são transformadas nas equações de Brinkman (24) e (25):

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = \mathbf{Q}_{br} \quad (24)$$

$$\frac{\rho}{\epsilon_p} \left[(\mathbf{u} \cdot \nabla) \frac{\mathbf{u}}{\epsilon_p} \right] = \nabla \cdot \left(-p\mathbf{I} + \frac{\boldsymbol{\tau}}{\epsilon_p} \right) - \left(\frac{\mu}{\kappa} + \frac{\mathbf{Q}_{br}}{\epsilon_p^2} \right) \mathbf{u} \quad (25)$$

onde $\mathbf{Q}_{br}$ é uma fonte de massa, ϵ_p é a porosidade e κ é a permeabilidade do meio poroso. O termo fonte se deve à reação que ocorre nos catalisadores, onde ocorre consumo de H_2 e O_2 e produção de H_2O .

O transporte de massa em sistemas binários ocorre principalmente por difusão, e é descrito pela Lei de Fick. Para sistemas multicomponentes, esta lei é adaptada pelo modelo de Maxwell-Stefan, definido pelas equações (26) e (27):

$$\rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)\omega_i = \nabla \cdot \left(\rho \omega_i \sum_{k=1}^Q \tilde{\mathbf{D}}_{ik} \mathbf{d}_k \right) + R_i \quad (26)$$

$$\mathbf{d}_k = \nabla x_k + \frac{1}{p} [(x_k - \omega_k) \nabla p] \quad (27)$$

$$x_k = \frac{\omega_k}{M_k} \bar{M} \quad (28)$$

$$\frac{1}{\bar{M}} = \sum_{i=1}^Q \frac{\omega_i}{M_i} \quad (29)$$

onde os índices i e k representam espécies diferentes, Q é o número de espécies, ρ é a densidade da mistura, ω_i é a fração mássica, $\tilde{\mathbf{D}}_{ik}$ é a matriz das difusividades, $\mathbf{d}_k$ é a força motriz difusional, R_i é a taxa de produção ou consumo, p é a pressão total, x_k é a fração molar, M_k é a massa molar e $\bar{M}$ é a massa molar média da mistura.

O transporte de cargas no eletrodo e no eletrólito é baseado na lei de Ohm, descrito pelas equações (30) e (31):

$$\nabla \cdot \mathbf{i}_k = \mathbf{Q}_k \quad (30)$$

$$\mathbf{i}_k = -\sigma_k \nabla \phi_k \quad (31)$$

onde $\mathbf{i}_k$ é a densidade de corrente, $\mathbf{Q}_k$ é um termo fonte, σ_k é a condutividade, ϕ_k é o potencial, enquanto k denota um índice que é l para o eletrólito e s para o eletrodo.

3.3 Simulação Computacional

A simulação computacional consiste na resolução das equações físicas que descrevem o sistema estudado com a utilização de computadores. Ela permite uma observação teórica do sistema real, possibilitando a análise das variáveis que influenciam seu comportamento.

As equações que descrevem os fenômenos físicos em uma célula a combustível são, em sua maioria, equações diferenciais, que não podem ser solucionadas diretamente com a utilização de ferramentas computacionais. Em computadores, somente é possível a solução de equações algébricas e, com a exceção de casos simples, as equações diferenciais dos fenômenos de transporte não têm solução analítica.

Assim, é necessária a discretização do sistema, dividindo-o em uma malha de pequenos elementos, onde as propriedades são consideradas constantes. Em seguida, são geradas equações algébricas que, dentro destes subdomínios, equivalem às equações diferenciais. Os elementos de malha são as menores unidades espaciais nas quais o modelo é calculado. Assim, para que a simulação represente o sistema com máxima fidelidade, a malha deve conter o maior número possível de elementos, representando as dimensões infinitesimais das equações diferenciais. Entretanto, o número de elementos tem influência direta nos requisitos computacionais para execução dos cálculos, e uma malha extremamente fina exige equipamentos com grande quantidade de memória RAM, além de um maior tempo de execução. Para otimizar estes quesitos, uma malha adequada deve ter um menor número de elementos, contanto que isto não tenha influência sobre os cálculos das equações diferenciais linearizadas.

Por fim, são geradas as equações algébricas em todos os elementos, sob a forma de matrizes. Um algoritmo iterativo é utilizado para solucioná-las, até que haja a convergência do resultado dentro de uma margem de erro considerada aceitável.

4 ESTADO DA ARTE

Atualmente, existem diversos estudos de otimização de células a combustível por meio de modelagem computacional. A maioria desses trabalhos é voltada para a investigação de geometrias otimizadas, utilizando como ponto de partida um modelo pré-estabelecido. Outros ainda têm como objeto o modelo propriamente dito, buscando aquele que torna a solução computacional mais adequada à obtida experimentalmente.

Wang *et al.* (2007) estudaram os efeitos da configuração e espessura dos canais e do fluxo no cátodo no funcionamento da célula e nas características de transporte. Foram modeladas placas monopolares com canais na configuração paralela e interdigitada, com seção transversal retangular. O método numérico para solucionar as equações de convecção-difusão foi o de volumes finitos, baseado em um modelo tridimensional, e a validação foi feita comparando-se o resultado computacional com soluções experimentais anteriores. Foi verificado que na configuração paralela o transporte de combustível para a camada catalítica se dá principalmente por difusão, enquanto na interdigitada ele ocorre por convecção forçada e, assim, observa-se nas curvas de polarização que este último tem melhor desempenho em maiores densidades de corrente, quando o sobrepotencial por transporte de massa no cátodo é predominante. Sobre a dimensão dos canais, percebeu-se que, na configuração paralela, um melhor desempenho é alcançado com o aumento da espessura dos canais, e, para a configuração interdigitada, este parâmetro não causa variações significativas na eficiência da célula.

