



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

**Avaliação de diferentes substratos de eletrodos de difusão de gases
na durabilidade de células a combustível do tipo PEM**

FABIO LOBUE DOS SANTOS

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

**Orientadora:
Profa. Dra. ELISABETE INACIO SANTIAGO**

**São Paulo
2023**

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

**Avaliação de diferentes substratos de eletrodos de difusão de gases
na durabilidade de células a combustível do tipo PEM**

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

FABIO LOBUE DOS SANTOS

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

**Orientadora:
Profa. Dra. ELISABETE INACIO
SANTIAGO**

**São Paulo
2023**

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Como citar:

SANTOS, F. L. Avaliação de diferentes substratos de eletrodos de difusão de gases na durabilidade de células a combustível do tipo PEM. 2023. 109 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN–CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: 30/01/2023.

Ficha catalográfica elaborada pelo sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP, com os dados fornecidos pela autora.

Santos, Fabio Lobue

Análise do formato de apresentação das dissertações do Programa de Pós-Graduação do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN / Fabio Lobue dos Santos; orientadora Elisabete Inácio Santiago. -- São Paulo, 2023.

4p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2020.

1. ABNT - normas de apresentação. 2. Dissertações do IPEN - análise. 3. Guia para elaboração de dissertações e teses do IPEN. I. Andrade, Delvonei Alves de, orient. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Autor: FABIO LOBUE DOS SANTOS

Título: Avaliação de diferentes substratos de eletrodos de difusão de gases na durabilidade de células a combustível do tipo PEM.

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Tecnologia Nuclear –Aplicações.

Data: ___/___/_____

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Elisabete Inacio Santiago

Instituição: IPEN/USP Julgamento: _____

Prof. Dr. Gerhard Ett

Instituição: CUFEI Julgamento: _____

Prof. Dr. André Ricardo Quinteros Panesi

Instituição: IFSP Julgamento: _____

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me honrar com esta conquista tão importante em minha vida.

A minha orientadora, Profa. Dra. Elisabete Inacio Santiago, pessoa admirável! Que ao longo desta jornada foi mais que uma professora orientadora, uma grande inspiração e referência na construção desta pesquisa.

Ao Dr. Edgar Ferrari da Cunha, pesquisador do IPEN/USP, com muito conhecimento, proativo e paciente, realizou o suporte necessário para a realização das atividades, além da transmissão de conhecimentos e dedicação, facilitando a realização deste trabalho. Não posso deixar de agradecê-lo pelo empenho em garantir os insumos utilizados nos testes e a perfeita manutenção do laboratório do CECCO (Centro de Células a Combustível e Hidrogênio).

Ao SENAI-SP e ao IPEN pela parceria formada em prol da melhoria da formação dos colaboradores do SENAI-SP. E principalmente pela manutenção da segunda turma para o programa de pós-graduação do IPEN ao qual faço parte.

Ao Dr. Fabrício Ramos da Fonseca, coordenador do SENAI de Santos, no qual tenho grande estima pessoal e profissional. Agradeço o apoio e colaboração dado ao programa de parceria SENAI-IPEN nas diversas etapas que pude contar com sua experiência, decisões e participações.

Ao Dr. Vinícius Andrea que prontamente colaborou com sua experiência e expertise na operação e manutenção da máquina da fabricante *FuelCon*, modelo *Evaluator-C 70415*, cuja colaboração garantiu o uso dessa máquina ao longo deste trabalho. Esse equipamento foi fundamental para o desenvolvimento dos testes de longa duração e de estresse acelerado deste trabalho.

Ao Me. Rodrigo Pires pelas boas práticas laboratoriais, ensinamentos das etapas de preparação dos eletrodos e do uso do equipamento para deposição de tinta catalítica sobre substrato (USI - Ultrasonic System Inc.).

Ao Dr. Juliano Carvalho Cardoso pela proatividade e espírito altruísta apoiando nas monitorações e trocas de cilindros, nos ensinamentos teóricos e práticos relacionados à voltametria empregando a máquina Autolab e ao uso do aerógrafo com a tinta catalítica. Além dos inúmeros apoios presenciais para o rearme das máquinas fabricadas pela *FuelCon, Evaluator-C 70415 e Evaluator-C 70416*.

Ao Dr. André Ricardo Panesi pela colaboração e ensinamentos relacionados à simulação de células a combustível empregando o software Comsol. Esse recurso foi fundamental para os diagnósticos dos testes de longa duração e de estresse acelerado realizados nos eletrodos de difusão de gás.

Ao Dr. Gerhard Ett por prontamente aceitar o convite em participar da banca e colaboração com relevantes apontamentos durante essa atividade. Apesar do curto intervalo de tempo em sua companhia é perceptível a simpatia e leveza com que conduz seus relacionamentos interpessoais.

À minha família que sempre me apoiou em tudo na vida! Por renunciar a minha presença e atenção do convívio familiar para dedicar-me às atividades pertinentes ao longo do mestrado.

Aos amigos do laboratório do CCCH, entre eles Drs. Ana e Andrey, pela colaboração e companheirismo com os materiais do laboratório, informações, orientações e suportes realizados ao longo deste trabalho.

Aos meus colegas de turma do programa, que tornaram a jornada mais leve, alegre e entusiasmante!

À família IPEN, representada pelos Professores das disciplinas às quais participei, que foram espetaculares na transmissão do conhecimento, no caráter e simpatia. Mesmo num cenário tão adverso que foi com a pandemia, flexibilizando as aulas de presenciais para online e realizando as adaptações necessárias nas estratégias de ensino. Realmente levarei uma recordação muito positiva dessa vivência. Estão todos de parabéns!

RESUMO

SANTOS, F. L. **Avaliação de diferentes substratos de eletrodos de difusão de gases na durabilidade de células a combustível do tipo PEM.** 2023. 93 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN–CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: 30/01/2023.

O objetivo deste trabalho é analisar a durabilidade de células a combustível do tipo membrana de troca de prótons (PEMFC) empregando três diferentes substratos, também é conhecido como eletrodo de difusão gasosa (EDG) ou, em inglês, *gas diffusion layer* (GDL): papel de carbono, tecido de carbono do tipo ELAT e com camada microporosa. Cada tipo de substrato é empregado na fabricação da PEMFC e, juntamente com a camada catalítica e a membrana trocadora de prótons (eletrólito), é responsável pela durabilidade da célula. Foram realizados testes de durabilidade de longa duração, para estudo da célula em aplicações estacionárias, e testes de estresse acelerado, para análise em aplicações automotivas e portáteis. Este último possui vários protocolos de teste, cada qual avalia um determinado componente da célula, considerando o tema deste trabalho, foi selecionado o teste que avalia as perdas de desempenho devido degradação da camada catalítica (lixiviação, oxidação, aglomeração) sobre o substrato em análise. Os resultados das taxas de degradação dos testes de durabilidade de longa duração foram $25 \mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$ para o substrato de tecido de carbono, $121 \mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$ para o substrato com camada microporosa e $1.240 \mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$ empregando papel de carbono. Nos testes de estresse acelerado essas taxas foram $0,1 \mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$ para tecido carbono, $9,44 \mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$ para a camada microporosa e $78,7 \mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$ para o papel de carbono. A melhor durabilidade foi observada na célula empregando o tecido de carbono como substrato.

Palavras-chaves: substrato, papel de carbono, tecido de carbono, camada microporosa, MPL, camada catalítica.

ABSTRACT

SANTOS, F. L. **Evaluation of different substrates of gas diffusion electrodes on the durability of PEM fuel cells.** 2023. 4 p. Dissertação (Master in Nuclear Technology) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN–CNEN/SP, São Paulo. Available in: 01/30/2023.

The objective of this work is to analyze the durability of proton exchange membrane (PEMFC) fuel cells using three different substrates: carbon paper, carbon cloth, and microporous layer. Each type of substrate is used in the manufacture of PEMFC and, together with the catalytic layer and the proton exchange membrane (electrolyte), is responsible for cell durability. Long-term durability tests were performed in order to study the cell aiming at stationary applications and accelerated stress tests were performed for analysis in automotive and portable applications. The latter has several test protocols, each one for a specific component of the cell, considering the theme of this work, the test was selected that evaluates the performance losses due to the degradation of the catalytic layer (leaching, oxidation, agglomeration) on the substrate under analysis. The results of the degradation rates of the long-term durability tests were $25 \mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$ for the carbon cloth substrate, $121 \mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$ for the microporous layer substrate and $1,240 \mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$ using carbon paper. In the accelerated stress tests these rates were $0.1 \mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$ for carbon fabric, $9.44 \mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$ for the microporous layer and $78.7 \mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$ for carbon paper. The best durability was observed in the cell employing the carbon cloth as substrate.

Keywords: substrate, carbon paper, carbon cloth, microporous layer, MPL, catalytic layer.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	17
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	18
3.1	Durabilidade de Células a combustível.....	24
3.1.1	Teste de durabilidade de longa duração.....	27
3.1.2	Teste de estresse acelerado	29
4	MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1	Tratamento químico da membrana polimérica condutora de prótons	37
4.2	Preparo da tinta precursora da camada catalítica	37
4.3	Preparo dos eletrodos de difusão gasosa	38
4.4	Prensagem dos eletrodos.....	39
4.5	Montagem dos MEA nas células a combustível	40
4.6	Análise dos dados de desempenho elétrico das células a combustível	51
5	RESULTADOS	52
5.1	Teste de durabilidade de longa duração (TDLD) – ELAT	52
5.2	Teste de durabilidade de longa duração (TDLD) – Toray	60
5.3	Teste de durabilidade de longa duração (TDLD) – MPL	66
5.4	Teste de estresse acelerado (TEA) – ELAT.....	74
5.5	Teste de estresse acelerado (TEA) – Toray	79
5.6	Teste de estresse acelerado (TEA) – MPL.....	85
5.7	Aplicação dos resultados do ELAT por simulação numérica	90
5.8	Aplicação dos resultados do MPL por simulação numérica.....	93
6	ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	95
7	CONCLUSÕES.....	104
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Funcionamento esquematizado de uma célula a combustível do tipo PEM.	20
Figura 2 – Componentes essenciais de uma célula PEM.....	21
Figura 3 – Imagem ampliada dos substratos.	38
Figura 4 – Processos de deposição para aplicação da camada catalítica nos substratos.....	38
Figura 5 – Fotos de MEA de uma célula a combustível do tipo PEM.....	40
Figura 6 – Ilustração do alinhamento dos componentes para montagem da célula.	41
Figura 7 – Imagens de uma célula a combustível do tipo PEM unitária produzida no IPEN.....	42
Figura 8 – Condições de operação dos reagentes aplicados à célula PEM nos TEA.....	46
Figura 9 – Teste de durabilidade de longa duração (TDLD), ELAT.	52
Figura 10 – Curvas de polarização e de potência inicial e final, ELAT.....	53
Figura 11 – Perda de desempenho ao longo do TDLD versus a densidade de corrente elétrica produzida, ELAT.....	54
Figura 12 – Voltametria cíclica realizada antes e após o TDLD, ELAT.....	55
Figura 13 – Testes de EIS inicial e final ao TDLD, ELAT.	57
Figura 14 – Circuito equivalente do sistema com a célula a combustível.	57
Figura 15 – TDLD, substrato papel de carbono, Toray.....	60
Figura 16 – Curvas de polarização e de potência inicial e final, Toray.....	61
Figura 17 – Perda de desempenho ao longo do TDLD versus a densidade de corrente elétrica produzida, substrato papel de carbono, Toray.....	61
Figura 18 – Voltametria cíclica realizada antes e após o TDLD, Toray.....	63
Figura 19 – Testes de EIS inicial e final ao TDLD, Toray.	64
Figura 20 – TDLD, substrato camada microporosa, MPL.....	66
Figura 21 – Curvas de polarização e de potência inicial e final, MPL.	67
Figura 22 – Perda de desempenho ao longo do TDLD versus a densidade de corrente elétrica produzida, substrato camada microporosa, MPL.....	68
Figura 23 – Voltametria cíclica anterior e posterior ao teste de longa duração, MPL.	69
Figura 24 – Testes de EIS inicial e final ao TDLD, MPL.....	71
Figura 25 – Ciclo do teste de estresse acelerado.	74
Figura 26 – Teste de Estresse Acelerado empregando o substrato do tipo ELAT.	75
Figura 27 – Curvas de polarização e de potência inicial e final do TEA, ELAT.	75
Figura 28 – Voltametria cíclica realizada antes e após o TEA, ELAT.	76
Figura 29 – Testes de EIS inicial e final ao TEA, ELAT.....	78
Figura 30 – Teste de Estresse Acelerado empregando o substrato papel de carbono, Toray.....	80
Figura 31 – Curvas de polarização e de potência inicial e final do TEA, Toray.	81
Figura 32 – Voltametria cíclica realizada antes e após o TEA, Toray.	82

Figura 33 – Testes de EIS inicial e final ao TEA, Toray.....	83
Figura 34 – Teste de Estresse Acelerado empregando o substrato camada microporosa, MPL....	85
Figura 35 – Curvas de polarização e de potência inicial e final do TEA, MPL.....	86
Figura 36 – Voltametria cíclica realizada antes e após o TEA, MPL.....	87
Figura 37 – Testes de EIS inicial e final ao TEA, MPL.	88
Figura 38 – Simulação final do TDLD e TEA com ELAT.	91
Figura 39 – Teste dos efeitos da AEA da camada catalítica na curva de polarização de um modelo numérico de PEMFC e comparação com os resultados experimentais, ELAT.	92
Figura 40 – Simulação inicial e final do TDLD com MPL.	93
Figura 41 – Efeitos da perda ôhmica na simulação da célula a combustível.	94
Figura 42 – Perdas de desempenho das células a combustível nos TDLD.	97
Figura 43 – Perdas de desempenho das células a combustível nos TEA.....	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Teste de durabilidade de longa duração na literatura.	28
Tabela 2 – Resultados de durabilidade empregando TEA obtidos na literatura.	30
Tabela 3 – Protocolos de teste de estresse acelerado por país.	32
Tabela 4 – Características dos substratos.	39
Tabela 5 – Principais características das células a combustível do tipo PEM unitárias produzidas para este estudo.	43
Tabela 6 – Substratos empregados em cada Célula a Combustível e o tipo de teste.	44
Tabela 7 – Parâmetros usados na simulação da PEMFC empregando ELAT.	47
Tabela 8 – parâmetros operacionais empregados no teste de longa duração.	50
Tabela 9 – Parâmetros operacionais empregados no teste de estresse acelerado.	50
Tabela 10 – Resultados da análise dos dados de desempenho das células a combustível do tipo PEM testadas em estado estacionário.	73
Tabela 11 – Resultados da análise dos dados de desempenho das células a combustível do tipo PEM testadas em estresse acelerado.	90
Tabela 12 – Diagnóstico da Célula por teste de impedância.	99
Tabela 13 – Resultados das células no TDLD.	99
Tabela 14 – Resultados das células no TEA.	103

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ABNT** – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- AFC** – *Alkaline Fuel Cell* (Célula a Combustível Alcalina)
- CECCO** – Centro de Células a Combustível e Hidrogênio
- CNEN** – Comissão Nacional de Energia Nuclear
- EDG** – Eletrodo de Difusão Gasosa
- FMEA** – *Failure Mode and Effect Analysis* (Análise de Modos de Falha e Efeitos)
- IPEN** – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
- ISO** – *International Organization for Standardization* (Organização Internacional para Padronização)
- MCTI** – Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação
- MEA** – *Membrane Electrode Assembly* (Conjunto Membrana-Eletrodos)
- PAFC** – *Phosphoric Acid Fuel Cell* (Célula a Combustível de Ácido Fosfórico)
- PEM** – *Proton Exchange Membrane* (Membrana Trocadora/Condutora de Protons)
- PEMFC** – *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* (Célula a Combustível de Membrana Trocadora/Condutora de Prótons)
- PFSA** – *Perfluorsulfonic Acid* (ácido perfluorsulfônico) - conhecido mundialmente pelo nome comercial **Nafion**[®], marca registrada de propriedade da empresa DuPont[™]
- PRO H₂** – Programa de Ciência, Tecnologia e Inovação para a Economia do Hidrogênio
- PTFE** – *Polytetrafluoroethylene* (politetrafluoretileno) - conhecido mundialmente pelo nome comercial **Teflon**, marca registrada de propriedade da empresa DuPont[™]
- ROH** – Reação de Oxidação do Hidrogênio
- RRO** – Reação de Redução do Oxigênio
- TDL D** – Teste de Durabilidade de Longa Duração
- TEA** – Teste de Estresse Acelerado
- TPCC** – Tinta Precursora da Camada Catalítica
- U.S. DOE** – *United States Department of Energy* (Departamento de Energia dos Estados Unidos)

1 INTRODUÇÃO

As células a combustível (CaC) são dispositivos que produzem energia elétrica a partir de reações eletroquímicas espontâneas de oxirredução. Essa forma de produzir energia elétrica tem despertado o interesse porque ocorre de forma limpa e eficiente. Os avanços tecnológicos buscam a substituição à dependência dos combustíveis fósseis através do emprego de células a combustível.

A invenção da CaC ocorreu há mais de 100 anos, sendo uma tecnologia de custo muito elevado. Apesar disso, sua aplicação prática ocorreu somente na década de 60 no programa espacial norte-americano. A crescente exigência de soluções de baixo impacto ambiental e o avanço tecnológico na área de materiais proporcionaram um cenário mundial de energia bastante promissor para a CaC. Atualmente, as CaCs já representam uma alternativa para motores a combustão interna (unidades móveis), para geradores de energia (unidades estacionárias) e aplicações portáteis (LINARDI, 2010; SANTIAGO et al., 2005; WENDT; GÖTZ; LINARDI, 2000).

Principalmente quando alimentada pelos reagentes hidrogênio e oxigênio puros, a célula a combustível não possui emissão de poluentes e está associada a uma alta eficiência. Isso garante destaque para a célula a combustível no planejamento econômico/ecológico na matriz energética mundial. Sua demanda por reagentes acabam associando outras áreas de conhecimento, como a produção de hidrogênio (PETINRIN; ADEBAYO; ADELOWOKAN, 2014; WILLIAMS, 1994).

As células a combustível são classificadas pelo tipo de eletrólito, nos quais são definidos também sua temperatura de operação. Os tipos de células a combustível são: alcalina (AFC - *Alkaline Fuel Cell*), de ácido fosfórico (PAFC - *Phosphoric Acid Fuel Cell*), de carbonato fundido (MCFC - *Molten Carbonate Fuel Cell*), de óxido sólido (SOFC - *Solid Oxide Fuel Cell*) e de membrana de troca protônica (PEMFC – *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*). Esta última, também chamadas de células a combustível do tipo PEM (do inglês, *Proton Exchange Membrane*) foi empregada neste estudo. As células a combustível do tipo PEM estão entre as células a combustível mais estudadas devido a versatilidade de

aplicações, tanto estacionárias, quanto móveis e portáteis, atuam em baixas temperaturas de operação (60 – 90 °C), são robustas e de fácil operação (LARMINIE; DICKS, 2001).

Custo e durabilidade sempre foram os principais desafios para entrada definitiva da tecnologia de células a combustível do tipo PEM no mercado. Mesmo com os grandes progressos alcançados nos últimos 15 anos, o custo ainda é o principal desafio a ser superado. Em 2007 era considerada a meta do Departamento de Energia dos Estados Unidos (*United States Department Of Energy* – U.S. DOE), a qual previa que, apenas quando o custo energético das células a combustível do tipo PEM estiver abaixo de \$50 kW⁻¹, esta tecnologia competiria com as demais fontes energéticas (MILLIKEN, 2007), porém, na reunião anual de revisão de mérito de 2022, a meta anunciada pelo DOE já apontava \$80 kW⁻¹. Neste mesmo ano, a tecnologia atingiu o custo de \$323 kW⁻¹ com a produção de 1.000 unidades., Esse custo poderia ser reduzido para \$185 se fossem produzidas 100.000 unidades no mesmo período (PAPAGEORGOPOULOS, 2022). A durabilidade das células a combustível, que para as aplicações automotivas precisam ser tão duráveis e confiáveis quanto os motores a combustão interna, deve ter uma vida útil mínima de 8.000 h de operação para veículos de passeio e 25.000 h para ônibus, considerando todas as condições de operação. Por outro lado, o tempo de vida das células a combustível nas aplicações estacionárias deve superar 40.000 h para ser competitiva com os sistemas atuais de geração de energia. Apesar da expectativa de vida da CaC ser equivalente à dos motores a combustão, o estado da arte das células a combustível do tipo PEM para aplicação veicular e para aplicação estacionária em 2011 atingiu aproximadamente 1.700 e 10.000 h, respectivamente (YUAN et al., 2011b). Em 2016 o tempo de vida da célula a combustível do tipo PEM para aplicação veicular estava em torno de 2.000 h (KURTZ et al., 2019), já para ônibus de trânsito atingiu 30.000 h, superando a meta estipulada (BALLARD POWER SYSTEMS INC., 2022).

A viabilidade do uso de células a combustível do tipo PEM em operações com longo prazo vem sendo comprovada, porém, contendo cargas de metais nobres na ordem de 0,4 mg·cm⁻², o que mantém os custos das CaCs bastante elevados, e mantendo as condições relativamente ideais, ou seja, sem estresses operacionais

como corrente elétrica variando entre circuito aberto e no limite máximo (ZHAO; LI, 2019). No entanto, na aplicação automotiva as células a combustível do tipo PEM precisam operar em diversas condições, o que tende a afetar negativamente sua durabilidade. O custo e durabilidade são fortemente relacionadas, pois a redução de custos com a matéria prima, como a redução do teor de platina (catalisador base de eletrodos de PEMFC) na camada catalítica ou o emprego de membranas cada vez mais delgadas, implica na redução da durabilidade da célula.

As pesquisas envolvendo durabilidade de células a combustível possuem como principal foco o estudo da membrana polimérica. A referência a outros componentes da célula a combustível é feita com brevidade e pouco é tratada a influência de contaminantes presentes no oxigênio (ou no ar) e no hidrogênio. Essa influência pode ser encontrada no artigo de Cheng (CHENG et al., 2007). Nesse trabalho, a ênfase está na durabilidade dos substratos empregados nas células a combustível do tipo PEM que operam na faixa de temperatura de até 80°C, contendo eletrodos com catalisadores de platina suportada em carbono (Pt/C) e membranas padrões de operação em escala de laboratório. A contribuição deste estudo com a sociedade de pesquisadores é apresentar o resultado da durabilidade da CaC tendo como foco os substratos empregados, sendo eles, de tecido de carbono, camada micro porosa e papel de carbono.

