



1º Encontro sobre Células a Combustível

ESTUDO DE PARÂMETROS DE
OPERAÇÃO DE CÉLULAS PEM
EXPERIMENTAIS

Thais Aranha de Barros Santoro

Outubro - 2003

Introdução

- Projeto Procel
- Otimização de parâmetros de funcionamento de células PEM unitárias

Experimental

Curvas de Polarização

Parâmetros a serem otimizados

- Temperatura de operação da célula
- Vazão volumétrica no ânodo (H_2)
- Vazão volumétrica no cátodo (O_2)
- Temperatura de umidificação

Experimentos com uma célula unitária

MEA comercial da E-TEK com área ativa de 25 cm^2 , eletrodos com $0,4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ de Pt/Ru no ânodo e $0,4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ de Pt no cátodo e Nafion[®] 117 (MEA Comercial 01)

Curva de Polarização com MEA Comercial 01

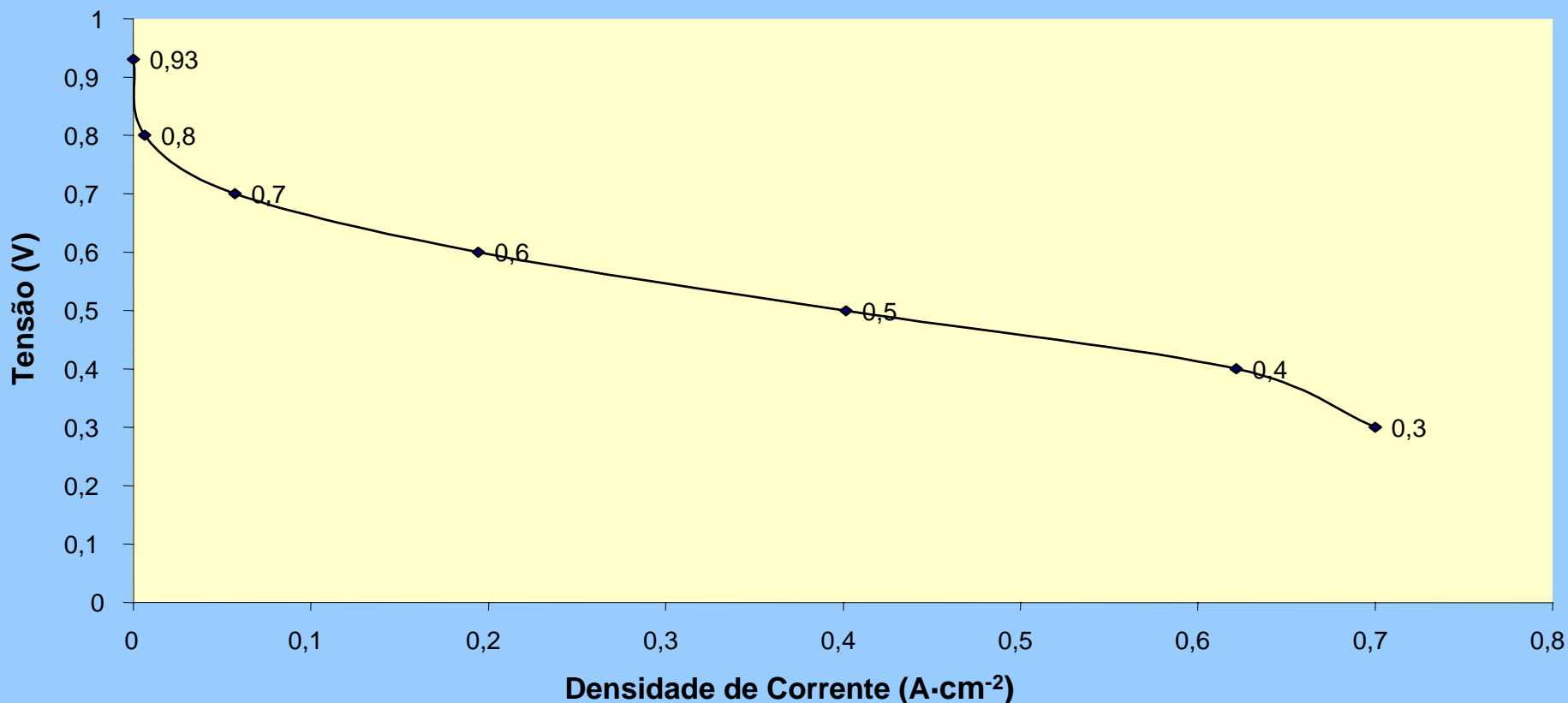


Figura 1. Curva de polarização com MEA Comercial 01 obtida no laboratório de células a combustível nas seguintes condições: temperatura da célula 75°C, vazão de hidrogênio 300 mL· min⁻¹ (úmido), vazão de oxigênio 150 mL· min⁻¹, temperatura de umidificação 85°C.

