

CÉLULA A COMBUSTÍVEL TIPO PEMFC: ENERGIA RENOVÁVEL E EFICIENTE

Eric Robalinho (UERGS / Porto Alegre) E-mail: eric-robalinho@uergs.edu.br
Karolaine Aguiar dos Santos (UERGS / Porto Alegre) E-mail: karolaine-santos@uergs.edu.br

Resumo: Este trabalho apresenta uma descrição dos principais componentes de uma célula a combustível tipo Membrana Trocadora de Prótons. As reações eletroquímicas que ocorrem na célula são explicadas, e as funções das placas bipolares, da camada de difusão de gás e do eletrólito sólido são detalhadas. A montagem de uma célula a combustível é apresentada, com a discussão sobre a estrutura externa necessária a sua operação. Finalmente, são apresentadas as curvas de polarização e a determinação da eficiência energética da célula a combustível, com a discussão das perdas associadas aos processos físico-químicos em questão. Nas conclusões são feitas ponderações sobre a inserção desta tecnologia nos mercados consumidores mundiais, caracterizando a produção distribuída de eletricidade desta tecnologia.

Palavras-chave: eletroquímica, membrana polimérica, energia alternativa, hidrogênio.

PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELL - PEMFC: RENEWABLE AND EFFICIENT ENERGY

Abstract: This work presents a description of main components of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell. The electrochemical reactions that take place in this fuel cell were explained, and the bipolar plates, gas diffusion layer and solid electrolyte functions were detailed. The assembly of a fuel cell was presented, and the external structure for its operation was discussed. Finally, the polarization curves and the efficiency of the fuel cell were presented, with a discussion about the polarization losses. Concluding the article, observations about the global market insertion of this technology are made, indicating this new path of energy distributed network.

Keywords: electrochemistry, polymeric membrane, alternative energy, hydrogen.

1. Introdução

Nas últimas décadas vem crescendo a preocupação quanto ao uso dos combustíveis fósseis, em especial em relação ao impacto ambiental. O habitat do homem se ressentiu das grandes alterações naturais e ao mesmo tempo, o crescimento exponencial da população humana preconiza o uso cada vez mais essencial das fontes energéticas. Um dos fundamentos da sociedade moderna é justamente a qualidade de vida proporcionada pelo uso intensivo de energia, em particular o uso de eletricidade. A maior conscientização ambiental e ecológica por parte da sociedade, em especial com relação aos danos provocados pela emissão de gases tóxicos na atmosfera gerados pelas fontes de energia convencionais não renováveis (tais como óleo, gás natural ou carvão) vem demandando uma busca crescente por fontes de energia menos poluentes.

Dessa forma, se faz necessário o desenvolvimento de novos meios de geração de energia mais eficientes e sustentáveis, e uma das opções que pode contribuir para sanar essa necessidade são as células a combustível. A tecnologia de Células a Combustível (CaC) foi desenvolvida inicialmente por Sir Grove há 180 anos. Desde então, diversos saltos tecnológicos tornaram aquela ideia uma realidade para diversas aplicações modernas, como por exemplo, veículos movidos a hidrogênio, geração de energia em residências e indústrias, telecomunicações, fontes de equipamentos portáteis e muitas outras.

Observa-se que a partir de desenvolvimentos na área de materiais, notadamente nas últimas décadas, esta tecnologia tornou-se bastante promissora no cenário mundial de energia. As células a combustível representam uma alternativa, em médio prazo, tanto para a energização de automóveis, como para geradores de energia de pequeno e médio portes (100 kW) até plantas

da ordem de MW de potência (unidades estacionárias), além de aplicações portáteis (LINARDI, 2010; LINDEN, 1984). No Japão, milhares de residências já utilizam células a combustível como geradores de eletricidade e calor. Nos EUA, o uso abrange empilhadeiras, sistemas de backups de energia, telecomunicações, drones e outras (WENDT et al., 2000; LINARDI, 2010; BARALDI et al., 2017).