Nesta dissertação, a revisão da literatura descreve a identificação e categorização de experimentos de longo prazo, focando nas taxas de degradação observadas, seguida por uma descrição detalhada dos mecanismos de degradação e seus efeitos com informações mensuráveis, tanto no desempenho da célula a combustível quanto no diagnóstico *in situ* ou pós-teste. Além disso, avalia-se quais mecanismos afetam a vida útil da membrana, eletrodos, placas bipolares e vedações, como a degradação é aprimorada ou mitigada pelas condições operacionais e quais ferramentas estão disponíveis para identificar e quantificar a degradação. Em materiais e métodos são apresentados os recursos e insumos utilizados no laboratório do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN–CNEN/SP para a confecção das células, para os testes eletroquímicos e simulação matemática e os procedimentos utilizados. Ao final dessa dissertação é possível constatar o comportamento das células empregando diferentes substratos em

condições operacionais estáveis e instáveis, além dos resultados eletroquímicos destes comportamentos e o apoio dado pela simulação matemática no diagnóstico da célula. Com isso, são disponibilizadas informações sobre durabilidade de três tipos de substratos quando empregados em células a combustível do tipo PEM.

2 OBJETIVOS

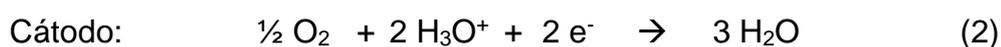
O objetivo da pesquisa é realizar os estudos de durabilidade em células a combustível, mais precisamente na influência de diferentes substratos de eletrodos de difusão de gás. Os substratos empregados são: papel de carbono, tecido de carbono com camada difusora de gases (GDL, do inglês *Gas Diffusion Layer*) do tipo ELAT (do inglês *electrode of Los Alamos Technique*) e tecido de carbono com camada microporosa (MPL, do inglês *Micro Porous Layer*) em testes acelerados e em testes de longa duração (estacionários). Adicionalmente, analisar os mecanismos de falhas e degradação envolvidos através de técnicas eletroquímicas.

Para atingir o objetivo da pesquisa foram realizadas as seguintes ações:

- Produzir o conjunto Membrana-Eletrodos (MEA) com diferentes substratos;
- Realizar testes de durabilidade de longa duração (TDLD);
- Realizar testes de durabilidade de curta duração, chamado teste de estresse acelerado (TEA);
- Realizar análise comparativa da durabilidade dos eletrodos entre os testes;
- Identificar, por técnicas eletroquímicas, os mecanismos de falhas e degradação envolvidos;
- Empregar simulador computacional de células a combustível para análise inicial e final dos ensaios.

3 REVISÃO DA LITERATURA

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos com capacidade de converter energia química, potencialmente presente no combustível, em energia elétrica de forma eficiente e limpa. Para tanto, ocorrem na célula a combustível reações de oxidação (reação 1) e redução (reação 2), também chamadas de oxirreduções. Essas reações acontecem em eletrodos distintos da célula, identificados como ânodo para a oxidação e cátodo para a redução. O circuito elétrico é fechado a partir do uso de um condutor iônico (eletrólito), que além de conduzir íons, atua como barreira física dos gases reagentes, evitando assim o consumo não-faradaico do hidrogênio. Nos casos em que o hidrogênio é empregado como combustível e o oxigênio como oxidante tem-se a formação de água e calor como produtos das reações (reação 3). Do ponto de vista tecnológico, o emprego do hidrogênio e do oxigênio é a condição ideal para o uso das células a combustível.



Comparando os motores a combustão interna, cuja máxima eficiência é limitada pelo ciclo de Carnot, com as células a combustível, nas quais a eficiência teórica ($\eta_{\text{eletroquímica}}$) é determinada pela relação entre a energia livre de Gibbs, ΔG_r (ou energia livre da reação) e a entalpia da reação, ΔH_r , conforme equação (4), é verificado que as células a combustível possuem melhor rendimento que os motores a combustão interna. Em condições amenas, ou seja, temperatura ambiente (25 °C), pressão atmosférica (1 atm), a eficiência termodinâmica pode atingir 83% (equação 4), mas em condições práticas, a eficiência total é de aproximadamente 45-50% (LINDEN, 1984) .

$$\eta_{\text{eletroquímica}} = \frac{\Delta G_r}{\Delta H_r} = \frac{237,34}{286,08} \times 100 = 83 \% \quad (4)$$

Em geral, as células a combustível são classificadas de acordo com o eletrólito utilizado e a temperatura de operação. Conforme sua classificação, a célula a combustível envolve materiais constituintes distintos e, portanto, técnicas de construção específicas, implicando em diferentes tecnologias de fabricação de eletrodos, de operação e de manutenção das células.

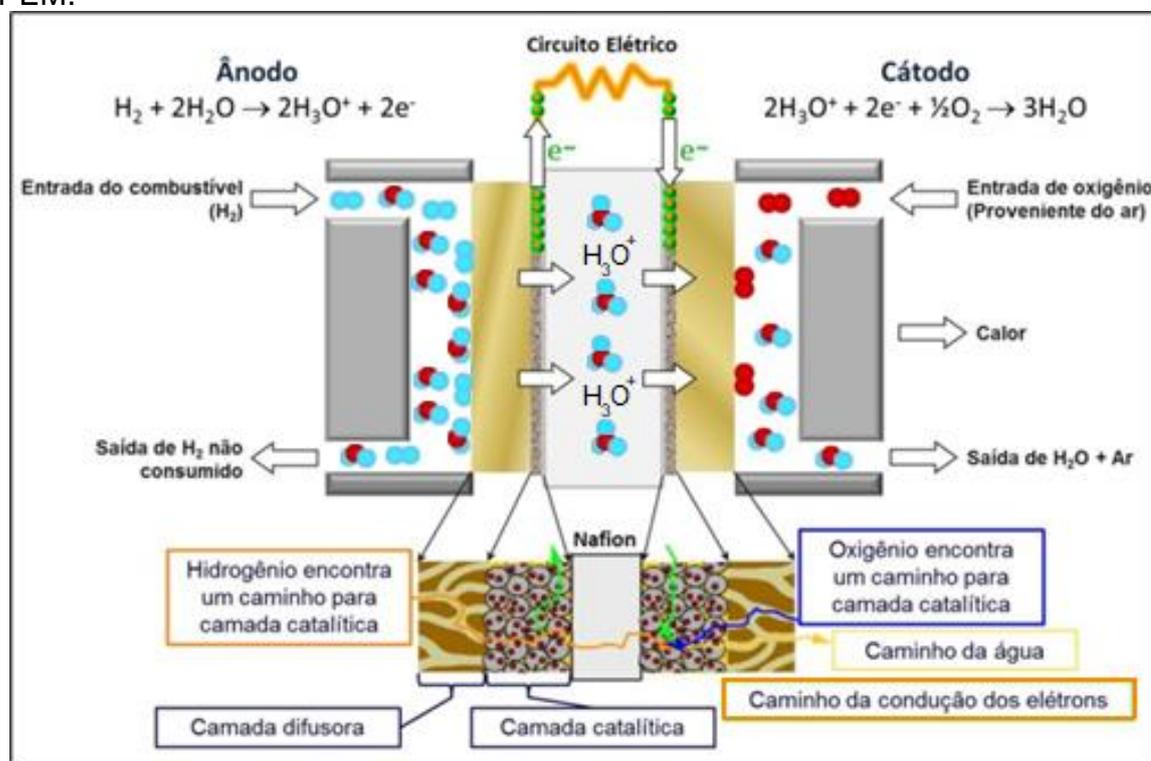
Os estudos de durabilidade são fundamentais no desenvolvimento das células a combustível, uma vez que têm por objetivo investigar os mecanismos de degradação e falha e, conseqüentemente, auxiliar na busca da solução destes problemas. Além dos materiais usados e dos procedimentos adotados na produção 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.

Custo, desempenho e durabilidade são fatores-chave 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 sua durabilidade. Outras permitem melhorar a durabilidade, mas afetam o desempenho elétrico do dispositivo.

Na Figura 1 é mostrado o funcionamento de uma célula a combustível do tipo PEM. O combustível, hidrogênio, é injetado no ânodo juntamente com o vapor de água. Ambos passam pela camada difusora e encontram a camada catalítica e o eletrólito composto pela membrana de Nafion[®]. As camadas difusora e catalítica possuem alta condutividade de elétrons, já a membrana de Nafion[®] possui alta condutividade de prótons e baixíssima condutividade de elétrons (isolante). Na proximidade da superfície da membrana, a reação de oxidação do hidrogênio é potencializada pelo catalisador, formando prótons e elétrons. Os prótons transpassam a membrana (eletrólito) e os elétrons percorre o circuito elétrico externo. No cátodo é injetado o oxigênio que passa pela camada difusora e encontra os prótons (que atravessaram a membrana) na camada catalítica,

potencializando também a reação de redução do oxigênio formando calor e água. O atual estado-da-arte emprega a platina para catalisar as reações pois apresenta a maior entalpia de adsorção de hidrogênio, refletindo em um maior desempenho de energia. Entretanto, devido escassez e o alto valor desse metal, a platina é utilizada na forma de nanopartículas ancoradas em carbono que serve como condutor e suporte, aumentando a relação massa/superfície ativa (LINARDI, 2010; LINDEN, 1984; WENDT; GÖTZ; LINARDI, 2000).

Figura 1 – Funcionamento esquematizado de uma célula a combustível do tipo PEM.

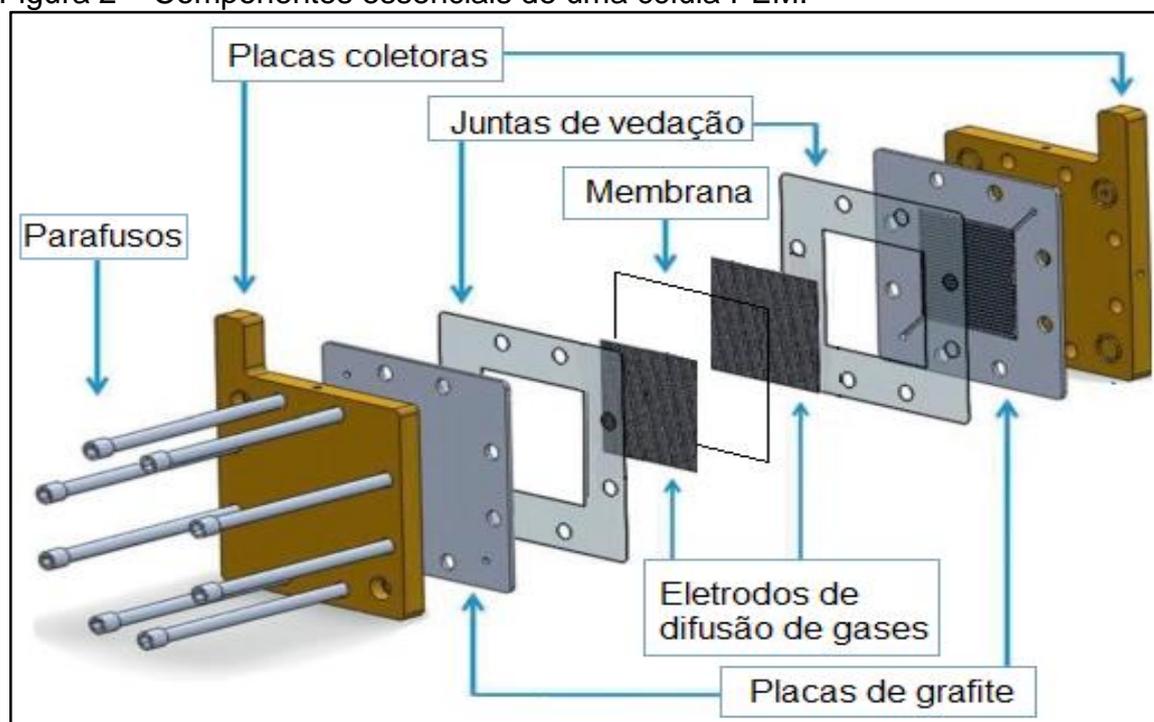


Fonte: adaptado da ref. (ANDREA, 2017; WENDT; GÖTZ; LINARDI, 2000).

Na Figura 2 é mostrado os componentes essenciais de uma célula a combustível do tipo PEM. Esses componentes são: duas placas de grafite com função de canalizar a entrada e saída de reagentes e produto, conduzir os elétrons e, quando montadas com mais de uma célula, separar os reagentes (placa bipolar); duas juntas de vedação que compensam a espessura dos eletrodos, evitando o vazamento dos gases e, conseqüentemente, o consumo não-faradaico; dois eletrodos de difusão gasosa (EDG) compostos pelas camadas difusora e catalítica

contendo uma estrutura porosa, coerente e condutora de elétrons; e a membrana usada como eletrólito que é composta de um polímero sólido condutor de prótons que, quando hidratado, conduz íons do tipo H_3O^+ . O conjunto Eletrodo/Membrana/Eletrodo é chamado de MEA, *Membrane Electrode Assembly* (BARBIR, 2005; LARMINIE; DICKS, 2001).

Figura 2 – Componentes essenciais de uma célula PEM.



Fonte: Adaptado da ref. (POLLET et al., 2016).

O Eletrodo de Difusão Gasosa (EDG) é utilizado em células a combustível de baixa e intermediária temperaturas de operação, tais como PEMFC e PAFC. Este é composto de duas camadas: a camada catalítica e a camada difusora. A construção da camada catalítica tem como função a maximização da interface trifásica gás-líquido-sólido, aumentando consideravelmente a velocidade dos processos eletródicos. Os eletrodos de difusão gasosa devem satisfazer ao menos duas características importantes (BARBIR, 2005; LINARDI, 2010; PARK et al., 2015):

- 1 Devem possuir alta atividade catalítica, para obter altas densidades de corrente e;
- 2 Seus poros não podem apresentar forças capilares muito fortes, para não sugar o transportador de prótons (água), e a pressão do gás não deve ser muito alta, para que o eletrólito não seja totalmente expulso dos poros. Nos dois extremos, o eletrodo torna-se ineficiente.

A superfície interna dos poros do eletrodo, onde se localiza a camada catalítica, fica em contato com o filme do ionômero do eletrólito, de modo a aumentar a interface eletrodo/eletrólito. A interface é extremamente delgada. As partículas do eletrocatalisador estão numa faixa de distribuição de tamanho nanométrica, dispersas, geralmente, em partículas de carvão ativo de diâmetros entre 30 e 100 nm (ABDEL-BASET et al., 2017).

Em uma célula a combustível do tipo PEM, a membrana polimérica mais utilizada é a perfluorada na forma ácida (*perfluorosulfonic acid* - PFSA), como exemplo a membrana da empresa Dupont (Nafion®). A espessura dessa membrana pode variar entre 25 e 183 μm , influenciando diretamente na resistência ôhmica da membrana para a condução protônica, ou seja, quanto mais espessa a membrana, maior a resistência à condução de prótons. Por outro lado, quanto mais fina a membrana apresenta maior a taxa de *crossover* (cruzamento de um dos gases reagentes para o outro lado da membrana) e menor a sua durabilidade. Portanto, deve-se buscar um limiar de espessura da membrana para que se equacione essas características. Na construção do MEA a membrana é prensada entre os dois eletrodos, permitindo o transporte de prótons, agindo como material dielétrico, suportando as camadas catalíticas e, principalmente, separar as atmosferas oxidante e redutora do ânodo e do cátodo, respectivamente (OUS; ARCOUMANIS, 2013; PEIGHAMBARDoust; ROWSHANZAMIR; AMJADI, 2010; SOPIAN; WAN DAUD, 2006).

A durabilidade dos componentes das células a combustível do tipo PEM pode ser afetada por vários tipos de falhas, sendo essas subdivididas em falhas reversíveis e irreversíveis. As falhas reversíveis são as falhas temporárias, que podem ser eliminadas sem comprometer o desempenho global da célula. O

desequilíbrio dos processos de transporte de água envolvidos no arraste eletrosmótico e difusão reversa (gerenciamento de água) é a principal causa que desencadeia falhas reversíveis e, em geral, está associada à capacidade de drenagem e acúmulo de água pelos eletrodos e membrana. Já as falhas irreversíveis são danos permanentes em eletrodos ou membrana, dentre eles: perda de área ativa, corrosão do suporte dos eletrocatalisadores e degradação química e/ou mecânica das membranas, propiciando uma perda de desempenho energético das células a combustível que não pode ser eliminada.

As falhas reversíveis e irreversíveis estão relacionadas, em geral, aos componentes membrana e eletrodos de uma célula a combustível, porém, fatores externos como condições operacionais do sistema (umidificação, temperatura de operação, potencial e corrente elétrica da célula a combustível), contaminação por impurezas nos gases reagentes e mudanças repentinas no modo de operação da célula a combustível também são importantes para a aceleração ou o controle dessas falhas (ANDREA et al., 2016; BORUP et al., 2007; DILLET et al., 2014).

A meta de vida útil estipulada pelo Departamento de Energia dos E.U.A. (DOE) é definida como o tempo que leva para as células a combustível, a partir da sua potência nominal, cair mais de 10% do início de vida (*Beginning of Life - BoL*) com base nos protocolos de teste de durabilidade DOE (U.S. DEPARTMENT OF ENERGY., 2017), a redução da potência nominal pode resultar na deterioração gradual do desempenho ou uma falha repentina do componente. No entanto, a definição de durabilidade da célula a combustível do tipo PEM (ou tempo de vida/vida útil) na literatura varia significativamente em diferentes estudos. Como exemplo, o trabalho de Pei et al. (PEI; CHANG; TANG, 2008) define o tempo de vida da célula a combustível como o período em que a tensão de fim de vida (*End of Life - EoF*) cai gradualmente em 10% da tensão de início de vida (*Beginning of Life - BoL*) em condições de potência nominal (não especificado). Os testes indicam que quando a perda de tensão é maior que 10%, a potência da célula a combustível diminui notavelmente mais rápido, sendo razoável considerar essa condição como o fim da vida útil da célula (*End of Life - EoF*). A definição de Marrony e equipe (MARRONY et al., 2008) sobre o tempo de vida da célula é dada como a duração

máxima até que ocorra um mau funcionamento de um componente, como por exemplo, a ruptura da membrana.

Em geral, para uma comparação consistente entre diferentes estudos emprega-se a taxa de degradação de desempenho que é dada, por exemplo, pela taxa de degradação de tensão em $\mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$, considerando uma determinada densidade de corrente. Para células a combustível do tipo PEM estacionárias operadas em uma densidade de corrente fixa, a taxa de degradação de tensão pode ser tão pequena quanto $1\text{--}2\ \mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$ dependendo do projeto atual da célula e das condições operacionais correspondentes (DE BRUIJN; DAM; JANSSEN, 2008). No entanto, a degradação do desempenho de uma célula a combustível pode ser acelerada por algumas ordens de magnitude (por exemplo, $\sim 100\ \mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$) para aplicações veiculares. Nesses tipos de aplicações as células estão sujeitas a condições cíclicas severas incluindo temperatura, umidade, estresse, potencial e carga como um resultado do ciclo start-stop e respostas de carga dinâmicas inerentes à aplicação (BORUP et al., 2007; CHANG et al., 2020; PANHA et al., 2012; PEI; CHANG; TANG, 2008; PEI; CHEN, 2014; WANG, 2017; XIE et al., 2005; ZHAO et al., 2018).

3.1 Durabilidade de Células a combustível

A durabilidade da célula a combustível do tipo PEM é avaliada por dois tipos de métodos: *i*) o teste de durabilidade de longa duração (TDLD), também chamado de teste de estado estacionário, e o *ii*) teste de estresse acelerado (TEA). Ambos são empregados tanto para aplicações estacionárias como para aplicações dinâmicas. Nas aplicações estacionárias, como por exemplo, em geradores de energia elétrica, o teste de longa duração permite avaliar o comportamento das células na condição operacional do sistema e pelo período necessário para ocorrer a degradação. Nessa mesma aplicação, o teste de estresse acelerado torna os ensaios mais econômicos devido desprender um tempo de teste menos prolongado para a ocorrência da degradação da célula. Nas aplicações dinâmicas, por exemplo automotiva, o veículo pode ser conduzido em dois modos – *power follow* e *soft run*. Para o modo de *power follow* (potência constante), o sistema de célula a

combustível se comporta de maneira similar às aplicações em regime estacionário. Nesse modo, os testes de estado estacionário podem ser utilizados para avaliar a durabilidade da célula. Já o modo *soft run* (econômico) possui um comportamento dinâmico, ou seja, ocorre em momentos cuja demanda de energia varia significativamente entre alta e baixa, nesse modo de operação os testes de estresse acelerados são indicados para a avaliação da célula. (WU, 2008; XU et al., 2017, 2018; ZHANG et al., 2009a).

Os experimentos de longo prazo podem indicar a gravidade dos mecanismos de degradação e sua contribuição para a perda de desempenho sob várias condições. Porém, os testes são difíceis de ser comparados devido ao emprego de materiais distintos, os fluxos dos gases reagentes não padronizados e os procedimentos, que variam regionalmente. Além disso, as taxas de decaimento da tensão tanto podem compreender perdas irreversíveis quanto perdas reversíveis, o que dificulta uma análise mais abrangente (DE BRUIJN; DAM; JANSSEN, 2008).

Em células do tipo PEM, que operam em condições estáveis (estado estacionário), ou seja, em corrente elétrica constante, temperatura entre 70 e 75 °C e umidade relativa dos gases de entrada em excesso, a queda de tensão geralmente entra em uma faixa aceitável de taxa de degradação, ou seja, $< 6 \mu\text{V h}^{-1}$. A taxa de decaimento de tensão pode aumentar acentuadamente quando as condições operacionais sofrem uma ou mais variações, como, temperatura acima de 75 °C, gases não totalmente umidificados e ciclos de carga ou potencial com excursões para tensão de circuito aberto (*Open Circuit Voltage - OCV*). Estas condições são qualificadas como não-ideais, com exceção do resultado da pesquisa feita pela Mitsubishi Electric com um design especial para o fluxo e com modificações no MEA para evitar a evaporação de água em áreas secas (S. YOSHIOKA, A. YOSHIMURA, H. FUKUMOTO, O. HIROI, H. YOSHIYASU, 2005).

Muitos experimentos com mudanças em materiais e nas características de células a combustível foram observados após os testes em condições ideais e não ideais. Essas observações são apenas indicativas e para elucidar os fenômenos de degradação são necessárias investigações mais detalhadas, especialmente aplicando técnicas de caracterização adequadas. No entanto, é explícito nos testes

de durabilidade que a perda de superfície de platina na região do cátodo e a perda de eficiência na remoção de água são as degradações mais frequentemente observadas (DE BRUIJN; DAM; JANSSEN, 2008).

Nos estudos de durabilidade, parte do decaimento pode ser reversível, principalmente nos casos de sub ou supersaturação dos gases reagentes. Tanto a secagem como a inundação podem ter um efeito prejudicial reversível. Nos estudos de Panha et al. (PANHA et al., 2012), durante o teste de estresse acelerado com umidade relativa (UR) em excesso e com alternância de UR 0% (10 min) e em excesso (40 min), a taxa de degradação foi de $0,18 \text{ mV}\cdot\text{h}^{-1}$ e $0,24 \text{ mV}\cdot\text{h}^{-1}$, respectivamente, o que é explicado pelo gerenciamento da água, degradação de flúor da membrana e formação de óxido de platina.

