



**INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA**

Área Departamental de Engenharia Eletrotécnica de Energia e Automação



## **Hidrogénio como combustível do futuro e a sua aplicação na mobilidade elétrica**

**ANTÓNIO JOSÉ LANÇA PARREIRA**  
(Licenciado em Engenharia Eletrotécnica)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre  
em Engenharia Eletrotécnica

Orientadores:

Professora Doutora Carla Solange Pires Correia Viveiros  
Professor Doutor Pedro Miguel Neves da Fonte

Júri:

Presidente: Professor Doutor Hiren Canacsinh

Vogais: Professora Doutora Cristina Inês Camus  
Professor Doutor Pedro Miguel Neves da Fonte

**Dezembro de 2022**







## **Agradecimentos**

Não seria possível realizar desenvolver este trabalho sem a colaboração de várias pessoas. Pessoas essas que, de uma forma ou de outra, contribuíram para a sua realização e desenvolvimento e cuja colaboração não pode ser esquecida.

Ao Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, em especial ao Departamento de Engenharia Eletrotécnica, Energia e Automação, corpo docente pelo apoio prestado e condições proporcionadas ao longo da minha vida académica.

Aos meus orientadores, Professora Doutora Carla Solange Pires Correia Viveiros e o Professor Doutor Pedro Miguel Neves da Fonte, pela forma como me apoiaram no desenvolvimento deste trabalho e me guiaram dando indicações que permitiram dar corpo a este trabalho, sendo incansável no seu apoio.

A minha família, em especial ao meu filho, Bruno, por toda a ajuda e apoio que me deram.

A todos, o meu sincero obrigado.

## Glossário / Lista de Acrónimos / Lista de Siglas

<b>AWE</b>	Alkaline Water Electrolyzer (eletrolisador alcalino)
<b>AFC</b>	Alcalinas Fuel Cell
<b>Gf</b>	Energia livre de <i>Gibbs</i> (kJ/mol)
<b>H</b>	Entalpia (kJ/mol)
<b>FCV</b>	Veículos de célula de combustível de hidrogénio (fuel cell vehicle)
<b>KOH</b>	Hidróxido de potássio
<b>PAFC</b>	Células de combustível ácido fosfóricas
<b>PEM</b>	Proton Exchange Membrane
<b>S</b>	Entropia (kJ/K)
<b>SOFC</b>	Células de combustível de óxido sólido
<b>WLTP</b>	Worldwide Harmonized Light Vehicles Test Procedure

## Símbolos

$a_{H_2}$	Atividade do hidrogénio
$a_{O_2}$	Atividade do oxigénio
$a_{H_2O}$	Atividade da água
A	Área ativa da célula (cm <sup>2</sup> )
CO	Monóxido carbono
CO <sub>2</sub>	Dióxido carbono
E	Potencial elétrico
$E_{ativ}$	Potencial das perdas por ativação
$E_{Nernst}$	Potencial de Nerst
$E_{conc}$	Potencial das perdas por concentração
$E_{ohm}$	Potencial das perdas óhmicas
$E_{rev}^0$	Potencial reversível a pressão atmosférica de 1 atm
F	Constante de Faraday
H <sub>2</sub>	Hidrogénio
H <sub>2</sub> O	Água
I	Densidade de corrente atual da célula, em (A/cm <sup>2</sup> )
$I_{0,A}$	Densidade de corrente de troca no ânodo (A/cm <sup>2</sup> )
$I_{0,C}$	Densidade de corrente de troca no cátodo (A/cm <sup>2</sup> )
I <sub>o</sub>	Densidade de corrente de troca
l	Espessura da membrana (cm)
n	Número de eletrões produzidos
O	Oxigénio
$P_{H_2}$	Pressão parcial do hidrogénio

$P_{O_2}$	Pressão parcial do oxigênio
$P_{H_2O}$	Pressão parcial da água
$P^0$	Pressão atmosférica
$P_e$	Potência total do conjunto das células
R	Constante universal dos gases nobres
$R_m$	Resistência do eletrólito (Membrana)
$R_c$	Resistência do conjunto dos eletrodos
T	Temperatura que ocorre a reação (Kelvin)
$V_c$	Tensão da célula
$\alpha_A$	Coefficiente de transferência de carga no ânodo
$\alpha_C$	Coefficiente de transferência de carga no cátodo
$\rho M$	Resistividade específica da membrana para o fluxo de elétrons ( $\Omega.cm$ )

## Resumo

Os combustíveis fósseis têm sido os recursos energéticos mais utilizados desde que descobertos, e são utilizados nos mais diversos sectores: industrial, transportes, uso doméstico e muitos outros.

A sua utilização emite para a atmosfera  $\text{CO}_2$  que é um dos principais causadores do efeito de estufa no nosso planeta, provocando um aquecimento global e alterações climáticas. Uma outra preocupação importante diz respeito ao facto destes recursos energéticos serem finitos, com tendência a desaparecerem provocando um aumento de preços.

Por estas razões é necessário encontrar uma energia, obtida a partir de fontes ecológicas, como alternativa.

O hidrogénio tem sido utilizado como combustível alternativo, pois apresenta características que nenhum outro gás ostenta, tal como a elevada quantidade de energia por unidade de massa, e é o mais abundante dos elementos químicos.

Para a obtenção de hidrogénio serão detalhados os principais métodos sendo um deles a eletrólise, que se torna mais eficiente e sustentável quando a eletricidade usada para a sua obtenção for proveniente de fontes de energia renováveis. Esse método separa os átomos de hidrogénio e de oxigénio existentes na sua composição molecular obtendo hidrogénio e água.

Serão também descritas as diversas tecnologias de pilhas de combustíveis usadas e as suas aplicações, focadas no ramo automóvel. Para a compreensão e estudo da pilha de combustível será efetuada a sua modelização através das fórmulas, usando como ferramenta de suporte o programa *Matlab/Simulink*.

Para finalizar será realizado o estudo de um veículo elétrico com pilha de combustível, através do software *Matlab/Simulink*, onde serão analisados o desempenho do mesmo, consoante as alterações efetuadas como por exemplo: o tipo de pilha de combustível, a sua capacidade e o nível da carga da bateria acoplada à pilha de combustível.

Palavras-chave: hidrogénio, pilha de combustível, eletrolisador.

## Abstract

Fossil fuels have been the most used energy resources since they were discovered and are used in the most diverse sectors: industrial, transport, domestic use and many others.

Its use emits CO<sub>2</sub> into the atmosphere, which is the main cause of the greenhouse effect on planet earth, due to the consequent decrease in the ozone layer causing climate change. Another important concern is that these energy resources are finite, with a tendency to disappear causing an increase in prices, making their purchase almost unbearable.

For these reasons it is necessary to find an alternative ecological energy, opting for the path of renewable fuels.

Hydrogen has been used as an alternative fuel because it has characteristics that no other gas has, such as a high amount of energy per unit of mass, low density, it is an abundant element in the universe and because when used, the product of this reaction is just H<sub>2</sub>O.

To obtain hydrogen, the main methods will be detailed, one of them is by electrolysis, which is more efficient and sustainable when the electricity used is from renewable energy sources. This method separates the existing hydrogen and oxygen atoms in their molecular composition, obtaining hydrogen and water.

The different fuel cell technologies used and their applications will also be described, focused on the automotive sector. For the understanding and study of the fuel cell, the fuel cell model will be modelled through the formulas, using the *Matlab/Simulink*.

Finally, an electric vehicle with a fuel cell will be studied through the *Matlab/Simulink* software, where we will be able to see the changes in operation, varying the type, capacity, load of the battery coupled to the fuel cell.

Keywords: Hydrogen, fuel cell, electrolyser.

# Índice

1.	Introdução .....	1
1.1.	Motivação .....	1
1.2.	Enquadramento do trabalho .....	1
1.3.	Objetivos.....	1
1.4.	Estrutura da dissertação .....	1
2.	Estado da arte .....	3
2.1.	Visão para o H <sub>2</sub> na EU.....	3
2.2.	Métodos de produção de H <sub>2</sub> .....	4
2.2.1.	Métodos para produção de H <sub>2</sub> através de combustíveis fósseis.....	4
2.2.2.	Métodos de reforma de hidrocarbonetos .....	4
2.2.3.	Método de reforma a vapor.....	4
2.2.4.	Método de oxidação parcial .....	5
2.2.5.	Método de reforma autotérmica.....	5
2.2.6.	Pirólise de hidrocarbonetos.....	6
2.2.7.	Métodos para produção de H <sub>2</sub> através de H <sub>2</sub> O.....	7
2.2.8.	Comparação dos diferentes processos de produção de hidrogénio .....	11
2.3.	Tecnologias de pilhas de combustíveis .....	12
2.3.1.	Alcalinas .....	12
2.3.2.	Células de combustível com membrana de permuta protónica .....	13
2.3.3.	Células de combustível ácido fosfóricas .....	14
2.3.4.	Células de combustível de carbonato fundido .....	15
2.3.5.	Células de combustível de óxido sólido .....	16

2.3.6.	Células de combustível de metanol direto.....	17
2.3.7.	Tabela de comparação das células de combustível.....	19
2.3.8.	Produção de água.....	19
3.	Modelo matemático da pilha de combustível do tipo PEM.....	20
3.1.	Modelo ideal.....	20
3.2.	Perdas na célula de combustível.....	23
3.2.1.	Perdas por Ativação.....	23
3.2.2.	Perdas por resistência óhmica.....	24
3.2.3.	Perdas por concentração.....	25
3.2.4.	Curva de polarização e tensão real de saída.....	26
4.	Simulação computacional.....	27
4.1.	Implementação do modelo.....	27
4.2.	Simulações realizadas.....	30
4.2.1.	Variação da temperatura de funcionamento.....	30
4.2.2.	Variação da pressão e concentração no hidrogénio.....	31
4.2.3.	Variação da pressão e concentração no oxigénio.....	32
4.2.4.	Variação da densidade de corrente de troca.....	33
5.	Aplicação de pilhas do tipo PEM em veículos elétricos.....	35
5.1.	Descrição do veículo elétrico.....	35
5.1.1.	Sistema de abastecimento de hidrogénio.....	36
5.1.2.	Sistema de armazenamento do hidrogénio.....	36
5.1.3.	Sistema de alimentação em hidrogénio.....	36
5.1.4.	Sistema de pilha de combustível.....	37

5.1.5.	Motor elétrico de tração e módulo de gestão elétrico .....	37
5.2.	Modelização e simulação do sistema de tração .....	37
5.3.	Protocolo WLTP .....	40
5.4.	Análise de resultados da simulação.....	42
5.4.1.	Descrição do tipo de baterias usadas.....	42
5.4.1.	Simulação para determinação da velocidade máxima.....	43
5.4.2.	Simulação com variação da carga inicial da bateria .....	45
5.4.2.1.	Simulação com bateria de 5Ah, 14Ah e 50Ah.....	45
5.4.2.2.	Simulação com bateria de 14Ah variando a carga inicial. ....	53
5.4.1.	Simulação realizada de um ciclo de teste da WLTP.....	55
6.	Conclusões .....	58
6.1.	Conclusões gerais.....	58
6.2.	Perspetivas de desenvolvimentos futuros .....	58
	Referências.....	60
	Anexos .....	63

## Índice de Figuras

Figura 2-1 Métodos de produção hidrogénio a partir de combustíveis fósseis.....	4
Figura 2-2 - Diagrama genérico do eletrolisador de água alcalina .....	7
Figura 2-3. Unidade eletrolisadora IHT S 556.....	8
Figura 2-4 - Diagrama genérico de um eletrolisador de membrana de troca de prótons.....	9
Figura 2-5 Fotólise envolvendo oxidação da água.....	9
Figura 2-6 Princípio da foto eletrólise.....	11
Figura 2-7 Representação genérica de célula alcalina.....	13
Figura 2-8 Representação genérica de célula de combustível com membrana de permuta protónica .	14
Figura 2-9 Célula de combustível PEMFC.....	14
Figura 2-10 Representação genérico da célula de combustível de ácido fosfórico .....	15
Figura 2-11 Representação genérico de célula de carbonato fundido.....	16
Figura 2-12 Representação genérico de célula de óxido sólido.....	17
Figura 2-13 Representação genérico de célula de combustível de metanol direto .....	18
Figura 3-1 Entradas e saídas de um sistema de célula de combustível .....	20
Figura 3-2 Gráfico dos três tipos de perdas .....	26
Figura 3-3 Curva de polarização da pilha de combustível [19] .....	26
Figura 4-1 Modelo da célula de combustível.....	27
Figura 4-2 Modelo da célula de combustível visto internamente .....	28
Figura 4-3 Determinação da tensão de Nernst .....	28
Figura 4-4 Perdas por ativação.....	29
Figura 4-5 Perdas óhmicas.....	29
Figura 4-6 Perdas por concentração .....	29

Figura 4-7 Determinação da constante da queda de tensão de transferência de massa.....	29
Figura 4-8 determinação da constante de Tafel .....	29
Figura 4-9 Influência da temperatura na tensão de saída de uma célula .....	30
Figura 4-10 Influência da temperatura na potência de uma célula .....	31
Figura 4-11 Influência da pressão e concentração na tensão de saída de uma célula .....	31
Figura 4-12 Influência da temperatura na potência de saída de uma célula .....	32
Figura 4-13 Variação da concentração do oxigénio curva de tensão .....	32
Figura 4-14 Variação da concentração do Oxigénio curva de Potência.....	33
Figura 4-15 - Variação da densidade de corrente de troca ( $I_o$ ) na tensão de saída .....	34
Figura 4-16 - Variação da densidade de corrente de troca ( $I_o$ ) na potência .....	34
Figura 5-1 Esquema de princípio dos principais sistemas num veículo a Hidrogénio.....	35
Figura 5-2 Exemplo de um veículo a hidrogénio a pilha de combustível .....	36
Figura 5-3 Sistemas do modelo de FCV .....	38
Figura 5-4 Subsistema de gestão de energia.....	39
Figura 5-5 Subsistema elétrico do FCV .....	39
Figura 5-6 Subsistema mecânico do FCV .....	40
Figura 5-7 WLTP ciclo para classe 3b .....	42
Figura 5-8 Cálculo da velocidade máxima com bateria iões de lítio com carga inicial 100%. .....	43
Figura 5-9 Balanço de potências com bateria iões de lítio com carga inicial 100%.....	44
Figura 5-10 Consumos com bateria iões de lítio de 14Ah com carga inicial 100% .....	44
Figura 5-11 Velocidade com bateria Iões de lítio de 5Ah com carga inicial 50%.....	45
Figura 5-12 Balanço de potência com bateria Iões de lítio de 5Ah com carga inicial 50% .....	46
Figura 5-13 Carga com bateria iões de lítio de 5Ah com carga inicial 50% .....	46

Figura 5-14 Consumos com bateria iões de lítio de 5Ah com carga inicial 50% .....	47
Figura 5-15 Velocidade com bateria iões de lítio de 14Ah com carga inicial 50% .....	47
Figura 5-16 Balanços de potências com bateria Iões de lítio de 14Ah com carga inicial 50% .....	48
Figura 5-17 Carga com bateria Iões de lítio de 14Ah com carga inicial 50% .....	48
Figura 5-18 Consumos com bateria Iões de lítio de 14Ah com carga inicial 50% .....	49
Figura 5-19 Velocidade com bateria Iões de lítio de 50Ah com carga inicial 50% .....	49
Figura 5-20 Balanços de potências com bateria Iões de lítio de 50Ah com carga inicial 50% .....	50
Figura 5-21 Carga com bateria Iões de lítio de 50Ah com carga inicial 50% .....	50
Figura 5-22 Consumos com bateria Iões de lítio de 50Ah com carga inicial 50% .....	51
Figura 5-23 Velocidade com bateria de chumbo de 50Ah com carga inicial 50% .....	51
Figura 5-24 Balanços de potências com bateria de chumbo de 50Ah com carga inicial 50% .....	52
Figura 5-25 Carga com bateria chumbo de 50Ah com carga inicial 50% .....	52
Figura 5-26 Consumos com bateria de chumbo de 50Ah com carga inicial 50% .....	53
Figura 5-27 Velocidade com bateria lítio-ion de 14Ah com carga inicial 100%.....	53
Figura 5-28 Balanços de potências com bateria iões de lítio de 14Ah com carga inicial 100% .....	54
Figura 5-29 Carga com bateria iões de lítio de 14Ah com carga inicial 100% .....	54
Figura 5-30 Consumos com bateria iões de lítio de 14Ah com carga inicial 100% .....	55
Figura 5-31 Potências obtidas no teste da WLTP com bateria de iões de lítio.....	56
Figura 5-32 Consumo H <sub>2</sub> e Ar obtidos no teste da WLTP com bateria de iões de lítio .....	56
Figura 5-33 Potências obtidas no teste da WLTP com bateria de chumbo .....	57
Figura 5-34 Consumo H <sub>2</sub> e Ar obtidos no teste da WLTP com bateria de chumbo.....	57

## Índice de Tabelas

Tabela 1 Variabilidade das composições do gás de síntese produzido por reforma autotérmica.....	6
Tabela 2 Comparação dos diferentes processos de produção de hidrogénio.....	11
Tabela 3 Comparação das células de combustível .....	19
Tabela 4 Variação de $\Delta G_f$ para diferentes temperaturas e estado .....	21
Tabela 5 Parâmetros da célula de combustível utilizada .....	30
Tabela 6 Corrente de troca para diferentes materiais ( $I_o$ ) .....	33
Tabela 7 Especificação do Honda FCX Clarity .....	38
Tabela 8 Descrição das diferenças entre o WLTP e NEDC .....	41
Tabela 9 Parâmetros dos ciclos de testes da WLTP .....	41
Tabela 10 Tipos de baterias usadas na simulação .....	42
Tabela 11 Especificações dos tipos de baterias.....	43



# **1. Introdução**

## **1.1. Motivação**

A excessiva dependência em termos energéticos das sociedades atuais, e a preocupação crescente com os problemas ambientais, motivam a exigência pela implementação de sistemas energéticos com base em recursos de origem renovável, promovendo sistemas energéticos mais sustentáveis.

O hidrogénio sendo uma fonte de energia limpa poderá ser uma das energias mais utilizada do futuro.

## **1.2. Enquadramento do trabalho**

A forte dependência dos recursos energéticos derivados do crude e a poluição associada à sua queima levanta questões ambientais que têm resposta na ciência com a energia renovável. A sociedade está a evoluir no sentido de consumir mais energia, essencialmente por via elétrica. O hidrogénio surge como uma fonte de energia limpa, visto que reagindo hidrogénio com oxigénio numa pilha de combustível é gerada energia elétrica, água e calor. O estudo do funcionamento ao nível da célula de combustível proporciona o melhor entendimento das reações ocorridas dentro desta, logo é possível obter o conhecimento da operação no seu global de modo a melhorar a eficiência desta.

As células de combustível são suficientemente versáteis para serem aplicadas na geração de energia elétrica para veículos, ou outras aplicações. Com grande versatilidade, disponível em vários tamanhos e gamas de potências, as células de combustível estão cada vez mais a afirmar-se como uma tecnologia do futuro.

## **1.3. Objetivos**

A realização deste trabalho tem como objetivo o estudo de um veículo elétrico, analisar o hidrogénio como um elemento central na estratégia da descarbonização bem como a sua aplicação na mobilidade elétrica. Para tal, será obtido o modelo matemático das células a combustível, a partir de software computacional, serão efetuadas simulações através da variação dos parâmetros, sendo o estudo mais focado para uma célula do tipo Membrana de troca de Protões (PEMFC), visando a utilização como geração de energia elétrica com aplicação num veículo elétrico.

## **1.4. Estrutura da dissertação**

A presente dissertação de mestrado encontra-se dividida em cinco capítulos.

O primeiro capítulo descreve o tema que será abordado ao longo deste trabalho e também os objetivos a serem alcançados com a realização desse trabalho.

No segundo capítulo são descritas as várias técnicas usadas para a produção de hidrogénio bem como a descrição de células a combustíveis existentes, as vantagens e as desvantagens das suas utilizações.

No terceiro capítulo é efetuado todo o estudo sobre o modelo matemático da célula de membrana de troca de protões (PEMFC).

No quarto capítulo é efetuada a simulação do funcionamento da pilha de combustível alterando os seus parâmetros, permitindo verificar o seu comportamento, quais os fenómenos que influenciam o seu desempenho, as perdas que afetam esse desempenho, entre outros fatores.

No quinto capítulo é analisada a pilha de combustível PEM aplicada a veículos elétricos através do software *Matlab/Simulink*, que neste caso será o veículo Honda FCX Clarity.

No sexto capítulo é efetuada a análise final do estudo realizado, procurando responder a problemática inicial deste trabalho. Além disso, são apresentadas sugestões para a elaboração de trabalhos futuros.

## 2. Estado da arte

### 2.1. Visão para o H<sub>2</sub> na EU

O pacote energia clima 2030 para todos os europeus tem como objetivo, promover a transição energética na década 2021 - 2030, tendo em vista o cumprimento do acordo de Paris e, simultaneamente, salvaguardar o crescimento económico e a criação de emprego. Foi estabelecida para a UE uma meta de redução de emissões de, pelo menos, 40 % em relação a 1990, uma meta de 27 % de energias renováveis e uma meta indicativa para a eficiência energética de 27 %, até 2030 [1], estando em discussão uma nova meta de 50 % a 55 %. Estas metas potenciam um aumento das renováveis e da eficiência energética.

No final de 2019, a comissão europeia apresentou o pacto ecológico europeu, enquanto roteiro para tornar a economia da UE mais sustentável, transformando os desafios climáticos e ambientais em oportunidades em todos os domínios de intervenção política. Este novo pacto europeu, que abrange todos os setores da economia, prevê um conjunto de ações para impulsionar a utilização eficiente dos recursos, através da transição para uma economia limpa e circular e combater as alterações climáticas. Entre as áreas a dinamizar e apoiar pela sua importância na descarbonização das economias europeias está o hidrogénio, quer do ponto de vista regulamentar quer do ponto de vista do financiamento de novas tecnologias e infraestruturas.

Em março de 2020, a Comissão Europeia apresentou uma nova estratégia industrial para a Europa, destinada a ajudar a indústria europeia a liderar a transição para a neutralidade climática e a liderança digital. Esta estratégia europeia tem como objetivo impulsionar a competitividade da Europa e a sua autonomia estratégica. O pacote de iniciativas no âmbito da nova política industrial europeia compreende, entre outras, medidas destinadas a modernizar e descarbonizar as indústrias com utilização intensiva de energia, considerando a produção de hidrogénio limpo como domínio prioritário. Neste âmbito, a Comissão Europeia previu o lançamento de uma "Aliança para o hidrogénio limpa", destinada a acelerar a descarbonização da indústria e manter a liderança industrial, seguida das alianças para as indústrias hipo carbónicas e plataformas industriais e matérias-primas.

O lançamento da "Aliança para o hidrogénio limpo" veio a concretizar-se no dia 8 de julho de 2020 e contou com a participação de Portugal. Esta aliança tem como principal objetivo dinamizar a implementação de tecnologias de produção de hidrogénio até 2030, desde a produção de hidrogénio renovável e de baixo carbono, à procura nos setores da indústria, mobilidade e outros, até ao transporte e distribuição. Através desta aliança, a UE pretende construir e consolidar uma liderança global neste domínio, apoiando em simultâneo o compromisso europeu de alcançar a neutralidade de carbono até 2050.

A prioridade passa pelo desenvolvimento do hidrogénio renovável produzido principalmente através de energia eólica e solar. Para efeitos de desenvolvimento de um novo ecossistema de hidrogénio na Europa, desenhou-se uma trajetória gradual que passa por numa primeira fase compreende a instalação de, pelo menos, 6 GW de eletrolisadores e a produção até 1 milhão de toneladas de hidrogénio renovável entre 2020

e 2024, a segunda fase compreende a instalação de, pelo menos, 40 GW de eletrolisadores e a produção até 10 milhões de toneladas de hidrogénio renovável entre 2025 e 2030 e finalmente na terceira fase, entre 2030 e 2050, pretende-se que o hidrogénio renovável atinja a maturidade e as várias tecnologias sejam implementadas em larga escala para atingir todos os setores onde a descarbonização por via do hidrogénio seja uma alternativa viável onde outras tecnologias não sejam viáveis ou tenham custos mais elevados [1].

## 2.2. Métodos de produção de H<sub>2</sub>

Atualmente, 40 % do hidrogénio é produzido a partir do gás natural, 30 % a partir de óleos pesados e de nafta, 18 % a partir de carvão, 4 % a partir de eletrólise e 1 % a partir da biomassa [2].

### 2.2.1. Métodos para produção de H<sub>2</sub> através de combustíveis fósseis

Existem várias tecnologias de produção de hidrogénio a partir de combustíveis fósseis (Figura 2 -1) sendo as principais: a reforma de hidrocarbonetos e pirólise. Esses métodos são os mais desenvolvidos e comumente usado, atendendo a quase toda a procura de hidrogénio.

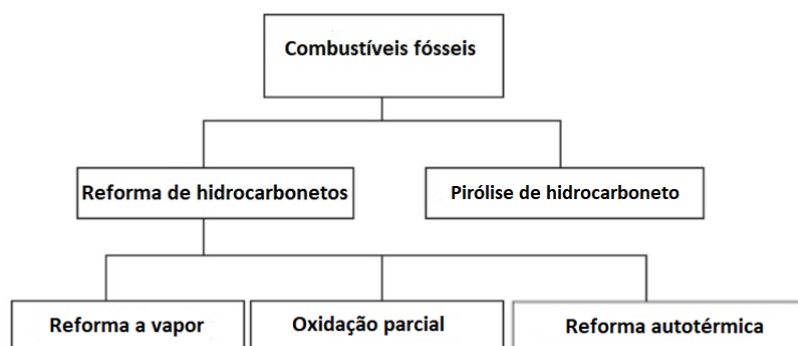


Figura 2-1 Métodos de produção hidrogénio a partir de combustíveis fósseis

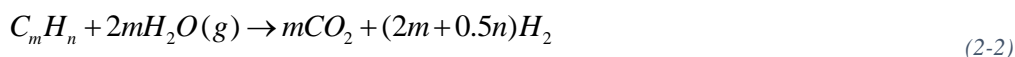
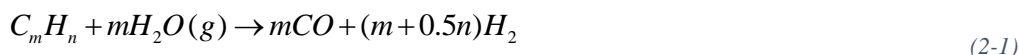
### 2.2.2. Métodos de reforma de hidrocarbonetos

Por definição, a reforma de hidrocarbonetos é o processo pelo qual o combustível de hidrocarboneto é convertido em hidrogénio através de algumas técnicas de reforma. A reação endotérmica é conhecida como reformador de vapor, a reação exotérmica é conhecida como oxidação parcial. Quando essas duas reações são combinadas, denomina-se a reação como autotérmica. Essas tecnologias produzem uma grande quantidade de monóxido carbono (CO). Assim, numa etapa subsequente, um ou mais reatores químicos são usados para converter o CO em dióxido carbono (CO<sub>2</sub>).

