AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDO COMPARATIVO DE DESEMPENHO E DURABILIDADE DE CÉLULAS A
COMBUSTÍVEL DO TIPO PEM**

Vinicius Andrea

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientadora:

Profa. Dra. Elisabete Inacio Santiago

Coorientador:

Prof. Dr. Fabio Coral Fonseca

São Paulo

2017

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDO COMPARATIVO DE DESEMPENHO E DURABILIDADE DE CÉLULAS A
COMBUSTÍVEL DO TIPO PEM**

Vinicius Andrea

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientadora:
Profa. Dra. Elisabete Inacio Santiago

Coorientador:
Prof. Dr. Fabio Coral Fonseca

Versão Corrigida
#

São Paulo
2017

*Na função que descreve a trajetória da vida
não somos simples constantes, mas sim,
variáveis independentes.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente à minha família e minha esposa por todo o amor, compreensão e paciência.

Meus sinceros agradecimentos à minha orientadora, Dra. Elisabete Inacio Santiago pela orientação, oportunidade, amizade e confiança em mim depositada.

Não devo deixar de agradecer ao meu co-orientador, Dr. Fabio Coral Fonseca pelas colaborações, disposição, sugestões e amizade.

Em especial, devo muita gratidão ao Dr. Marcelo Linardi por ter idealizado este projeto e depositado em mim toda a confiança em realizá-lo desde o meu trabalho de mestrado.

Agradeço enormemente à Joana Ramos, pela amizade e também pela grande contribuição na realização deste trabalho, sempre disposta a resolver os incontáveis problemas e processos burocráticos deste projeto.

Um especial agradecimento à pessoa mais querida do CCCH, Dona Verinha, pelos cafés, bolos, pipocas e, principalmente, pelo carinho e cuidado legítimos de uma mãe, comigo e com todos do laboratório.

Devo muita gratidão também ao Dr. Thiago Lopes pelas orientações, sugestões e amizade.

Agradeço imensamente ao Dr. Alexandre Lanfredi pela colaboração e disposição em obter as imagens de microscopia.

Ademais, agradeço imensamente aos colegas, funcionários e pesquisadores do CCCH/IPEN pelo companheirismo, aprendizado e, acima de tudo, amizade conquistada.

ESTUDO COMPARATIVO DE DESEMPENHO E DURABILIDADE DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO PEM

Vinicius Andrea

RESUMO

O objetivo desse trabalho foi investigar as relações entre a durabilidade e as diversas configurações dos componentes de uma célula a combustível do tipo PEM por meio de Testes de Durabilidade de Longa Duração. Foram comparados três tipos de geometria de fluxo, duas espessuras de membranas poliméricas e dois níveis de cargas de platina. Em diversos aspectos, a geometria de canais de fluxo do tipo serpentina se mostrou superior aos demais. Em relação às membranas, as do tipo Nafion 212 se mostraram bastante frágeis e suscetíveis ao crossover de H_2 , apesar de fornecerem maior potência elétrica que as membranas Nafion 115, as quais exibiram maior durabilidade. No que diz respeito à carga de platina nos eletrodos, verificou-se que os eletrodos preparados com $0,1 \text{ mg Pt cm}^{-2}$ perderam, proporcionalmente, mais área eletroquimicamente ativa que aqueles preparados com $0,4 \text{ mg Pt cm}^{-2}$, mas, ao mesmo tempo, apresentaram as menores taxas de perdas irreversíveis de desempenho. As análises por diversas técnicas eletroquímicas indicaram que os aumentos das resistências ôhmicas e de transporte de massas são os fatores que mais contribuem para as perdas irreversíveis de desempenho, enquanto que o aumento da resistência de transporte de cargas devido ao encharcamento dos eletrodos é o principal responsável pelas perdas reversíveis de desempenho. A proporção de ionômero na camada catalítica foi investigada e verificou-se que, apesar de facilitar para que ocorram perdas reversíveis de desempenho, a maior proporção de ionômero na camada catalítica contribuiu em mitigar a degradação do MEA. Por fim, observou-se que a qualidade do contato entre os eletrodos e a membrana tem grande contribuição na durabilidade das células a combustível do tipo PEM.

COMPARATIVE STUDIES OF PERFORMANCE AND DURABILITY OF PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELLS

Vinicius Andrea

ABSTRACT

The aim of this work was to investigate the relations between durability and the several Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) setups via long-term durability tests. Comparisons were made with three types of flow field designs, two polymeric membranes thicknesses and two platinum loadings. In many aspects, the serpentine flow field design has presented better results than the others. Regarding the membranes, Nafion 212 has shown to be very fragile and susceptible to H₂ crossover, although it provides more electrical power than the Nafion 115 membrane which exhibited better durability. Concerning the platinum loading, the electrodes prepared with 0.1 mg Pt cm⁻² have lost proportionally more electrochemical surface area than the ones prepared with 0.4 mg Pt cm⁻² but at the same time, the electrodes with the lowest platinum load presented lower irreversible performance loss rate. The analyses made by several electrochemical techniques have indicated that the raise of the ohmic and mass transport resistances are the factors that most contribute to the irreversible performance loss, meanwhile the charge transport resistance due to the electrodes flooding is the main responsible for the reversible performance loss. The proportion of ionomer in the catalytic layer was studied and it was possible to infer that the highest ionomer proportion contributes to mitigate the MEA degradation, although it facilitates the reversible performance loss occurrence. Finally, it was observed that the contact quality of the electrodes and the membrane has remarkable influence on the PEMFCs durability.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	6
1.1	Células a combustível.....	7
1.2	Células a combustível do tipo PEM.....	8
1.3	Eletrodos de difusão gasosa	10
1.4	Membranas poliméricas.....	10
1.5	Gerenciamento de água nas Células a Combustível do tipo PEM	11
1.6	Placas monopolares	12
1.7	Polarização em células a combustível do tipo PEM.....	13
1.8	Durabilidade de Células a Combustível do tipo PEM.....	15
2	REVISÃO DA LITERATURA	17
2.1	Mecanismos de degradação da camada catalítica do eletrodo de difusão gasosa da célula a combustível do tipo PEM	17
2.2	Mecanismos de degradação da membrana polimérica da célula a combustível do tipo PEM.....	18
2.3	Mecanismos de degradação das placas monopolares das células a combustível do tipo PEM.....	19
2.4	Considerações gerais sobre fatores que afetam a durabilidade de células a combustível do tipo PEM	19
2.5	Métodos de análise da durabilidade de células a combustível do tipo PEM.....	21
2.6	Testes de Durabilidade de Longa Duração (TDLDs) e a relação entre as configurações, desempenho elétrico e durabilidade de células a combustível do tipo PEM	22
3	OBJETIVOS	24
4	METODOLOGIA	25
4.1	Materiais e métodos empregados no preparo dos conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo (MEAs), montagem das células a combustível PEM utilizados nos testes de durabilidade	25
4.1.1	Eletrodos de Difusão Gasosa (EDGs).....	25
4.1.2	Processo de tratamento das membranas.....	27
4.1.3	Processo de preparo dos MEAs e de montagem das células.....	28
4.2	Configurações e componentes utilizados como variáveis.....	30
4.3	Teste de Durabilidade de Longa Duração (TDLD), parâmetros operacionais e protocolo de testes	31
4.4	Técnicas e métodos utilizados na análise do desempenho e da degradação dos MEAs	33
4.4.1	Curvas de Polarização.....	33
4.4.2	Voltametria Cíclica.....	33
4.4.3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)	34

4.4.4	Métodos de cálculos de taxas de perda de desempenho	36
4.4.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	38
4.5	Nomenclatura dos TDLDs	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	39
5.1	Influência da geometria dos canais de fluxo e da membrana polimérica no desempenho e na durabilidade de células a combustível do tipo PEM.	39
5.2	Influência da carga de platina dos eletrodos no desempenho e na durabilidade de células a combustível do tipo PEM	64
5.3	Análise do efeito da proporção entre ionômero e catalisador na operação da célula a combustível do tipo PEM por longos períodos	82
5.4	Influência dos ciclos de acionamento e desligamento na durabilidade das células a combustível do tipo PEM.....	85
6	CONCLUSÕES	91
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93

1 INTRODUÇÃO

A energia desempenha um papel fundamental no desenvolvimento humano, principalmente por suprir necessidades essenciais à sobrevivência das pessoas. Portanto, não é de se surpreender que a produção e o consumo energético sejam algumas das atividades mais importantes da humanidade. De fato, argumenta-se que a energia é a chave para a evolução das civilizações, e que esta evolução está fortemente relacionada ao modo com que a conversão energética é realizada para satisfazer as necessidades do ser humano [1].

Com a crescente demanda por energia ao longo dos tempos, as civilizações se tornaram altamente dependentes de fontes energéticas não renováveis, as quais têm apresentado tecnologias consolidadas. No entanto, o uso destas fontes leva a consequências nocivas ao meio ambiente, tais como destruição de ecossistemas, deterioração da camada de ozônio, aumento dos gases de efeito estufa, doenças, além de outras [1]. Assim, a busca por novas fontes de energia, capazes de substituírem as que governam a economia atual e que garantam a sustentabilidade energética do futuro, sendo economicamente viáveis, mais limpas e mais eficientes do que as fontes de energia predominantes nos dias de hoje é, sem sombra de dúvidas, um dos grandes desafios do século 21. Neste contexto, as células a combustível estão entre as tecnologias mais promissoras, visto que estes dispositivos podem produzir energia elétrica com baixa emissão de poluentes e de forma muito eficiente [2,3].

A invenção das células a combustível ocorreu há mais de 100 anos. Por terem, em seus primórdios, custo muito elevado, sua aplicação prática somente se deu na década de 60 com o programa espacial norte-americano. Com o grande desenvolvimento na área de materiais dos últimos anos, esta tecnologia, associada à crescente exigência de fontes energéticas de baixo impacto ambiental, tornou-se bastante promissora no cenário mundial de energia. As células a combustível representam, já em médio prazo, uma alternativa, tanto para a energização de automóveis, como para geradores de energia de pequeno e médio portes (100 kW) até plantas da ordem de MW de potência (unidades estacionárias), além de aplicações portáteis [3,4].

1.1 Células a combustível

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos capazes de converter a energia química de um combustível diretamente em energia elétrica de forma limpa e eficiente. Numa célula a combustível, as reações de oxidação e redução ocorrem em eletrodos distintos – ânodo e cátodo, respectivamente – e são separadas por um eletrólito apropriado, sendo que com o uso do hidrogênio como combustível e do oxigênio como oxidante, tem-se apenas a formação de água e calor como produtos das reações (1, 2, 3). Esta é a condição ideal, do ponto de vista ecológico, para o uso das células a combustível [2–5].

Uma das grandes vantagens das células a combustível é a elevada eficiência teórica com que estes dispositivos podem produzir energia elétrica a partir da energia química dos reagentes. Essa eficiência teórica ($\eta_{\text{eletroquímica}}$) é determinada pelo quociente entre a energia livre de reação ΔG_r e a entalpia da reação ΔH_r , segundo a equação (4) [4]:

$$\eta_{\text{eletroquímica}} = \frac{\Delta G_r}{\Delta H_r} \quad (4)$$

São vários os tipos de célula a combustível, os quais são classificados de acordo com o eletrólito utilizado e a temperatura de operação destes dispositivos eletroquímicos. Os diversos tipos de célula a combustível envolvem materiais constituintes distintos e, portanto, técnicas de construção diversas, implicando em diferentes tecnologias de fabricação de eletrodos, de operação e manutenção das células.

1.2 Células a combustível do tipo PEM

Este trabalho se refere à tecnologia de células a combustível cujo eletrólito é uma membrana polimérica condutora de prótons, ou seja, as do tipo PEM (do inglês, *Proton Exchange Membrane*), tendo em vista a maximização de seu desempenho, associado à sua durabilidade. Este tipo de célula a combustível está entre os mais utilizados tanto para aplicações estacionárias, quanto para aplicações móveis [2–4].

São células de baixa temperatura de operação (entre 60 a 90 °C) e por serem robustas e de fácil operação, são as mais promissoras como alternativa para motores a combustão interna, além de possuírem vantagens inerentes como alta eficiência e baixa emissão de poluentes [3,4].

O funcionamento básico de uma célula PEM ocorre da seguinte maneira: no ânodo injeta-se hidrogênio e no cátodo, oxigênio. Os prótons gerados na reação anódica são conduzidos através do eletrólito polimérico até o cátodo, onde ocorre a reação de redução de oxigênio formando água. Concomitantemente, os elétrons liberados na reação de oxidação percorrem um circuito externo até o cátodo, produzindo, assim, trabalho elétrico e calor. Apesar de estas reações ocorrerem espontaneamente, elas acontecem de maneira muito lenta, sendo necessária, então, a utilização de catalisadores para acelerá-las. No atual estado da arte, a platina (cujo símbolo é Pt) é o principal metal nobre utilizado para catalisar estas reações, visto que desenvolve o melhor desempenho elétrico. Devido ao alto valor e escassez desse metal, aplica-se a Pt na forma de nanopartículas ancoradas em micropartículas de carbono como suporte condutor, no intuito de se maximizar a relação massa/superfície ativa e, assim, reduzir a quantidade utilizada desse metal [2–4]. A **Figura 1** ilustra o funcionamento básico de uma célula PEM.

Figura 1: Funcionamento esquematizado de uma célula a combustível do tipo PEM [6].

Estruturalmente, as células a combustível do tipo PEM são constituídas de dois eletrodos de difusão gasosa (condutores eletrônicos) que são separados por um eletrólito sólido (membrana condutora de prótons), placas de grafite e juntas de vedação. O conjunto formado pelos dois eletrodos e a membrana é chamado de MEA (do inglês, *Membrane Electrode Assembly*). Na **Figura 2** é apresentado o conjunto dos componentes essenciais de uma célula a combustível do tipo PEM.

Figura 2: Componentes essenciais de uma célula PEM. Adaptado de [7].

1.3 Eletrodos de difusão gasosa

Os Eletrodos de Difusão Gasosa (EDGs) de uma célula a combustível do tipo PEM são estruturas porosas e, idealmente, excelentes materiais condutores elétricos. São compostos de duas camadas: a camada catalítica e a camada difusora. A camada catalítica é composta de uma mistura de catalisador e ionômero – em geral, o ionômero é composto pelo material do eletrólito polimérico na forma dispersa ou dissolvida – e é na interface entre ela e a membrana onde as reações eletroquímicas da célula a combustível do tipo PEM de fato acontecem. Já a camada difusora de gases tem como função principal favorecer a difusão dos gases reagentes até a camada catalítica, além de equilibrar o grau de umidificação na região de tripla fase reacional [2,3,5,8].

1.4 Membranas poliméricas

Em uma célula a combustível do tipo PEM, a membrana polimérica é prensada entre os dois eletrodos com o objetivo de atuar no transporte de prótons (ou seja, atuar como um eletrólito), agir como material dielétrico, suportar as camadas catalíticas e separar as atmosferas oxidante e redutora do ânodo e do cátodo, respectivamente. As membranas mais utilizadas são as perfluoradas na forma ácida (*perfluorosulfonic acid* - PFSA), tais como as membranas Nafion[®] que,

quando hidratadas, conduzem íons do tipo H^+ . A espessura dessas membranas pode variar entre 25 e 183 μm e esse fator tem correlação direta com a resistência ôhmica, uma vez que a espessura determina a extensão do caminho a ser percorrido pelo próton e, por consequência, a condutividade protônica da membrana, ou seja, quanto mais espessa a membrana, maior a resistência à condução de prótons e vice-versa. A espessura da membrana também está relacionada ao cruzamento dos gases através da membrana (fenômeno denominado, do inglês, de *crossover*), uma vez que além da condução de prótons tem também a característica de atuar como barreira física, evitando que ocorra o consumo não-faradaico do combustível por meio da reação química de combustão de hidrogênio. Nas membranas mais finas observam-se maiores taxas de *crossover* e menor durabilidade. Assim, deve-se buscar um limiar de espessura da membrana para que se equacionem as propriedades de condução protônica e *crossover* [9–11].

1.5 Gerenciamento de água nas Células a Combustível do tipo PEM

Pelo fato da membrana polimérica necessitar de água para manter a condução protônica satisfatória para atuar como eletrólito, uma vez que as moléculas de água atuam como transportadores de prótons, os gases reagentes precisam ser umidificados antes de entrarem na célula. E embora seja necessária uma quantidade mínima de água para que a membrana polimérica tenha sua condutividade protônica em seu melhor desempenho, o excesso de água líquida na célula pode gerar encharcamento nos eletrodos e bloquear os poros das camadas catalítica e difusora, além de também inundar os canais de fluxo das placas monopolares. Assim tanto a escassez como o excesso de água causam o aumento da resistência (elétrica e de transporte de gases) e consequente perda de desempenho elétrico de uma célula a combustível do tipo PEM.

Quanto ao manejo de água, dois processos principais estão envolvidos em uma célula a combustível do tipo PEM: o arraste eletro-osmótico e a difusão reversa (*back-diffusion*). O arraste eletro-osmótico está associado ao arraste de moléculas de água proveniente do movimento dos prótons do ânodo para o cátodo através da membrana. A difusão reversa está associada ao transporte da água produzida no cátodo para o ânodo por gradiente de concentração, quando o

excesso de água é acumulado no cátodo. Esses processos estão continuamente presentes durante a operação de uma célula a combustível e para que se haja um controle da distribuição de água, mesmo que a presença de regiões secas e alagadas seja inevitável, são utilizados artifícios, tais como umidificação externa dos gases reagentes [12].

Outro fator que é altamente influenciado pela água na célula a combustível do tipo PEM é a sua durabilidade. O uso prolongado da célula pode acarretar perdas irreversíveis, como a aglomeração do eletrocatalisador e conseqüente diminuição de área ativa, que é potencializada pelo excesso de água [10,13,14]. Por sua vez, o uso prolongado com baixa umidade ocasiona microfissuras na membrana, permitindo o contato entre os gases combustível e oxidante, além de promover a oxidação do suporte de carbono, o que leva à lixiviação do catalisador [15–17]. Assim, o gerenciamento de água é essencial para que, durante a sua operação, a célula a combustível do tipo PEM tenha o máximo de seu desempenho e durabilidade.

1.6 Placas monopolares

Além de servirem como suporte mecânico para o MEA, as placas monopolares são responsáveis por distribuir uniformemente os gases reagentes, conduzir a corrente elétrica produzida pelas reações eletroquímicas e purgar o excesso de água e dos reagentes de uma célula a combustível unitária do tipo PEM. Assim, estes itens devem apresentar baixa resistência ôhmica, pequena permeabilidade aos gases, alta resistência à corrosão, boa estabilidade térmica e química, e características mecânicas apropriadas.

Como citado, uma das funções das placas monopolares é a de distribuir os reagentes sobre a superfície do MEA por meio de canais de fluxo gravados em sua superfície. À medida que os gases fluem ao longo dos canais, os reagentes se difundem através da GDL até o catalisador, e a água produzida é transportada por difusão em direção ao canal, por onde é drenada da célula. Neste sentido, a geometria dos canais de fluxo é de suma importância para garantir o suprimento de reagentes e a retirada de produtos de forma eficiente, garantindo um melhor desempenho para a célula a combustível [18–20].

1.7 Polarização em células a combustível do tipo PEM

Com a injeção contínua dos gases reagentes em uma célula a combustível do tipo PEM, cria-se uma diferença de potencial entre os dois eletrodos e, conseqüentemente, uma força eletromotriz que pode gerar correntes elétricas. No entanto, com o escoamento das cargas elétricas pelo circuito externo, surgem também perdas de potencial da célula a combustível em decorrência de barreiras energéticas a serem rompidas para que as reações eletroquímicas ocorram. Se, por algum processo, o potencial do eletrodo da célula a combustível se afasta do potencial de equilíbrio, diz-se que o eletrodo sofreu polarização, e a medida da polarização é chamada de sobrepotencial. Numa célula a combustível do tipo PEM ocorrem três formas de polarização, que são: polarização por ativação, por queda ôhmica e por difusão [3,5].