Para uma célula a combustível operando sob condições de carga constante, UR em excesso e a uma temperatura máxima de $75 \text{ }^\circ\text{C}$, usando o *design* de empilhamento (*stack*), a degradação do potencial pode ser tão baixa quanto $2 \text{ } \mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$. Ou seja, uma perda de desempenho de até 80 mV em 40.000 h, representando uma perda de potência de 10%. Nessas condições, a causa dominante do problema de degradação é a diminuição da capacidade de remoção da água no GDL. Este problema se agrava nas condições de operação cuja corrente elétrica se aproxima do seu limite máximo, produzindo inundação. Essa inundação prejudica a difusão do gás para a região da membrana, diminuindo a reação eletroquímica. Outros problemas são: *i*) a degradação química da membrana PFSA, que mesmo não refletindo significativamente no potencial elétrico, pode determinar o fim da vida da célula, e *ii*) a aglomeração de partículas de Pt, e conseqüentemente perda de área superficial ativa, que resulta na diminuição do potencial elétrico da célula. Placas bipolares, se feitas de grafite ou composto de grafite, não apresentam problemas de durabilidade. Por outro lado, materiais de vedação requerem investigação aprofundada, pois há incidentes de deterioração grave (DE BRUIJN; DAM; JANSSEN, 2008).

3.1.1 Teste de durabilidade de longa duração

Os testes de durabilidade de longa duração seguem protocolos contendo, basicamente, as etapas de partida e ativação nas condições operacionais desejadas, estabilidade da corrente elétrica gerada pela célula e o acompanhamento da potência ou do potencial elétrico ao longo do tempo. O objetivo é levantar o tempo desprendido para a célula atingir um decaimento no valor da potência ou do potencial elétrico da célula a combustível pré-determinado pelo procedimento. O gerador de energia elétrica e o veículo elétrico movido por energia proveniente de suas células a combustível, quando guiados no modo de *power follow* (potência constante), são exemplos de aplicações onde o teste de durabilidade de longa duração é recomendável. Essas aplicações são consideradas sistemas de células a combustível operadas em condições estacionárias (CUNHA, 2009; WU, 2008).

O teste de durabilidade de longa duração pode ser utilizado para determinar diretamente a vida útil da célula a combustível sob várias condições operacionais desejáveis, no entanto, este teste é quase impraticável devido alto custo e tempo de teste prolongado. Uma célula com vida útil de 40.000 h, durabilidade desejada para aplicações estacionárias, requer cerca de 4,6 anos de operações ininterruptas. Para aplicações veiculares, como sistema de ônibus de célula a combustível, uma vida útil de 25.000 h requer mais de 3,4 anos de funcionamento, assumindo que a célula a combustível é operada 20 h por dia e 7 dias por semana de acordo com a referência (U.S. DEPARTMENT OF ENERGY., 2017).

Considerando o objetivo final do DOE (U.S. DEPARTMENT OF ENERGY FUEL CELL TECHNOLOGIES OFFICE., 2018) as despesas de combustível para a realização dos testes de durabilidade de longa duração são de mais de 0,8 milhão de dólares, assumindo 200.000 kg de hidrogênio consumidos ao preço de US\$ 4/kg de hidrogênio, sem perdas de energia. As despesas reais com combustível podem ser muito maiores se o preço atual do hidrogênio e a eficiência real de conversão de energia forem considerados.

A Tabela 1 sintetiza o resultado de vários testes de durabilidade de longa duração para células do tipo PEM com a respectiva taxa de degradação em $\mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$ (ZHAO; LI, 2019).

Tabela 1 – Teste de durabilidade de longa duração na literatura.

N° de Célula	Tipo de membrana	Espes. Membr (μm)	Carga de Pt(an./ca ·cm ⁻²)	T (°C)	UR e reag. (an./ca.)	Pressão (an./ca., kPa)	Razão esteq. (an/ca)	Tensão (V)	Densid. corrente (A·cm ⁻²)	Tempo teste (h)	Taxa degrad. (μV·h ⁻¹)
4	Nafion® 117	177,8	0,25/0,55	80	(H ₂ +CO ₂)/Ar	308/308	1,5/2,0	~0,68	0,40	5.000	4
1	Nafion® 112	50,8	0,26/1,46	60	8%(H ₂ +CO ₂)/4.3% Ar	101/101	1,2/4,0	~0,60	0,40	5.100	6
1	Nafion® 117	177,8	-	80	H ₂ / Ar	308/308	1,5/2,0	0,67-0,52	0,538	2.000	60
8	Nafion® 117	177,8	-	75-85	H ₂ / Ar	308/308	1,5/2,0	~0,62	1,076	6.000	1
1	Nafion® 117	177,8	-	80	100%H ₂ /100%O ₂	308/308	1,2/2,0	~0,7	0,40	1.350	11
8	Dow®	-	4/4	70	H ₂ / O ₂	480/480	1,5/2,0	0,85-0,75	0,538 / 0,861	1.000 / 10.000	1,4
50	Gore Select®	-	0,3/0,4	55	0%H ₂ /5.7%Ar	130/101	1,0/5,0	~0,55	0,30	2.500	20
1	Nafion® 112	50,8	0,5/0,5	60	100%(H ₂ +CO ₂)/100%Ar	101/101	-	~0,6	0,40	4.000	3
-	Flemion® SH50	50	-	-	100%H ₂ /100%Ar	-	-	0,96-0,88	0,00	160	200
-	Flemion® SH50	50	-	-	100%H ₂ /0%Ar	-	-	0,98-0,66	0,00	160	2.000
15	Gore Select®	25	0,4/0,4	80	100%H ₂ /100%Ar	150/150	2,0/2,0	0,96-0,91	0,00	2.000	20
15	Gore Select®	25	0,4/0,4	80	100%H ₂ /100%Ar	150/150	2,0/2,0	0,77-0,72	0,20	2.000	25
1	Nafion® 112	50,8	0,5/0,5	75	80%H ₂ /80%Ar	101/101	1,3/2,5	0,68-0,61	0,30	2.700	2,5-50
1	Gore Select®	35	0,45/0,6	70	100%H ₂ /100% O ₂	101/101	1,2/2,0	0,65-0,5	0,80	26.300	4,2
3	Gore Select®	-	-	55	0%H ₂ /20%Ar	3	2,0/4,0	0,6-0,49	0,50	1.000	113
30	Ionômero	25	0,1/0,4	80	50%H ₂ /30%Ar	30	1,5/1,8	0,75-0,70	0,40	2.000	18

Fonte: Adaptado de Zhao, Li (ZHAO; LI, 2019).

É observado na Tabela 1 que os testes de durabilidade de longa duração não seguem um procedimento padrão, todas as colunas apresentam valores variáveis. Essas variações, entretanto, trazem resultados que podem ser comparados e relacionados aos respectivos parâmetros operacionais.

3.1.2 Teste de estresse acelerado

Os testes de estresse acelerado (TEA), também conhecidos como *Accelerated stress test (AST)*, teste de estresse dinâmico (*dynamic stress test - DST*), vida acelerada ou teste de vida útil (*accelerated life test - ALT*) e durabilidade acelerada ou teste de degradação (*accelerated degradation or durability test - ADT*), devem ser desenvolvidos para investigar a durabilidade de células a combustível do tipo PEM com degradação acelerada (BAE et al., 2012; BLOOM et al., 2013; PANHA et al., 2012; WU, 2008).

TEA segue protocolos contendo, basicamente, as etapas de partida e ativação nas condições operacionais desejadas, ciclos definidos com dois ou mais valores de corrente elétrica gerada pela célula e o acompanhamento da potência ou do potencial elétrico ao longo do tempo. O procedimento finaliza após a célula atingir um decaimento pré-determinado na potência ou em seu potencial elétrico. O intervalo de tempo decorrido entre o início dos ciclos e a finalização do procedimento determina a durabilidade da célula a combustível (ANDREA et al., 2016).

O veículo elétrico movido por energia proveniente de suas células a combustível quando guiado no modo *soft run* (econômico) exemplifica a condição dinâmica da operação. O desempenho das células a combustível do tipo PEM na operação dinâmica é prejudicado devido sensibilidade da célula às condições de pressão, temperatura, umidade relativa e qualidade do ar, caso o ar ambiente for usado como oxidante fazendo com que o teste de estresse acelerado seja realizado num período inferior ao teste de durabilidade de longa duração (QIN et al., 2017).

A Tabela 2 sumariza os resultados de vários testes de estresse acelerado para células do tipo PEM com a respectiva taxa de degradação em $\mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$ (ZHAO; LI, 2019).

Tabela 2 – Resultados de durabilidade empregando TEA obtidos na literatura.

N° de Célula	Tipo de membr.	Espes. Membr (μm)	Carga Pt (an/ca mg·cm ⁻²)	T (°C)	UR e reag. (an/ca)	Press. (an./ca., kPa)	razão esteq. (an/ca)	Tipo de protocolo de teste	Tens. (V)	Densid. corrente (A·cm ⁻²)	Tempo teste (h)	Taxa degrad. (μV·h ⁻¹)
1	Nafion® 112	50,8	0,5/0,5	80	100%H ₂ / 100%Ar	239/239	200/500 sccm	Ciclagem de corrente com vazão constante	6	1,06	1.000	540
3	Gore Select®	-	-	55	0%H ₂ / 100%Ar	101/101	2/4	Potencial dinâmico/ ciclagem de corrente	~9,2	0,50	700	~100
80	Nafion® 112	50,8	-	60	60-100% H ₂ / 60-100% Ar	101/101	1,5/2,5	Ciclagem de condução dinâmica Ciclagem de corrente	~59,6	0,36	640	72.5
1	Nafion® 112	50,8	0,4/0,4	85	100%H ₂ / 100%Ar	101/101	1,4/3,3	Carga dinâmica/ ciclagem de corrente	20	0 0,2 0,5	280	104 188 270
1	Nafion® 1135	88,9	0,5/0,5	60	100%H ₂ / 100%O ₂	101/101	2/10 @1,2 A·cm ⁻²	Ciclagem de potencial	0,67	~0,95 ~2,0	78	~4700 ~1026
1	Gore Select®	25	0,4/0,4	70	100%H ₂ / 100%Ar	101/101	0,113 / 0,358 slpm	Ciclagem de umidade	50	0,01	~700	240
30	ionômero	25	0,1/0,4	80	50%H ₂ / 50%-30%Ar	130/130	1,5/1,8	Ciclagem de corrente Ciclagem de umidade	20	-	~1500	27
1	-	-	-	75	100%H ₂ / 100%Ar	-	-	Ciclagem de potencial	1,5	0,75	117,5	~2400
1	-	15	0,10/0,25	70	100%H ₂ / 100%Ar	270/250	4,5/11,3 slpm	Ciclagem de potencial	0,067	2,5	460	~110
1	-	15	0,10/0,25	90	100%H ₂ / 100%Ar	270/250	4,5/11,3 slpm	Ciclagem de potencial	0,067	2,5	400	~525

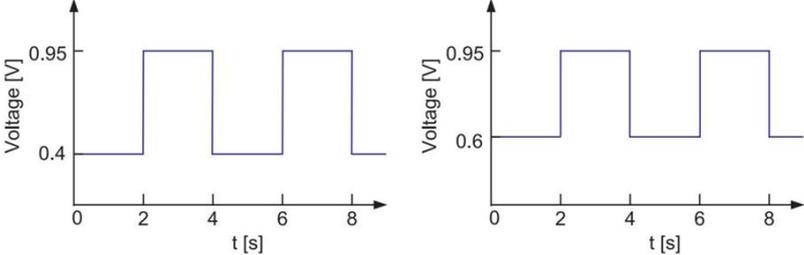
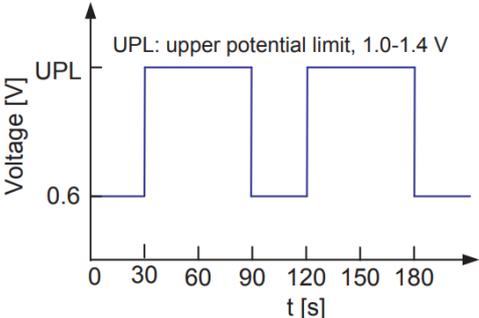
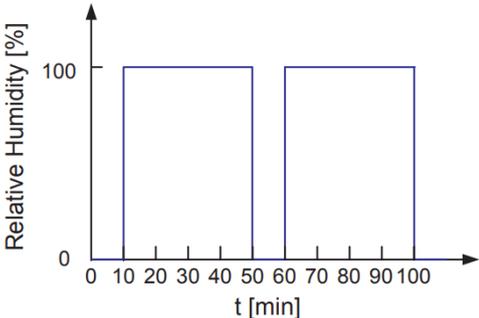
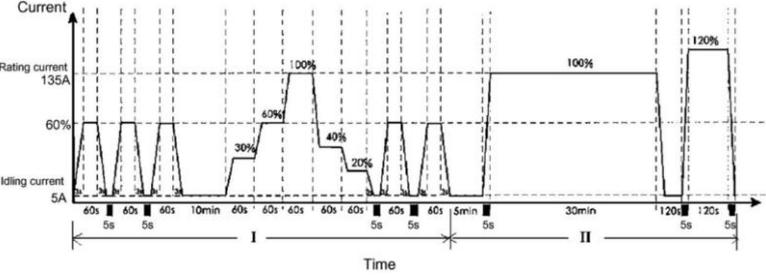
Fonte: Adaptado de Zhao, Li (ZHAO; LI, 2019).

Da mesma forma como foi observada no teste de durabilidade de longa duração, na Tabela 2 é possível observar que os testes de estresse acelerado não seguem um procedimento padrão, mesmo nos casos que empregam o mesmo protocolo de teste, as condições foram variadas. Essas variações, entretanto, trazem resultados que podem ser comparados e relacionados aos respectivos parâmetros operacionais por meio da taxa de degradação.

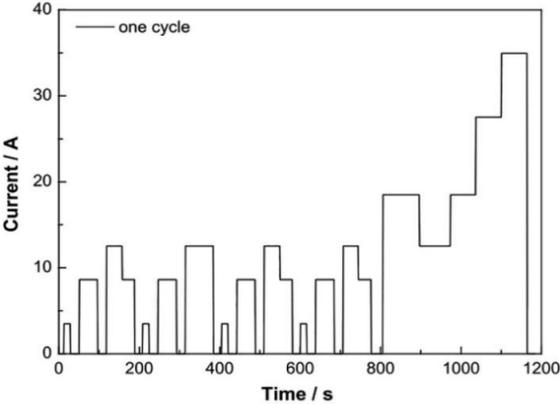
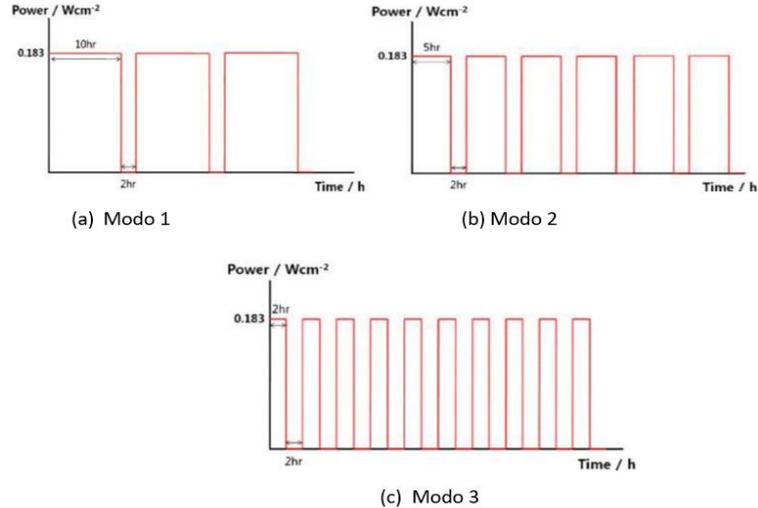
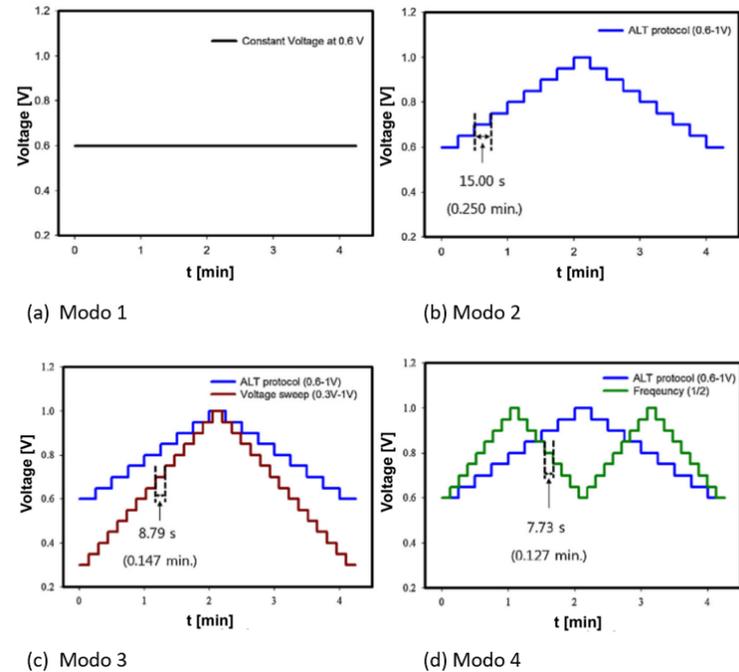
As condições operacionais divergem conforme a região onde as células a combustível do tipo PEM veiculares serão operadas. Por essa razão, os testes de estresse acelerado podem ter requisitos distintos em cada país. O Canadá, a China, a União Europeia, o Japão, a Coreia do Sul, os Estados Unidos e o Brasil desenvolveram protocolos de teste de acordo com o clima local, qualidade do ar e condições das estradas (CHEN et al., 2018; LAI et al., 2018; LI et al., 2008; WU, 2008; YUAN et al., 2011a, 2011b; ZHANG et al., 2009b).

Na Tabela 3 é apresentado um resumo dos protocolos de testes de estresse acelerado por país (ZHAO; LI, 2019).

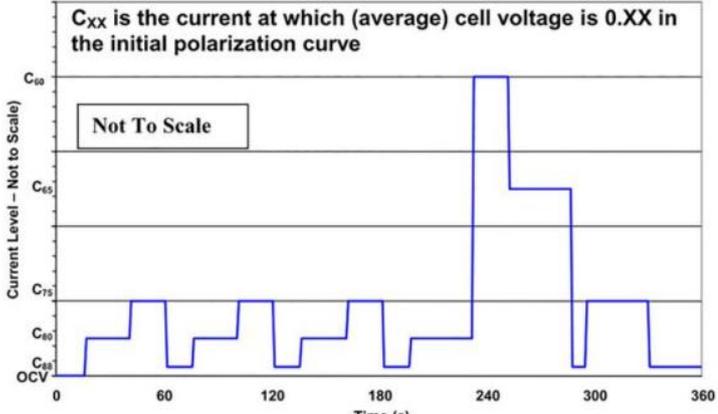
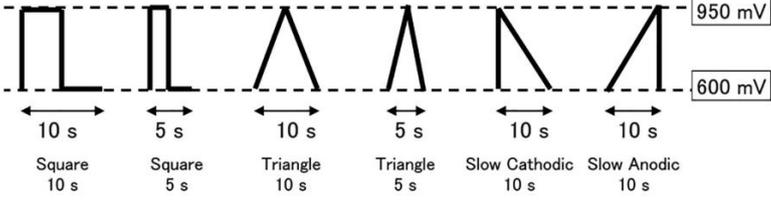
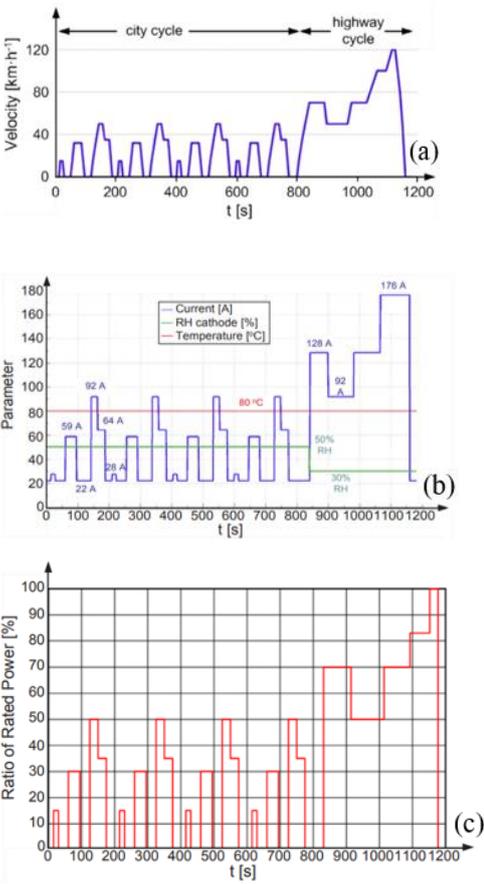
Tabela 3 – Protocolos de teste de estresse acelerado por país.

Pesquisador	Protocolo	País
Kneer et al.	 <p>(a) 0.4 to 0.95 V at 70 °C</p> <p>(b) 0.6 to 0.95 V at 90 °C</p>	Canadá
Hitchcock et al. e Venkatesan et al.	 <p>UPL: upper potential limit, 1.0-1.4 V</p>	
Panha et al.		
Lu et al.		China

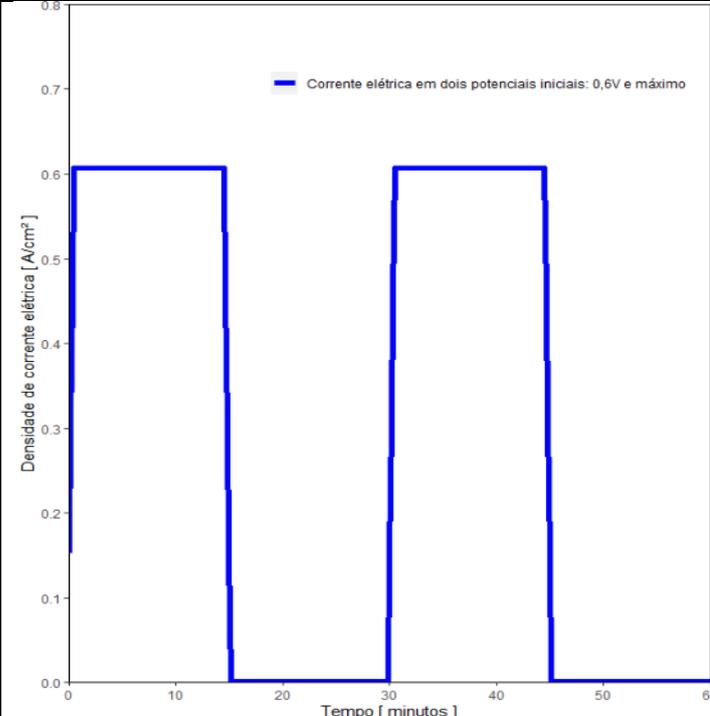
Continuação...