### 2.2.3. Método de reforma a vapor

A reforma a vapor é atualmente o método mais difundido e ao mesmo tempo é o processo menos dispendioso de produção de hidrogénio. A sua vantagem surge da alta eficiência na sua operação e o baixo custo de operação e de produção. Os materiais primários mais usados são o gás natural e hidrocarbonetos

leves, metanol, e outros hidrocarbonetos oxigenados [3]. As reações de reforma para hidrocarbonetos e metanol usados como matéria-prima são as seguintes:



$C_m H_n$  : Hidrocarboneto com mais de 2 átomos de carbono

Todo o processo compreende duas fases. Na primeira fase, a matéria-prima de hidrocarboneto é misturada com vapor, e alimenta um reator catalítico tubular. Durante este processo, o gás de síntese (mistura de gás  $H_2$  /  $CO$ ) é produzido com menor teor de  $CO_2$  (2-1) e (2-2). A temperatura de reação necessária é alcançada pela adição de oxigénio ou ar para a combustão da matéria-prima (gás de aquecimento) dentro do reator. No segundo estágio, o gás arrefecido é fornecido ao conversor catalítico, onde o monóxido de carbono é convertido numa ampla extensão, por meio de vapor dentro do dióxido de carbono e hidrogénio (2-3). O processo catalítico de reforma a vapor requer matéria-prima isenta de enxofre, a fim de evitar a desativação do catalisador usado [3]. O processo de reforma a vapor requer temperaturas de ordem dos 180 °C para metanol e hidrocarbonetos oxigenados e mais de 500 °C para a maioria dos hidrocarbonetos convencionais.

#### 2.2.4. Método de oxidação parcial

A oxidação parcial de hidrocarbonetos é usada na produção de hidrogénio para aplicações comerciais. A matéria-prima gaseificada pode ser metano ou biogás, mas principalmente óleo pesado (por exemplo, óleo para aquecimento), cujo tratamento posterior e utilização são difíceis. A oxidação parcial é um processo não catalítico, no qual a matéria-prima é gaseificada na presença de oxigénio (2-4), (2-5) ou vapor (2-6) com temperaturas na faixa de 1300-1500 °C e pressões na faixa de 3–8 MPa. O processo é complementado pela conversão de  $CO$  com vapor em  $H_2$  e  $CO_2$ . Esta reação contribui para a manutenção do equilíbrio entre os produtos de reação individuais [3].



#### 2.2.5. Método de reforma autotérmica

É uma tecnologia promissora para a produção de hidrogénio de baixo custo e alta fiabilidade. É usado principalmente em gás natural. Baseia-se na combinação, dentro do mesmo reator, de oxidação parcial com oxigénio puro, seguida de uma zona de reforma a vapor catalítica. Permite compensar as reações

endotérmicas de reforma a vapor pelas reações exotérmicas de oxidação parcial. Neste processo, o gás natural e o oxigênio são misturados em paralelo com o vapor antes de serem pré-aquecidos. Em seguida, são enviados ao reator (catalisador à base de níquel, pressão de 20 a 60 bar e temperatura de 900 a 1100°C) para a produção do gás de síntese. A relação H<sub>2</sub>/CO “natural” do gás de síntese obtido está entre 2 e 2,8, mas o processo tem a flexibilidade necessária para ajustar essa relação entre 1 e 3,5 de acordo com as necessidades do usuário final com um aumento da quantidade de vapor injetado permite aumentar esta proporção [4].

Tabela 1 Variabilidade das composições do gás de síntese produzido por reforma autotérmica

Gás de síntese	"Max" Vapor	"Min" Vapor
H <sub>2</sub>	66,8 %	39,5%
CO <sub>2</sub>	19,8%	38,8%
CO	12,7%	21,4%
CH <sub>4</sub>	0,7%	0,3%
H <sub>2</sub> /CO	3,37	1,02

As equações das reações da reforma autotérmica descritas passo a passo (2-7)(2-8) e total (2-9) [5].



### 2.2.6. Pirólise de hidrocarbonetos

Outro método de produção de hidrogênio é a pirólise. O material orgânico bruto é aquecido e gaseificado a uma pressão de 0,1–0,5 MPa na faixa de 500–900 °C. O processo ocorre na ausência de oxigênio e ar, por consequência, a formação de dioxinas pode ser quase descartada. Desde que água ou ar não estejam presentes, nenhum óxido de carbono (por exemplo, CO ou CO<sub>2</sub>) são formados, eliminando assim a necessidade de reatores secundários. Consequentemente, este processo oferece redução de emissões. No entanto, se houver ar ou água (ou os materiais não forem secos), emissões significativas de CO podem ser produzidas. Entre as vantagens desse processo está a flexibilidade no tipo de combustível, a relativa simplicidade, e redução das emissões de CO<sub>2</sub>. a reação pode ser geralmente descrita pela seguinte equação (2-10).



Com base na faixa de temperatura, os processos de pirólise são divididos em baixas (até 500°C), médias (500-800 °C) e altas temperaturas (acima de 800 °C).

## 2.2.7. Métodos para produção de H<sub>2</sub> através de H<sub>2</sub>O

### Eletrólise da Água

A eletrólise da água é um método através do qual a molécula de água (H<sub>2</sub>O) é separada em dois átomos de hidrogénio carregados positivamente e um átomo de oxigénio carregado negativamente, com a aplicação de uma corrente contínua [6], o hidrogénio é produzido no cátodo e o oxigénio no ânodo. A eletrólise foi descoberta por William Nicholson, juntamente com o físico Anthony Carlisle. Com este processo obtém-se hidrogénio de alta qualidade (99,9% hidrogénio).

A reação global pode ser geralmente descrita pela equação (2-11).



#### Eletrolisador alcalino (*Alkaline Water Electrolyzer*)

O eletrolisador alcalino (AWE) usa normalmente um eletrólito que contém uma solução aquosa de hidróxido de potássio (KOH).

A Figura 2-2 mostra um diagrama genérico do eletrolisador alcalino (AWE). O eletrolisador alcalino pode operar com uma densidade de corrente elétrica baixa, inferior a 0,4 A / cm<sup>2</sup>, e com uma eficiência de conversão entre 60-90% [7].

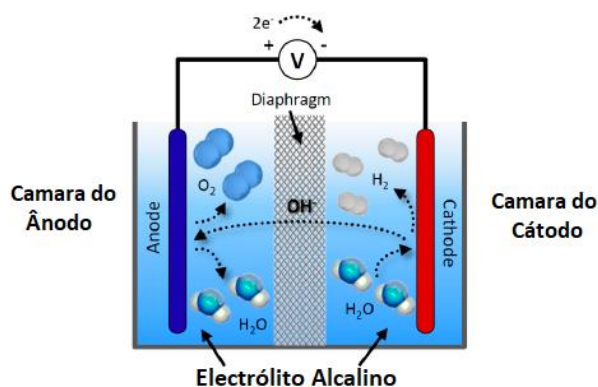


Figura 2-2 - Diagrama genérico do eletrolisador de água alcalina

Os dois elétrodos (ânodo e cátodo) são imersos numa solução aquosa KOH (eletrólito), e são separados por um diafragma poroso impermeável aos gases, que permite o transporte iónico (OH<sup>-</sup>). No ânodo, produzem-se bolhas de oxigénio e, no cátodo, bolhas de hidrogénio. Ambas as bolhas crescem até se separarem da superfície do elétrodo. Os gases gerados são então divididos e recuperados para processamento [7].

Na célula alcalina, quando é aplicado um potencial de 1,23V entre os elétrodos nas condições padrão de 1 bar e 25 °C [7], as seguintes semirreações ocorrem simultaneamente no cátodo (2-13), e no ânodo (2-12) com a reação global (2-14):



A eletrólise alcalina é atualmente a tecnologia mais madura, e tem vantagens e desvantagens. Como desvantagens pode existir contaminação eletrolítica e corrosão do eletrodo sendo é necessário uma manutenção periódica, tem uma densidade de corrente de trabalho relativamente baixa, uma baixa eficiência e baixa pressão [8]. Como vantagens a eletrólise alcalina constitui a solução de produção de hidrogénio, mais usada nos nossos dias, com um custo de investimento baixo em comparação com as outras tecnologias de eletrólise, principalmente devido a simplicidade dos materiais.

A Figura 2-3 mostra um exemplo de uma unidade eletrolisadora composta por quatro blocos de células Tipo S-139, com um total de 556 células que produz aproximadamente 760 Nm<sup>3</sup> de hidrogénio por hora.



Figura 2-3. Unidade eletrolisadora IHT S 556.

#### Eletrolisador de membrana de troca de protões (Proton Exchange Membrane PEM)

A principal característica desse tipo de eletrolisador é o seu eletrólito sólido, constituído por uma membrana polimérica. As vantagens desta tecnologia são a compactação, a simplicidade de operação, a limitação dos problemas de corrosão e os desempenhos significativamente superiores ao tipo alcalino. O diagrama genérico do eletrolisador PEM e mostrado na Figura 2-4 [9].

As reações eletroquímicas no eletrolisador PEM, ocorrem na superfície do catalisador do ânodo e do cátodo. Para a separação da água em moléculas de oxigénio e hidrogénio, teoricamente 1,23 V é suficiente em condições normais. Para permitir acelerar as reações químicas, deve-se escolher um catalisador correto (platina, ruténio).

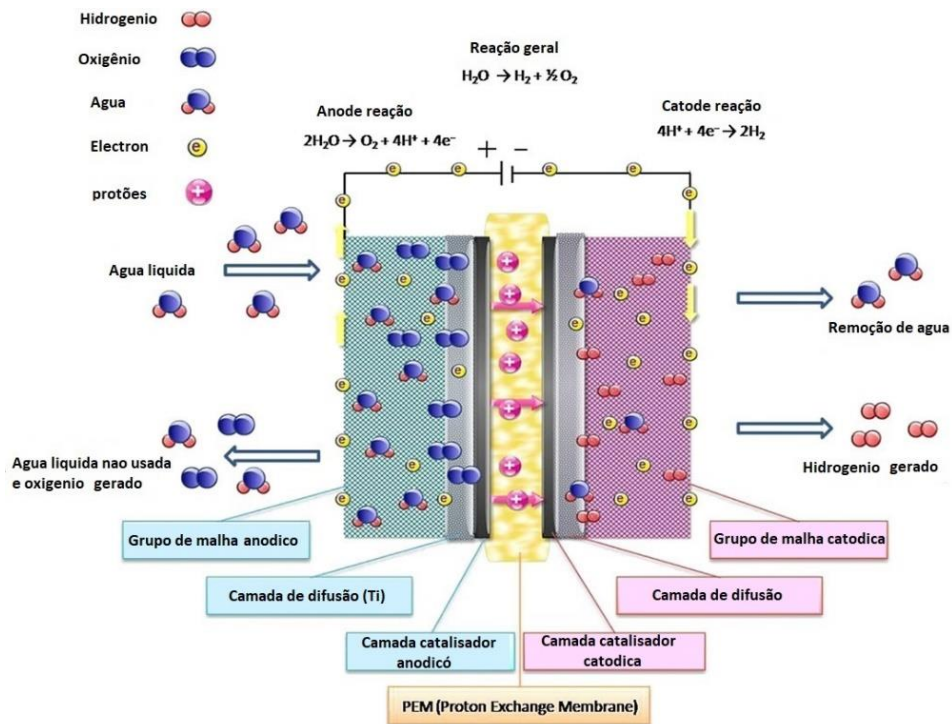


Figura 2-4 - Diagrama genérico de um eletrolisador de membrana de troca de prótons

No ânodo a água é dividida em oxigênio (O<sub>2</sub>), prótons (H<sup>+</sup>) e elétrons (e<sup>-</sup>). Os prótons (H<sup>+</sup>) são transportados através da membrana condutora de prótons para o lado do cátodo. Os elétrons saem do ânodo através do circuito de energia externo, que fornece a força eletromotriz (voltagem da célula) para a reação. No lado do cátodo, os prótons e elétrons recombinam-se para produzir o hidrogênio.

### Fotólise da Água

A fotólise, Figura 2-5, na capacidade fotossintética de microalgas e cianobactérias foi explorado para dividir a água em O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. No curso de sua evolução, as algas desenvolveram a capacidade de aproveitar a energia solar para extrair prótons e elétrons da água. As reações de separação da água ocorrem por meio da absorção da energia solar, os elétrons são transferidos para hidrogenases. Em ambiente anaeróbico (sem oxigênio) ou quando a energia solar excessiva é absorvida, alguns microrganismos libertam os elétrons excedentes com uma enzima hidrogenase (HYD), que leva à conversão de íons de hidrogênio em gás de hidrogênio. Os elétrons e prótons libertados através da divisão da água, são recombinados em H<sub>2</sub> até 98% de pureza por uma enzima hidrogenase cloroplástica [10].

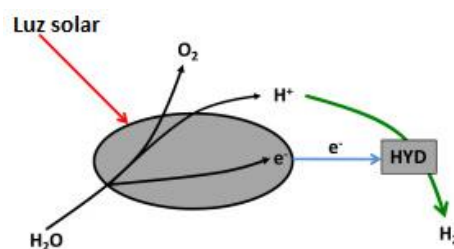


Figura 2-5 Fotólise envolvendo oxidação da água.

## Eletrólise de vapor

Em comparação com a eletrólise de água convencional, a eletrólise a vapor utiliza temperatura mais alta (700-1000 °C), e tem uma vantagem energética, pois do ponto de vista da termodinâmica, a energia necessária para a decomposição da água é fornecida tanto pela eletricidade quanto pelo calor, mais barato que a eletricidade sozinha, e do ponto de vista cinético, as perdas ôhmicas, que estão principalmente relacionadas a fenômenos de sobretensão, diminuem quando a temperatura aumenta. este calor pode ser fornecido preferencialmente por um dispositivo de concentração de energia solar ou por uma central nuclear ou central geotermia [11].



Na reação de eletrólise a vapor, a água é pré-aquecida antes de entrar na célula na forma de vapor. O vapor é fornecido ao cátodo da célula, que decompõe o vapor em íões de hidrogénio e de oxigénio como descrito na equação (2-15). O hidrogénio é removido como produto, e os íões de oxigénio movem-se para o ânodo através do eletrólito, que possui condutividade para os íões de oxigénio. Os íões de oxigénio são recuperados como produto de oxigénio no ânodo, como descrito na equação (2-16). As reações descritas nas equações (2-15) e (2-16) resultam na equação (2-17), que corresponde à decomposição da água em hidrogénio e oxigénio [12].

## Decomposição Termoquímica da Água

O processo chamado Iodo-Enxofre é composto pelas seguintes reações químicas.



A reação (2-18) é conhecida como “*Bunsen reaction*”, onde o dióxido de enxofre (gás) reage com o iodo e a água, num processo exotérmico com temperaturas compreendidas entre 17- 97 °C, produzindo uma solução aquosa de iodeto de hidrogénio e ácido sulfúrico. A decomposição térmica do iodeto de hidrogénio (2-19) e do ácido sulfúrico (2-20), com um processo endotérmico a temperaturas entre 747 e 897°C, produz hidrogénio e oxigénio [13]. Realizando as três reações sequencialmente a água pode ser decomposta em hidrogénio e oxigénio.

## Processo foto eletroquímico

O processo foto eletroquímico é um dos meios renováveis de produção de hidrogénio, garantindo uma eficácia a custos promissores. O processo ainda se encontrando numa fase de desenvolvimento experimental. Atualmente é o método menos dispendioso, e o mais eficiente na produção de hidrogénio a partir de fontes de energia renováveis [14].

A foto-eletrólise utiliza um sistema coletor de luz solar foto-eletroquímico para a eletrólise da água. Quando o foto-elétron semicondutor é exposto aos raios solares, é provocada a eletrólise da água. Se o foto-elétron semicondutor, é submerso numa solução aquosa com um eletrólito e exposto aos raios solares, será gerada energia elétrica suficientemente para desencadear as reações, que conduzem a uma produção de hidrogénio e de oxigénio, Figura 2-6. Aquando da produção de hidrogénio os eletrões são libertados no eletrólito, enquanto para a produção de oxigénio é necessário eletrões livres. A reação depende do tipo de material semicondutor e da intensidade do Sol, produzido uma densidade de corrente de 10 a 30 mA/cm<sup>2</sup>, com uma tensão de aproximadamente 1,35 V [14].

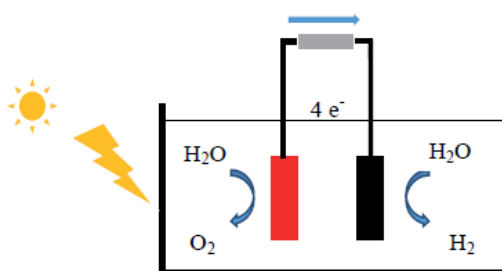


Figura 2-6 Princípio da foto eletrólise

### 2.2.8. Comparação dos diferentes processos de produção de hidrogénio

A Tabela 2 descreve alguns dos diversos processos existentes na produção de hidrogénio.

Tabela 2 Comparação dos diferentes processos de produção de hidrogénio

Tecnologia	Matéria-prima	Vantagem	Desvantagem	Eficiência
Reforma vapor	hidrocarbonetos	Tecnologia mais desenvolvida, infraestrutura existente	Depende de combustíveis fósseis	74–85%
Oxidação parcial	hidrocarbonetos	Tecnologia comprovada, infraestrutura existente	Depende de combustíveis fósseis	60–75%
Reforma autotérmica	hidrocarbonetos	Tecnologia comprovada, infraestrutura existente	Depende de combustíveis fósseis	60–75%
Eletrólise	H <sub>2</sub> O+ Eletricidade	Sem poluição se usado fontes renováveis, tecnologia comprovada, infraestrutura existente, matéria-prima abundante.	Baixa eficiência geral, altos custos de investimento	40–60%
Fotólise	H <sub>2</sub> O+ Luz solar	Matéria-prima abundante e livre de emissões	Requer luz solar, baixa eficiência de conversão	0,06%

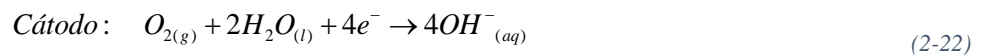
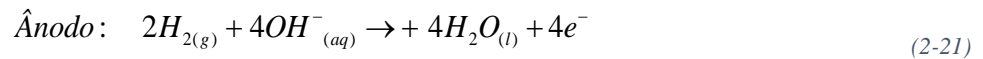
## 2.3. Tecnologias de pilhas de combustíveis

A diferença dos tipos de pilhas de combustíveis deve-se à constituição das membranas, das temperaturas de operação e do tipo de combustível utilizado que leva à reação eletroquímica. Cada variante de células de combustíveis apresenta diferentes aplicações. A seleção da pilha dependerá do fim a que se destina.

### 2.3.1. Alcalinas

As pilhas alcalinas (AFC) utilizam eletrólitos alcalinos, ou seja hidróxido de potássio diluído em água e operam com hidrogénio puro como combustível, enquanto o oxigénio puro atua como oxidante [15]. Nesta operação o hidrogénio é fornecido ao ânodo, e o oxigénio é transportado para o cátodo. A troca de iões é permitida entre o cátodo e o ânodo no KHO (Hidróxido de potássio) líquido o que leva a geração de corrente contínua. Materiais como titanato de potássio, céria, e gel de fosfato de zircónio têm sido usados como separadores microporosos em células alcalinas [16].

Embora as primeiras células de combustível tivessem as temperaturas de operação entre 100 °C e 250 °C, as temperaturas de operação para dispositivos atuais são de cerca de 70 °C, razão pela qual as células de combustível são categorizadas como uma tecnologia de baixa temperatura. O Níquel (Ni) é comumente usado como o catalisador nas células de combustível em vez do material de platina tradicional por causa da sua propriedade de baixa temperatura. Ni e Ag (prata) são usados como ânodo e cátodo. As equações (2-21) e (2-22) descrevem as reações no ânodo e no cátodo bem como a reação global (2-23).



Uma das vantagens das células de combustível alcalinas, Figura 2-7, é a sua eficiência relativamente alta, até 60% em algumas aplicações. De acordo com [17], uma única célula de combustível alcalina pode atingir uma tensão de saída de 0,5 a 0,9 V com uma eficiência até 65%, mas isso depende do projeto do sistema. Além disso, as células de combustível alcalinas podem fornecer potências na faixa de 5-150 kW , em novos sistemas podem até mesmo operar em temperaturas abaixo de 70 °C [18]. Isso implica que elas podem operar dentro de uma faixa mais ampla de temperaturas. Uma das desvantagens da tecnologia é que o eletrólito (HO) é corrosivo e, devido ao seu estado líquido, a vedação do ânodo e cátodo torna-se uma tarefa muito difícil se comparada ao uso de um eletrólito sólido [18]. Outro desafio é que o HO absorve o dióxido de carbono, reduzindo assim o poder de condução do eletrólito, isso é conhecido como “envenenamento” do eletrólito por dióxido de carbono [15]. Os projetos de células de combustível alcalinas são sobretudo usados em aplicações espaciais e submarinas.

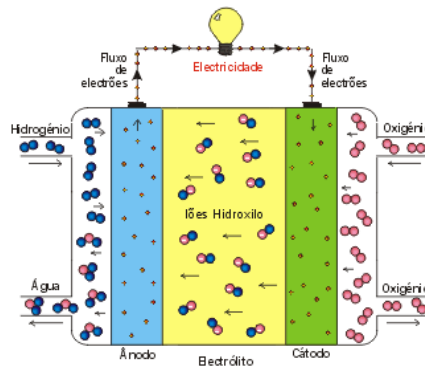
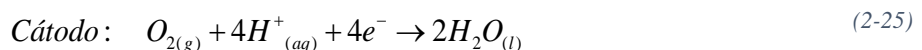
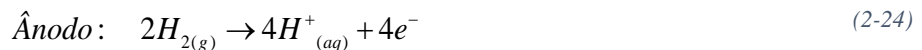


Figura 2-8 Representação genérica de célula alcalina

### 2.3.2. Células de combustível com membrana de permuta protónica

As células de combustível de membrana de permuta protónica (PEM), Figura 2-9, são uma tecnologia de baixa temperatura que usa uma fina membrana polimérica permeável como um eletrólito sólido, e fazem parte da família de sistemas de baixa temperatura. A tecnologia tem uma temperatura de trabalho em torno dos 80°C com menos tempo de aquecimento, e como a sua membrana é fina e muito leve há necessidade de catalisadores de platina, usado nos dois lados da membrana permeável. Os íões de hidrogénio são fornecidos no ânodo, onde são divididos em protões e eletrões. Os protões migram para o cátodo através do eletrólito, enquanto os eletrões fluem através do circuito externo para gerar corrente contínua. A água é formada quando o oxigénio do ar no cátodo reage com os íões de hidrogénio [18]. Os materiais usados nos elétrodos do ânodo e cátodo são de platina ou platina-rutênio, e as equações (2-24) e (2-25) descrevem as reações no ânodo e cátodo e equação (2-26) a reação global [15]:



As células de combustível de membrana eletrolítica polimérica podem atingir uma gama de eficiências entre 40% e 60% e têm a capacidade de se adaptar as variações da carga. A tecnologia pode fornecer energia elétrica na faixa de 5 a 250 kW com uma estrutura compacta e leve, e é utilizada numa variedade de aplicações incluindo aplicações espaciais, militares e veículos. O eletrólito sólido é usado nesta tecnologia porque é mais fácil selar gases nos terminais ânodo e cátodo, tornando assim a célula de combustível um sistema mais barato de fabricar, em comparação com algumas outras tecnologias. Além disso, a tecnologia é menos suscetível à corrosão, mas em alguns casos, uma baixa temperatura de trabalho de 80 °C pode não ser suficiente para atingir propósitos combinados de calor e energia, e um catalisador de metal nobre será necessário para separar os protões e eletrões do hidrogénio [18]. O uso de um catalisador de platina nesta tecnologia também aumenta os custos.

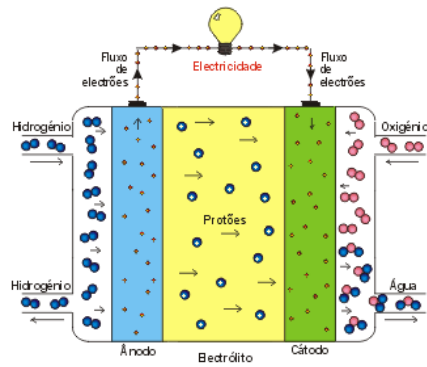


Figura 2-10 Representação genérica de célula de combustível com membrana de permuta protônica

Fisicamente uma célula PEM típica pode ser subdividida em três partes, Figura 2-11, o conjunto membrana/eléttodos (MEA – *Membrane Electrode Assembly*) que consiste em uma “folha” única composta pela membrana polimérica com os eléctrodos em suas laterais e dois conjuntos formados por um suporte difusor de gases e uma placa separadora de cada lado da MEA [19].

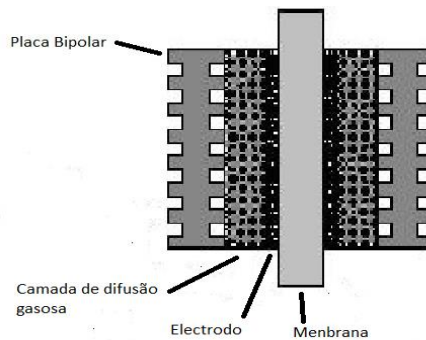
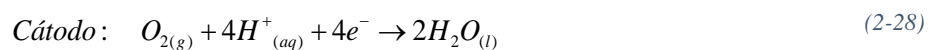


Figura 2-12 Célula de combustível PEMFC.

### 2.3.3. Células de combustível ácido fosfóricas

As células de combustível de ácido fosfórico (PAFC), Figura 2-13, podem ser classificadas como uma tecnologia de temperatura de operação média (entre 150 e 220 °C [18]), e operam com eletrólito ácido fosfórico líquido (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). O eletrólito é essencialmente um ácido com uma estrutura Sic *Teflon-bonded*. Os íões de hidrogénio carregados positivamente são transportados para o cátodo através do eletrólito. Os elétrons produzidos no ânodo fluem para o cátodo através do circuito externo, dando origem à corrente contínua. A água é formada através da reação de elétrons e íões de hidrogénio com oxigénio no cátodo. As reações anódicas e catódica das células de combustível de ácido fosfórico são descritos pelas equações (2-27) e (2-28) e a global (2-29) [15]:



Os materiais usados no elétrodo das células de combustível de ácido fosfórico são de platina ou platina-rutênio, eficiências combustível-eletricidade de 35% e 40% podem ser alcançados nesta tecnologia. As células de combustível de ácido fosfórico têm um design de estrutura simples e são menos propensos a envenenamento por monóxido de carbono e a volatilidade de eletrólito e são contratados para pequenas e médias fábricas entre 50 kW e 11 MW, mas a sua eficiência é menor comparada com outras tecnologias de células de combustível. Outra desvantagem é o aumento do custo devido a necessidade de integrar componentes resistentes à corrosão para mitigar o efeito do eletrólito ácido [15].