Shi e Wang (2008) investigaram a ocorrência de cruzamento de gases entre canais em uma placa monopolar do tipo serpentina. Este tipo de transporte de gases é semelhante ao explorado nas placas de configuração interdigitada. O estudo numérico foi feito com o programa COMSOL, com a análise das curvas de polarização e do fluxo de gases nos canais. As particularidades do modelo adotado neste caso são as hipóteses de fluxo monofásico e camada difusora deformável. Foram realizadas duas simulações, uma considerando e outra desconsiderando a compressão do MEA, pois a porosidade e a permeabilidade são dois parâmetros importantes que variam com a espessura da camada difusora. Foi constatado que a vazão de cruzamento tem forte dependência da diferença de pressão entre os canais, e assim, há maior ocorrência nas posições distantes das curvas da

serpentina. Também se percebeu que o modelo que considera a deformação da camada difusora devida à compressão tem maior precisão, pois também simula a mecânica estrutural dos componentes da célula.

Doubek *et al.* (2010) utilizaram o programa COMSOL para simulação tridimensional de uma PEMFC de alta temperatura de operação com membrana composta por polibenzimidazol (PBI). A modelagem da camada catalítica foi feita sob duas abordagens: o modelo de aglomerado e o modelo pseudo-homogêneo. A simulação numérica foi dividida em dois modelos parciais. O primeiro tem como objeto a placa completa, simulando o escoamento dos gases nos canais de distribuição, e outro apenas para o MEA, simulando os processos que ocorrem nas camadas difusoras, catalíticas e na membrana. Para estas células de alta temperatura, o modelo pseudo-homogêneo obteve melhor correspondência com os estudos experimentais. Apesar de o modelo de aglomerado ser matematicamente mais preciso e ter sido previamente validado para PEMFCs de baixa temperatura, sua utilização não foi satisfatória na obtenção de resultados para células PBI como implementado neste trabalho.

Wang *et al.* (2012) analisaram a geometria da seção transversal dos canais no cátodo, comparando as características de transporte e o desempenho de canais triangulares, trapezoidais e semicirculares com os retangulares. Neste estudo, foi utilizado um modelo tridimensional, bifásico e não-isotérmico em regime permanente. As diferenças são vistas nas regiões de maior densidade de corrente, onde a polarização por transferência de massa é predominante. Em contraste com a geometria retangular, a potenciais de 0,35 V, as correntes calculadas foram superiores em 19,4% para a triangular, 8,4% para a semicircular e 5,8% para a trapezoidal.

5 METODOLOGIA

Para a construção e solução do modelo computacional de uma célula a combustível, foram seguidos alguns passos, comuns à maioria dos estudos que utilizam o CFD (Robalinho, 2009):

- Seleção do software, no qual serão executadas as etapas posteriores
- Construção do modelo geométrico
- Implementação do modelo matemático
- Definição dos algoritmos de solução (*solvers*)
- Execução dos algoritmos
- Pós-processamento dos resultados

5.1 Software – COMSOL Multiphysics

Para os cálculos computacionais realizados neste trabalho, foi empregado o software COMSOL Multiphysics, um aplicativo de fluidodinâmica computacional que utiliza o Método dos Elementos Finitos (FEM, *Finite Element Method*) para calcular a solução de equações diferenciais. Este programa é utilizado no grupo de pesquisa há vários anos, e foi selecionado por oferecer suporte nativo a simulações de células a combustível. Outra característica deste aplicativo é sua interface intuitiva, como observado na Figura 5.1, possibilitando que usuários menos experientes realizem simulações com CFD após pouco tempo de aprendizagem.

O programa está organizado em módulos, pacotes adicionais que abrangem conjuntos específicos de modelos físicos. Para este trabalho, foi utilizado o Módulo de Baterias e Células a Combustível, que contém ferramentas para modelagem de reações eletroquímicas e fenômenos de transporte (quantidade de movimento, massa e calor).

Figura 5.1 - Interface do software COMSOL versão 4.4

O equipamento utilizado para a simulação foi um computador com dois processadores Intel Xeon Octa-Core 2,9 GHz e 32 GB de memória RAM.

5.2 Modelo Geométrico

A construção de um modelo geométrico é fundamental na maioria dos estudos que utilizam a ferramenta de fluidodinâmica computacional. Para este trabalho, as geometrias de canais de fluxo foram analisadas em dois parâmetros principais: o formato da seção transversal do canal e a configuração dos canais na placa. Todos os modelos geométricos foram construídos com base nas placas bipolares em utilização no IPEN. Como ocorre em uma célula a combustível real, todos os modelos foram construídos em camadas sobrepostas, utilizando-se como convenção o anodo abaixo da membrana e o catodo acima desta. A Figura 5.2 mostra em detalhe as camadas no modelo de placa serpentina, onde é possível observar a proporção das espessuras de cada componente. De dentro para fora, os componentes são:

- Membrana trocadora de prótons (azul)
- Camada catalítica (laranja)
- Camada difusora (cinza)
- Canais de escoamento de gases (branco)

Figura 5.2 - Detalhe das camadas no modelo geométrico de placa serpentina

5.2.1 Geometria do Canal

Para o estudo da influência da geometria da seção transversal foram construídos modelos de canais com 20 mm de comprimento com seções transversais retangular, trapezoidal e em degrau. Para manter a simetria do modelo, os canais de escoamento de hidrogênio e de oxigênio os eletrodos utilizam a mesma seção transversal.

Todos os modelos de canal construídos incluem, além do canal propriamente dito, as paredes entre os canais da placa bipolar. Para simetria, em cada lado do canal é incluída apenas metade da parede.

Para o estudo da influência da geometria da seção transversal foram investigados três formatos: retangular, trapezoidal e em degrau. As medidas para as seções transversais estão indicadas na Figura 5.3.

**Figura 5.3 – Dimensões das seções transversais dos canais:
retangular (a), trapezoidal (b) e em degrau (c)**

A seção retangular (Figura 5.3(a) e Figura 5.4) é amplamente utilizada em experimentos, inclusive nos laboratórios do CCCH, sendo considerada como referência na comparação com as outras geometrias. Este tipo de seção transversal é selecionado principalmente quando a construção da placa é feita por fresagem. A largura do canal é de 0,8 mm, e a largura da parede entre os canais é de 0,65 mm.