Influência da temperatura da célula com MEA Comercial 01

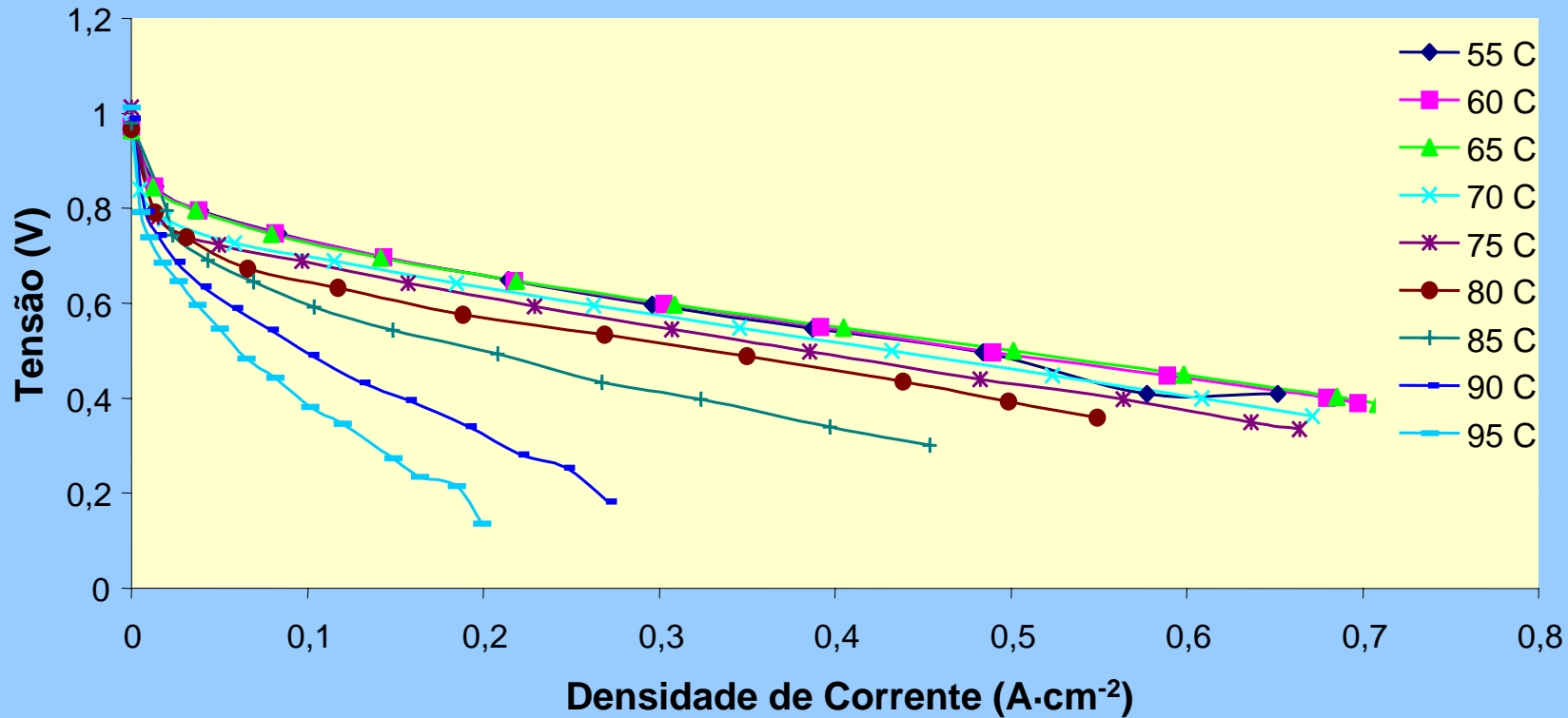


Figura 2. Curva de polarização com MEA Comercial 01 obtida nas seguintes condições: temperatura da célula variando de 55 a 95°C com intervalo de 5°C, vazão de hidrogênio 300 mL·min⁻¹ (úmido), vazão de oxigênio 150 mL·min⁻¹, temperatura de umidificação 85°C.

Vazão volumétrica do ânodo (H₂) com MEA Comercial 01

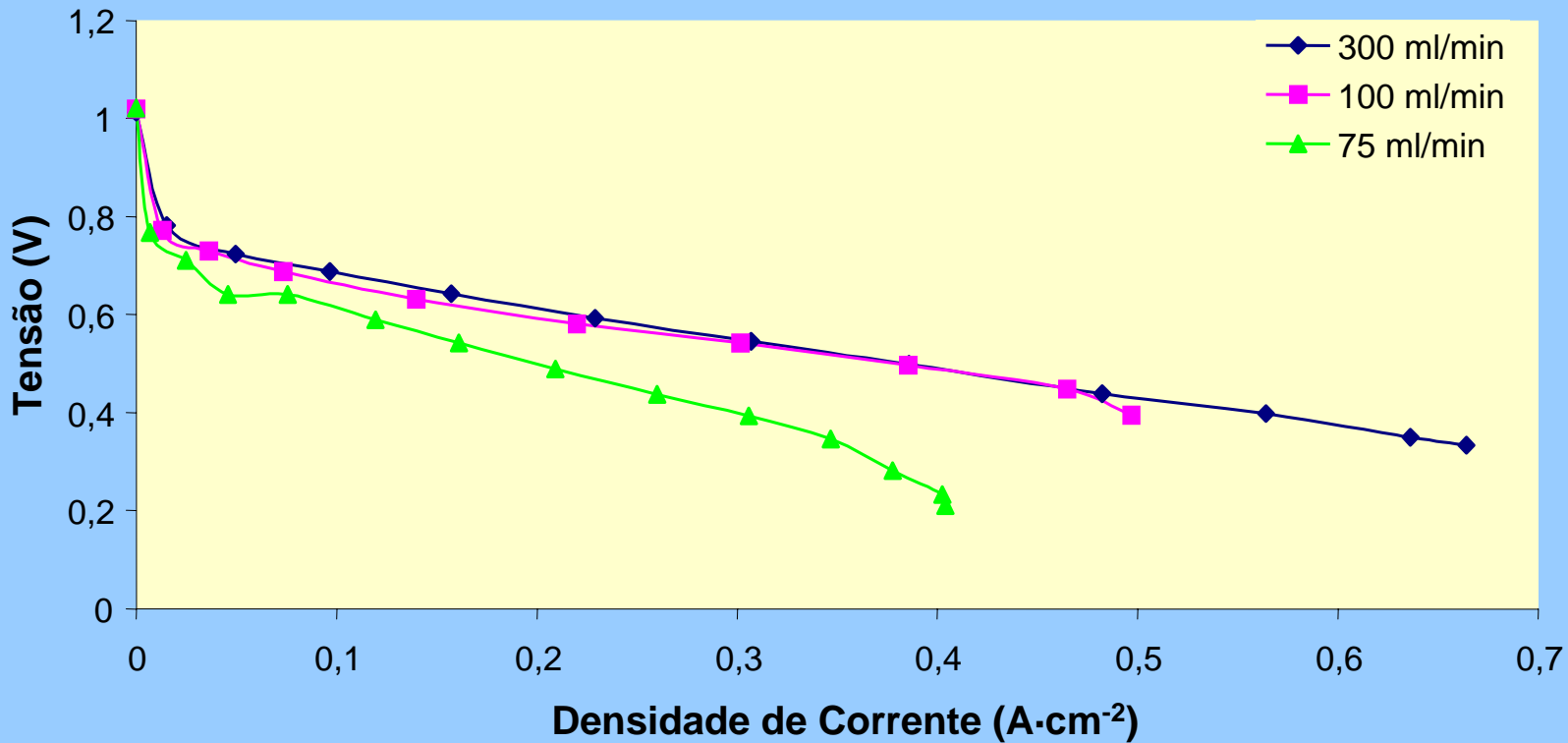


Figura 3. Curva de polarização com MEA Comercial 01 obtida nas seguintes condições: temperatura da célula 75°C, vazão de hidrogênio variando 300 a 75 mL·min⁻¹ (úmido), vazão de oxigênio 150 mL·min⁻¹, temperatura de umidificação 85°C.