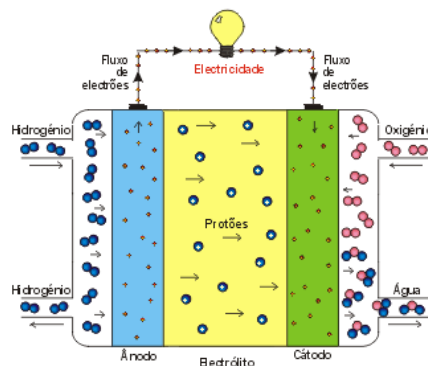
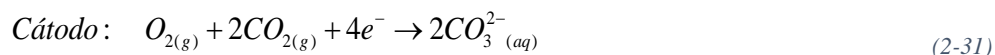
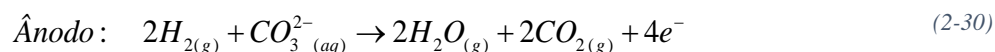


Figura 2-14 Representação genérico da célula de combustível de ácido fosfórico

#### 2.3.4. Células de combustível de carbonato fundido

As células de combustível de carbonato fundido (MCFC), Figura 2-15, ao contrário do alcalino e do metanol direto é uma tecnologia de alta temperatura, que usa um sal carbonato fundido como eletrólito [18].

A tecnologia tem uma temperatura de trabalho de cerca de 650 °C e usa sais de carbonato líquido, como lítio carbonato, carbonato de potássio e carbonato de sódio na sua operação técnica. As células de combustível têm uma eficiência elétrica de cerca de 60%, no entanto, elas podem atingir uma eficiência de cerca de 80% se a energia térmica residual for aproveitada para fins de cogeração. Quando aquecidos a 650 °C, os sais das células de combustível de carbonato fundido derretem para formar iões de carbonato ( $CO_3^{2-}$ ). Esses iões migram do cátodo para o ânodo e, em seguida, combinam com o hidrogênio para formar água,  $CO_2$  e elétrons. Os elétrons desenvolvidos são coletados no ânodo e passam para o cátodo através de um circuito externo, gerando assim corrente contínua e calor. Para reabastecer ou restaurar o eletrólito, o oxigênio e  $CO_2$  combinam-se com os elétrons para produzir iões de carbono [18]. O material usado nos elétrodos são Ni-5Cr (ânodo) e NiO (Li) (cátodo), as reações nestes dois elétrodos são representadas pelas equações (2-30) e (2-31), respetivamente, e o a reação geral é descrita pela equação (2-32) [15]:



Os sais das células de combustível de carbonato fundido, por meio de sua operação a alta temperatura (entre 600 e 800 °C), podem melhorar a "cinética de reação", o que implica que podem atingir uma alta taxa de reações no eletrodo, sem a necessidade de catalisadores de platina [16]. Um reformador externo também não é necessário na sua estrutura para converter combustíveis, como gás natural e biogás em hidrogênio, o que significa que eles possuem a capacidade de converter o gás metano, e hidrocarbonetos leves, ou produtos de petróleo em hidrogênio, com os ajustes das células por meio de um processo conhecido como reforma interna. Essas melhorias levam à redução de custos em comparação com a tecnologia de baixa temperatura, como alcalino, ácido fosfórico e células de combustível de membrana de permuta protônica. Outra vantagem das células de combustível de carbonato fundido é que elas são menos suscetíveis ao envenenamento por CO<sub>2</sub> em comparação com as tecnologias de baixa temperatura [18], e é possível aproveitar o calor da reação de forma eficiente para produzir mais energia elétrica. As células de combustível de carbonato fundido são empregues para cogeração em sistemas de energia descentralizados e podem alcançar energia elétrica de produção na faixa de 0,1 a 2 megawatt (MW) [15]. A questão da durabilidade é uma grande lacuna das células de combustível de carbonato fundido. Este problema é atribuído à alta temperatura associada ao funcionamento das células, o que leva a uma redução do desempenho. A "energia livre de Gibbs", usada para realizar a oxidação do hidrogênio por oxigênio, reduz quando a temperatura de operação aumenta, o eletrólito inicia a degradação e corrosão do componente no processo e, eventualmente, leva a uma diminuição na vida útil da célula. É relatado que 1,23 eV (elétron volt), 1,06 eV e 0,85 eV são alcançados a 25 °C, 600 °C e 1000 °C, respectivamente [16].

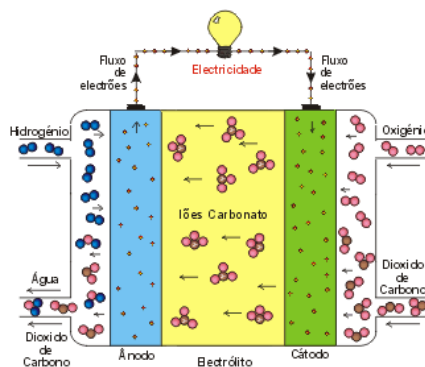
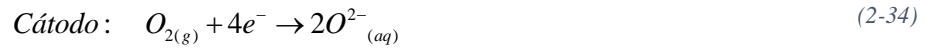
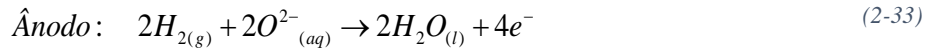


Figura 2-16 Representação genérico de célula de carbonato fundido

### 2.3.5. Células de combustível de óxido sólido

As células de combustível de óxido sólido (SOFC), Figura 2-17, fazem parte das tecnologias de alta temperatura, que usam "sólidos não porosos de cerâmica", ou seja o eletrólito é composto por *ytria-stabilized zirconia* (YSZ), com a temperatura de operação entre 800 e 1000 °C [18]. Nesta tecnologia, o oxigênio (ar) é enviado para o eletrodo positivo, as mobilidades dos íons de oxigênio do positivo para o eletrodo negativo passam pela cerâmica sólida não porosa, os elétrons então fluem através de um circuito externo para gerar corrente. A água é formada através da reação entre os íons de oxigênio e hidrogênio no eletrodo negativo. As reações no ânodo (2-33), cátodo (2-34) e a geral (2-35) da célula de combustível de óxido sólido são representadas pelas equações [15][16]:



A tecnologia de células de combustível de óxido sólido possui classes de projetos, a saber, tecnologias planas e tubulares, e podem ter eficiências superior a 60% na conversão de combustível para elétrica, mas podem atingir uma eficiência de 85% se o resíduo de energia térmica é utilizado na aplicação de cogeração. Assim como é o caso das células de combustível de carbonato fundido, o processo de alta temperatura das células de combustível de óxido sólido permite a reforma interna direta que fornece a oportunidade de usar alguns dos combustíveis que contêm hidrogênio, como gás natural, biogás, gás de carvão, propano, etc., e não há necessidade de um catalisador nobre. Os materiais dos elétrodos são de *nickel-ytria-stabilized zirconia* (Ni-YSZ) para o ânodo e *lanthanum strontium manganite* (LSM) para o cátodo. No entanto, o desafio da corrosão a alta temperatura também é proeminente nesta tecnologia, e uma forma de mitigar tal problema é usar camadas protetoras nos arranjos de células [18].

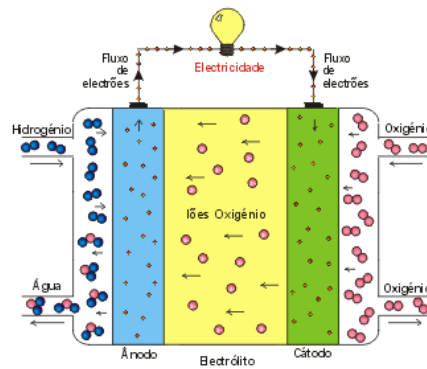
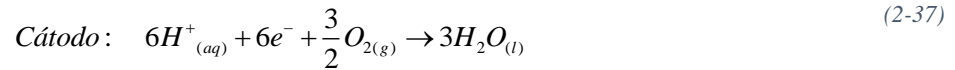
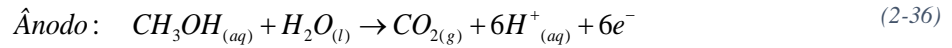


Figura 2-18 Representação genérico de célula de óxido sólido

### 2.3.6. Células de combustível de metanol direto

As células de combustível de metanol direto, Figura 2-19, são um tipo de sistema de baixa temperatura com operação entre 60 e 130 °C, e utiliza um combustível que não é hidrogênio, ao contrário da maioria das outras tecnologias [15]. O metanol puro em combinação com o vapor é injetado no ânodo e a reação resultante é tal que o metanol se transforma em molécula de CO<sub>2</sub> e hidrogênio. Os elétrons então fluem através do circuito externo, para gerar a corrente, isto é, antes de voltar para o cátodo, caso em que os prótons são transportados para o cátodo através do eletrólito. A água é formada no cátodo pela reação entre os íons e elétrons do hidrogênio com o oxigênio. As reações anódicas e catódicas nas células de combustível Metanol direto são descritas pelas equações (2-36) e (2-37) [15]:



A transformação do metanol em  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}_2$  ocorre a uma temperatura baixa com a necessidade de um catalisador de metal nobre. Os materiais do ânodo e do cátodo são platina-rutênio (PtRu) e platina (Pt), enquanto o ácido *perfluoro-sulfônico* (*Perfluorosulfonic acids* (PFSAs)) é o eletrólito. Uma vantagem da tecnologia é que o metanol é económico, fácil de produzir e pode ser empregue diretamente para a operação da célula. Isso permite uma estrutura de célula simples e projeto com peso relativamente baixos, razão pela qual elas são utilizadas como alternativa para tecnologias de bateria, para aplicações militares e outras. Outra vantagem é que é fácil de armazenar metanol sem o risco de explosões como no caso do combustível de hidrogénio, a tecnologia está adaptada para fornecer energia portátil para laptops e aparelhos móveis, incluindo pequenos sistema de menos de 5 kW. A principal lacuna das células de combustível de metanol direto é que elas têm uma eficiência de menos de 40%, que é considerado o mais baixo de todas as tecnologias de células de combustível [15].

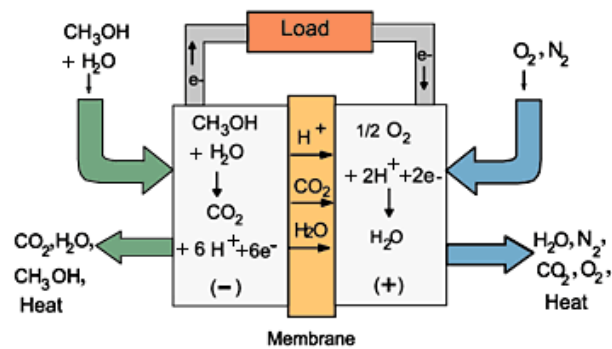


Figura 2-20 Representação genérico de célula de combustível de metanol direto

### 2.3.7. Tabela de comparação das células de combustível

Na tabela 3 é apresentado um quadro resumo com a comparação entre as várias células de combustível.

Tabela 3 Comparação das células de combustível

	AFC Alkaline	PEMFC Membrana de permuta protónica	DMFC Direct Methanol	PAFC Phosphoric Acid	MCFC Molten Carbonate	SOFC Solid Oxide
Temperatura de Operação (°C)	<100	60-120	60-120	160-220	600-800	800-1000 Baixa temperatura possível (500-600)
Electrolito	KOH	ácido perfluoro sulfónico Nafion membrane	ácido perfluoro sulfónicos	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	YSZ
Carga no eletrólito	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
Ânodo reação	H <sub>2</sub> + 2OH <sup>-</sup> → 2H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> → 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> OH + H <sub>2</sub> O → CO <sub>2</sub> + 6H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> → 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> → H <sub>2</sub> O + CO <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup>	H <sup>+</sup> + O <sup>2-</sup> → H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup>
Cátodo reação	½O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup> → 2OH <sup>-</sup>	½O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> O	3/2 O <sub>2</sub> + 6H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup> → 3H <sub>2</sub> O	½O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> O	½O <sub>2</sub> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 2e <sup>-</sup> → CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	½O <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> → O <sup>2-</sup>
Materias dos electrodos	Ânodo: Ni Cátodo: Ag	Ânodo: Pt, PtRu Cátodo: Pt	Ânodo: Pt, PtRu Cátodo: Pt	Ânodo: Pt, PtRu Cátodo: Pt	Ânodo: Ni-5Cr Cátodo: NiO(Li)	Ânodo: Ni-YSZ Cátodo: lantânio estrôncio manganita
Aplicações	Aeroespacial e militar Sistemas de armazenamento de energia			Combinação de calor e energia para sistemas de energia estacionários descentralizados	Combinação de calor e energia para sistemas de energia estacionários descentralizados e transporte (Comboios, barcos, ...)	
Potencia Fornecida	Pequenas instalações 5-150 kW	Pequenas fabricas 5-250 kW	Pequenas fabricas <5 kW	Pequenas-médias fabricas 50 kW-11 MW	Pequenas centrais elétricas 100 kW-2 MW	Pequenas centrais elétricas 100-250 kW
Principais produtores	AFC Energy (UK) UTC Power (USA) Acta Power (Italy)	Ballard (Canada) Heliocentris (Germany)	SFC Energy (Germany)	UTC Power (USA) Fuji Electric (Japan)	Fuel Cell Energy (USA)	Ceramic Fuel Cells Limited (Australia) Hexis & Vailant (Germany) SOFC Power (Italy) Bloom Energy (USA)
Tempo de vida	Sem dados	2,000-3,000 h	1,000 h	>50,000 h	7,000-8,000 h	1,000 h

### 2.3.8. Produção de água

Numa célula de combustível alimentada com hidrogénio, a água é produzida à taxa de uma mole para cada dois eletrões. Assim, a equação para o cálculo da produção de água é (2-38) [20]:

$$\text{Produção de agua} : \frac{P_e}{2.V_c.F} \text{ moles } s^{-1} \quad (2-38)$$

$P_e$  : Potencia total do conjunto das células (W)

$V_c$  : Tensão da célula (V)

$F$  : Constante de Faraday

$$\text{Produção de agua} : \frac{P_e}{2.V_c.F} \text{ moles } s^{-1}$$

Sendo a massa molecular da água e 18,02x10<sup>-3</sup> kg/mole, obtém-se a equação(2-39)

$$\text{Produção de agua} : 9.34 \times 10^{-8} \times \frac{P_e}{V_c} \text{ kg } s^{-1} \quad (2-39)$$

### 3. Modelo matemático da pilha de combustível do tipo PEM

Através do modelo matemático é possível realizar a simulação de células de combustível, de modo a obter, por exemplo, um conjunto de células de combustível mais baratas e mais eficientes. A simulação da pilha permite também prever o desempenho da célula de combustível em condições normais de operação, para isso utiliza-se as fórmulas num desempenho perto do ideal.

A célula de combustível pode ser descrita como um sistema com entradas e saídas, representadas na Figura 3-1.

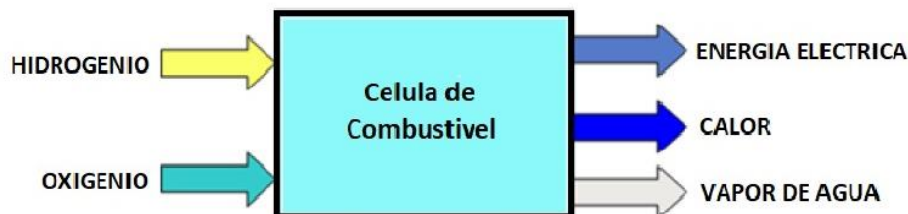
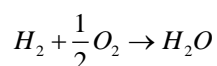


Figura 3-1 Entradas e saídas de um sistema de célula de combustível

#### 3.1. Modelo ideal

A força eletromotriz (f.e.m.) ideal, também conhecido como tensão de circuito aberto de uma célula de combustível, envolve a análise de diferentes energias. Nomeadamente entre o estado inicial dos reagentes no processo ( $H_2$  e  $O_2$ ) e o produto da reação ( $H_2O$ ), onde a energia química disponível numa célula de combustível é definida pela energia livre de *Gibbs*, que é a quantidade de energia disponível num sistema termodinâmico para realizar trabalho, desprezando qualquer trabalho efetuado por variação de pressão (isobárico) e volume (isocórico) sem trabalho exterior, volume, temperatura. A energia livre de *Gibbs* ( $\Delta G_f$ ) relaciona-se com a Entalpia ( $\Delta H$ ), definida como a quantidade de energia contida numa determinada substância que sofre reação, e com a Entropia ( $\Delta S$ ), definida como energia que não pode ser convertida em trabalho, conforme mostra a equação (3-1), onde T é a temperatura [21]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$



(3-1)

$\Delta H$ : Variação da entalpia na reação

$\Delta S$ : Variação da entropia na reação

T: Temperatura da reação.

Para cada molécula de hidrogénio que reage e para cada molécula de água produzida, ocorre um deslocamento de dois eletrões. O trabalho elétrico realizado ao mover os dois eletrões com um potencial elétrico, é expresso pela seguinte equação(3-2) [21].

$$W_{elétrico} (\text{Joules}) = -2FE \quad (3-2)$$

Onde:

F: Constante de Faraday, com o valor de 96485 Coulombs/mol

E: Potencial elétrico. (V)

Assim, numa célula de combustível, esse trabalho corresponde à circulação de elétrons por um circuito externo, onde se não tiver perdas no sistema, toda a energia de *Gibbs* é convertida em energia elétrica. Então o trabalho elétrico realizado é igual à variação da energia livre de *Gibbs* ( $W_e = \Delta G_f$ ), caracterizado pela equação (3-3) para determinar a tensão de circuito aberto dum sistema reversível, gerada pela célula a uma certa temperatura e pressão:

$$E_{rev} = -\frac{\Delta G_f}{2F} \quad (3-3)$$

Onde:

$\Delta G_f$ : Variação de Energia Livre de Gibbs da reação em *kJ/mol*.

A Tabela 4 apresenta valores de  $\Delta G_f$  para uma célula de combustível a Hidrogénio (PEMFC) em diferentes condições de temperatura e estado

Tabela 4 Variação de  $\Delta G_f$  para diferentes temperaturas e estado

Estado de água produzida	Temperatura °C	$\Delta G_f$ ( <i>kJ mol<sup>-1</sup></i> )
Líquido	25	-237.2
Líquido	80	-228.2
Gás	80	-226.1
Gás	100	-225.2
Gás	200	-220.4
Gás	400	-210.3
Gás	600	-199.6
Gás	800	-188.6
Gás	1000	-177.4

A pressão também tem influência direta na tensão disponível na célula. O aumento da pressão provoca uma redução no espaço entre as moléculas envolvidas na reação, aumentando assim a atividade da reação, por consequência a variação na atividade afeta a variação da energia livre de *Gibbs*. A influência da pressão é mostrada pela equação (3-4) [22]:

$$\Delta G_f = \Delta G_f^0 - RT \cdot \ln \left[ \frac{a_{H_2} \cdot (a_{O_2})^{\frac{1}{2}}}{a_{H_2O}} \right] \quad (3-4)$$

Onde:

$a_{H_2}$ ,  $a_{O_2}$ ,  $a_{H_2O}$  : Atividade do hidrogénio, oxigénio e da água (na forma de vapor)

$\Delta G_f^0$  : Energia livre de *Gibbs* por mol (KJ / mol)

$\Delta G_f$  : Energia livre de *Gibbs* na pressão atmosfera por mol (KJ / mol).

No caso de gases ideais, essas variáveis são dadas pelas equações (3-5):

$$a_{H_2} = \frac{P_{H_2}}{P^0}, a_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{P^0}, a_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}}{P^0} \quad (3-5)$$

Onde:

$P_{H_2}$ ,  $P_{O_2}$ ,  $P_{H_2O}$  : são, respetivamente, as pressões parciais do hidrogénio, oxigénio e da água

$P^0$  : Pressão atmosférica.

Para poder definir o modelo ideal de uma célula de combustível são desprezadas as perdas envolvidas no processo. O desempenho ideal de uma célula de combustível é definido pelo seu potencial de *Nernst* que representa a tensão da célula. Essa equação fornece a relação entre o potencial ideal padrão, ou seja, o potencial à pressão de uma atmosfera e temperatura ambiente de 25 °C para a reação da célula e o potencial ideal de equilíbrio a outras temperaturas e pressões parciais dos reagentes e produtos. O desempenho ideal de uma célula de combustível depende essencialmente das reações eletroquímicas que acontecem entre o oxigénio, o hidrogénio e a água produzida. Assim, o potencial de *Nernst* ( $E_{Nernst}$ ), ou seja, a tensão ideal ou também chamada de tensão de circuito aberto de uma célula de combustível, considerando o efeito da pressão demonstrado anteriormente através das equações (3-4) e (3-5) e considerando que a pressão atmosférica  $P_0 = 1$  bar, é dado pela equação(3-6) [22]:

$$E_{Nernst} = E_{rev}^0 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \left[ \frac{a_{H_2} \cdot (a_{O_2})^{\frac{1}{2}}}{a_{H_2O}} \right] \quad (3-6)$$

Onde:

$E_{rev}^0$  : Potencial reversível a pressão atmosférica de 1 atm

R: Constante universal dos gases nobres, (8,314 J mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>)

T: Temperatura que ocorre a reação (°Kelvin)

F: Constante de Faraday, igual a 96485 Coulombs.

$a_{H_2}$ ,  $a_{O_2}$ ,  $a_{H_2O}$  : Atividade do hidrogénio, oxigénio e da água (na forma de vapor).

Expressando a equação (3-6) em termos de pressões parciais com diferentes forças eletromotrizes (E), vem a equação (3-7):

$$E_{Nernst} = E_{rev}^0 + \frac{RT}{4F} \cdot \ln(\beta) + \frac{RT}{2F} \cdot \ln\left(\frac{\alpha}{\gamma}\right) + \frac{RT}{4F} \cdot \ln(P) \quad (3-7)$$

Onde:

$$\alpha = \frac{P_{H_2}}{P} \quad ; \quad \beta = \frac{P_{O_2}}{P} \quad ; \quad \gamma = \frac{P_{H_2O}}{P}$$

São constantes que dependem da pressão e concentrações de H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.

### 3.2. Perdas na célula de combustível

As perdas afetam a tensão de saída de uma célula de combustível sendo que uma parte do potencial elétrico é perdido quando se adiciona uma carga aos terminais de saída da célula. Assim, as perdas são responsáveis por causar quedas no potencial elétrico disponível para um circuito externo.

#### 3.2.1. Perdas por Ativação

Também denominada tensão de polarização por ativação, a energia de ativação está presente em toda a reação eletroquímica onde a velocidade da reação na superfície dos eletrodos é baixa. A perda por ativação é mais intensa no cátodo onde existe uma cinética mais lenta da reação. Na célula de combustível essas perdas representam a energia inicial necessária para vencer a barreira de energia e está relacionado à quebra, e formação de ligações químicas, como também à transferência de elétrons. Na prática, representa uma queda de tensão nos terminais da célula, sendo mais acentuada para pequenas densidades de corrente. As perdas por ativação são expressas através da equação de *Tafel*:

$$E_{ativ} = \frac{RT}{n\alpha_A F} \ln\left(\frac{I}{I_{0,A}}\right) + \frac{RT}{n\alpha_C F} \ln\left(\frac{1}{I_{0,C}}\right) \quad (3-8)$$

Onde:

R: Constante dos Gases Nobres, (8,314 J mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>)

T: Temperatura que ocorre a reação, (°K)

n: Número de elétrons produzidos

I: Densidade de corrente atual da célula, (A/cm<sup>2</sup>)

$\alpha_A$ : Coeficiente de transferência de carga no ânodo

$I_{0,A}$ : Densidade de corrente de troca no ânodo (A/cm<sup>2</sup>)

$\alpha_C$ : Coeficiente de transferência de carga no cátodo

$I_{0,C}$  : Densidade de corrente de troca no cátodo (A/cm<sup>2</sup>).

A primeira parte da equação (3-8) refere-se às perdas por ativação no ânodo e a segunda às perdas por ativação no cátodo. O parâmetro  $I_0$  ( $I_{0,A}$  ou  $I_{0,C}$ ) é denominado densidade de corrente de troca, que pode ser entendida como a corrente a partir da qual as perdas por ativação começam a sair do zero.

Em geral, a densidade de corrente de troca no ânodo é muito superior à do cátodo, e devido a isso, o potencial de ativação no ânodo é muito menor em relação ao cátodo, assim a equação (3-8) pode ser simplificada não considerando a parte do ânodo, conforme a equação (3-9):

$$E_{ativ} = \frac{RT}{\alpha n F} \ln \left( \frac{I}{I_0} \right) \quad (3-9)$$

### 3.2.2. Perdas por resistência ôhmica

As perdas devidas à polarização por resistência ôhmica estão relacionadas com as resistências de fluxo de íons no eletrólito e o fluxo de elétrons através dos elétrodos, como também as resistências de contato. Essas resistências somadas respeitam a linearidade da lei de Ohm. A perda por resistência ôhmica, é a que provoca a queda de tensão, na tensão de saída da célula para correntes próximas da corrente nominal. É importante salientar que este tipo de perda depende das condições do eletrólito, pois para uma maior condutividade iônica, garantida pela umidificação da membrana, menor sua resistência e, portanto, menor sua perda ôhmica. Assim, as perdas ôhmicas são dadas segundo a lei de ohm [23]:

$$E_{ohm} = I(Rm + Rc) \quad (3-10)$$

Onde:

I: densidade de corrente da célula

Rm: resistência do eletrólito (Membrana)

Rc: resistência do conjunto dos elétrodos.

A resistência  $Rc$  depende do tipo de material que é utilizado nos elétrodos, tanto no ânodo quanto no cátodo. Já a resistência  $Rm$  é devido à resistência que o eletrólito oferece para o fluxo de prótons ou íons. Assim, para o cálculo da resistência equivalente da membrana, é utilizado a seguinte equação(3-11):

$$Rm = \frac{\rho M l}{A} \quad (3-11)$$

Onde:

A: área ativa da célula (cm<sup>2</sup>)

l: espessura da membrana (cm)

$\rho M$ : resistividade específica da membrana para o fluxo de elétrons ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ).