Figura 5.4 - Modelo geométrico de canal retangular

A utilização da seção trapezoidal (Figura 5.3(b) e Figura 5.5) propicia uma maior área de contato entre o MEA e o canal, facilitando o transporte difusivo dos reagentes e produtos e causando menores perdas de potencial por transporte de massa. Esta geometria também favorece o gerenciamento de água, evitando o acúmulo de água nas camadas porosas, o que pode levar ao bloqueio dos sítios ativos do catalisador (Wang, 2012). Placas bipolares com canais de seção trapezoidal são construídas principalmente pelo método de injeção a partir de um molde. As dimensões do canal trapezoidal mantêm semelhança com as do canal retangular, sendo a largura da parede entre canais de 0,65 mm na base menor do trapézio, e de 0,4 mm na base maior, mantendo a largura total igual a 1,45 mm.

Figura 5.5 - Modelo geométrico de canal trapezoidal

A seção transversal em degrau (Figura 5.3(c) e Figura 5.6) foi investigada por ser intermediária entre as seções retangular e trapezoidal. Esta geometria apresenta área da seção transversal e área de contato entre o MEA e o canal semelhantes à da geometria trapezoidal, porém sua construção é mais simples, análoga à dos canais de seção retangular.

Figura 5.6 - Modelo geométrico de canal em degrau

A Tabela 5.1 apresenta os as dimensões utilizadas para a construção dos três modelos de canal estudados.

Tabela 5.1 – Parâmetros geométricos nos modelos de canal

Dimensão	Medida
Comprimento do canal	20 mm
Largura do canal	0,8 mm
Largura da parede	0,65 mm
Largura total	1,45 mm
Largura do canal (base maior do trapézio)	1,05 mm
Largura da parede (base maior do trapézio)	0,4 mm
Área total do canal	29 mm ²
Espessura do canal	0,8 mm
Espessura da camada difusora (GDL)	0,25 mm
Espessura da camada catalítica (CL)	15 µm
Espessura da membrana	0,184 mm
Espessura total da célula (Canais + GDLs + CLs + Membrana)	2,314 mm

5.2.2 Geometria da Placa

Em relação à geometria do modelo, também foi estudada a influência da disposição dos canais na placa. Foram analisadas as configurações serpentina e interdigitada, cujos diagramas podem ser vistos na Figura 5.7.

A configuração em serpentina é frequentemente utilizada para estudos da distribuição de gases em células a combustível, sendo que nos laboratórios do CCCH ela é utilizada como padrão. Nesta configuração, os gases seguem um caminho contínuo, com os 16 canais divididos em 4 passagens com 4 canais paralelos cada.

Figura 5.7 - Configurações de canais serpentina (a) e interdigitada (b) utilizadas neste estudo

Rigorosamente, a geometria considerada “serpentina” neste trabalho é uma combinação entre as configurações serpentina propriamente dita e a paralela, representadas na Figura 5.8. De acordo com Ferng e Su (2007), em uma placa com canais em serpentina básica, o escoamento dos gases ocorre sequencialmente em todos os canais, maximizando o tempo de residência na célula, porém causando maior perda de carga. Na configuração paralela, os gases não são conduzidos a canais específicos, distribuindo-se livremente por todos os canais com baixa perda de carga. Este último desenho é menos favorável, pois

algumas regiões no centro da placa recebem correntes de gás com baixa concentração de oxigênio, resultando na baixa geração de corrente em parte significativa da célula.

Figura 5.8 - Configurações de canais serpentina (a) e paralela (b) (Ferng e Su, 2007)

Figura 5.9 - Modelo geométrico de placa serpentina

Na configuração interdigitada, o caminho dos gases é descontínuo, com os canais ligados à entrada ou à saída, alternadamente. Esta configuração força a passagem dos gases pelo meio poroso, fazendo com que o transporte de espécies químicas não dependa somente da difusão, mas induzindo a convecção forçada dos reagentes para o MEA e retirando a água pelos canais de saída. A utilização deste arranjo de canais tem

como principal objetivo a redução do sobrepotencial de transporte de massa, causado principalmente por dificuldades na difusão dos reagentes dos canais para o catalisador (Feng e Su, 2007 e Hu, 2004).

Figura 5.10 - Modelo geométrico de placa interdigitada

Na Tabela 5.2 são apresentadas as dimensões utilizadas nos modelos de placa completa para ambas as configurações estudadas.

Tabela 5.2 - Parâmetros geométricos nos modelos de placa completa

Dimensão	Medida
Lado da placa	22,5 mm
Largura do canal	0,8 mm
Largura da parede	0,65 mm
Área total da célula	5,1 cm ²
Espessura do canal	0,8 mm
Espessura da camada difusora (GDL)	0,25 mm
Espessura da camada catalítica (CL)	15 µm
Espessura da membrana	0,184 mm
Espessura total da célula	2,314 mm
Número de canais	16

5.2.3 Construção das Malhas

Após a construção dos modelos geométricos a serem estudados, prossegue-se à construção das malhas para cálculo das equações diferenciais linearizadas. Após análise das características geométricas dos modelos, foram definidas as malhas para cada um.

Em todos os modelos geométricos, observa-se que existe grande disparidade nas ordens de grandeza das dimensões de cada componente, especialmente nas placas. Por exemplo, na camada catalítica do canal, a espessura é de 15 μm , a largura é 1,45 mm e o comprimento é igual a 20 mm. Isto torna mais vantajosa a utilização de malhas estruturadas cartesianas, com elementos hexaédricos, em vez de malhas livres com elementos tetraédricos. Malhas estruturadas permitem utilizar mais elementos para as direções onde os fenômenos são mais significativos, por exemplo, na direção que ocorre o transporte de massa.