Pesquisador	Protocolo	País
Lin et al.	 <p>Graph showing Current / A versus Time / s for 'one cycle'. The current starts at 0 and increases in steps, reaching approximately 35 A at 1200 s.</p>	China
Bae et al.	 <p>Graphs showing Power / Wcm^{-2} versus Time / h for three different modes. (a) Modo 1: 10hr pulses, 2hr intervals. (b) Modo 2: 5hr pulses, 2hr intervals. (c) Modo 3: 2hr pulses, 2hr intervals.</p>	Coréia do Sul
Jeon et al.	 <p>Graphs showing Voltage [V] versus t [min] for four different modes. (a) Modo 1: Constant Voltage at 0.6 V. (b) Modo 2: ALT protocol (0.6-1V) with 15.00 s (0.250 min) pulse. (c) Modo 3: ALT protocol (0.6-1V) and Voltage sweep (0.3V-1V) with 8.79 s (0.147 min) pulse. (d) Modo 4: ALT protocol (0.6-1V) and Frequency (1/2) with 7.73 s (0.127 min) pulse.</p>	

Continuação...

Pesquisador	Protocolo	País
US DOE	<p>C_{XX} is the current at which (average) cell voltage is 0.XX in the initial polarization curve</p> 	E.U.A.
Uchimura e Kocha		Japão
<p>(a) Referência de ciclos de condução</p> <p>(b) Nandjou et al.</p> <p>(c) Bloom et al.</p>		U.E.

Continuação...

Pesquisador	Protocolo	País
Andrea et al.	 <p>Corrente elétrica em dois potenciais iniciais: 0,6V e máximo</p>	Brasil

Fonte: Adaptado de Zhao, Li (ZHAO; LI, 2019).

Além das condições regionais de operação que são utilizadas para avaliar a vida útil de células a combustível, o TEA poderá empregar diferentes estressores acelerados para avaliar, individualmente, cada componente da célula. Esses estressores incluem condições operacionais dinâmicas específicas na temperatura, umidade relativa (UR), pressão, taxa de fluxo, tensão e densidade de corrente, gerenciamento de água (úmida e seca), congelamento/degelo e vibração. A taxa de degradação de longo prazo, o desempenho da célula e os modos de degradação de componentes das células a combustível do tipo PEM podem ser investigados por meio de TEA *in-situ*, e os mecanismos de degradação de componentes celulares podem ser avaliados por TEA *ex-situ*.

Neste contexto, o objetivo deste estudo é avaliar a durabilidade do substrato, dessa forma, foi dada uma ênfase maior na degradação do eletrodo do que os desgastes na membrana, nas placas coletoras e nas placas bipolares. Mas, como pode ser observado na coluna “Tempo de teste” das Tabelas 1 e 2, além dos valores não seguirem um protocolo comum, a maioria deles despreendem um tempo

maior que os praticados neste estudo. Entretanto, a comparação entre os testes práticos e os testes simulados matematicamente por meio do software CFD (COMSOL) proporciona a este estudo informações importantes sobre o comportamento da célula, como, o fluxo mássico difusivo de vapor d'água através da membrana e a temperatura da membrana (PANESI, 2021). A simulação também possibilita verificar a distribuição das concentrações de reagentes e produtos, além de analisar o gerenciamento de água em células a combustível (PAULINO, 2014). Diante da possibilidade desses estudos foi empregado o simulador matemático de células a combustível neste trabalho.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O CECCO-IPEN/CNEN-SP possui um equipamento de deposição de tinta catalítica por spray automatizado (*Prism 400, Ultra-Coat*, USI). Esse equipamento foi utilizado, nesse projeto, para a deposição da camada catalítica sobre os diferentes substratos em estudo. Nas situações em que não foi possível utilizar a USI, devido problemas de manutenção, a camada catalítica foi aplicada com auxílio de aerógrafo.

Parâmetros, tais como consistência da tinta precursora da camada catalítica, temperatura de cura e adesão no substrato, seguiram procedimentos otimizados em trabalhos prévios (ANDREA et al., 2016; SANTIAGO et al., 2005).

Resumidamente, as principais etapas envolvidas na produção foram:

- 1 Tratamento químico da membrana polimérica condutora de prótons;
- 2 Preparo da tinta precursora da camada catalítica;
- 3 Preparo dos eletrodos de difusão gasosa (EDG);
- 4 Prensagem dos eletrodos;
- 5 Montagem dos MEA nas células a combustível do tipo PEM.

4.1 Tratamento químico da membrana polimérica condutora de prótons

Como eletrólito polimérico, foram utilizadas membranas de Nafion[®] 115 (DuPont[™], espessura de 127 micrômetros) previamente tratadas em peróxido de hidrogênio (H₂O₂ 3%) para eliminação de resíduos resultantes de manuseio e solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄, 1 mol·L⁻¹) para a formação de membranas na forma ácida (Nafion[®]-H⁺). Após tratamentos, as membranas foram lavadas exaustivamente com água ultrapura para eliminação de resíduos de H₂SO₄.

4.2 Preparo da tinta precursora da camada catalítica

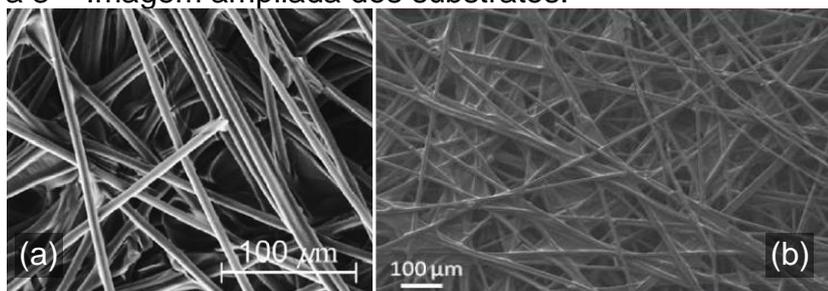
A tinta precursora da camada catalítica (TPCC) é formada por uma massa sólida (mistura de catalisador e dispersão de polímero), solvente e água ultrapura. Após a TPCC ser aplicada no eletrodo, o solvente e a água ultrapura evaporam, restando o catalisador e o polímero. A formulação da tinta catalítica foi preparada conforme proposto por Andrea (ANDREA, 2017), ou seja, foi feita a partir da mistura de suspensão aquosa de catalisador de platina suportado em carbono (Pt/C da Johnson Matthey, contendo 40% em massa de Pt), dispersão D520 da DuPont[™] Nafion[®] (solução 5% em massa), solvente orgânico (isopropanol) e água ultrapura. Essa mistura seguiu a proporção entre catalisador Pt/C e Nafion[®] seco de 65:35 em massa. A proporção entre o solvente e a água foi de 97:3 de isopropanol e água ultrapura em massa. A relação entre a massa seca (catalisador Pt/C e Nafion[®] seco) e a massa total foi controlada para que ficasse inferior a 30%. Para o preparo da TPCC, a água e o catalisador foram misturados em um almofariz, sendo posteriormente adicionado o solvente e a dispersão de Nafion[®]. Assim sendo, o catalisador não entra em contato direto com o solvente da solução, evitando a sua combustão. Após adição de todos os componentes, o período da mistura foi de, aproximadamente, 15 min. Após esse procedimento, a TPCC foi armazenada em um frasco de Erlenmeyer e submetida, por período de 15 min, sob ação do agitador ultrassônico, o qual manteve uma frequência constante na mistura (37 kHz), na

potência de 30% da potência total. Durante a mistura, a temperatura foi mantida entre 25 °C e 30 °C.

4.3 Preparo dos eletrodos de difusão gasosa

A aplicação da TPCC nos substratos cujas dimensões formam polígonos quadrados com 5 cm de lado, Figura 3, foi realizada por dois métodos: processo por deposição por jato de tinta, Figura 4(a), e processo de deposição por spray, Figura 4(b).

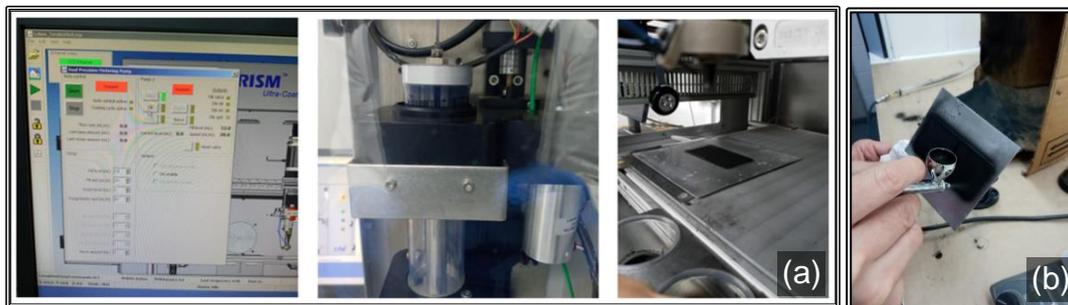
Figura 3 – Imagem ampliada dos substratos.



(a) tecido de carbono e (b) papel de carbono.

Fonte: (a) (JIAO; LI, 2011) e (b) (CSIR, 2007).

Figura 4 – Processos de deposição para aplicação da camada catalítica nos substratos.



Parâmetros do processo por deposição por jato de tinta: temperatura 60°C, pressão de ar 5 PSI, Vazão de tinta 20 ml/min e velocidade de deslocamento da cabeça do jato 10 cm/s
Fonte: Próprio autor.

Os substratos dos eletrodos de difusão de gases (EDG) empregados foram: camada difusora de gases de tecido de carbono do tipo ELAT (LT 1400W), camada difusora de gases microporosa (MPL, W1S1005) e papel de carbono (Toray, TGP-H-60) sem camada difusora de gases. Na Tabela 4 são apresentadas as características desses substratos. Os substratos comerciais de MPL, tecido de carbono do tipo ELAT e papel de carbono foram empregados como entregues, todos com tratamento hidrofóbico, e na Figura 3 podem ser observadas as imagens ampliadas do tecido carbono e do papel carbono.

Tabela 4 – Características dos substratos.

Características	ELAT LT 1400W	MPL, W1S1005	Toray, TGP-H-60
Espessura	454 μm	410 μm	190 μm
Peso básico	$\sim 250 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$	$180 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$	$137,5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$
Densidade	$0,8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$0,57 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$0,44 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Resistividade	A ser determinado	$< 13 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$	$80 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$
Permeabilidade (ar)	$\sim 10 \text{ ml}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^2$	$< 8 \text{ ml}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^2$	$0,52 \text{ ml}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^2$

Fonte: <http://www.fuelcelletc.com>, acessado em 02/05/2023.

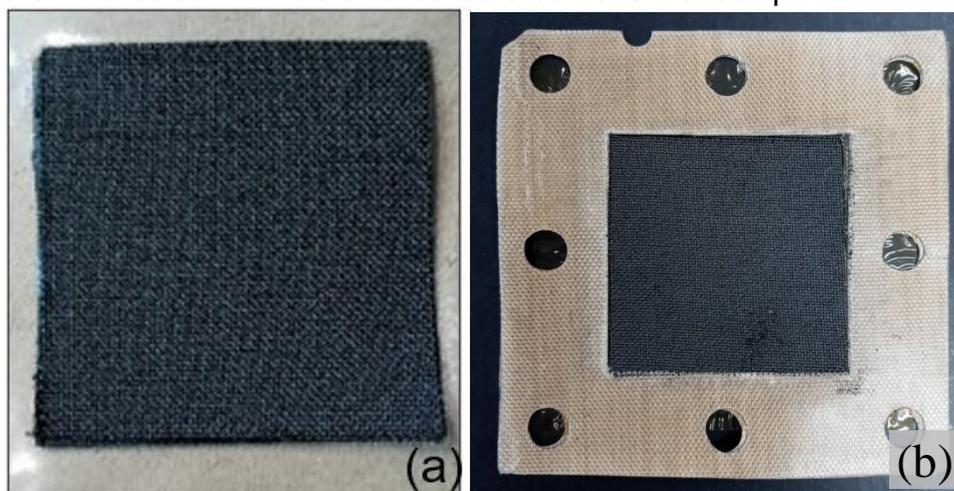
4.4 Prensagem dos eletrodos

Os conjuntos membrana-eletrodos (MEAs) foram montados pela junção de 2 eletrodos (ânodo e cátodo) “sanduichados” na membrana de Nafion previamente tratada. Para os substratos de difusão de gases do tipo ELAT (LT 1400W) e camada microporosa (MPL, W1S1005), os MEAs foram construídos por prensagem a quente empregando espaçadores (juntas de vedação) em cada substrato para evitar *crossover* dos gases e garantir a mesma espessura do eletrodo, sendo uma importante característica dimensional para a montagem dos eletrodos na célula. Os parâmetros adotados na prensagem dos MEA produzidos para este estudo foram

temperatura: 125 °C, pressão: 395 kgf·cm⁻² e durante 10 min, no qual são indicados os valores mais adequados para o caso de MEA com 25 cm² de área de eletrodo (FERNANDES, C.V.; CUNHA, E.; BONIFACIO, 2012). Essa metodologia não foi aplicada ao papel Toray devido a fragilidade do material, que tende a formar trincas e microfissuras, havendo nesse substrato uma preocupação adicional no torque aplicado durante sua montagem nas placas da célula para evitar danos no papel de carbono e o emprego de espaçadores (juntas de vedação) com a mesma espessura do papel de carbono (Toray).

Na Figura 5(a) é apresentada imagem de um MEA antes da montagem com espaçadores e prensagem. Na Figura 5(b) o MEA foi prensado com os espaçadores.

Figura 5 – Fotos de MEA de uma célula a combustível do tipo PEM.



(a) MEA antes da montagem e prensagem; (b) MEA pós montagem com os espaçadores e a prensagem
Fonte: próprio autor.

4.5 Montagem dos MEA nas células a combustível

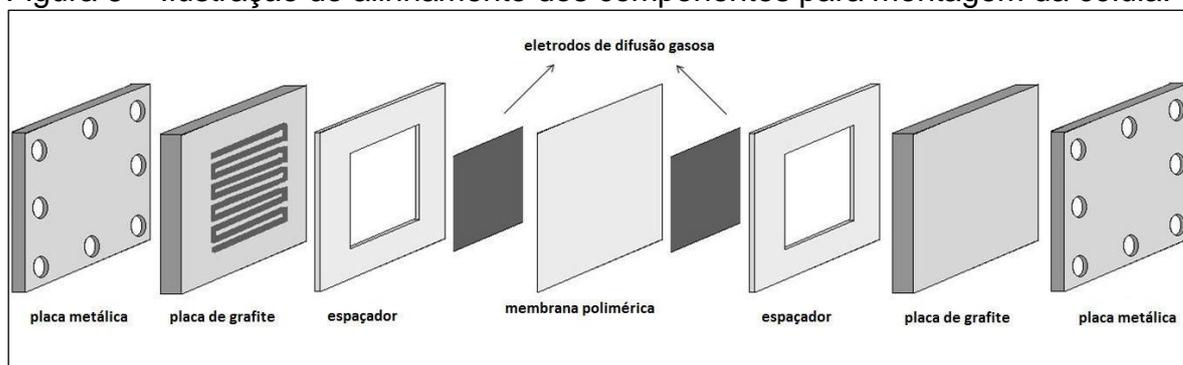
Os MEA preparados foram montados junto com os demais componentes (placas monoplares, placas coletoras de corrente, parafusos, porcas, arruelas e isolantes) para compor a célula a combustível do tipo PEM unitária. Para tanto, foi

usado o sistema fornecido pela empresa *Electrocell*, com as seguintes características:

- 2 (duas) placas de grafite nas dimensões: 9,5 cm x 9,5 cm x 1,2 cm, com canais de fluxo do tipo serpentina e orifícios para inserção de termo resistores (Pt-100) e resistências elétricas tubulares;
- 1 (uma) resistência elétrica tubular de diâmetro 5 mm, 220 V e 60 W;
- 2 (dois) flanges de fechamento contendo as tomadas de entrada e saída de reagentes e produto, 8 (oito) parafusos e buchas de isolamento;
- 2 (duas) placas coletoras de corrente elétrica formadas de cobre com deposição de uma delgada camada de ouro na superfície.

Esta montagem de célula a combustível unitária é identificada neste trabalho como “Serpentina 115 Cg 04”. Cada conjunto (ou *hardware*) foi usado mais de uma vez na montagem dos MEAs produzidos em laboratório, conforme será verificado nos testes descritos na seção 5. Detalhamento da célula a combustível unitária disponível para realização dos estudos nesse trabalho é apresentado na Figura 6. Apesar da demonstração separada, os espaçadores (ou máscaras de vedação), os eletrodos de difusão gasosa (EDG) e a membrana polimérica são montados e prensados previamente, conforme Figura 5, formando o MEA.

Figura 6 – Ilustração do alinhamento dos componentes para montagem da célula.



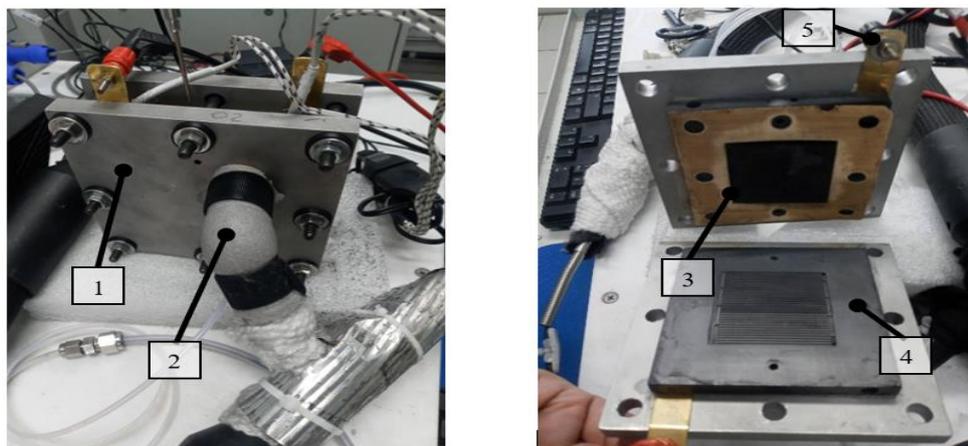
Fonte: (OLIVEIRA, 2014).

Após montagem, cada célula a combustível unitária produzida recebeu uma identificação do tipo “Serpentina 115 Cg 04 – x”, na qual Serpentina corresponde

ao tipo de canal da placa de grafite empregada, “115” representa o modelo da membrana Nafion® empregada, “Cg 04” corresponde a carga de platina depositada no eletrodo, ou seja $0,4 \text{ mgPt}\cdot\text{cm}^{-2}$ e “x” indica o número do conjunto membrana-eletrodos preparado no laboratório do IPEN para esse estudo. Por exemplo, a primeira célula a combustível unitária testada recebeu a identificação “Serpentina 115 Cg 04 – I”; após o teste desta unidade, o hardware foi desmontado e um segundo MEA foi montado neste mesmo hardware, compondo uma nova unidade de teste identificada por “Serpentina 115 Cg04 – II”.

A Figura 7 apresenta a montagem de uma célula a combustível do tipo PEM na estação de testes de durabilidade disponível no CECCO-IPEN/CNEN-SP, modelo *Evaluator-C 70415*, de fabricação da empresa alemã *FuelCon*. Um resumo das principais características destas células é apresentado na Tabela 5.

Figura 7 – Imagens de uma célula a combustível do tipo PEM unitária produzida no IPEN.



1 - Célula a combustível; 2 - Entrada de gás; 3 - MEA; 4 - Placa de grafite; 5 - Placa coletora
Fonte: Próprio autor.

Tabela 5 – Principais características das células a combustível do tipo PEM unitárias produzidas para este estudo.

Característica	Descrição
Área ativa da célula	25 cm ²
Tipo de membrana polimérica condutora de prótons	DuPont™ Nafion® N115
Espessura da membrana	127 µm (catálogo)
Camadas difusoras de gases utilizadas	ELAT, LT 1400W MPL, W1S1005 Toray, TGP-H-60
Eletrocatalisador	Pt/C (40 wt% Pt) - Johnson Matthey
Método de deposição da camada catalítica	Impressão spray - máquina USI modelo <i>Prism Ultra-Coat</i> – deposição da camada catalítica sobre a camada difusora do eletrodo
Tipo de placa monopolar	Grafite (com orifícios para inserção de termo resistores Pt100 de 3 mm de diâmetro e resistências elétricas tubulares de 5 mm de diâmetro)
Configuração dos canais de fluxo	Tipo serpentina
Dimensões da placa	9,5 cm x 9,5 cm x 1,2 cm
Tipo de placa coletora de corrente	Flanges de fechamento com tratamento de superfície à base de cobre e acabamento com douração
Tipo de material usado para vedação da célula (espaçadores)	Tecido de fibra de vidro com Teflon®
Aquecedor da célula	Resistência tubular de 5 mm de diâmetro (60 W)
Fabricante	IPEN – CNEN/SP e <i>Electrocell</i>

Fonte: Próprio autor.

Ao todo, onze (11) MEAs produzidos no laboratório do IPEN foram usados para os testes realizados neste estudo, conforme apresentado na seção 5. Estes MEAs foram produzidos de acordo com os métodos descritos nesta seção, procurando-se garantir a reprodutibilidade destes conjuntos. Os substratos foram empregados conforme a identificação das células apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Substratos empregados em cada Célula a Combustível e o tipo de teste.

Identificação	Tipo de substrato	Teste de durabilidade
Serpentina 115 Cg 04 – I	ELAT, LT 1400W	TDLD
Serpentina 115 Cg 04 – II	ELAT, LT 1400W	TDLD
Serpentina 115 Cg 04 – III	Toray, TGP-H-60	TDLD
Serpentina 115 Cg 04 – IV	Toray, TGP-H-60	TDLD
Serpentina 115 Cg 04 – V	Toray, TGP-H-60	TDLD
Serpentina 115 Cg 04 – VI	MPL, W1S1005	TDLD
Serpentina 115 Cg 04 – VII	ELAT, LT 1400W	TEA
Serpentina 115 Cg 04 – VIII	ELAT, LT 1400W	TEA
Serpentina 115 Cg 04 – IX	MPL, W1S1005	TEA
Serpentina 115 Cg 04 – X	Toray, TGP-H-60	TEA
Serpentina 115 Cg 04 – XI	Toray, TGP-H-60	TEA

Fonte: Próprio autor.

As células a combustível unitárias foram alimentadas com H₂ e O₂ puros, no ânodo e cátodo, respectivamente. A umidificação de H₂ e O₂ foi conduzida na temperatura de 80 °C e a célula foi mantida em temperatura constante de 70 °C.

