

Avaliação do desempenho de célula unitária em baixa pressão e temperatura de partida

A. Souza, D.C. Azevedo, V.S. Ferreira

NovoCell Sistemas de Energia S.A.

e-mail: adler@novocell-energias.com.br

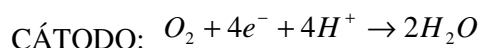
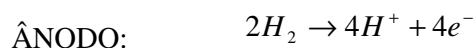
RESUMO:

Foram realizados estudos em célula unitária com área de 81,39 cm², operando com H₂ e AR em baixa temperatura (35-40°C) analisando os parâmetros de condicionamento à pressão de operação para simular condições de início de operação de um sistema comercial baseado em sopradores de AR de baixa pressão. Três diferentes pressões foram utilizadas, com o intuito de avaliar o aumento de desempenho da célula unitária.

INTRODUÇÃO:

A célula a combustível é um dispositivo que converte energia química diretamente em energia elétrica com alta eficiência, baixa emissão de ruídos e de poluentes (ou zero quando utilizado gás H₂), sendo aplicadas em diversos nichos de mercado, desde altas potências como em aplicações estacionárias (residências, hospitais, indústrias, telefonia), móveis (veículos somente com célula ou na forma de híbrido), bem como em baixas potências (equipamentos eletrônicos). As células a combustível são divididas segundo a faixa de temperatura de operação e também do tipo de eletrólito que é utilizado, dentre os diversos tipos de células destaca-se as denominadas células a combustível de membrana de troca de prótons (Proton Exchange Membrane Fuel Cell – PEMFC) as quais operam em baixa temperatura (<80°C).

As reações que ocorrem em cada eletrodo são mostradas abaixo. No ânodo, o hidrogênio (combustível) é oxidado e os íons hidrogênio são transportados através da membrana para o cátodo, enquanto os elétrons fluem através do circuito externo. No cátodo o oxigênio é reduzido e se combina com os íons hidrogênio formando vapor d'água.



Os esforços em pesquisa e desenvolvimento em célula a combustível tem sido focado em reduzir custos, aumentar a densidade de potência, e a confiabilidade-durabilidade^(1,2). Assim as performances dos diversos equipamentos podem ser avaliadas pelos seguintes aspectos: a) densidade de potência volumétrica (W/L) ; b) densidade de potência mássica (W/kg); c) custo da energia (\$/kW), focos do projeto NovoCell.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os ensaios foram realizados, utilizando placas de distribuição de gases metálicas, sendo adotado canais de distribuição de fluxo tipo serpentina para o ânodo e interdígital⁽³⁾ para o cátodo. Foi utilizada camada difusora de tecido de carbono (Gas Diffusion Layer – GDL) (E-

TEK) parcialmente hidrofóbica e como eletrólito a membrana polimérica sulfonada de baixa espessura (DuPont).

A ancoragem da Pt foi feita pelo método desenvolvido pelo grupo de eletroquímica do Instituto de Química de São Carlos – IQSC/USP⁽⁴⁾ após estudos de aumento de escala de produção realizadas pela equipe de electrocatálise da NovoCell. A relação de platina carbono adotada foi a convencional para sistemas estacionários ancorada sobre carbono de alta área superficial (Vulcan XC-72 Carbot) e as cargas utilizadas nos ensaios correspondem a 0,6 mg Pt.cm⁻² total para o ânodo e o cátodo, sendo aplicados manualmente sobre a face camada microporosa da camada difusora.

O arranjo eletrodo-membrana (Membrane Electrode Assembly – MEA) foi confeccionado prensando a membrana entre ambos os eletrodos, em condições de processo brandas diferentemente dos métodos de prensagem convencional apresentados na literatura^(3,5).

As curvas de potencial versus densidade de corrente foram obtidas com uma carga dinâmica desenvolvida pela equipe de eletrônica da NovoCell. Todos os ensaios foram realizados com H₂ (99,996%) próprio para aplicação comercial desenvolvido em cooperação entre as empresas NovoCell e AGA e AR medicinal. Os gases foram pré-umidificados externamente, através do borbulhamento destes gases em água ultra-pura em recipientes isolados termicamente e com controle de temperatura para ajuste do ponto de orvalho. As temperaturas da célula e dos umidificadores, bem como a pressão e fluxos dos gases foram monitorados por uma estação de testes construída pela equipe de instrumentação e controle da NovoCell.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Célula Unitária

A vida útil da célula pode ser afetada por diversos fatores, tais como falta de gás em regiões do eletrodo (starvation), processo de liga-desliga da célula, condições de operação da célula (baixa umidade, alagamento, formação de peróxido, cruzamento de gases etc...), algumas perdas são reversíveis e outras irreversíveis.

