

SISTEMA DE PRODUÇÃO E ARMAZENAMENTO DE HIDROGÉNIO INTEGRADO BASEADO EM HIDRETOS METÁLICOS PARA APLICAÇÕES ESTACIONÁRIAS

Rangel C.M. *, Fernandes V.R. *, Gano A.J. *

* Laboratório Nacional de Energia e Geologia, Estrada do Paço do Lumiar 22, Lisboa 1649-038, Portugal,
carmen.rangel@lneg.pt

<https://doi.org/10.34637/cies2020.2.5153>

RESUMO

Um protótipo laboratorial constituído por um sistema eletroquímico compacto de produção e armazenamento, baseado em hidretos metálicos e de elevada reversibilidade no processo carga/descarga é demonstrado. O reator, fabricado em aço inoxidável 316L com capacidade até 15 bar de pressão interna, é constituído por eléctrodos de trabalho de LaNi_5 modificado (após substituição do Ni com pequenas quantidades de Al e Co para melhoria das propriedades termodinâmicas da liga, com composição química $\text{LaNi}_{4,3}\text{Co}_{0,4}\text{Al}_{0,3}$) e contra-eléctrodos de espuma de Ni, utilizando como eletrólito uma solução 35 wt% de KOH, podendo trabalhar em configuração uni ou multicelular. A liga apresenta excelente reversibilidade e estabilidade na ciclagem sendo carregada/descarregada a temperatura e pressão ambientes, utilizando energia da rede ou energia proveniente de painel fotovoltaico. Foram estabelecidos critérios para a quantificação do estado de plena carga e descarga total. A modularidade e a linearidade do sistema permitem o aumento da sua capacidade pela adição de eléctrodos, a serem ligados em paralelo, como indicado pelos resultados preliminares em configuração multicelular com alimentação proveniente de energia solar. O gerador inclui ainda um sistema eletrónico específico de monitorização e controlo, tanto em termos de hardware como do respetivo software de desenvolvimento *in-house* com vista a otimizar o desempenho e a eficiência energética global do sistema durante as fases de carga e descarga de hidrogénio. O sistema de monitorização e controlo incorpora capacidade local de aquisição e processamento de dados dos diversos sensores e atuadores incorporados no sistema, que podem ser facilmente expandidos devido à sua modularidade.

PALAVRAS-CHAVE: Hidrogénio, produção e armazenamento, hidretos metálicos, energias renováveis

ABSTRACT

A laboratory prototype constituted by a compact electrochemical system for the production and storage of hydrogen, based on metallic hydrides, with high reversibility in the charge/discharge process is demonstrated. The reactor in 316 L stainless steel with a capacity up to 15 bar of internal pressure is constituted by working electrodes of alloy $\text{LaNi}_{4,3}\text{Co}_{0,4}\text{Al}_{0,3}$ and counter-electrodes of Ni foam in an electrolyte solution of 35% KOH. The substitution of Ni for small amounts of Al and Co, brought improvements in the thermodynamic properties of the alloy. The reactor uses unicellular or multicellular configurations. The alloys show excellent reversibility and stability under cycling at room temperature and pressure demonstrated either when powered by the grid or by off-grid renewable energy. Criteria for the quantification of the state of full charge and full discharge were established. Modularity and linearity of the system allowed the increase of the capacity of the system by the increase of the number of working electrodes, connected in parallel, as indicated by preliminary results. The generator includes an electronic specific system for monitoring and control being developed *in-house*.

KEYWORDS: Hidrogénio, produção e armazenamento, hidretos metálicos, energias renováveis

INTRODUÇÃO

O hidrogénio surge nos últimos anos como um vetor energético de relevância crescente na visão de um futuro energeticamente sustentável. A evolução favorável dos custos de produção de hidrogénio a partir de fontes renováveis, juntamente com a urgência em diminuir as emissões de gases de efeito de estufa, tem dado ao hidrogénio um protagonismo político e económico sem precedentes. O hidrogénio verde, produzido a partir de eletrólise da água e de energia de origem renovável, deverá ter um desenvolvimento acentuado nos próximos anos, permitindo um crescimento do mercado da eletricidade renovável e um alargamento da penetração destas soluções, fomentando o avanço na investigação e implementação de sistemas de armazenamento e geração de energia utilizando hidrogénio (Mohammadi et al., 2018; LNEG, 2019).

A seleção do tipo de armazenamento mais adequado para uma determinada aplicação é função não só da quantidade de armazenamento necessária, custo, eficiência e requerimentos de volume e peso, mas também da taxa de ciclo desejada. A tabela 1 apresenta as características mais relevantes das tecnologias de armazenamento atuais, assinalando valores para os indicadores mencionados, (IEA, 2015; LNEG, 2018). O hidrogénio comprimido permite aplicações de pequena a média escala e que requerem elevadas taxas de ciclo, sendo mais eficiente do que o hidrogénio líquido, embora este proporcione uma densidade mais elevada de energia por unidade de volume. Note-se que o investimento em instalações criogénicas e o uso intensivo de energia na liquefação, assim como perdas por evaporação, têm limitado a utilização desta tecnologia. O armazenamento geológico é altamente eficiente e pode proporcionar o armazenamento de grandes quantidades de gás por longos períodos de tempo. Os hidretos metálicos apresentam uma densidade de energia por unidade de volume elevada (maior do que hidrogénio líquido) a pressão e temperatura ambientes; no entanto, apresentam densidades de energia por unidade de massa muito baixas, o que exclui a sua utilização em aplicações importantes. Os hidretos metálicos podem ser uma forma útil de armazenar dezenas de MWh para sistemas com taxas de ciclo médias, mas ainda é preciso demonstrar a sua viabilidade técnico-económica.