Apesar dos desenvolvimentos atuais, custo e durabilidade ainda são grandes desafios a serem vencidos para a entrada definitiva da tecnologia de células a combustível do tipo PEMFC no mercado (ANDREA, 2017). Segundo o Departamento de Energia dos Estados Unidos (*United States Department Of Energy – U.S. DOE*), apenas quando o custo energético das células a combustível do tipo PEMFC estiver abaixo de $\$40 \text{ kW}^{-1}$ é que esta tecnologia poderá competir com todos os outros tipos de fontes energéticas. O custo energético atual é de $\$53 \text{ kW}^{-1}$. Por outro lado, para que as células a combustível do tipo PEMFC possam ser aplicadas em veículos automotivos, elas precisam ser tão duráveis e confiáveis quanto os motores a combustão interna utilizados nos veículos atuais, o que corresponde a uma vida útil mínima de 5.000 horas de operação. Para as aplicações estacionárias, o tempo de vida das células a combustível do tipo PEM deve superar 40.000 horas para entrar em competição com os atuais sistemas de geração de energia. Entretanto, os atuais tempos de vida das células a combustível do tipo PEMFC para aplicação veicular e estacionária estão em torno de 3.900 e 30.000 horas, respectivamente (YUAN, 2011; ANDREA, 2017).

O objetivo principal deste trabalho é apresentar a montagem e a operação da célula a combustível do tipo Membrana Polimérica Trocadora de Prótons (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell – PEMFC*).

2. Metodologia

2.1 Reações e Componentes

As células a combustível são baterias de funcionamento contínuo, que produzem corrente contínua pela reação de combustão (eletroquímica) a frio. O combustível mais comumente utilizado é o gás hidrogênio. Dessa maneira, o hidrogênio é oxidado a prótons num eletrodo de difusão gasosa, liberando elétrons. No eletrodo oposto, que também é um eletrodo de difusão gasosa no caso de células a membrana polimérica, prótons, elétrons e oxigênio adsorvido reagem formando água.

A reação global (Equação 3) é a da formação da água a partir de hidrogênio e oxigênio, com liberação de calor. A necessidade de empilhamento em série de várias unidades de células, torna-se óbvia, pois se precisa obter diferença de potenciais práticos, da ordem de 150 a 200 V.

As células a combustível são dispositivos capazes de converter a energia química diretamente em energia elétrica. Essa transformação é possível através de duas semirreações eletroquímicas que ocorrem no ânodo e no cátodo de cada célula unitária, representadas pelas Equações (1) e (2), respectivamente.

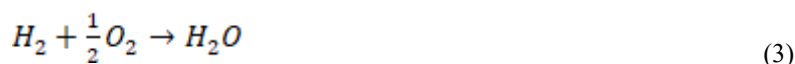
Ânodo:



Cátodo:

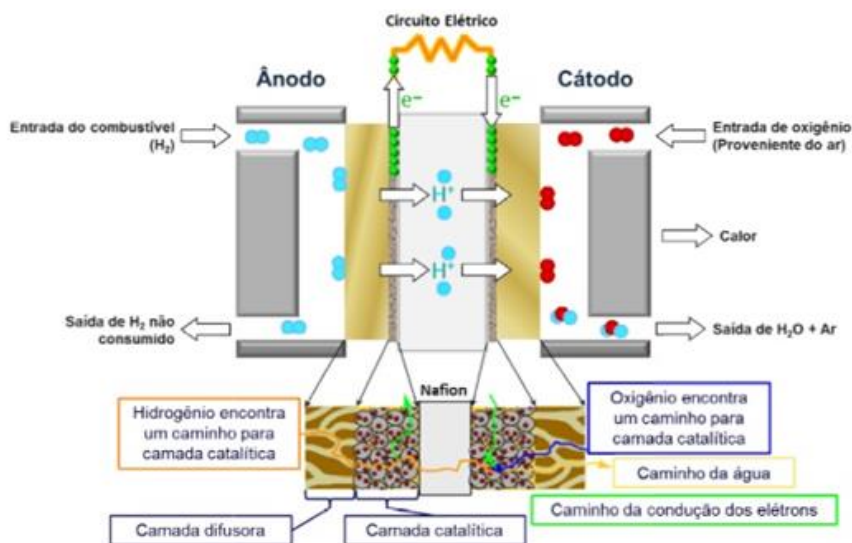


Reação Global:



A estrutura básica de todas as células a combustível é muito parecida, consistindo em dois eletrodos porosos, separados por um eletrólito, e conectados por um circuito externo, pelo qual será recolhida a densidade de corrente.