A umidade relativa utilizada nos testes foi em excesso e foi calculada com base na pressão atmosférica (1 atm) e temperatura de 70 °C, a partir da razão entre a pressão parcial da água e a pressão de vapor saturado (GREEN; PERRY, 2007):

$$RH = \frac{p_{vap}}{p_{vap\ sat}} \cdot 100 \quad (5)$$

A análise de perdas e o desempenho (após testes de durabilidade) das células a combustível unitárias foram feitos por levantamento de curvas de polarização em estado estacionário, modo galvanostático. Essas curvas de polarização foram obtidas *in-situ*, ou seja, na mesma estação onde ocorreu os testes de durabilidade (*FuelCon*, modelo *Evaluator-C 70415*).

Os testes de durabilidade foram realizados da seguinte maneira:

- 1 Testes de Longa Duração: neste ensaio a célula é submetida a condição normal de operação, mas, essa condição é mantida constante ao longo

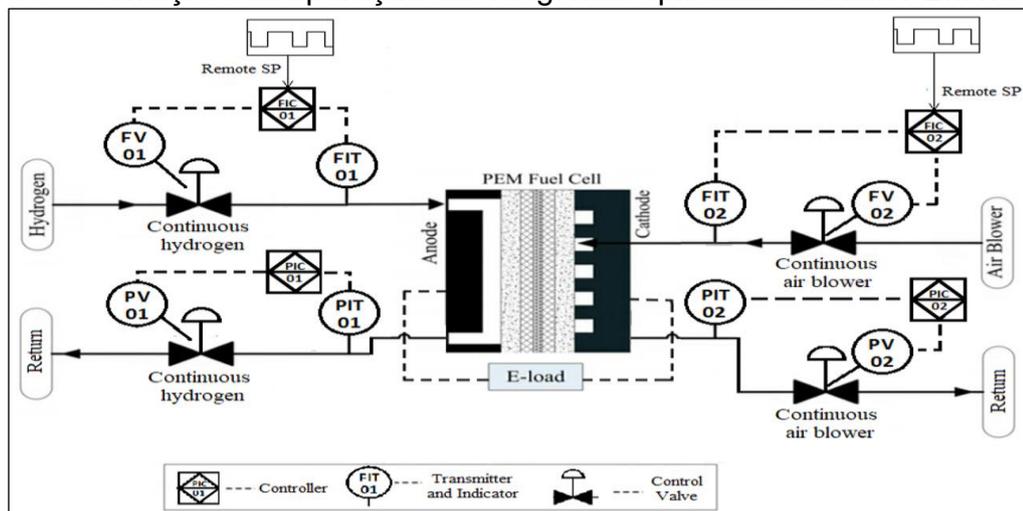
de todo o teste da célula PEMFC, cuja durabilidade é 500 h contínuas. O protocolo de teste de durabilidade de longa duração empregado foi desenvolvido por Andrea, V. e equipe (ANDREA et al., 2016). Os testes de longa duração foram feitos mantendo a célula em uma densidade de corrente fixa, sendo o seu valor definido no início dos testes quando a tensão de operação da célula a combustível estava no potencial de 0,6V;

- 2 Testes de Estresse Acelerados: neste teste a célula PEMFC não mais opera em condições normais de uso, mas em níveis de estresse, sem atingir seus limites destrutivos. Após esse estresse, a célula é submetida a uma situação de baixíssima geração de energia, ou seja, praticamente desativada (repouso). Tanto a situação de estresse quanto a situação de repouso têm duração de 15 min cada. Essa ciclagem se mantém durante 100 h de operação. Esses ciclos são conhecidos como salto galvanostático, ou seja, ciclagens em condições de estresse que alternam entre baixas densidades de corrente (próximo ao potencial em circuito aberto) e altas densidades de corrente (próximo à corrente limite). O protocolo de testes de vida acelerados empregado foi elaborado por Oliveira (OLIVEIRA, 2014).

A Figura 8 representa o circuito de teste que a célula a combustível do tipo PEM foi submetida. Este circuito possui duas possibilidades de testes operacionais: um considerando a vazão de reagentes contínua, utilizada para os testes de durabilidade de longa duração (TDL) e outro com a vazão de reagentes pulsantes, comandada através do sinal aplicado ao *Remote Set-point* de cada malha de controle, utilizada para os testes de estresse acelerado (TEA). Os testes foram realizados na estação de testes, modelo *Evaluator-C 70415*, de fabricação da empresa alemã *FuelCon*. Essa estação também permite realizar o levantamento da curva de polarização, além da análise por espectroscopia de impedância eletroquímica antes, durante e após os testes de durabilidade (TDL e TEA). A

possibilidade de programar a estação através de scripts garante a qualidade e repetibilidade dos testes.

Figura 8 – Condições de operação dos reagentes aplicados à célula PEM nos TEA.



Fonte: Adaptado da ref. (QIUHONG et al., 2005).

No cenário operacional, representado na Figura 8, foi realizado um estudo do efeito dinâmico das constantes variações de vazão de reagentes, mantendo a pressão diferencial constante (sincronismo) na reação eletroquímica que ocorreu na célula a combustível em comparação com as condições operacionais contínuas de vazão de alimentação dos reagentes. Ou seja, a comparação entre os testes de longa duração e os testes de vida acelerado.

Para as células a combustível empregando substratos de tecido de carbono com ELAT e com a camada microporosa (MPL) - apresentado na seção 5, foram realizadas as simulações numéricas dos testes de durabilidade de longa duração (TDL) e estresse acelerado (TEA) no início e no final de cada procedimento, com o objetivo de observar a formação de água no interior das células, a distribuição da densidade de corrente na membrana polimérica e a concentração molar de oxigênio. Esse estudo foi realizado por meio do simulador COMSOL *Multiphysics* 5.3a, build: 201. As condições simuladas são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 – Parâmetros usados na simulação da PEMFC empregando ELAT.

Parâmetros	Valor	Referência
Condutividade iônica da membrana	7,2 S/m	fuelcelletc.com
Condutividade da placa bipolar	5,26x10 ⁵ S/m	Schunk Ibérica
Condutividade elétrica do GDL	66667 S/m	http://zoltek.com/products/px30/
Condutividade elétrica do MPL	450 S/m	http://www.cabotcorp.com
Fração volumétrica do eletrólito	0,05	Beruski (2017)
Fração volumétrica do eletrodo	0,80792	Beruski (2017)
Porosidade estimada da camada catalítica	0,19208	Beruski (2017)
Porosidade do GDL	0,8	fuelcelletc.com
Porosidade do MPL	0,48	fuelcelletc.com
Densidade de corrente de troca anódica	4175 A/m ²	Neyerlin et.al (2007)
Densidade de corrente de troca catódica	2,55x10 ⁻¹⁰ A/m ²	Perez et.al (1998)
Área ativa específica da camada catalítica	225 cm ² /mg	Beruski (2017)
Carga de platina	0,004 kg/m ²	Lopes et al. (2014)
Permeabilidade do GDL	1,3x10 ⁻¹¹ m ²	Beruski (2017)
Permeabilidade do MPL	1,85x10 ⁻¹² m ²	Beruski (2017)
Vazão de entrada ânodo	200 cm ³ /min	Lopes et al. (2014)
Vazão de entrada cátodo	100 cm ³ /min	Lopes et al. (2014)
Pressurização	1 atm	Lopes et al. (2014)
Constante de gás para o ar	287,06 Jkg ⁻¹ K ⁻¹	
Livre caminho médio do ar estimado em condições normais	68 nm	
Temperatura de operação	80 °C	Lopes et al. (2014)
Comprimento do canal	42,4 mm	Medido
Largura do canal	0,8 mm	Medido
Largura de parede entre canais	0,65 mm	Medido
Altura do canal	1 mm	Medido
Diâmetro do canal de entrada e saída	0,8 mm	Medido
Espessura da placa bipolar	11 mm	Lopes et al. (2014)
Largura do GDL	50 mm	Lopes et al. (2014)
Espessura do GDL (ELAT)	0,454 mm	fuelcelletc.com
Espessura da micro camada do GDL	0,048 mm	fuelcelletc.com
Espessura da camada catalítica	0,03 mm	Lopes et al. (2014)
Espessura da membrana Nafion® 115	*0,12 mm	Medido

* As espessuras variam de acordo com os experimentos.

Fonte: Próprio autor.

Além da simulação, técnicas eletroquímicas foram empregadas para identificar as falhas reversíveis, relacionadas aos processos de gerenciamento de água no sistema, e irreversíveis, que estão associadas à perda de área ativa

eletródica (AEA), corrosão do suporte dos eletrocatalisadores e perda de condutividade iônica por parte da membrana devido a processos de degradação.

Especificamente como estimativa de área ativa eletródica antes e após os testes de durabilidade foi utilizada a técnica de voltametria cíclica na célula a combustível unitária. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos no intervalo de potencial de 0,1 a 1,2 V, velocidade de varredura de 50 mV.s⁻¹, utilizando-se para a realização destas medidas um potenciostato da marca Autolab (modelo PGSTAT302N). Para a realização de experimentos, no eletrodo de análise (eletrodo de trabalho, cátodo na célula unitária) foi injetado N₂ com fluxo de 300 mL.min⁻¹ e no eletrodo oposto (ânodo na célula unitária) foi injetado H₂, para que esse atue como eletrodo de referência. Esse eletrodo também atuou como contra-eletrodo. Para o cálculo da AEA (dada em cm²) será utilizada a relação apresentada na expressão (8) (SANTIAGO et al., 2005):

$$AEA = \frac{Q}{v q_H^0} \quad (8)$$

Sendo Q a carga calculada através da área ou integração da região de desorção de hidrogênio no voltamograma (dada em *Coulombs* - C), v a velocidade de varredura do voltamograma (dada em mV.s⁻¹) e q_H^0 carga de adsorção de hidrogênio em Pt, sendo 210 μC.cm⁻².

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS, do inglês, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) consiste em aplicar um sinal de corrente alternada (em determinada amplitude e frequência) na célula e medir a resposta da célula em função desse sinal aplicado e, com isso, analisar e interpretar a resposta do sistema. A célula a combustível do tipo PEM pode ser tratada como um modelo de circuito elétrico equivalente. Esta análise é feita em várias frequências de perturbação definidas (geralmente entre 10 mHz e 50 KHz) e a partir daí pode-se obter várias informações, como, a Reação de Redução de Oxigênio (RRO), perdas por difusão, resistências ôhmicas, algumas propriedades do eletrodo como a resistência de transferência de elétrons, o valor da capacitância da dupla camada elétrica, entre outras (EIKERLING; KORNYSHEV, 1999; REZAEI NIYA; HOORFAR, 2013; YUAN et al., 2007).

A técnica de EIS foi utilizada para relacionar a variação das resistências internas com a degradação dos componentes do MEA, em particular os substratos dos EDG, no desempenho da célula ao longo do tempo sob cada condição operacional.

Os espectros de impedância foram obtidos no espectro de frequência de 100 mHz a 10 kHz, utilizando-se 50 pontos distribuídos nesta faixa. A amplitude de tensão do sinal AC é automaticamente controlada pela amplitude de corrente AC, na qual é constante em ± 25 mA (AG et al., 2009). As densidades de corrente contínua adotadas para análise 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 baixa e alta frequência obtidas durante o período estacionário, a frequência adotada foi determinada de forma automática pelo software *FuelWork (Evaluator software)* disponível na máquina de teste de durabilidade *FuelCon Evaluator-C 70415*, de forma que a resposta da impedância imaginária fosse nula. Essa análise foi feita no início do período estacionário e a frequência obtida foi mantida durante todo o teste.

Os ensaios foram iniciados com os testes de longa duração empregando cada tipo de substrato (ELAT, TORAY e MPL), seguidos pelos testes de estresse acelerados empregando cada tipo de substrato (ELAT, MPL e TORAY) e finalizando com a simulação matemática da célula com melhor durabilidade. Cada célula foi ensaiada com sua respectiva curva de polarização, voltametria cíclica e o teste de espectrometria de impedância eletroquímica.

A Tabela 8 apresenta os parâmetros operacionais empregados nos testes de longa duração para os substratos com tratamento hidrofóbico: tecido carbono (ELAT), camada microporosa (MPL) e papel de carbono (Toray).

Tabela 8 – parâmetros operacionais empregados no teste de longa duração.

Variável de entrada do sistema	Valor especificado para o teste	Variação possível
Composição do combustível	Hidrogênio 99,992 %(V)	-
Composição do oxidante	Oxigênio 99,995 %(V)	-
Temperatura da célula a combustível	70 °C	± 5 °C
Temperatura do gás combustível	80 °C	± 10 °C
Temperatura do gás oxidante	80 °C	± 10 °C
Pressão na linha de gás combustível	1 atm	-
Pressão na linha de gás oxidante	1 atm	-
Fluxo de gás combustível	200 mL min ⁻¹	± 15 mL min ⁻¹
Fluxo de gás oxidante	100 mL min ⁻¹	± 15 mL min ⁻¹
Umidade relativa do gás combustível	Em excesso (~100%)	-
Umidade relativa do gás oxidante	Em excesso (~100%)	-

Fonte: dados técnicos dos cilindros, especificação técnica *Fuelcon* e parâmetros operacionais do estudo feito por Andrea (ANDREA, 2017).

A Tabela 9 apresenta os parâmetros operacionais empregados nos testes de estresse acelerado para os substratos com tratamento hidrofóbico: tecido carbono (ELAT), camada microporosa (MPL) e papel de carbono (Toray).

Tabela 9 – Parâmetros operacionais empregados no teste de estresse acelerado.

Variável de entrada do sistema	Valor especificado para o teste	Variação possível
Composição do combustível	Hidrogênio 99,992 %(V)	-
Composição do oxidante	Oxigênio 99,995 %(V)	-
Temperatura da célula a combustível	70 °C	± 5 °C
Temperatura do gás combustível	80 °C	± 10 °C
Temperatura do gás oxidante	80 °C	± 10 °C
Pressão na linha de gás combustível	1 atm	-
Pressão na linha de gás oxidante	1 atm	-
Fluxo de gás combustível	220 - 100 mL min ⁻¹	± 15 mL min ⁻¹
Fluxo de gás oxidante	180 - 100 mL min ⁻¹	± 15 mL min ⁻¹
Umidade relativa do gás combustível	Em excesso	-
Umidade relativa do gás oxidante	Em excesso	-

Fonte: dados técnicos dos cilindros, especificação técnica *Fuelcon* e parâmetros operacionais do estudo feito por Andrea (ANDREA, 2017).

4.6 Análise dos dados de desempenho elétrico das células a combustível

Foram calculadas medidas associadas à perda de desempenho da célula, que são: a perda percentual do potencial elétrico medido ao final do período estabelecido, a taxa de queda do potencial elétrico neste período, e medidas análogas associadas à densidade de potência da célula. Cabe lembrar que, a densidade de potência de uma célula a combustível é calculada pelo produto do potencial elétrico e da densidade de corrente elétrica.

As seguintes expressões foram adotadas para o cálculo aproximado das medidas de perda de desempenho da célula a combustível, considerando um determinado período de observação:

$$\text{Perda de potencial elétrico (\%)} = \frac{U_{inicial} - U_{final}}{U_{inicial}} \times 100 \% \quad (9)$$

$$\text{Taxa de queda do potencial elétrico (V}\cdot\text{h}^{-1}) = \frac{U_{inicial} - U_{final}}{T_{\text{período de observação}}} \quad (10)$$

$$\text{Perda de densidade de potência (\%)} = \frac{p_{inicial} - p_{final}}{p_{inicial}} \times 100 \% \quad (11)$$

$$\text{Taxa queda de dens. de potência (W}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}) = \frac{p_{inicial} - p_{final}}{T_{\text{período de observação}}} \quad (12)$$

Onde: U = potencial elétrico da célula a combustível (V); p = densidade de potência da célula a combustível (W cm^{-2}); e $T_{\text{período de observação}}$ é o tempo total do intervalo no qual o potencial elétrico ou a densidade de potência da célula a combustível foi medido (a), considerando determinadas condições operacionais.

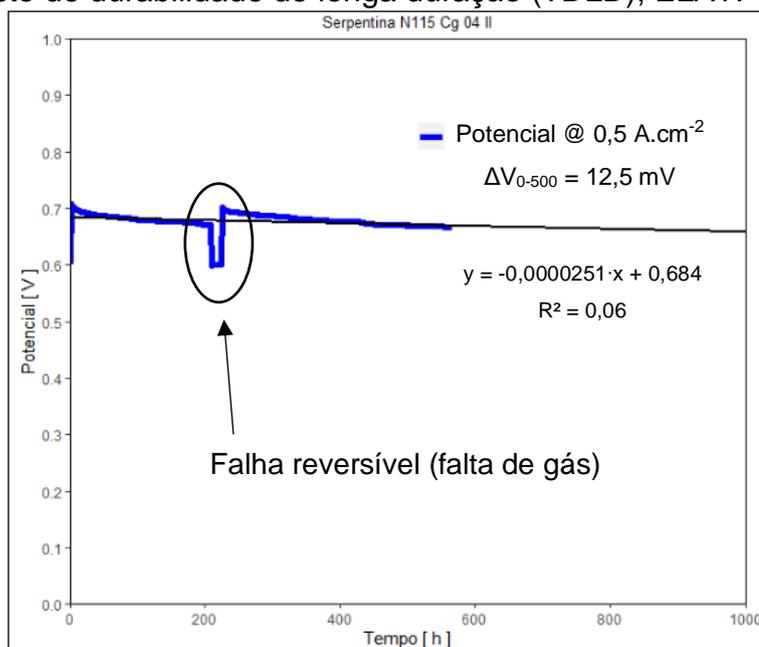
As expressões (9), (10), (11) e (12) foram extraídas dos protocolos de teste propostos por um centro de pesquisa financiado pela Comissão Europeia, que atua na área de células a combustível (TSOTRIDIS et al., 2015), e fazem parte das informações que devem constar de relatórios de teste após processamento dos dados.

5 RESULTADOS

5.1 Teste de durabilidade de longa duração (TDL) – ELAT

Para a célula a combustível unitária construída com o substrato GDL do tipo ELAT foi obtido o resultado do teste de longa duração da Figura 9. As curvas de polarização e de potência levantadas no início e no final do teste estão expostas na Figura 10. A perda de desempenho é apresentada na Figura 11. Os voltamogramas cíclicos obtidos antes e após o teste de longa duração para o ânodo são apresentados na Figura 12 (a) e para o cátodo na Figura 12 (b) e os testes de espectroscopia de impedância eletroquímica inicial e final agrupados na Figura 13.

Figura 9 – Teste de durabilidade de longa duração (TDL), ELAT.



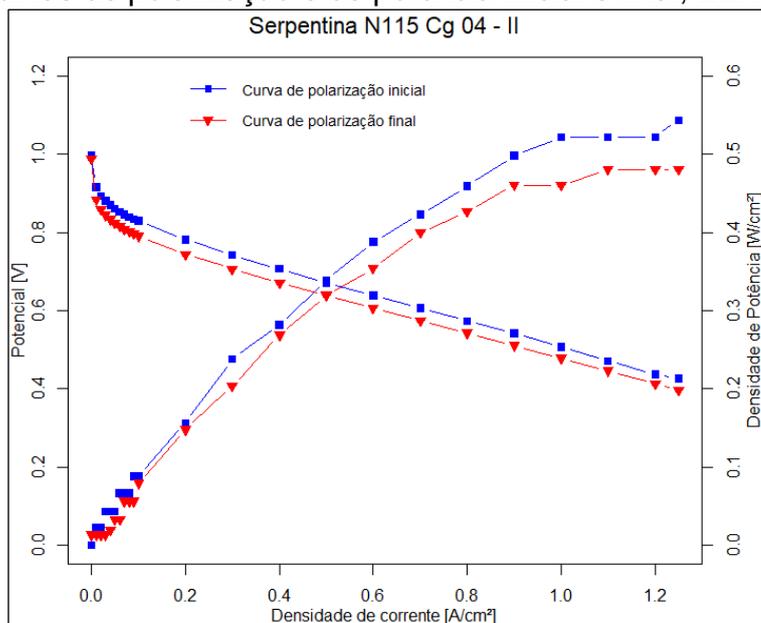
Condições operacionais, conforme Tabela 8.

Fonte: próprio autor.

Na Figura 9 foi possível observar que a célula a combustível empregando o substrato GDL do tipo ELAT ficou em operação estável por 500 h, nas condições operacionais da Tabela 8. A perda de potencial foi de 12,5 mV, considerando todo o período de operação, sua taxa de degradação foi de $25 \mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$. Foi identificada

falha reversível devido falta de gás, normalizada após troca do cilindro, conforme indicada na Figura 9, decorrentes de processos de encharcamento ou ressecamento dos eletrodos.

Figura 10 – Curvas de polarização e de potência inicial e final, ELAT.

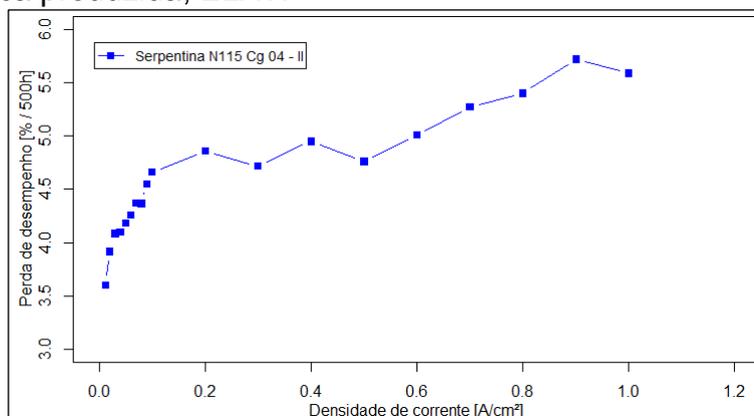


Condições operacionais, conforme Tabela 8.

Fonte: próprio autor.

As curvas de polarização da Figura 10 foram levantadas no início e no final do teste de 500 h de operação. Em geral, observa-se que o perfil de polarização com 2 sobrepotenciais evidentes: i) sobrepotencial por ativação (corrente de até $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) e ii) sobrepotencial por queda ôhmica (densidade de corrente de 100 a $1200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). Uma análise qualitativa das curvas de polarização mostra a inclinação da fração linear da curva de polarização, associada ao sobrepotencial de queda ôhmica, é inalterada após operação de 500 h. Por outro lado, observa-se uma perda de potencial em baixas correntes (próximo ao potencial em circuito aberto), que sugere alteração do perfil electrocatalítico do cátodo após o teste de durabilidade.

Figura 11 – Perda de desempenho ao longo do TDLD versus a densidade de corrente elétrica produzida, ELAT.