Tabela 1. Características das tecnologias de armazenamento de hidrogénio

Características	Hidrogénio comprimido	Armazenamento geológico	Hidrogénio líquido	Hidretos metálicos
Capacidade (kWh)	102 - 104	GWh a TWh	105 - 108	10-1 - 5 x 10 ³
Taxa de ciclo	Elevada - minutos	Baixa	Média - horas	Média - horas
Capacidade armazenamento	Elevada	Elevada	Baixa - evaporação	Elevada
Eficiência ^{a)} (%)	100 (s/compressão)	90-95 (c/compressão)	Evaporação (0.3%/dia)	100 (s/sistemas auxiliares)
Densidade gravimétrica (%)	3 - 4.8 (sistema)	n.e.	6.5 - 14 (sistema)	2 - 6.7 (material)
Densidade volumétrica ^{a)} (kWh/m ³)	567 - 1100	58 (a 20 bar)	1166 - 1333	< 5000
Custo ^{b)} (USD/kWh)	6-10	~8	0.8 - 10	> 15
Maturidade	Madura	I&D	Madura	I&D

^{a)} baseado no poder calorífico inferior do hidrogénio; ^{b)} os custos referem-se à saída de energia; n.e. = não especificado

As opções de armazenamento de H₂ utilizando hidretos metálicos, acoplados a eletrolisadores e células de combustível, capazes de operar tanto a altas como a baixas temperaturas, encontram-se atualmente em demonstração, com o objetivo de serem utilizados em sistemas estacionários de armazenamento de energia para aplicações “off-grid” ou de balanceamento de carga na rede de distribuição de energia elétrica. Contudo, existe ainda um conjunto de questões, às quais esforços de I&D são dedicados, nomeadamente a lenta cinética de reação, a reversibilidade e temperaturas elevadas de deshidrogenação (Rusman et al., 2016).

A fórmula comum para os hidretos metálicos é A_mB_nH_x, tendo as ligas do tipo AB₅ excelentes propriedades de absorção de hidrogénio. Dentro deste grupo, os hidretos baseados em LaNi₅ têm sido investigados, como potenciais materiais para armazenamento de H₂, devido à sua rápida cinética e pela capacidade de armazenar hidrogénio de modo reversível à temperatura ambiente (Prigent et al., 2012). Estes hidretos apresentam fácil ativação e podem libertar hidrogénio até 1.3 - 1.5 wt%. Contudo, a sua capacidade de armazenamento e estabilidade diminuem com a ciclagem. Neste sentido, têm sido conduzidos estudos ao longo dos últimos anos para melhorar as propriedades termodinâmicas, estruturais e cinéticas dos hidretos baseados em LaNi₅, substituindo o Ni por outros metais.

Neste trabalho utiliza-se a liga LaNi₅, como liga base, substituindo o Ni por pequenas quantidades de alumínio e de cobalto, já que a pressão de equilíbrio destes hidretos pode assim ser ajustada, podendo também trazer melhorias na

sua resistência térmica e na degradação com a ciclagem (Sharma et al., 2014). A substituição de Ni por alumínio nestes hidretos está associada a melhorias significativas no seu desempenho e estabilidade, para além de diminuição da pressão de equilíbrio; em geral, a capacidade máxima de armazenamento de hidrogénio aumenta com o incremento de Al na estrutura, a todas as temperaturas. A substituição de pequenas quantidades de Ni por cobalto melhora a estabilidade termodinâmica da liga e a sua resistência à corrosão aumentando a capacidade de ciclagem e de electroxidação do hidreto final.

O carregamento de hidretos metálicos pode ser efetuado em fase gasosa ou utilizando água como eletrólito, como indicado na Fig 1. Neste trabalho são efetuadas as duas modalidades, a primeira para a caracterização da liga e a segunda para os ciclos de carga/descarga. O hidrogénio molecular é dissociado à superfície antes da absorção com a recombinação dos átomos de hidrogénio ocorrendo no processo de desorção, para formar H₂ gasoso. Os aspetos termodinâmicos da formação de hidretos a partir do hidrogénio gasoso são descritos pelas isotérmicas pressão-composição. O metal hospedeiro dissolve inicialmente algum hidrogénio em solução sólida (fase-α), mas à medida que a pressão de hidrogénio e a concentração de H no metal incrementa, as interações entre os átomos de hidrogénio a nível local tornam-se preponderantes dando início à fase de nucleação e crescimento do hidreto (fase-β). Enquanto as duas fases coexistirem as curvas isotérmicas apresentam um patamar constante, cuja extensão determina quanto H₂ pode ser armazenado reversivelmente no hidreto metálico, com pequenas variações de pressão. Neste trabalho apresenta-se um protótipo que demonstra um sistema compacto de produção e armazenamento integrado, de elevada reversibilidade no processo carga/descarga e modular. Compara-se a sua operação e desempenho alimentado com energia da rede e com energia solar fotovoltaica, introduzindo também um sistema eletrónico específico de monitorização e controlo, em desenvolvimento *in-house*.