A polarização por ativação é ocasionada pela reorganização dos íons, reorientação dos dipolos do solvente, penetração dos íons solvatados nas diversas camadas do eletrodo e pela transferência dos elétrons da superfície do catalisador. É assim chamada por estar relacionada à cinética das reações que ocorrem nos eletrodos. Numa célula a combustível do tipo PEM, as perdas por ativação no ânodo podem ser consideradas desprezíveis, pois a Reação de Oxidação do Hidrogênio (ROH) no ânodo é muito mais rápida que a Reação de Redução do Oxigênio (RRO) que ocorre no cátodo. Os processos químicos que contribuem para as perdas de ativação são complexos e envolvem a adsorção das espécies reagentes, a transferência dos elétrons através da dupla camada, a dessorção das espécies produzidas, a natureza da superfície do eletrodo, entre outros. Neste tipo de polarização, a queda de potencial em função da corrente ocorre exponencialmente e pode ser determinada pela equação de Butler-Volmer [3,5].

A polarização por queda ôhmica está relacionada à resistência ôhmica dos componentes da célula a combustível, principalmente devido à resistência ao transporte dos íons (H^+) pela membrana e ao transporte de elétrons pelas placas condutoras e pelo circuito externo. Nestas situações, o potencial diminui de modo linear com o aumento da corrente elétrica, pois este efeito é governado pelas leis de condutância elétrica (lei de Ohm) [3,5].

A polarização por difusão é causada, principalmente, pelo esgotamento das espécies reagentes na interface do eletrodo com o eletrólito, uma vez que os processos de difusão são mais lentos que os processos de transferência de elétrons em correntes elevadas [3,5].

Ao se extrair de uma célula a combustível diversos valores de corrente elétrica, é possível medir o potencial associado para cada valor de corrente. A partir deste procedimento, pode-se construir um gráfico do potencial elétrico em função da corrente elétrica (ou da densidade de corrente elétrica, a qual é dada em Ampères por centímetro ao quadrado [$\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$] e mostra um resultado independente da área geométrica da célula) e, a partir dele, pode-se observar o tipo de polarização que predomina em cada limiar de corrente. Este tipo de gráfico é chamado de curva de polarização e na **Figura 3** é apresentada uma típica curva de polarização de uma célula a combustível do tipo PEM [3,5].

Figura 3 - Exemplo de curva de polarização de uma célula a combustível do tipo PEM. Na região (a) predomina a polarização por ativação, na região (b) pode ser observada a polarização por queda ôhmica e na região (c), destaca-se a polarização por difusão.

Assim, o desenvolvimento tecnológico das células a combustível do tipo PEM, visando melhorar o seu desempenho elétrico, requer então que se busquem: catalisadores que apresentem menores sobrepotenciais por ativação, principalmente ao que se refere à etapa determinante de velocidade de reação (que é a Reação de redução do Oxigênio – RRO), tendo como consequência direta de uma melhor atividade catalítica deste componente; membranas com satisfatória condutividade protônica e processos de transporte de água através da membrana equilibrados e menores taxas de *crossover*; e o desenvolvimento de eletrodos e placas monopolares que favoreçam ao máximo tanto a difusão dos gases até a região de tripla fase reacional, quanto o gerenciamento de água dentro da célula. No entanto, o desenvolvimento do desempenho elétrico de uma célula a combustível do tipo PEM deve estar aliado a outro fator igualmente importante para seu sucesso como dispositivo gerador de energia: a durabilidade.

1.8 Durabilidade de Células a Combustível do tipo PEM

Apesar dos grandes progressos alcançados durante os últimos anos, custo e durabilidade ainda são grandes desafios a serem vencidos para a entrada definitiva da tecnologia de células a combustível do tipo PEM no mercado. Segundo o Departamento de Energia dos Estados Unidos (*United States Department Of Energy* – U.S. DOE) [21], apenas quando o custo energético das células a combustível do tipo PEM estiver abaixo de $\$40 \text{ kW}^{-1}$ é que esta tecnologia poderá competir com todos os outros tipos de fontes energéticas, e o custo energético atual é de $\$53 \text{ kW}^{-1}$. Por outro lado, para que as células a combustível do tipo PEM possam ser aplicadas em veículos automotivos, elas precisam ser tão duráveis e confiáveis quanto os motores a combustão interna utilizados nos veículos atuais, o que corresponde a uma vida útil mínima de 5.000 horas de operação (o que significa que a perda de desempenho deva ser igual ou inferior a 10% durante este período), considerando todas as condições de operação. Para as aplicações estacionárias, o tempo de vida das células a combustível do tipo PEM deve superar 40.000 horas para entrar em competição com os atuais sistemas de geração de energia. Entretanto, os atuais tempos de vida das células a combustível do tipo PEM para aplicação veicular e estacionária estão em torno de 3,900 e 30.000 horas, respectivamente [22].

Os estudos de durabilidade são fundamentais no desenvolvimento das células a combustível, uma vez que têm por objetivo investigar os mecanismos de degradação e falha e, conseqüentemente, auxiliar na busca da solução destes problemas. Além dos materiais usados e dos procedimentos adotados na produção das células a combustível, as condições de operação a que são submetidos estes dispositivos eletroquímicos também são de suma importância para o controle de sua durabilidade, uma vez que podem ter efeitos diretos no desempenho e na vida útil das células a combustível do tipo PEM.

Custo, desempenho e durabilidade são fatores chaves para o sucesso comercial das células a combustível. Algumas configurações de células a combustível do tipo PEM, embora permitam melhorar o desempenho do dispositivo, comprometem a durabilidade do mesmo. Outras permitem melhorar a durabilidade, mas afetam o desempenho elétrico do dispositivo. Assim, o estudo desenvolvido neste trabalho visou desenvolver uma compreensão aprofundada sobre as relações entre a durabilidade e as diversas configurações dos componentes de uma célula a combustível do tipo PEM. Esta abordagem era inédita até a execução desse projeto, visto que não havia na literatura um estudo sistemático estabelecendo as relações entre a combinação de diferentes configurações de componentes e a influência disso na durabilidade de uma célula a combustível do tipo PEM.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Mecanismos de degradação da camada catalítica do eletrodo de difusão gasosa da célula a combustível do tipo PEM

A degradação da camada catalítica está diretamente relacionada com a estrutura e os materiais que a compõem. A migração, aglomeração e o crescimento das partículas de Pt, bem como a corrosão do carbono suporte, a lixiviação e o envenenamento do catalisador são os principais fenômenos relacionados à degradação deste componente essencial de uma célula a combustível do tipo PEM [22–24].

Com relação ao crescimento e a aglomeração das partículas de Pt, muitos mecanismos têm sido propostos. Pequenas partículas de Pt podem se deslocar e se depositar novamente na superfície de partículas maiores, levando, assim, ao crescimento das partículas. Este fenômeno é chamado de *Ostwald ripening*. Além disso, o movimento browniano e as colisões aleatórias entre estas partículas podem causar a aglomeração das mesmas sobre o carbono suporte. Esta aglomeração resulta na diminuição na energia livre de *Gibbs*, o que também favorece o crescimento das partículas de Pt. Este crescimento tem como consequência a diminuição da superfície catalítica ativa, levando à diminuição da atividade e da estabilidade do catalisador [23,25–27].

Por outro lado, a migração de Pt ocorre quando algumas partículas deste elemento se difundem através da fase de ionômero e, subsequentemente, se precipitam na membrana. Isto ocorre devido à redução dos íons de Pt por meio do cruzamento (*crossover*) de hidrogênio oriundo do ânodo, o que reduz drasticamente a estabilidade e a condutividade da membrana [28,29].

A corrosão do carbono suporte ocorre por meio da oxidação eletroquímica do carbono conforme a equação (5) [30]:

Apesar da instabilidade termodinâmica do carbono, a corrosão do carbono durante a operação da célula a combustível é desprezível em potenciais abaixo de 1,1 V vs. RHE (sigla em inglês de *Reversible Hydrogen Electrode*). Entretanto, a presença de Pt pode catalisar a reação de oxidação do carbono e reduzir seu

potencial para 0,55 V vs. RHE ou a valores menores que este [27]. Acredita-se que a corrosão do carbono ocorre nos ciclos de acionamento / desligamento do sistema de célula a combustível e em condições de falta de combustível. Os procedimentos de acionamento / desligamento do sistema de célula a combustível podem levar a uma distribuição não uniforme do combustível no ânodo. Nestas circunstâncias, o ânodo fica apenas parcialmente coberto com hidrogênio, fazendo com que o potencial do ânodo se torne negativo e, conseqüentemente, acabe por induzir a uma corrosão do carbono [23,28,31,32].

2.2 Mecanismos de degradação da membrana polimérica da célula a combustível do tipo PEM

Muitos estudos têm sido realizados acerca dos mecanismos de degradação da membrana, e sabe-se que estes ocorrem por via química, térmica e mecânica. A degradação química origina-se, principalmente, do ataque químico dos radicais de peróxido de hidrogênio, os quais são formados pelo *crossover* dos gases para o lado oposto da membrana, e tem como consequência o rompimento ou degradação do esqueleto polimérico e das cadeias laterais da membrana. Este fenômeno causa a perda de resistência mecânica e condutividade protônica da membrana, aumentando a resistência ôhmica e diminuindo o desempenho da célula. A degradação térmica ocorre, em geral, quando a membrana sofre mudanças morfológicas em temperaturas acima daquela em que ocorre a transição vítrea do polímero de PFSA, ou seja, acima de 80 °C, o que causa rupturas nas cadeias poliméricas e uma conseqüente diminuição na condução protônica. A degradação mecânica inclui trincas, rasgos e pequenos furos causados, geralmente, pela introdução de pequenos fragmentos estranhos ou fibras no processo de fabricação do MEA. Além disso, durante a operação da célula a combustível, a heterogeneidade na umidificação e má distribuição térmica são fatores que intensificam a degradação mecânica, uma vez que a membrana experimenta, nestas condições, tensões não uniformes em sua estrutura planar [23,33–36].

2.3 Mecanismos de degradação das placas monopolares das células a combustível do tipo PEM

As placas monopolares são responsáveis por distribuir uniformemente os gases reagentes, coletar a corrente elétrica produzida pelas reações eletroquímicas e purgar o excesso de água e dos reagentes de uma célula a combustível unitária do tipo PEM. Assim, as placas monopolares devem apresentar baixa resistência ôhmica, pequena permeabilidade aos gases, alta resistência à corrosão, boa estabilidade térmica e química, e características mecânicas apropriadas. Muitos materiais têm sido empregados e analisados na fabricação de placas monopolares de células a combustível do tipo PEM, tais como grafite, metais, polímeros e compósitos. Grafite e compósitos de grafite possuem boas propriedades, tais como alta resistência à corrosão e ao ataque químico, baixa densidade, e alta condutividade elétrica e térmica. No entanto, em condições extremas, o carbono da superfície das placas monopolares pode sofrer corrosão caso ocorra, por exemplo, inversão do potencial da célula devido à falta de algum dos gases reagentes. Por outro lado, nas placas de metal, dependendo da natureza do metal, podem ocorrer corrosão e formação de um filme de óxido na superfície, gerando espécies contaminantes e aumentando sua resistência de contato [17,31].

2.4 Considerações gerais sobre fatores que afetam a durabilidade de células a combustível do tipo PEM

A durabilidade dos componentes de células a combustível do tipo PEM pode ser afetada por vários fatores, tais como: condições operacionais do sistema (umidificação, temperatura de operação, potencial elétrico da célula a combustível etc.), contaminação por impurezas nos gases reagentes, mudanças bruscas no modo de operação e configuração da célula a combustível [23,37,38].

As mudanças na umidade relativa e na temperatura de operação da célula a combustível, associadas às transições entre altos e baixos níveis de potência elétrica, podem causar efeitos adversos nos componentes da célula a combustível e, por consequência, na integridade do sistema como um todo. Por exemplo, sabe-se que com o aumento da umidade relativa na célula a combustível do tipo PEM, a absorção de água pela membrana polimérica também aumenta, fazendo

com que o ionômero ganhe volume, o que pode resultar em fadiga e numa possível falha na membrana [13,14,16].

A contaminação por impurezas pode ter um efeito irreversível no desempenho e na durabilidade da célula a combustível. Impurezas, tais como CO e H₂S, podem estar presentes no H₂ como resultado do processo de reforma, ou na entrada de ar, devido à poluição, na forma de NO_x, SO_x ou de compostos orgânicos. Além disso, os próprios componentes da célula a combustível podem liberar substâncias contaminantes, tais como íons metálicos ou resíduos orgânicos decorrentes do processo de manufatura. Possíveis efeitos destas impurezas no desempenho e na durabilidade das células a combustível são: bloqueio irreversível dos sítios catalíticos, tornando-os inativos e diminuindo a cinética das reações eletroquímicas; mudanças na hidrofobicidade da camada catalítica ou difusora, afetando a transferência de massa; e perda da condutividade, tanto dos eletrodos como da membrana [14,39].

Mudanças no modo de operação do sistema, tais como o acionamento/desligamento e variações bruscas de potencial elétrico podem afetar drasticamente a durabilidade das células a combustível. Por exemplo, quando o sistema de célula a combustível é mantido desligado por muito tempo, o hidrogênio remanescente nas linhas do sistema pode atravessar a membrana do lado do ânodo para o cátodo, fazendo com que os canais de fluxo do ânodo, eventualmente, encham-se de ar provindo da saída da célula. Ao ser religado, o sistema passa por uma condição transitória, na qual haverá H₂ nos canais de entrada do ânodo e ar nos canais próximos a saída deste mesmo eletrodo. A mistura destes gases num mesmo eletrodo poderá induzir a um potencial elétrico maior que 1,8 V no cátodo, causando uma degradação acentuada e reduzindo a durabilidade da célula a combustível [14,26,40].

O projeto das várias partes que compõem uma célula a combustível do tipo PEM e, principalmente, a configuração dos canais de fluxo da placa monopolar podem ter um impacto significativo no gerenciamento da água e na distribuição dos gases para o MEA. Uma configuração inadequada dos canais de fluxo pode induzir ao bloqueio dos mesmos com água, o que resulta numa distribuição insuficiente dos gases reagentes, podendo levar a corrosão do carbono suporte pelos mecanismos de corrente reversa [20,38].

2.5 Métodos de análise da durabilidade de células a combustível do tipo PEM

Em geral, os métodos de análise empregados nos estudos de durabilidade de células a combustível do tipo PEM são definidos de acordo com o modo de falha que se quer analisar ou com o tipo de aplicação do dispositivo. Assim, podem ser aplicados testes em que se estressa propositalmente algum determinado componente da célula a combustível para que os mecanismos de degradação relacionados a este componente sejam elucidados. Por outro lado, existem testes em que as condições reais de operação do dispositivo são simuladas para que, com isto, o tempo de vida da célula a combustível em sua aplicação seja estimado de forma mais fiel à realidade prática [22,23].

Um teste no qual se aplica um fator de estresse sobre um determinado componente é chamado de Teste de Estresse Acelerado (TEA), pois os processos de degradação do componente estudado são induzidos para ocorrerem de forma acelerada. Neste sentido, num TEA, deve-se ativar o modo de falha de um componente específico e, ao mesmo tempo, minimizar os efeitos de modos de falha de outros componentes que possam confundir o objetivo do estudo. Logo, as condições e os parâmetros de entrada dos TEAs são determinados de forma a isolar os modos de falha que não sejam o objetivo do estudo em questão. Por exemplo, um protocolo de TEA aplicado na avaliação do carbono suporte do catalisador é diferente do protocolo utilizado no estudo do catalisador, pois estes componentes experimentam diferentes mecanismos de degradação sob condições distintas. Similarmente, um TEA específico para o estudo da degradação mecânica da membrana polimérica deve ser feito de forma a isolar os efeitos causados pela degradação química deste mesmo componente. Outro cuidado a ser tomado no desenvolvimento dos TEAs é o de garantir que os procedimentos e as condições dos testes não insiram novos mecanismos de degradação, ou seja, deve-se evitar a ocorrência de modos de falha que não apareceriam durante a operação da célula a combustível em condições normais [22,23].

Um teste realizado em condições normais de operação e cujo objetivo final é avaliar o tempo de vida da célula a combustível como um todo é chamado, na

literatura específica da área, de Teste de Durabilidade (TD). Os Testes de Durabilidade de Longa Duração (TDLD), os quais constituem uma das principais etapas dos estudos de durabilidade apresentados neste trabalho, consistem em se manter a célula a combustível em operação por centenas, ou até milhares de horas, simulando condições de aplicações práticas, tais como aplicações estacionárias (aquelas em que os parâmetros de operação, em geral, são mantidos estáveis) e automotivas (na qual a demanda por potência elétrica sofre várias oscilações). Estes testes, apesar de serem difíceis e custosos de serem realizados, são os ideais para a avaliação dos mecanismos de degradação experimentados nas aplicações práticas, já que são modelados de forma a evitar a inserção de mecanismos de falha ausentes em condições reais de operação [22,23].

2.6 Testes de Durabilidade de Longa Duração (TDLDs) e a relação entre as configurações, desempenho elétrico e durabilidade de células a combustível do tipo PEM

Na literatura, são poucos os trabalhos em que são reportados TDLDs de células a combustível do tipo PEM. Há também uma grande lacuna na literatura no que diz respeito a estudos sistemáticos discutindo a influência e a relação das diversas configurações dos componentes de uma célula a combustível do tipo PEM e sua durabilidade.

Radev e colaboradores [41], por exemplo, conduziram um estudo sobre a influência da espessura da membrana no desempenho e na durabilidade da célula PEM em testes dinâmicos (durante o teste, a densidade de corrente foi variada ciclicamente entre 0,12 e 0,6 Acm⁻²). No entanto, o estudo se limita a testes comparativos entre membranas AQUIVION[®] de 30 e 50 µm de espessura, não trabalhando com membranas mais espessas (como a Nafion[®] 115, de 127 µm, por exemplo). Nesse trabalho, os autores concluíram que a membrana mais espessa se mostrou 2,5 vezes mais durável que a membrana mais fina, enquanto que, ao mesmo tempo, a maior espessura da membrana não diminui o desempenho elétrico na mesma proporção. No entanto, as membranas que os autores utilizaram no estudo não possuíam espessuras tão discrepantes, o que não salienta de forma clara as diferenças de desempenho e durabilidade

relacionadas à espessura da membrana. Além disso, os testes de durabilidade conduzidos no estudo foram do tipo dinâmico (a corrente drenada da célula foi variada com o tempo) e não reportam o comportamento destes componentes em regime estacionário. Contudo, os autores chegaram a observações interessantes, tais como o fato de que a degradação da membrana é o fator que mais contribui para a degradação global do MEA. Neste sentido, Dubau et al. [29] monitoraram a operação de um *Stack* contendo 110 células a combustível do tipo PEM e também constataram que a formação de microfuros na membrana favoreceu a corrosão do carbono suporte do catalisador do cátodo.

Em relação a estudos de durabilidade envolvendo catalisadores a base de platina, o trabalho conduzido por Cho e colaboradores [42] investiga a durabilidade de MEAs com diferentes cargas de platina nos eletrodos. Para tanto, fizeram testes de durabilidade acelerados em que realizaram ciclagens de potencial da célula, alternado entre circuito aberto e 0,35V. Para o estudo, testaram MEAs com carga de Platina entre 0,1 e 0,3 mg Pt.cm⁻² e observaram degradação mais intensa para os MEAs com menor carga de Platina. No entanto, pelo fato do estudo de Cho ter sido conduzido de forma acelerada, ele não cobre a carência na literatura TDLDs relacionados com a carga de platina nos eletrodos.

Por fim, há também uma grande lacuna na literatura na discussão da influência da geometria dos canais de fluxo na durabilidade das células a combustível do tipo PEM, principalmente quando se trata de testes práticos. Um dos poucos trabalhos disponíveis é aquele desenvolvido por Liu e colaboradores [43], no qual se investigou o efeito de um desenho de canais de fluxo em forma de espiral, desenvolvido por eles, no desempenho e durabilidade de células a combustível do tipo PEM de alta temperatura de operação. Neste estudo, compararam este desenho espiral com o desenho do tipo serpentina em simulações computacionais e em um TDLD de 1000 horas, concluindo que o desenho espiral contribui para melhor distribuição dos gases e, conseqüentemente, melhor desempenho e durabilidade.

Nesse contexto, a motivação desse trabalho foi realizar um estudo comparativo sobre a influência das diversas configurações de uma célula a combustível do tipo PEM em seu desempenho e durabilidade, realizando-se para tanto, testes de durabilidade de longa duração em estado estacionário.