Para estudo da independência da malha, foram construídas três malhas com diferentes níveis de detalhe para o modelo de canal retangular, apresentadas na Figura 5.11.

Figura 5.11 – Malha grosseira (a), padrão (b) e fina (c) no modelo de canal retangular

Tabela 5.3 – Elementos de malha para o modelo de canal retangular

Local dos Elementos de Malha	Grosseira	Padrão	Fina
Total de elementos	6.000	13.920	234.240
Espessura catalisador	3	3	5
Espessura GDL	5	5	10
Espessura canal	6	8	16
Espessura membrana	3	5	15
Largura canal	6	8	16
Largura total	12	16	32
Comprimento canal	20	30	120

Para os modelos de placa inteira foram utilizadas malhas estruturadas semelhantes à malha padrão da geometria de canal. A malha resultante é composta por 506.544 elementos no modelo serpentina (Figura 5.12) e 448.832 elementos no modelo interdigitado (Figura 5.13). Para ambas as placas, a simulação requer aproximadamente 30 GB de memória RAM.

Figura 5.12 - Malha para o modelo de placa serpentina

Figura 5.13 - Malha para o modelo de placa interdigitada

5.3 Modelagem e Simulação

Foram avaliados os dois principais modelos matemáticos que descrevem as reações eletroquímicas em células a combustível: as equações de Butler-Volmer e o modelo de aglomerado inundado. O primeiro modelo está incluído no software utilizado, com as equações descritas no capítulo anterior. O programa também suporta a inclusão de equações, e esta funcionalidade foi explorada para o modelo de aglomerado.

Além das equações, foram definidos os diversos parâmetros essenciais à implementação do modelo. Estes valores são apresentados na Tabela 5.4 e estão relacionados às condições de operação das células a combustível e aos materiais utilizados nos experimentos realizados nos laboratórios do CCCH.

Tabela 5.4 - Valores de parâmetros, variáveis e constantes

Parâmetro	Valor	Nome	Fonte
T	80°C	Temperatura	Operação
P^0	1 atm	Pressão de referência	Operação
$q_{H_2}^{in}$	20,3 mL/min	Vazão de entrada de H_2	Operação

Parâmetro	Valor	Nome	Fonte
$q_{O_2}^{in}$	14,5 mL/min	Vazão de entrada de O_2	Operação
V_{cel}	0,4 V	Potencial da célula	Operação
$x_{H_2}^{in}$	0,72	Fração molar de entrada de H_2	Calculado
$x_{O_2}^{in}$	0,81	Fração molar de entrada de O_2	Calculado
$C_{H_2}^{ref}$	2,60 mol/L	Concentração de referência de H_2	Calculado
$C_{O_2}^{ref}$	3,20 mol/L	Concentração de referência de O_2	Calculado
$P_{H_2O}^v$	47267 Pa	Pressão de vapor da água	Perry e Green, 2008
ϵ_{GDL}	0,4	Porosidade da camada difusora	Robalinho, 2009
ϵ_{cat}	0,2	Porosidade da camada catalítica	Robalinho, 2009
κ_{GDL}	10^{-12} m^2	Permeabilidade da camada difusora	Robalinho, 2009
κ_{cat}	$2 \times 10^{-13} \text{ m}^2$	Permeabilidade da camada catalítica	Robalinho, 2009
σ_{GDL}	150 S/m	Condutividade eletrônica dos eletrodos	Calculado
σ_p	22 S/m	Condutividade iônica da membrana	Calculado
μ_{H_2}	$1,19 \times 10^{-5} \text{ Pa s}$	Viscosidade do fluido no anodo	Calculado
μ_{O_2}	$2,46 \times 10^{-5} \text{ Pa s}$	Viscosidade do fluido no catodo	Calculado
D_{H_2,H_2O}	$1,16 \text{ cm}^2/\text{s}$	Coeficiente de difusão de H_2 – água	Perry e Green, 2008
D_{O_2,H_2O}	$3,58 \text{ cm}^2/\text{s}$	Coeficiente de difusão de O_2 – água	Perry e Green, 2008
h_{H_2}	$39000 \text{ Pa m}^3/\text{mol}$	Constante de Henry para H_2	Perry e Green, 2008
h_{O_2}	$32000 \text{ Pa m}^3/\text{mol}$	Constante de Henry para O_2	Perry e Green, 2008
E_A^0	0 V	Potencial de circuito aberto anódico	Calculado
E_C^0	0,95 V	Potencial de circuito aberto catódico	Calculado
V_{cel}	0,4 V	Potencial da célula	Operação
$i_{0,A}$	$2 \times 10^3 \text{ A/m}^2$	Densidade de corrente de troca anódica	Larminie e Dicks, 2003

Parâmetro	Valor	Nome	Fonte
$i_{0,c}$	1 A/m ²	Densidade de corrente de troca catódica	Larminie e Dicks, 2003
S_a	3,6 x 10 ⁵ m ² /m ³	Área superficial específica	Calculado
R_{agl}	0,1 µm	Raio do aglomerado	Robalinho, 2009
D_{ag}	8,45 x 10 ⁻¹⁰ m ² /s	Difusividade do gás no aglomerado	Robalinho, 2009

5.4 Pós-Processamento dos Dados

Com a solução das equações iterativas, são gerados dados para cada elemento de malha, como velocidade de escoamento, composição, densidade de corrente, entre outros. Estes dados devem ser organizados e compilados de forma que facilite sua visualização e análise, o que se denomina “pós-processamento”. O software utilizado fornece diversas ferramentas para o pós-processamento dos resultados de simulações. É possível utilizar os dados obtidos na simulação para novos cálculos matemáticos, como integrais e médias, além de tabelas, gráficos e animações.

Para a avaliação do desempenho elétrico de células a combustível são utilizadas as curvas de polarização, que relacionam o potencial elétrico e a densidade de corrente produzida na célula. Esta curva permite observar a influência das reações eletroquímicas, da resistência interna e do transporte de massa no funcionamento do dispositivo.