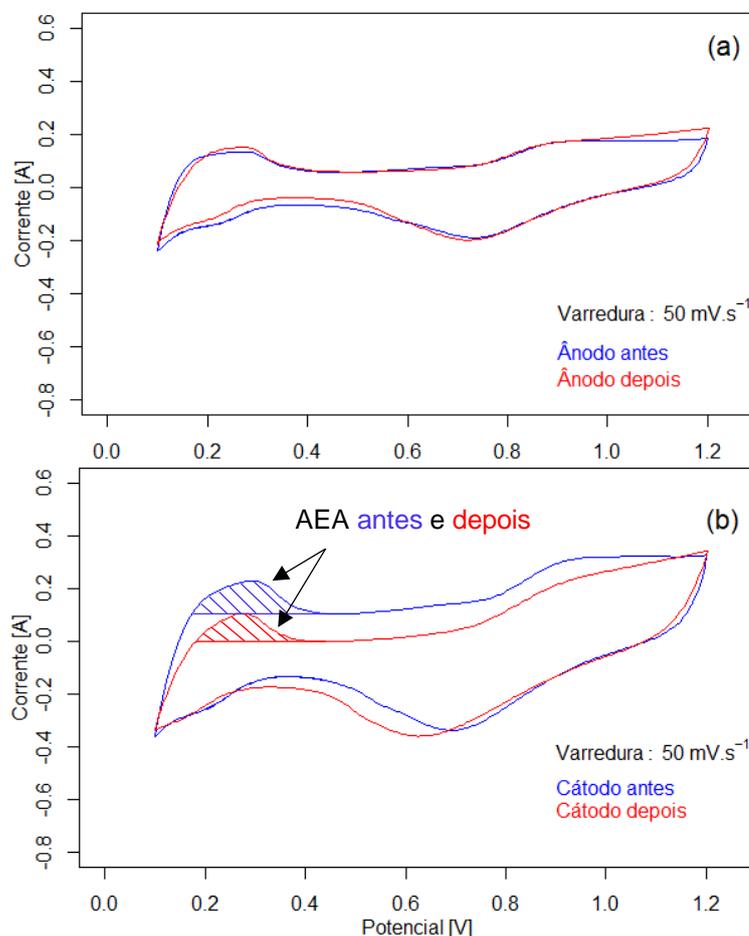
Condições operacionais, conforme Tabela 8.

Fonte: próprio autor.

A curva da Figura 11 foi construída a partir da diferença entre as curvas de polarização inicial e final da célula a combustível empregando o substrato GDL do tipo ELAT. Essa diferença, conhecida como perda de desempenho, foi ascendente de 3,5 % a 4,75 % quando a densidade de corrente variou de 0 a 0,2 A·cm⁻², a partir daí a ascensão foi de 4,75 % a 5,5 % em densidades de corrente elétrica de 0,2 a 1,0 A·cm⁻².

O teste de voltametria cíclica é mostrado na Figura 12. 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. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos no intervalo de potencial de 0,1 a 1,2 V, velocidade de varredura de 50 mV·s⁻¹.

Figura 12 – Voltametria cíclica realizada antes e após o TDLD, ELAT.
Serpentina N115 Cg 04 - II



(a) lado do ânodo e (b) lado do cátodo

Condições operacionais: 300 mL min⁻¹ (tanto Hidrogênio quanto Nitrogênio),
Temperatura da célula e dos gases: 70° C, UR em excesso.

Fonte: próprio autor.

Os resultados dos testes de voltametria cíclica realizados antes dos testes de durabilidade de longa duração (TDLD) foram utilizados para a definição do eletrodo instalado no lado do cátodo. Após o TDLD também foram realizados testes voltamétricos. Aplicando os dados das voltametrias do cátodo levantados no início e no final do teste de durabilidade na expressão (8) determinou-se as áreas eletroquimicamente ativas (AEA) como descrito a seguir:

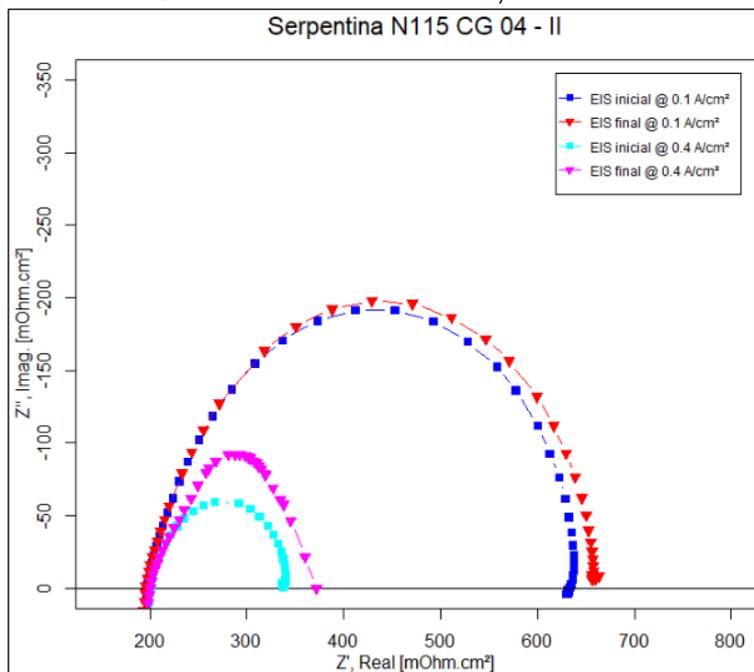
$$AEA_{\text{Cátodo inicial}} = \frac{Q}{v q_H^0} = \frac{0,01336563}{50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1} \cdot 210 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}} = 1.273 \text{ cm}^2 \quad (13)$$

$$AEA_{\text{Cátodo final}} = \frac{Q}{v q_H^0} = \frac{0,01249452}{50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1} \cdot 210 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}} = 1.190 \text{ cm}^2 \quad (14)$$

Os valores estimados de AEA indicam uma perda considerável de área eletroquimicamente ativa, a saber de 1.273 para 1.190 cm², que possivelmente tem relação com a perda de potencial identificada na curva de polarização após testes de durabilidade.

Já a técnica de espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS, do inglês, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) foi realizada aplicando um sinal de corrente alternada com baixa amplitude (igual ou inferior a 5% da corrente DC drenada da célula, não ultrapassando 20 mV) sobre o circuito elétrico da célula e medindo a interferência causada pelo sistema nesse sinal, quanto a amplitude e fase, em ensaios com frequências em intervalo predefinido (100 mHz a 10 kHz). Na Figura 14 é apresentado o circuito elétrico equivalente do sistema contendo a célula a combustível do tipo PEM interligada a carga elétrica (AG et al., 2009). Essa técnica possibilita deduzir a Reação de Redução de Oxigênio (RRO), resistências Ôhmicas, perdas por difusão, capacitância da dupla camada elétrica, resistência de transferência de elétrons, entre outras (ANDREA, 2017). Na Figura 13 são apresentados os espectros de impedância eletroquímica para eletrodos de difusão de gases compostos por camada difusora de gás do tipo ELAT anterior e posteriormente ao teste de durabilidade TDLD.

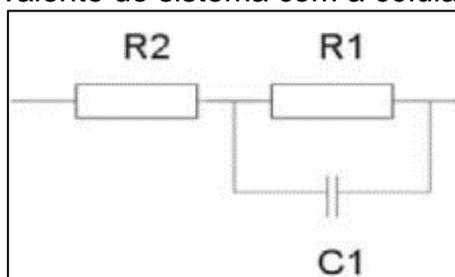
Figura 13 – Testes de EIS inicial e final ao TDLD, ELAT.



Condições operacionais, conforme Tabela 8.
Fonte: próprio autor.

Foram feitas varreduras de impedância nas densidades de corrente 0,1 e 0,4 A·cm⁻² (corrente contínua), extraída da célula no início e no final do teste de longa duração para verificar se houve degradação dos eletrodos e da membrana com o tempo de operação. A amplitude de perturbação AC aplicada foi 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 nessa faixa de frequências.

Figura 14 – Circuito equivalente do sistema com a célula a combustível.



Fonte: próprio autor.

As expressões de (15) a (18) (AG et al., 2009) representam os componentes do circuito equivalente da Figura 14.

$$\text{Resist\^encia: } Z = R_2 \quad (15)$$

$$\text{Resist\^encia \^ohmica: } Z = R_1 = \rho \cdot \frac{e}{A} \quad (16)$$

$$\text{Resist\^encia total: } R_s = R_1 + R_2 \quad (17)$$

$$\text{Capacit\^ancia: } Z = C1 = \frac{1}{j\omega \cdot C_1} \quad (18)$$

Onde:

ρ : \u00e9 a resist\^encia \^ohmica espec\u00edfica do material;

e : representa a espessura do material;

A : \u00e9 a geometria do eletrodo

Analisando as curvas das EIS iniciais e finais da Figura 13 observa-se que ambas as densidades de corrente as curvas sofreram deslocamento no eixo da imped\^ancia real. O primeiro intercepto equivale \u00e0 resist\^encia da solu\~ao, o que, nesse caso, est\^a associada \u00e0 resist\^encia da membrana de Nafion^{\u2122}. A diferen\~ca entre o Z' do segundo e primeiro intercepto equivale a resist\^encia do eletrodo (resist\^encia de transfer\^encia de carga), relacionada, como dito anteriormente, \u00e0 RRO. Observa-se, dessa forma, que os deslocamentos em Z' para os MEAs “frescos” (EIS inicial) e p\u00f3s testes de durabilidade (EIS final) decorrem, praticamente, de uma varia\~ao da resist\^encia do eletrodo, haja visto que a Z' de resist\^encia da membrana permanece praticamente inalterada. Os valores de imped\^ancia no teste com a densidade de corrente el\u00e9trica cont\u00ednua de $0,4 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, levando em considera\~ao as express\u00f5es (15), (16) e (17), foram:

Condição inicial:

$R_2 = 205 \text{ mOhm}\cdot\text{cm}^{-2}$ (1° ponto nas abscissas da Figura 13 = R2 da Figura 14)

$R_s = 340 \text{ mOhm}\cdot\text{cm}^{-2}$ (2° ponto nas abscissas da Figura 13 = R1+R2 da Figura 14)

$$R_1 = R_s - R_2 = 340 - 205 = 135 \text{ mOhm}\cdot\text{cm}^{-2}$$

Condição final:

$$R_2 = 205 \text{ mOhm}\cdot\text{cm}^{-2}$$

$$R_s = 371 \text{ mOhm}\cdot\text{cm}^{-2}$$

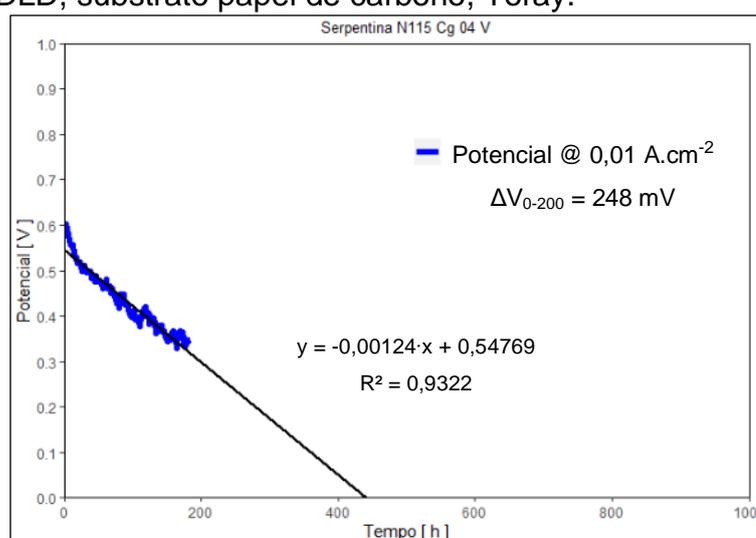
$$R_1 = R_s - R_2 = 371 - 205 = 166 \text{ mOhm}\cdot\text{cm}^{-2}$$

Os resultados do método de diagnóstico empregando EIS sugere desgaste na transferência de carga no eletrodo do cátodo. Esse diagnóstico é confirmado pela perda na área eletroquimicamente ativa apresentada pelo teste de voltametria, conforme Figura 12(b).

5.2 Teste de durabilidade de longa duração (TDLD) – Toray

Para a célula a combustível construída com o substrato baseado em papel de carbono (Toray) foi obtido o resultado do teste de longa duração na Figura 15, as curvas de polarização e de potência levantadas no início e no final do teste estão expostas na Figura 16, a perda de desempenho é apresentada na Figura 17, a voltametria cíclica realizada antes e após o teste de longa duração para o ânodo foram plotadas juntas na Figura 18 (a) e para o cátodo na Figura 18 (b) e os testes de espectroscopia de impedância eletroquímica inicial e final agrupados na Figura 19.

Figura 15 – TDLD, substrato papel de carbono, Toray.



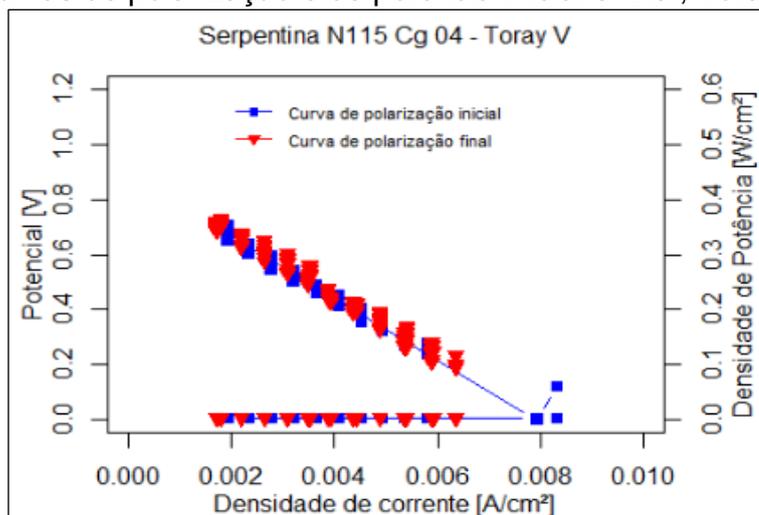
Condições operacionais, conforme Tabela 8.

Fonte: próprio autor.

Antes mesmo de atingir o período de 500 h, a célula a combustível empregando o substrato papel de carbono (Toray) apresentou falha irreversível, atingindo o limite operacional definido pelo potencial de 300 mV. Observou-se que a degradação de seu potencial foi de 248 mV em 200 h de operação. Ou seja, sua taxa de degradação foi de $1.240 \mu\text{V} \cdot \text{h}^{-1}$.

O resultado dos testes eletroquímicos da célula contendo papel de carbono (Toray) não foi similar ao da célula que empregou o substrato GDL do tipo ELAT, como pode ser visto nas Figuras 16, 17, 18 e 19.

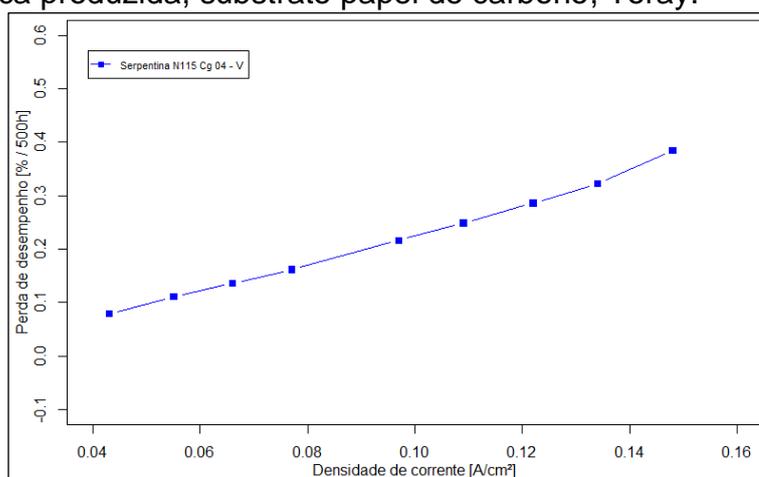
Figura 16 – Curvas de polarização e de potência inicial e final, Toray.



Condições operacionais, conforme Tabela 8.

Fonte: próprio autor.

Figura 17 – Perda de desempenho ao longo do TDLD versus a densidade de corrente elétrica produzida, substrato papel de carbono, Toray.

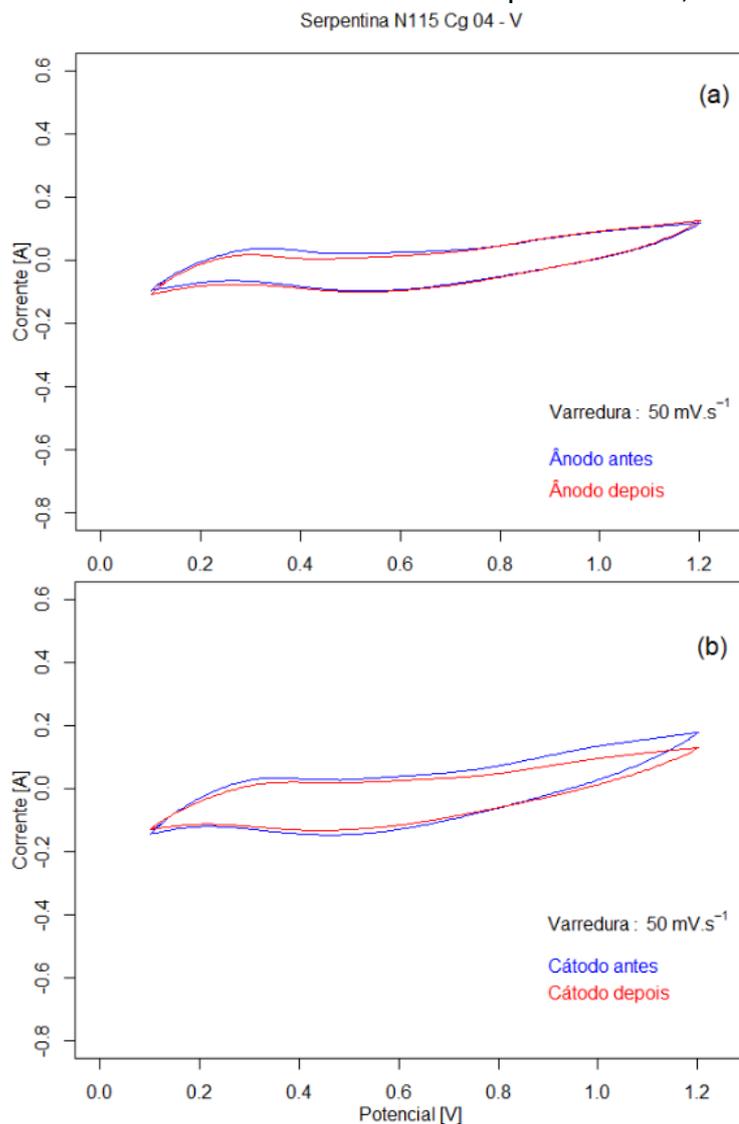


Condições operacionais, conforme Tabela 8.

Fonte: próprio autor.

O resultado da célula contendo papel de carbono (Toray) teve o rendimento muito baixo, comparativamente com as demais células montadas com os outros substratos. Isso foi causado, provavelmente, por dificuldade de contato elétrico durante a montagem na fabricação do MEA com os componentes papel de carbono (Toray) e membrana Nafion® 115. É importante mencionar que eletrodo de difusão de gás com papel Toray com camada catalítica depositada diretamente no substrato inviabiliza a utilização de prensagem a quente para preparação de MEA devido a fragilidade mecânica imposta pela estrutura e composição do papel Toray. Neste caso, foram realizadas algumas tentativas de maximizar o contato elétrico entre eletrodo de difusão de gás e membranas de Nafion pelo uso de diferentes torques durante o processo de montagem da célula unitária. Também foram empregadas juntas de vedações (*gaskets*) com espessura adequada ao substrato empregado. Mesmo assim, não foi possível garantir efetividade nessa montagem, comprometendo uma análise acurada do efeito do substrato empregando papel de carbono na durabilidade.

Figura 18 – Voltametria cíclica realizada antes e após o TDLD, Toray.



(a) lado do ânodo e (b) lado do cátodo.

Condições operacionais: 300 mL min⁻¹ (tanto Hidrogênio quanto Nitrogênio),
Temperatura da célula e dos gases: 70° C, UR em excesso.

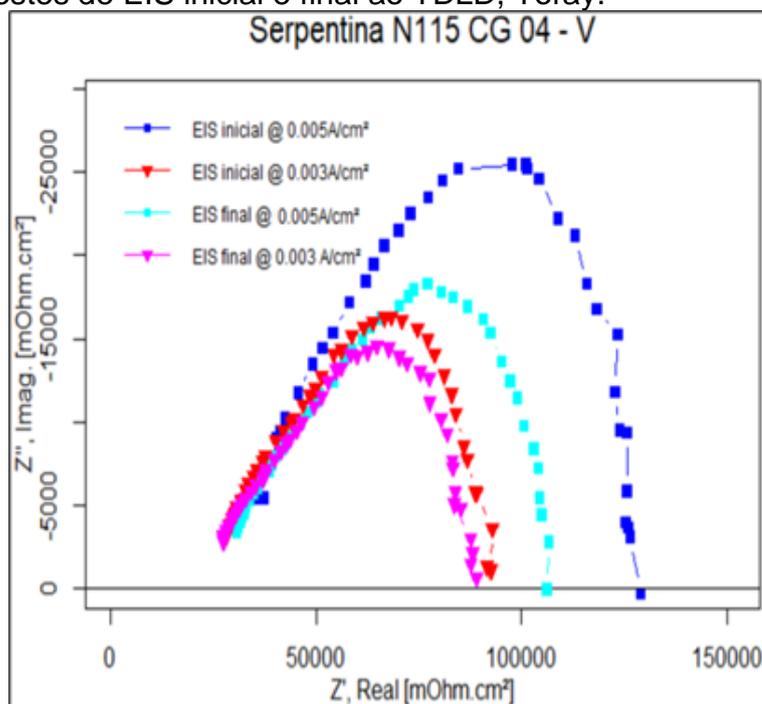
Fonte: próprio autor.

Aplicando os dados da voltametria na expressão (8) foram determinadas as áreas eletroquimicamente ativas (AEA):

$$AEA_{\text{Cátodo inicial}} = \frac{Q}{v q_H^0} = \frac{0,0004253026}{50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 210 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}} = 41 \text{ cm}^2 \quad (19)$$

$$AEA_{\text{Cátodo final}} = \frac{Q}{v q_H^0} = \frac{0,000144049}{50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 210 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}} = 27 \text{ cm}^2 \quad (20)$$

Figura 19 – Testes de EIS inicial e final ao TDLD, Toray.



Condições operacionais, conforme Tabela 8.

Fonte: próprio autor.