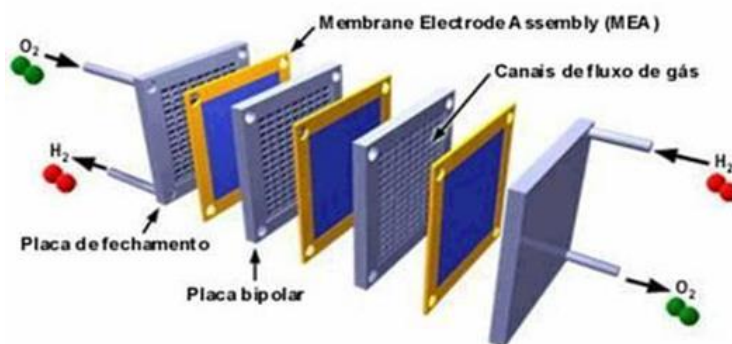
Os eletrodos são expostos a fluxos de gases, o combustível e o oxidante. Um esquema explicativo é mostrado na Figura 1, no qual se pode observar a geração de elétrons e seu transporte pelo circuito externo, no sentido ânodo-cátodo.



Fonte: Antoniassi (2017).

Figura 1 – Esquema da operação de uma célula a combustível.

Os componentes de um *stack* (empilhamento) de células a combustível tipo Membrana Trocadora de Prótons são: ânodo, cátodo, eletrólito sólido (membrana polimérica), camada de difusão de gás - GDL (*Gas Diffusion Layer*), placas bipolares, placas monopolares (*end plates*) e demais estruturas necessárias para a construção do *stack*, como demonstrado a seguir na Figura 2.



Fonte: Linardi (2010).

Figura 2 - Componentes de um stack de células a combustível tipo PEMFC.

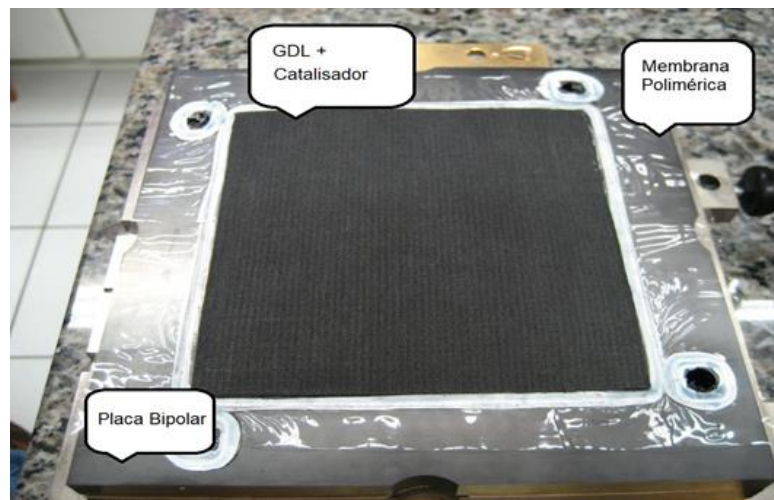
2.2 Placas Bipolares

As placas bipolares são componentes que têm como função a junção de células unitárias, por meio da conexão do ânodo de uma célula ao cátodo de outra. Essa união é conhecida como *stack*. Além disso, são responsáveis por coletar e conduzir a corrente elétrica e também possuem em sua estrutura vários canais de fluxos que auxiliam a difusão dos gases hidrogênio e oxigênio.