Também foram levantados gráficos das principais variáveis associadas aos fenômenos que ocorrem no interior das células, como:

- Velocidade de escoamento
- Pressão dos fluidos
- Concentração das espécies químicas
- Saturação da água
- Taxas de consumo e produção de componentes

- Fluxo difusivo dos componentes
- Umidade relativa
- Densidade de corrente

É possível fazer o levantamento de valores em todas as regiões geométricas do modelo, produzindo gráficos tridimensionais, cortes bidimensionais ou ainda linhas internas ao modelo.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Malha

Foram executadas simulações com todas as malhas construídas para o modelo de canal único com seção retangular, e os resultados obtidos foram compilados na Tabela 6.1. Observou-se uma forte relação entre o número de elementos e os recursos computacionais requeridos, notadamente a memória RAM utilizada e o tempo de simulação.

Tabela 6.1 - Resultados das simulações com diferentes malhas

Propriedades computacionais	Grosseira	Padrão	Fina
Total de elementos	6.000	13.920	234.240
Memória utilizada	2,5 GB	2,5 GB	28 GB
Tempo de simulação	03:21 min	07:40 min	04:48 h

Para todas as malhas, os resultados foram semelhantes, alterando-se somente o número de dados calculados, devido ao maior número de elementos nas malhas mais refinadas. Assim, as simulações subsequentes foram realizadas com a utilização da malha padrão, uma vez que não exige um longo tempo de cálculo, ao mesmo tempo que fornece um nível de detalhe satisfatório.

6.2 Modelagem de Canal

6.2.1 Curvas de Polarização

Primeiramente, foi aplicada a equação de Butler-Volmer e o resultado foi comparado com um experimento realizado no laboratório utilizando seções retangulares, para validação do modelo (Figura 6.1). A partir da comparação das curvas de polarização, verifica-se que as polarizações por ativação e por queda ôhmica são descritas adequadamente pelo modelo, mas as perdas por transporte de massa foram desconsideradas, enquanto na célula experimental em potenciais inferiores a 0,3 V estas perdas são observadas. Entretanto, a célula fornece a maior densidade de potência a um potencial próximo a 0,4 V e, até esta condição, o modelo descreve o sistema de maneira satisfatória.

Figura 6.1 - Curvas de polarização experimental e simulada com a equação de Butler-Volmer (alimentação 20,3 ml/min H₂ / 14,5 ml/min O₂, P=1 atm, T= 80°C)

A comparação com a célula experimental também foi importante para o cálculo de parâmetros cujos valores não podem ser obtidos a partir da literatura, como a inclinação de Tafel ou a condutividade, uma vez que estas grandezas são específicas para cada sistema, e seu valor numérico exato se altera com as condições do experimento.

Para análise da influência da geometria no desempenho da célula, foram traçadas as curvas de polarização simuladas para as três seções transversais. Na Figura 6.2, o gráfico mostra que o desempenho das três células é semelhante, e elas fornecem praticamente os mesmos valores de potencial para todas as densidades de corrente. Nota-se que as geometrias trapezoidal e em degrau são equivalentes, uma vez que suas curvas de polarização se sobrepõem. A célula com seção retangular fornece densidade de corrente ligeiramente maior que as outras, principalmente devido a diferenças na seção de queda ôhmica.

Figura 6.2 - Curva de polarização simuladas com o modelo de Butler-Volmer

Medições da densidade de corrente local foram realizadas em um corte ao longo do plano xy no ponto médio da membrana, bem como em um segundo corte, no plano yz localizado na metade do comprimento do canal, como apresentado na Figura 6.3.

Figura 6.3 - Corte xy em $z = \frac{H}{2}$ (em vermelho) e corte yz em $x = \frac{L}{2}$ (em azul)

A diferença entre as curvas de polarização para as seções transversais pode ser explicada principalmente por diferenças na condução das cargas na camada difusora. Na

Figura 6.4 é possível observar que grande parte da corrente iônica que atravessa a membrana é conduzida na região sobre as paredes da placa, enquanto a região sobre o canal apresenta baixa densidade de corrente.

Figura 6.4 – Densidades de corrente na membrana (corte xy) para as geometrias retangular (a), trapezoidal (b) e em degrau (c) a 0,4 V

As células com seções trapezoidal e em degrau apresentam canais com maior largura e, portanto, uma menor largura de paredes. Como a corrente é conduzida para o coletor através das paredes, uma menor área é destinada a esta condução, como observado na Figura 6.4. A Figura 6.5 também denota que a seção retangular propicia uma densidade de corrente cerca de 3,4% maior quando comparada com as outras seções transversais. Na Figura 6.5, os extremos da dimensão y correspondem às regiões próximas às paredes do canal, enquanto o centro do gráfico se refere à região diretamente sobre os canais.

Figura 6.5 - Densidade de corrente na intersecção dos cortes xy e yz a 0,4 V

Após simulação utilizando a equação de Butler-Volmer, foi executada nova simulação para as três geometrias de canal utilizando-se o modelo de aglomerado inundado. Este modelo é interessante porque considera a polarização por transporte de massa, resultando em uma simulação mais fiel ao funcionamento de uma célula a combustível experimental.

Inicialmente, uma célula com canal retangular foi simulada com o modelo de aglomerado e comparada com o resultado experimental realizado em laboratório, como observado na Figura 6.6.

Figura 6.6 - Curvas de polarização experimental e simulada com o modelo de aglomerado inundado (alimentação 20,3 ml/min H_2 / 14,5 ml/min O_2 , $P=1$ atm, $T= 80^\circ C$)

Como esperado, a curva de polarização com o modelo de aglomerado inundado apresenta uma queda significativa do potencial em altas densidades de corrente. Assim, conclui-se que o modelo descreve adequadamente as perdas por transporte de massa. Nas outras regiões, a célula tem comportamento semelhante à que utiliza o modelo de Butler-Volmer, tanto na polarização por ativação quanto na queda ôhmica.