Foram feitas varreduras de impedância nas densidades de corrente 0,003 e 0,005 $A \cdot cm^{-2}$ (corrente contínua), extraída da célula no início e no final do teste de longa duração para verificar se houve degradação dos eletrodos e da membrana com o tempo de operação. Esses valores de densidade de corrente foram muito inferiores aos testes dos demais substratos devido ao baixo desempenho da célula montada com o substrato papel de carbono (Toray). A amplitude de perturbação AC aplicada foi 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 nessa faixa de frequências.

Analisando as curvas das EIS iniciais e finais da Figura 19 observa-se que ambas as curvas das densidades de corrente sofreram deslocamento no eixo da impedância real apenas no primeiro intercepto equivale à resistência da solução, o que, nesse caso, está associada à resistência da membrana de Nafion. Observa-se, dessa forma, que os deslocamentos em Z' para os MEAs “frescos” (EIS inicial) e pós testes de durabilidade (EIS final) decorrem, praticamente, de uma variação

da resistência da membrana e da resistência do eletrodo, haja visto que a Z' de transferência de carga alterou. Os valores de impedância no teste com a densidade de corrente elétrica contínua de $0,005 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, levando em consideração as expressões (15), (16) e (17), são:

Condição inicial:

$R_2 = 25.000 \text{ mOhm}\cdot\text{cm}^{-2}$ (1° ponto nas abscissas da Figura 19 = R_2 da Figura 14)

$R_s = 130.000 \text{ mOhm}\cdot\text{cm}^{-2}$ (2° pto. nas abscissas da Figura 19 = R_1+R_2 da Figura 14)

$$R_1 = R_s - R_2 = 130.000 - 25.000 = 105.000 \text{ mOhm}\cdot\text{cm}^{-2}$$

Condição final:

$$R_2 = 25.000 \text{ mOhm}\cdot\text{cm}^{-2}$$

$$R_s = 110.000 \text{ mOhm}\cdot\text{cm}^{-2}$$

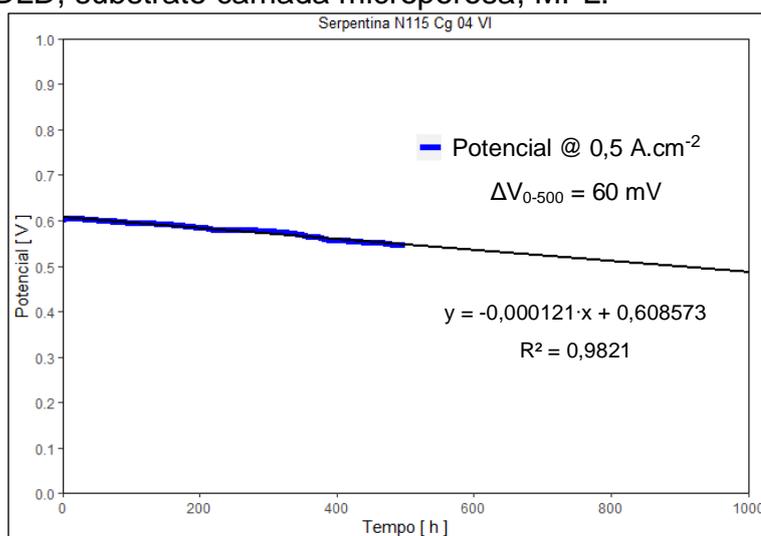
$$R_1 = R_s - R_2 = 110.000 - 25.000 = 85.000 \text{ mOhm}\cdot\text{cm}^{-2}$$

A componente ôhmica domina a resposta de impedância e está em total acordância com as curvas de polarização, que demonstra o sobrepotencial de queda ôhmica como principal causa para o baixo desempenho desse substrato na resposta de desempenho e durabilidade.

5.3 Teste de durabilidade de longa duração (TDL) – MPL

Para a célula a combustível construída com o substrato com camada microporosa (MPL) foi obtido o resultado do teste de longa duração na Figura 20, as curvas de polarização e de potência levantadas no início e no final do teste estão expostas na Figura 21, a perda de desempenho é apresentada na Figura 22, a voltametria cíclica realizada antes e após o teste de longa duração para o ânodo foram plotadas juntas na Figura 23 (a) e para o cátodo na Figura 23 (b) e os testes de espectroscopia de impedância eletroquímica inicial e final agrupados na Figura 24.

Figura 20 – TDL, substrato camada microporosa, MPL.

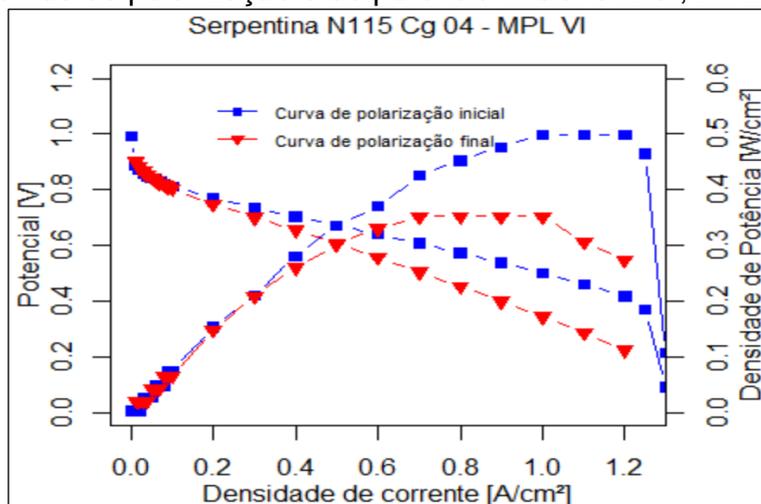


Condições operacionais, conforme Tabela 8.

Fonte: próprio autor.

No período de 500 h que a célula a combustível empregando o substrato com camada microporosa (MPL) ficou em operação, nas condições operacionais da Tabela 8, observou-se que a degradação de seu potencial foi de 60 mV. A sua taxa de degradação foi de 121 $\mu\text{V} \cdot \text{h}^{-1}$.

Figura 21 – Curvas de polarização e de potência inicial e final, MPL.



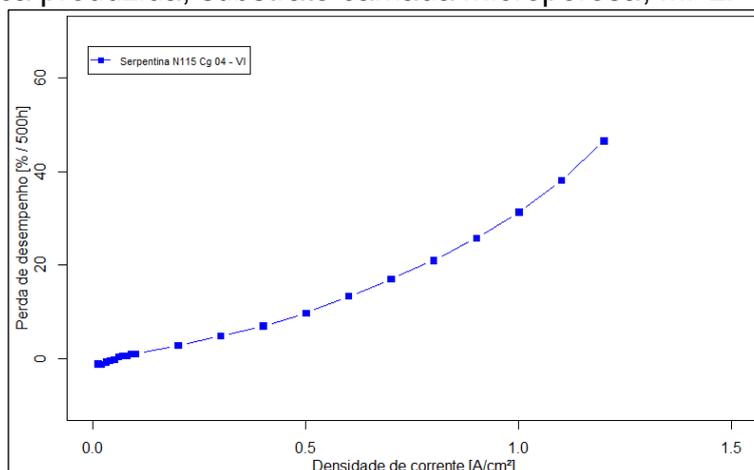
Condições operacionais, conforme Tabela 8.

Fonte: próprio autor.

A curva da Figura 21 é construída a partir das curvas de polarização inicial e final da célula a combustível empregando o substrato com camada microporosa (MPL). A perda de desempenho foi ao longo do tempo crescente.

Diferentemente ao observado pelo substrato ELAT, o perfil de polarização do MPL evidencia a presença dos 3 sobrepotenciais inerentes de células a combustíveis, ou seja, sobrepotencial de ativação, queda ôhmica e limitação por transporte de massa, para o MEA antes do teste de durabilidade. Após o teste de durabilidade, o sobrepotencial por limitação de transporte de massa não é mais observado e a inclinação da região linear associada ao sobrepotencial de queda ôhmica é alterado. O perfil de ativação se mantém inalterado, o que sugere que o principal componente responsável pela degradação em eletrodos compostos por MPL é a membrana de Nafion.

Figura 22 – Perda de desempenho ao longo do TDLD versus a densidade de corrente elétrica produzida, substrato camada microporosa, MPL.

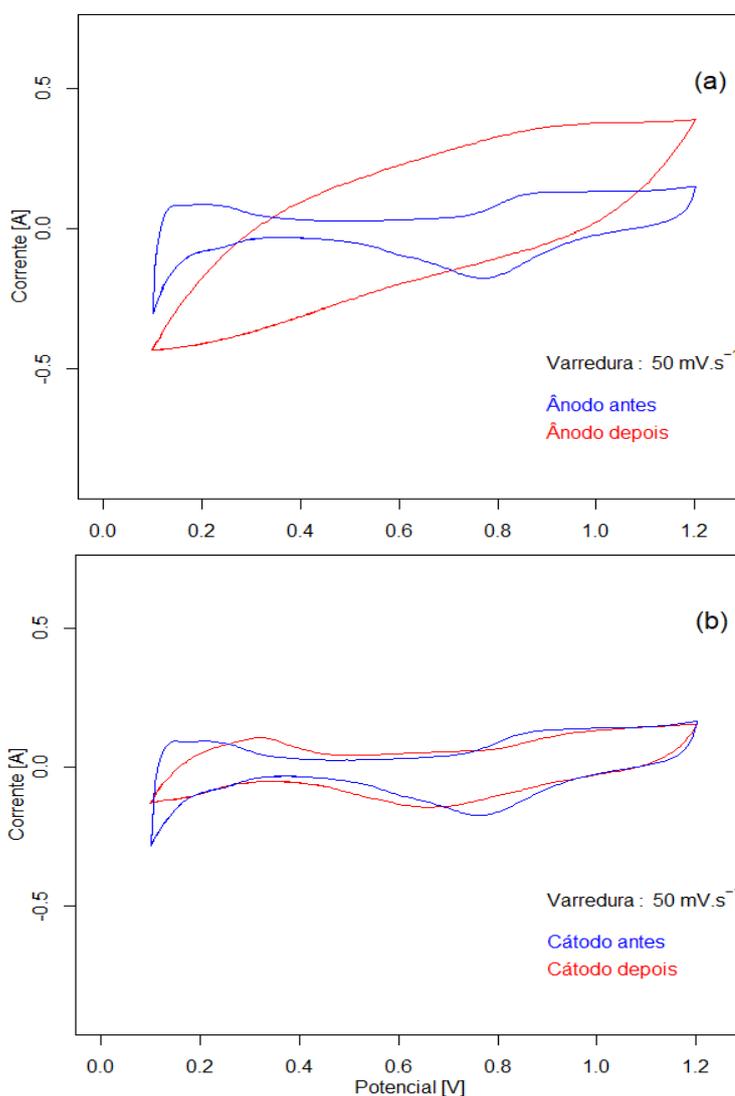


Condições operacionais, conforme Tabela 8.

Fonte: próprio autor.

A curva da Figura 22 foi construída a partir das curvas de polarização inicial e final da célula a combustível empregando o substrato com camada microporosa (MPL). A curva da perda de desempenho ocorrida durante toda a faixa de densidade de corrente operada possuiu comportamento exponencial e crescente. Comparativamente, o substrato em questão teve um comportamento inferior ao desempenho levantado no substrato com GDL do tipo ELAT.

Figura 23 – Voltametria cíclica anterior e posterior ao teste de longa duração, MPL.
Serpentina N115 Cg 04 - VI



(a) lado do ânodo e (b) lado do cátodo.

Condições operacionais: 300 mL min^{-1} (tanto Hidrogênio quanto Nitrogênio),
Temperatura da célula e dos gases: 70° C , UR em excesso.

Fonte: próprio autor.

A Figura 23 apresenta o resultado da voltametria cíclica realizada antes e após o teste de longa duração na célula a combustível contendo substrato com camada microporosa (MPL). O perfil voltamétrico do ânodo após teste de durabilidade mostra que o eletrodo se torna bastante resistivo após polarização por longos períodos, caracterizado por um voltamograma do tipo “banana” com supressão dos picos de dessorção e adsorção de H_2 (região de 0,1 a 0,3 V vs ERH).

O comportamento dos eletrodos antes do teste de longa duração foi analisado para a definição do eletrodo instalado no lado do cátodo. Após o teste de longa duração os resultados das voltametrias foram aplicados novamente na expressão (8) para a determinação das áreas eletroquimicamente ativas (AEA):

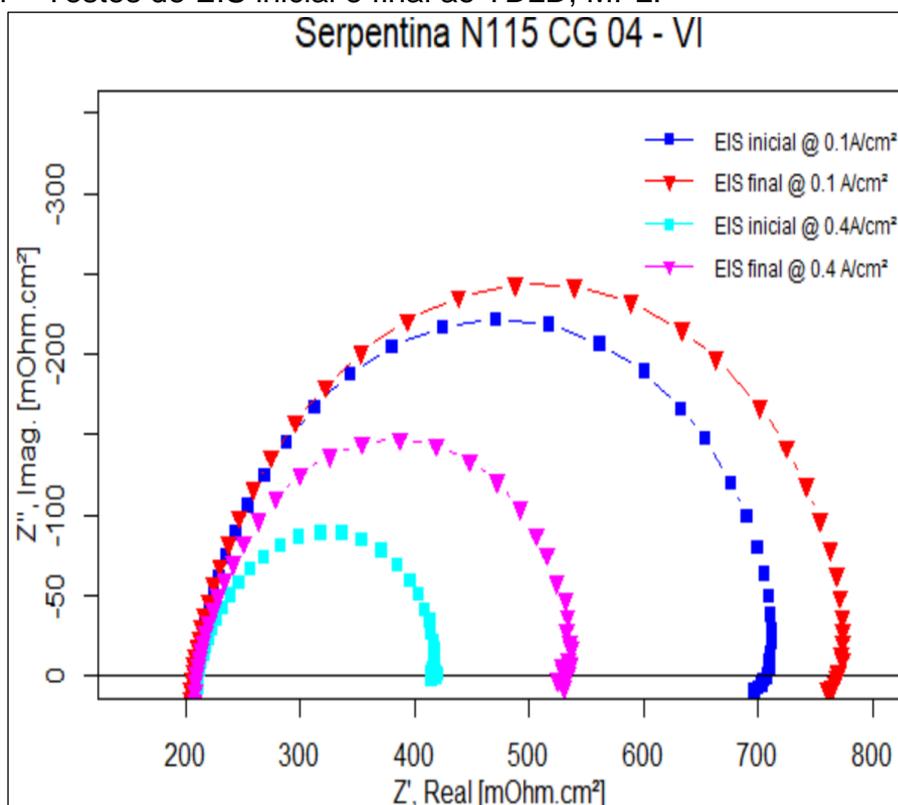
$$AEA_{\text{Cátodo inicial}} = \frac{Q}{v q_H^0} = \frac{0,01194814}{50mV \cdot s^{-1} \cdot 210 \mu C \cdot cm^{-2}} = 1.138 \text{ cm}^2 \quad (21)$$

$$AEA_{\text{Cátodo final}} = \frac{Q}{v q_H^0} = \frac{0,009050419}{50mV \cdot s^{-1} \cdot 210 \mu C \cdot cm^{-2}} = 862 \text{ cm}^2 \quad (22)$$

Assim como evidenciado pelos outros substratos ELAT e Toray, a AEA tende a diminuir com operação em períodos longos (500h), no caso do MPL, também se pode concluir que a diminuição de área é o fator determinante para a degradação, conforme os resultados apresentados nas equações (21) e (22).

Na Figura 24 são apresentados os resultados da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) da célula a combustível empregando o substrato com camada microporosa (MPL).

Figura 24 – Testes de EIS inicial e final ao TDLD, MPL.



Condições operacionais, conforme Tabela 8.

Fonte: próprio autor.

Analisando as curvas das EIS iniciais e finais da Figura 24 observa-se que ambas as densidades de corrente as curvas sofreram deslocamento no eixo da impedância real, porém, em altas frequência, a impedância real se manteve no valor inicial. Observa-se novamente os deslocamentos em Z' para os MEAs “frescos” (EIS inicial) e pós testes de durabilidade (EIS final), decorrendo da variação da resistência da transferência de carga, mantendo-se estável a resistência da membrana. Os valores de impedância no teste com a densidade de corrente elétrica contínua de $0,4 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, levando em consideração as expressões (15), (16) e (17), são:

Condição inicial:

$$R_2 = 215 \text{ mOhm}\cdot\text{cm}^{-2} \text{ (1}^\circ \text{ ponto nas abscissas da Figura 24 = R}_2 \text{ da Figura 14)}$$

$$R_s = 416 \text{ mOhm}\cdot\text{cm}^{-2} \text{ (2}^\circ \text{ ponto nas abscissas da Figura 24 = R}_1\text{+R}_2 \text{ da Figura 14)}$$

$$R_1 = R_s - R_2 = 416 - 215 = 201 \text{ mOhm}\cdot\text{cm}^{-2}$$

Condição final:

$$R_2 = 215 \text{ mOhm}\cdot\text{cm}^{-2}$$

$$R_s = 529 \text{ mOhm}\cdot\text{cm}^{-2}$$

$$R_1 = R_s - R_2 = 529 - 215 = 314 \text{ mOhm}\cdot\text{cm}^{-2}$$

O aumento da componente resistiva é confirmado pelos dados de EIS, mas o mais representativo é que a resistência da solução (R_s) acompanha a resposta de polarização, ou seja, de fato, a membrana de Nafion tende se tornar mais resistiva após operação contínua em condição de estado estacionário durante 500 h. Na Tabela 10, os seis casos analisados pelo método de cálculo apresentado na expressão (10) da seção 4 foram comparados com as taxas de queda do potencial elétrico encontradas por Oliveira (OLIVEIRA, 2014), no mesmo método.

Tabela 10 – Resultados da análise dos dados de desempenho das células a combustível do tipo PEM testadas em estado estacionário.

Unidade de teste	Taxa de queda do potencial elétrico calculada expressão (10)	Taxa de queda do potencial elétrico nos estudos de Oliveira (2014)	Perda de Área Eletroquimicamente Ativa (AEA) – expressão (8)
Serpentina 115 Cg 04 – I	36,0 $\mu\text{V h}^{-1}$	37,0 $\mu\text{V h}^{-1}$	1577 \rightarrow 1573 = 4 cm^2
Serpentina 115 Cg 04 – II	25,0 $\mu\text{V h}^{-1}$ *	37,0 $\mu\text{V h}^{-1}$	1273 \rightarrow 1190 = 83 cm^2
Serpentina 115 Cg 04 – III	-	-	-
Serpentina 115 Cg 04 – IV	Falha	-	-
Serpentina 115 Cg 04 – V	1240,0 $\mu\text{V h}^{-1}$ **	520,0 $\mu\text{V h}^{-1}$	41 \rightarrow 27 = 14 cm^2
Serpentina 115 Cg 04 – VI	121,0 $\mu\text{V h}^{-1}$ ***	90,0 $\mu\text{V h}^{-1}$	1138 \rightarrow 862 = 276 cm^2

* 12,5 mV / 500 h = 25,0 $\mu\text{V h}^{-1}$; ** 300 mV / 200 h = 1500 $\mu\text{V h}^{-1}$; *** 60 mV / 500 h = 121 $\mu\text{V h}^{-1}$.

Fonte: próprio autor e (OLIVEIRA, 2014)

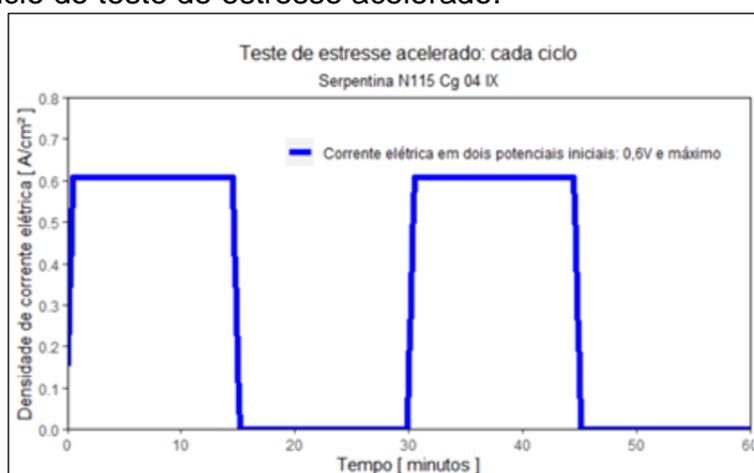
Na coluna de taxa de queda do potencial elétrico calculada, da Tabela 10, pode-se observar que os valores obtidos nos experimentos com os substratos tecido de carbono com ELAT (Serpentina 115 Cg 04 – I e Serpentina 115 Cg 04 – II) e o MPL (Serpentina 115 Cg 04 – VI) são compatíveis com os valores encontrados no trabalho de Oliveira (OLIVEIRA, 2014b). Os valores obtidos nos experimentos com o papel de carbono Toray (Serpentina 115 Cg 04 – III, Serpentina 115 Cg 04 – IV e Serpentina 115 Cg 04 – V), mesmo com 3 tentativas, empregando o processo de prensagem na Serpentina 115 Cg 04 – IV e não empregando a prensagem nas Serpentina 115 Cg 04 – III e Serpentina 115 Cg 04 – V não atingiram um comportamento, na geração de energia e na durabilidade, similar ao conquistado pelos demais substratos devido problema de contato entre os componentes do MEA.

É importante destacar que os resultados desta análise indicaram que as taxas de queda de potencial elétrico das células produzidas no IPEN ficaram um pouco acima dos valores publicados na literatura, seção 3 (Revisão da Literatura). Os valores variam no intervalo de 0,5 a 120 $\mu\text{V h}^{-1}$ e a maior parte está no intervalo de 2 a 6 $\mu\text{V h}^{-1}$. No entanto, as informações reportadas na literatura são incompletas no que se refere ao processo de produção dos MEA, parâmetros operacionais das células a combustível durante os testes e outras informações julgadas relevantes para fazer a comparação com os resultados deste estudo.

5.4 Teste de estresse acelerado (TEA) – ELAT

Os ciclos realizados em todas as células a combustível (CaC) no teste de estresse acelerado (TEA) são representados no gráfico da Figura 25. Durante 15 min a CaC é mantida na geração de corrente elétrica cuja referência era a condição inicial no potencial de 0,6 V, nesta condição as vazões dos gases reagentes são 220 mL min^{-1} para o hidrogênio e 180 mL min^{-1} para o oxigênio. Após essa etapa, a CaC é submetida a outros 15 min em corrente elétrica igual a 0 (zero), ou seja, circuito elétrico aberto (sem carga elétrica), nesta condição a vazão de gases reagentes é mantida no valor mínimo.

Figura 25 – Ciclo do teste de estresse acelerado.