Tradicionalmente, o material mais utilizado para a fabricação de placas bipolares é o grafite, tanto no estado natural quanto sintético, pois possui excelente estabilidade química para resistir às diversas reações recorrentes da operação das células a combustível. Além disso, possui baixa resistividade, o que resulta em maior potência eletroquímica. Todavia, possui alguns problemas: alto custo, baixa resistência mecânica e a necessidade de usinagem para formar os canais de fluxo (HERMANN et al., 2005; WILBERFORCE et al., 2017).

2.3 GDL e Eletrodos Porosos

O ânodo e o cátodo de uma célula a combustível consistem num catalisador, composto por uma mistura de platina, metais e óxidos, aplicados a uma camada de difusão de gás (GDL) e este é prensado à uma membrana polimérica (eletrólito). Este conjunto é conhecido como MEA (*Membrane Electrode Assembly*) ou eletrodo poroso, como demonstrado na Figura 3. A fabricação do MEA pode ser realizada por processos robóticos, possibilitando as medidas precisas das massas dos componentes do catalisador (ANDRADE et al., 2009).



Fonte: Adaptado de Robalinho (2009).

Figura 3 - Componentes do MEA.

O GDL é formado por um tecido de fibra de carbono que facilita a difusão dos gases hidrogênio e oxigênio, permitindo maior aproveitamento desses gases nos sítios de platina dos eletrocatalisadores e conseqüentemente diminuindo os custos de produção e operação da célula.

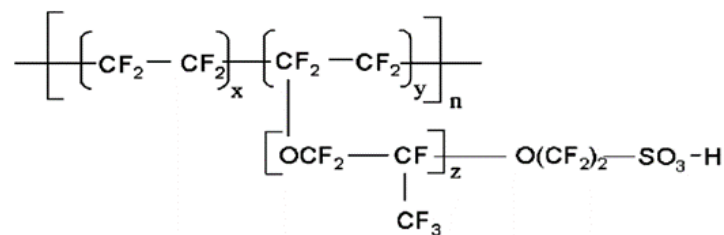
2.4 Eletrólito Sólido

O eletrólito sólido de uma célula a combustível tipo PEMFC é um condutor iônico específico cuja função é promover exclusivamente o fluxo de prótons entre os eletrodos e barrar os elétrons. Ou seja, deve ser um material condutor iônico, porém isolante eletrônico. Da mesma forma, o fluxo de prótons precisa ser constante para garantir o funcionamento contínuo da

célula, tornando possível a célula tipo PEMFC atingir altas densidades de potência (PERLES, 2008).

O eletrólito sólido utilizado nas células tipo PEMFC consiste de uma membrana polimérica que pode ser desenvolvida a partir de diversos materiais, como polímeros parcialmente perfluorados, ionômeros ou hidrocarbonetos, entre outros. Todavia, o material que demonstrou maior eficiência foi o ionômero perfluorado, do qual se destaca o Nafion® desenvolvido pela empresa DuPont nos anos 60 (PERLES, 2008; ROBALINHO, 2009). O Nafion® é composto por um polímero perfluorado com tetrafluoretileno sulfonado, como mostrado na Figura 4.

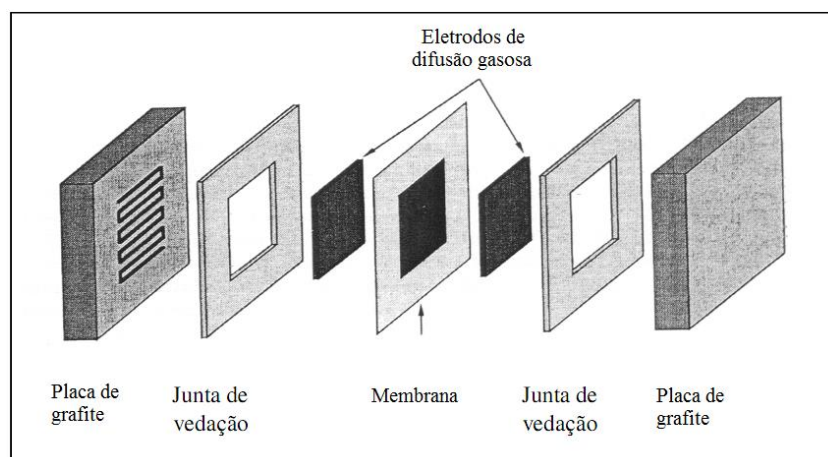
A posição do eletrólito sólido, ou membrana polimérica, nas células PEMFC é mostrada na Figura 5, configurando-se como parte do coração da célula, ou seja, a parte central da estrutura física da montagem da célula a combustível, que se encontra entre os eletrodos de difusão gasosa.