A densidade de potência máxima no modelo também é próxima da alcançada experimentalmente, e é observada a um potencial de aproximadamente 0,4 V. Nestas condições de operação ainda não há perdas significativas por transporte de massa, e o sistema pode ser descrito por ambos os modelos, o de Butler-Volmer e o de aglomerado.

A Figura 6.7 apresenta as simulações de células a combustível com diferentes seções transversais utilizando o modelo de aglomerado inundado. Novamente, é possível verificar que as geometrias trapezoidal e em degrau são equivalentes, com suas curvas completamente sobrepostas. A célula com canal retangular, como no modelo matemático anterior, fornece maior densidade de corrente devido a menores perdas por queda ôhmica.

Figura 6.7 - Curvas de polarização simuladas com o modelo de aglomerado

Quanto à comparação entre os modelos, considera-se que somente o modelo de aglomerado inundado descreve o funcionamento da célula a combustível em sua totalidade, uma vez que o modelo de Butler-Volmer não é consistente quando existem perdas por transporte de massa. Entretanto, como a operação de uma célula a combustível só é viável até a condição de potência máxima, que ocorre acima de 0,4 V, a modelagem dos fenômenos acima deste potencial tem maior relevância para estudos de desempenho.

6.2.1 Distribuição de Oxigênio e Água

Para uma análise detalhada do gerenciamento de água, foram comparadas as frações molares de água na saída do catodo (Figura 6.8), local de passagem de toda a água produzida na célula. O estudo foi realizado a um potencial de 0,4 V, quando a densidade de potência é máxima, assim como a produção de água. Nas Figura 6.9 e Figura 6.10, nota-se que na geometria retangular existe uma maior concentração de água na interface canal-

GDL (abaixo) e nas bordas quando comparada às outras seções transversais, que apresentam valores semelhantes entre si.

Figura 6.8 - Corte yz na saída do canal, em $x=L$ (em vermelho)

Figura 6.9 – Frações molares (escala de cores) e fluxo difusivo (vetores) de água no catodo, na saída dos canais (corte yz) a 0,4 V, nas seções retangular, trapezoidal e em degrau

Figura 6.10 - Fração molar de água (escala de cores) e difusão (vetores) na saída do catodo a 0,4 V nas seções retangular, trapezoidal e em degrau

Ao se comparar a fração molar de água na interface canal-GDL da saída do catodo, pode-se visualizar esta diferença, exibida na Figura 6.11.

Figura 6.11 - Fração molar de água na interface canal-GDL

Nota-se na Figura 6.11 que no canal de seção transversal retangular ocorre um maior acúmulo de água na interface canal-GDL quando comparado com os canais trapezoidal e em degrau. Outra constatação é a equivalência entre as concentrações de água

nos canais de geometria trapezoidal e em degrau. Assim, conclui-se que o acúmulo de água é influenciado pela área de interface, uma vez que a área maior permite que a água gerada no catalisador seja retirada da camada difusora de forma mais eficiente.

Verifica-se, portanto, que a seção em degrau apresenta os mesmos benefícios da seção trapezoidal quanto ao gerenciamento de água, aliado à da simplicidade construtiva, que é similar à da geometria retangular. Portanto, é possível considerar o canal com seção transversal em degrau como superior aos outros analisados, uma vez que ele combina os benefícios de ambas as geometrias retangular e trapezoidal.

6.2.2 Escoamento

Para caracterização do escoamento dos gases, foram analisados os perfis de velocidade dos gases e a perda de carga ao longo dos canais. As medições foram realizadas em um corte transversal ao longo do canal, no ponto médio de sua largura, região que sofre menos influência dos efeitos de borda (Figura 6.12).

Figura 6.12 - Corte zx em $y = \frac{w}{2}$ para os modelos de canal (em vermelho)

Figura 6.13 - Perfis de velocidade (em m/s) no corte zx do canal retangular

As velocidades locais são calculadas diretamente pela equação de Navier-Stokes (eq. (22)), e são indicativos da vazão volumétrica que escoar através do canal. Na Figura 6.13 observa-se a velocidade ao longo do corte transversal do canal retangular, bem como os perfis de velocidade em algumas regiões. Observa-se que os perfis de velocidade são parabólicos, como esperado para o escoamento laminar em dutos fechados. O escoamento nas camadas porosas também ocorre, porém sua velocidade não é significativa, especialmente quando comparadas com os canais, onde a resistência ao fluxo é mínima.

Nota-se também que no canal do anodo (abaixo) a velocidade diminui com a distância, enquanto no canal catódico (acima) a velocidade aumenta conforme o fluido escoar. Isto ocorre devido às reações de eletrodo: no anodo ocorre apenas consumo de hidrogênio, enquanto no catodo há consumo de oxigênio e produção de água. A variação nas vazões é consequência da estequiometria das reações, e pode ser observada na Figura 6.14 em diferentes potenciais. Os distúrbios nos valores próximos à entrada e à saída do canal se devem a efeitos de borda.

Figura 6.14 - Vazão dos gases ao longo do canal retangular em diferentes potenciais

6.3 Modelagem de Placa

Nas simulações de placa completa, o modelo matemático utilizado foi o de Butler-Volmer, uma vez que ele se mostrou numericamente estável. Quando o modelo de aglomerado foi aplicado, houve grande quantidade de erros de convergência durante os cálculos, o que inviabilizou seu uso.

6.3.1 Curvas de Polarização

Assim como no caso anterior, foi levantada a curva de polarização calculada para ambas as configurações de placa, como mostrado na Figura 6.15. Novamente, o gráfico indica que ambas as células são eletricamente similares, sendo que a placa interdigitada fornece maior densidade de corrente somente após o pico da densidade de potência.

Figura 6.15 - Curvas de polarização para as configurações interdigitada e serpentina

6.3.2 Distribuição de Oxigênio e Água

A principal diferença entre estas duas geometrias está nas regiões supridas com maior concentração de reagentes. Na serpentina, somente os primeiros quatro canais recebem reagentes com concentração máxima, enquanto nos últimos canais eles estão presentes em concentrações muito baixas, como exibido na Figura 6.16.