Vazão volumétrica no Cátodo (O₂) com MEA Comercial 01

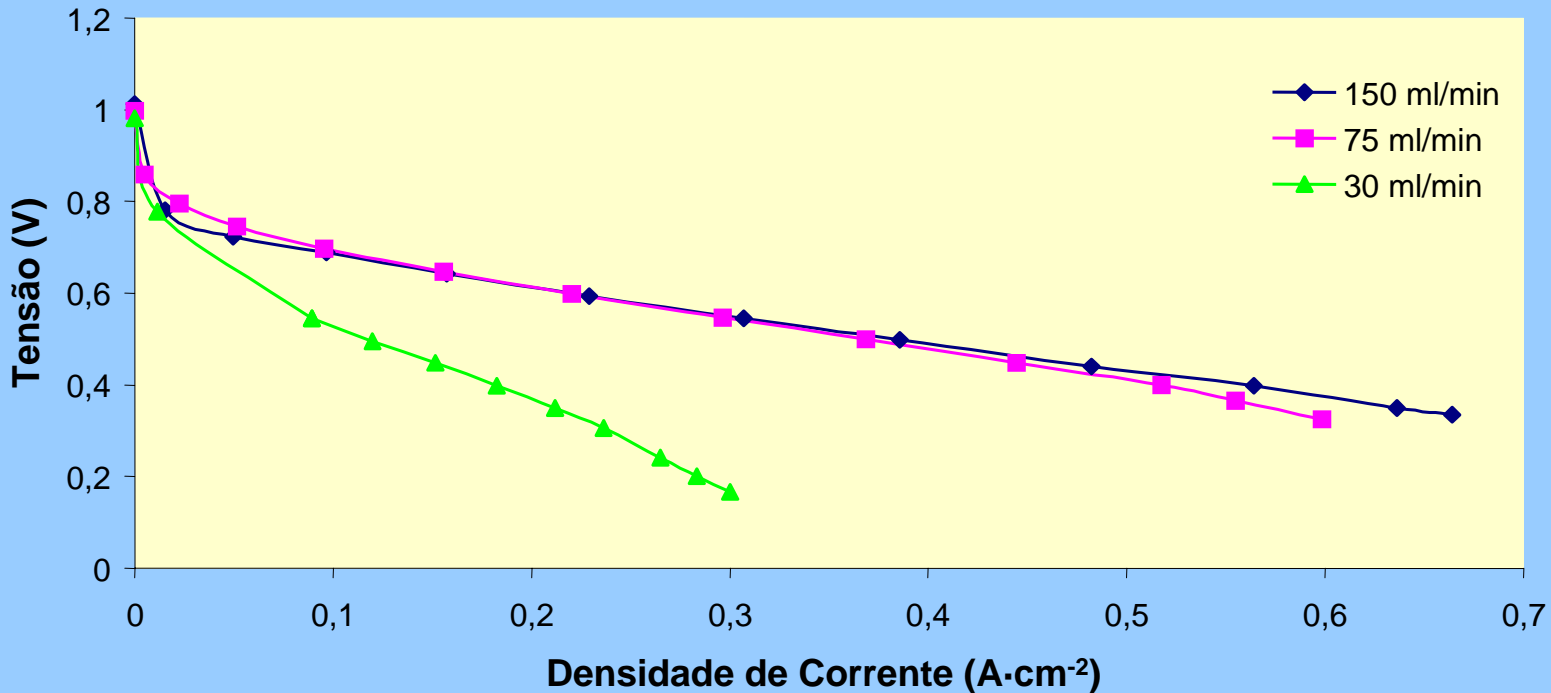


Figura 4. Curva de polarização com MEA Comercial 01 obtida nas seguintes condições: temperatura da célula 75°C, vazão de hidrogênio 300 mL·min⁻¹ (úmido), vazão de oxigênio variando 150 a 30 mL·min⁻¹, temperatura de umidificação 85°C.