Para calcular  $\rho M$  é utilizada a equação (3-12):

$$\rho M = \frac{181,6 \cdot \left[ 0,03 \left( \frac{I}{A} \right) + 0,062 \left( \frac{T}{303} \right)^2 \cdot \left( \frac{I}{A} \right)^{2,5} \right]}{\psi - 0,634 - 3 \cdot \left( \frac{I}{A} \right) \cdot e^{4,18 \left( T - \frac{303}{T} \right)}} \quad (3-12)$$

### 3.2.3. Perdas por concentração

As perdas por concentração, também conhecidas como perdas por transporte de massa, ocorrem quando um dos reagentes é consumido pela reação eletroquímica nos elétrodos da célula, gerando uma incapacidade da vizinhança do meio em manter a concentração inicial junto do elétrodo.

Existe uma queda de potencial elétrico que é denominada de perda por concentração ou tensão de polarização, sendo que a causa da perda de potencial está ligada a dois fatores: o primeiro é a área do elétrodo que não é uniformemente porosa e a segunda está relacionada com a densidade de corrente que não é uniforme na superfície do elétrodo. A perda por concentração ( $E_{conc}$ ) pode ser calculada pela fórmula (3-13):

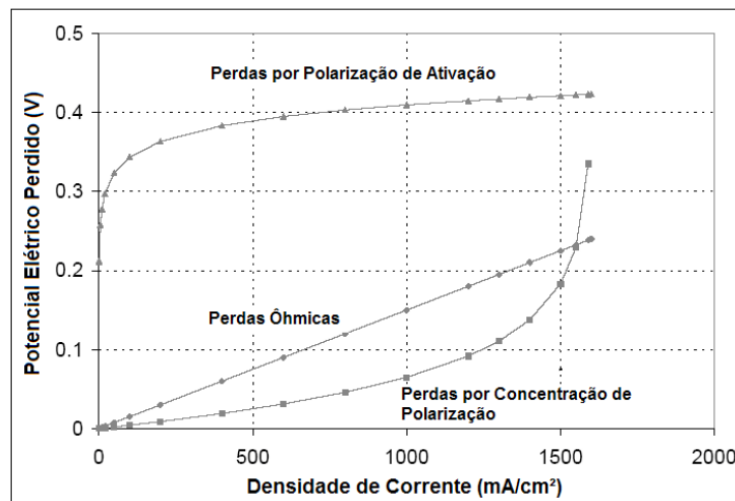
$$E_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \left[ 1 - \frac{I}{I_{lim}} \right] \quad (3-13)$$

Onde:

$I$  : Densidade de Corrente atual da célula

$I_{lim}$  : Densidade de corrente onde começa a haver queda pronunciada na tensão terminal da célula.

A Figura 3-2 ilustra as curvas genéricas das perdas de potencial elétrico ocorrido na célula de combustível, e que indica que as perdas por ativação são as maiores perdas nas células de combustível.



### 3.2.4. Curva de polarização e tensão real de saída

Na Figura 3-3 Curva de polarização da pilha de combustível, podemos observar a existência de três regiões distintas de operação da célula de combustível, que são caracterizadas pelo tipo de perda, ou seja, na região mais significativa à esquerda do gráfico são as perdas por ativação, a região do meio são as perdas ôhmicas, e a região menos significativa à direita do gráfico são as perdas por concentração.

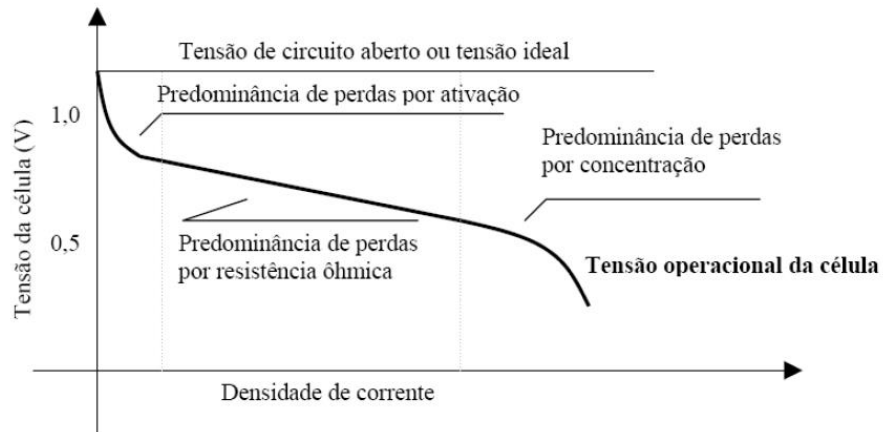


Figura 3-3 Curva de polarização da pilha de combustível [19]

Para finalizar, como já conhecemos o desempenho ideal e as perdas que ocorrem nas células a combustível, podemos calcular o desempenho real da célula, onde se subtrai ao potencial de *Nerst* as perdas descritas anteriormente. A tensão de saída da célula ( $E_{saída}$ ) pode ser obtida através da equação (3-14):

$$E_{saída} = E_{Nernst} - (E_{ativ} + E_{ohm} + E_{conc}) \quad (3-14)$$

## 4. Simulação computacional

Neste capítulo será desenvolvida a metodologia utilizada para a realização das simulações da célula de combustível em estudo, demonstrando os meios utilizados, as considerações e parâmetros utilizados, a implementação do modelo e analisar os resultados obtidos com as simulações realizadas.

### 4.1. Implementação do modelo

Para efetuar a implementação dos conceitos anteriormente descritos foi criado um modelo de simulação no *Matlab/Simulink* com base nas equações apresentadas e explicadas no capítulo 3. Na Figura 4-1 está representado o modelo da parte externa de uma célula de combustível do tipo PEM, que foi desenvolvido no *Matlab/Simulink* onde são disponibilizados os parâmetros de entrada da célula, tais como a energia de *Gibbs*, as concentrações de  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ , a pressão e a temperatura. A grandeza de saída é a tensão da célula.

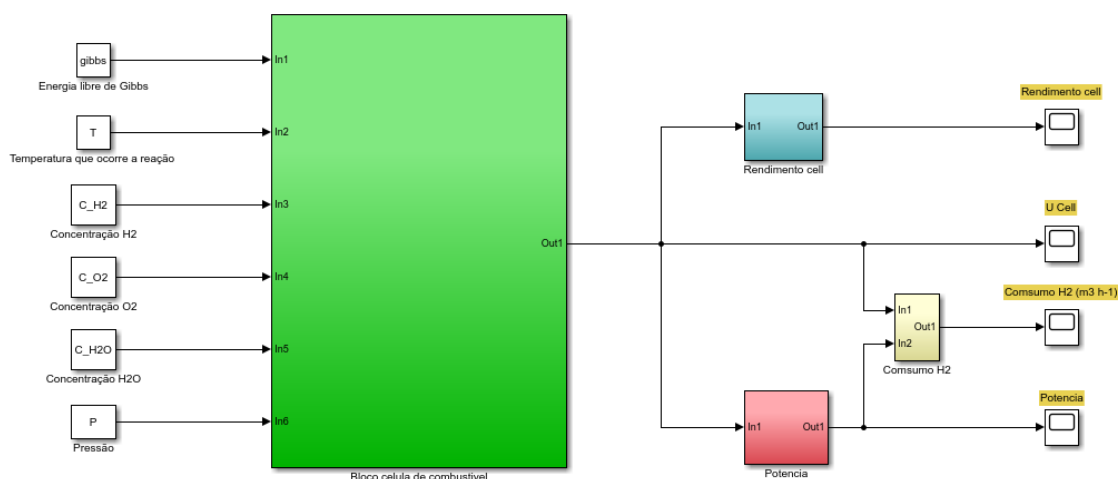


Figura 4-1 Modelo da célula de combustível

Na Figura 4-2, está representado o modelo interno de uma célula de combustível, onde estão indicados os quatro principais componentes por blocos: o bloco de cor verde diz respeito ao cálculo da tensão ideal da célula ( $ENernst$ ), o bloco de cor azul contém as perdas por ativação, o bloco de cor laranja contém as perdas ôhmicas, o bloco de cor verde-água contém as perdas por concentração, e existem dois blocos para os cálculos da constante de *Tafel*, e da constante da queda de tensão de transferência de massa.

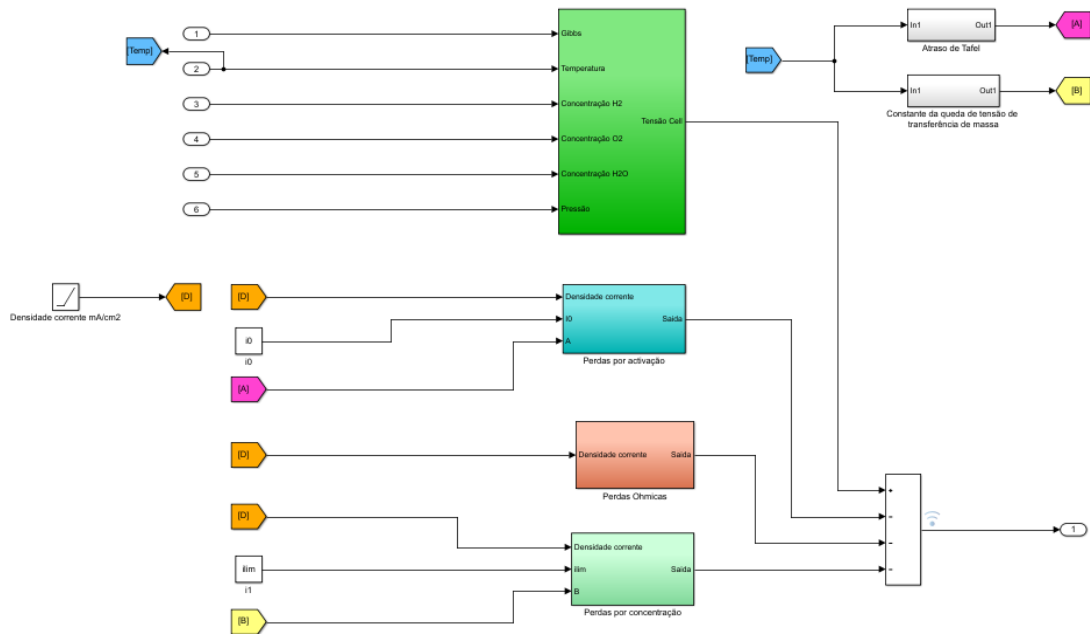


Figura 4-2 Modelo da célula de combustível visto internamente

No primeiro subsistema (de cor verde) está representada a determinação da tensão ideal da célula, i.e., o potencial de *Nernst*. A tensão é calculada a partir dos parâmetros: energia de *Gibbs*, temperatura, concentração do hidrogénio, oxigénio e água, e pressão. A Figura 4-43 mostra o diagrama de blocos interno desse subsistema que foi desenvolvido com base na equação (3-7).

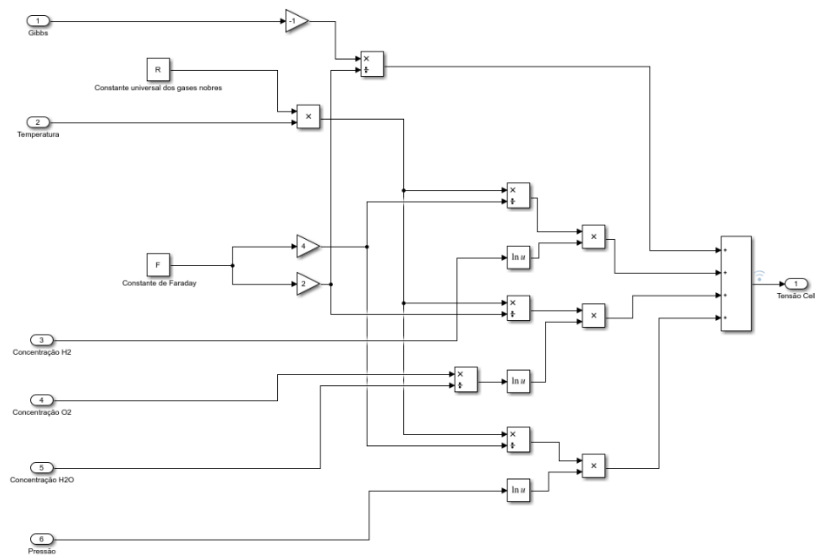


Figura 4-3 Determinação da tensão de Nernst

No segundo subsistema (de cor azul) estão representadas as perdas por ativação. A Figura 4-4 mostra o diagrama de blocos interno desse subsistema que foi desenvolvido com base na equação (3-9).

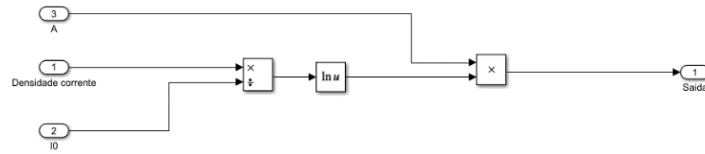


Figura 4-4 Perdas por ativação

No terceiro subsistema (de cor laranja) estão representadas as perdas ôhmicas. A Figura 4-5 mostra o diagrama de blocos interno desse subsistema que foi desenvolvido com base na equação (3-10).

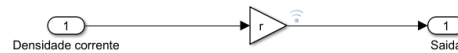


Figura 4-5 Perdas ôhmicas

No quarto subsistema (de cor verde-água) estão representadas as perdas por concentração. A Figura 4-6 mostra o diagrama de blocos interno desse subsistema que foi desenvolvido com base na equação (3-13).

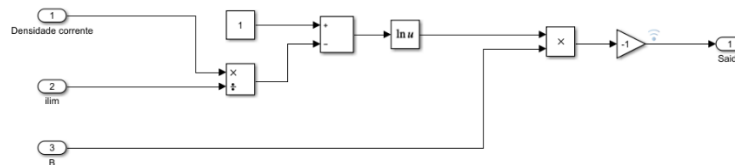


Figura 4-6 Perdas por concentração

No quinto subsistema está representada a determinação da constante da queda de tensão de transferência de massa. A Figura 4-7 mostra o diagrama de blocos interno desse subsistema que foi desenvolvido com base na equação (3-13).

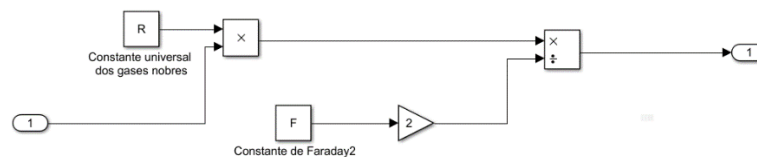


Figura 4-7 Determinação da constante da queda de tensão de transferência de massa

No sexto subsistema está representada a determinação da constante de Tafel. A Figura 4-8 mostra o diagrama de blocos interno desse subsistema que foi desenvolvido com base na equação (3-9) onde é retirada a constante de Tafel e aplicada no diagrama de blocos.

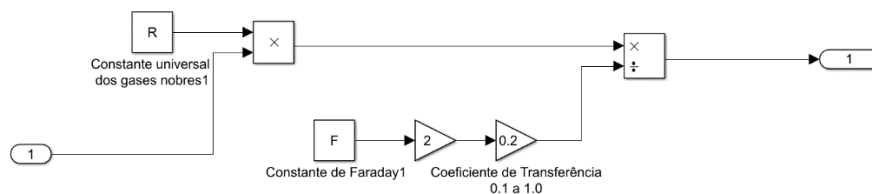


Figura 4-8 determinação da constante de Tafel

## 4.2. Simulações realizadas

Nesta seção serão detalhados os resultados obtidos através da simulação utilizando o modelo desenvolvido anteriormente, os parâmetros foram mantidos constantes durante todas as simulações realizadas, variando apenas o parâmetro em análise para cada situação que serão apresentadas a seguir.

A Tabela 5 representa os valores utilizados para a célula de combustível durante a simulação

Tabela 5 Parâmetros da célula de combustível utilizada

Parâmetro	Símbolo/Unidade	Valor
Temperatura	T (K)	353,15
Pressão do Hidrogênio	(atm)	1
Pressão do Oxigênio	(atm)	0,21
Corrente de troca	$I_0$ (A/cm <sup>2</sup> )	0,0005
Coefficiente de transferência de carga	$\alpha$	0,4
Corrente limite	$i_{lim}$ (mA)	1000
Resistência	$\Omega$	0,000245

### 4.2.1. Variação da temperatura de funcionamento

A temperatura de funcionamento é uma variável com elevada importância, A temperatura tem influência em todos os processos internos que ocorrem na célula de combustível, afetando diretamente o seu desempenho. O conhecimento do comportamento da célula em função da temperatura de operação permite o desenvolvimento de projetos para aplicações práticas desses sistemas.

Nesse sentido, para analisar a influência da temperatura na tensão e na potência de saída de uma célula de combustível do tipo PEM, foram realizadas simulações usando diferentes valores de temperatura, entre 25 °C e 200 °C, onde os resultados obtidos podem ser visualizados nas Figura 4-9 e Figura 4-10.

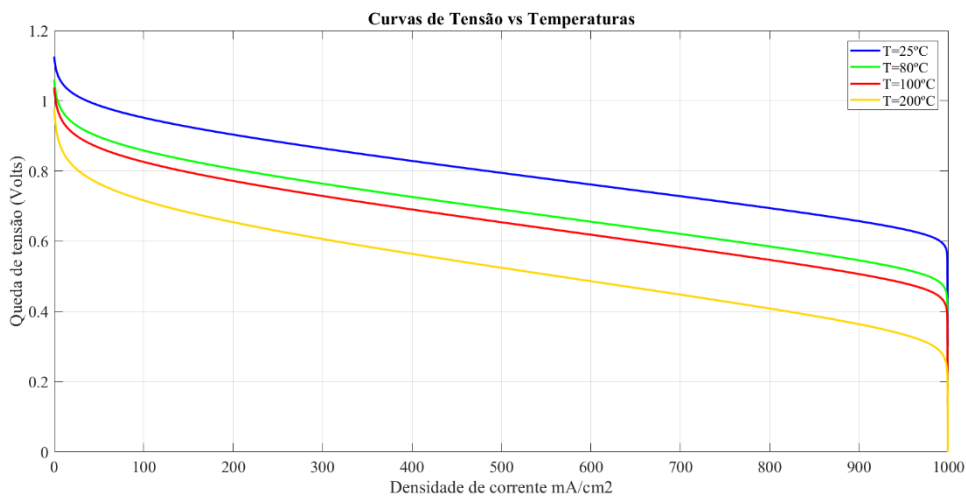


Figura 4-9 Influência da temperatura na tensão de saída de uma célula

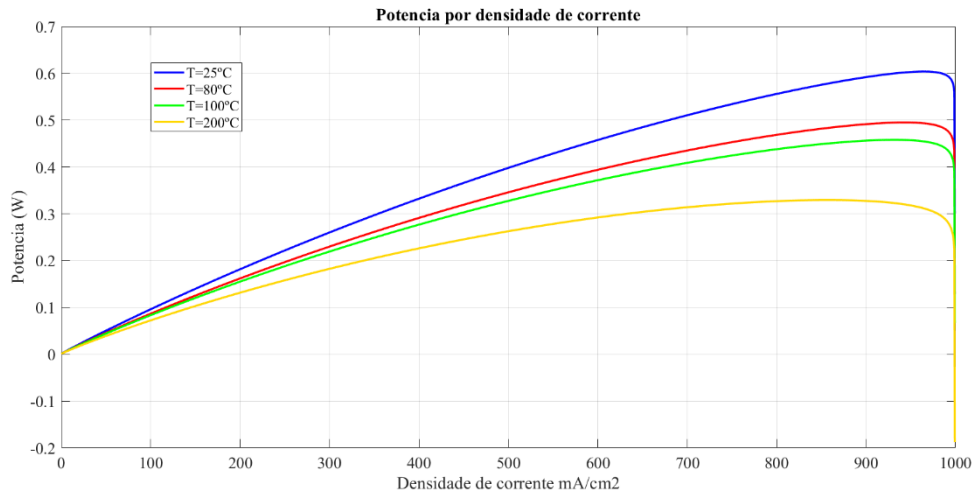


Figura 4-10 Influência da temperatura na potência de uma célula

Analisando as curvas obtidas na Figura 4-9, podemos verificar que para temperaturas menores, maior é a tensão de saída de uma célula de combustível. E conforme aumenta a temperatura, menor é a sua tensão de saída impossibilitando o aproveitamento da célula. O mesmo acontece com a potência de saída da célula, conforme pode ser visto na Figura 4-10. Esse comportamento é característico de uma PEM e por isso esse tipo de célula trabalha a baixas temperaturas, entre 60 °C e 80 °C, para se obter um maior aproveitamento na saída. Por isso é fundamental manter essa temperatura constante com um sistema eficiente de refrigeração para poder otimizar a PEMFC.

#### 4.2.2. Variação da pressão e concentração no hidrogénio

O principal combustível utilizado numa célula de combustível é o hidrogénio. Para analisar a influência da pressão e concentração do hidrogénio numa célula de combustível, foram realizadas simulações usando diferentes valores de pressões. As Figura 4-11 e Figura 4-12 mostram a influência da pressão do hidrogénio na tensão e na potência de saída, respetivamente, em função da densidade de corrente.

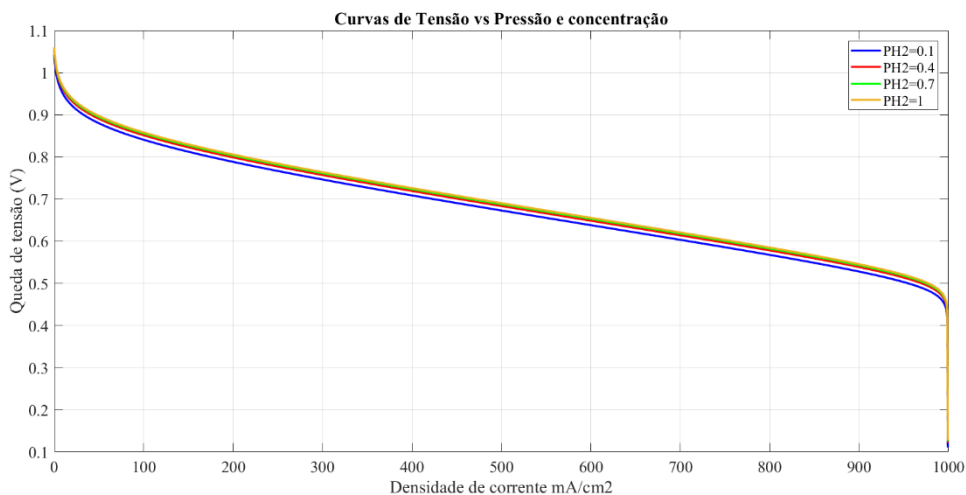


Figura 4-11 Influência da pressão e concentração na tensão de saída de uma célula

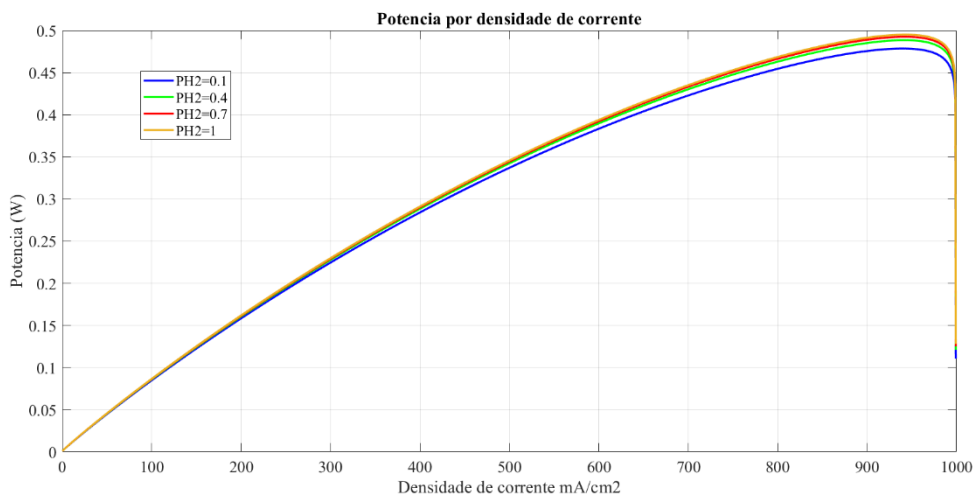


Figura 4-12 Influência da temperatura na potência de saída de uma célula

Na análise às curvas obtidas, verifica-se que com o aumento da pressão e concentração do hidrogênio, influencia a tensão e a potência de saída da célula, existe um aumento dos valores, com o aumento da pressão do hidrogênio, e por consequência um melhor desempenho da célula de combustível. Porém, percebe-se que para um grande aumento na pressão, o aumento da tensão e da potência é reduzido, por isso, não seria interessante elevar a pressão, relativamente ao custo benefício onde se gastaria mais energia para conseguir uma maior pressão, tornando o sistema menos eficiente.

### 4.2.3. Variação da pressão e concentração no oxigênio

Para determinar a influência da concentração do oxigênio, foi feita a comparação entre a utilização do oxigênio puro ( $PO_2 = 1 \text{ atm}$ ) e o ar ambiente ( $PO_2 = 0,21 \text{ atm}$ ). As curvas obtidas podem ser visualizadas na Figura 4-13 e Figura 4-14.