Figura 6.16 - Fração molar de oxigênio no plano médio da camada catalítica para a configuração serpentina

Em contrapartida, a configuração interdigitada causa uma melhor distribuição de gás concentrado ao longo de uma maior área da célula, como mostra a Figura 6.17.

Figura 6.17 - Fração molar de oxigênio no plano médio da camada catalítica para a configuração interdigitada

6.3.3 Distribuição da Densidade de Corrente

Para avaliar o efeito da configuração dos canais sobre a distribuição de corrente, a densidade de corrente no plano médio da célula foi medida. Constatou-se que a corrente gerada na célula interdigitada (

Figura 6.19) é mais bem distribuída quando comparada à serpentina (Figura 6.18).

Figura 6.18 - Densidade de corrente para a configuração serpentina

A densidade de corrente na região próxima à entrada do reagente é maior que a encontrada próximo à saída. Quando a concentração de oxigênio diminui, a corrente gerada segue o mesmo padrão, uma vez que a corrente é uma função da concentração.

Figura 6.19 - Densidade de corrente para a configuração interdigitada

Para uma análise mais detalhada das variáveis em função da posição nas placas, foram traçados cortes, como definidos na Figura 6.20, ao longo do plano yz, localizado no plano médio das placas em relação ao eixo x. Assim foi possível verificar o comportamento das variáveis nas regiões mais próximas à entrada ou à saída dos gases na placa.

Figura 6.20 – Corte yz em $x = \frac{L}{2}$ na configuração serpentina

Na Figura 6.21, é possível observar a taxa de consumo de oxigênio e a pressão no canal ao longo do corte no plano médio. Como os canais são intercalados por paredes, a curva de pressão é intermitente. A pressão e a taxa de consumo são semelhantes em cada grupo de quatro canais paralelos. Adicionalmente, mais oxigênio é consumido na camada catalítica diretamente sobre os canais, com um pequeno aumento na interface canal-parede.

Figura 6.21 - Taxa de consumo de oxigênio (azul) e pressão no canal (vermelho) na intersecção da camada catalítica com o corte yz para a configuração serpentina

No arranjo interdigitado ocorre a distribuição de reagentes concentrados para todos os canais conectados à entrada, enquanto naqueles conectados à saída o oxigênio está presente em baixas concentrações. Portanto, a taxa de reação é maior sobre os canais da entrada comparados aos canais da saída. Isto é observado na Figura 6.22, onde o gráfico de pressão auxilia na distinção entre os canais ligados à entrada (maior pressão) e à saída (menor pressão), e também podem ser observadas as paredes, onde esta grandeza não pode ser medida (interrupções na linha). Nesta configuração também é mais notável que a taxa de reação é maior sobre a interface canal-parede, pois os reagentes concentrados devem fluir através da camada porosa para chegar à saída. Por estes motivos, a geração de corrente ocorre em uma área mais definida, porém mais dispersa ao longo da superfície da célula.

Verifica-se que na placa de configuração interdigitada, a densidade de corrente gerada é mais distribuída sobre toda a área da placa quando comparada com a configuração em serpentina. No caso de células maiores, este é um aspecto muito importante, uma vez que a geração de corrente concentrada em uma região pode levar a um sobreaquecimento nesta região da célula, com efeitos indesejáveis como o ressecamento da membrana e a

diminuição de sua condutividade. Além disso, temperaturas menores em regiões com maior concentração de água têm o potencial de causar a condensação do vapor, levando ao encharcamento da célula e impedindo que os reagentes alcancem os sítios ativos.

Figura 6.22 - Taxa de consumo de oxigênio (azul) e pressão no canal (vermelho) ao longo do corte yz para a configuração interdigitada

Portanto, pode-se considerar que, apesar do desempenho elétrico ser similar, a configuração interdigitada causa uma melhor distribuição de corrente em relação à serpentina. Enquanto na serpentina existem áreas que são subutilizadas, a placa interdigitada propicia a utilização efetiva de uma maior área ativa, com a geração de corrente mais distribuída sobre a superfície da célula.

7 CONCLUSÃO

A fluidodinâmica computacional é uma ferramenta importante para a análise do funcionamento de células a combustível, pois permite a visualização de diversos fenômenos imperceptíveis em experimentos de laboratório. A verificação da distribuição das concentrações de reagentes e produtos pode ser destacada como uma forma crucial de análise do gerenciamento de água em células a combustível com diferentes geometrias. A partir deste estudo nota-se que a otimização dos componentes de uma célula a combustível deve levar em conta não somente a corrente fornecida, mas também a distribuição interna de reagentes, como forma de melhorar o gerenciamento de água. Portanto, a otimização dos canais de fluxo pode levar a benefícios substanciais no desempenho e confiabilidade das células a combustível, particularmente em dispositivos maiores e em maiores tempos de operação.

A partir da análise dos modelos matemáticos utilizados para descrever as células a combustível, foi verificado que o modelo de aglomerado inundado é mais adequado, uma vez que as equações de Butler-Volmer são mais simples e não consideram as perdas por transporte de massa que ocorrem em altas densidades de corrente. Entretanto, nas condições mais usuais de operação, em potenciais acima daquele que fornece máxima potência, os dois modelos são similares. Assim, a maior simplicidade no cálculo das equações de Butler-Volmer é uma vantagem computacional significativa em estudos restritos a estas condições de operação.

No estudo das seções transversais, constatou-se que a seção em degrau é equivalente à trapezoidal em todos os aspectos analisados. Isto é interessante, uma vez que a fabricação de canais trapezoidais é mais complexa e exige ferramentas especialmente projetadas, devido aos ângulos entre as paredes, enquanto os canais em degrau podem ser produzidos com as mesmas técnicas utilizadas para os canais retangulares. O desempenho elétrico foi influenciado principalmente pela largura do canal, pois a área diretamente sobre o canal fornece densidade de corrente mais baixa que a área sobre a parede condutora. Assim, o desempenho do canal retangular foi ligeiramente superior aos outros. Também foi observada uma diferença significativa na concentração de água na interface canal-GDL, sendo que os canais com maior área de contato apresentaram menor acúmulo

de água. Conclui-se, portanto, que os canais com seção transversal retangular apresentam melhor desempenho elétrico, porém os canais com geometria em degrau mostram-se superiores às outras seções quanto ao gerenciamento de água.