Temperatura de Umidificação com MEA Comercial 01

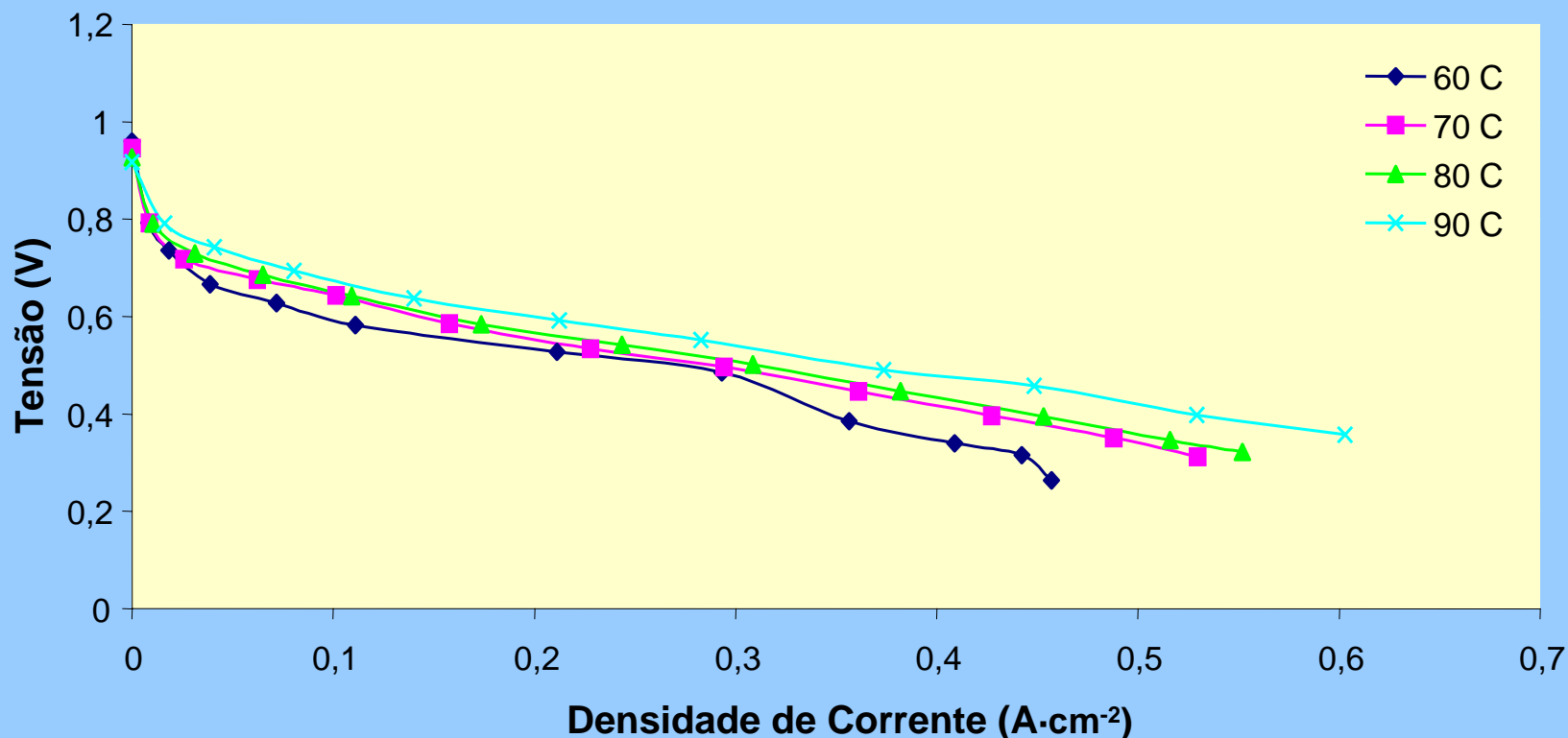


Figura 5. Curva de polarização com MEA Comercial 01 nas seguintes condições: temperatura da célula 75°C, vazão de hidrogênio 300 mL·min⁻¹ (úmido), vazão de oxigênio 150 mL·min⁻¹, temperatura de umidificação variando de 60 a 90°C com intervalo de 10°C.

Resultados obtidos com MEA produzido no laboratório do IPEN

MEA E02 com área ativa de 25 cm^2 ,
eletrodos com $0,1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ de Pt/Ru no
ânodo e $0,1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ de Pt no cátodo e
membrana polimérica Nafion[®] 117

Influência da Temperatura da Célula com MEA E02

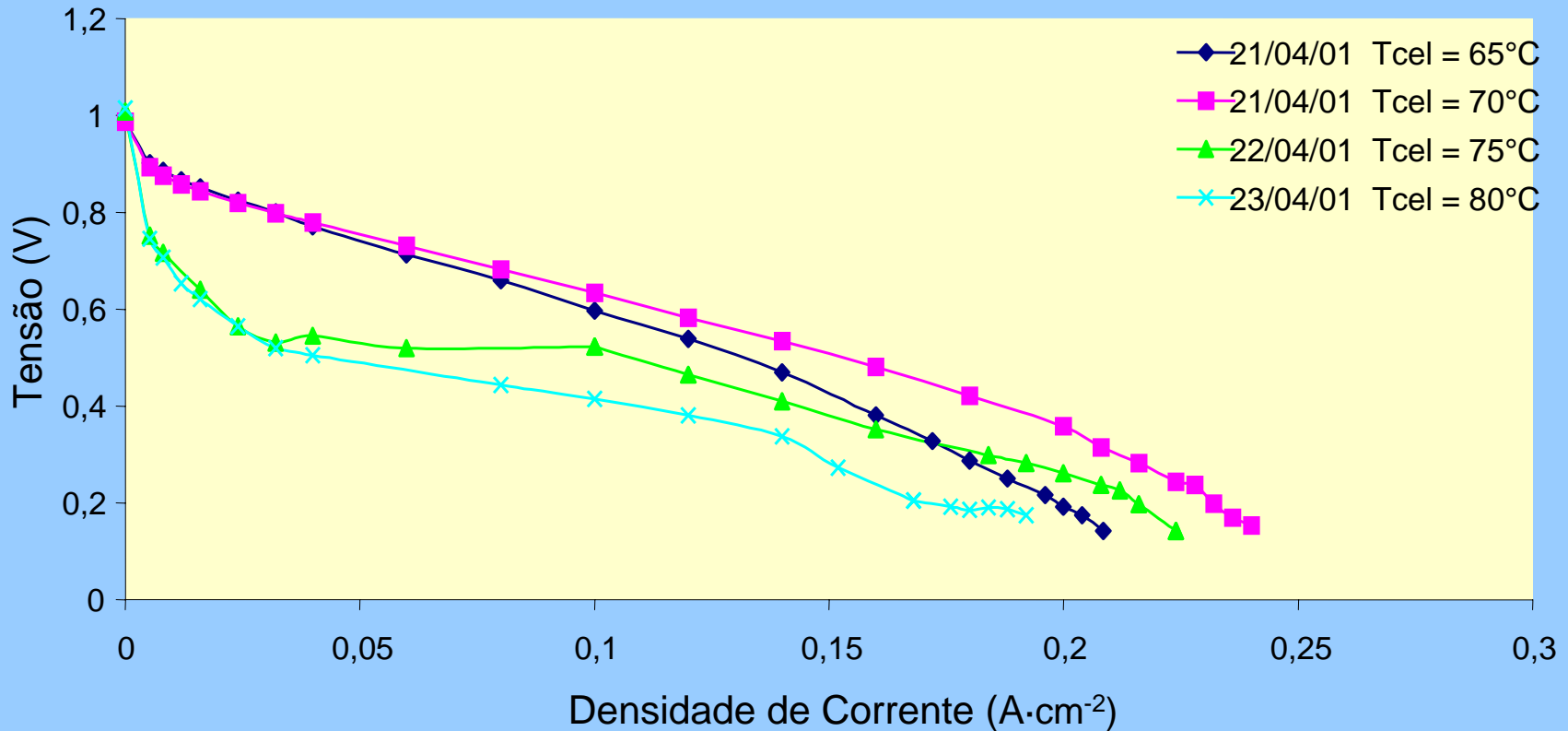


Figura 6. Curva de polarização com MEA E02 nas seguintes condições: temperatura da célula variando de 65 a 80°C com intervalo de 5°C, vazão de hidrogênio 150 mL·min⁻¹ (úmido), vazão de oxigênio 75 mL·min⁻¹, temperatura de umidificação 90°C.