3 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo comparar e elucidar as relações entre o desempenho e a durabilidade de células a combustível do tipo PEM fabricadas com diferentes configurações de componentes.

Neste sentido, os objetivos específicos foram:

- Submeter as células a combustível do tipo PEM a Testes de Durabilidade de Longa Duração (TDLD), cujo protocolo foi previamente desenvolvido no IPEN;
- Avaliar a influência de três diferentes tipos de geometria dos canais de fluxo, duas diferentes espessuras de membranas e dois diferentes níveis de carga de platina no desempenho e na durabilidade;
- Investigar os efeitos da proporção de ionômero na camada catalítica dos eletrodos;
- Compreender as consequências dos processos de acionamento e desligamento na durabilidade das células a combustível do tipo PEM;
- Entender os mecanismos de falha e degradação que comprometem a durabilidade das células a combustível do tipo PEM, utilizando para tanto diversas técnicas eletroquímicas e físicas.

4 METODOLOGIA

4.1 Materiais e métodos empregados no preparo dos conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo (MEAs), montagem das células a combustível PEM utilizados nos testes de durabilidade

4.1.1 Eletrodos de Difusão Gasosa (EDGs)

Para a produção dos EDGs, foi utilizado tecido de carbono (PX30, Zoltek) como substrato para a aplicação das duas subcamadas que compõem os eletrodos: a camada microporosa e a camada catalítica.

A camada microporosa foi preparada por meio do método de impressão à tela. Este método consiste em se preparar por agitação ultrassônica uma mistura de carbono negro de fumo (Vulcan XC-72, Cabot) e dispersão aquosa de PTFE (DISP 30 – 60% em massa de PTFE, Dupont) na proporção mássica de 85% carbono e 15% PTFE. Essa mistura foi filtrada e adicionada a uma mistura de solventes orgânicos (97% de Etileno Glicol, 3% de N-Heptanol) para formar uma tinta. Essa tinta foi então aplicada sobre o tecido de carbono em diversas camadas por meio de uma máquina semiautomática de impressão à tela (marca EKRA, modelo E-1), conforme ilustra a **Figura 4**. Uma vez aplicada essa tinta no tecido, os solventes foram evaporados a uma temperatura de 120°C por 20 minutos para que só ficasse no tecido a mistura de carbono e PTFE. Esse processo foi repetido por diversas vezes até se obter uma quantidade de carbono no tecido de aproximadamente 3 mg.cm⁻². No final do processo, o eletrodo foi aquecido numa temperatura de 350°C por 30 minutos para a total remoção de solventes e surfactantes remanescentes, e também para distribuir uniformemente o PTFE sobre o carbono negro de fumo e o substrato [44].

Figura 4: Esquema simplificado do princípio de funcionamento da técnica de impressão à tela. A malha da tela é colocada em contato com o substrato pelo rodo, o qual é movido ao longo da superfície da tela. A tinta é empurrada através da área aberta que forma a matriz e o excesso é afastado pela extremidade do rodo [45].

A aplicação da camada catalítica também foi feita por impressão à tela. Para tanto, preparou-se uma tinta que é composta do catalisador (Pt/C- 20% em massa de Pt, fabricado pela BASF), da solução aquosa de ionômero (Nafion[®] DE-520, 5% em massa de ionômero) e de solventes orgânicos (etileno glicol e n-heptanol). Esta tinta foi preparada como segue: o catalisador foi misturado à solução aquosa de ionômero (na proporção de 65% catalisador e 35% ionômero seco em massa) por meio de um dispersor mecânico durante 10 minutos. Em seguida, foram adicionados os solventes orgânicos (uma mistura em massa de 97% de etileno glicol e 3% de n-heptanol) e a mistura foi aquecida a 80 °C para que se evaporasse os solventes oriundos da solução de ionômero (os solventes da solução de ionômero são mais voláteis que os solventes orgânicos adicionados). No final do processo, formou-se uma tinta com aproximadamente 33% em massa de compostos secos (catalisador e ionômero) e 67% de solventes orgânicos. Esta tinta foi aplicada sobre o substrato (ou seja, o tecido de carbono já com a camada microporosa previamente preparada) e seca a uma temperatura de 120°C para que só restasse no final do processo a mistura de catalisador e ionômero [44,45]. Para este trabalho, foram preparados eletrodos com carga de catalisador de 0,4 mg Pt cm⁻² e 0,1 mg Pt cm⁻² a fim de se estudar a influência da carga de platina na durabilidade das células a combustível do tipo PEM. Para o

caso dos eletrodos contendo $0,1 \text{ mg Pt cm}^{-2}$, preparou-se MEAs com eletrodos contendo duas diferentes proporções entre ionômero e catalisador (relação entre catalisador e ionômero de 65:35 e de 57:43 % em massa na composição) para se averiguar a influência dessa proporção no gerenciamento de umidificação da célula ao longo do tempo. Além disso, a proporção contendo mais ionômero (57:43) também foi empregada para otimizar a área eletroquimicamente ativa do catalisador com a menor carga de platina, visto que os eletrodos preparados com a proporção contendo menos ionômero (65:35) apresentaram menor densidade de potência elétrica que aqueles preparados com mais ionômero. Para este trabalho, todos eletrodos foram preparados com área de 25 cm^2 .

4.1.2 Processo de tratamento das membranas

As membranas poliméricas utilizadas nas células a combustível do tipo PEM utilizadas neste trabalho são fabricadas pela empresa DuPont e vendidas comercialmente com o nome de Nafion[®]. Foram utilizados dois tipos de membranas, com diferentes espessuras e processos de fabricação. Um dos tipos utilizados foi a membrana Nafion[®] 115 que possui, em média, $127 \text{ }\mu\text{m}$ de espessura, e é fabricada pelo método de extrusão, conforme especificação do fabricante. O outro tipo utilizado foi a membrana Nafion[®] 212, cuja espessura média é de $50 \text{ }\mu\text{m}$ e cuja fabricação se dá pelo método de *casting*.

Para que estas membranas funcionem como condutoras de prótons (ou seja, condutoras de íons H^+), faz-se necessário um tratamento químico das mesmas para a substituição das estruturas que se encontram na forma sódica (Na^+) para a forma ácida (H^+). Além disso, este tratamento também tem a finalidade de limpeza de impurezas presentes no material em decorrência dos processos de produção, transporte e armazenamento.

A sequência de procedimentos para o tratamento das membranas é descrita a seguir [44]:

- ✓ Corte das membranas nas dimensões desejadas. Para os MEAs deste trabalho, cuja área útil mede 25 cm^2 , as membranas foram cortadas com medidas de $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$, ou seja, ligeiramente maiores que a área dos MEAs;

- ✓ Imersão das membranas em banho de peróxido de hidrogênio diluído em água ultra-pura (3% de H_2O_2 em volume) a 80 °C durante 1 hora, para a remoção de impurezas orgânicas;
- ✓ Três etapas de lavagem em água ultra-pura a 80 °C, para a remoção do peróxido de hidrogênio e dos resíduos orgânicos;
- ✓ Imersão das membranas em uma solução de 0,5 mol.L⁻¹ de ácido sulfúrico (diluído em água ultra-pura) a 80 °C para, além de eliminar as impurezas metálicas das membranas, acidificar as mesmas, ou seja, substituir as estruturas de Na^+ por H^+ ;
- ✓ Novamente, mais três etapas de lavagem em água ultra-pura a 80 °C, para a remoção do ácido e dos resíduos metálicos.

Após estes procedimentos, as membranas são armazenadas em água ultra-pura.

4.1.3 Processo de preparo dos MEAs e de montagem das células

A prensagem é a última etapa de preparação do MEA. Nesta etapa, os componentes do MEA são unidos por meio da aplicação de pressão e calor por um determinado período de tempo. Os parâmetros de prensagem adotados para este trabalho (temperatura, pressão e tempo de prensagem) foram extraídos de um trabalho prévio [46], pois são considerados os melhores para MEAs com componentes produzidos pelos supracitados. Os procedimentos e parâmetros adotados nesta etapa foram:

- ✓ União de todos os componentes do MEA, ou seja, eletrodos de difusão gasosa, membrana condutora de prótons e espaçadores (tecidos compostos de fibra de vidro e teflon que funcionam como compensadores da espessura do EDG na região não "sanduichada" da membrana entre ânodo e cátodo). Estes componentes são colocados entre duas placas de aço, formando uma espécie de "sanduíche";
- ✓ Inserção deste "sanduíche" na prancha de prensagem previamente aquecida a 105°C;
- ✓ Ajuste da temperatura da prensa em 125 °C. Quando a prancha atinge esta temperatura, a pressão da prensa é ajustada em 395 kgf.cm⁻² por 10 minutos. Após este intervalo de tempo, a pressão é liberada, o

"sanduíche" é retirado da prensa e colocado em uma bancada para resfriamento até a temperatura ambiente.

Após o preparo, o MEA é inserido entre as placas monopolares da célula a combustível, as quais são afixadas por parafusos com 3 N.m de torque de aperto, (conforme ilustrado na **Figura 5**) .

Figura 5: Detalhes da inserção do MEA numa das células a combustível utilizadas nos estudos deste trabalho.

Nas células a combustível utilizadas neste trabalho foram avaliados três tipos diferentes de desenhos de canais de fluxo das placas monopolares, a saber: interdigital, serpentina (ambas configurações com os canais no formato retangular) e interdigital degrau (cujo desenho é o interdigital, mas com os canais em formato degrau). Estes desenhos e formatos dos canais estão representados na **Figura 6**.

Figura 6: Esquema dos desenhos de placas monopolares e dos formatos dos canais de fluxo: **a)** Serpentina; **b)** Interdigital; **c)** formato de canal retangular; **d)** formato de canal degrau. Adaptado de [47].

4.2 Configurações e componentes utilizados como variáveis

Os parâmetros e componentes adotados como variáveis para o estudo da durabilidade das células a combustível do tipo PEM foram:

- Espessura da membrana polimérica – 2 níveis (Nafion 212 - 50 μ m e Nafion 115 - 127 μ m);
- Configuração dos canais de fluxo nas placas monopolares de grafite – 3 níveis (interdigital, serpentina e interdigital degrau);
- Carga de platina da camada catalítica – 2 níveis (Cargas de 0,4 e 0,1 mg Pt cm⁻²).

Esses parâmetros foram combinados entre si, tal como segue na **Figura 7** e testados em duplicatas (ou seja, duas amostras para cada combinação).

Figura 7: combinações das diversas variações escolhidas como variáveis para os testes de durabilidade de longa duração.

4.3 Teste de Durabilidade de Longa Duração (TDLD), parâmetros operacionais e protocolo de testes

As combinações das diversas configurações de MEAs e placas monopolares supracitadas foram submetidas a Testes de Durabilidade de Longa Duração (TDLDs) com duração de 1000 horas em estado estacionário (ou seja, mantendo-se fixa a corrente drenada da célula). Para a execução de tais testes foi utilizado o protocolo de testes de durabilidade desenvolvido no IPEN em trabalho anterior [48]. Este protocolo consiste basicamente nas seguintes etapas:

- Purga da célula com N_2 e aquecimento do sistema;
- Ciclagem de valores de corrente em vários patamares para a ativação do MEA;
- Estabilização das condições de operação;

- Levantamento da curva de polarização inicial;
- Teste em estado estacionário por 1000 horas (mantendo-se fixa uma corrente tal que o potencial no início do teste seja de aproximadamente 0,6V). Uma condição inserida nesta etapa do processo é a de que potencial da célula se mantenha acima de 0,3V. Caso contrário, esta etapa se encerra e parte-se para a próxima etapa;
- Levantamento da curva de polarização final (para ser usada como comparação da curva de polarização inicial);
- Desligamento do sistema.

Durante o desenvolvimento do trabalho, também foram incluídas no protocolo análises de espectroscopia de impedância eletroquímica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy* - EIS, do inglês). Estas análises de EIS (discutidas com mais detalhes em tópico posterior) foram incluídas imediatamente após as curvas de polarização inicial e final bem como durante o estado estacionário (isto é possível, pois a perturbação de corrente alternada da técnica, por ter amplitude inferior a 5% do valor da corrente contínua extraída da célula, tem interferência desprezível na condição estacionária do sistema).

Para todas as configurações utilizou-se H_2 como combustível e O_2 como oxidante (todos os reagentes com grau de pureza superior a 4.0), e fluxos constantes de 500 e 400 mL.min⁻¹ para H_2 e O_2 , respectivamente. A temperatura de operação da célula, bem como dos gases, foi de 75°C, a pressão na célula foi mantida ambiente e a umidade relativa dos gases ajustada em 100%. Os testes foram realizados em estações de teste totalmente automatizadas (fabricada pela empresa alemã FuelCon, modelo Evaluator-C), propiciando que a execução dos procedimentos do protocolo de testes fosse altamente reprodutível.

4.4 Técnicas e métodos utilizados na análise do desempenho e da degradação dos MEAs

Para a análise das causas e efeitos de degradação dos MEAs submetidos aos testes de durabilidade de longa duração, foram utilizadas as seguintes técnicas:

4.4.1 *Curvas de Polarização*

Curvas de polarização em estado estacionário foram extraídas antes, durante e após o TDLD para a análise da influência do tempo de operação sobre a atividade catalítica, resistividade da membrana e a difusão dos gases. Estas curvas foram obtidas galvanostaticamente (ou seja, o potencial da célula foi medido em resposta à variação da corrente) e, para cada valor de corrente, adotou-se o seguinte procedimento:

- ✓ Aplica-se o valor de corrente a ser extraído da célula e espera-se 1 minuto para a estabilização das condições;
- ✓ Avalia-se o potencial obtido em resposta a corrente aplicada.
- ✓ Se o valor do potencial é superior a 0,2 V, coleta-se 30 valores de potencial e, a partir deles, extrai-se uma média aritmética. Caso o potencial seja igual ou inferior a 0,2 V, a obtenção da curva de polarização se encerra;

Estes procedimentos foram executados automaticamente pelas estações de testes utilizadas, o que torna a comparação dos resultados bastante confiável. Em todas as curvas de polarização, os parâmetros operacionais, tais como fluxos de gases, umidade relativa e temperaturas foram mantidos constantes, conforme os valores descritos no subitem anterior.

4.4.2 *Voltametria Cíclica*

Neste estudo, a técnica foi aplicada diretamente na célula PEM (ou seja, foi feita no modo *in situ*) com o intuito de se verificar mudanças no perfil voltamétrico do catalisador utilizado e na Área Eletroquimicamente Ativa (AEA) dos eletrodos quando submetidos ao TDLD. Além disso, também foi possível com esta técnica observar se surgiram microfuros na membrana do MEA estudado. Para os

voltamogramas cíclicos obtidos neste trabalho foram utilizadas velocidades de varredura de 20 e 50 mV.s^{-1} , no intervalo de 0,05 a 0,8V, utilizando-se para a realização destas medidas um potenciostato da marca Autolab (modelo PGSTAT302N). No eletrodo de trabalho, injetou-se N_2 com fluxo de 300 mL.min^{-1} e no de referência (que também serviu como contra-eletrodo), injetou-se H_2 com fluxo de 50 mL.min^{-1} (ambos N_2 e H_2 foram umidificados com 100% de umidade relativa). Nos estudos sobre a influência da carga de platina, no eletrodo de trabalho injetou-se água ultrapura em vez de N_2 por meio de uma bomba peristáltica, com fluxo de 2 mL.min^{-1} . Todas as medidas foram feitas em temperatura ambiente. Para o cálculo da AEA (dada em cm^2) utilizou-se a **Equação 6** [5,49]:

$$AEA = \frac{Q}{v q_H^0}, \text{ onde} \quad (6)$$

Q é área da integração da região de desorção de hidrogênio no voltamograma (dada em Coulombs — C), v é a velocidade de varredura (dada em mV.s^{-1}) e q_H^0 é carga de adsorção de hidrogênio em Pt, que é de $210 \mu\text{C.cm}^{-2}$.

4.4.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A técnica de espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS, do inglês, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) consiste em aplicar uma pequena perturbação de corrente alternada (usualmente chamado de AC, de amplitude e frequência conhecidas) à célula e medir a amplitude e fase do sinal de resposta da célula em função da frequência de perturbação aplicada. No intuito de analisar e interpretar a resposta a estes sinais, a célula a combustível do tipo PEM é tratada conforme algum modelo de circuito elétrico equivalente. Esta análise é feita para diversas frequências de perturbação dentro de um intervalo predefinido (geralmente entre 50 kHz a 10 mHz) e a partir dela pode-se deduzir informações valiosas sobre a Reação de Redução de Oxigênio (RRO), resistências Ôhmicas, perdas por difusão, bem como algumas propriedades do eletrodo, tais como o valor da capacitância da dupla camada elétrica, resistência de transferência de elétrons, entre outras [50–52]. Na **Figura 8** é mostrado um modelo equivalente

comumente utilizado para representar a célula a combustível do tipo PEM, bem como ilustra o dispositivo utilizado para aplicar esta técnica, que é conhecido como Espectrômetro de Impedância.

Figura 8: Representação de um tipo de circuito equivalente à célula a combustível do tipo PEM, bem como a conexão da célula com um espectrômetro de Impedância. Adaptado de [5].

A técnica de EIS foi utilizada neste trabalho como forma de elucidar e distinguir a influência da variação das resistências internas, bem como da degradação dos componentes do MEA no desempenho da célula ao longo do tempo.

Uma das estações de testes utilizadas para os estudos de durabilidade possui um espectrômetro de impedância acoplado (modelo True-Data, fabricado pela empresa alemã FuelCon), e seu controle pode ser feito automaticamente por meio da programação do *software* de controle do sistema. Isso permitiu que diversos tipos de análise de impedância fossem feitas ao longo dos testes de TDLD. Foram feitas varreduras de impedância (quando se avalia a impedância para cada uma das frequências de um dado espectro) em diversas densidades de corrente extraída da célula (chamada de corrente DC), anterior e posteriormente ao período estacionário dos testes, com o propósito de verificar, principalmente, se houve degradação dos eletrodos e da membrana com o tempo de operação.

Ao longo do período estacionário, a impedância de única e alta frequência foi registrada a cada 2 horas, sem, no entanto, interromper a operação em estado estacionário da célula (a corrente de perturbação AC é superposta à corrente DC drenada da célula). Também durante o período estacionário, a cada 50 horas, foram extraídas varreduras completas de impedância com o propósito de se analisar as mudanças das características do modelo de circuito equivalente da célula ao longo do tempo.

Em todas as análises, a amplitude de perturbação AC aplicada foi tal que se mantivesse igual ou inferior a 5% da corrente DC drenada da célula. Para as varreduras em diversas frequências, o espectro adotado foi de 100 mHz a 10 kHz, utilizando-se 50 valores de frequências distribuídos a cada 10 mV por década. As densidades de corrente adotadas para as varreduras de impedância antes e após o período estacionário foram 0,05, 0,1, 0,4, 0,8 e 1 A.cm⁻². Para as análises de única e alta frequência obtidas durante o período estacionário, a frequência adotada para as medidas era determinada automaticamente pelo *software* do sistema de forma que a resposta imaginária da impedância fosse nula. Essa análise era feita no início do período estacionário e a frequência determinada nesta etapa era mantida durante todo o teste.