Fonte: WENDT et al. (2000).

Figura 4 - Estrutura do Nafion®.

A membrana polimérica é responsável por uma das principais características das células a combustível tipo PEMFC que é a sua baixa temperatura de operação. Caso a temperatura se eleve a temperaturas próximas de 140 °C a membrana seca e conseqüentemente se torna uma barreira para a passagem de íons. Ou seja, a membrana precisa estar sempre umedecida para que ocorra o fluxo de prótons.



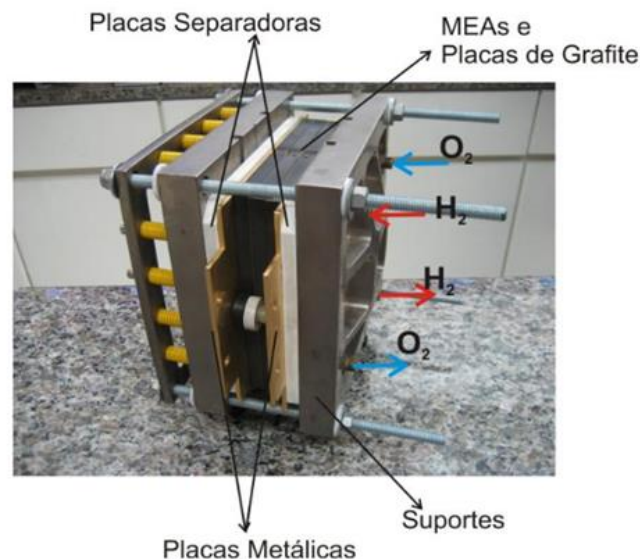
Fonte: ANDREA (2017).

Figura 5 – Posição central da membrana polimérica numa PEMFC.

2.5 Estrutura Externa e Montagem

A estrutura externa (Figura 6) de uma célula a combustível PEMFC possui alguns itens que dependem diretamente do número de células na montagem. Quanto maior o módulo, ou seja, quanto mais células são empilhadas no stack, maiores as exigências em relação à rigidez da estrutura final, que deverá ser resistente a eventuais movimentos do módulo, além de manter intactas as alimentações de gases, sem vazamentos. Estes gases deverão ter pressão suficiente para percorrer toda a estrutura de distribuição, uma vez que as células têm aproximadamente as mesmas características de potência.

As placas separadoras são isolantes eletrônicos capazes de manter a carcaça da estrutura isolada eletricamente do circuito da célula. As placas metálicas são colocadas no início e no final do módulo de placas de grafite, para as conexões elétricas via circuito externo. Entre as placas de grafite encontram-se os MEA's, que são responsáveis pelas reações da célula, eles representam o "coração" da célula. Os suportes com os parafusos externos são construídos de maneira a tornar a estrutura rígida e desmontável para manutenção.



Fonte: Robalinho (2009)

Figura 6 - Estrutura externa de uma PEMFC.

3. Operação

Dentre os tipos de células a combustível em pesquisa atualmente, a atenção maior é dada em relação à célula polimérica, pois a aplicação em veículos automotores é de grande importância econômica e ambiental. A substituição das frotas atuais por veículos movidos a hidrogênio, ou etanol direto, seria uma revolução da indústria, causando importante impacto nas atividades correlacionadas a essas indústrias e à poluição atmosférica por gases tóxicos, em especial CO e CO₂.