Quanto à configuração dos canais nas placas bipolares, verifica-se uma melhor distribuição da densidade de corrente na placa interdigitada, sendo que na configuração em serpentina somente parte da célula é aproveitada com maior intensidade. A região próxima à saída da célula serpentina recebe um fluxo com menor concentração de reagentes e, portanto, apresenta menor geração de densidade de corrente. Consequentemente, é mais vantajosa a utilização de placas com configuração interdigitada.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 ANDRADE, A. B. de. *Desenvolvimento de Conjuntos Eletrodo-Membrana-Eletrodo para Células a Combustível a Membrana Trocadora de Prótons (PEMFC) por Impressão à Tela*. Dissertação de Mestrado – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, SP, 2008.
- 2 BARBIR, F. *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*. Academic Press, Burlington, MA, EUA, 2005.
- 3 BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2ª ed. J.Wiley & Sons, New York, NY, EUA, 2001.
- 4 DOUBEK, G. *et al.* Application of CFD techniques in the modelling and simulation of PBI PEMFC. *Fuel Cells*, v. 11, p. 764-774, 2011.
- 5 EIKERLING, M. Physical Modeling of PEM Fuel Cells. *Fuel Cell Workshop*. Brasília, DF, 2007.
- 6 FERNG, Y. M.; SU, A. A three-dimensional full-cell CFD model used to investigate the effects of different flow channel designs on PEMFC performance, *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 32, p. 4466-4476, 2007.
- 7 FORTUNA, A. de O. *Técnicas Computacionais para Dinâmica de Fluidos – Conceitos Básicos e Aplicações*. Edusp. São Paulo, 2000.
- 8 HU, G. *et al.* Three-dimensional numerical analysis of proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) with conventional and interdigitated flow fields, *J. Power Sources*, v. 136, p. 1-9, 2004.
- 9 KIRUBAKARAN, A.; JAIN, S.; NEMA, R. K. A review on fuel cell technologies and power electronic interface, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 13, p. 2430-2440, 2009.
- 10 LARMINIE, J.; DICKS, A. *Fuel Cell Systems Explained*. 2ª ed. J.Wiley & Sons, New York, NY, EUA, 2003.
- 11 LINARDI, M. *Introdução à Ciência e Tecnologia de Células a Combustível*. Artliber Editora, São Paulo, SP, 2010.
- 12 MAURITZ, K. A.; MOORE, R. B. State of Understanding of Nafion. *Chem. Rev.*, v. 704, p. 4535-4585, 2004.
- 13 PERRY, R. H.; GREEN, D. W. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 8ª ed. McGraw-Hill, New York, NY, EUA, 2008.
- 14 PERLES, C. E. Propriedades físico-químicas relacionadas ao desenvolvimento de membranas de Nafion® para aplicações em células a combustível do tipo PEMFC. *Polímeros*

- 15 RESHETENKO, T. V. *et al.* A segmented cell approach for studying the effects of serpentine flow field parameters on PEMFC current distribution. *Electrochimica Acta*, v. 88, p. 571-579, 2013.
- 16 ROBALINHO, E. Desenvolvimento de um modelo numérico computacional aplicado a uma célula a combustível unitária de 144 cm² do tipo PEM. Tese de Doutorado – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, SP, 2009.
- 17 ROBALINHO, E. *et al.* Advances in PEM fuel cells with CFD techniques. In: *Proceedings of the 5th International Workshop on Hydrogen and Fuel Cells*. Campinas, SP, 2010.
- 18 SEIDENBERGER, K. *et al.* Estimation of water distribution and degradation mechanisms in polymer electrolyte membrane fuel cell gas diffusion layers using a 3D Monte Carlo model. *Journal of Power Sources*, v. 196, p. 5317-5324, 2011.
- 19 SHI, Z.; WANG, X. A numerical study of flow crossover between adjacent flow channels in a proton exchange membrane fuel cell with serpentine flow field. *Journal of Power Sources*, v. 186, p. 265-277, 2007.
- 20 SIEGEL, N. P. *et al.* A two-dimensional computational model of a PEMFC with liquid water transport. *J. Power Sources*, v. 128, p. 173-184, 2004.
- 21 SPIEGEL, C. *PEM Fuel Cell Modeling and Simulation Using MATLAB®*. Academic Press, Burlington, MA, EUA, 2008.
- 22 STEELE, B. C. H.; HEINZEL, A. Materials for fuel cell Technologies, *Nature*, v. 414, p. 345-352, 2001.
- 23 TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. *Eletroquímica: Princípios e Aplicações*. 2^a ed. Edusp. São Paulo, SP, 2005.
- 24 WANG, X.-D.; DUAN, Y.-Y.; YAN, W.-M. Numerical study of cell performance and local transport phenomena in PEM fuel cells with various flow channel area ratios. *Journal of Power Sources*, v. 172, p. 265-277, 2007.
- 25 WANG, X.-D. *et al.* Numerical analysis on performances of polymer electrolyte membrane fuel cells with various cathode flow channel geometries. *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 37, p. 15778-15786, 2012.
- 26 WANG, Y. *et al.* A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications and needs on fundamental research. *Applied Energy*, v. 98, p. 981-1007, 2010.
- 27 WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. *Química Nova*, v. 23, n. 4, p. 538-546, 2000.
- 28 ZIEGLER, C. *Modeling and Simulation of the Dynamic Behavior of Portable Proton Exchange Membrane Fuel Cells*. Tese de Doutorado – Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme, Universität Konstanz. Freiburg im Bresigau, Alemanha, 2005.