Uma célula recém fabricada e pré-condicionada na forma estudada pela NovoCell, se estocada por longos períodos pode proporcionar um desempenho abaixo do esperado, mas com a operação adequada, este rendimento retorna aos valores normais. Este baixo desempenho refere-se à formação de óxidos ou hidróxidos na superfície do catalisador, os quais são reversíveis, assim diversos métodos são apresentados na literatura^(6,7,8), com o intuito de diminuir o tempo necessário para este retorno de rendimento.

Antes da célula unitária ser disponibilizada para a bancada de testes, foram realizados experimentos preliminares como vazamento externo, cruzamento de gases entre os compartimentos anódico e catódico, permeabilidade de H₂ através da membrana, e área eletroquimicamente ativa seguindo o padrão de testes do US Fuel Cell Council's⁽⁶⁾.

O condicionamento inicia-se permitindo a passagem dos gases com temperatura ambiente e umidade dos gases maior que 80% . A seqüência de condições de carga pode ser verificado na Figura 1.

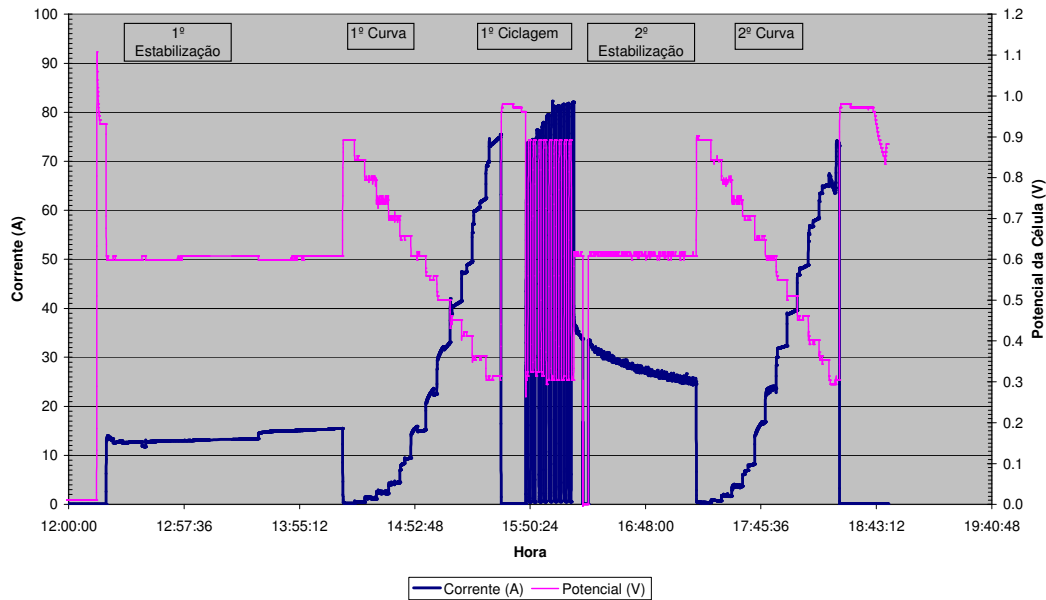


Figura 1 – Seqüência de cargas no processo de condicionamento da célula unitária H₂/AR. Pressão e Temperatura dos gases ambiente, Temperatura da célula = 35°C, Umidade relativa dos gases >80%, estequiometria dos gases (λ) H₂ = 1,2 e AR = 2,0 @ 0,68 A.cm⁻². (para densidade de corrente superior foi ajusta a vazão para manter a estequiometria).

A análise da Figura 1 proporciona uma avaliação inicial de um conjunto de eletrodo com desenho de canais propício ao uso em um equipamento estacionário. No processo de ciclagem do eletrodo foram alternados os valores de potencial da célula, promovendo a remoção de óxidos e hidróxidos e ou demais impurezas da superfície da platina, resultando em um ganho de desempenho.

Para uma melhor visualização na diferença de desempenho antes e depois da ciclagem tem-se a curva de polarização apresentadas na Figura 2.