Temperatura de Umidificação com MEA E02

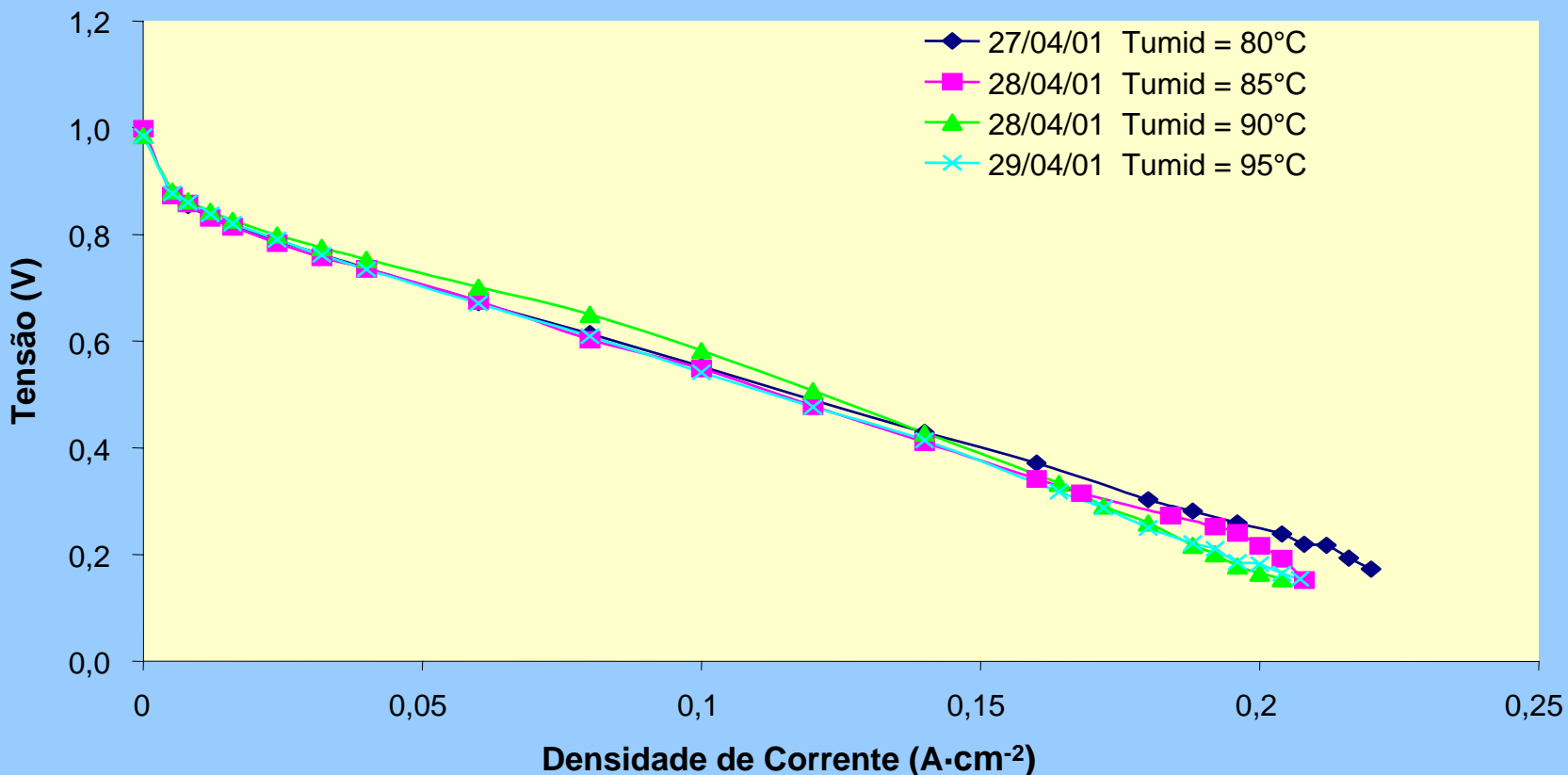


Figura 7. Curva de polarização com MEA E02 nas seguintes condições: temperatura da célula $65^{\circ}C$, vazão de hidrogênio $150 mL \cdot min^{-1}$ (úmido), vazão de oxigênio $75 mL \cdot min^{-1}$, temperatura de umidificação variando de 80 a $95^{\circ}C$ com intervalo de $5^{\circ}C$.