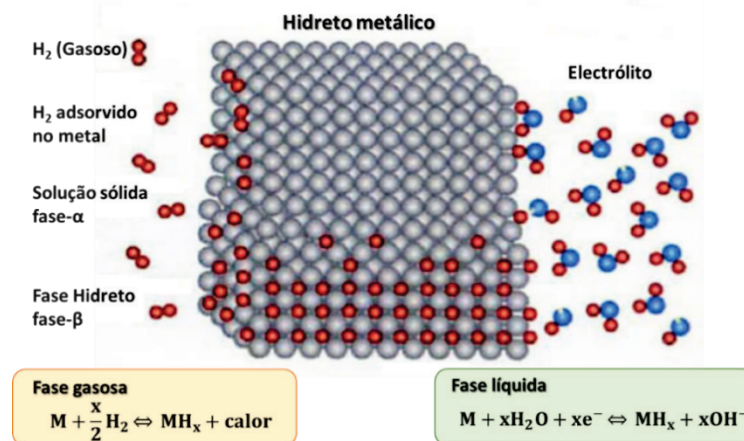


Fig. 1 Modelo esquemático do processo de carga de hidrogénio em hidretos metálicos, mostrando carregamento a partir de hidrogénio gasoso e por dissociação de moléculas de água (Adaptado de Schlapbach et al., 2001).

EXPERIMENTAL

Um sistema eletroquímico baseado em hidretos metálicos tem vindo a ser desenvolvido no LNEG, integrando, num único sistema compacto e de baixo custo, a produção e o armazenamento de hidrogénio. No trabalho agora apresentado descreve-se o protótipo do reator em desenvolvimento, fabricado em aço inoxidável 316L com um volume interno de 1.6 litros e com capacidade até 15 bar de pressão interna, sendo constituído por eléttodos de trabalho de hidretos metálicos de composição química LaNi_{4.3}Co_{0.4}Al_{0.3} e contra-eléttodos de espuma de Ni, utilizando como eletrólito uma solução 35 wt% de KOH (Fig. 2). O reator poderá trabalhar em configuração uni ou multicelular com os eléttodos de trabalho ligados em paralelo.

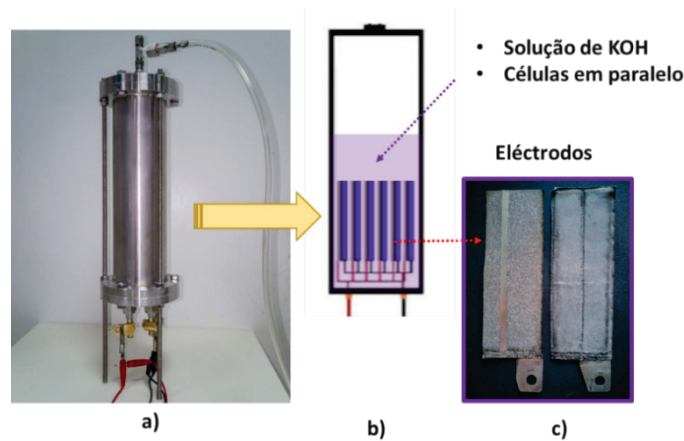


Fig. 2 Reator em aço inox 316 L (a), esquema mostrando a configuração interna do reator indicando ligação em paralelo dos eléctodos (b), vista do eléctrodo de trabalho e contra-eléctrodo (c).

A caracterização da liga foi efetuada utilizando Difração de Raio-X e os dados obtidos comparados com os da liga LaNi_5 , considerada como referência (Rangel, 2009). Um equipamento do tipo Sievert (Labtech Ltd, Bulgária) foi utilizado para determinar as propriedades de absorção/desorção da liga, a partir da fase gasosa. As curvas PCT foram obtidas num intervalo de pressões 1 - 40 bar para temperaturas entre 25 °C e 100 °C. A ativação das amostras foi efetuada a 25 bar, seguindo-se a medida do desempenho em três ciclos de absorção/desorção. Os ciclos de carga/descarga foram efetuados em configuração unicelular no reator protótipo utilizando energia da rede e também energia proveniente de painéis fotovoltaicos. As velocidades de carga / descarga do H_2 foram caracterizadas por medições da corrente aplicada e potencial resultante, assim como volumétricas, em proveta invertida, do H_2 e O_2 produzido. Os gases foram identificados utilizando um cromatógrafo MicroGC 3000 da Agilent.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O Hidreto Metálico e a sua Caracterização

A análise estrutural efetuada mostra que o hidreto metálico contém estruturas típicas de formato hexagonal CaCu_5 para ligas do tipo AB_5 e que não apresenta outros compostos intermetálicos pertencendo aos diagramas de fase La-Ni . A presença de níquel foi detetada como sendo a única impureza presente, com um conteúdo estimado inferior a 0.5%. Os parâmetros de rede do $\text{LaNi}_{4.3}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$ são semelhantes aos do LaNi_5 , mostrando, contudo, uma pequena expansão da célula unitária.