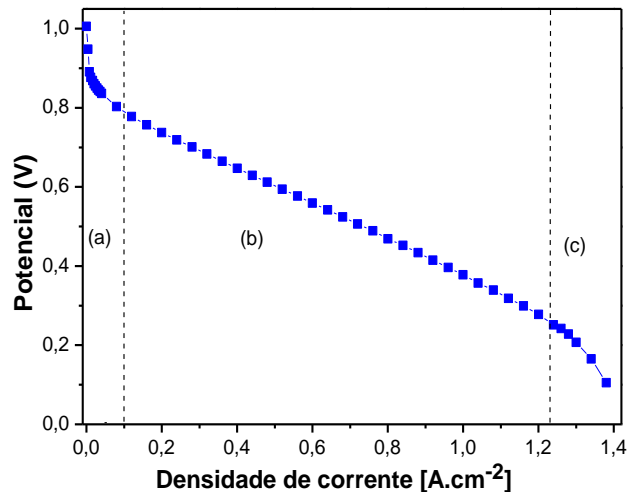
As perdas associadas aos processos de polarização da célula a combustível PEM podem ser minimizadas com o uso racional de materiais otimizados e técnicas de montagem com protocolos, visando a maior eficiência em cada região de operação: ativação, queda ôhmica e concentração. Sobrepotencial, polarização ou queda de tensão são sinônimos para descrever o efeito de perdas no potencial teórico da célula. O significado físico desses termos é o mesmo:

a diferença entre o potencial do eletrodo e o potencial de equilíbrio (TICIANELLI E GONZALEZ, 2005). Essa diferença representa a força motriz da célula eletroquímica. O sobrepotencial catódico é muito maior que o sobrepotencial anódico, pois a densidade de corrente de troca anódica numa célula operando com hidrogênio e oxigênio é cinco a seis ordens de grandeza (BARBIR, 2005; KARAN, 2007) maior que a densidade de corrente de troca catódica. Diz-se que a reação de redução do oxigênio, RRO, é a etapa determinante do processo (*rds – rate-determining step*).

As polarizações descritas podem ser visualizadas nas Figuras 7 e 8, destacando-se na Figura 8 o potencial teórico da célula (linha de cima), e a curva de polarização real (linha de baixo, vermelha). A determinação da curva ótima, realizada por meio de simulações computacionais (HAGHAYEGH et al., 2017; PAULINO et al., 2017; DRAKSELOVA et al., 2018; ROBALINHO E DECKMANN, 2019) permite a otimização dos projetos e a redução de custo da manufatura dos componentes críticos da célula.

Para a análise do comportamento da célula, ou para estudos de otimização, faz-se a comparação das curvas de polarização experimental e numérica. Desse modo, pode-se notar quão importante são estas representações gráficas para se conhecer o desempenho das células individualmente, e dos empilhamentos no caso de bancos de células.

Em relação à operação, a célula a membrana possui ótimo rendimento a baixas temperaturas (aproximadamente 140 °C, no máximo), facilidade de montagem em módulos (modularidade), custo baixo de investimento para unidades de pequena potência. Uma célula deste tipo operando com os gases hidrogênio e oxigênio tem como subprodutos apenas água e calor e, portanto, é livre de poluentes e resíduos (ROBALINHO, 2009; ANTONIASSI, 2017).