Interação entre os parâmetros

MEA Comercial 01

Curva de Polarização com MEA Comercial 01 VH2 = 300ml/min e VO2 = 150ml/min

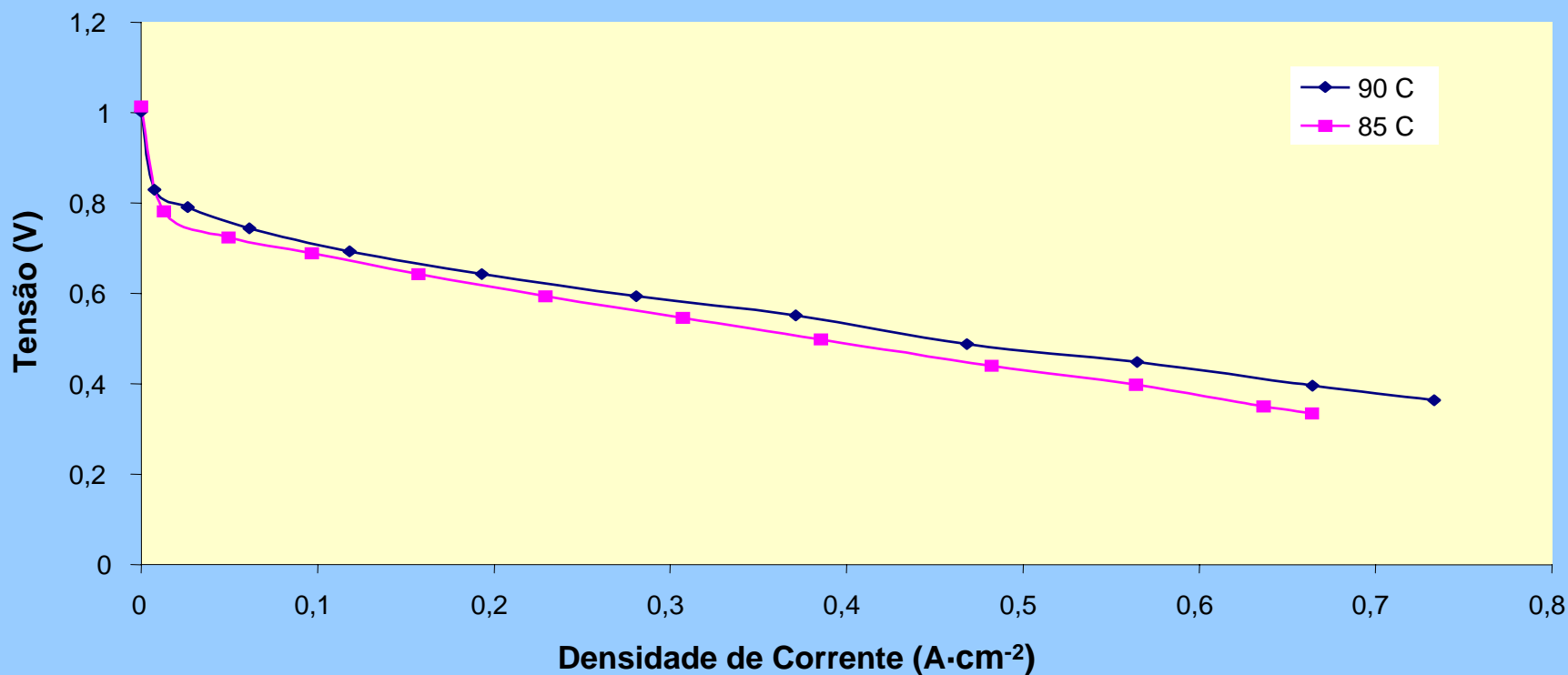


Figura 8. Curva de polarização com MEA Comercial 01 nas seguintes condições: temperatura da célula 75°C, vazão de hidrogênio 300 mL·min⁻¹ (úmido), vazão de oxigênio 150 mL·min⁻¹, temperatura de umidificação 85 e 90°C.