4.4.4 Métodos de cálculos de taxas de perda de desempenho

Ao longo do período estacionário de operação da célula a combustível do tipo PEM, pelo fato de haver variações das resistências internas da célula, e pelo fato da corrente drenada ser mantida constante pela estação de testes, há uma consequente variação do potencial da célula durante este período. Geralmente, o valor do potencial decresce ao longo do tempo, e isso se dá ou em virtude da degradação dos componentes, o que é considerado aqui como perda irreversível de desempenho, ou em razão do desequilíbrio no gerenciamento de água dentro da célula (seja este pelo acúmulo ou pela escassez de água, levando-se em consideração que os parâmetros operacionais, tais como fluxo e temperatura, são mantidos constantes), o que foi definido como perda reversível de desempenho. Quando se quer quantificar essas perdas, é difícil identificar qual a parcela de contribuição de cada uma delas quando se observa a curva traçada pelo potencial

ao longo do tempo, já que se tem uma somatória das perdas reversíveis e irreversíveis. Por isso, as perdas de desempenho das células foram estimadas por duas diferentes taxas, as quais são calculadas em μVh^{-1} e também em $\%.\text{kh}^{-1}$ [53], como apresentado a seguir:

- Taxa de Perda Global de Desempenho (TPGD): é o coeficiente angular da reta obtida da regressão linear aplicada sobre a curva traçada pelo potencial da célula ao longo do tempo (o que resulta em uma taxa estimada em μVh^{-1}). Compreende-se que nela incluem-se tanto as perdas reversíveis quanto as perdas irreversíveis de desempenho;
- Taxa de Perda Irreversível de Desempenho (TPID): esta taxa é calculada por meio do método da *Curva de Mudanças na Polarização* (CMP — tradução livre de *Polarization Change Curves*), proposto por Barbir [5,54], que consiste simplesmente em avaliar a diferença de potencial entre as curvas de polarização obtidas imediatamente antes e depois do período em que a célula foi mantida em regime de teste, utilizando-se os valores de potencial da curva para a mesma densidade de corrente, conforme **Equação 7** (valor em μVh^{-1}) e **Equação 8** (valor em $\%.\text{kh}^{-1}$):

$$TPID = \frac{V_{final} - V_{inicial}}{t_{teste}} \quad (7)$$

$$TPID = \left(1 - \frac{V_{final}}{V_{inicial}}\right) \cdot \frac{1000 \cdot 100\%}{t_{teste}}, \quad (8)$$

sendo $V_{inicial}$ e V_{final} valores de potencial (dado em V) obtidos, respectivamente, das curvas de polarização antes e após o teste de durabilidade, e t_{teste} o tempo, em horas, em que a célula foi mantida em regime de teste em estado estacionário.

4.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma excelente ferramenta para se avaliar a morfologia, porosidade e a superfície dos eletrodos, além de dar informações sobre eventuais descolamentos de camadas. Por isso foram feitas imagens de MEV da seção transversal de alguns dos MEAs submetidos ao testes de durabilidade e de outros recém preparados (de iguais configurações) com o intuito de se elucidar as modificações físicas destes MEAs em decorrência do tempo de operação. Para tanto, foram preparadas amostras da região central destes MEAs, cortando-os com o auxílio de uma lâmina de bisturi e fixando estas amostras no porta-*amostras* do microscópio com resina epóxi. As imagens foram obtidas com um microscópio JEOL, modelo FESEM JMS-6701F, pertencente à Universidade Federal do ABC (UFABC).

4.5 Nomenclatura dos TDLDs

Os TDLDs realizados neste trabalho têm nomenclatura designada de acordo com os componentes e configurações adotadas. O termo inicial da nomenclatura do teste se refere ao tipo de desenho dos canais de fluxo adotado (se é Serpentina, Interdigital ou Degrau), o termo seguinte é referente ao tipo de membrana utilizado (N115 para membrana Nafion 115 e N212 para a Nafion 212), o terceiro termo indica a carga de platina aplicada no eletrodo (Cg 04 e Cg 01 se referem, respectivamente, às cargas de 0,4 e 0,1 mg Pt.cm⁻²) e último termo indica qual é o número da amostra daquela configuração de MEA testada (I se refere à primeira amostra e II à segunda). Assim, como exemplo, o termo ***Serpentina N115 Cg 01 I*** se refere à primeira amostra de um TDLD feito com uma célula a combustível do tipo PEM, cujo desenho de canais de fluxo das placas monoplares utilizadas são do tipo Serpentina, e o MEA é composto de membrana Nafion 115 e eletrodos com carga de 0,4 mg Pt.cm⁻².

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Influência da geometria dos canais de fluxo e da membrana polimérica no desempenho e na durabilidade de células a combustível do tipo PEM.

A investigação acerca da influência dos canais de fluxo no desempenho das células a combustível do tipo PEM ao longo do tempo foi motivada por um trabalho desenvolvido anteriormente no Centro de Células a Combustível e Hidrogênio (CCCH) do IPEN [47,55]. Nele, foram analisados, por meio da fluidodinâmica computacional, diferentes parâmetros geométricos para canais de fluxo em células a combustível tipo PEM e sua influência no desempenho do sistema. Foram avaliadas as seções transversais de canais de fluxo do tipo retangular, trapezoidal e em degrau, e o modelo com canais de seção retangular apresentou desempenho elétrico ligeiramente superior. Contudo, os canais com seção trapezoidal propiciam um melhor gerenciamento de água. Em todos os aspectos estudados, os canais com seção em degrau se comportaram de forma análoga aos canais com seção trapezoidal, porém sua construção é menos complexa em termos de usinagem.

Também foram analisadas as configurações serpentina e interdigital e a sua influência na uniformidade da densidade de corrente. Não foram observadas diferenças significativas quanto à eficiência elétrica entre células com as duas configurações, entretanto observou-se que a configuração interdigital propiciou distribuição mais uniforme de geração de corrente, pois os reagentes são fornecidos em alta concentração em uma maior área da célula [47,55]. Estes resultados têm grande importância para a compreensão da influência da geometria dos canais de fluxo no gerenciamento de água e no desempenho elétrico da célula a combustível do tipo PEM. Porém, o significado destes resultados se restringe ao desempenho em curto período de operação e não é suficiente para prever como a geometria dos canais de fluxo influencia no desempenho da célula a combustível do tipo PEM em longos períodos de operação.

Assim, como forma de dar continuidade a este estudo, os desenhos de canal de fluxo do tipo serpentina e interdigital (com a seção transversal dos canais

na forma retangular) e o desenho interdigital com seção transversal em degrau (aqui denominado de degrau) foram tomados como variáveis de estudo no presente trabalho.

Os gráficos do comportamento do potencial ao longo do período estacionário dos TDLDs executados com os diferentes desenhos de canais de fluxo e com MEAs compostos de membranas Nafion115 e $0,4 \text{ mg Pt.cm}^{-2}$ são apresentados na **Figura 9**. Os títulos dos gráficos se referem à configuração utilizada no teste e as legendas (em azul, logo abaixo do título) indicam a densidade de corrente em que cada teste foi operado. Pode-se verificar por estes gráficos que há uma diminuição do valor do potencial da célula ao longo do tempo de operação e, por consequência, uma perda de desempenho deste dispositivo durante o período em regime estacionário. Essa perda de desempenho ao longo do tempo está associada não somente à degradação dos componentes do MEA (o que acarreta, geralmente, em perda irreversível de desempenho), mas também às perdas reversíveis ocasionadas devido ao mau gerenciamento de água no interior da célula. A ideia principal deste estudo com os desenhos de canais de fluxo é avaliar o quanto cada tipo de desenho de canal influencia nessas perdas, principalmente aquelas relacionadas ao gerenciamento de água.

Ocasionalmente ocorreram interrupções não programadas durante o período estacionário dos TDLDs, e os círculos em vermelho nos gráficos da **Figura 9** indicam quando estas interrupções ocorreram. Embora indesejadas (do ponto de vista metodológico ideal), estas interrupções representam a realidade da rotina operacional de um sistema envolvendo células a combustível do tipo PEM e não podem ser ignoradas ou serem consideradas como um critério de invalidação do teste. Além disso, devido ao fato do procedimento de reinício do TDLD permitir reequilibrar o nível de hidratação da célula em teste, as interrupções também serviram como forma de avaliar a reversibilidade da perda de desempenho ocorrida no período anterior à interrupção. Como exemplo disso, no gráfico da **Figura 9-a**, que exibe o perfil do potencial ao longo do tempo de uma célula na configuração *Serpentina N115 Cg 04*, observa-se um aumento no valor do potencial da célula à medida que a operação em regime estacionário é reestabelecida após uma interrupção. Esta perda reversível de desempenho

também ocorreu com as configurações de célula envolvendo os outros desenhos de canais de fluxo, conforme pode ser observado nas **Figuras 9-c e 9-e**.

Figura 9: Curvas de potencial *versus* tempo, obtidas com os TDLDs das seguintes configurações (em duplicatas): **a)** e **b)** Serpentina N115 Cg 04; **c)** e **d)** Interdigital N115 Cg 04; **e)** e **f)** Degrau N115 Cg04. Os círculos em vermelho denotam as interrupções ocorridas durante os testes. A densidade de corrente foi determinada de modo que o potencial iniciasse o TDLD em 0,6V.

O ressecamento e o encharcamento do MEA têm grande influência nas perdas reversíveis de desempenho. Enquanto o ressecamento diminui a condutividade da membrana protônica (e do ionômero contido na camada catalítica) e, como consequência, gera a perda de desempenho da célula, o encharcamento, por sua vez, bloqueia os poros dos eletrodos, ocasionando um aumento da resistência de transferência de elétrons e do sobrepotencial por difusão [10]. Nas condições de umidificação em que os TDLDs foram conduzidos neste trabalho, ou seja, 100% de umidade relativa para ânodo e cátodo, o encharcamento predomina como principal causador da perda reversível de desempenho, como pode ser observado nas **Figuras 9-b, d e e**. Nos períodos sem interrupções, o potencial da célula decresce de forma linear por algumas centenas de horas até que ocorre uma queda mais acentuada do potencial da célula. O potencial permanece em um patamar mais baixo e, após algumas dezenas de horas, volta a se elevar. Este fenômeno pode ser explicado pelo encharcamento dos eletrodos, pois a água vai gradativamente se acumulando nos poros dos eletrodos ocasionando, a partir de certo momento, o bloqueio e, portanto, a brusca queda de potencial. Após um período, o próprio fluxo do gás e a força capilar exercida pelas gotas de água nos canais acabam eliminando o excesso de água na superfície dos eletrodos, o que faz com que o desempenho da célula volte a melhorar [56,57].

Assim, dado que os TDLDs foram feitos nas mesmas condições de operação e com MEAs de mesmas configurações, a melhor geometria dos canais de fluxo é aquela que propicia o melhor gerenciamento de água do MEA ao longo do tempo, o que consiste, em termos práticos, em garantir um nível satisfatório de hidratação da membrana polimérica e, ao mesmo tempo, evitar que os eletrodos se encharquem. Além disso, deve-se levar em conta que a geometria dos canais de fluxo também pode favorecer a degradação do MEA, e deve-se procurar uma configuração de canais que tenha este efeito mitigado [56,57].

A Taxa de Perda Global de Desempenho (TPGD), que corresponde ao coeficiente angular da reta ajustada ao perfil do potencial da célula ao longo do tempo, foi calculada para avaliar o quão bem a geometria dos canais de fluxo atua no gerenciamento de água. Nela estão englobadas tanto as perdas reversíveis quanto as perdas irreversíveis de desempenho ocorridas durante o período

analisado. Para o cálculo da TPGD, foram escolhidos os intervalos do período estacionário dos TDLDs em que o potencial se comportou de forma linear.

Os valores de TPGDs calculados para os TDLDs ilustrados na **Figura 9** estão dispostos na **Tabela 1**. Como se pode verificar, a geometria de canais de fluxo do tipo degrau foi a que apresentou, nos testes executados, o menor valor de TPGD ($27\mu\text{V.h}^{-1}$), enquanto que os maiores valores desta taxa foram encontrados para o desenho Interdigital (84 e $94\mu\text{V.h}^{-1}$). Interessante notar também que os TDLDs realizados com os desenhos serpentina e interdigital mostraram desempenho elétrico ligeiramente superior aos TDLDs executados com o desenho degrau (maior densidade de corrente para o potencial de início do TDLD, que é de 0,6V), e estes resultados coincidem com aqueles obtidos no trabalho anteriormente desenvolvido por Paulino [47]. O melhor gerenciamento de água na configuração de canais do tipo degrau pode ser atribuído ao maior volume dos canais em relação às outras configurações. Já o desempenho elétrico ligeiramente maior nas outras configurações pode ser justificado pelo maior contato físico (e, portanto, menor resistência elétrica) da placa monopolar com o MEA devido ao formato de seção retangular dos canais destas configurações. Entretanto, conforme será discutido adiante, o desenho dos canais de fluxo do tipo degrau promove maior degradação do MEA comparativamente aos demais desenhos [56].

Tabela 1: Taxas de Perda de Desempenho Global (TPGDs) calculadas para os TDLDs com diferentes desenhos de canais de fluxo e MEAs na configuração Nafion 115 Cg 04.

Configuração da célula PEM no teste				Densidade de corrente analisada [A.cm^{-2}]	Tempo de teste [h]	Taxa de Perda Global de Desempenho (TPGD) [$\mu\text{V.h}^{-1}$]
Desenho dos canais de fluxo	Tipo de membrana	Carga de platina [mg Pt cm^{-2}]	Nº da Amostra			
Serpentina	Nafion 115	0,4	I	0,7	1000	78
Serpentina	Nafion 115	0,4	II	0,7	1128	62
Interdigital	Nafion 115	0,4	I	0,69	1000	84
Interdigital	Nafion 115	0,4	II	0,73	1000	94
Degrau	Nafion 115	0,4	I	0,67	1102	66
Degrau	Nafion 115	0,4	II	0,65	1000	27

Na **Figura 10** estão dispostas as curvas de polarização obtidas antes e depois do período estacionário dos TDLDs. No protocolo de testes é aplicado um procedimento de ciclagem do potencial da célula para reestabelecer o equilíbrio da umidificação da célula PEM imediatamente antes da obtenção das curvas de polarização, de modo que a diferença de desempenho entre as curvas iniciais e finais representa, majoritariamente, as perdas irreversíveis de desempenho.

Figura 10: Curvas de polarização antes e depois dos TDLDs executados com as seguintes configurações: **a)** e **b)** *Serpentina N115 Cg 04*; **c)** e **d)** *Interdigital N115 Cg 04*; **e)** e **f)** *Degrau N115 Cg 04*.

Nas curvas de polarização apresentadas na **Figura 10**, pode-se verificar que houve, durante o período em estado estacionário, degradação (ou perda irreversível de desempenho) dos MEAs estudados. Há diversos mecanismos de falha que podem causar essa degradação, e a geometria dos canais de fluxo pode contribuir para que alguns desses mecanismos de falha ocorram.

De forma qualitativa, as curvas das configurações *Serpentina N115 Cg 04 - II* e *Interdigital N115 Cg 04 - I* foram as que apresentaram menor diferença de desempenho entre as curvas inicial e final, enquanto que as configurações do tipo *Interdigital N115 Cg 04 - II* e *Degrau N115 Cg 04 - II* parecem ter sofrido maior degradação durante o TDLD. Estas curvas também sugerem que o aumento da resistência ôhmica é o fator que mais contribuiu para a perda do desempenho dos MEAs, ao passo que parece haver diferenças irrisórias em relação à polarização por ativação. No que diz respeito ao sobrepotencial por difusão, pouco é possível de se dizer por meio das curvas de polarização da **Figura 10**, porém em alguns casos, tais como o da amostra *Serpentina N115 Cg 04 - II*, a intensidade desse tipo de sobrepotencial chegou a se amenizar com o tempo de operação.

Na **Figura 11-a**, o desempenho inicial dos MEAs testados com diferentes desenhos de canais é comparado. Pode-se observar que há pouca diferença de desempenho entre as configurações estudadas, e que apenas em altas densidades de corrente (em torno de $1,5 \text{ A.cm}^{-2}$) é que se observa menor sobrepotencial por transporte de massa para os desenhos interdigital e degrau (fato que pode ser explicado pela própria geometria desses tipos de desenho de canais, que faz com que os gases reagentes penetrem mais forçosamente por entre os poros dos eletrodos [56,58]). Já na **Figura 11-b**, onde são comparadas as curvas de polarização extraídas ao fim dos testes, verifica-se que os MEAs estudados se degradaram com diferentes intensidades durante os TDLDs. O fato do desempenho inicial destes MEAs ter sido semelhante sugere que os diferentes desenhos dos canais de fluxo tenham influência na degradação destes MEAs.

Figura 11: Comparação do desempenho das diferentes configurações de desenhos de canais de fluxo por meio de curvas de polarização obtidas m: **a)** No início do TDLD e **b)** No final do TDLD.

O método de elucidar a degradação das células a combustível do tipo PEM por meio das Curvas de Mudanças na Polarização (CMP), descrito por Frano Barbir em seu livro, *PEM Fuel Cells – Theory and Practice* [5], é uma excelente ferramenta para identificar quantitativa e também qualitativamente os modos de falha de degradação deste tipo de dispositivo. Esta metodologia consiste em calcular, para cada densidade de corrente, a variação do potencial (ou seja, o sobrepotencial) resultante das curvas de polarização antes e após o teste de durabilidade em que a célula a combustível do tipo PEM foi submetida. A partir desses dados desenha-se um gráfico da variação de potencial em função da densidade de corrente, e a forma da curva descrita neste gráfico está relacionada com o tipo de degradação que ocorreu com aquele dispositivo, conforme representado na **Figura 12**.

A técnica de CMP foi ajustada para a análise dos TDLDs deste trabalho, de forma que a variação do potencial nas curvas de polarização fosse normalizada pela porcentagem que este potencial variou em função do tempo em que a célula a combustível do tipo PEM ficou submetida ao teste de durabilidade. Nesse caso, a perda de desempenho ficou representada em porcentagem por milhar de hora — $\% \cdot \text{kh}^{-1}$, possibilitando que as perdas de desempenho irreversíveis das diversas configurações de células a combustível do tipo PEM submetidas a TDLDs pudessem ser comparadas entre si com maior credibilidade, já que desta maneira se compara a proporcionalidade destas perdas referentes àquelas dadas densidade de corrente e configuração da célula a combustível do tipo PEM. Já a

Taxa de Perda de Desempenho (TPDI) foi calculada em $\% \cdot \text{kh}^{-1}$ e também em $\mu\text{V} \cdot \text{h}^{-1}$, para efeito de comparação com a respectiva TPGD.

Figura 12: Curvas de mudanças na polarização (CMPs) e a descrição da contribuição dos fatores que influenciam nas falhas e perdas do sistema. Adaptado de [5].

Na **Figura 13** são apresentadas as CMPs obtidas das curvas de polarização exibidas na **Figura 10**. Nela pode-se claramente perceber as perdas irreversíveis de desempenho ocorridas com as diversas configurações estudadas. Observa-se que em baixas densidades de corrente, as perdas de desempenho são muito pequenas e semelhantes entre as diversas amostras analisadas, o que sugere que houve variação desprezível do sobrepotencial por ativação, e que também não ocorreu aumento notório na taxa de *crossover* dos gases reagentes. Por outro lado, nota-se que em todas as configurações houve aumento do sobrepotencial ôhmico, e que este fator tem influência preponderante na perda de desempenho da célula a combustível do tipo PEM.

O aumento do sobrepotencial ôhmico pode estar relacionado com diversos fatores, os quais se incluem a degradação da membrana polimérica (diminuição de sua condutividade protônica), aumento da resistência elétrica do contato formado entre os eletrodos e as placas monopolares, aumento da resistência do ionômero da camada catalítica (que, por sua vez, está relacionado com o contato formado entre os eletrodos e a membrana polimérica na prensagem do MEA), entre outros [23]. Em relação à polarização por difusão, seu efeito tem grande impacto no desempenho em altas densidades de correntes e em algumas das

amostras estudadas esse tipo do sobrepotencial mostrou ter se elevado consideravelmente, o que pode estar relacionado com a corrosão do carbono ou perda de PTFE da camada difusora dos eletrodos [59].

Figura 13: Curvas de Mudança de Polarização (CMPs) calculadas a partir das curvas de polarização obtidas no início e no fim dos TDLDs feitos com diferentes configurações de geometria de canais de fluxo e MEAs com membranas Nafion 115 e carga de platina nos eletrodos de $0,4 \text{ mgPt.cm}^{-2}$.

Em termos comparativos, ainda na **Figura 13**, pode-se constatar que em ambos os TDLDs executados com desenho de canais de fluxo do tipo serpentina, a resistência de transporte de massas diminuiu com tempo de operação (havendo até uma melhora no desempenho da amostra *Serpentina N114 Cg 04 – II*), ao passo que esta resistência tendeu a aumentar consideravelmente com as outras configurações de canais de fluxo. Considerando o somatório das perdas (que foram, majoritariamente, pelo aumento da resistência ôhmica e de transporte de massas), as amostras *Interdigital N115 Cg04 II*, *Degrau N115 Cg 04 I e II* foram as que mais se degradaram, enquanto que as amostras *Interdigital N115 Cg04 I* e *Serpentina N115 G 0 I e II* apresentaram menor perda irreversível de desempenho. Em relação à densidade de corrente em que as células a combustível do tipo PEM foram mantidas em estado estacionário, as TPIDs calculadas para as diversas configurações estudadas estão dispostas na **Tabela 2**. Com estes resultados, a configuração *Serpentina N115 Cg 04 – II* foi a que apresentou menor valor da TPID ($20,4 \mu\text{V.h}^{-1}$ ou $3,85 \text{ \%.kh}^{-1}$), ao passo que a configuração *Interdigital N115 Cg04 – II* demonstrou ter sofrido maior degradação durante o período ($76 \mu\text{V.h}^{-1}$ ou $10,89 \text{ \%.kh}^{-1}$).