As isotérmicas PCT para a fase de desorção foram obtidas a partir da fase gasosa, no intervalo de temperaturas entre 25 e 100 °C. A pressão de equilíbrio aumenta com a temperatura enquanto a quantidade de H_2 absorvido decresce, sendo a quantidade máxima de H_2 desorvido de $160 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, o que corresponde a uma capacidade superior a 357 mAhg^{-1} , valor próximo do valor teórico calculado para o sistema LaNi_5H_6 (Yamaguchi et.al, 1994). A Fig. 3 mostra o gráfico de Van't Hoff derivado dos dados PCT obtidos da fase gasosa. Foi estimado um valor de 36 kJmol^{-1} para a entalpia de formação do hidreto.

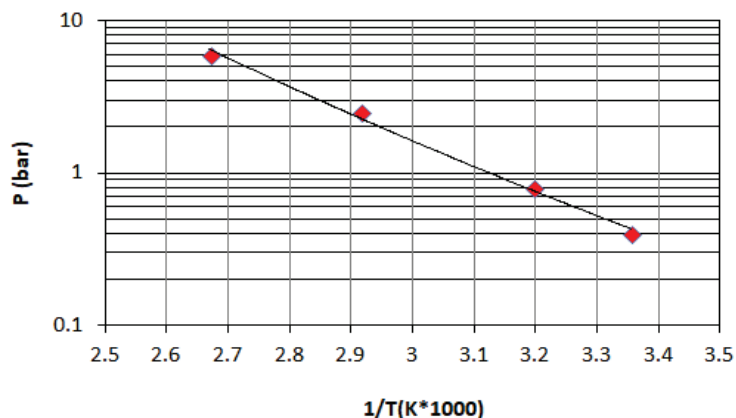


Fig. 3 Gráfico de Van't Hoff do hidreto metálico $\text{LaNi}_{4.3}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$ derivado de curvas PCT (usando Sievert), mostrando domínio de baixos valores de pressão e temperatura na desorção de hidrogénio, favoráveis à aplicação.

A Fig. 4 mostra a caracterização eletroquímica do eletrodo na forma de curva de polarização E-I, com um potencial de circuito aberto de 1.33V. É também evidente uma zona de polarização por ativação seguida de uma zona linear que está associada à resistência do sistema com um valor de 0.107Ω . Após análise da Fig. 4 foram selecionadas correntes de 1.15 e 2.3A para as experiências de carga/descarga para o reator com configuração unicelular utilizando energia da rede, e de 1.15A utilizando painel solar de 20W (valor de pico).

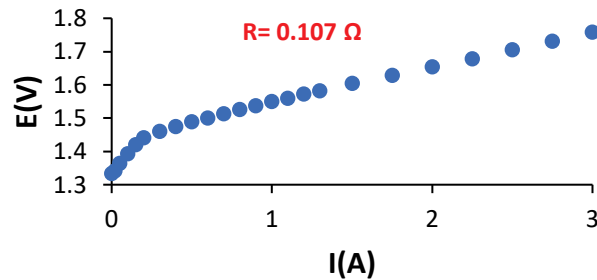


Fig. 4 Curva de polarização de célula contendo o hidreto metálico $\text{LaNi}_{4.3}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$ como eletrodo de trabalho e uma espuma de Ni, como contra-eletrodo, numa solução de 35% KOH.

O Processo de Carga e Descarga

A produção e o armazenamento de H_2 são efetuados, na fase de carga do sistema, através do fornecimento de energia elétrica externa. O processo induz a absorção do hidrogénio pelos eletrodos de hidretos metálicos, com libertação de O_2 , que é conduzido para o cromatógrafo e para o sistema implementado de medição do volume implementado. A fase de carga prossegue até se atingir a capacidade máxima de absorção de H_2 da liga metálica, o que é detetado pela existência de H_2 gasoso, proveniente da eletrólise da água, na análise cromatográfica. O volume de H_2 absorvido na fase de carga é assim estimado a partir do O_2 detetado, tomando em consideração a estequiometria da reação de eletrólise da água. Na fase de descarga, o hidrogénio armazenado é libertado através de fornecimento de energia elétrica auxiliar. A fase de descarga prossegue até todo o hidrogénio contido na liga ser descarregado, o que é detetado pelo súbito aumento do potencial da liga. O hidrogénio produzido é de um grau de pureza elevado, contendo algum vapor de água, podendo ser facilmente condicionado para cumprir com as especificações para alimentação de pilhas de combustível do tipo PEM (Norma ISO 14687- 3).

Na Fig. 5 apresentam-se os resultados obtidos com o protótipo de reator em configuração unicelular para os ciclos de carga e descarga, conduzidos a 2.3A, utilizando energia da rede elétrica, mostrando que o volume produzido pode ser libertado a 100% nas presentes condições experimentais, (Fig. 5a). Na Fig. 5b) mostra-se, de modo claro, quais os critérios a adotar como indicadores da realização da carga e descarga total do sistema em estudo, indicados pela quantidade de H_2 produzido por eletrólise e o potencial da liga, respetivamente. Foram também obtidos resultados diminuindo a corrente de alimentação do sistema para 1.15A, tendo-se obtido metade do volume em metade do tempo em comparação com os resultados a 2.3A, mostrando a excelente linearidade do sistema.