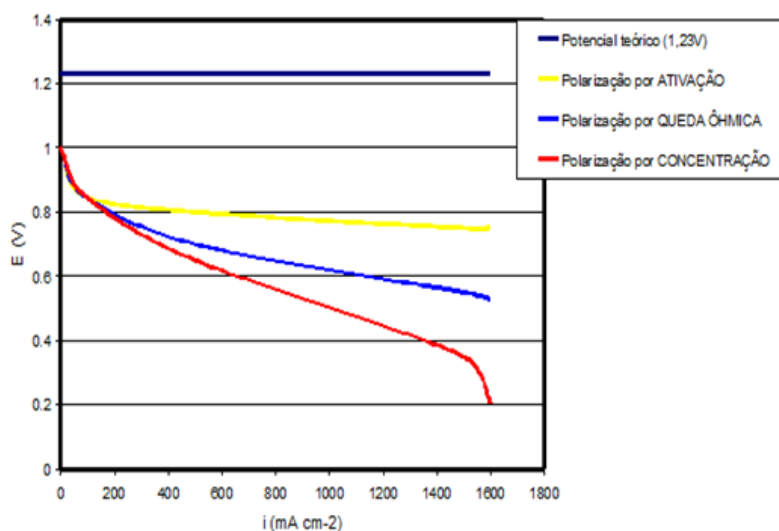


Fonte: ANDREA (2017).

Figura 7 – Exemplo de Curva de polarização numa PEMFC destacando-se as regiões de ativação (a), queda ôhmica (b) e concentração (c).

Em relação à eficiência, sabe-se (BARBIR, 2005) que esta é sempre proporcional ao potencial da célula (Equação 4), levando-se em conta a razão entre as variações de energia livre de Gibbs (ΔG) e de entalpia (ΔH). Portanto, segundo Barbir (2005), a eficiência máxima atingida durante o funcionamento da célula será de 83%, conforme apresentada na Equação (4).

$$e = \frac{-\Delta G}{-\Delta H} = \frac{\frac{-\Delta G}{nF}}{\frac{-\Delta H}{nF}} = \frac{1.23}{1.48} = 0.83 \quad (4)$$



PERDAS {
 Transporte de massa: 5-10%
 Resistência ôhmica: 5-10%
 Limitação cinética: 30-40%

Fonte: Robalinho (2009).

Figura 8 - Curva de polarização e respectivas perdas, em relação ao potencial teórico.

4. Conclusões

A tecnologia das células a combustível do tipo membrana trocadora de prótons é uma das mais promissoras alternativas para aplicações como fonte de energia elétrica em sistemas estacionários, móveis e portáteis, em especial aquelas que são alimentadas por hidrogênio/ar.

O uso das células a combustível se dá próximo dos equipamentos consumidores, o que é considerado uma tecnologia de geração distribuída. Normalmente estas células são de potências reduzidas, ou seja, menos de uma dezena de MW. Além da eficiência energética, outras vantagens do uso de células a combustível são: baixo ruído (zero), não utiliza partes móveis (não gerando manutenção), tem habilidade de trabalhar em cogeração (pois produz calor), têm flexibilidade de combustível - além do hidrogênio, pode-se usar metanol, etanol e outros. As desvantagens ficam por conta dos altos custos de metais nobres, como a platina utilizada nos eletrocatalisadores, o uso de gases ultrapuros, cujo custo é alto, e as dificuldades para realizar o transporte e o armazenamento dos combustíveis como, por exemplo, o hidrogênio.

Algumas áreas de pesquisa relacionadas a células a combustível estão a pleno vapor. Pode-se destacar, por exemplo, o gerenciamento de água na célula, o desenvolvimento de materiais mais eficientes do ponto de vista de desempenho elétrico, melhores catalisadores, diferentes tipos de membranas eletrolíticas, placas e eletrodos com melhores condições de difusão dos gases para as regiões de tripla fase reacional, a durabilidade das células a combustível, o desenvolvimento de modelos computacionais e outras.