Tabela 2: Taxas de Perda Irreversível de Desempenho (TPIDs) calculadas para os TDLs das diversas configurações de geometria de canais de fluxo e MEAs com membranas Nafion 115 e carga de platina de 0,4 mgPt.cm⁻².

Configuração da célula PEM no teste				Densidade de corrente analisada [A.cm ⁻²]	Tempo de teste [h]	Taxa de Perda Irreversível de desempenho (TPID) [μV.h ⁻¹]	Taxa de Perda Irreversível de desempenho (TPID) [%.kh ⁻¹]
Desenho dos canais de fluxo	Tipo de membrana	Carga de platina [mg Pt cm ⁻²]	Nº da Amostra				
Serpentina	Nafion 115	0,4	I	0,7	1000	37	6,43
Serpentina	Nafion 115	0,4	II	0,7	1128	20,4	3,85
Interdigital	Nafion 115	0,4	I	0,69	1000	22	3,92
Interdigital	Nafion 115	0,4	II	0,73	1000	76	10,89
Degrau	Nafion 115	0,4	I	0,67	1102	37,2	7,97
Degrau	Nafion 115	0,4	II	0,65	1000	47	7,68

Durante o período estacionário dos TDLs ocorreram interrupções, e em alguns dos testes ocorreram mais interrupções do que outros. Por conta disso, levantou-se a questão se os testes poderiam ser comparados entre si, já que é conhecido da literatura que o ligar e desligar do sistema pode colaborar para degradação da célula a combustível do tipo PEM [26,28]. Pelo fato do protocolo de reinício do TDL incluir a obtenção de uma curva de polarização antes do reestabelecimento do período estacionário, foram selecionados excertos de três testes, um de cada configuração de desenho de canal, em que o período estacionário não sofreu interrupções e que duraram mais de 800 horas. Estes excertos são mostrados na **Figura 14**. A partir destes excertos, calculou-se a TPGD por meio do ajuste de uma reta em intervalos de aproximadamente 400 horas em que potencial da célula com as configurações estudadas se comportou de forma linear (retas em vermelho nos gráficos da **Figura 14**). Os valores das TPGDs calculadas para estes excertos são mostrados nas tabelas inclusas no interior dos gráficos, que contêm as informações do ajuste linear e são os mesmos dispostos na **Tabela 1**. Desses valores observa-se que a configuração com desenho de canais de fluxo do tipo interdigital apresenta a maior TPGD (~ 94 μV.h⁻¹), ao passo que as configurações com os desenhos de canais serpentina e degrau tiveram as TPGDs calculadas em torno de 62 e 66 μV.h⁻¹, respectivamente.

Figura 14: Excertos do período estacionário sem interrupções dos TDLDs das seguintes configurações de células a combustível do tipo PEM: **a)** *Serpentina N115 Cg 04 – II*; **b)** *Interdigital N115 Cg04 – II* e; **c)** *Degrau N115 Cg04 – I*.

As curvas de polarização obtidas imediatamente antes e depois do período estacionário dos TDLDs do trecho sem interrupção, bem como no início e no final do teste completo são apresentadas na **Figura 15**. Como se pode perceber, não há diferenças significativas entre as curvas do teste completo e as curvas do excerto, podendo-se dizer que as curvas obtidas no início e no fim dos TDLDs completos representam com grande fidelidade a degradação sofrida pelos MEAs testados. Assim, as perdas de desempenho dos TDLDs das diferentes configurações podem ser comparadas entre si por meio das CMPs apresentadas na **Figura 13**.

Figura 15: Curvas de polarização obtidas no início, imediatamente antes e depois dos excertos e no final do período estacionário dos TDLDs sem interrupções das seguintes configurações: **a)** *Serpentina N115 Cg 04 - II*; **b)** *Interdigital N115 Cg04 - II*; **c)** *Degrau N115 Cg04 - I*.

A técnica eletroquímica de voltametria cíclica (VC) consiste na análise de processos faradaicos (redox) e não-faradaicos (capacitivos) por meio da varredura de potenciais a uma dada velocidade. A técnica de VC tem sido bastante empregada para avaliar os perfis eletroquímicos, principalmente de eletrocatalisadores que compõem os eletrodos de células a combustível. Neste trabalho essa técnica foi aplicada *in situ*, ou seja, feita diretamente na célula a combustível, com o intuito de verificar possíveis mudanças no perfil eletroquímico do catalisador (tal como mudanças do estado de oxidação, corrosão de carbono e variação de área superficial) em função do tempo em que o dispositivo foi submetido ao TDLD. Para se executar a voltametria cíclica *in situ*, um dos eletrodos foi alimentado com H₂, atuando como eletrodo de referência (Pt, H₂, H⁺). No outro eletrodo, aplicou-se um fluxo de N₂ ou de água ultrapura para que assim

funcionasse como eletrodo de trabalho (ou seja, o eletrodo a ser estudado). O eletrodo oposto ao eletrodo de trabalho foi considerado como contra-eletrodo e, em geral, era o mesmo que atuava como eletrodo de referência, já que por ser um eletrodo não idealmente polarizado, não teria o potencial alterado pela injeção de carga. Nesta técnica, o potencial elétrico do eletrodo é alterado linearmente ao longo do tempo entre dois limites de potenciais previamente estabelecidos, ora no sentido do aumento do potencial, ora no sentido inverso, e os valores de corrente obtidos em resposta a essa varredura de potencial são registrados. O gráfico da corrente obtida em função da varredura de potencial é chamado de voltamograma cíclico.

Na **Figura 16** é mostrado um típico voltamograma cíclico de um eletrodo baseado em Pt/C, que geralmente compõe os eletrodos de uma célula a combustível do tipo PEM. Nele pode-se observar (à esquerda do voltamograma) as regiões de maior intensidade de corrente, que são referentes à dessorção e adsorção de hidrogênio nos dois tipos de superfícies cristalinas de platina presentes no catalisador, e uma parcela da corrente gerada na varredura de potencial é atribuída ao carregamento da dupla camada elétrica formada entre o eletrodo e o eletrólito [5,49].

Figura 16: Exemplo de um típico voltamograma cíclico de um eletrodo baseado em Pt/C de uma célula a combustível do tipo PEM. Nele, pode-se observar os picos referentes à dessorção e adsorção de hidrogênio e, a partir da área sob estes picos, pode-se inferir a área eletroquimicamente ativa (AEA) do eletrodo [5].

A partir do cálculo da área dos picos de dessorção ou adsorção de hidrogênio do voltamograma cíclico — descontando a parcela da área referente ao carregamento da dupla camada elétrica — pode-se estimar a Área Eletroquimicamente Ativa (AEA) do eletrodo, ou seja, a área do eletrodo que efetivamente atua na reação eletroquímica que ali ocorre, e essa informação é de grande relevância para a análise da durabilidade do eletrodo.

Com esta finalidade, aplicou-se a técnica de voltametria cíclica em ambos os eletrodos (ânodo e cátodo) das diversas configurações de células a combustível PEM submetidas aos TDLDs. Estas análises foram feitas imediatamente antes e após as células terem sido submetidas aos TDLDs, e alguns dos voltamogramas cíclicos obtidos desta análise são exibidos na **Figura 17**. Nessa figura, pode-se observar pelos voltamogramas cíclicos que, em todas as amostras das três diferentes configurações de canais de fluxo, houve diminuição das AEAs de ambos os eletrodos (ânodo e cátodo) após estas amostras terem sido submetidas ao TDLD. Esta perda de AEA durante o TDLD pode estar associada a fatores como aglomeração, dissolução e crescimento das partículas de Pt do catalisador [60,61].

Figura 17: Voltamogramas cíclicos obtidos no início e no fim dos TDLDs de algumas das diversas configurações estudadas. Utilizou-se velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} e os eletrodos de trabalho e de referência foram alimentados com, respectivamente, N_2 e H_2 100 % umidificados. Os voltamogramas correspondem às configurações: **a)** *Serpentina N115 Cg 04 –II*; **b)** *Interdigital N115 Cg 04 – II* e; **c)** *Degrau N115 Cg 04 – I*.

As AEAs iniciais dos eletrodos, bem como as proporções de perda de AEA dos eletrodos em função do tempo de operação de todas as amostras estudadas foram calculadas e estão dispostas na **Tabela 3**. Por estes dados não foi possível associar nenhuma tendência específica entre a perda de AEA a algum outro fator, tais como se essa perda ocorre, por exemplo, mais no cátodo do que no ânodo. O que se observou é que essa perda ocorreu em diversas intensidades (entre 0,52 e 39,44 $\%.\text{kh}^{-1}$) e que as amostras utilizando a geometria de canais do tipo degrau perderam, em média, mais AEA que as amostras com as outras configurações de canais. Além disso, mesmo ocorrendo essas perdas de AEA do catalisador, não foi possível observar nas curvas de mudanças de polarização da **Figura 13** perdas de desempenho significativas relacionadas ao desempenho do catalisador devido à perda de área de superfície, indicando que esses níveis de variação de AEA não alteraram significativamente o desempenho eletroquímico dos eletrodos sob operação durante o período avaliado.

Tabela 3: Área Eletroquimicamente Ativa (AEA) inicial dos eletrodos das diversas configurações de células a combustível do tipo PEM e as respectivas perdas em função do tempo em que estes dispositivos foram submetidos aos TDLDs.

Teste	AEA inicial do ânodo $[\text{cm}^2]$	Perda de AEA do ânodo por milhar de horas $[\%.\text{kh}^{-1}]$	AEA inicial do cátodo $[\text{cm}^2]$	Perda de AEA do cátodo por milhar de horas $[\%.\text{kh}^{-1}]$
Serpentina N115 CG 04 I	4570	0,52	5800	18,60
Serpentina N115 CG 04 II	5130	19,54	4300	20,36
Interdigital N115 CG 04 I	4600	4,61	4630	18,89
Interdigital N115 CG 04 II	4370	15,03	5110	7,40
Degrau N115 CG 04 I	3770	20,30	3020	22,46
Degrau N115 CG 04 II	4260	39,44	4400	33,53

A influência da geometria dos canais de fluxo na durabilidade de células a combustível do tipo PEM também foi investigada por meio de TDLDs utilizando MEAs preparados com membranas Nafion 212. As curvas de potencial versus tempo destes TDLDs são apresentadas na **Figura 18**.

Figura 18: Curvas de potencial *versus* tempo obtidas com os TDLDs das seguintes configurações: **a)** e **b)** *Serpentina N212 Cg 04*; **c)** e **d)** *Interdigital N212 Cg 04*; **e)** *Degrau N212 Cg 04*. Os círculos em vermelho denotam as interrupções ocorridas durante os testes.

As membranas Nafion 212, por serem mais finas que as membranas Nafion 115 — as membranas Nafion 212 possuem, em média, 50 μm de espessura, e as membranas Nafion 115, 127 μm — fornecem desempenho elétrico superior ao dos MEAs preparados com membranas Nafion 115. Isto pode ser verificado na **Figura 18** pelos maiores valores de potência em que os TDLDs foram realizados, decorrentes do menor sobrepotencial de queda ôhmica. No entanto, justamente por serem mais finas, estas membranas são mais frágeis e mais suscetíveis ao *crossover* dos gases reagentes que as membranas mais espessas. E a fragilidade destas membranas pôde ser constatada nos TDLDs em que se utilizou essa membrana na configuração das células a combustível do tipo PEM.

No TDLD da configuração *Interdigital N212 Cg 04 – II*, por exemplo, houve uma drástica perda de desempenho da célula ao longo do tempo, impossibilitando, inclusive, que o TDLD completasse a meta de mil horas em estado estacionário. Para o caso da configuração utilizando a geometria de canais de fluxo do tipo degrau, a fragilidade das membranas Nafion 212 ficou ainda mais facilmente demonstrada, uma vez que vários MEAs foram preparados para a realização dos TDLDs com esta configuração (foram cinco no total), mas para a maioria destes MEAs, a membrana se rasgou logo durante a obtenção da curva de polarização que antecede o período estacionário. Somente um, dos vários MEAs preparados, pôde adentrar ao período estacionário e, conforme pode ser verificado no item **e** da **Figura 18**, o desempenho do MEA caiu rapidamente até se colapsar com apenas 270 horas em estado estacionário. É importante ressaltar que uma condição do protocolo para que o TDLD fosse considerado finalizado, além das 1000 horas, era a do caso em que o potencial da célula se reduzisse a menos que 0,3V. Foi tentado um reinício do TDLD com este mesmo MEA, porém sem sucesso, pois se verificou que a membrana havia se rasgado.

As curvas de polarização obtidas no início e no fim dos TDLDs para as configurações de células a combustível do tipo PEM utilizando membranas Nafion 212 e os diversos tipo de desenhos de canais de fluxo são mostradas na **Figura 19**. Nessa figura, pode-se visualizar com mais clareza os mecanismos de degradação que ocorreram com estas configurações de células a combustível do tipo PEM. Pode-se verificar que, para várias das amostras testadas, o potencial de circuito aberto sofreu drástica diminuição, o que sugere ter ocorrido um

aumento da taxa de *crossover* de gases e uma possível formação de microfuros na membrana. Além disso, o aumento do sobrepotencial ôhmico também se fez presente em algumas das configurações submetidas ao TDLD.

Figura 19: Curvas de polarização obtidas no início e no fim dos TDLDs executados com as seguintes configurações: **a)** e **b)** *Serpentina N212 Cg 04*; **c)** e **d)** *Interdigital N212 Cg 04*; **e)** *Degrau N212 Cg 04*.

Para se analisar com mais propriedade como e quanto cada mecanismo de degradação afetou o desempenho das diversas configurações testadas, bem como avaliar a influência da geometria dos canais de fluxo na degradação dos MEAs fabricados com membranas Nafion 212, foram calculadas CMPs a partir das curvas de polarização iniciais e finais dos TDLDs, conforme mostradas na **Figura 20**. Em baixas densidades de corrente, pode-se verificar a ocorrência de perdas de desempenho por vazamento — que se resumem no aumento da taxa de crossover e formação de microfuros na membrana polimérica — nas amostras *Interdigital N212 Cg 04 – I*, *Interdigital N212 Cg 04 – II* (a qual se mostra mais evidente) e *Serpentina N212 Cg 04-I*. Em médias e altas densidades de corrente, verifica-se que o aumento das resistências ôhmica e por transporte de massas provocaram a perda de desempenho dos MEAs submetidos ao TDLD. Em relação à influência da geometria dos canais de fluxo na degradação dos MEAs, é evidente que o desenho do tipo degrau severamente induz à degradação deste componente, enquanto que uma das amostras com o desenho de canais na forma serpentina sofreu menos impacto em seu desempenho (a TPDl máxima não ultrapassou $15 \text{ \%} \cdot \text{kh}^{-1}$), indicando ser este tipo de desenho de canais de fluxo o menos degradante para o MEA.

Figura 20: Curvas de Mudança de Polarização (CMPs) calculadas a partir das curvas de polarização obtidos no início e no fim dos TDLDs feitos com diferentes configurações de geometria de canais de fluxo e MEAs com membranas Nafion 212 e carga de platina nos eletrodos de $0,4 \text{ mgPt} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Para a análise das perdas reversíveis de desempenho foram calculadas as TPGDs dos testes de durabilidade em que se utilizou a membrana Nafion 212 como eletrólito. Estas taxas estão dispostas, juntamente com as TPIDs calculadas para a densidade de corrente de operação no estado estacionário, na **Tabela 4**. O menor valor de TPGD foi obtido do TDLD com a amostra *Serpentina N212 Cg 04 – II* ($64\mu\text{V.h}^{-1}$), enquanto que o maior valor de TPGD foi obtido com a amostra *Interdigital N212 Cg 04 – II* TPGD ($473\mu\text{V.h}^{-1}$). Entretanto, esse alto valor de TPGD ($473\mu\text{V.h}^{-1}$), por ser muito discrepante daqueles obtidos dos demais testes, sugere ser um valor atípico e, portanto, pouco indicado para ser utilizado como parâmetro de comparação. Em relação às TPIDs calculadas, as amostras *Interdigital N212 Cg 04 – I* e *Degrau N212 Cg 04 – I* tiveram valores para esta taxa inferior às suas TPGDs, o que sugere ter havido intensificação da degradação do MEA dessas amostras durante a obtenção da curva de polarização final.

Tabela 4: TPIDs e TPGDs calculadas para os TDLDs das diversas configurações de geometria de canais de fluxo e MEAs com membranas Nafion 212 e carga de platina de $0,4 \text{ mgPt.cm}^{-2}$.

Configuração da célula PEM no teste				Densidade de corrente analisada [A.cm^{-2}]	Tempo de teste [h]	Taxa de Perda Irreversível de desempenho (TPID) [$\mu\text{V.h}^{-1}$]	Taxa de Perda Global de Desempenho (TPGD) [$\mu\text{V.h}^{-1}$]
Desenho dos canais de fluxo	Tipo de membrana	Carga de platina [mg Pt cm^{-2}]	Nº da Amostra				
Serpentina	Nafion 212	0,4	I	0,91	1000	65	90
Serpentina	Nafion 212	0,4	II	0,91	1000	47	64
Interdigital	Nafion 212	0,4	I	0,99	1000	95	74
Interdigital	Nafion 212	0,4	II	1,01	769	356,3	473
Degrau	Nafion 212	0,4	I	0,91	270	1160	129

No intuito de verificar possíveis mudanças na AEA da camada catalítica dos MEAs preparados utilizando membrana Nafion 212, foram feitas análises de voltametria cíclica, e algumas destas análises estão dispostas na **Figura 21**. Como pode ser observado, os voltamogramas cíclicos obtidos ao final do TDLD são inclinados e com valores de corrente bem superiores aos dos voltamogramas iniciais. Este fenômeno pode ser explicado pela formação de microfuros ou até

mesmo rasgos na membrana polimérica (que é um material dielétrico e, portanto, um isolante elétrico), uma vez que isso permitiria o contato elétrico entre os eletrodos e, assim, a passagem de corrente elétrica através da membrana, conforme o perfil de um voltamograma característico de um resistor. Nas outras amostras estudadas, a obtenção do voltamograma final ficou impossibilitada devido aos danos sofridos pelos MEAs durante o TDLD ou no momento da análise por voltametria cíclica.

Figura 21: Voltamogramas cíclicos obtidos no início e no fim dos TDLDs de duas das configurações estudadas. Utilizou-se velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} e os eletrodos de trabalho e de referência foram alimentados com, respectivamente, N_2 e H_2 100 % umidificados. Os voltamogramas correspondem às configurações: **a)** Serpentina N212 Cg 04 –II; **b)** Interdigital N212 CG 04 – II.

Apesar da fragilidade demonstrada pelas membranas Nafion 212, a perda de desempenho nos TDLDs foi comparada com a perda observada nos testes em que se utilizou a membrana Nafion 115. A comparação entre estas perdas de desempenho foi feita por meio de CMPs e foi segmentada de acordo com o tipo de geometria de canais de fluxo utilizado na configuração das amostras de células a combustível do tipo PEM, conforme pode ser verificado na **Figura 22**. Verifica-se que, majoritariamente, os MEAs com membranas Nafion 212 se degradaram com mais intensidade que os MEAs com membranas Nafion 115, e que o sobrepotencial ôhmico, seguido do aumento da resistência por transporte de massa, foram os fatores que mais contribuíram para a perda de desempenho dos MEAs estudados. Nas configurações envolvendo o uso de membranas Nafion 212, a perda de desempenho por *crossover* de H_2 se mostrou bastante presente.