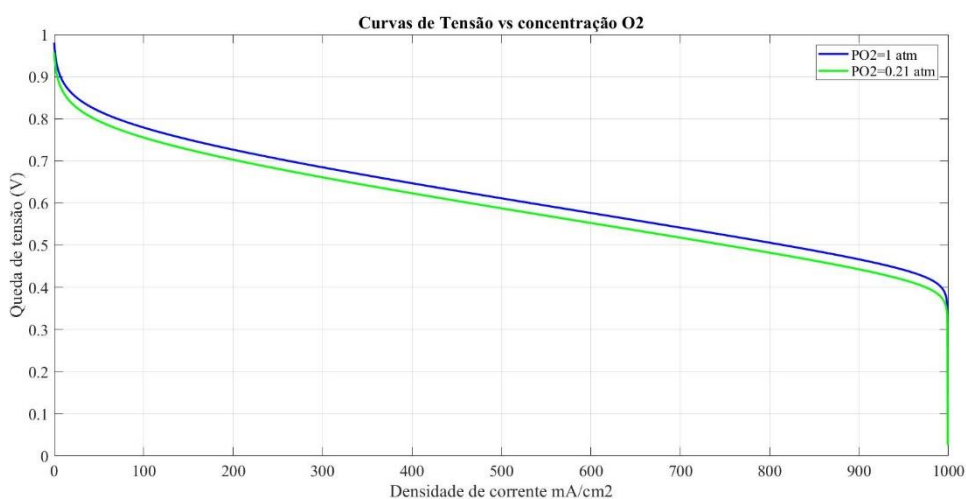


Figura 4-13 Variação da concentração do oxigênio curva de tensão

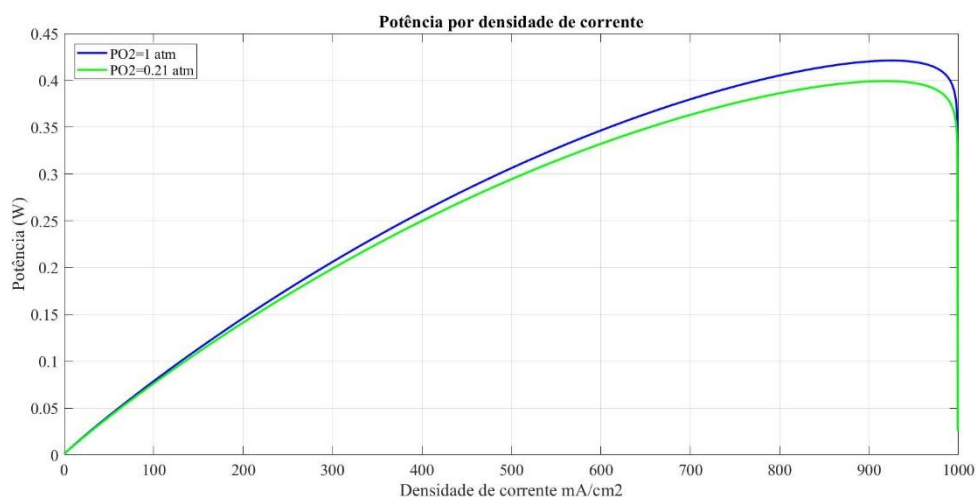


Figura 4-14 Variação da concentração do Oxigênio curva de Potência

Analisando as curvas das figuras, podemos verificar que existe uma ligeira diferença entre a utilização do ar ambiente e oxigênio puro, onde existe uma pequena perda de eficiência ao se utilizar o ar ambiente em relação ao oxigênio puro. Essa perda de eficiência acontece devido à menor concentração de oxigênio na composição do ar atmosférico, provocando maiores perdas por ativação no cátodo. Mesmo com uma pequena perda de eficiência, a utilização do ar ambiente numa PEMFC é mais vantajosa em relação ao oxigênio puro, porque evita que sejam necessários o transporte e o armazenamento do oxigênio.

#### 4.2.4. Variação da densidade de corrente de troca

A densidade de corrente de polarização ( $I_o$ ) é um parâmetro que afeta diretamente as perdas por ativação da célula, onde esse valor depende do tipo de catalisador utilizado nos eletrodos. Geralmente são utilizados metais nobres como catalisadores dos eletrodos, por exemplo a platina. Para demonstrar a influência do parâmetro  $I_o$  na tensão e na potência de saída de uma célula de combustível, foi utilizado na simulação alguns dos materiais indicados na Tabela 6.

Tabela 6 Corrente de troca para diferentes materiais ( $I_o$ )

Metal	$I_o$ (A/cm <sup>2</sup> )
Pd (Paládio)	$4 \times 10^{-3}$
Pt (Platina)	$5 \times 10^{-4}$
Ni (Níquel)	$6 \times 10^{-6}$
Ag (Prata)	$4 \times 10^{-7}$
Zn (Zinco)	$3 \times 10^{-11}$

As Figura 4-15 e Figura 4-16 mostram as curvas obtidas na simulação utilizando os valores da Tabela 6. O parâmetro  $I_o$  tem influência direta na ativação da célula, e através dos resultados obtidos podemos afirmar que quanto maior é a densidade de corrente de troca, mais ativo é o eletrodo e mais facilmente as

reações ocorrem na sua superfície, ou seja, menor são as perdas por ativação numa célula de combustível, e maior é a tensão de saída e a potência. Isso explica a razão da utilização de metais nobres como catalisadores, já que apresentam um valor de  $I_0$  maior em relação a outros tipos de materiais.

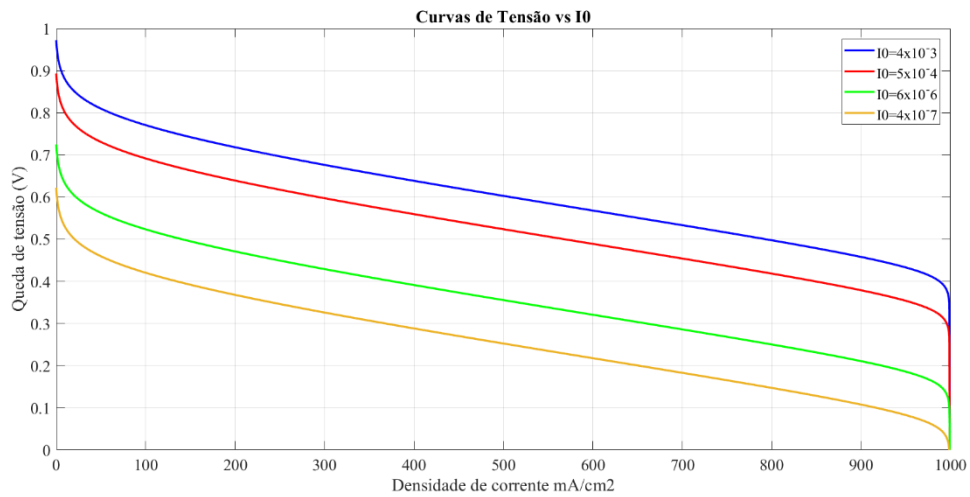


Figura 4-15 - Variação da densidade de corrente de troca ( $I_0$ ) na tensão de saída

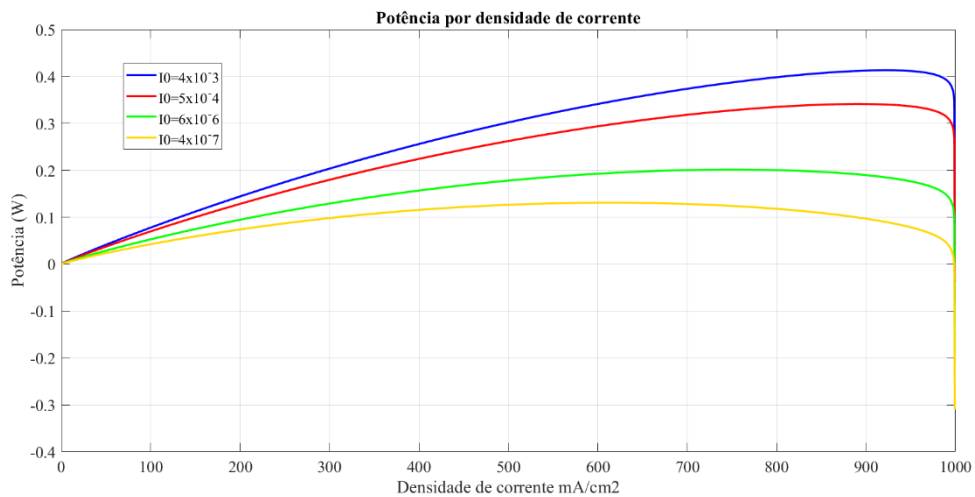


Figura 4-16 - Variação da densidade de corrente de troca ( $I_0$ ) na potência

## 5. Aplicação de pilhas do tipo PEM em veículos elétricos

### 5.1. Descrição do veículo elétrico

O hidrogénio pode ser utilizado para a propulsão de veículos de duas formas, usado diretamente em motores de combustão interna ou através de células de combustível no caso de motores elétricos. Os veículos de célula de combustível de hidrogénio (FCV) são compostos por um sistema de tração alimentado eletricamente por uma célula de combustível que produz energia elétrica, electroquimicamente a partir do hidrogénio.

Em geral, os veículos FCV são equipados com técnicas aperfeiçoadas para melhorar o seu desempenho, como sistemas de travagem regenerativa que recuperam a energia cinética, que seria perdida durante a travagem e é armazenada numa bateria ou em supercondensadores. Embora os veículos FCV sejam frequentemente distinguidos pelas características detalhadas dos sistemas e aplicações práticas em termos de *hardware* e *software*, eles têm em comum os principais sistemas:

- (a) Sistema de abastecimento de hidrogénio;
- (b) Sistema de armazenamento de hidrogénio;
- (c) Sistema de alimentação do hidrogénio;
- (d) Sistema de células de combustível;
- (e) Sistema de propulsão elétrica e gestão de energia.

Na figura 5.1 estão representados os diversos componentes do veículo elétrico alimentado a hidrogénio [24].

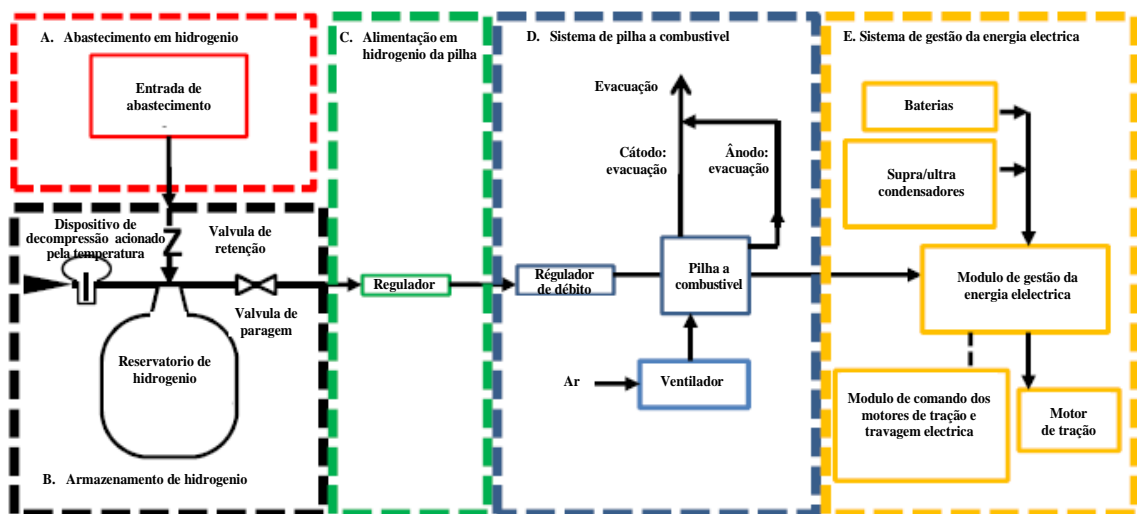


Figura 5-1 Esquema de princípio dos principais sistemas num veículo a Hidrogénio

Na figura 5.2 está uma representação genérica de um veículo a hidrogénio a pilha de combustível.

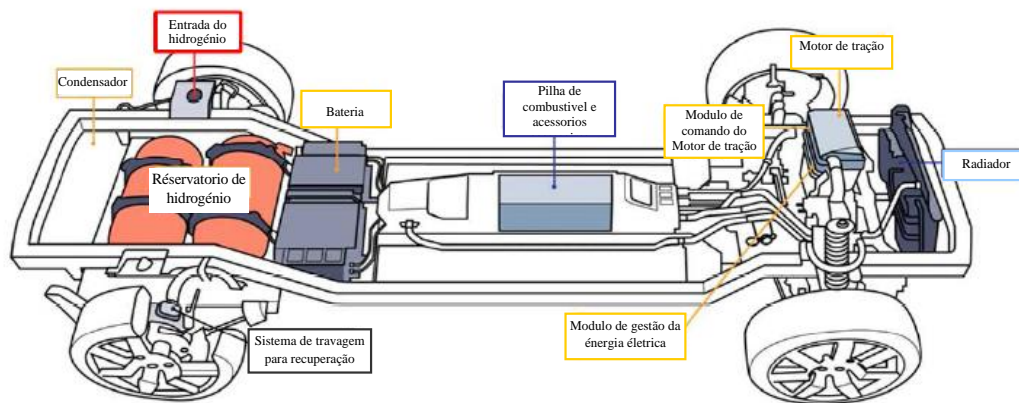


Figura 5-2 Exemplo de um veículo a hidrogénio a pilha de combustível

### 5.1.1. Sistema de abastecimento de hidrogénio

O veículo pode ser reabastecido com gás liquefeito ou gás comprimido num posto de abastecimento, dependendo de como o hidrogénio é armazenado dentro do veículo. Atualmente, o reabastecimento é feito frequentemente com hidrogénio gasoso comprimido, a uma pressão até 125% da pressão nominal de operação do veículo, para compensar o aquecimento devido à compressão adiabática durante o abastecimento [24].

### 5.1.2. Sistema de armazenamento do hidrogénio

O sistema de armazenamento de hidrogénio é formado por componentes que formam o recipiente primário de contenção de alta pressão destinado a reter o hidrogénio armazenado. As principais funções do sistema de armazenamento de hidrogénio são: receber o hidrogénio durante o reabastecimento, conter o hidrogénio até que seja usado, e depois libertá-lo nos sistemas de células de combustível para a produção de eletricidade, usada para colocar em funcionamento o veículo. Atualmente, a forma em que o hidrogénio é mais comumente armazenado é na forma gasosa comprimida. O hidrogénio também pode ser armazenado na forma líquida (sob condições criogénicas) [24].

### 5.1.3. Sistema de alimentação em hidrogénio

O sistema de fornecimento de hidrogénio transfere o hidrogénio do reservatório para o sistema de pilha de combustível à pressão e temperatura apropriadas para a célula de combustível, como tal, o sistema necessita de uma série de válvulas de controle de fluxo, reguladores, filtros, tubos e permutador de calor. Nos veículos com sistema de armazenamento de hidrogénio, é extraído o hidrogénio (forma líquida ou gasosa), e em seguida aquecido à temperatura adequada, antes de ser encaminhado para o sistema de célula de combustível.

#### **5.1.4. Sistema de pilha de combustível**

O sistema de células de combustível gera a eletricidade necessária para acionar os motores de tração e carregar as baterias do veículo. Dos vários tipos de células de combustível existentes, as células de membrana de troca de prótons (PEM) são o tipo comumente usadas em automóveis porque a sua temperatura operacional é mais baixa permitindo um tempo de arranque mais curto.

Como mostrado na Figura 5-1, os sistemas típicos de células de combustível usam um ventilador para forçar o ar através do empilhamento de elementos de células da pilha. Entre 50 e 70% do oxigênio enviado para a pilha é consumido pelos elementos sendo o restante evacuado para o exterior. A maior parte do hidrogênio que alimenta o sistema de células de combustível é consumida nas células, mas uma pequena parte de hidrogênio é necessária para proteger as células de combustível da deterioração. Esta pequena parte é misturada com os gases evacuados de modo a produzir gases não inflamáveis na saída do veículo, ou tratada por reação catalítica [24].

#### **5.1.5. Motor elétrico de tração e módulo de gestão elétrico**

A energia elétrica produzida pelo sistema de células de combustível é utilizada para acionar os motores de tração do veículo. De acordo com o diagrama da Figura 5-2, muitos veículos de passageiros com célula de combustível são do tipo tração dianteira, com o motor de tração elétrica e a transmissão localizados no "compartimento do motor" dispostos transversalmente acima do eixo dianteiro, no entanto, outras configurações, incluindo sistemas de tração traseira, também são possíveis.

A "posição do acelerador" é usada como referência pelo sistema de controle do motor de tração para determinar a potência a ser enviada às rodas motrizes. Muitos veículos de célula de combustível usam baterias de armazenamento ou supercondensadores como fonte de apoio à energia da célula de combustível. Nesses veículos, a energia pode ser recuperada durante a travagem, graças à travagem regenerativa, que permite recarregar a bateria ou supercondensadores e, assim, maximizar a eficiência do veículo.

A bateria permite uma resposta rápida à solicitação de potência, porque apesar das células de combustível do tipo PEM terem uma dinâmica relativamente rápida pode não o ser suficiente para responder às solicitações do acelerador.

Os motores de tração podem ser alimentados por corrente contínua ou por corrente alternada. Para motores de tração do tipo alternada, o sistema de controlo do motor deve converter a corrente contínua produzida pelas células de combustível, bateria ou supercondensadores em corrente alternada. Por outro lado, se o veículo estiver equipado com travagem regenerativa, o sistema de controle do motor de tração deve converter a corrente alternada produzida pelo motor de tração em corrente contínua para que a energia recuperada possa carregar a bateria ou os supercondensadores [24].

### **5.2. Modelização e simulação do sistema de tração**

O modelo do veículo usado na simulação é o Honda FCX Clarity e as especificações estão indicadas na Tabela 7. Este é um veículo comercial disponível para o público em geral[25].

Tabela 7 Especificação do Honda FCX Clarity

Honda FCX Clarity		
<b>Motor</b>	Tipo	motor elétrico AC síncrono
	Potência max	100 kW
	Binário max	256 N.m
<b>Célula combustível</b>	Tipo	PEMFC
	Potência max	100 kW
<b>Bateria Litio-ion</b>	tensão	288 V
<b>Combustível</b>	Tipo	Gás hidrogénio comprimido
	Armazenamento	Reservatório a alta pressão
	Capacidade	171 l
	Pressão max	5,000 psi
<b>Desempenho</b>	Velocidade max	161 km/h
	Distancia	450 km (EPA combinado)

A capacidade do reservatório do veículo calculada, para uma capacidade de 171L a uma pressão de 345 bar (5000psi) é de 5,31Kg.

O modelo do veículo elétrico de célula de combustível permite simular os diferentes modos de operação num ciclo completo, aceleração, regime permanente, recarga da bateria enquanto acelera ou com travagem regenerativa, descrito na Figura 5-3.

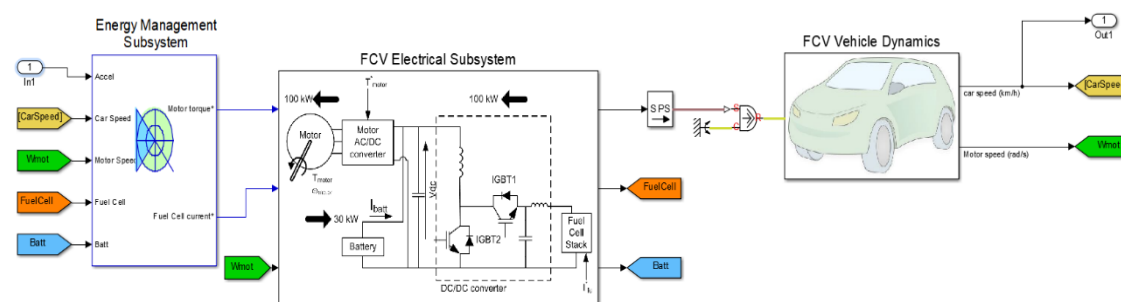


Figura 5-3 Sistemas do modelo de FCV

O subsistema *Energy Management Subsystem* (EMS) representado na Figura 5-4, determina os sinais de referência para o acionamento do motor elétrico, para o sistema de célula de combustível e o conversor DC/DC, bem como para a distribuição da energia das duas fontes célula de combustível e bateria. Esses sinais são calculados usando a aceleração e a velocidade medida.

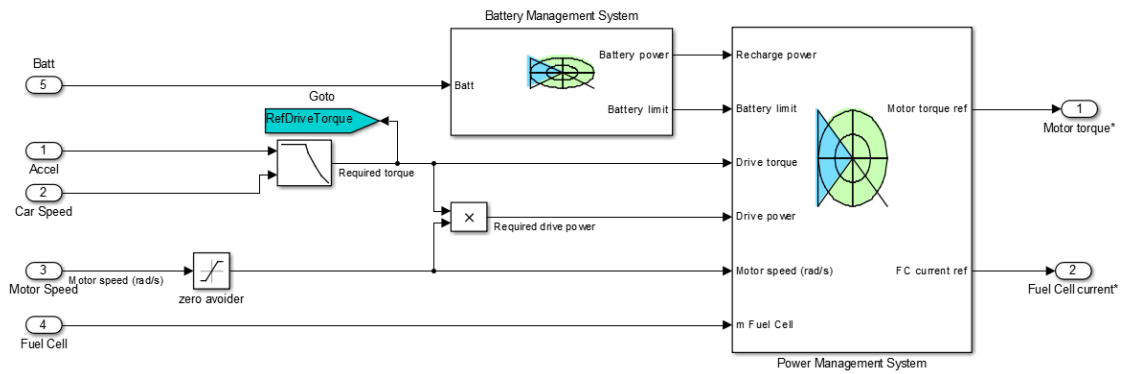


Figura 5-4 Subsistema de gestão de energia

O subsistema elétrico FCV representado na Figura 5-5, é composto por quatro partes: o motor elétrico, a bateria, a célula de combustível e o conversor DC/DC. O subsistema elétrico FCV contém um motor síncrono de magnetos permanentes de 100 kW, 288 Vdc podendo alcançar uma rotação máxima de 12500 rpm. O binário de referência ( $T_{motor}$ ) é fornecido pelo subsistema *energy management subsystem*. A energia elétrica é fornecida maioritariamente através das células de combustível com membrana de permuta protónica (PEMFC). O consumo de hidrogénio e oxigénio é definido pelo valor de referência da aceleração. A corrente de referência da FC do subsistema (SEM) é usada pelo conversor DC/DC (usado para ligar a tensão da célula de combustível ao barramento de tensão DC) para regular a corrente de alimentação do motor elétrico. Durante os transitórios de potência, a pilha de células de combustível não consegue fornecer a potência instantânea necessária devido à sua dinâmica comparativamente mais lenta que o restante do sistema. Para contornar esta questão, uma bateria Li-ion (288Vdc, 13,9 Ah, 75 kW Max) é usada para auxiliar a célula de combustível e para recuperar a energia de travagem do veículo.

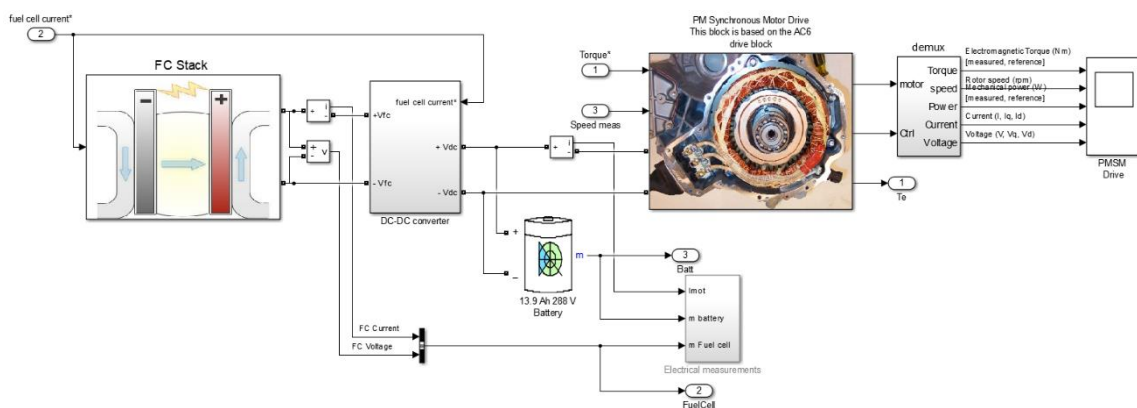


Figura 5-5 Subsistema elétrico do FCV

O modelo *FCV Vehicle Dynamics* representado na Figura 5-6, usa o conjunto de blocos *SimDriveline*, e é composto por componentes mecânicos: caixa de redução, diferencial, dinâmica dos pneus e restante dinâmica do veículo.

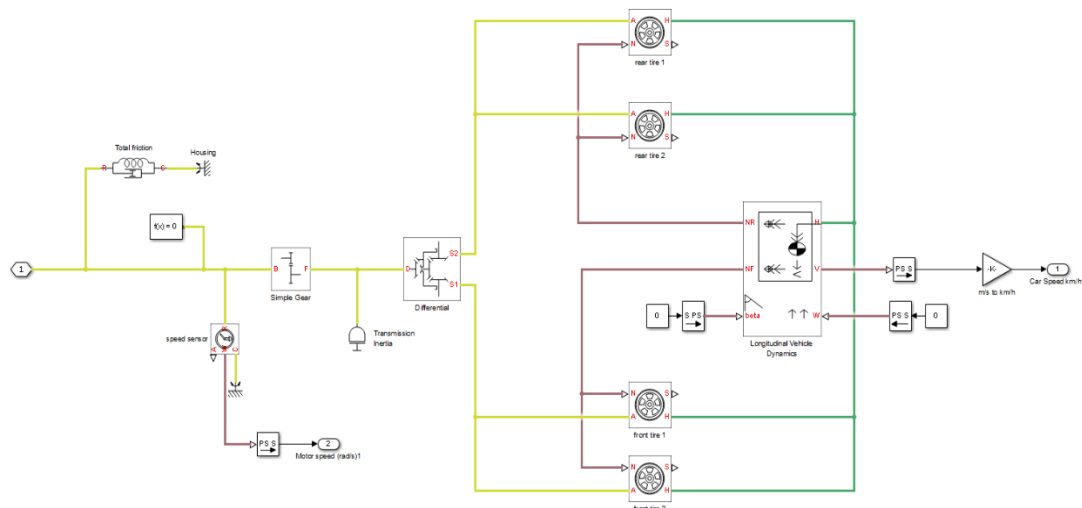


Figura 5-6 Subsistema mecânico do FCV

A simulação dinâmica é um dos primeiros passos no projeto de sistemas como o FCV. A melhoria do EMS (*Energy Management Subsystem*), bem como o dimensionamento dos componentes pode ser obtida quando a simulação é feita com exatidão. Por exemplo, para não ultrapassar a potência máxima da bateria, é possível controlar o motor elétrico e também dimensionar o sistema para a célula de combustível, não excedendo a potência máxima disponível. Finalmente, é possível controlar a carga e a descarga da bateria com precisão.

### 5.3. Protocolo WLTP

WLTP é o acrónimo de *Worldwide Harmonized Light Vehicles Test Procedure*, ou seja, o procedimento mundial para ensaios em veículos ligeiros. Trata-se de um protocolo para homologar os consumos e as emissões dos veículos a motor e que se adapta à nova normativa europeia que visa a transformar o transporte rodoviário mais limpo estabelecendo que, no ano 2030, a média de emissões terá que ser 30% mais baixa do que a fixada para 2021 [26].

A entrada em vigor deste novo protocolo não afeta os veículos antigos, mas sim os que sejam postos à venda a partir de janeiro 2019 [27]. Em Portugal, para prevenir que novo protocolo aumente os preços dos veículos, o secretário de Estado dos Assuntos Fiscais deu instruções à Autoridade Tributária (AT) para alterar as tabelas de impostos aplicadas aos automóveis e assim neutralizar alterações significativas de imposto devido ao WLTP [27].

Os testes são feitos no exterior permitindo ser mais realistas, provocando o aumento do consumo médio homologado de muitos veículos a motor comparando com o antigo protocolo *New European Drive Cycle* (NEDC) onde os testes eram feitos em laboratório [28]. Na Tabela 8 são indicadas as diferenças entre os dois protocolos.