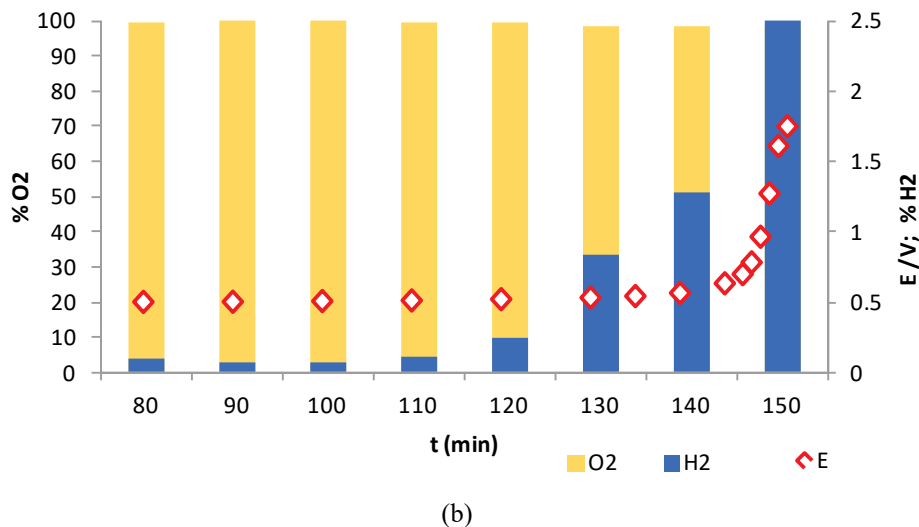
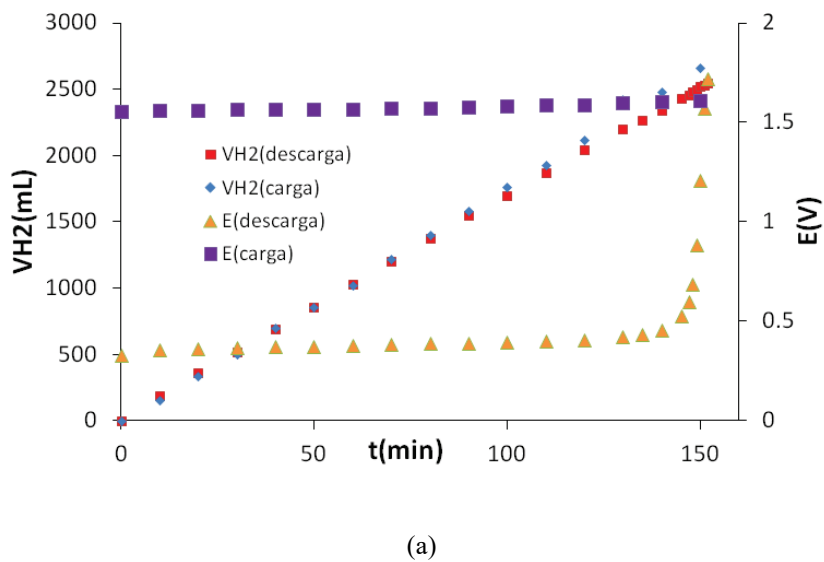


Fig. 5 Curvas de carga e descarga em célula única $\text{LaNi}_{4.3}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_{0.3}/\text{Ni}$ em 35% KOH mostrando o volume de hidrogênio armazenado e libertado assim com os respectivos potenciais de célula para uma corrente de 2.3A, utilizando energia da rede (a). Critérios indicadores do final da carga e descarga: % do H_2 no O_2 (carga total); evolução do potencial de célula com o tempo (descarga total) (b).

Foi também testado o comportamento do reator unicelular, utilizando energia solar como fonte de energia do processo. Utilizou-se para tal um painel fotovoltaico de silício policristalino com uma potência de pico de 20W e valores de I_{sc} e V_{oc} de, respetivamente, 1.24A e 21.5V. As curvas obtidas encontram-se na Fig. 6, mostrando o volume e valor do potencial para a carga/descarga, assim como os valores da irradiância solar.