Referências

- ALVES, V. A. M.** *Dimensionamento de sistemas de produção de eletricidade baseados em energia solar fotovoltaica*. 95 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Eletrotécnica e de Computadores, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2008.
- ANDRADE, A. B. et al.** *Fabrication of High Precision PEMFC Membrane Electrode Assemblies by Sieve Printing Method*, Journal of Fuel Cell Science and Technology (Online), v.6, p.021305-1-021305-3, 2009.
- ANDREA, VINÍCIUS.** *Estudo comparativo de desempenho e durabilidade de células a combustível do tipo PEM*. Tese de Doutorado. IPEN / USP, São Paulo, SP, 2017.
- ANTONIASSI, R. M.** *Preparação de nano partículas de platina com diferentes morfologias nos materiais Pt/C PtSnO₂/C para aplicação como ânodo em células a combustível de etanol direto*, 93 f., Tese (Doutorado em Ciências) - IPEN / USP, São Paulo, SP, 2017.
- BARALDI, D. et al.** *Development of a model evaluation protocol for CFD analysis of hydrogen safety issues the SUSANA project*, International Journal of Hydrogen Energy, v.42, p.7633-7643, 2017.
- BARBIR, F.** *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*, Academic Press, Burlington, MA, USA, 2005.
- DRAKSELOVA, MONIKA et al.** *Three-dimensional macro homogeneous mathematical model of an industrial-scale high-temperature PEM fuel cell stack*, Electrochimica Acta, v.273, p.432-446, 2018.
- GOLDEMBERG, JOSÉ.** *Energia e Sustentabilidade*, Rev. Cult. e Ext. USP, São Paulo, n.14, p.33-43, nov. 2015.
- HAGHAYEGH, M.; EIKANI, M. H.; ROWSHANZAMIR, S.** *Modeling and simulation of a proton exchange membrane fuel cell using computational fluid dynamics*. International Journal of Hydrogen Energy, v.42, p. 21944-21954, 2017.
- HERMANN, A.; CHAUDHURI, T.; SPAGNOL, P.** *Bipolar plates for PEM fuel cells: A review*, International Journal of Hydrogen Energy, v.30, 2005.
- KARAN, KUNAL.** *Assessment of transport-limited catalyst utilization for engineering of ultra-low Pt loading polymer electrolyte fuel cell anode*, Electrochemistry Communications, v.9, p. 747-753, 2007.
- LINARDI, M.** *Introdução a Ciência e Tecnologia de Células a Combustível*, 1.ed., São Paulo, SP: Artiliber, 2010.
- LINDEN, D.** *Handbook of batteries and fuel cells*. Hamburg: McGraw-Hill Book Company GmbH., 1984.
- PAULINO, A. L. R. et al.** *CFD Analysis of PEMFC Flow Channel Cross Sections*, Fuel Cells, v.17, 27-36, 2017.
- PERLES, C.E.** *Propriedades físico-químicas relacionadas ao desenvolvimento de membranas de Nafion® para aplicações em células a combustível do tipo PEMFC*, Polímeros, São Carlos, v. 18, n. 4, p. 281-288. 2008.
- ROBALINHO, E.** *Desenvolvimento de um modelo numérico computacional aplicado a uma célula a combustível unitária de 144 cm² do tipo PEM*. 168 f. Tese (Doutorado em Ciências) - IPEN/USP, São Paulo, SP, 2009.
- ROBALINHO, E.; DECKMANN, I.** *Análise Numérica e Sensoriamento Inteligente usando técnicas de CFD*. Revista de Engenharia e Tecnologia, v. 11, p. 100-111, 2019.
- SILVA, A.C.; ROBALINHO, E.** *Desenvolvimento Tecnológico e Oportunidades de Aplicação de células a combustível no segmento de backup de energia*. Mestrado em Gestão Estratégica de Tecnologia – MBA / GETEC, IPT-SP, 2007.
- TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R.** *Eletroquímica*, 2.ed., São Paulo: Edusp, 2005.
- WENDT, H.; GOTZ, M.; LINARDI, M.** *Fuel cell technology*, Química Nova, v.23, p.538-546, 2000.
- WILBERFORCE, T. et al.** *Development of Bi-polar plate design of PEM fuel cell using CFD techniques*, International Journal of Hydrogen Energy, v.42, p.25663-25685, 2017.
- YUAN, X. Z. et al.** *A review of polymer electrolyte membrane fuel cell durability test protocols*. Journal of Power Sources, v. 196, n. 22, p. 9107–9116, 2011.