Bancada 35°C - MEA5 - 06/07/2007

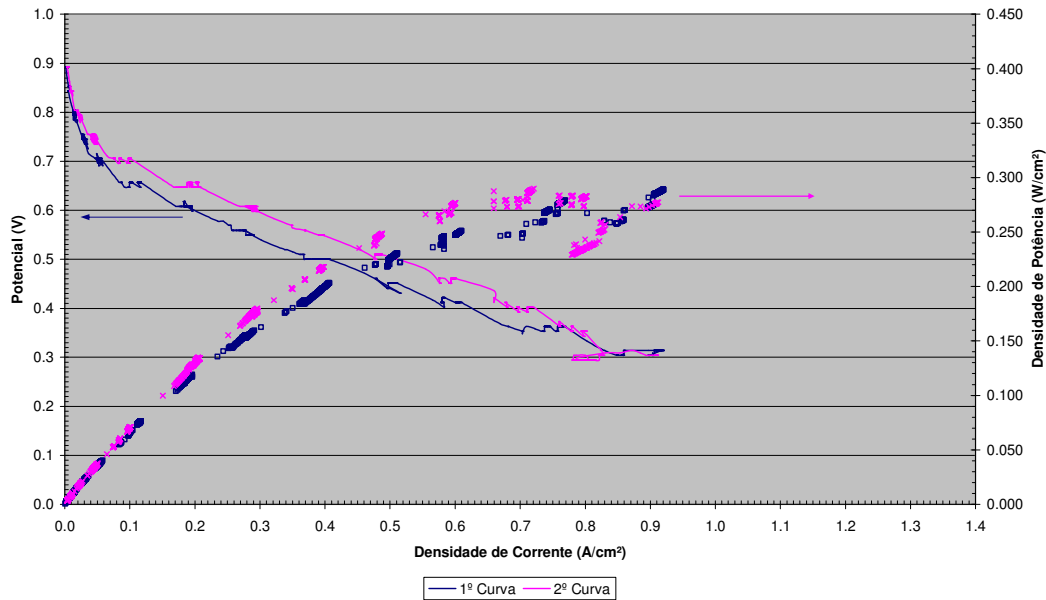


Figura 2 – Curva de polarização da célula unitária H₂/AR. Pressão e Temperatura dos gases ambiente, Temperatura da célula = 35°C, Umidade relativa dos gases >80%, estequiometria dos gases (λ) H₂ = 1,2 e AR = 2,0 @ 0,68 A.cm⁻². (para densidade de corrente superior foi ajusta a vazão para manter a estequiometria).

Bancada 41°C - MEA5 - 09/07/2007

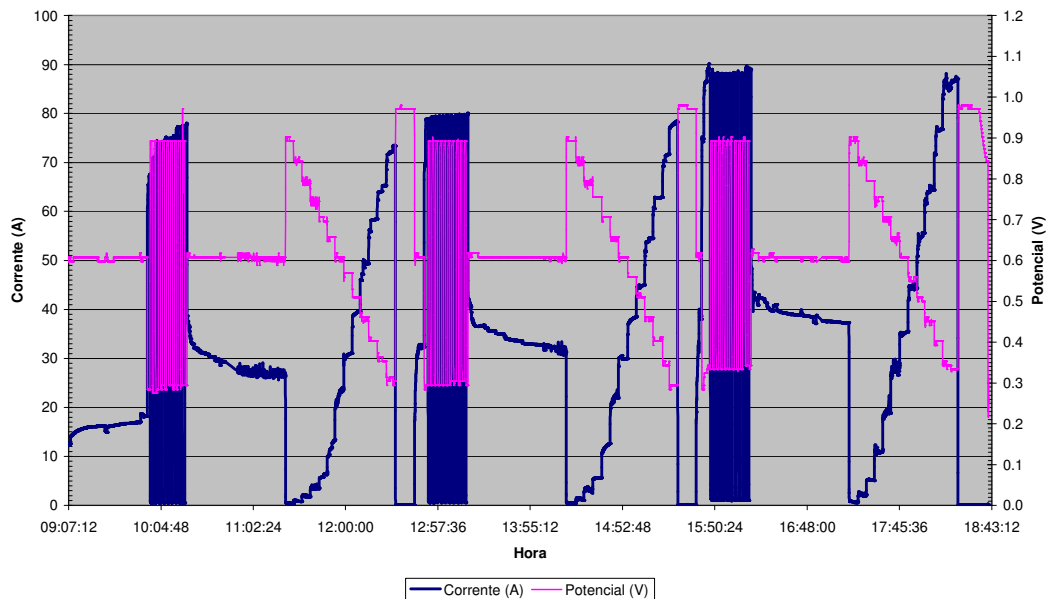


Figura 3 – Seqüência de cargas no processo de condicionamento da célula unitária H₂/AR. Temperatura da célula e dos gases = 41°C, Pressão1 = 0 bar man na saída da célula, Pressão2 = 0,140 bar man na entrada da célula e Pressão 3 = 0,5 bar man na saída da célula, Umidade relativa dos gases >80%, estequiometria dos gases (λ) H₂ = 1,2 e AR = 2,0 @ 0,68 A.cm⁻². (para densidade de corrente superior foi ajusta a vazão para manter a estequiometria).

A Figura 3 apresenta os resultados comparativos para célula unitária obtidos em três situações diferente de pressão dos gases H₂ e AR. Verifica-se um aumento de desempenho da célula com o aumento da pressão, este ganho esta relacionado com o aumento da pressão parcial de O₂, proporcionando mais reagente aos sítios catalíticos. Cabe salientar que em sistemas práticos há um compromisso do aumento de pressão com o consumo de energia gasto pelo sistema de fornecimento de AR (sopradores ou compressores). Esta energia parasita devem ser subtraída da energia da célula para resultar na energia efetiva.