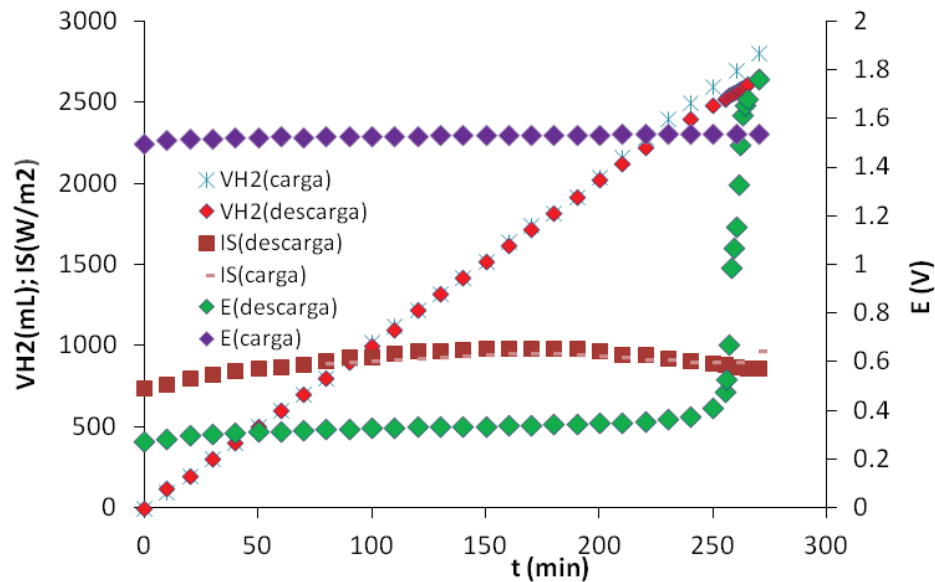


Fig. 6 Curvas de carga e descarga de célula e volume de hidrogénio armazenado/produzido de célula de $\text{LaNi}_{4,3}\text{Co}_{0,4}\text{Al}_{0,3}/\text{Ni}$ em 35% KOH utilizando energia solar com acoplamento direto de painel fotovoltaico de 20W (pico), mostrando-se também a irradiação solar (IS) durante ambas as fases.

O Sistema de Monitorização e Controlo

Encontra-se em desenvolvimento um sistema eletrónico específico de monitorização e controlo para o protótipo de produção e armazenamento, tanto em termos de hardware como do respetivo software. O seu objetivo é o de otimizar o desempenho e a eficiência energética global do sistema durante as fases de carga e descarga de H_2 , visando a utilização de energia da rede e a proveniente de sistema fotovoltaico. Este sistema de monitorização e controlo incorpora capacidade local de aquisição e processamento de dados dos diversos sensores e atuadores incorporados no sistema, que podem ser facilmente expandidos devido à sua modularidade. Permite monitorizar as principais grandezas físico-químicas durante os processos de carga e descarga do hidrogénio, de modo a efetuar a gestão do sistema electroprodutor global, em função das condições previsíveis de geração/consumo.

A arquitetura global do sistema encontra-se representada na Fig. 7. O sistema electroprodutor em desenvolvimento integra o reator electroquímico compacto para a produção de energia com um conjunto de painéis fotovoltaicos e uma célula de combustível tipo PEM, utilizando o hidrogénio como vetor energético de armazenamento. O sistema de monitorização e controlo efetua o controlo das fases de carga e descarga do reator, gerindo e comutando as fontes de energia auxiliares, de acordo com a respetiva fase de operação e a disponibilidade de energia de origem renovável, e monitoriza e controla as diversas fases do reator electroquímico através de medidas de grandezas electroquímicas relevantes nas diversas fases do processo, através de sensores e atuadores integrados no sistema.

No protótipo do sistema electroprodutor em desenvolvimento utilizam-se dois painéis fotovoltaicos de silício policristalino, em paralelo, com 36 células e 125W de potência de saída (pico). Devido às características V-I de cada painel utilizado e à curva de carga do reator nas fases de geração e descarga (Fig. 7), verifica-se que no acoplamento direto do painel ao reator o ponto de funcionamento do sistema se encontrará bastante afastado do ponto de máxima transferência de potência (MPP), originando ineficiência na transferência de energia. Optou-se por isso por efetuar uma primeira conversão DC-DC a partir da saída do sistema fotovoltaico, para um barramento com uma tensão DC pré-definida, neste caso $+24V_{DC}$, utilizando um sistema de conversão com algoritmo para otimização da transferência de potência (MPPT) a partir dos painéis fotovoltaicos. Para o barramento DC contribui também um conversor AC/DC que, ligado à rede de distribuição local de energia, converte os $230V_{ac}$ em $+24V_{dc}$. Este barramento com tensão DC poderá também ser utilizado em simultâneo por outros subsistemas, sendo prioritariamente usado para fornecer energia à fonte de alimentação do reator, otimizada para as respetivas curvas de carga nas fases de carregamento e descarga de H_2 , consistindo basicamente numa fonte de corrente programável. Esta fonte programável está a ser desenhada para fornecer uma potência máxima de 150W ao protótipo laboratorial existente, correspondendo a uma corrente de cerca de 85A na fase de carga/armazenamento de H_2 . De modo a diminuir esta corrente e a minimizar perdas por efeito de Joule, serão avaliadas ligações em série de diversos reatores idênticos, visando aumentar a capacidade de produção/armazenamento deste sistema.

A corrente e a tensão aos terminais do reator serão monitorizadas pelo sistema de gestão e controlo, bem como os gases O_2 e H_2 produzidos pelo sistema, através de sensores de pressão, fluxo volumétrico e conteúdo de hidrogénio instalados à saída do mesmo. Estas variáveis servirão para monitorizar a evolução do reator, possibilitando o controlo e comutação das fontes de energia e otimização do respetivo funcionamento nas fases de geração/armazenamento e descarga de hidrogénio. Durante a fase de carga/armazenamento o final de ciclo é determinado pela deteção de

produção de hidrogénio no reator devido a mecanismos de eletrólise da água, correspondendo a um fluxo deste gás para o exterior, para além de uma ligeira subida na tensão aos terminais do reator. Na fase de descarga o final do processo é detetado através da subida rápida da tensão aos terminais do reator (Fig. 5). O hidrogénio libertado poderá ser armazenado externamente até uma pressão de 15 bar ou consumido diretamente numa célula de combustível tipo PEM para produção de energia elétrica auxiliar. As diversas electroválvulas de controlo de fluxo de hidrogénio entre os vários subsistemas serão também diretamente controladas pelo sistema de gestão e controlo.