No que diz respeito à influência da geometria dos canais de fluxo na durabilidade no desempenho de células a combustível do tipo PEM, por meio dos resultados obtidos com este estudo, pode-se constatar que, em termos de desempenho elétrico, o desenho do tipo interdigital apresentou ligeira vantagem sobre as demais configurações de canais de fluxo. Já em relação ao gerenciamento de água, que indica ser um dos principais fatores que influenciam a perda de desempenho reversível, o desenho de canais de fluxo do tipo degrau mostrou menores TPGDs nos testes em que se utilizou a membrana Nafion 115. No entanto, em termos de influência nas perdas irreversíveis de desempenho, bem como em termos de confiabilidade e relação entre desempenho elétrico e durabilidade, a configuração de canais de fluxo do tipo serpentina se mostrou superior.

Figura 22: Comparação da perda de desempenho de MEAs preparados com membranas Nafion 115 e Nafion 212, feita por meio de CMPs obtidas das amostras testadas com desenho de canais de fluxo do tipo: **a)** Serpentina; **b)** Interdigital; **c)** Degrau.

5.2 Influência da carga de platina dos eletrodos no desempenho e na durabilidade de células a combustível do tipo PEM

Custo, além da durabilidade, é um dos principais impeditivos para o sucesso comercial das células a combustível do tipo PEM, e um dos fatores que mais encarecem esses dispositivos é o uso de platina nos catalisadores. Embora haja muitos esforços da comunidade científica para se buscar eletrocatalisadores mais baratos que possam substituir a platina, esse metal raro ainda fornece o melhor desempenho catalítico para as células a combustível do tipo PEM. Nesse sentido, então, uma das formas de se buscar reduzir o custo das células a combustível do tipo PEM é diminuir a quantidade de platina utilizada na camada catalítica. Contudo, a redução da carga de platina nos eletrodos pode acarretar em perda de desempenho elétrico e há um limiar mínimo de carga de platina para que se obtenha desempenho elétrico minimamente satisfatório. Ademais, há poucos trabalhos na literatura que avaliam o efeito da quantidade de Pt na durabilidade das células a combustível do tipo PEM. Cho *et al.* conduziram testes de durabilidade acelerados para a análise da influência da carga de platina na durabilidade e observaram que há uma diminuição da durabilidade devido à redução de carga de Pt [42]. Por outro lado, há uma lacuna na literatura em relação a estudos de durabilidade de longa duração em regime estacionário. Assim, decidiu-se no presente trabalho avaliar a influência da carga de platina no desempenho e na durabilidade de células a combustível do tipo PEM por meio de testes de durabilidade de longa duração em regime estacionário. Para o estudo, comparou-se as cargas de 0,4 e 0,1 mg Pt .cm⁻² utilizando membranas Nafion 115 e placas monopolares com geometria de canais do tipo serpentina.

Inicialmente, para que não ocorressem divergências na comparação, os eletrodos dos MEAs foram preparados com a mesma tinta catalítica, variando-se apenas a quantidade de aplicação dessa tinta nos eletrodos de forma que se obtivesse a carga de platina desejada. A proporção entre massa de catalisador e massa de ionômero desta tinta era de 65:35 em massa. Ocorre que, quando se traçou os voltamogramas cíclicos do MEA com carga de platina de 0,1mgPt cm⁻², os picos de corrente característicos do perfil de voltamogramas cíclicos de platina apareceram pouco definidos e com baixa intensidade de corrente (conforme

voltamogramas cíclicos na cor laranja da **Figura 23**). Dessa forma, levantou-se então a hipótese de que, pelo fato da carga de platina ser bastante baixa, boa parte da camada catalítica adentra os poros da camada difusora e, por isso, não há contato suficiente entre a membrana e o eletrólito da camada catalítica, diminuindo, significativamente, a área da tripla fase reacional. Baseando-se nessa hipótese, preparou-se uma tinta catalítica com maior proporção de ionômero, sendo esta nova proporção de 57% catalisador e 43% ionômero. Nos voltamogramas cíclicos do MEA preparado com esta nova proporção (na cor azul da **Figura 23**), diferente daqueles obtidos do MEA com a proporção anterior (65:35), pode-se ver que os picos característicos de platina apareceram com mais intensidade e definição, o que sugere confirmar a hipótese levantada. Outro fato que pode ser verificado é que o perfil do voltamograma cíclico do cátodo do MEA com a proporção 57:43 apresenta maior largura da faixa referente ao carregamento da dupla camada elétrica que o voltamograma cíclico do ânodo do mesmo MEA, o que indica maior adsorção de espécies neste eletrodo [62].

Figura 23: Voltamogramas cíclicos obtidos dos eletrodos dos MEAs preparados com carga de platina de $0,1 \text{ mg Pt cm}^{-2}$ e diferentes proporções de ionômero na camada catalítica. Para a obtenção dos voltamogramas, injetou-se água ultrapura no eletrodo de trabalho (com fluxo de 2 mL.min^{-1}) e H_2 no eletrodo de referência (com fluxo de 50 mL.min^{-1}). A velocidade de varredura utilizada foi de 20 mV.s^{-1} .

Na **Figura 24-a**, pode-se verificar a diferença de desempenho nas curvas de polarização dos MEAs com diferentes cargas de platina (0,1 e 0,4 mg Pt cm⁻²) e diferentes proporções do ionômero na camada catalítica dos MEAs com menor carga de catalisador. Por estas curvas é possível constatar maior sobrepotencial por ativação dos MEAs com carga de platina de 0,1 mg Pt cm⁻² em relação ao MEA com maior carga (0,4 mg Pt cm⁻²), e na configuração de menor carga de platina em que a proporção de ionômero utilizada foi menor (configuração denominada Serpentina N115 CG 01 65:35), há também maior polarização ôhmica em relação às outras configurações.

Uma maneira simplificada de descrever matematicamente o sobrepotencial por ativação na célula a combustível do tipo PEM é utilizando a equação de Tafel, representada pela **Equação 9**:

$$\Delta V_{ativação} = a + b \ln(i) \quad (9)$$

, onde $a = -\frac{RT}{\alpha F} \ln(i_0)$ e $b = \frac{RT}{\alpha F}$, sendo R a constante dos gases, T a temperatura, α o coeficiente de transferência, i_0 a corrente de troca, i a corrente drenada da célula e F a constante de Faraday. O coeficiente b é chamado de coeficiente de Tafel e, de maneira geral, quanto maior o valor desse coeficiente, maior é o sobrepotencial por ativação. Se a curva de polarização é construída em escala logarítmica para a densidade de corrente, descontando as perdas ôhmicas e negligenciando as perdas por difusão, esta se torna uma reta, e a inclinação dessa reta é o coeficiente de Tafel [5].

Na **Figura 24-b**, são mostradas as mesmas curvas de polarização do item **a** da mesma figura, porém com a densidade de corrente em escala logarítmica (e descontando-se as perdas ôhmicas), para que se pudesse avaliar o coeficiente de Tafel (por meio do ajuste de uma equação na forma da **Equação 9**) dos MEAs preparados com diferentes cargas de platina e proporções de ionômero. O coeficiente de Tafel obtido para o MEA com 0,4 mg Pt cm⁻² foi de aproximadamente 40 mV/década, enquanto que para o MEA com carga de 0,1 mg Pt cm⁻² na proporção 57:43 foi de 46 mV/década e para MEA de 0,1 mg Pt cm⁻² na proporção 65:35, o coeficiente de Tafel calculado foi de 56 mV/década. Com

estes dados, podemos comprovar que a diminuição na carga de platina da camada catalítica dos eletrodos provocou o aumento do sobrepotencial por ativação, enquanto que, ao mesmo tempo, também se verifica que a maior proporção de ionômero pôde mitigar tal efeito. Ademais, pode-se verificar, na **Figura 24-b**, que as curvas de polarização dos MEAs com menor carga de platina apresentam valores de potenciais paralelamente inferiores ao da curva de polarização do MEA com maior carga de platina. Esse deslocamento indica que os MEAs com $0,1 \text{ mg Pt cm}^{-2}$ apresentaram menores valores de corrente de troca (i_0) que aquele com maior carga de catalisador ($0,4 \text{ mg Pt cm}^{-2}$).

A comparação entre as curvas de polarização (conforme **Figura 24-a**) dos MEAs com diferentes cargas de platina e mesma proporção de ionômero mostrou que houve uma significativa perda de desempenho elétrico em função da diminuição da quantidade de platina na camada catalítica. Entretanto, quando a menor carga de platina foi compensada com maior proporção de ionômero, podemos notar que a diferença de desempenho entre os MEAs com as diferentes cargas se tornou menos expressiva. Assim, os TDLDs foram conduzidos com estas duas amostras, cujas configurações são: *Serpentina N115 Cg 04 – 65:35* e *Serpentina N115 Cg 01 – 57:43*.

Figura 24: **a)** curvas de polarização dos MEAs com diferentes cargas de platina ($0,1$ e $0,4 \text{ mg Pt cm}^{-2}$) e diferentes proporções do ionômero na camada catalítica do MEA com menor carga de catalisador; **b)** as mesmas curvas de polarização do item **a** representadas em escala logarítmica de corrente (e com perdas ôhmicas descontadas), e os respectivos ajustes de Tafel para estas curvas.

As curvas de potencial *versus* tempo dos TDLDs comparando a influência da carga de platina (itens **a** e **b**), bem como as respectivas curvas de polarização (itens **c** e **d**) obtidas durante esses testes são exibidas na **Figura 25**. Em ambos os testes ocorreram interrupções (denotadas por círculos vermelhos) ou foram interrompidos espontaneamente pela própria condição do protocolo de TDLD utilizado, no qual o TDLD deve ser interrompido caso o potencial se reduza a valores inferiores a 0,3 V, como foi o caso do teste com o MEA de menor carga de platina ($0,1 \text{ mg Pt cm}^{-2}$). Neste estudo em especial, quando essa condição do TDLD era atingida (valores de potencial inferiores a 0,3 V), traçava-se a curva de polarização imediatamente após a célula ser retirada da condição de estado estacionário, sem que se executasse o procedimento para o reequilíbrio da umidificação do MEA. Após a obtenção da curva de polarização no final do período estacionário, o sistema era desligado, e só no dia seguinte o TDLD era reiniciado. Isso possibilitou avaliar aquela perda de desempenho observada durante o TDLD e na curva de polarização do final do período estacionário e também investigar se a obtenção de curvas de polarização, por si só, era suficiente para eliminar as perdas reversíveis de desempenho.

Durante o período estacionário dos TDLDs apresentados na **Figura 25** houve grande predominância de perdas reversíveis de desempenho, principalmente no TDLD da configuração com menor carga de platina ($0,1 \text{ mg Pt cm}^{-2}$), e isso pode ser verificado pela recuperação do potencial da célula após o reinício dos TDLDs. É interessante também observar a diferença de desempenho entre as curvas de polarização obtidas no final do período estacionário e aquelas traçadas no início do período subsequente do TDLD da configuração *Serpentina N115 CG 01 IV*, o que indica que o procedimento de obtenção da curva de polarização não é capaz de eliminar com muita eficiência os efeitos que originam as perdas reversíveis, tais como o encharcamento dos eletrodos.

Figura 25: Curvas de potencial *versus* tempo (itens a e b), bem como as respectivas curvas de polarização (itens c e d) obtidas dos TDLDs comparando a influência da carga de platina com as células a combustível do tipo PEM nas configurações *Serpentina N115 Cg 04 – III* e *Serpentina N115 Cg 01 – IV*.

Embora a configuração em que se utilizou a menor quantidade de platina ($0,1 \text{ mgPt.cm}^{-2}$) nos eletrodos tenha mostrado perdas reversíveis de desempenho ao longo do TDLD expressivamente maiores que a configuração de MEA com $0,4 \text{ mg Pt cm}^{-2}$, na análise das perdas irreversíveis de desempenho por meio das CMPs apresentadas na **Figura 26**, observa-se que o MEA com maior carga de catalisador se degradou com mais intensidade que o primeiro. Por esta figura também é possível constatar que a célula a combustível do tipo PEM na configuração *Serpentina N115 CG 04 – III* teve sua degradação governada, principalmente, pelo aumento do sobrepotencial por resistência ôhmica e, sobretudo, como se pode perceber pelo perfil exponencial da curva nas regiões de maiores densidade de corrente, pelo aumento da resistência por transporte de massa. Já em relação ao MEA com menor carga de platina, verifica-se que este

sofreu pequena perda de desempenho (devido a um aparente aumento da resistência ôhmica), apresentado TPID máxima inferior a $10\% \text{ k.h}^{-1}$.

Figura 26: Curvas de Mudança de Polarização (CMPs) calculadas a partir das curvas de polarização obtidas no início e no fim dos TDLDs dos MEAs preparados com diferentes cargas de platina ($0,1$ e $0,4 \text{ mgPt.cm}^{-2}$), membranas Nafion 115 e desenho de canais de fluxo do tipo serpentina.

A célula a combustível do tipo PEM é um dispositivo gerador de energia elétrica de corrente contínua, tal como uma pilha ou bateria. Sob a ótica da análise de circuitos elétricos, os diversos componentes da célula a combustível do tipo PEM podem ser interpretados como componentes eletrônicos (como resistores e capacitores, por exemplo), e um modelo de circuito elétrico que descreve uma célula a combustível do tipo PEM com razoável equivalência é o circuito de Randles-Erschler, conforme ilustrado na **Figura 27**:

Figura 27: Modelo de circuito elétrico de Randles-Erschler empregado para descrever uma célula a combustível do tipo PEM.

No modelo de Randles-Erschler apresentado na **Figura 27**, R_{ct} se refere à resistência de transferência de carga (ct se refere, em inglês, à *charge transfer*), C_{dl} denota o capacitor formado pela dupla camada elétrica (dl se refere à *double layer*, em inglês) e R_{el} indica a resistência ôhmica do sistema, principalmente a do eletrólito, ou seja, a membrana [49]. A análise por meio da técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, usualmente referida por sua sigla em inglês — EIS, faz uso destas características eletrônicas das células a combustível do tipo PEM para que se possa fazer o diagnóstico de diversas informações sobre a célula. Para tanto, o espectrômetro de impedância aplica uma pequena perturbação de corrente alternada — usualmente chamada de AC, de amplitude e frequência conhecidas — à célula e mede a amplitude e fase do sinal de resposta da célula em função da frequência de perturbação aplicada. Com isso, para as perturbações AC de alta frequência, por exemplo, os capacitores da **Figura 27** se comportam como um curto-circuito e o espectrômetro de impedância mede a resistência ôhmica da célula (R_{el}). Para as frequências médias, os capacitores apresentam uma resistência para a passagem de corrente AC, mais precisamente denominada de reatância capacitiva, e desse modo o sistema apresenta um somatório das resistências e da reatância capacitiva, o qual é denominado de impedância. Já para perturbações de baixa frequência, os capacitores se comportam como um circuito aberto, e o valor de resistência lido pelo espectrômetro de impedância corresponde ao somatório das resistências de transferência de elétron e das resistências ôhmicas do dispositivo [63].

No circuito da **Figura 27**, a resistência de transporte de massas, bem como o capacitor que se forma pelo gradiente de cargas (resultante da resistência de difusão) são negligenciados, mas em altas densidades de corrente extraída da célula este fator não pode ser desconsiderado. A resistência de transferência do ânodo é geralmente desprezada nas análises de EIS pelo fato da resistência de transferência de elétrons do cátodo ser algumas ordens de grandeza maior [5]. Além disso, a dupla camada elétrica formada entre o eletrólito e o eletrodo não é perfeitamente homogênea e, por isso, é mais bem representada por um tipo especial de capacitor chamado CPE (*Constant Phase Element*, Elemento de Fase Constante, do inglês) no qual se considera estas imperfeições [63].

A técnica de EIS foi utilizada neste estudo com o objetivo de investigar com mais detalhes as polarizações e processos de transporte de água, bem como as causas das perdas (reversíveis e irreversíveis) que ocorrem em uma célula a combustível do tipo PEM durante sua operação por longos períodos. Para tanto, as análises foram feitas com varreduras em diversas frequências e também de única frequência (em alta frequência). As análises por varreduras obtidas durante o TDLD da configuração Serpentina N115 Cg 04 – III são apresentadas na **Figura 28**, na forma de gráficos de Nyquist. Nestes gráficos, os pontos mais a esquerda representam a resposta das perturbações em frequências mais altas e conforme a frequência de perturbação diminui, os pontos de resposta se deslocam mais para direita. O eixo horizontal indica a resistência real (Z'), normalizada pela área do eletrodo, enquanto que o eixo vertical denota a resistência imaginária (Z'') — que em termos práticos indica a reatância capacitiva, quando negativa, e reatância indutiva, quando positiva.

O ponto em que cruza o eixo horizontal à esquerda, ou seja, quando $Z''=0$ para frequências em torno de 3 kHz, se refere à resistência de alta frequência (*High Frequency Resistance* - HFR, do inglês) e está relacionado com as resistências ôhmicas da célula (R_{el}), o que inclui a resistência da membrana (predominantemente), do ionômero da camada catalítica e dos contatos elétricos. Pode-se observar na **Figura 28-a**, no qual os espectros de impedância antes da interrupção do TDLD são mostrados, que durante o TDLD, a HFR praticamente não se alterou, indicando que a membrana se manteve bem umidificada e, portanto, não teve sua condutividade alterada durante o período. Já os valores que cruzam o eixo real à direita do arco formado pelos pontos (denominado de LFR—*Low Frequency Resistance*, do inglês), ou seja, quando $Z''=0$ para frequências em torno de 10 Hz, indica o somatório das resistências ôhmicas (R_{el}) e das resistências de transferência de elétrons (R_{ct}) do ânodo e do cátodo. Pode-se observar, ainda na **Figura 28-a**, que a LFR tende a aumentar com o tempo de operação, e pelo fato da HFR ter se mantido constante durante esse período, conclui-se que a variação da LFR durante o período se deu devido ao aumento da resistência de transferência de elétrons — R_{ct} . Além do mais, outro fato que pode ser verificado nestas varreduras é a mudança do formato do arco de impedância da varredura após 650h, que sugere haver surgido um segundo arco sobreposto

ao arco original. O surgimento deste segundo arco geralmente é relacionado ao aumento da resistência de transporte de massas, que nos demais espectros era desprezível [63].

Figura 28: Espectros de EIS obtidos durante o TDLD com a configuração *Serpentina N115 CG 04 –III*: **a)** varreduras ao longo do período 1 do TDLD; **b)** varreduras ao longo de todo o teste.

Na **Figura 28-b** estão dispostos os espectros de EIS obtidos em momentos próximos ao início e fim de cada período do TDLD feito com a configuração *Serpentina N115 CG 04–III* (cuja curva de potencial *versus* tempo foi apresentada na **Figura 25 – a**). Por meio das curvas pode-se verificar o caráter reversível do aumento da R_{ct} ao longo dos períodos, visto que o arco formado pelos pontos da varredura obtida no reinício do segundo período apresenta dimensões semelhantes àquele arco de varredura obtido no início do primeiro período, principalmente em relação ao diâmetro deste arco, que é proporcional à R_{ct} . Percebe-se também que os arcos obtidos a partir do segundo período são deslocados à direita dos arcos do primeiro período, indicando que durante o processo de ligar e desligar do sistema houve aumento das resistências ôhmicas da célula submetida ao TDLD. Ademais, a varredura obtida ao final do teste (durante a realização do TDLD, iniciou-se um terceiro período apenas para a obtenção destas medidas) indica ter havido um aumento permanente da R_{ct} e, em baixas frequências, os resultados sugerem o aumento da resistência de transporte de massas pelo aparecimento do que sugere ser um segundo arco à direita do arco original. Estes resultados corroboram com o observado na CMP do mesmo TDLD, apresentada na **Figura 26**.