Para uma melhor verificação da diferença de desempenho em relação ao aumento de pressão tem-se a Figura 4.

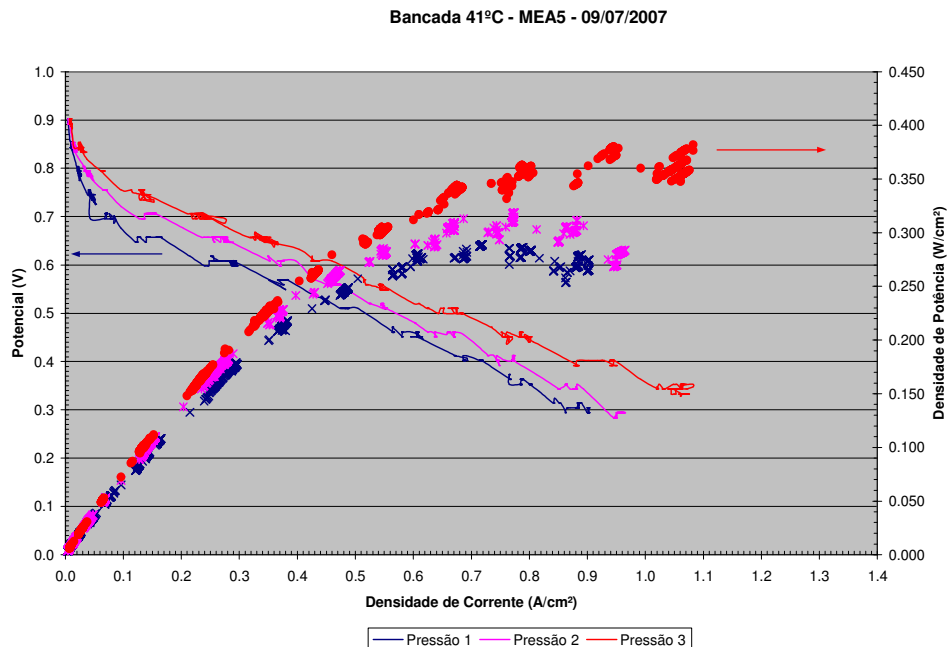


Figura 4 – Seqüência de cargas no processo de condicionamento da célula unitária H₂/AR. Temperatura da célula e dos gases = 41°C , Pressão1 = 0 bar man na saída da célula, Pressão2 = 0,140 bar man na entrada da célula e Pressão 3 = 0,5 bar man na saída da célula, Umidade relativa dos gases >80%, estequiometria dos gases (λ) H₂ = 1,2 e AR = 2,0 @ 0,68 A.cm⁻². (para densidade de corrente superior foi ajusta a vazão para manter a estequiometria).

CONCLUSÃO

Para o sistema de célula a combustível analisada, verifica-se em primeiro lugar a resposta imediata de potência quando solicitado uma carga, mesmo a temperatura ambiente (durante a partida da célula – start-up) e também um ganho de desempenho ao longo dos ensaios realizado como função do tempo e condições de condicionamento. Outro fator constatado é que uma pequena pressurização no AR (0,140 bar man) típica de um soprador comercial resulta em melhoria do desempenho do sistema.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a toda a equipe na NovoCell pelo apoio e dedicação exercidos nas diversas etapas de trabalho executado e pelos seus parceiros de desenvolvimento : IQSC-USP, E-TEK, DuPont, FAPESP, CNPq, Fundos Setoriais/FINEP.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. J. Larminie and A. Dicks – Fuel Cell Systems Explained, John Wiley & Sons Ltd, (2000).
2. Hydrogen, Fuel Cells & Infrastructure Technologies Program – FreedomCAR – Partnership Plan; September 5, (2002).
3. A. de Souza, E.R. Gonzalez – Influence of the operational parameters on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells with different flow fields. *J. Solid State Electrochem*, **7**, 651 (2003).
4. E.R. Gonzalez, E.A. Ticianelli, A.L.N. Pinheiro and J. Perez. Processo de obtenção de catalisador de platina dispersa ancorada em substrato através da redução por ácido fórmico – Patente Brasileira, INPI-SP Nº 00321, 1997.
5. J. Xie, K.L. More, T.A. Zawodzinski and W. H. Smith – Prosimetry of MEA's made by “ thin film decal” method and its effect on performance of PEFCs, *J. Electrochem Soc.* **151**, A1841 (2004)
6. US Fuel Cell Council's – Single Cell Testing Task Force, Doc. Nº 05-014, September (2005).
7. N. Jia, B. Giesecke – Patent US 6.896.982.
8. Z. Qi and A. Kaufman – Patent US 6.805.983.