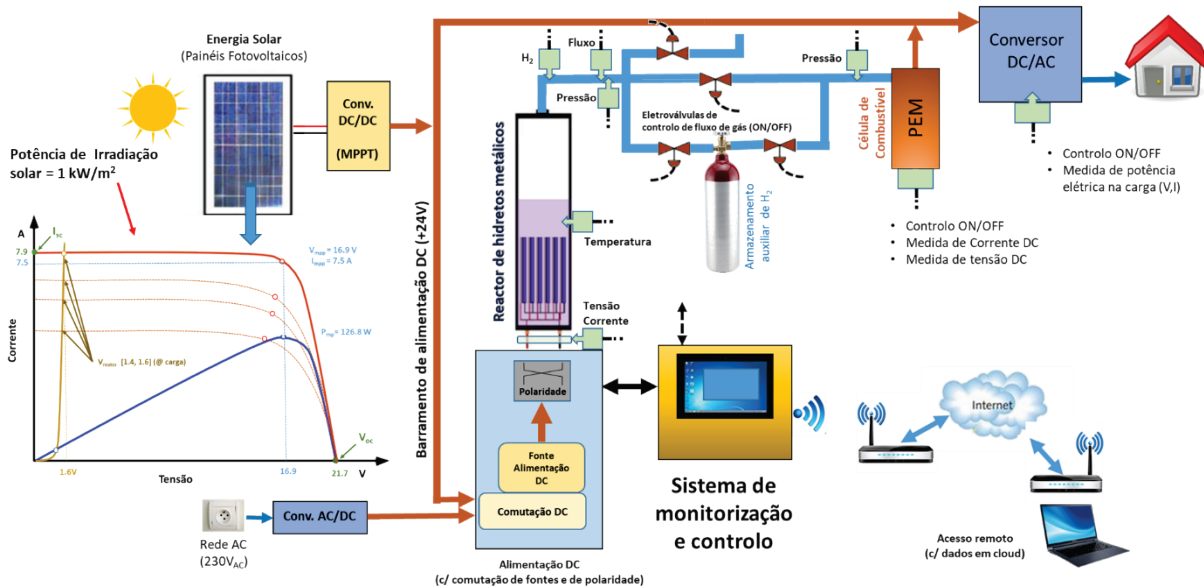


Fig. 7 Esquema global do gerador compacto de hidrogénio baseado em hidretos metálicos integrado num sistema electroprodutor com energia renovável, em implementação.

O sistema de monitorização, controlo e gestão em desenvolvimento apresenta uma estrutura modular, com diversos módulos eletrónicos funcionais integrados numa estrutura baseada em diversas placas funcionalmente distintas interligadas através de barramentos série à placa que contém o processador principal para processamento e controlo local. Esta estrutura encontra-se representada na Fig. 8.

Esta arquitetura é idêntica à utilizada em sistema de gestão e controlo anteriormente desenvolvido para reator de produção de H_2 a partir de hidretos químicos, estando em desenvolvimento as placas específicas com os módulos eletrónicos de interface com os sensores e atuadores utilizados no presente projeto. Este sistema utiliza um microcontrolador de 32 Bit com arquitetura ARM como processador principal utilizando 'firmware' desenvolvido especificamente para esta aplicação e possibilita a interface de 6 placas adicionais com módulos e eletrónica de interface para os seguintes tipos de sensores e atuadores (Fig. 8)

- 8 canais para sensores de temperatura resistivos do tipo Pt_{100} , para medidas de temperatura [0, 150°C];
- 6 canais para sensores com interface analógica 4-20mA, para diversos tipos de grandezas;
- 4 canais para medida de corrente DC, com base em resistências 'shunt' de precisão com baixo valor óhmico, permitindo medidas de correntes DC [0, 100A];
- 4 canais para medida de tensões DC [0, +10V];
- 8 canais para 'driving' de solenoides e electroválvulas, com correntes de atuação até 1 A por solenoide;
- 7 canais para 'driving' de relays, com correntes de atuação até 500 mA por relay, permitindo comutação de potência até cerca de 3.5 kW (230V_{ac} @16A);
- Placa de expansão para interface com outros tipos de sensores e atuadores;
- Porto de comunicação série RS232 permitindo a interface direta com outros equipamentos de medida e controlo.

De modo a possibilitar a programação e interface local com o utilizador, o sistema incorpora um microcomputador de placa única com sistema operativo Windows, onde é executada a aplicação de gestão local do sistema e a interface gráfica com os utilizadores, possuindo para isso um écran LCD sensível ao toque. Este microcomputador local permitirá também a ligação remota, através de Wi-Fi, a serviços em rede, nomeadamente o armazenamento e disponibilização em 'cloud' de dados do sistema electroprodutor.