Durante o TDLD também foram feitas análises de impedância em única e alta frequência (aqui denominada de HFI, sigla em inglês de *High Frequency Impedance*) com o objetivo de monitorar mudanças referentes às resistências ôhmicas durante o TDLD. Para essas análises, a frequência de análise era mantida constante e determinada no início do TDLD de forma que a componente imaginária da impedância fosse nula. O resultado dessa análise é apresentado na **Figura 29-a**, e pode-se notar que a componente imaginária da impedância (Z''), que inicialmente era nula, tem seu módulo ampliado ao longo do primeiro período, enquanto que a componente real (Z') também varia com tempo de operação, mas forma de mais sutil. No início do segundo período, após a interrupção do TDLD, verifica-se que houve um abrupto aumento da componente real da impedância, mas a componente imaginária volta a ter módulo próximo de zero e a aumentar com o tempo de operação. Esses resultados podem ser interpretados da seguinte forma: a componente imaginária dos valores de impedância está relacionada com as reatâncias indutiva (valores imaginários positivos) e capacitiva (valores imaginários negativos), e o módulo da reatância capacitiva (X_c) é inversamente proporcional à frequência da perturbação AC, conforme descreve a **Equação 10**:

$$X_c = \frac{1}{2\pi fC} \quad (10)$$

, onde f é a frequência AC e C é a capacitância. Como a frequência é mantida fixa na análise de HFI, a única forma para a reatância capacitiva ter seu módulo alterado durante o TDLD é havendo uma variação da capacitância da dupla camada elétrica formada entre o eletrodo e a membrana. Desta forma, isso nos leva a entender que a variação da componente imaginária da HFI (e o deslocamento dos valores da componente real) durante o TDLD é devida à variação na capacitância da dupla camada elétrica. Provavelmente ocorre, ao longo do tempo de operação, encharcamento dos eletrodos, e esse encharcamento, além de causar aumento na R_{ct} , também desfavorece a capacidade de difusão das espécies na interface entre o eletrodo e o eletrólito. Já o aumento abrupto da componente real da HFI após a interrupção sugere ter ocorrido aumento nas resistências ôhmicas da célula a combustível do tipo PEM analisada.

Segundo os modelos de circuito elétrico utilizados para descrever a célula a combustível do tipo PEM, o valor de resistência obtido em baixas frequências (LFR) representa o somatório das resistências presentes na célula. Sendo assim, pela Lei de Ohm, a variação de potencial ao longo do tempo deve ser diretamente proporcional à variação da LFR. Para se investigar a relação do potencial com os fenômenos de falha em testes de durabilidade, os valores de LFR obtidos a partir dos espectros de EIS ao longo do tempo foram comparados com a variação do potencial da célula na configuração *Serpentina N115 CG 04 –III* durante o TDLD, conforme é mostrado na **Figura 29-b**. Como pode ser observado, o perfil da variação de LFR é semelhante ao da variação do potencial da célula ao longo do tempo, o que confirma a hipótese de que a LFR consiste no somatório das resistências da célula a combustível. Posto isso, a variação das resistências de alta frequência (HFR) e da R_{ct} (que consiste na diferença entre a LFR e a HFR) obtidas das varreduras de EIS ao longo do TDLD também foi comparada com a variação do potencial ao longo do tempo para que se verificasse a proporção com que a variação de cada uma dessas resistências afeta o desempenho ao longo do tempo de operação, conforme é exibido, respectivamente, nas **Figuras 29 –c e d**. Mais uma vez, a HFR permaneceu praticamente constante durante o primeiro período do TDLD e tem pouca influência na variação observada no potencial da célula. Contudo, o valor de HFR aumentou após a interrupção do TDLD, e esse aumento reflete na perda irreversível de desempenho observada no início do segundo período do TDLD. Já a variação da R_{ct} demonstra ser fortemente influente na perda reversível de desempenho no TDLD, e pode-se verificar a grande similaridade no perfil de sua variação ao longo do tempo com o perfil do potencial. No segundo período do TDLD, o deslocamento paralelo da curva da R_{ct} para cima ressalta a influência da HFR na perda irreversível do desempenho da célula a combustível do tipo PEM. Pelo fato da HFR permanecer praticamente constante durante os dois períodos do TDLD, e a resistência de condução protônica da membrana polimérica representar grande parcela da HFR, os resultados indicam forte indício de que, durante o TDLD, o encharcamento dos eletrodos foi o principal fator que contribuiu para o aumento (reversível) da resistência de transferência de elétrons no TDLD com a configuração *Serpentina N115 CG 04 – III*.

Figura 29: Resistências mensuradas da célula a combustível do tipo PEM na configuração *Serpentina N115 CG 04 –III*, por meio de varreduras de EIS e também por análises de única e alta frequência (HFI), e comparação entre a variação destas resistências e o potencial da célula ao longo do TDLD; **a)** Impedância de alta e única frequência (HFI, em 3,35 kHz) ao longo do TDLD; **b)** Potencial e resistências em baixas frequências (LFR) extraídas das varreduras de EIS ao longo do TDLD; **c)** Potencial e Resistências em altas frequências (HFR) extraídas das varreduras de EIS ao longo do TDLD; **d)** Potencial e Resistências de transferência de elétrons extraídas das varreduras de EIS ao longo do TDLD.

A técnica de EIS também foi empregada na análise das perdas de desempenho ocorridas no TDLD com a configuração *Serpentina N115 CG 01 –IV*. Na **Figura 30** são apresentadas as varreduras de EIS ao longo do TDLD, e pode-se verificar no item **a** dessa figura (que mostra os espectros de EIS durante o primeiro período do teste) que a HFR pouco variou durante este período, ao passo que a R_{ct} foi aumentando com o tempo de operação. No item **b**, no qual são mostradas as varreduras de EIS no início e no final de cada período, pode-se observar a reversibilidade do aumento da resistência à transferência de elétrons.

No entanto, ao contrário do observado com o TDLD do MEA com carga de platina de $0,4 \text{ mg Pt cm}^{-2}$, não houve intenso aumento da HFR devido às interrupções.

Figura 30: Espectros de EIS obtidos durante o TDLD com a configuração *Serpentina N115 CG 01 IV* –IV: **a)** varreduras ao longo do período 1 do TDLD; **b)** varreduras ao longo de todo o teste.

No TDLD executado com o MEA de menor carga de platina ($0,1 \text{ mg Pt cm}^{-2}$), pôde-se verificar maior intensidade de perdas reversíveis de desempenho que o MEA fabricado com maior carga de catalisador ($0,4 \text{ mg Pt cm}^{-2}$). Por esse motivo, os efeitos das perdas reversíveis na componente imaginária da análise da HFI ficaram mais evidentes. Conforme mostra a **Figura 31-a**, a contribuição da reatância capacitiva tende a aumentar durante o período estacionário, o que indica perdas na capacitância relativa à dupla camada elétrica e que se deduz na diminuição do número de espécies adsorvidas na região de tripla fase reacional. As resistências de baixas e altas frequências, bem como a resistência de transferência de elétrons, obtidas durante a varredura de EIS ao longo do TDLD, são comparadas com a variação do potencial ao longo do tempo, conforme mostrado nas **Figuras 31-b,c e d**. Assim como na configuração anteriormente discutida, é possível constatar por estes gráficos que o aumento da R_{ct} predomina na perda de desempenho reversível enfrentada pela célula, ao passo que o aumento das resistências ôhmicas indica ser uma das principais causas da degradação do MEA estudado.

Figura 31: Resistências mensuradas da célula a combustível do tipo PEM na configuração Serpentina N115 CG 01 – IV, por meio de varreduras de EIS e também por análises de única e alta frequência (HFI), e comparação entre a variação destas resistências e o potencial da célula ao longo do TDLD; **a)** Impedância de alta e única frequência (HFI em 3,30 kHz) ao longo do TDLD; **b)** Potencial e resistências em baixas frequências (LFR) extraídas das varreduras de EIS ao longo do TDLD; **c)** Potencial e Resistências em altas frequências (HFR) extraídas das varreduras de EIS ao longo do TDLD; **d)** Potencial e Resistências de transferência de elétrons extraídas das varreduras de EIS ao longo do TDLD.

Como forma de avaliar e comparar a degradação dos MEAs com diferentes cargas de platina, análises por varredura de EIS foram feitas em diversas densidades de corrente, no início e no fim dos TDLDs. As varreduras foram feitas nas densidades de corrente de 0,1, 0,4 e 1 A.cm⁻², e os resultados são apresentados na **Figura 32**. Em relação ao MEA com maior carga de platina (0,4 mg Pt cm⁻²), é possível verificar pelos espectros nas densidades de corrente de 0,1 e 0,4 A.cm⁻² (no item **a** da figura) que as resistências em altas frequências aumentaram, enquanto a R_{ct} pouco se alterou (na verdade, em 0,1 A.cm⁻² a R_{ct} chegou até a se reduzir após o TDLD). Já em altas densidades de corrente

(espectro obtido a 1 A.cm^{-2} , no item **c** da figura), o aumento da resistência de transporte de massas previsto na análise da CMP apresentada anteriormente na **Figura 26** foi comprovado, pois verifica-se o aparecimento de um segundo arco, característico da resistência de transporte de massas. Em relação ao MEA com $0,1 \text{ mg Pt cm}^{-2}$, cujos espectros de EIS são apresentadas nas **Figura 32-b e d**, o aumento da resistência de transporte de cargas se mostrou mais intensificado que a variação das resistências ôhmicas. Além disso, neste MEA não há indícios de aumento significativo da resistência por transporte de massas.

Figura 32: Espectros de EIS obtidos no início e no fim dos TDLDs com as configurações: **a) e c)** Serpentina N115 CG 04 –III; **b) e d)** Serpentina N115 CG 01 –IV.

A técnica de voltametria cíclica foi utilizada para verificar a influência do tempo de operação nas características da camada catalítica dos eletrodos com maior ou menor carga de platina, e os voltamogramas cíclicos obtidos são dispostos na **Figura 33**. Em relação ao ânodo do MEA com $0,4 \text{ mg Pt cm}^{-2}$, verifica-se que o tempo de operação em estado estacionário não provocou

modificações significativas no catalisador deste eletrodo, pois os perfis dos voltamogramas obtidos antes e depois do TDLD são bastante similares. No cátodo do mesmo MEA, entretanto, pode-se observar que houve perda de AEA deste eletrodo.

Figura 33: Comparação dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos dos MEAs preparados com cargas de platina de (a) $0,4 \text{ mg Pt cm}^{-2}$ e (b) $0,1 \text{ mg Pt cm}^{-2}$, obtidos antes e depois do TDLD. Para a obtenção dos voltamogramas, injetou-se água ultrapura no eletrodo de trabalho (com fluxo de $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) e H_2 no eletrodo de referência (com fluxo de $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$). A velocidade de varredura utilizada foi de $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Para os voltamogramas do MEA com $0,1 \text{ mg Pt cm}^{-2}$, é possível verificar, em ambos os eletrodos, um alargamento considerável da corrente de carregamento da dupla camada elétrica, enquanto que ao mesmo tempo, houve uma diminuição dos picos de dessorção e adsorção de H_2 em platina. Outro fato observado é a evidente diferença na espessura da região de carregamento de dupla camada elétrica para ambos o ânodo e cátodo, e também a expressiva diferença que há nas dimensões dos picos de adsorção entre os eletrodos do MEA com carga de $0,1 \text{ mg Pt cm}^{-2}$. Uma possível explicação para estas diferenças seria a mistura e distribuição não homogêneas do catalisador e do ionômero no preparo da camada catalítica e também a desigualdade no contato

formado entre os eletrodos e a membrana polimérica no momento da prensagem do MEA.

As proporções de perda de AEA dos MEAs com diferentes cargas de platina foram calculadas a partir da integração da área sob os picos de dessorção de hidrogênio dos voltamogramas cíclicos apresentados na **Figura 33** e estão alistadas na **Tabela 5**. Nela verifica-se que os eletrodos do MEA com menor carga de platina perderam mais AEA que os eletrodos do MEA com maior quantidade do catalisador (no ânodo, o eletrodo com carga inferior perdeu cerca de 4 vezes mais área de platina que o eletrodo com maior quantidade desse metal, enquanto que no cátodo, perdeu cerca de 2 vezes mais). Este fato, que vai de acordo com o estudo conduzido por Yong-Hu-Cho *et al.* [42], sugere que, durante a operação da célula a combustível do tipo PEM, ocorre lixiviação das nanopartículas de platina, causando perdas de AEA proporcionalmente maiores nos eletrodos com menor quantidade do metal e migração desse material para a membrana polimérica. Todavia, é relevante e curioso ressaltar que o MEA com menor carga de platina sofreu degradação consideravelmente menor que o MEA com carga de $0,4 \text{ mg Pt cm}^{-2}$.

Tabela 5: Área Eletroquimicamente Ativa (AEA) inicial dos eletrodos dos MEAs com diferentes cargas de platina e as respectivas proporções de perdas em função do tempo em que estes dispositivos foram submetidos aos TDLDs.

Teste	AEA inicial do ânodo [cm^2]	Perda de AEA do ânodo por milhar de horas [$\%.\text{kh}^{-1}$]	AEA inicial do cátodo [cm^2]	Perda de AEA do cátodo por milhar de horas [$\%.\text{kh}^{-1}$]
Serpentina N115 CG 04 III	3290	11,51	4050	18,47
Serpentina N115 CG 01 II	790	45,45	1310	40,00

5.3 Análise do efeito da proporção entre ionômero e catalisador na operação da célula a combustível do tipo PEM por longos períodos

No estudo sobre a influência da carga de platina na durabilidade das células a combustível do tipo PEM foi possível verificar que o MEA com $0,1 \text{ mg Pt cm}^{-2}$ apresentou perda reversível de desempenho consideravelmente maior que o MEA com maior carga do catalisador. Por outro lado, o MEA com menor carga de platina mostrou degradação (ou perda irreversível de desempenho) notoriamente inferior. Pelo fato da proporção entre ionômero e catalisador utilizada no MEA de menor carga de platina ter sido maior (a proporção entre catalisador e ionômero era de 57:43, enquanto que no MEA com $0,4 \text{ mg Pt cm}^{-2}$ esse proporção era de 65:35) levantou-se a questão se essa maior proporção de ionômero não teria causado essas diferenças nas perdas de desempenho reversíveis e irreversíveis. Diante disso, o desempenho ao longo do tempo dos MEAs com carga de platina de $0,1 \text{ mg Pt cm}^{-2}$ e diferentes proporções de ionômero (proporção entre catalisador e ionômero de 57:43 e 65:35) foi comparado com o desempenho do MEA com $0,4 \text{ mg Pt cm}^{-2}$ (e proporção entre catalisador e ionômero de 65:35), conforme mostra a **Figura 34**. Tal como é possível observar, a maior taxa de perda reversível de desempenho pode, sim, ser atribuída a quantidade de ionômero na camada catalítica, pois os MEAs com as mesmas proporções de ionômero e diferentes cargas de platina apresentam praticamente o mesmo perfil de perda de desempenho ao longo do tempo, enquanto que o MEA com $0,1 \text{ mg Pt cm}^{-2}$ e maior proporção de ionômero tem seu potencial diminuído ao longo do tempo com mais intensidade. Esse efeito de maior perda reversível no MEA com mais ionômero pode ser explicado em função do maior encharcamento da camada catalítica do eletrodo devido ao caráter hidrofílico conferido pela presença de uma quantidade maior de ionômero no MEA.

Figura 34: Curvas de potencial versus tempo de MEAs com $0,1 \text{ mg Pt cm}^{-2}$ e diferentes proporções entre ionômero e catalisador e MEA com $0,4 \text{ mg Pt cm}^{-2}$.

Em relação às perdas irreversíveis de desempenho, a degradação destas três diferentes configurações de MEA durante o período estacionário analisado foi estimada por meio de CMPs obtidas por meio das curvas de polarização do início do período e após a primeira interrupção de cada um dos TDLDs (a taxa de perda foi normalizada, excepcionalmente para este caso, em % por centena de horas, visto que a interrupção para cada um dos MEAs examinados ocorreu em diferentes períodos). Conforme indica a **Figura 35**, os MEAs preparados com menor proporção de ionômero na camada catalítica mostram perda de desempenho mais intensas que aquele preparado com menor proporção nas densidades de corrente superiores à $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$, especialmente aquele com menor carga de platina nos eletrodos. Este resultado é um indicativo de que a maior proporção de ionômero na camada catalítica pode favorecer a durabilidade das células a combustível do tipo PEM, pois com isso pode melhorar a qualidade do contato entre os eletrodos e a membrana — favorecendo a condução protônica — e também mitigar os efeitos fatigantes da variação de temperatura causada pelo acionamento e desligamento do sistema operacional. A perda de desempenho reversível causada pelo excesso de umidificação verificada no MEA poderia ser contornada pela mudança nos parâmetros operacionais, tais como o grau de umidificação dos gases.

Figura 35: Curvas de Mudança de Polarização (CMPs) calculadas a partir das curvas de polarização obtidas no início e no fim dos TDLDs dos MEAs preparados com diferentes cargas de platina ($0,1$ e $0,4 \text{ mgPt.cm}^{-2}$) e diferentes proporções de ionômero para os MEAs com menor carga de platina, membranas Nafion 115 e desenho de canais de fluxo do tipo serpentina.

A técnica de EIS também foi utilizada para comparar o desempenho dos MEAs preparados com $0,1 \text{ mg Pt cm}^{-2}$ e diferentes proporções de ionômero durante o período estacionário estudado. Os espectros de EIS são mostrados na **Figura 36** e pode-se verificar que o aumento da R_{ct} ocorre ao longo do tempo nas duas configurações, mas com maior intensidade no MEA com maior proporção de ionômero. Também é possível verificar em ambos os casos que a HFR não muda ao longo do tempo e que o MEA com a proporção 65:35 apresenta resistências ôhmicas levemente maiores. No entanto, o fato que mais chama a atenção nestes espectros é o aparecimento de um segundo arco na região do gráfico de Nyquist de altas frequências. Este arco é explicado na literatura pelas baixas capacitâncias da dupla camada elétrica e resistência de transferência de elétrons do ânodo [49,50,52]. Como, geralmente, a R_{ct} do ânodo é muito menor que a do cátodo, este arco é, em geral, suprimido dos espectros das varreduras de EIS executadas no modo H_2 / O_2 (conforme pode ser observado, por exemplo, no MEA analisado na **Figura 36-a**). Entretanto, verifica-se na **Figura 36-b** que a R_{ct} do ânodo da célula a combustível na configuração *Serpentina N115 Cg 01 65-35* se mostra com proporções comparáveis à R_{ct} do cátodo do mesmo MEA. Ainda em relação à **Figura 36-b**, é interessante notar que o aumento da LFR durante o tempo de operação parece não afetar o diâmetro do arco referente à R_{ct} do

ânodo, sugerindo então que, neste caso, o encharcamento afeta somente o desempenho eletroquímico do cátodo. A alta resistência de transferência de elétrons no ânodo deste MEA com $0,1 \text{ mg Pt cm}^{-2}$ indica má qualidade na distribuição do ionômero na camada catalítica deste eletrodo, o que compromete a formação das regiões de tripla fase reacional.

Figura 36: Espectros de EIS obtidos durante o TDLD das células a combustível do tipo PEM com as configurações: **a)** *Serpentina N115 Cg 01 – 57:43*; **b)** *Serpentina N115 Cg 01 – 65:35*.

5.4 Influência dos ciclos de acionamento e desligamento na durabilidade das células a combustível do tipo PEM

Durante a maioria dos diversos TDLDs realizados nesse estudo ocorreram interrupções não programadas durante o período estacionário destes testes, e de acordo com as diversas técnicas aplicadas na análise dos TDLDs, foi possível verificar que o aumento das resistências ôhmicas, que é um dos fatores que mais contribuiu para a perda irreversível de desempenho da maioria das diversas configurações de células a combustível do tipo PEM estudadas, ocorre, principalmente, durante os ciclos de acionamento e desligamento do sistema de operação da célula. Na execução do TDLD com a configuração *Interdigital N115 Cg 01 IV*, aconteceram diversas interrupções (conforme pode ser visto na **Figura 37-a**) devido a um problema na estação de testes. Essas interrupções, a princípio, invalidariam a análise que se pretendia fazer com este TDLD, mas, por outro lado, se tornaram úteis para se verificar a influência destes ciclos de acionamento e desligamento ocorridos durante o teste. No início dos períodos, em que há pouca

influência das perdas reversíveis, percebe-se que há perdas irreversíveis de desempenho (pois o potencial do início do período é inferior ao potencial do ciclo anterior), e nas curvas de polarização obtidas a cada reinício do TDLD (apresentadas na **Figura 37- b**) essa perda de desempenho irreversível fica mais evidente. No entanto, conforme a **Figura 37-c**, que mostra uma curva traçada com os picos de potencial no início dos períodos, a taxa de perda de desempenho irreversível entre as interrupções decai até que a influência do desligamento e acionamento na perda irreversível de desempenho do MEA tende a se tornar menos expressiva e este fato também pode ser observado pela menor diferença de desempenho entre as curvas de polarização no início dos períodos 4, 8 e final.