Tabela 8 Descrição das diferenças entre o WLTP e NEDC

	WLTP	NEDC
Temperatura no arranque	14°C	20-30°C
Ciclo de teste	Ciclo de teste único	Ciclo dinâmico mais representativo da condução real
Tempo do ciclo	30 min	20 min
Fases de condução	4 fases mais dinâmicas, 52% urbanas e 48% não urbanas	2 fases, 66% condução urbana e 34% não urbana
Proporção do tempo de pausa	13%	25%
Duração do ciclo	cerca de 23 km	cerca de 11 km
Velocidade	Média: 46.6 km/h	Média: 34 km/h
	Máxima: 131 km/h	Máxima: 121 km/h
Influência dos equipamentos opcionais, ar condicionado (AC) e resistência ao rolamento.	O equipamento opcional é tido em consideração para efeitos de peso, aerodinâmica e resistência ao rolamento. Sem ar condicionado.	Os valores apenas consideram a resistência ao rolamento.

O ciclo de teste da WLTP de classe 3, é representativo dos veículos conduzidos na Europa e no Japão. Os veículos da Classe 3 são divididos em 2 subclasses de acordo com sua velocidade máxima, a classe 3a para velocidade máxima < 120 km/h e classe 3b para velocidade máxima  $\geq$  120 km/h. Para a simulação apresentada neste documento será usado o ciclo de teste de classe 3b. Os parâmetros dos ciclos de Classe 3 são indicados na Tabela 9 e o ciclo de velocidade na Figura 5-7 [29].

Tabela 9 Parâmetros dos ciclos de testes da WLTP

Fase	Duração	Duração paragem	Distancia	p_stop	v_max	v_media w/o stops	v_media w/ stops	a_min	a_max
	s	s	m		km/h	km/h	km/h	m/s <sup>2</sup>	m/s <sup>2</sup>
<b>Class 3b (v_max <math>\geq</math> 120 km/h)</b>									
Baixa 3	589	156	3095	26.5%	56.5	25.7	18.9	-1.47	1.47
Media 3-2	433	48	4756	11.1%	76.6	44.5	39.5	-1.49	1.57
Alta 3-2	455	31	7162	6.8%	97.4	60.8	56.7	-1.49	1.58
Extra- Alta 3	323	7	8254	2.2%	131.3	94.0	92.0	-1.21	1.03
<b>Total</b>	<b>1800</b>	<b>242</b>	<b>23266</b>						
<b>Class 3a (v_max &lt; 120 km/h)</b>									
Baixa 3	589	156	3095	26.5%	56.5	25.7	18.9	-1.47	1.47
Media 3-1	433	48	4721	11.1%	76.6	44.1	39.3	-1.47	1.28
Alta 3-1	455	31	7124	6.8%	97.4	60.5	56.4	-1.49	1.58
Extra-Alta 3	323	7	8254	2.2%	131.3	94.0	92.0	-1.21	1.03
<b>Total</b>	<b>1800</b>	<b>242</b>	<b>23194</b>						

O teste WLTP é composto por quatro partes em função da velocidade máxima: Baixa ou Low (até 56,5 km/h), Média ou Medium (até 76,6 km/h), Alta ou High (até 97,4 km/h), Extra-alta ou Extra-high (até 131,3 km/h). Estas partes do ciclo simulam a condução urbana e suburbana e a condução em estradas extraurbanas e em autoestradas. O procedimento tem também em conta todos os conteúdos opcionais que influenciam a aerodinâmica, a resistência ao rolamento e a massa do veículo, determinando um valor de CO<sub>2</sub> que reflete as características de cada veículo Figura 5-7.

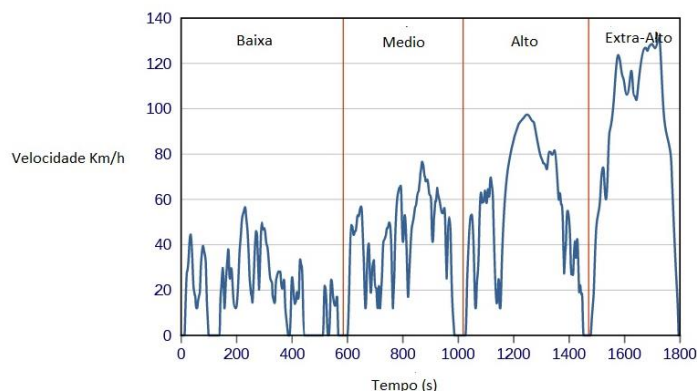


Figura 5-7 WLTP ciclo para classe 3b

## 5.4. Análise de resultados da simulação

Os ensaios para testar o modelo do veículo vão ter diversos níveis, o primeiro vai ser a aceleração com a determinação da velocidade máxima, o segundo para analisar a resposta da bateria numa parte do ciclo de condução e finalmente faz-se um ensaio da condução completa.

### 5.4.1. Descrição do tipo de baterias usadas

Os parâmetros de baterias reais fornecidas pelo *Matlab/Simulink* e utilizadas nas simulações estão descritas na Tabela 10.

Tabela 10 Tipos de baterias usadas na simulação

Tipo de bateria	Tensão nominal (V)	Capacidade (Ah)	Capacidade Max (Ah)	Tensão com carga Max (V)	Resistência interna (Ohms)	Capacidade a tensão nominal (Ah)	Corrente descarga nominal (A)
Lítio-ion	288	5	5	335,22	0,576	4,52	2,17
Lítio-ion	288	14	14	335,22	0,20571	12,66	6,084
Lítio-ion	289	50	50	335,22	0,0576	48,21	21,71
Acido Chumbo	288	14	14,58	313,57	0,20571	4,3439	2,8
Acido Chumbo	289	50	52	313,57	0,0576	15,51	10
Nickel-cadmium	288	14	15,9	329,52	0,20571	13,45	2,8

As especificações dos tipos de baterias estão descritas na Tabela 11 [30].

Tabela 11 Especificações dos tipos de baterias

Especificações	Chumbo	NiCd	NiMH	Li-ion		
				Cobalto	Manganês	Fosfato
Densidade de energia (Wh/kg)	30-50	45-80	60-120	150-190	100-135	90-120
Resistência interna (mΩ)	<100	100-200	200-300	150-300	25-75	25-50
	12V pack	6V pack	6V pack	7.2V	por célula	por célula
Ciclo de vida (80% Descarga)	200-300	1000	300-500	500-1,000	500-1,000	1,000-2,000
Tempo carga-rápida	8-16h	1h típico	2-4h	2-4h	1h ou menos	1h ou menos
Tolerância a sobre tensão	Elevado	Moderado	Baixa	Baixa. Não tolera carga lenta		
Tensão célula (nominal)	2V	1.2V	1.2V	3.6V	3.8V	3.3V
Carga Tensão de corte (V/cell)	2.40	Detecção de carga completa		4.20		3.60
Tensão de corte de descarga (V/célula, 1C)	1.75	1.00		2.50-3.00		2.80
Pico corrente de carga	5C	20C	5C	>3C	>30C	>30C
Temperatura de carga	-20 to 50°C	0 to 45°C		0 to 45°C		
Temperatura de descarga	-20 to 50°C	-20 to 65°C		-20 to 60°C		
Requisito de Manutenção	3-6 Meses	30-60 dias	60-90 dias	Não necessitam		
Usado desde	1800s	1950	1990	1991	1996	1999
Toxicidade	Muita elevada	Muita elevada	Baixa	Baixa		

#### 5.4.1. Simulação para determinação da velocidade máxima

Foi colocado uma referência de 180 km/h para determinar a velocidade máxima permitida pelo modelo, com uma bateria de 14 Ah do tipo íões de lítio e a carga inicial máxima 100%. Os resultados são observados na Figura 5-8, sendo a velocidade máxima de 163 km/h e é atingida ao fim de 51 s, valor retirado diretamente do *simulink*.

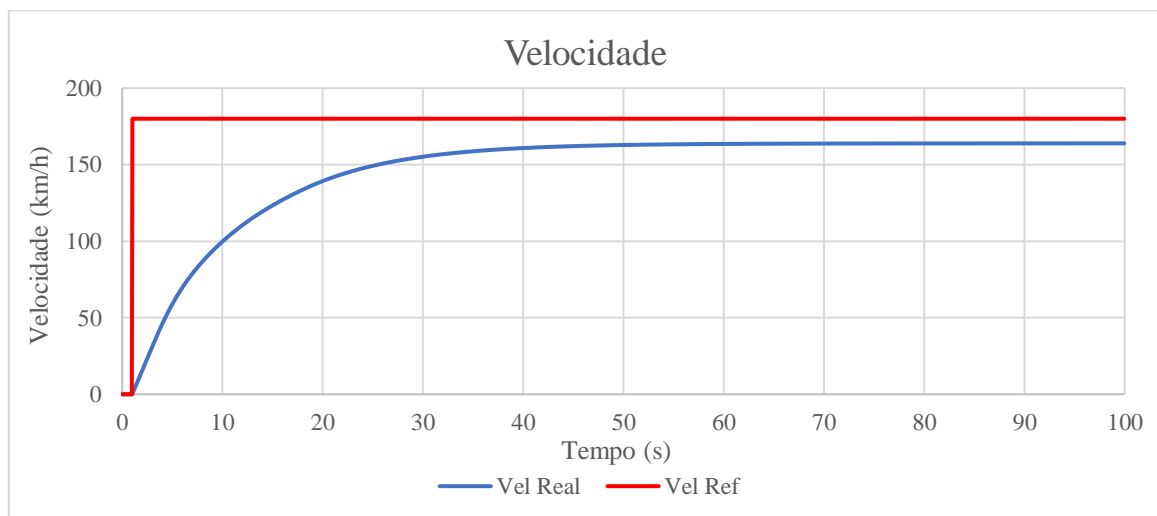


Figura 5-8 Cálculo da velocidade máxima com bateria íões de lítio com carga inicial 100%.

Para atingir a velocidade máxima podemos observar a partir da Figura 5-9, que durante a aceleração inicial a potência fornecida ao motor é a soma da potência da célula de combustível com 80 kW e da potência da bateria 20 kW. Assim o motor fica a funcionar à sua potência máxima de 100 kW durante a aceleração inicial, diminuindo para menos de 80 kW quando a velocidade se estabiliza próximo dos 160km/h.

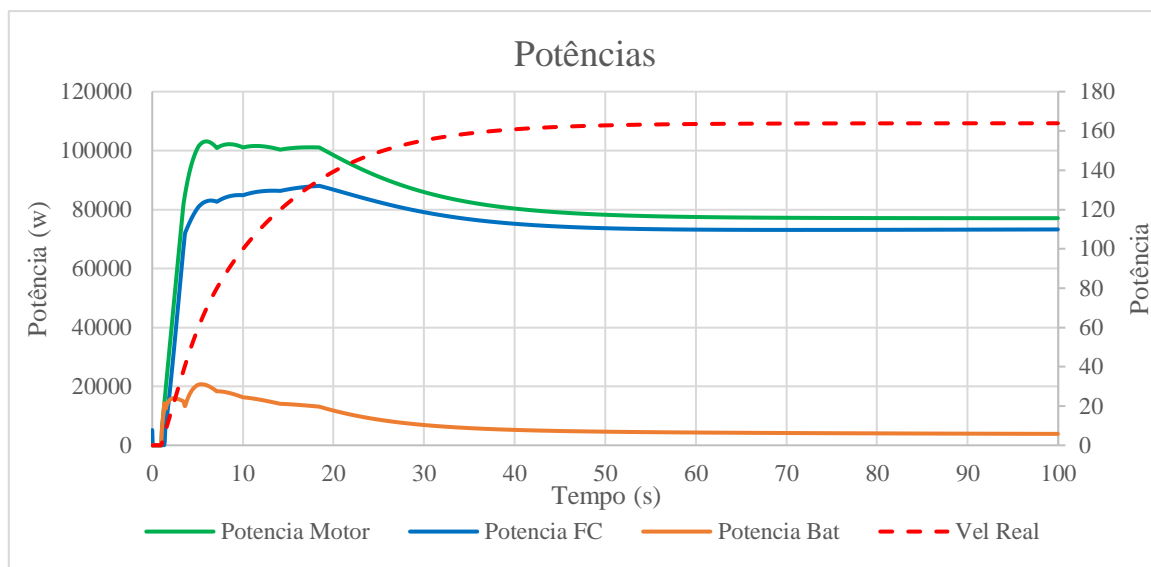


Figura 5-9 Balanço de potências com bateria iões de lítio com carga inicial 100%.

O consumo de hidrogénio durante os 100s do teste da aceleração é de 0,157 kg, Figura 5-10. O cálculo do consumo foi obtido com a conversão do consumo em slpm (standard liter per minute) para kg com a fórmula (5-1).

$$\text{Consumo Total (kg)} = \frac{\text{Total consumo (slpm)}}{60} \times 0,0889 \times 0.001 \quad (5-1)$$

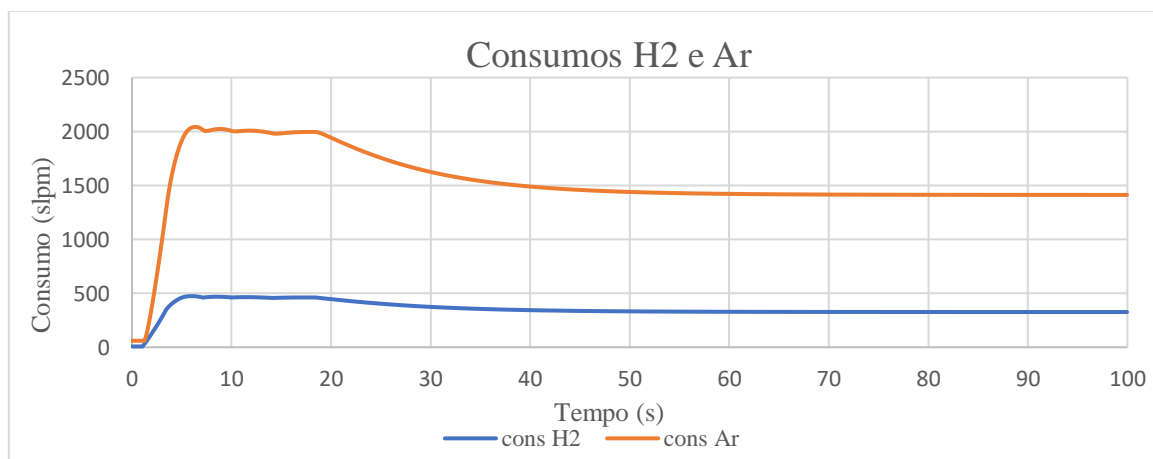


Figura 5-10 Consumos com bateria iões de lítio de 14Ah com carga inicial 100%

## 5.4.2. Simulação com variação da carga inicial da bateria

Foram realizadas várias simulações usando os tipos de baterias da Tabela 10, durante os 320 segundos finais do teste WLTP variado a capacidade e a carga inicial da bateria e foram obtidos vários resultados.

### 5.4.2.1. Simulação com bateria de 5Ah, 14Ah e 50Ah

Na simulação com baterias de lítio de 5 Ah com carga inicial de 50% e um peso do veículo de 1634Kg, verificou-se que a velocidade real acompanha a velocidade de referência Figura 5-11, e o consumo durante a simulação de 320 s, é de 0,141kg Figura 5-14.

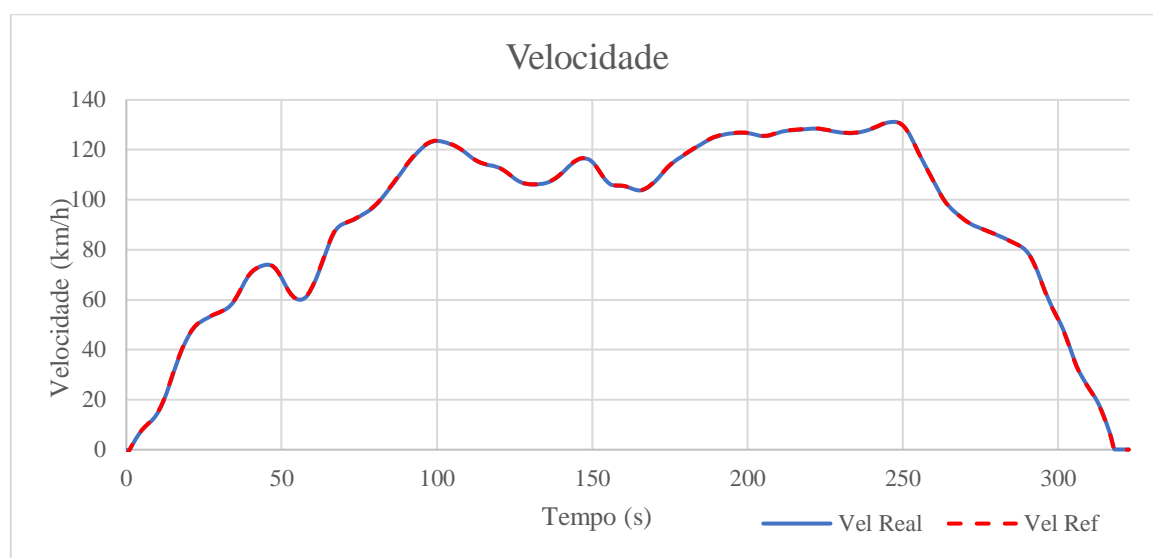


Figura 5-11 Velocidade com bateria de lítio de 5Ah com carga inicial 50%

A potência fornecida da pilha de combustível é praticamente igual a potência total recebida no motor, com uma diferença média de 1625W para o funcionamento do motor em modo permanente, Figura 5-12, a bateria é usada como apoio para permitir uma resposta rápida na aceleração.

Podemos observar que para desacelerações mais pronunciadas, o motor altera para o modo de regeneração de energia, permitindo a carga da bateria, aproveitando a energia e aumentando a eficiência.

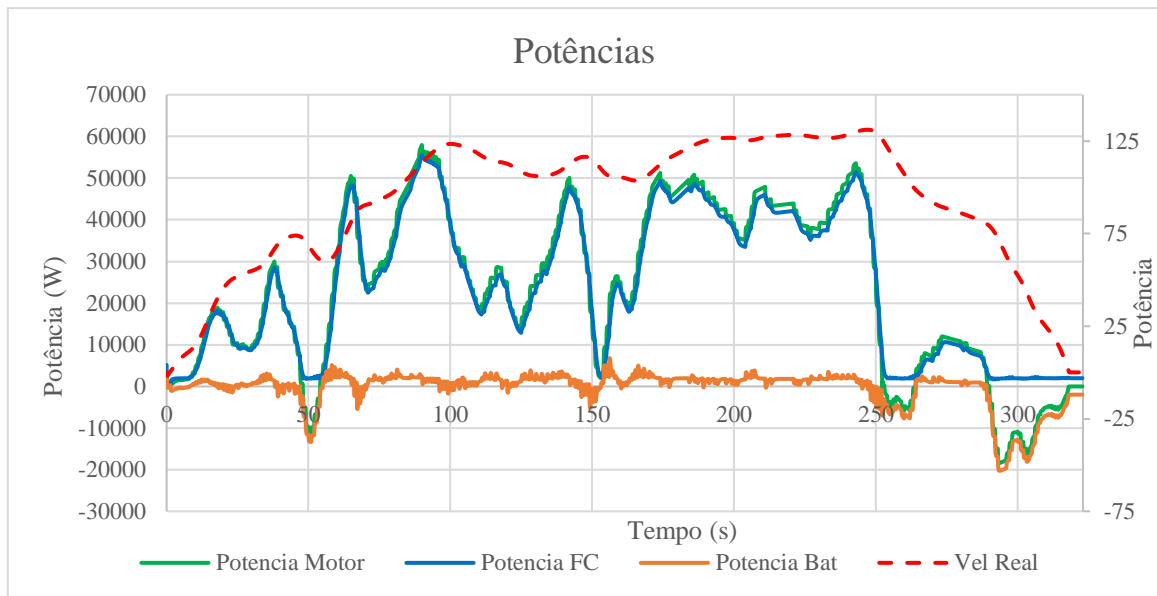


Figura 5-12 Balanço de potência com bateria Iões de lítio de 5Ah com carga inicial 50%

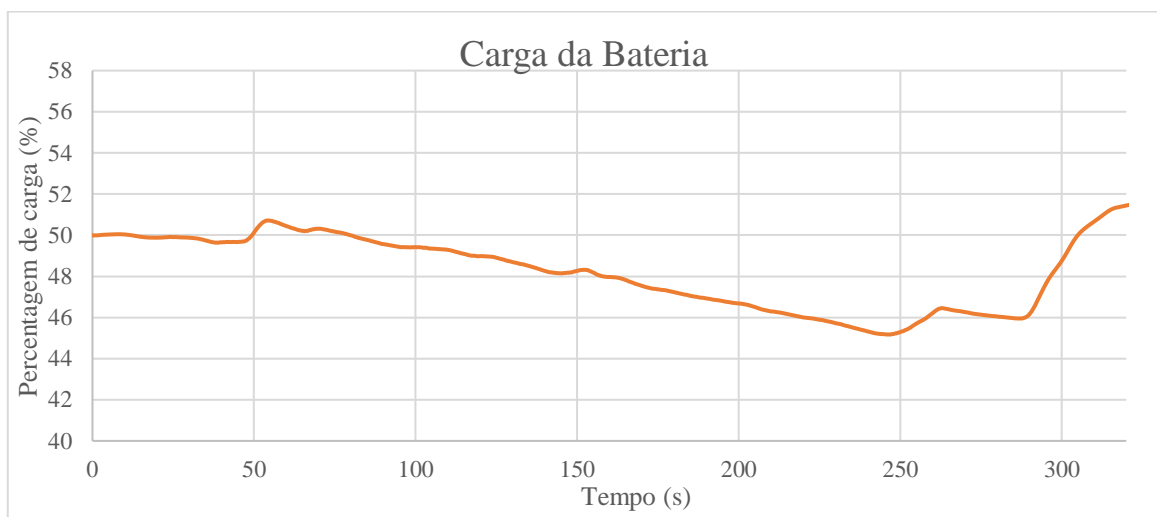


Figura 5-13 Carga com bateria iões de lítio de 5Ah com carga inicial 50%

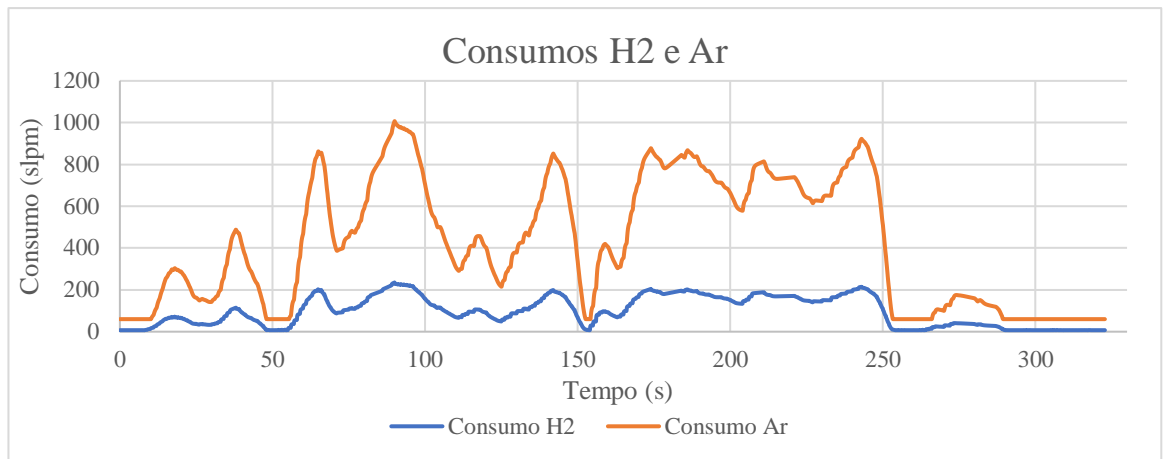


Figura 5-14 Consumos com bateria iões de lítio de 5Ah com carga inicial 50%

Na simulação com bateria iões de lítio de 14 Ah com carga inicial de 50% e um peso do veículo de 1656Kg, verificou-se que a velocidade real acompanha a velocidade de referência e o consumo durante a simulação de 320 s e de 0,141kg.