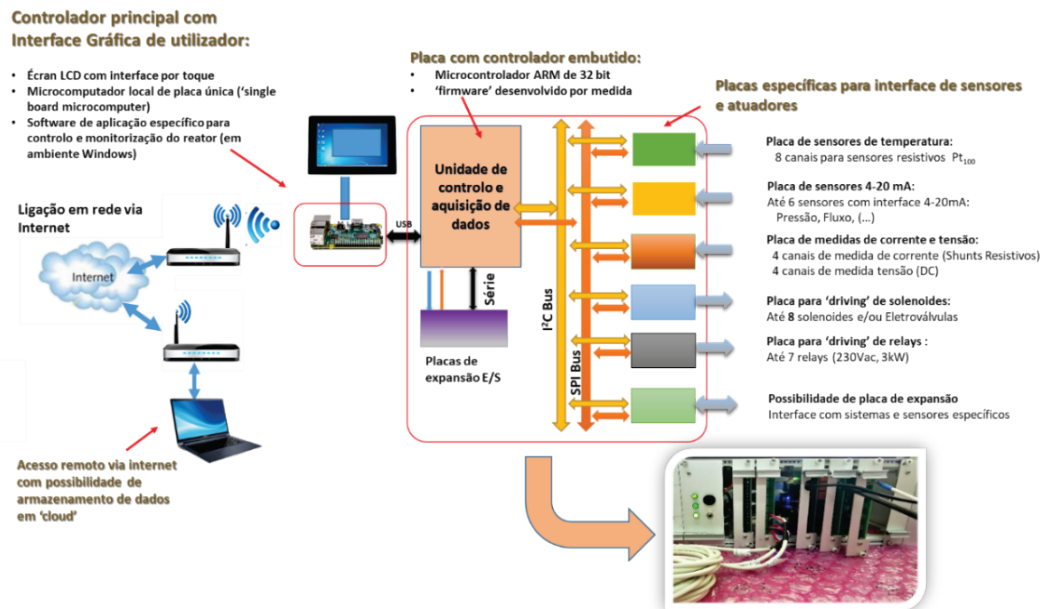


Fig. 8 Arquitetura interna da unidade de monitorização, controlo e gestão.

COMENTÁRIOS FINAIS

Um protótipo constituído por um sistema compacto de produção e armazenamento integrado, baseado em hidretos metálicos, de elevada reversibilidade no processo carga/descarga, foi demonstrado. A sua operação e desempenho utilizando energia da rede e de painéis fotovoltaicos foram comparados com excelentes resultados, estabelecendo-se as condições para a implementação de um sistema específico de monitorização e controlo, atualmente em desenvolvimento *in-house*.

As modificações introduzidas na liga base LaNi₅, substituindo o Ni com pequenas quantidades de Al e Co, permitiram o ajuste das propriedades termodinâmicas, facultando o trabalho a pressões de equilíbrio e temperatura ambiente e uma reversibilidade elevada na ciclagem, sem degradação apreciável, com recuperação de 100% do H₂ armazenado. Foi previsto e confirmado o volume de H₂ associado à corrente imposta e a sua variação, permitindo a utilização de energia fotovoltaica, mantendo uma velocidade constante de carga e descarga do H₂.

Foram também estabelecidos critérios para a quantificação do estado de plena carga e descarga total, úteis para incorporação no sistema de monitorização e controlo. Uma concentração de hidrogénio no reator, proveniente da eletrólise da água entre 1 e 2% pode ser utilizado como critério para o término do processo de carga. Para a descarga total a variação de potencial da célula em ~1 V, dita o fim da descarga. A modularidade e linearidade do sistema permitem o aumento da sua capacidade pela adição de área ativa (elétrodos), a serem ligados em paralelo, como indicado por resultados preliminares em configuração multicelular e alimentação com energia solar.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Projeto HYLANTIC_Atlantic Network for Renewable Generation and Supply of Hydrogen to promote High Energy Efficiency (EAPA_204/2016), co-financiado pelo Programa Interreg Atlantic

REFERÊNCIAS

- International Energy Agency, IEA (2015), Technology Roadmap – hydrogen and fuel cells”, 2015.
- LNEG (2018), Estado da arte das tecnologias do hidrogénio/barreiras tecnológicas, Relatório POSEUR_Avaliação do potencial e impacto como vetor energético. Potencial tecnológico nacional.
- LNEG (2019), Roteiro para a Investigação, Desenvolvimento e Inovação para o Hidrogénio como Vetor Energético, ISBN 978-989-675-061-9.
- Mohammadi A., Mehrpooya M. (2018), A comprehensive review on coupling different types of electrolyzer to renewable energy sources, *Energy* 158, 632-655.
- Prigent J., Joubert J.M., Gupta M. (2012), Modification of the hydrogenation properties of LaNi₅ upon Ni substitution by Rh, Ir, Pt or Au, *J Alloys Compd*, 511, 95-100.

Rangel C. M., Fernandes V. R., Slavkov Y., Bozukov L. (2009), Novel hydrogen generator/storage based on metal hydrides, *Int. J. Hydrogen Energy* 34, 4587-4591

Rusman, N.A.A., Dahari M. (2016), A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications, *Int. J. Hydrogen Energy*, 41, 12108-12126.

Schlapbach L., Züttel A. (2001), Hydrogen storage materials for mobile applications, *NATURE*, 414, 353-358.

Sharma V. K., Anil Kumar E. (2014), Effect of measurement parameters on thermodynamic properties of La-based metal hydrides. *Int J Hydrogen Energy*, 39, 5888-98. Yamaguchi M, Akiba E. (1994), In: Buschov KHJ, editor. *Electronic and magnetic properties of metals and ceramics'' part II*. Weinheim: VCH; p. 334.