Curva de Polarização com MEA Comercial 01 VH2 = 150ml/min e VO2 = 75ml/min

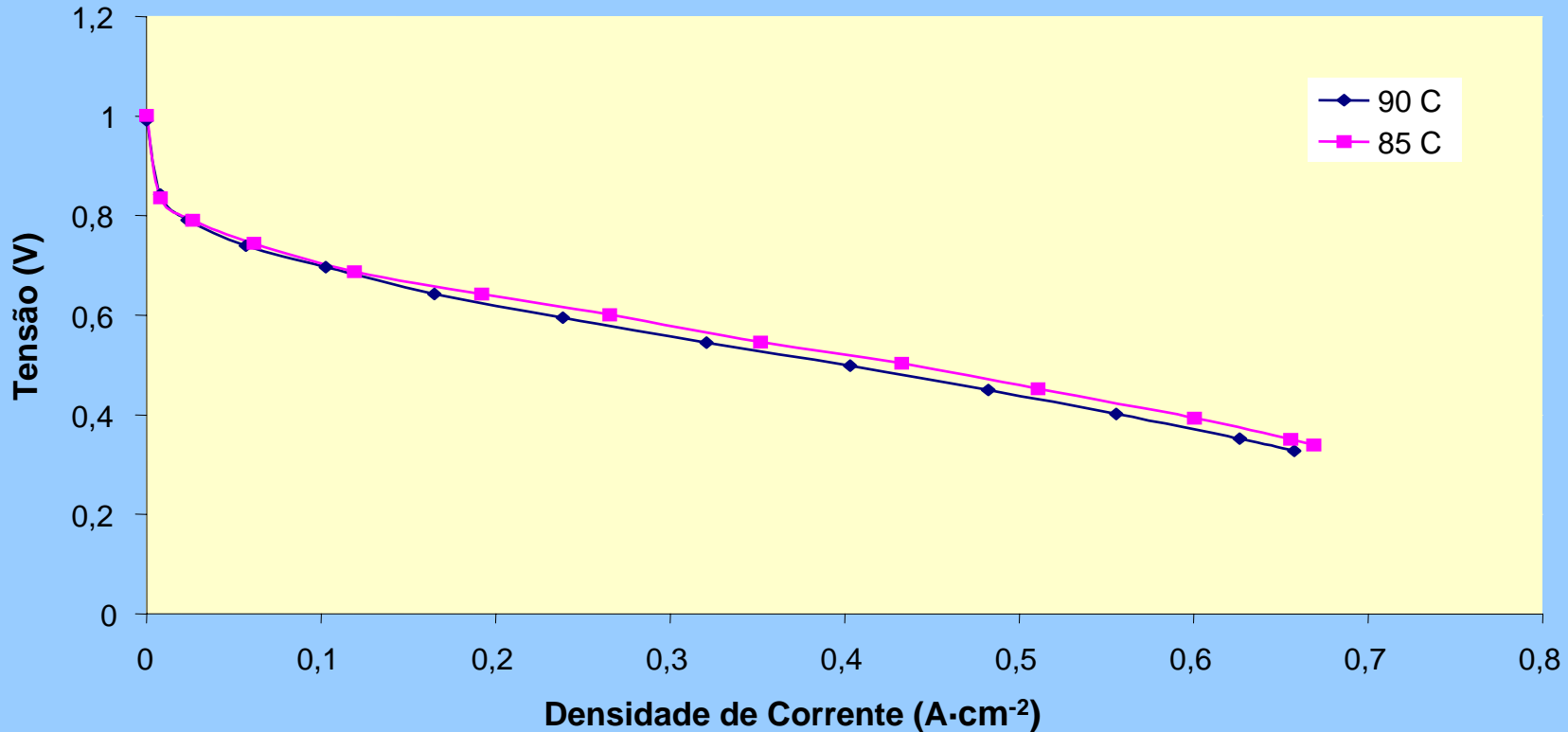


Figura 9. Curva de polarização com MEA Comercial 01 nas seguintes condições: temperatura da célula 75°C, vazão de hidrogênio 150 mL·min⁻¹ (úmido), vazão de oxigênio 75 mL·min⁻¹, temperatura de umidificação 85 e 90°C.

Metodologia de Superfície de Resposta

Análise de interação entre os parâmetros
estudados

Experimental

- Seqüência experimental baseada em projeto fatorial do tipo compósito central para obtenção de Superfície de Resposta, que combina projeto de experimentos, regressão e inferências estatísticas.
- Obtenção de curvas de impedância dinâmica, ou seja, com a célula a combustível em funcionamento, utilizando o programa de impedância Gamry Instruments V1.1.
- Utilização de uma célula a combustível unitária com um MEA comercial da E-TEK de área ativa de 25 cm^2 , com eletrodos de $0,4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ de Pt/Ru no ânodo e $0,4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ de Pt no cátodo e Nafion® 115. (MEA Comercial 02)

Faixas escolhidas para o controle nos novos experimentos:

- 1. Temperatura de funcionamento da célula (T_{cel}) 57 à 73°C
- 2. Temperatura de umidificação (T_{um}) 38 à 42°C
- 3. Vazão dos gases (V_{H_2}) 100 à 200 mL · min⁻¹

Variáveis dependentes:

- - Tensão antes ($VOLT_1$) e após ($VOLT_2$) a realização das curvas de espectroscopia de impedância (multímetro).
- - Impedância Z a 1Hz. (curva Bode e Nyquist do EIE)
- - Freqüência de inflexão ($Freq_Infl$) (curva Bode do EIE)
- - Ângulo de inflexão (Phi_Infl) (curva Bode do EIE)

Resultados

| Dia | T_cel | Vaz_H2 | T_umid | volt_1 | vol_2 | Z_1Hz | frq_inflx | phi_inflx | Zr_LFrq |
|-----|-------|--------|--------|--------|-------|-------|-----------|-----------|---------|
| 1 | 60 | 120 | 38 | 0,630 | 0,633 | 52,65 | 20,00 | 154,7 | 52,48 |
| 1 | 65 | 100 | 40 | 0,635 | 0,634 | 49,26 | 20,00 | 153,5 | 49,07 |
| 1 | 73 | 150 | 40 | 0,642 | 0,642 | 50,26 | 31,25 | 156,2 | 50,25 |
| 1 | 60 | 180 | 42 | 0,642 | 0,645 | 50,46 | 24,99 | 155,7 | 50,43 |
| 1 | 70 | 120 | 38 | 0,636 | 0,650 | 52,18 | 31,25 | 156,3 | 52,14 |
| 1 | 57 | 150 | 40 | 0,616 | 0,625 | 51,67 | 20,00 | 153,9 | 51,48 |
| 1 | 60 | 180 | 38 | 0,620 | 0,619 | 54,05 | 20,00 | 154,2 | 53,83 |
| 1 | 70 | 120 | 42 | 0,624 | 0,629 | 51,86 | 24,99 | 154,2 | 51,67 |
| 1 | 65 | 150 | 37 | 0,632 | 0,634 | 51,53 | 24,99 | 155,2 | 51,40 |
| 1 | 60 | 120 | 42 | 0,636 | 0,645 | 49,59 | 20,00 | 153,8 | 49,39 |
| 1 | 65 | 150 | 40 | 0,630 | 0,634 | 52,26 | 24,99 | 154,5 | 52,07 |
| 1 | 70 | 180 | 42 | 0,653 | 0,651 | 48,41 | 31,25 | 156,6 | 48,40 |
| 1 | 65 | 150 | 40 | 0,647 | 0,649 | 48,46 | 31,25 | 157,1 | 48,65 |
| 1 | 65 | 200 | 40 | 0,632 | 0,630 | 54,69 | 31,25 | 157,6 | 54,46 |
| 1 | 70 | 180 | 38 | 0,590 | 0,543 | 79,36 | 38,46 | 162,8 | 78,50 |
| 1 | 65 | 150 | 43 | 0,621 | 0,620 | 55,36 | 31,25 | 158,7 | 55,48 |