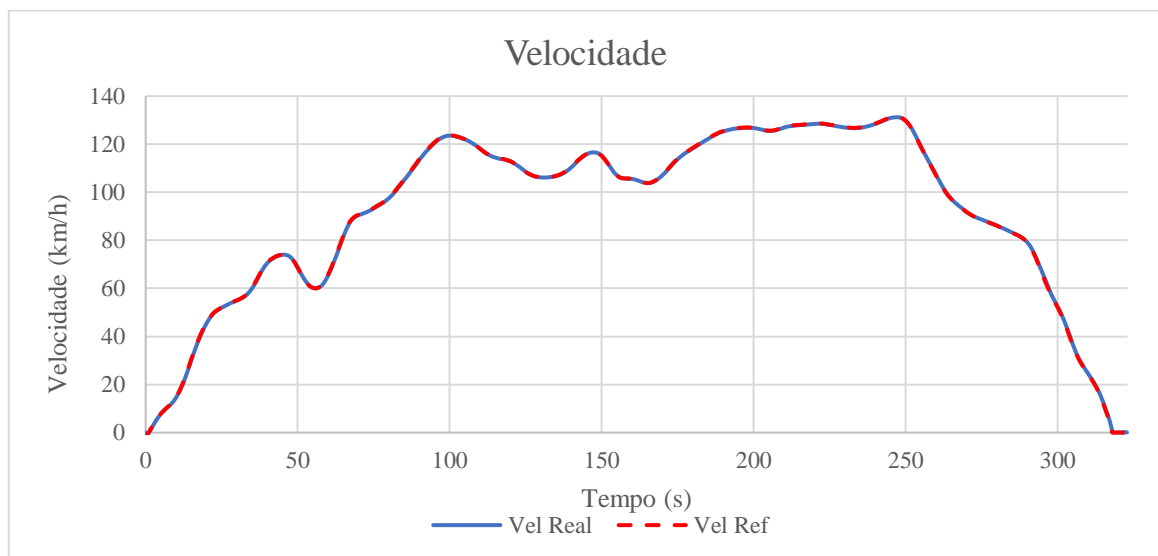


Figura 5-15 Velocidade com bateria iões de lítio de 14Ah com carga inicial 50%

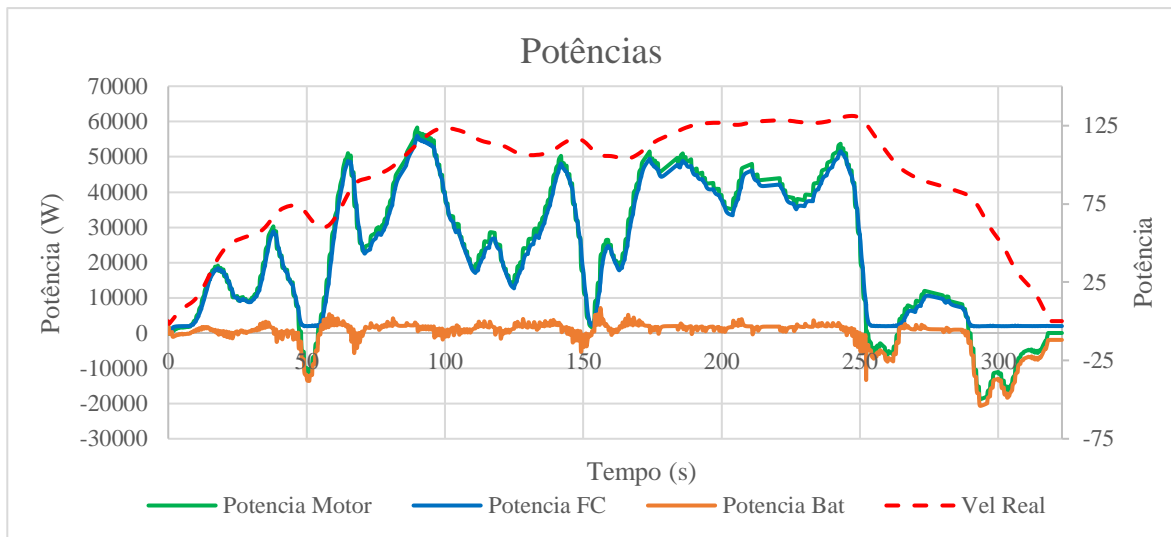


Figura 5-16 Balanços de potências com bateria Iões de lítio de 14Ah com carga inicial 50%

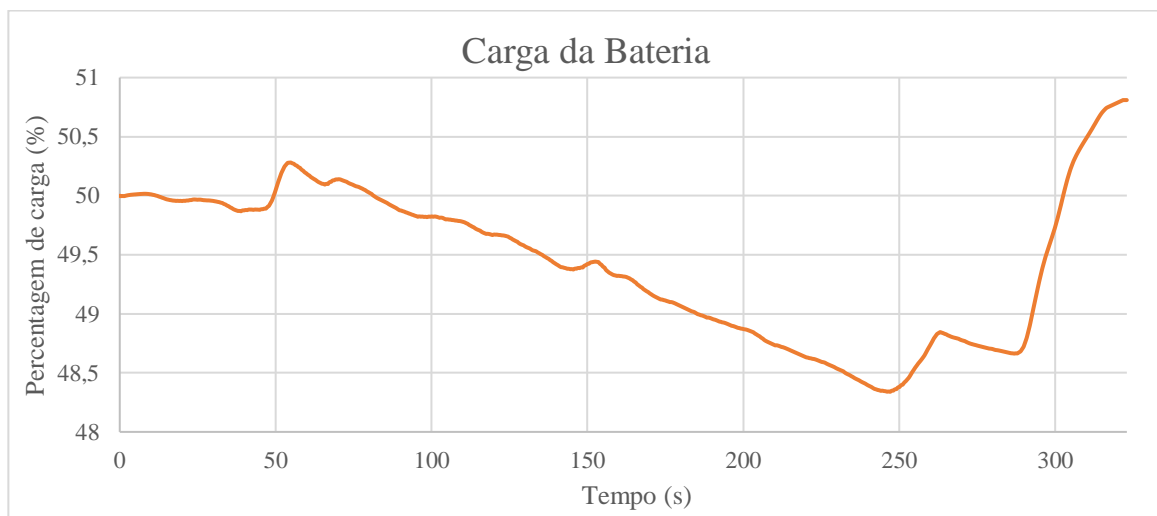


Figura 5-17 Carga com bateria Iões de lítio de 14Ah com carga inicial 50%

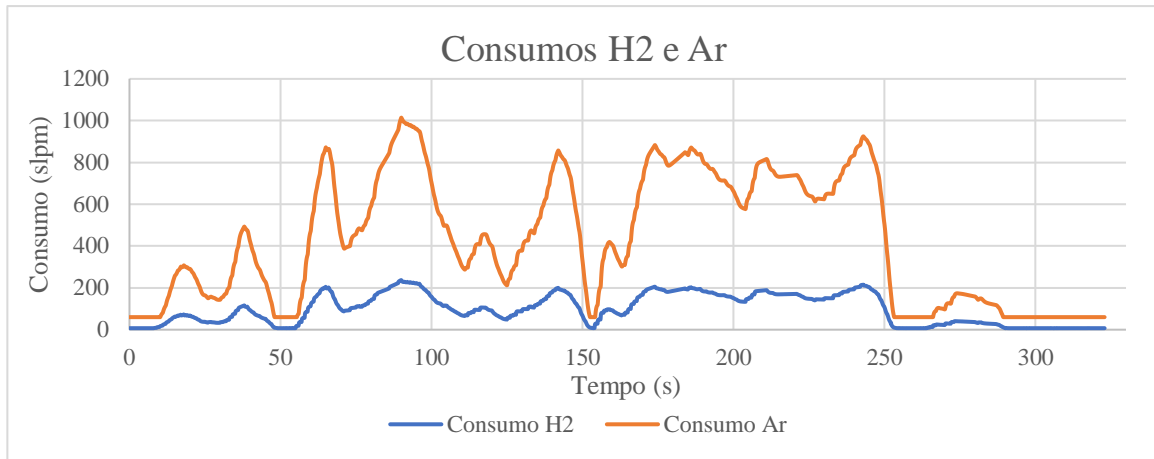


Figura 5-18 Consumos com bateria Iões de lítio de 14Ah com carga inicial 50%

Na simulação com bateria Iões de lítio de 50 Ah com carga inicial de 50% e um peso do veículo de 1744Kg, verificou-se que a velocidade real acompanha a velocidade de referência e o consumo durante a simulação de 320 s e de 0,142kg ligeiramente superior a valor do teste com bateria de 5Ah.

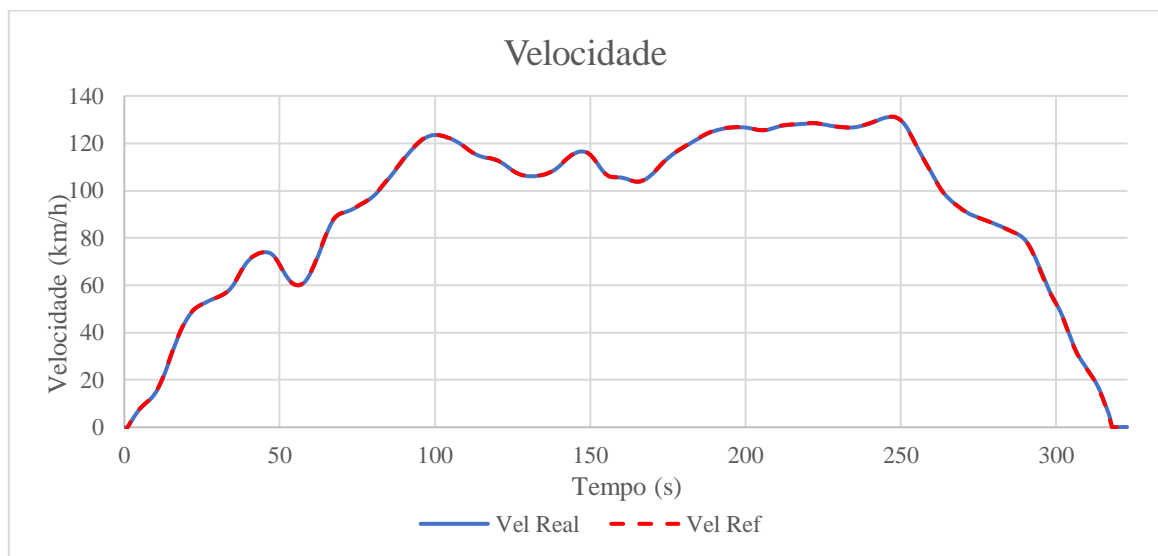


Figura 5-19 Velocidade com bateria Iões de lítio de 50Ah com carga inicial 50%

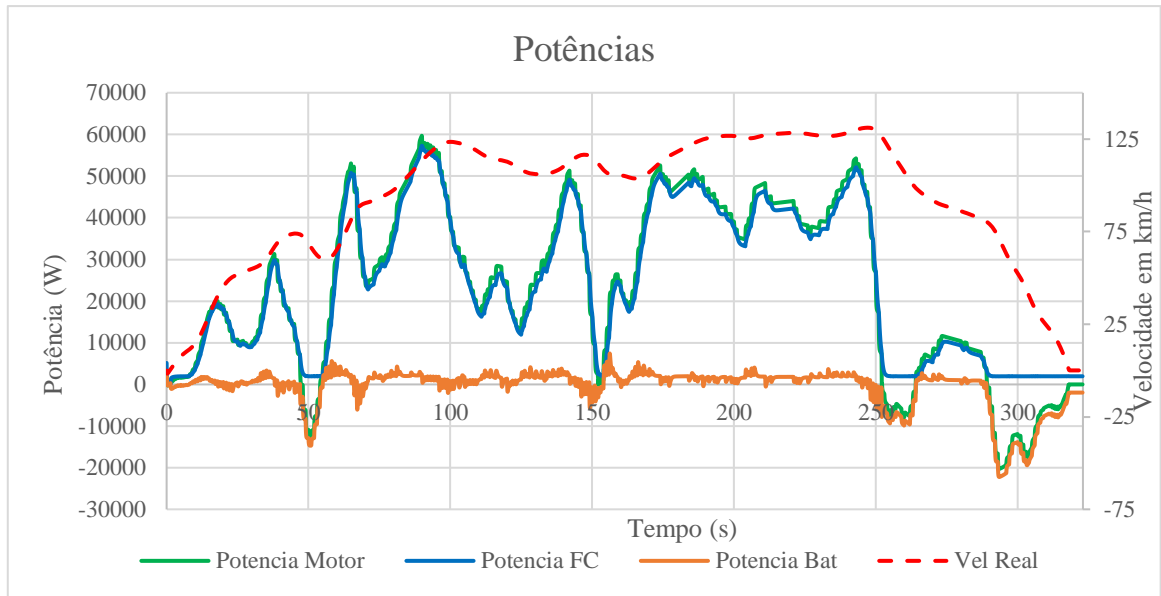


Figura 5-20 Balanços de potências com bateria Iões de lítio de 50Ah com carga inicial 50%

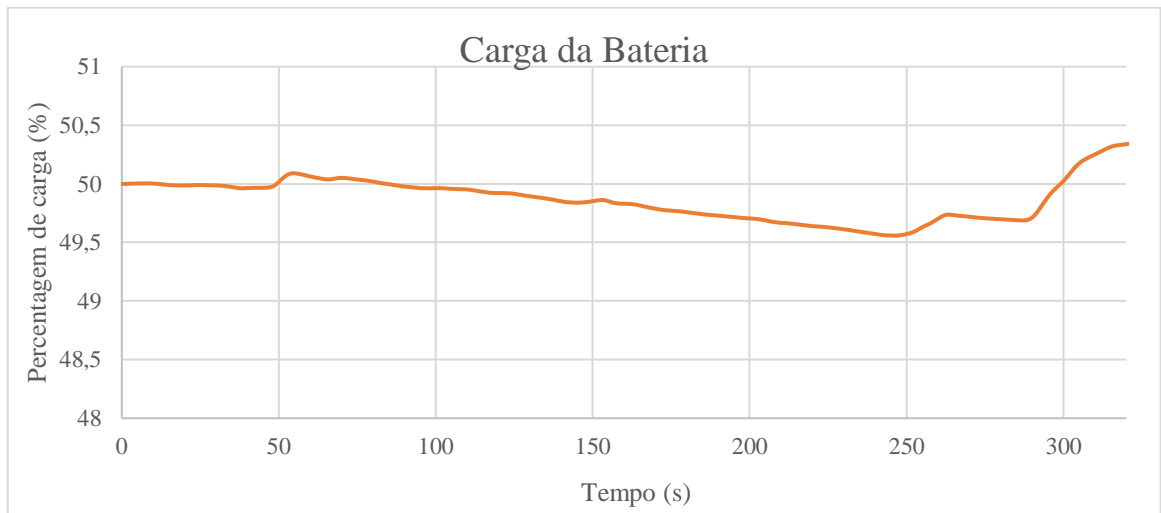


Figura 5-21 Carga com bateria Iões de lítio de 50Ah com carga inicial 50%

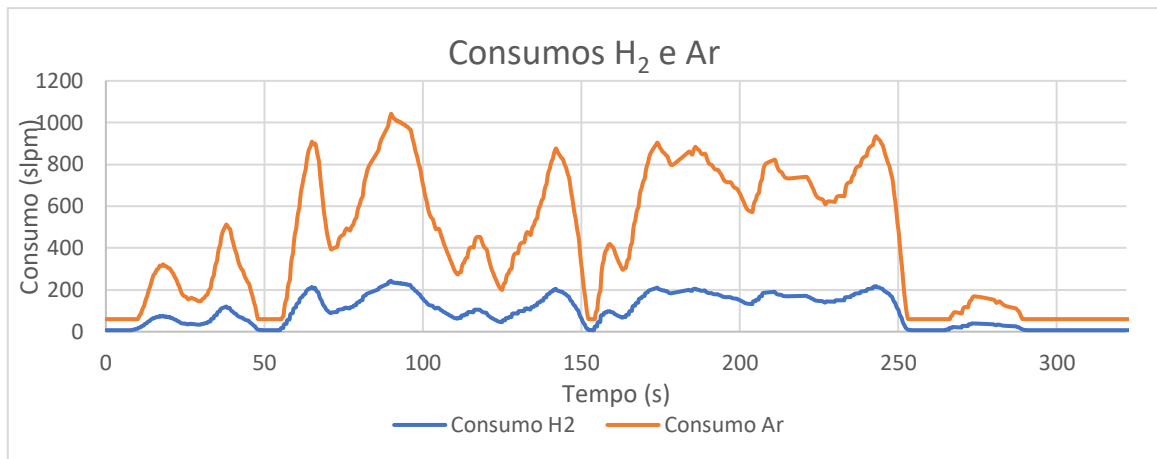


Figura 5-22 Consumos com bateria Iões de lítio de 50Ah com carga inicial 50%

Na simulação com bateria de chumbo de 50 Ah com carga inicial de 50% e um peso do veículo de 1982Kg, verificou-se que a velocidade real acompanha a velocidade de referência e o consumo durante a simulação de 320 s e de 0,146kg ligeiramente superior a valor do teste com bateria iões de lítio de 50Ah.

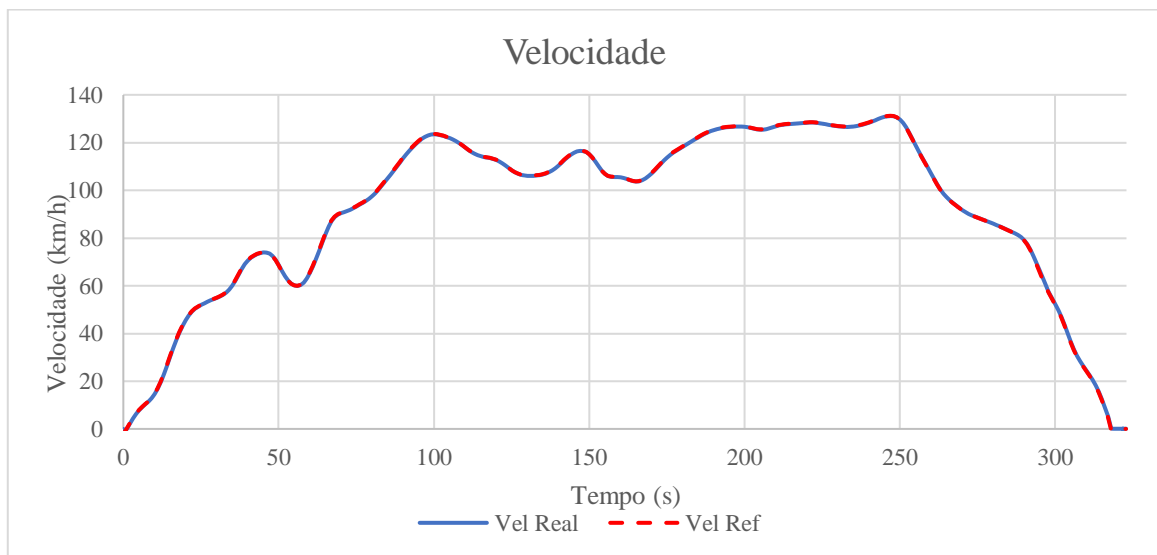


Figura 5-23 Velocidade com bateria de chumbo de 50Ah com carga inicial 50%

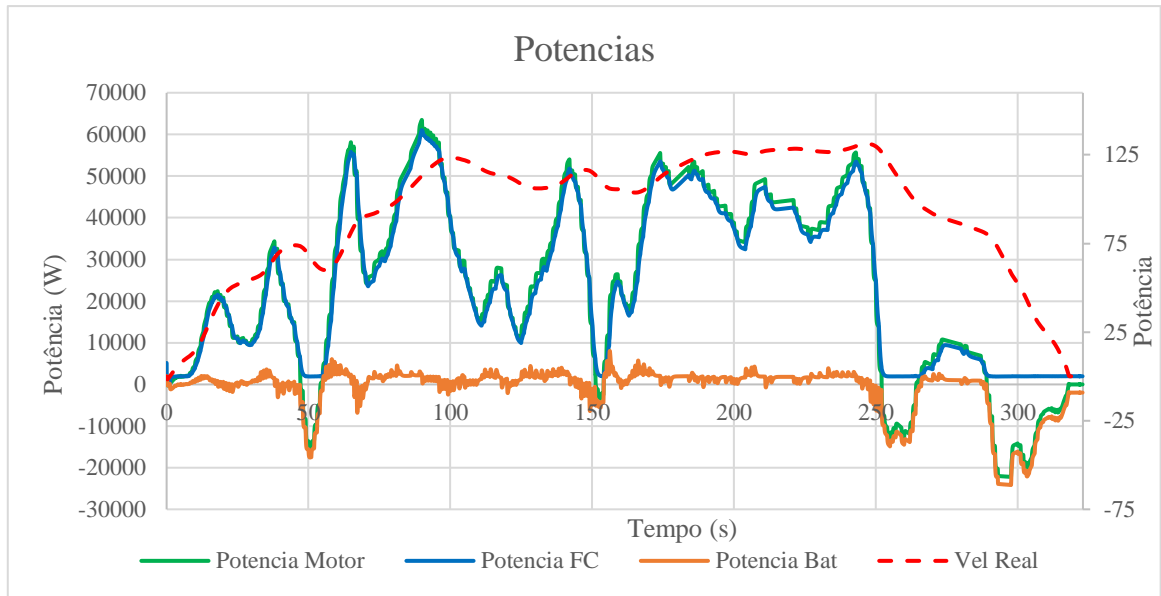


Figura 5-24 Balanços de potências com bateria de chumbo de 50Ah com carga inicial 50%

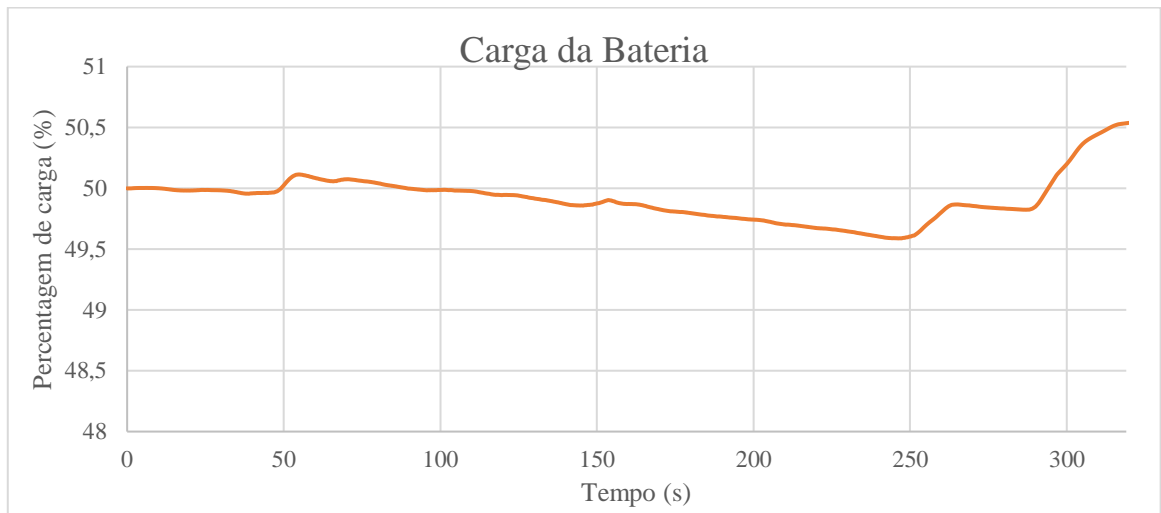


Figura 5-25 Carga com bateria chumbo de 50Ah com carga inicial 50%

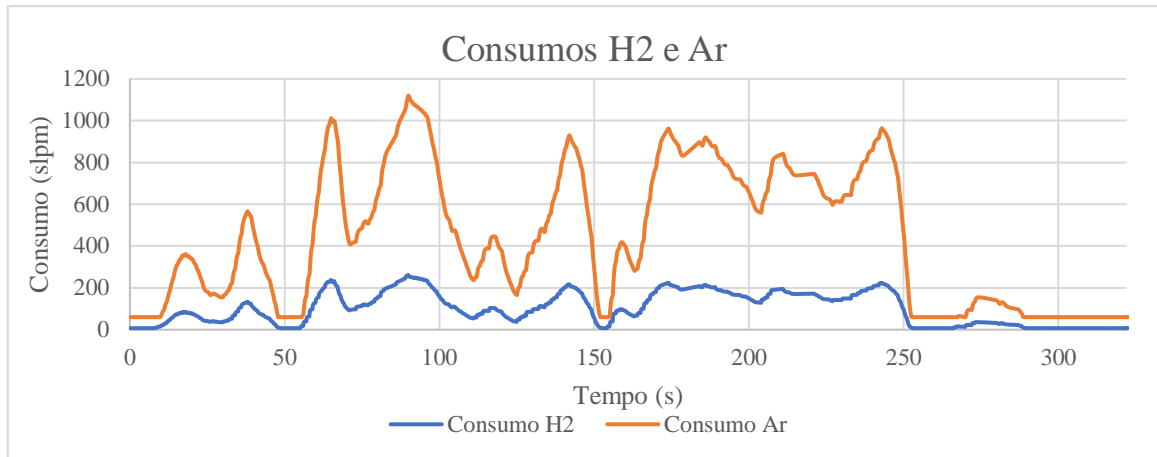


Figura 5-26 Consumos com bateria de chumbo de 50Ah com carga inicial 50%

#### 5.4.2.2. Simulação com bateria de 14Ah variando a carga inicial.

Na simulação com bateria Iões de lítio de 14 Ah com carga inicial de 100% e um peso do veículo de 1656Kg, verificou-se que a velocidade real acompanha a velocidade de referência e o consumo durante a simulação de 320 s e de 0,141kg. O aumento da carga inicial não tem influência nos resultados sendo idênticos a simulação com carga inferior. Não foi feito teste com carga inicial inferior, porque o modelo está limitado a 40%, situação provavelmente para manter as performances do veículo e também para segurança.