Figura 37: Curva de potencial *versus* tempo (item **a**), curvas de polarização (item **b**) e curva dos picos de potencial de reinício (item **c**) obtidas do TDLD com a célula a combustível do tipo PEM na configuração *Interdigital N115 Cg 01 – IV*.

Inicialmente, pela análise das curvas de polarização (**Figura 37-b**) levantou-se a hipótese que a perda irreversível de desempenho teria sido causada, principalmente, pelo aumento das resistências ôhmicas. Contudo, ao se verificar as resistências envolvidas na célula a combustível do tipo PEM pelos espectros de EIS, constatou-se que a HFR pouco se intensificou ao final do TDLD, conforme exposto na **Figura 38**. O que se verifica é que, nas varreduras finais, formou-se o que sugere ser o início de um semicírculo na região de altas frequências, o qual praticamente não se altera conforme a densidade de corrente analisada. Além disso, percebe-se também (principalmente nas análises em baixas densidades de corrente — das **Figuras 38-a e b**) uma linha reta após o semicírculo formado. Essas deformações nas varreduras de EIS foram estudadas por vários autores, tais como os trabalhos publicados por Eirkerling e Kornyshev [51], Paganin *et al.* [64] e Rohit Makharia *et al.* [65] e estão relacionadas com o aumento da resistência de condução protônica do ionômero da camada catalítica.

Figura 38: Espectros de EIS obtidos em diversas densidades de corrente, no início e final do TDLD, com a célula a combustível do tipo PEM na configuração *Interdigital N115 Cg 01 – IV*.

Os coeficientes de Tafel calculados a partir das curvas de polarização inicial e final (com as resistências ôhmicas descontadas) corroboram com a interpretação das análises por EIS de que a resistência de condução protônica da camada catalítica aumentou durante o TDLD, pois observou-se um aumento do coeficiente Tafel de 50 para 88 mV por década (conforme indica **Figura 39**). Além disso, o deslocamento da curva de potencial final para valores de potencial inferiores indica ter havido, também, redução do corrente de troca.

Figura 39: Curvas e respectivos ajustes de Tafel obtidos das curvas de polarização no início e fim do TDLD com a célula a combustível do tipo PEM na configuração *Interdigital N115 Cg 01 – IV*.

Voltamogramas cíclicos foram obtidos antes e após o TDLD com a célula a combustível do tipo PEM na configuração *Interdigital N115 Cg 01 – IV* para a verificação dos efeitos do tempo de operação no catalisador à base de platina utilizado nos eletrodos, e são exibidos na **Figura 40**. Para ambos os eletrodos é possível observar a perda de AEA, que no ânodo foi calculada como sendo de aproximadamente 42% da área inicial e que no cátodo foi de aproximadamente 64%. Essa intensa perda de área eletroquimicamente ativa dos eletrodos vai de acordo com os resultados previamente obtidos e pode ter sido intensificada pelos sucessivos desligamentos e acionamentos ocorridos durante a operação do TDLD, conforme investigado por Seo *et al* [28]. Além disso, os picos de dessorção e adsorção de hidrogênio são pouco definidos nos voltamogramas, o que indica ter havido uma distribuição pouco homogênea do ionômero por entre os grânulos do catalisador e, portanto, aproveitamento ineficiente dos sítios catalíticos.

Figura 40: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos do MEA na configuração *Interdigital N115 Cg 01 – IV* obtidos antes e depois do TDLD. Para a obtenção dos voltamogramas, injetou-se água ultrapura no eletrodo de trabalho (com fluxo de $2\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e H_2 no eletrodo de referência (com fluxo de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). A velocidade de varredura utilizada foi de $20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Por fim, imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram obtidas da seção transversal do MEA submetido ao TDLD (denotado como *Aged*) e de um outro MEA fresco (denotado na figura como *Fresh*) preparado com os mesmos materiais e configuração para que se pudesse verificar possíveis modificações na estrutura destes componentes. Estas micrografias estão dispostas na **Figura 41**. Poucas diferenças podem ser percebidas entre as imagens das amostras analisadas, porém, é possível verificar que há falhas no contato entre os eletrodos e a membrana, ou seja, há regiões de lacunas entre os componentes, enquanto que no MEA fresco há regiões em que este contato é bom (imagem do canto superior esquerdo) e em outras, ruim (como na imagem da direita). É possível que, nas poucas regiões em que se havia um bom contato entre os componentes do MEA submetido ao TDLD, tenha ocorrido descolamento dos eletrodos e que, por isso, a condução protônica, que inicialmente era satisfatória, tenha sido comprometida, conforme indicam os espectros de EIS. Por haver mudanças de temperatura e umidificação, nos processos de acionamento e desligamento ocorrem variações volumétricas (expansão ou contração) dos materiais constituintes do MEA e, devido a isso, o descolamento dos eletrodos

pode ser favorecido, No entanto, uma vez ocorrido, esse descolamento tende a se estabilizar e o contato entre os componentes fica resguardado pelo torque de aperto da célula. Desta maneira pode-se explicar a maior perda irreversível de desempenho observada durante as primeiras interrupções do TDLD.

Figura 41: Imagens obtidas por micrografia eletrônica de varredura (MEV) de um MEA fresco (*Fresh*, imagens superiores) e do MEA submetido ao TDLD (*Aged*, imagens inferiores), ambos preparados com membrana Nafion 115 e 0,1 mg Pt.cm⁻² nos eletrodos.

6 CONCLUSÕES

Nesse trabalho, Testes de Durabilidade de Longa Duração (TDLDs) foram realizados com diversas configurações de células a combustível do tipo PEM, variando-se a geometria dos canais de fluxo, a espessura da membrana polimérica e a carga de platina nos eletrodos, com o intuito de verificar a influência dessas variáveis no desempenho e na durabilidade do dispositivo. Além disso, pretendeu-se nesse estudo identificar e elucidar os mecanismos de degradação que comprometem a durabilidade das células a combustível do tipo PEM.

Foram avaliados três diferentes tipos de geometrias de canais de fluxo, os quais foram denominados neste trabalho como serpentina, interdigital e degrau. Pôde-se verificar que a geometria dos canais de fluo, além de colaborar no desempenho elétrico, tem grande influência no gerenciamento de água ao longo do tempo de operação, e que isso tem efeito direto nas perdas reversíveis de desempenho em longos períodos de operação. Além disso, constatou-se que a geometria dos canais de fluxo também pode afetar a durabilidade de uma célula a combustível do tipo PEM. Os resultados obtidos com este estudo indicaram que, em termos de desempenho elétrico, a geometria do tipo interdigital apresentou ligeira vantagem sobre as demais. Já em relação ao gerenciamento de água, o desenho de canais de fluxo do tipo degrau se mostrou mais eficiente nos testes em que se utilizou a membrana Nafion 115. No entanto, em termos de influência nas perdas irreversíveis de desempenho, bem como em termos de confiabilidade e relação entre desempenho elétrico e durabilidade, a configuração de canais de fluxo do tipo serpentina se mostrou superior às demais.

As membranas Nafion 115 e Nafion 212 foram utilizadas como variáveis na análise da influência desse componente no desempenho das células a combustível do tipo PEM. Nos resultados obtidos com os TDLDs, as membranas Nafion 212 se mostraram bastante frágeis e suscetíveis ao *crossover* de H_2 , apesar de fornecerem maior potência elétrica. Já as membranas Nafion 115, no entanto, exibiram melhor durabilidade.

O efeito da carga de platina foi investigado com eletrodos contendo 0,4 e 0,1 mg Pt .cm⁻². Verificou-se que os eletrodos com menor carga de platina perderam, proporcionalmente, mais área eletroquimicamente ativa que os eletrodos com maior quantidade do catalisador. No entanto, esta perda de área teve pouco efeito no desempenho, e o MEA com 0,1 mg Pt.cm⁻² apresentou taxas de perdas irreversíveis de desempenho consideravelmente menores que aquele com maior carga de platina, apesar de propiciar menor potência.

A proporção de ionômero na camada foi investigada e os resultados mostraram que, apesar de facilitar para que ocorram perdas reversíveis de desempenho, a maior proporção de ionômero contribui para um melhor desempenho elétrico e maior durabilidade.

As análises por meio de Curvas de Mudanças na Polarização (CMPs) e de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) se mostram excelentes ferramentas para a avaliação dos mecanismos de degradação das células a combustível do tipo PEM, e indicaram que o aumento das resistências ôhmicas e de transporte de massas são os fatores que mais contribuem para as perdas irreversíveis de desempenho. O aumento da resistência de transporte de cargas devido ao encharcamento dos eletrodos é o principal responsável pelas perdas reversíveis de desempenho.

Por fim, observou-se que a qualidade do contato entre os eletrodos e a membrana na prensagem do MEA tem grande contribuição na durabilidade das células a combustível do tipo PEM.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] COOK, E. F. **Man, Energy, Society**. San Francisco: Freeman and Company, 1976.
- [2] WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 538–546, 2000.
- [3] LINARDI, M. **Introdução à Ciência e Tecnologia de Células a Combustível**. 1ª ed. São Paulo: Artliber, 2010.
- [4] LINDEN, D. **Handbook of batteries and fuel cells**. Hamburg: McGraw-Hill Book Company GmbH., 1984.
- [5] BARBIR, F. **PEM Fuel Cells Theory and Practice**. 2ª ed. San Diego: Elsevier, 2013.
- [6] CRISAFULLI, R. **Preparação de Eletrocatalisadores PtSnCu/C e PtSn/C e Ativação por Processos de Dealloying para Aplicação na Oxidação Eletroquímica do Etanol**. 2013. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/USP, São Paulo.
- [7] WENDT, H.; LINARDI, M.; ARICÓ, E. M. Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. **Química Nova**, 2002.
- [8] PARK, J. et al. A review of the gas diffusion layer in proton exchange membrane fuel cells: Durability and degradation. **Applied Energy**, v. 155, p. 866–880, 2015.
- [9] PEIGHAMBARDoust, S. J.; ROWSHANZAMIR, S.; AMJADI, M. **Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications**. [s.l.] Elsevier Ltd, 2010. v. 35
- [10] OUS, T.; ARCOUMANIS, C. Degradation aspects of water formation and transport in Proton Exchange Membrane Fuel Cell: A review. **Journal of Power Sources**, v. 240, p. 558–582, 2013.

- [11] SOPIAN, K.; WAN DAUD, W. R. Challenges and future developments in proton exchange membrane fuel cells. **Renewable Energy**, v. 31, n. 5, p. 719–727, 2006.
- [12] LARMINIE, J.; DICKS, A. **Fuel Cell Systems Explained**. 2^a e.d. Hoboken: John Wiley & Sons, 2003.
- [13] ZHANG, J. et al. PEM fuel cell relative humidity (RH) and its effect on performance at high temperatures. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 16, p. 5315–5321, 2008.
- [14] YANG, Y. et al. Overall and local effects of operating conditions in PEM fuel cells with dead-ended anode. **International Journal of Hydrogen Energy**, p. 2–10, 2016.
- [15] ZHANG, S. et al. A review of platinum-based catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 194, n. 2, p. 588–600, 2009.
- [16] XU, H. et al. Effect of Relative Humidity on Membrane Degradation Rate and Mechanism in PEM Fuel Cells. **ECS Transactions**, v. 6, n. 13, p. 51–62, 2007.
- [17] WU, J. et al. A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies. **Journal of Power Sources**, v. 184, n. 1, p. 104–119, 2008.
- [18] VAN NGUYEN, T.; KNOBBE, M. W. A liquid water management strategy for PEM fuel cell stacks. **Journal of Power Sources**, v. 114, n. 1, p. 70–79, 2003.
- [19] CHO, K. T.; MENCH, M. M. Coupled effects of flow field geometry and diffusion media material structure on evaporative water removal from polymer electrolyte fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 22, p. 12329–12340, 2010.
- [20] NISHIDA, K. et al. Impacts of channel wettability and flow direction on liquid water transport in the serpentine flow field of a polymer electrolyte fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 275, p. 447–457, 2015.

- [21] (U.S. DEPARTMENT OF ENERGY). **Hydrogen, Fuel Cells & Infrastructure Technologies Program Multi-Year Research, Development and Demonstration Plan**. Disponível em: <<https://energy.gov/eere/fuelcells/fuel-cells>>. Acesso em: 20 ago. 2017.
- [22] YUAN, X. Z. et al. A review of polymer electrolyte membrane fuel cell durability test protocols. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 22, p. 9107–9116, 2011.
- [23] BORUP, R. et al. Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 10, p. 3904–3951, 2007.
- [24] ZHANG, S. et al. A review of platinum-based catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 4, p. 1142–1148, 2010.
- [25] KIM, N. I. et al. Post-mortem analysis of a long-term tested proton exchange membrane fuel cell stack under low cathode humidification conditions. **Journal of Power Sources**, v. 253, n. 2014, p. 90–97, 2014.
- [26] YU, Y. et al. Comparison of degradation behaviors for open-ended and closed proton exchange membrane fuel cells during startup and shutdown cycles. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 11, p. 5077–5083, 2011.
- [27] SPEDER, J. et al. Comparative degradation study of carbon supported proton exchange membrane fuel cell electrocatalysts - The influence of the platinum to carbon ratio on the degradation rate. **Journal of Power Sources**, v. 261, p. 14–22, 2014.
- [28] SEO, D. et al. Investigation of MEA degradation in PEM fuel cell by on/off cyclic operation under different humid conditions. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 2, p. 1828–1836, 2011.
- [29] DUBAU, L. et al. Carbon corrosion induced by membrane failure: The weak link of PEMFC long-term performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 9, 2014.

- [30] VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASEIGER, H. A. Handbook of Fuel Cells—Fundamentals, Technology and Applications. **Handbook of Fuel Cells—Fundamentals, Technology and Applications**, v. 3, n. August 2003, p. 190, 2003.
- [31] PEI, P.; CHEN, H. Main factors affecting the lifetime of Proton Exchange Membrane fuel cells in vehicle applications: A review. **Applied Energy**, v. 125, p. 60–75, 2014.
- [32] LIANG, D. et al. Behavior of a unit proton exchange membrane fuel cell in a stack under fuel starvation. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 13, p. 5595–5598, 2011.
- [33] KANDLIKAR, S. G.; GAROFALO, M. L.; LU, Z. Water management in a PEMFC: Water transport mechanism and material degradation in gas diffusion layers. **Fuel Cells**, v. 11, n. 6, p. 814–823, 2011.
- [34] BENDER, G.; FELT, W.; ULSH, M. Detecting and localizing failure points in proton exchange membrane fuel cells using IR thermography. **Journal of Power Sources**, v. 253, p. 224–229, 2014.
- [35] VENGATESAN, S. et al. Diagnosis of MEA degradation under accelerated relative humidity cycling. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 11, p. 5045–5052, 2011.
- [36] LIU, M. et al. Diagnosis of membrane electrode assembly degradation with drive cycle test technique. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 26, p. 14370–14375, 2014.
- [37] ANDREA, V. The Impact of the Operational Parameters on the PEM Fuel Cell Long-Term Performance. **ECS**, v. 71, n. 1, p. 233–238, 2016.
- [38] DILLET, J. et al. Impact of flow rates and electrode specifications on degradations during repeated startups and shutdowns in polymer-electrolyte membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 250, p. 68–79, 2014.

- [39] RUBIO, M. A.; URQUIA, A.; DORMIDO, S. Diagnosis of performance degradation phenomena in PEM fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 7, p. 2586–2590, 2010.
- [40] ZHANG, S. et al. A review of accelerated stress tests of MEA durability in PEM fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 1, p. 388–404, 2009.
- [41] RADEV, I. et al. The influence of the membrane thickness on the performance and durability of PEFC during dynamic aging. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 16, p. 11862–11870, 2012.
- [42] CHO, Y. H. et al. The dependence of performance degradation of membrane electrode assembly on platinum loading in polymer electrolyte membrane fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 3, p. 2490–2497, 2012.
- [43] LIU, F. et al. Effect of Spiral Flow Field Design on Performance and Durability of HT-PEFCs. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 160, n. 8, p. F892–F897, 2013.
- [44] FERNANDES, V. C. et al. Desenvolvimento de Tecnologia para Confeção de Eletrodos e Conjuntos Eletrodo-Membrana-Eletrodo (MEA) por Impressão à Tela para Aplicação em Módulos de Potência de Células PEMFC. **Química Nova**, v. X, n. 0, p. 1–5, 2012.
- [45] ANDRADE, A. B. DE. Desenvolvimento de Conjuntos Eletrodo-Membrana-Eletrodo para Células a Combustível a Membrana Trocadora de Prótons (PEMFC) por Impressão à Tela. 2008. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/USP, São Paulo.
- [46] BONIFÁCIO, R. N. **Desenvolvimento de Processos de Produção de Conjuntos Eletro-Membrana-Eletrodo para Células a Combustível Baseadas no Uso de Membrana Polimérica Condutora de Prótons (PEMFC) por Impressão à Tela**. 2010. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/USP, São Paulo.

- [47] PAULINO, A. L. DOS R. **Estudo Da Geometria De Canais De Fluxo Em Células a Combustível Tipo Pemfc Utilizando Fuidodinâmica Computacional**. 2014. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/USP, São Paulo.
- [48] ANDREA, V. **Estudos de Durabilidade de Conjuntos Eletrodo-Membrana-Eletrodo (Meas) Produzidos por Impressão à Tela Para Uso em Células a Combustível do tipo PEM**. 2013. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/USP, São Paulo.
- [49] YUAN, X.-Z. et al. **Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells**. 1^a ed. London: Springer & Verlag, 2010.
- [50] YUAN, X. et al. AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis-A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 17, p. 4365–4380, 2007.
- [51] EIKERLING, M.; KORNYSHEV, A. . Electrochemical impedance of the cathode catalyst layer in polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 475, n. 2, p. 107–123, 1999.
- [52] REZAEI NIYA, S. M.; HOORFAR, M. Study of proton exchange membrane fuel cells using electrochemical impedance spectroscopy technique - A review. **Journal of Power Sources**, v. 240, p. 281–293, 2013.
- [53] CLEGHORN, S. J. C. et al. A polymer electrolyte fuel cell life test: 3 years of continuous operation. **Journal of Power Sources**, v. 158, n. 1, p. 446–454, 2006.
- [54] BEZMALINOVIC, D.; SIMIC, B.; BARBIR, F. Characterization of PEM fuel cell degradation by polarization change curves. **Journal of Power Sources**, v. 294, p. 82–87, 2015.
- [55] PAULINO, A. L. R. et al. CFD Analysis of PEMFC Flow Channel Cross Sections. **Fuel Cells**, v. 17, n. 1, p. 27–36, 2017.

- [56] SPERNJAK, D.; PRASAD, A. K.; ADVANI, S. G. In situ comparison of water content and dynamics in parallel, single-serpentine, and interdigitated flow fields of polymer electrolyte membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 11, p. 3553–3568, 2010.
- [57] MARTINEZ, N. et al. Real time monitoring of water distribution in an operando fuel cell during transient states. **Journal of Power Sources**, v. 365, p. 230–234, 2017.
- [58] DE SOUZA, A.; GONZALEZ, E. R. Influence of the operational parameters on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells with different flow fields. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 7, n. 9, p. 651–657, 2003.
- [59] GEORGE, M. G. et al. Accelerated Degradation of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Gas Diffusion Layers. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 164, n. 7, p. F714–F721, 2017.
- [60] CHUNG, C. G. et al. Degradation mechanism of electrocatalyst during long-term operation of PEMFC. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 21, p. 8974–8981, 2009.
- [61] CHEREVKO, S. et al. Dissolution of Platinum in the Operational Range of Fuel Cells. **ChemElectroChem**, v. 2, n. 10, p. 1471–1478, 2015.
- [62] BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. 2^aed. Hamilton: John Wiley & Sons, 2001.
- [63] XIAO-ZI YUAN, CHAOJIE SONG, HAIJIANG WANG, J. Z. EIS Diagnosis for PEM Fuel Cell Performance. **Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells**, p. 193–262, 2010.
- [64] PAGANIN, V. A et al. Modelistic interpretation of the impedance response of a polymer electrolyte fuel cell. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 24, p. 3761–3766, 1998.

[65] MAKHARIA, R.; MATHIAS, M. F.; BAKER, D. R. Measurement of Catalyst Layer Electrolyte Resistance in PEFCs Using Electrochemical Impedance Spectroscopy. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 152, n. 5, p. A970–A977, 2005.