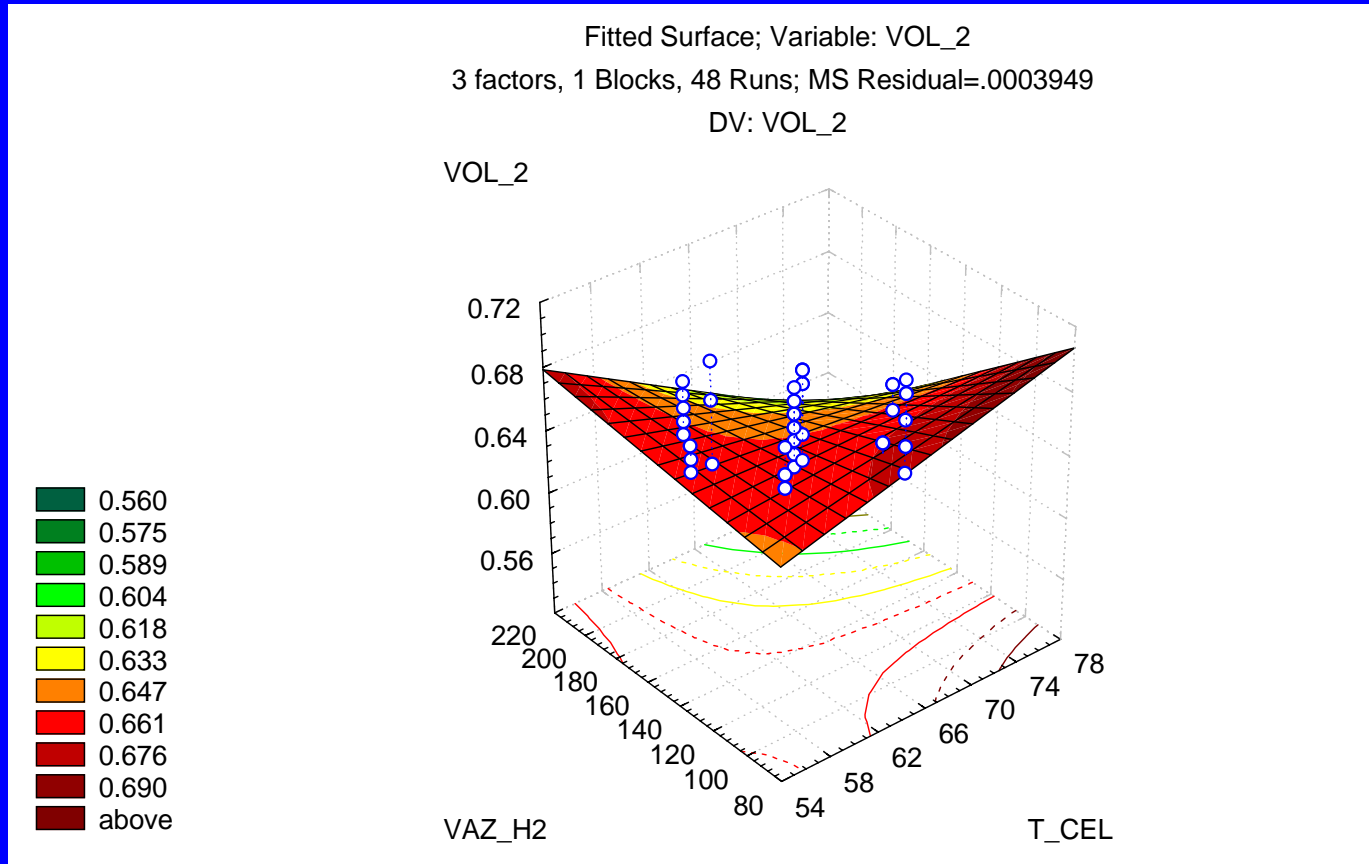


Resultados Trabalhados Estatisticamente

| ANOVA: 3factors, 3 Blocks, 48 runs | | | | | | |
|--|------------|------------|-----------|---------------|--------------|--------------|
| | p (VOLT_1) | p (VOLT_2) | p (Z_1Hz) | p (Freq_Infl) | p (Phi_Infl) | p (ZR_Lfreq) |
| Blocks | 0.081517 | 0.377174 | 0.082289 | 0.090108 | 0.070136 | 0.063553 |
| Cell Temperature (1L) | 0.195477 | 0.054929 | 0.034571 | 0.000005 | 0.0003 | 0.034349 |
| Gas flows H ₂ - O ₂ (2L) | 0.000503 | 0.000537 | 0.000029 | 0.000077 | 0.000033 | 0.000021 |
| Umidification Temperature (3L) | 0.291183 | 0.377174 | 0.602267 | 0.468816 | 0.744477 | 0.650368 |
| 1L by 2L | 0.330592 | 0.057401 | 0.144916 | 0.082601 | 0.173847 | 0.157947 |
| 1L by 3L | 0.587130 | 0.559593 | 0.873805 | 0.015012 | 0.463083 | 0.951513 |

- (VOLT_1) depende intensamente da vazão dos gases ($p = 0,000503$), pois neste caso p é menor que 5%. As demais variáveis (T e bloco) não mostraram influência neste parâmetro, dentro da faixa de variação escolhida.
- (VOLT_2) fortemente dependente ($p \leq 0,00054$) da vazão dos gases, com tendência de sofrer influência da temperatura da célula (T_{cel}) ($p \leq 0.06$), sendo ambas variáveis interdependentes.
- (Z_{1Hz}) medida no diagrama EIE Bode. Nos experimentos ela se mostrou influenciável pela temperatura da célula ($p \leq 0,0346$) e fortemente influenciável pela vazão dos gases ($p \leq 0,00003$).
- O ângulo de inflexão (Φ_{inf}), extraído do diagrama de EIE Bode e Z real a altas frequências, extraído do diagrama EIE Nyquist, foram influenciados tanto pela temperatura da célula ($p = 0,0003$ e $p = 0,034349$) quanto pela vazão dos gases ($p = 0,000033$ e $p = 0,000021$).

Superfície de Resposta



- A superfície de resposta indica a tendência de otimização que segue duas direções relacionando os três parâmetros VOLT_2, temperatura da célula (T_{cel}) e a vazão dos gases (V_{H_2}). As direções são:
- baixa vazão de gases $120 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de H_2 e 78°C ;
- altas vazões de gases e baixas temperaturas da célula com $220 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de H_2 e 58°C , portanto para os extremos das faixas estudadas.
- Não se vê esta segunda tendência como a mais provável, porque quanto maior a vazão de gases maior o arraste de água da membrana, prejudicando seu funcionamento (secagem da membrana). A célula também possui limitações de temperatura, ao elevá-la acima de 80°C , a polarização por resistência ôhmica aumenta, iniciando o processo de secagem da membrana polimérica, dificultando-se o transporte iônico de H_3O^+ .

Conclusões

- Com base nos resultados anteriores, podemos concluir que a Metodologia de Superfície de Resposta nos dá novas possibilidades para a determinação dos parâmetros de otimização da célula a combustível tipo PEM. Além disso pode-se obter uma resposta da interação entre estes parâmetros.
- Os resultados indicam que a célula estudada atinge sua melhor performance quando submetida a temperaturas entre 70-75°C, com baixa vazão de gases (menor que $120\text{mL} \cdot \text{min}^{-1} \text{H}_2$).
- Novos experimentos estão sendo realizados para se determinar o ponto ótimo de operação da célula.