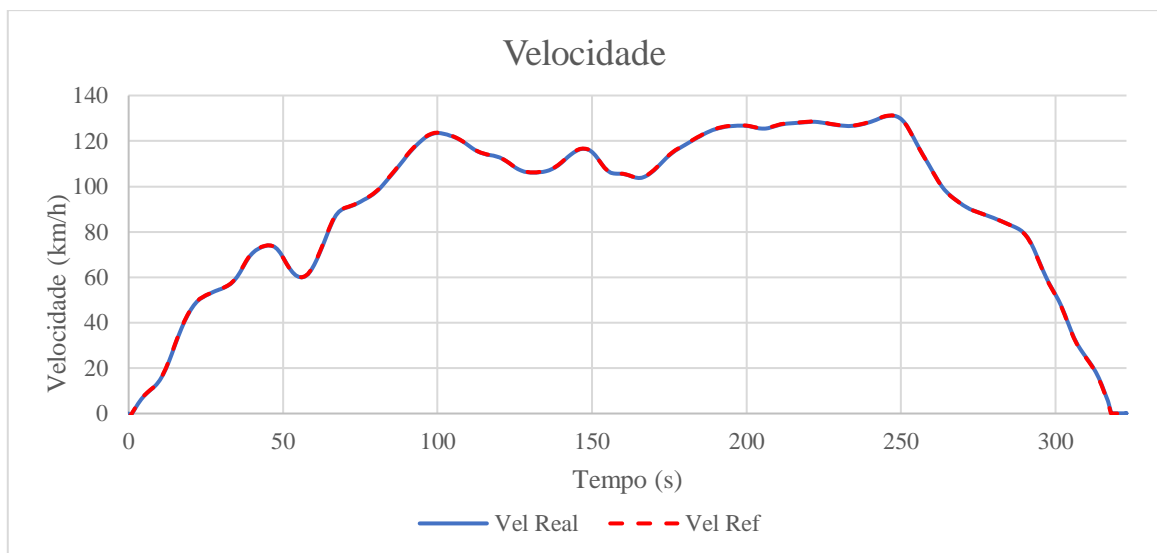


Figura 5-27 Velocidade com bateria lítio-ion de 14Ah com carga inicial 100%

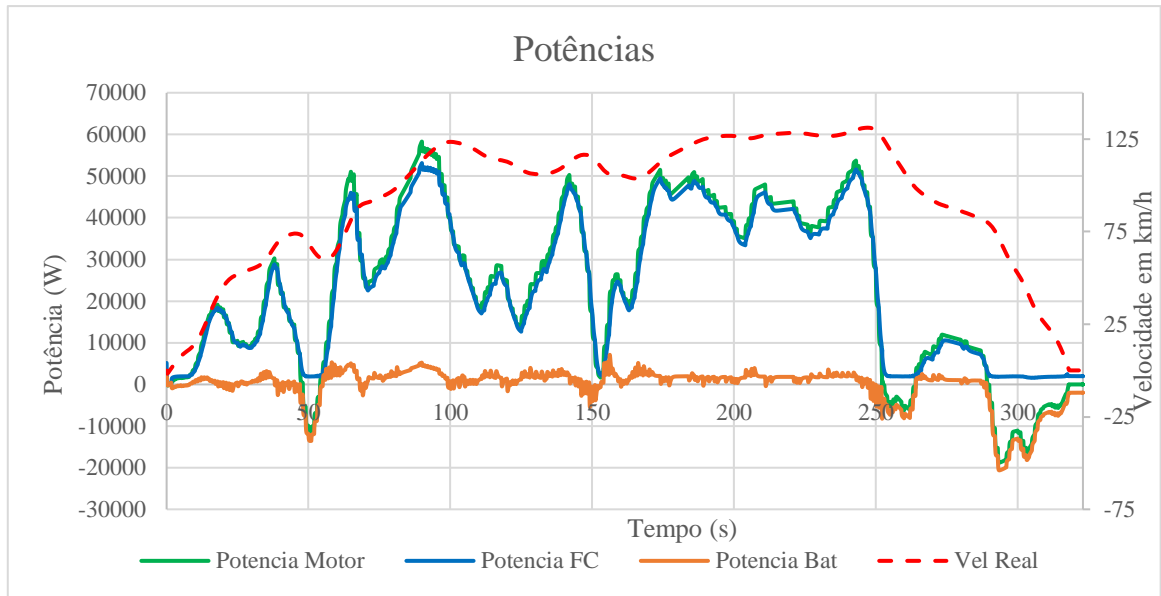


Figura 5-28 Balanços de potências com bateria iões de lítio de 14Ah com carga inicial 100%

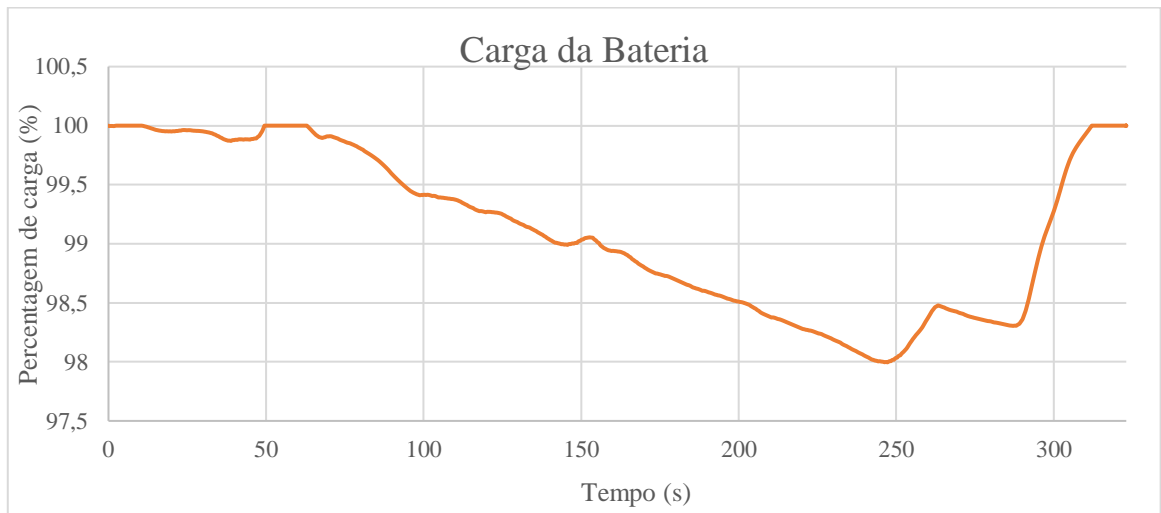


Figura 5-29 Carga com bateria iões de lítio de 14Ah com carga inicial 100%

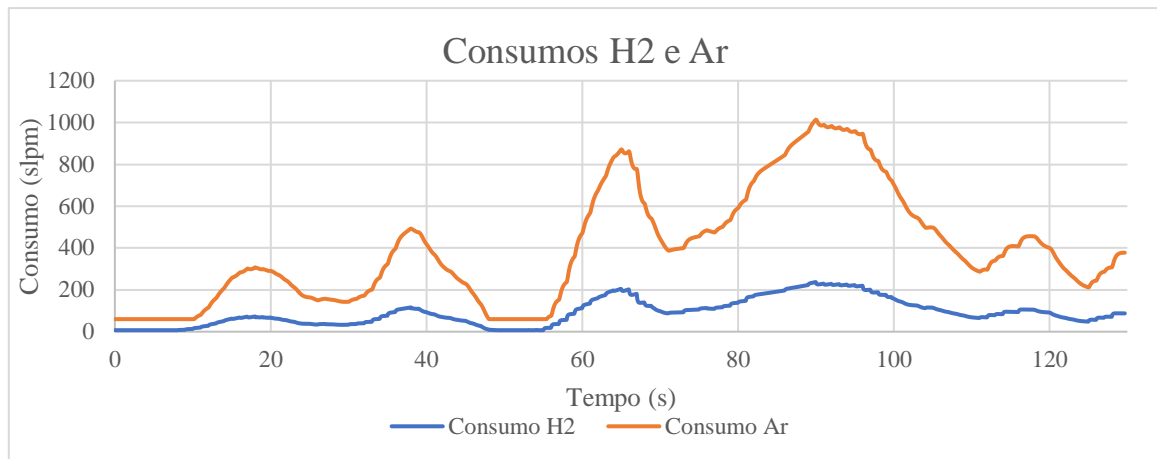


Figura 5-30 Consumos com bateria iões de lítio de 14Ah com carga inicial 100%

A bateria de iões de lítio tem melhor desempenho que as baterias de chumbo e Nickel-cadmium como indicado na Tabela 11. A bateria é usada para a recuperação de energia aquando da desaceleração e travagem, apoiando a célula de combustível no fornecimento de energia ao motor. A capacidade da bateria tem influência no peso do veículo e por consequência aumenta o consumo e diminui a distância percorrida.

#### 5.4.1. Simulação realizada de um ciclo de teste da WLTP

A partir da simulação realizada de um ciclo de teste WLTP de classe 3b de duração de 30 minutos do veículo de célula de combustível com bateria de lítio-ion, podemos retirar o balanço de potências do motor, da célula de combustível, da bateria, e também a velocidade do veículo com o consumo de hidrogénio.

No teste com uma bateria de 13,9Ah de 288V de iões de lítio com carga inicial da bateria a 50%, foi consumido 0,317 kg de hidrogénio para uma distância de 23,266 Km que se traduz num consumo de 1,343 kg/100 km, com o reservatório cheio de 5,31Kg de hidrogénio. Considerando que o depósito foi completamente consumido, o veículo poderá percorrer 395,3Km.

No final do teste WLTP a produção de água a partir da equação (2-39) varia entre 2,3 e 2,5 litros, considerando que os resultados foram obtidos com uma célula de combustível que varia entre 420 e 525 células. Foram contemplados esses valores devido à falta de informação do veículo.

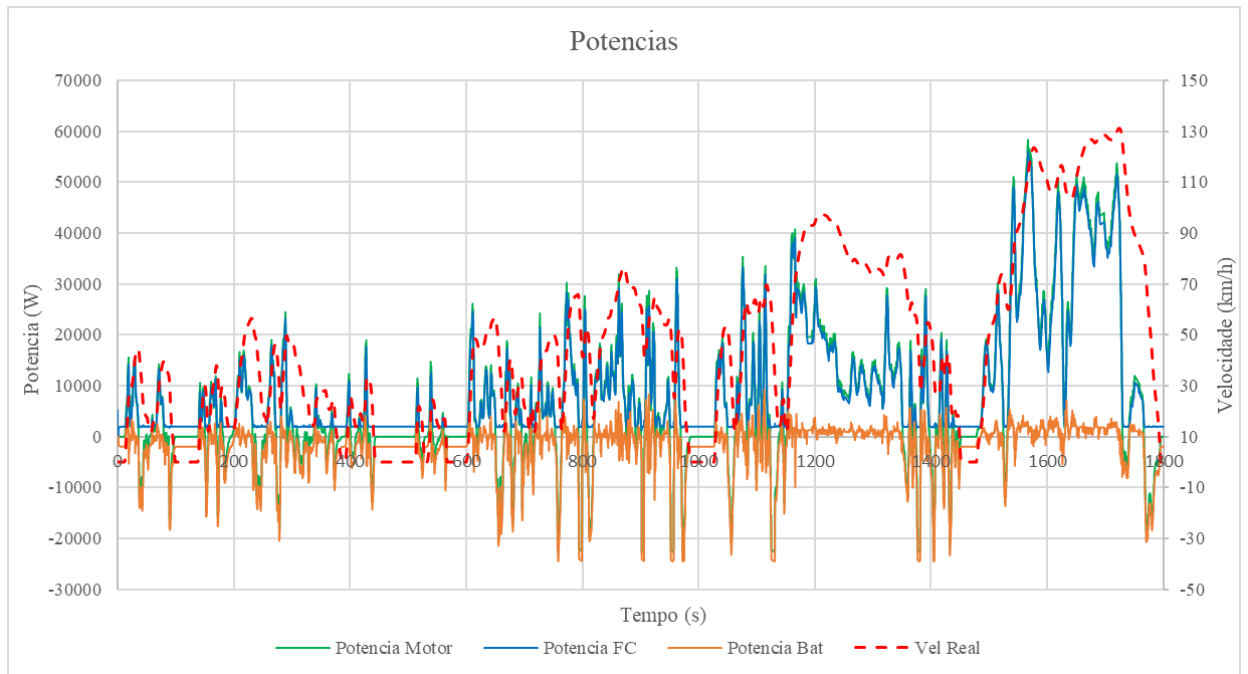


Figura 5-31 Potências obtidas no teste da WLTP com bateria de íões de lítio

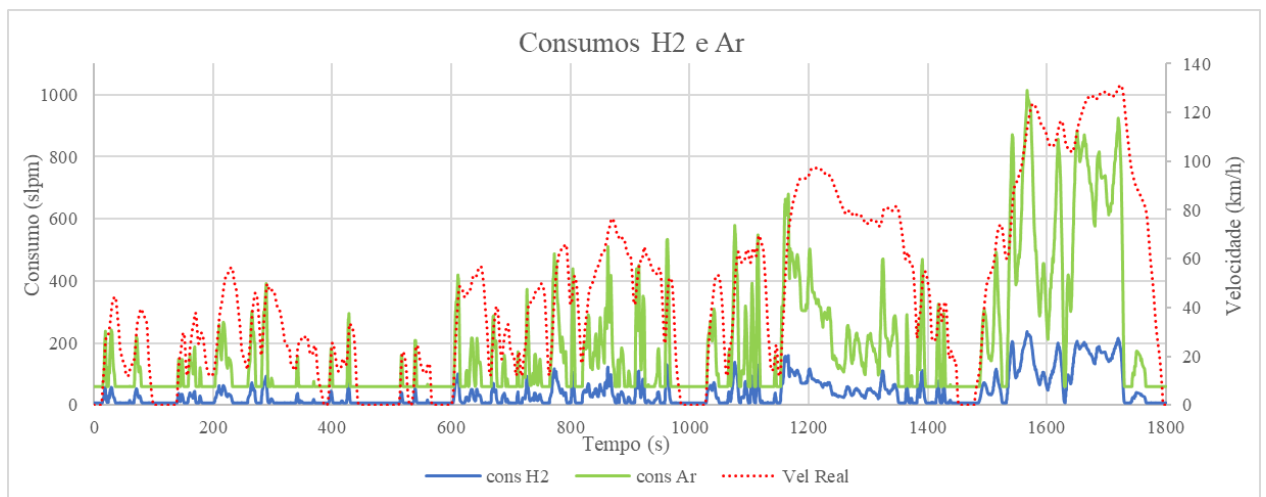


Figura 5-32 Consumo H<sub>2</sub> e Ar obtidos no teste da WLTP com bateria de íões de lítio

A mesma simulação realizada de um ciclo de teste WLTP de classe 3b, mais com bateria de chumbo com as potências obtidas Figura 5-33, e a velocidade do veículo com o consumo de hidrogénio Figura 5-34.

No teste com uma bateria de 13,9Ah de 288V de chumbo com carga inicial da bateria a 50%, foi consumido 0,322kg de hidrogénio para uma distância de 23,266 Km que se traduz num consumo de 1,363 kg/100 km, com o reservatório cheio de 5,31Kg de hidrogénio, considerando que o um depósito foi completamente consumido, o veículo poderá percorrer 389,4 Km.

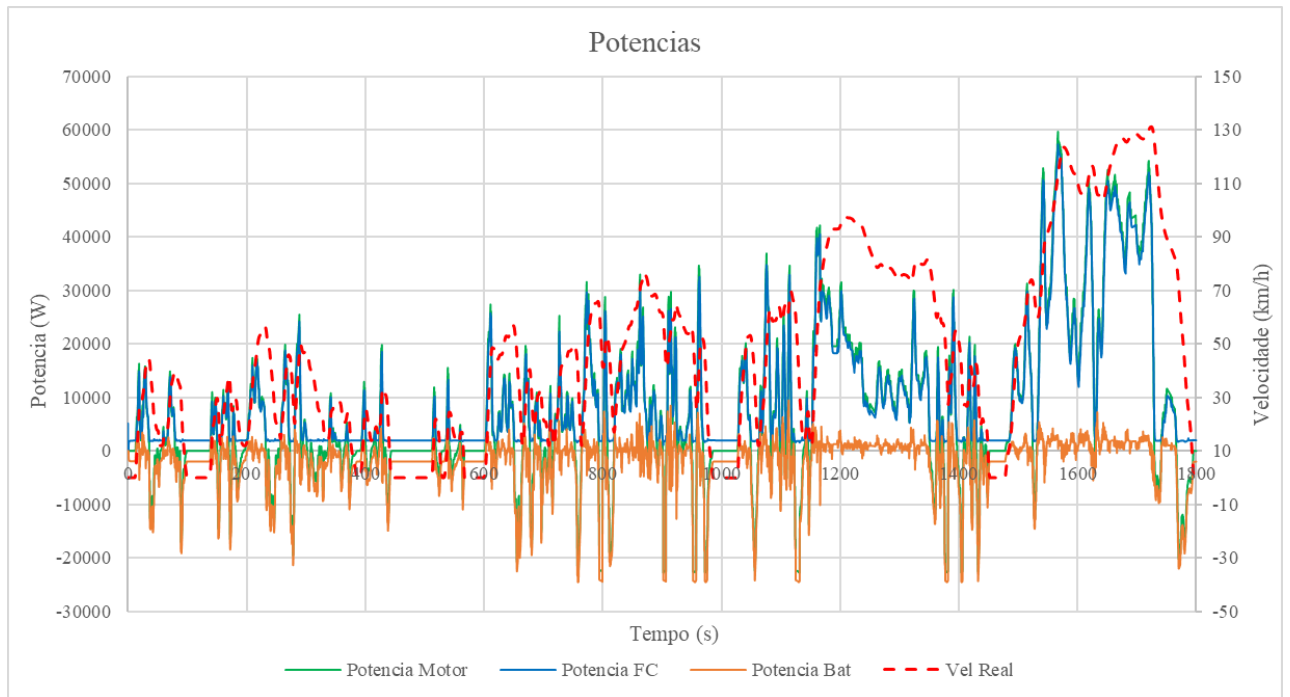


Figura 5-33 Potências obtidas no teste da WLTP com bateria de chumbo

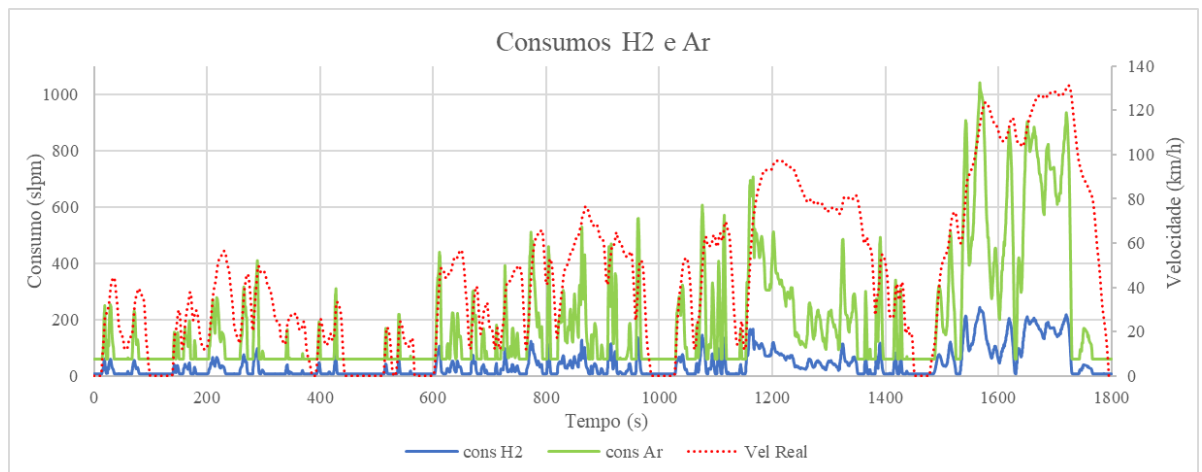


Figura 5-34 Consumo H<sub>2</sub> e Ar obtidos no teste da WLTP com bateria de chumbo

O consumo ligeiramente superior da bateria de chumbo relativamente a da bateria de lítio-ion deve-se ao peso ser mais elevado para a bateria de chumbo aumentando o peso do veículo em mais 64 Kg (valor determinado usando a Tabela 11), com o reservatório cheio o veículo pode percorrer 5,9 km a mais com a bateria de iões de lítio.

## **6. Conclusões**

### **6.1. Conclusões gerais**

Atualmente estamos numa fase em que existe uma preocupação devido ao aumento da poluição atmosférica que está a alterar o clima. Para contrariar esse ciclo temos de alterar as fontes de energia para energias mais ecológicas, uma delas poderá ser o hidrogénio, se conseguirmos produzir o hidrogénio com fontes de energia verde.

Esta dissertação procurou descrever o estado da arte, os meios de produção de hidrogénio, descrever as células de combustível existentes, descrevendo os seus componentes e reações químicas envolvidos no processo de geração de energia.

Conhecer os fatores que afetam o desempenho de uma célula de combustível é importante para poder fazer o estudo do comportamento dessa tecnologia e viabilizar a sua utilização prática. Nesse sentido, através da modelação matemática e do modelo de simulação desenvolvido no *Matlab/Simulink*, foi possível a verificação da influência dos diversos fatores e parâmetros envolvidos numa célula de combustível. Variando esses parâmetros podemos verificar como afetam a tensão e a potência de saída disponibilizado por uma célula.

Embora existam poucas informações técnicas sobre o Honda FCX Clarity, foi possível validar os resultados da simulação usando variáveis conhecidas, como a aceleração de 0-100 km/h, a velocidade máxima e o consumo de hidrogénio. A velocidade máxima do carro é de 163km/h, O carro faz dos 0 aos 100 km/h em 10 s e o consumo para uma distância de 23,266 Km é de 1,34 kg/100km.

### **6.2. Perspetivas de desenvolvimentos futuros**

Estudo de outros tipos de célula de combustível através da simulação bem como a realização de testes reais para poder obter valor mais precisos.

Estudo da viabilidade de aproveitamento da energia produzida no veículo como a energia das travagens, e utilizá-la na eletrólise da água criando hidrogénio formando assim um ciclo.

Estudo sobre o melhoramento da eficácia da produção de hidrogénio minimizando as perdas na cadeia de produção e transporte do hidrogénio



## Referências

- [1] Conselho de Ministros, “Resolução do Conselho de Ministros n.º 63/2020 - Plano Nacional do Hidrogénio,” *Diário da República*, 2020.
- [2] S. Menia, I. Nouicer, Y. Bakouri, A. M’Raoui, H. Tebibel, and A. Khellaf, “Production d’hydrogène par procédés biologiques,” *Oil Gas Sci. Technol.*, vol. 74, 2019, doi: 10.2516/ogst/2018099.
- [3] C. M. Kalamaras and A. M. Efstathiou, “Hydrogen Production Technologies: Current State and Future Developments,” *Conf. Pap. Energy*, vol. 2013, pp. 1–9, 2013, doi: 10.1155/2013/690627.
- [4]. Alleau; P.Malbrunot; J. Saint-Just, “Production d’hydrogène à partir de combustibles fossiles,” *Ifp – Afhyprac*, pp. 1–15, 2014.
- [5] J. De Castro, R. Rivera-Tinoco, and C. Bouallou, “Hydrogen production from natural gas: Auto-Thermal Reforming and CO<sub>2</sub> capture,” *Chem. Eng. Trans.*, vol. 21, no. August, pp. 163–168, 2010, doi: 10.3303/CET1021028.
- [6] R. Bhandari, C. A. Trudewind, and P. Zapp, “Life cycle assessment of hydrogen production via electrolysis - A review,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 85. Elsevier Ltd, pp. 151–163, Dec. 15, 2014, doi: 10.1016/j.jclepro.2013.07.048.
- [7] J. Rodríguez and E. Amores, “Cfd modeling and experimental validation of an alkaline water electrolysis cell for hydrogen production,” *Processes*, vol. 8, no. 12, pp. 1–17, 2020, doi: 10.3390/pr8121634.
- [8] Ö. F. Selamet, F. Becerikli, M. D. Mat, and Y. Kaplan, “Development and testing of a highly efficient proton exchange membrane (PEM) electrolyzer stack,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 17, pp. 11480–11487, 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.01.129.
- [9] M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, and D. Stolten, “A comprehensive review on PEM water electrolysis,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 12, pp. 4901–4934, 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.01.151.
- [10] K.-Y. Show, *Bioreactor and Bioprocess Design for Biohydrogen Production*. 2019.
- [11] M. F. Attach, R. D. Hydrog, E. Renouvelables, and C. E-mail, “De L ’ Eau À Haute Température,” no. 3, pp. 4–5.

- [12] S. Fujiwara *et al.*, “Hydrogen production by high temperature electrolysis with nuclear reactor,” *Prog. Nucl. Energy*, vol. 50, no. 2–6, pp. 422–426, 2008, doi: 10.1016/j.pnucene.2007.11.025.
- [13] H. N. Kaoru Onuki, “IS Process for thermochemical hydrogen production,” p. 54, 1994.
- [14] O. Bičáková and P. Straka, “Production of hydrogen from renewable resources and its effectiveness,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 16, pp. 11563–11578, 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.05.047.
- [15] L. Giorgi and F. Leccese, “Fuel Cells: Technologies and Applications,” pp. 1–20, 2013.
- [16] C. Cooper and C. N. Curtis, *Problems and solutions*, vol. 47, no. 3. 2016.
- [17] M. Alhassan and M. Umar Garba, “Design of an Alkaline Fuel Cell,” *Leonardo Electron. J. Pract. Technol.*, vol. 5, no. January 2016, pp. 99–106, 2006, [Online]. Available: <http://www.doaj.org/doaj?func=openurl&issn=15831078&date=2006&volume=5&issue=9&spage=99&genre=article>.
- [18] Kerry-Ann Adamson, *Stationary Fuel Cells*. 2007.
- [19] R. Costa, “Célula Combustível De Membrana Polimérica Em Regime Estático E,” no. January, 2008.
- [20] J. Larminie and A. Dicks, “Appendix 2: Useful Fuel Cell Equations,” *Fuel Cell Syst. Explain.*, pp. 395–400, 2013, doi: 10.1002/9781118878330.app2.
- [21] J. Larminie and A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*. 2003.
- [22] R. Santos, “Implementation in industry of an electric power generation system using hydrogen – Case study,” pp. 1–9, 1959.
- [23] J. L. Hall, “Cell components,” *Phytochemistry*, vol. 26, no. 4, pp. 1235–1236, 1987, doi: 10.1016/s0031-9422(00)82398-5.
- [24] N. Unies, “Registre mondial,” vol. 23071, 2013.
- [25] N. Overall *et al.*, “Honda Clarity press,” *Fuel Cell*, no. november, 2007.
- [26] “Redução das emissões de CO2 dos automóveis novos de passageiros e dos veículos comerciais ligeiros novos,” [Online]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal->

content/PT/TXT/?uri=LEGISSUM%3A4396542.

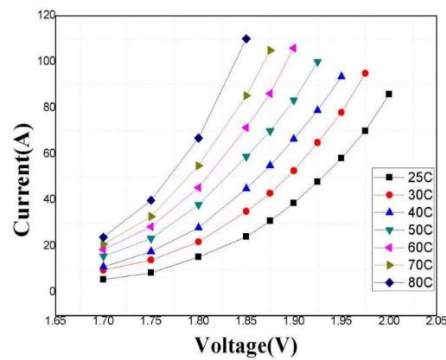
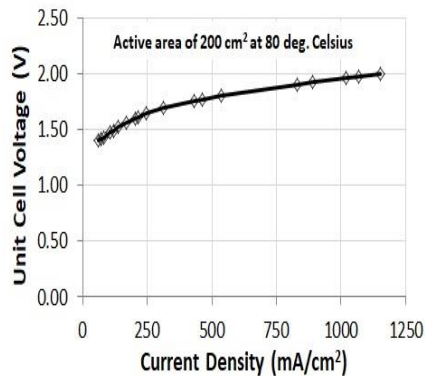
- [27] I. sobre Vehiculos, “O que é o WLTP,” *impostosobreveiculos.info*.
- [28] “O que é o ciclo de homologação WLTP,” [Online]. Available: <https://quilometrosquecontam.com/o-que-e-o-ciclo-de-homologacao-wltp-e-que-diferencas-tem-em-relacao-ao-nedc/>.
- [29] M. Gis and M. Bednarski, “Comparative studies of harmful exhaust emission from a hybrid vehicle and a vehicle powered by spark ignition engine,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 421, no. 4, 2018, doi: 10.1088/1757-899X/421/4/042022.
- [30] “Comparison Table of Secondary Batteries,” [Online]. Available: <https://batteryuniversity.com/article/bu-107-comparison-table-of-secondary-batteries>.
- [31] <https://www.fuelcellstore.com/alkaline-water-electrolyzer-stack-20-cell>, *FuelCellStore*. .

## Anexos

### Descrição de um eletrolisador de água alcalina 20 células



Foto de um eletrolisador de água alcalina 20 células[31]



#### Technical Specifications[31]:

- Size: 265 X 265 X 150 mm
- Material: FRP, Engineering plastic
- Number of Cells: 20
- Membrane: Proprietary porous polymer
- Electrode Material: Proprietary nickel based electrode
- Electrolyzer Current Range (at 36V and 80°C): 60 - 100A (depending on the operational temperature)
- Electrolyzer Power Range: 600W - 3.2kW
- Electrolyzer Current Density Range (at 1.8V/cell): 300 to 500 mA/cm<sup>2</sup> (depending on the operational temperature). The electrolyzer stack has the potential to achieve higher current densities.
- Electrolyte: Alkali Solution (KOH, 30wt%)
- Operating Temperature Range: 15 - 85°C