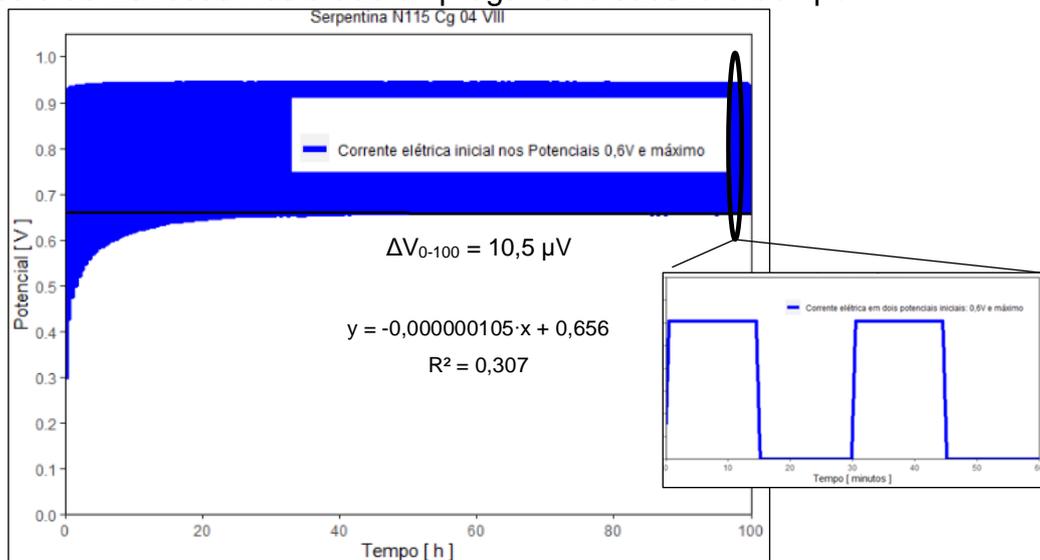


Condições operacionais, conforme Tabela 9.

Fonte: próprio autor.

Para a célula a combustível construída com o substrato de tecido de carbono com camada difusora de gases (GDL) do tipo ELAT foi obtido o resultado do teste de estresse acelerado na Figura 26. As curvas de polarização e de correspondentes curvas de potência levantadas no início e no final do teste estão expostas na Figura 27. Os voltamogramas cíclicos obtidos antes e após o teste de estresse acelerado para o ânodo estão representados na Figura 28 (a) para o ânodo e na Figura 28 (b) para o cátodo. Os testes de espectroscopia de impedância eletroquímica inicial e final são apresentados na Figura 29.

Figura 26 – Teste de Estresse Acelerado empregando o substrato do tipo ELAT.

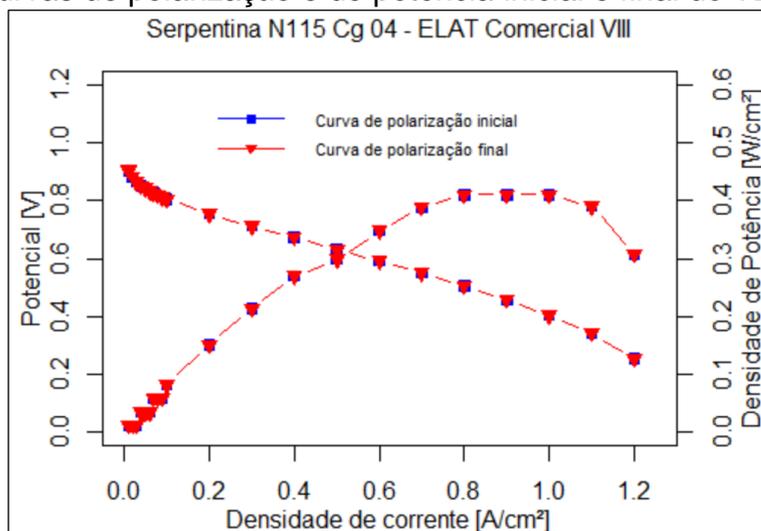


Condições operacionais, conforme Tabela 9.

Fonte: próprio autor.

No período de 100 h que a célula a combustível empregando o substrato GDL do tipo ELAT ficou em operação, nas condições operacionais da Tabela 9, observou-se que a degradação de seu potencial foi de $10,5 \mu V$, ou seja, a taxa de degradação foi $0,1 \mu V \cdot h^{-1}$.

Figura 27 – Curvas de polarização e de potência inicial e final do TEA, ELAT.

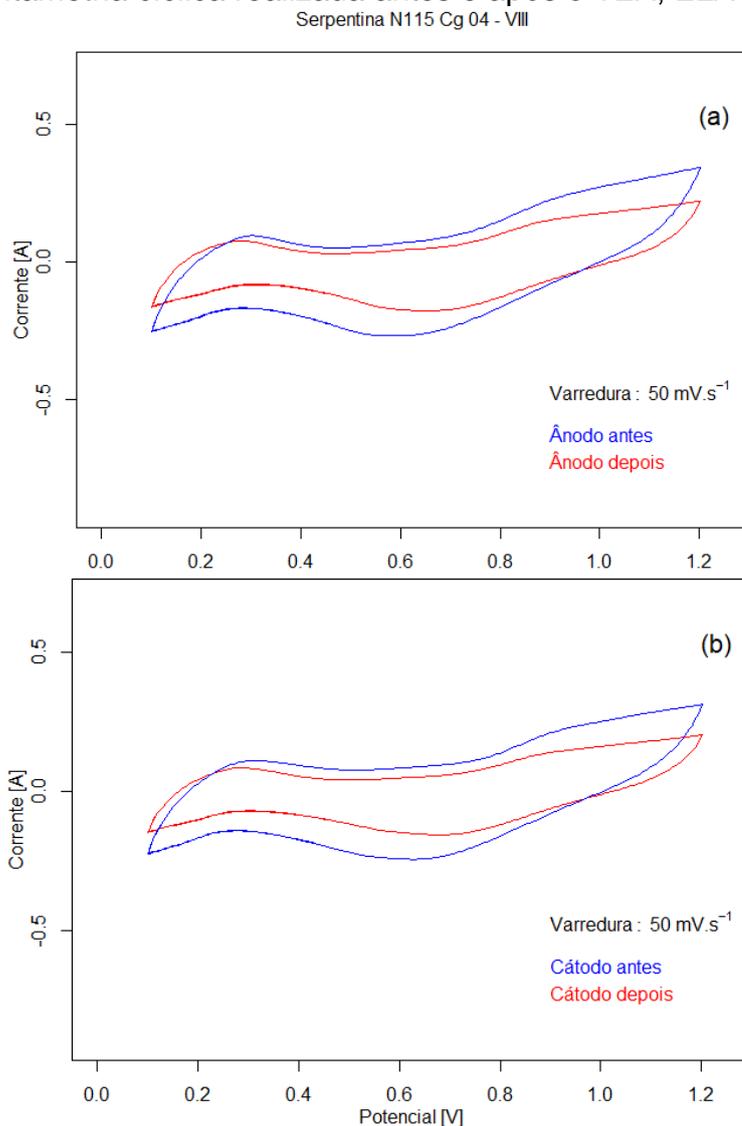


Condições operacionais, conforme Tabela 9.

Fonte: próprio autor.

As curvas de polarização apresentadas na Figura 27 mostram perfis idênticos para o MEA formado pelo ELAT na condição de teste acelerado demonstrando que nessas condições operacionais, os componentes não sofrem processos degradativos irreversíveis. Esse resultado está em total concordância com a baixa da taxa de degradação observada para esse MEA.

Figura 28 – Voltametria cíclica realizada antes e após o TEA, ELAT.



Fonte: próprio autor.

Os voltamogramas cíclicos, Figura 28, obtidos anterior e posteriormente aos testes de estresse acelerado (TEA), tanto do lado do ânodo quanto do lado do cátodo, foram similares. Após o teste de estresse acelerado os resultados das voltametrias foram aplicados novamente na expressão (8) para a determinação das áreas eletroquimicamente ativas (AEA):

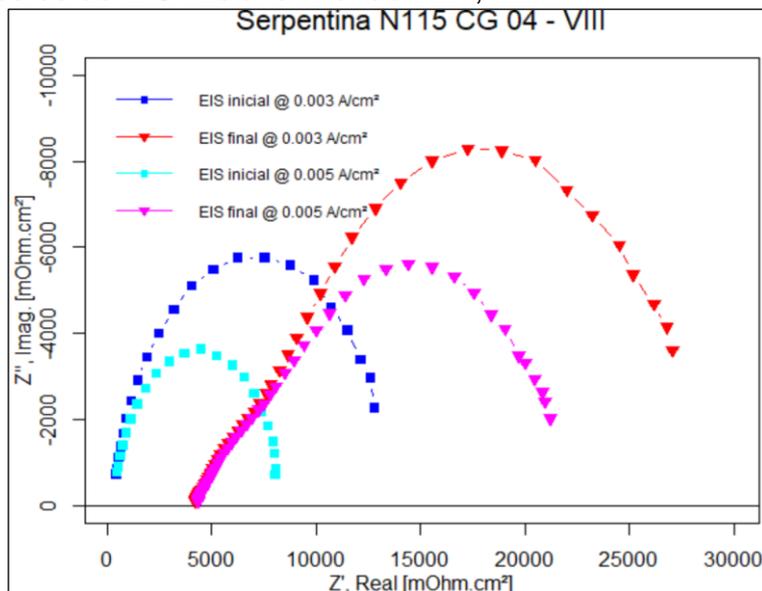
$$AEA_{\text{cátodo inicial}} = \frac{Q}{v q_H^0} = \frac{0,004585621}{50mV.s^{-1} \cdot 210 \mu C \cdot cm^{-2}} = 597 \text{ cm}^2 \quad (23)$$

$$AEA_{\text{cátodo final}} = \frac{Q}{v q_H^0} = \frac{0,006270591}{50mV.s^{-1} \cdot 210 \mu C \cdot cm^{-2}} = 437 \text{ cm}^2 \quad (24)$$

Os valores obtidos de AEA indicam uma ligeira diminuição na área superficial dos eletrodos (ânodo e cátodo), sugerindo que as condições aplicadas de TEA não promovem significativamente coalescência de partículas de Pt/C de modo a afetar a resposta de durabilidade. Cabe ressaltar que os voltamogramas cíclicos e, por consequência as AEAs, para ânodo e cátodo foram similares.

Na Figura 29 é mostrado o resultado da Espectrômetro de Impedância Eletroquímica. As curvas correspondem ao comportamento da célula no início do teste de estresse acelerado e após 100 h de teste.

Figura 29 – Testes de EIS inicial e final ao TEA, ELAT.



Condições operacionais, conforme Tabela 9.

Fonte: próprio autor.

Analisando as curvas das EIS iniciais e finais da Figura 29 observa-se que ambas as densidades de corrente as curvas sofreram deslocamento no eixo da impedância real, tanto em altas (10 kHz) como em baixas frequências (100 mHz). O que pode representar desgaste da condutibilidade protônica da membrana e da resistência ôhmica das placas e eletrodos. O primeiro intercepto equivale à resistência da solução, o que, nesse caso, está associada à resistência da membrana de Nafion. A diferença entre o Z' do segundo e primeiro intercepto equivale a resistência do eletrodo (resistência de transferência de carga), relacionada, como dito anteriormente, à RRO. Observa-se, dessa forma, que os deslocamentos em Z' para os MEAs “frescos” (EIS inicial) e pós testes de durabilidade (EIS final) decorrem da variação das resistências (da membrana e da transferência de carga). Os valores de impedância no teste com a densidade de corrente elétrica contínua de $0,4 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, levando em consideração as expressões (15), (16) e (17), são:

Condição inicial:

$R_2 = 150 \text{ mOhm}\cdot\text{cm}^{-2}$ (1º ponto nas abscissas da Figura 29 = R2 da Figura 14)

$R_s = 8.000 \text{ mOhm}\cdot\text{cm}^{-2}$ (2º ponto nas abscissas da Figura 29 = R1+R2 da Figura 14)

$$R_1 = R_s - R_2 = 8.000 - 150 = 7.850 \text{ mOhm}\cdot\text{cm}^{-2}$$

Condição final:

$$R_2 = 4.500 \text{ mOhm}\cdot\text{cm}^{-2}$$

$$R_s = 21.000 \text{ mOhm}\cdot\text{cm}^{-2}$$

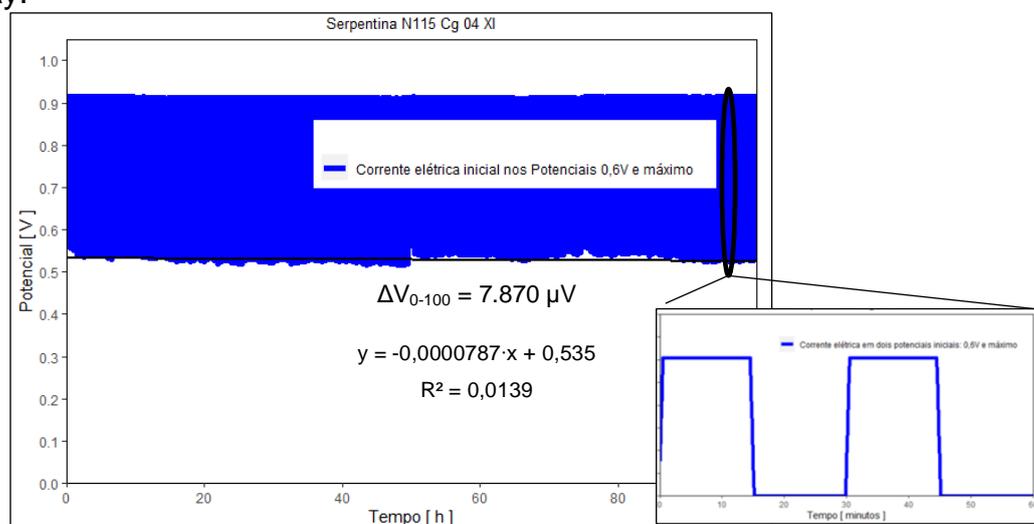
$$R_1 = R_s - R_2 = 21.000 - 4.500 = 16.500 \text{ mOhm}\cdot\text{cm}^{-2}$$

O que pode representar desgaste da área eletroquimicamente ativa, na transferência de carga e da condutibilidade protônica da membrana.

5.5 Teste de estresse acelerado (TEA) – Toray

Para a célula a combustível construída com o substrato de papel de carbono (Toray) foi obtido o resultado do teste de estresse acelerado na Figura 30. As curvas de polarização e de correspondentes curvas de potência levantadas no início e no final do teste estão expostas na Figura 31. Os voltamogramas cíclicos obtidos antes e após o teste de estresse acelerado estão representados na Figura 32 (a) para o ânodo e na Figura 32 (b) para o cátodo. Os testes de espectroscopia de impedância eletroquímica inicial e final são apresentados na Figura 33.

Figura 30 – Teste de Estresse Acelerado empregando o substrato papel de carbono, Toray.

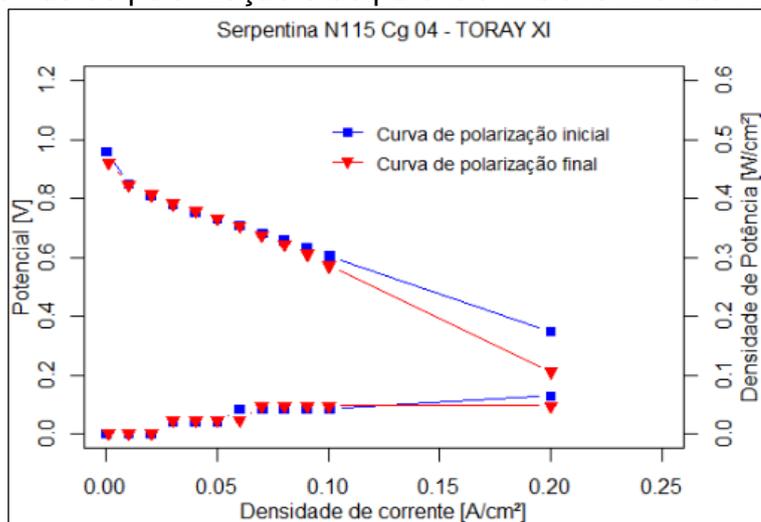


Condições operacionais, conforme Tabela 9.

Fonte: próprio autor.

No período de 100 h que a célula a combustível empregando o substrato papel de carbono (Toray) ficou em operação, nas condições operacionais da Tabela 9, observou-se que a degradação de seu potencial foi de 7.870 μV , conforme Figura 30, ou seja, a taxa de degradação foi 78,7 $\mu V \cdot h^{-1}$. O teste de estresse acelerado é iniciado no potencial elétrico 0,6 V e máximo (superior a 0,9 V). No potencial de 0,6 V, a densidade de corrente gerada pela célula a combustível foi de 0,01 $A \cdot h^{-1}$, muito aquém da geração das demais células a combustível, empregando ELAT ou MPL. Entretanto, o comportamento do papel de carbono no teste de estresse acelerado corroborou com o seu comportamento no teste de durabilidade de longa duração, ressaltando um problema estrutural com o MEA não tendo relação direta com a resposta de durabilidade.

Figura 31 – Curvas de polarização e de potência inicial e final do TEA, Toray.

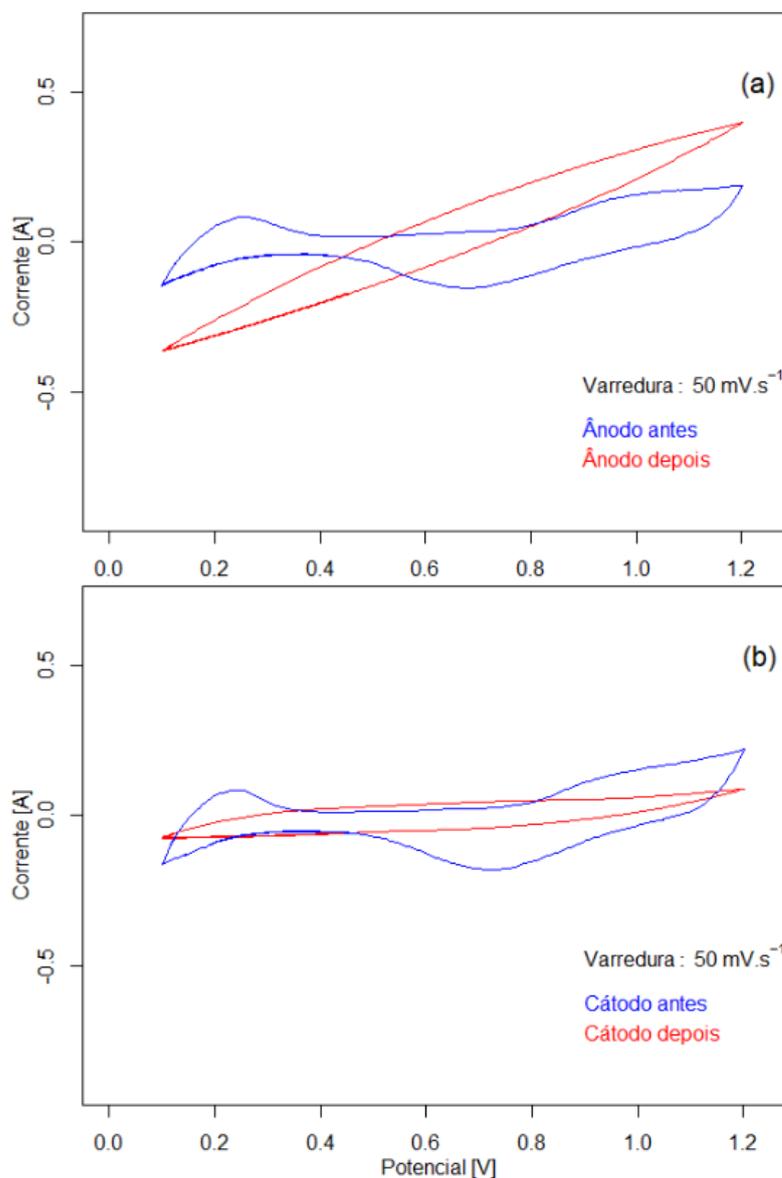


Condições operacionais, conforme Tabela 9.

Fonte: próprio autor.

O resultado dos testes eletroquímicos da célula contendo papel de carbono (Toray) foi inferior ao resultado das demais células com os outros substratos, conforme observado no TDLD. As Figuras 31, 32 e 33 mostram o comportamento da CaC empregando o papel de carbono, Toray.

Figura 32 – Voltametria cíclica realizada antes e após o TEA, Toray.
Serpentina N115 Cg 04 - XI



(a) lado do ânodo e (b) lado do cátodo.

Condições operacionais: 300 mL min⁻¹ (tanto Hidrogênio quanto Nitrogênio),
Temperatura da célula e dos gases: 70° C, UR em excesso.

Fonte: próprio autor.

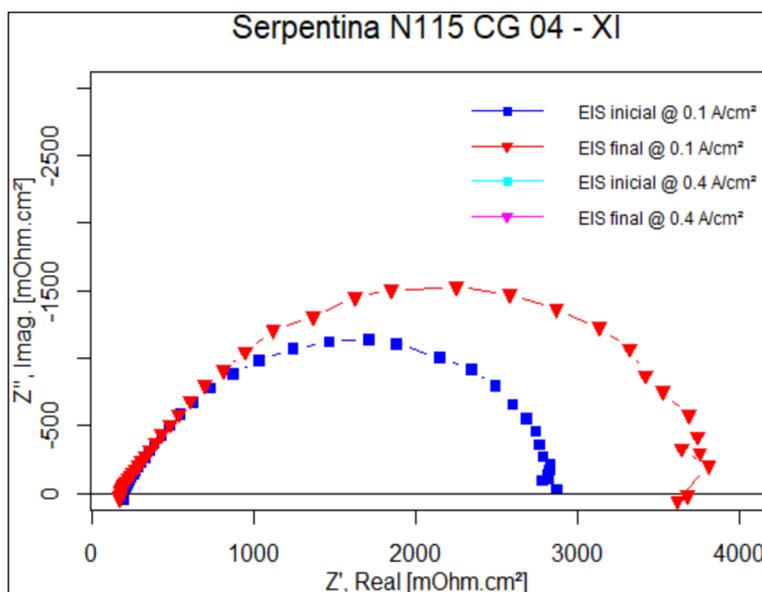
Os testes de voltametria cíclica confirmam que a área eletroquimicamente ativa dos eletrodos empregando papel de carbono era inferior às áreas encontradas nas células com outros substratos. Após o teste de estresse acelerado os resultados das voltametrias foram aplicados novamente na expressão (8) para a determinação das áreas eletroquimicamente ativas (AEA):

$$AEA_{Cátodo\ inicial} = \frac{Q}{v q_H^0} = \frac{0,008064462}{50mV.s^{-1} \cdot 210 \mu C \cdot cm^{-2}} = 768\ cm^2 \quad (25)$$

$$AEA_{Cátodo\ final} = \frac{Q}{v q_H^0} = \frac{0,0}{50mV.s^{-1} \cdot 210 \mu C \cdot cm^{-2}} = 0\ cm^2 \quad (26)$$

O teste de voltametria final não apresentou a região de dessorção de hidrogênio no voltamograma, por esse motivo não foi possível observar a perda da área eletroquimicamente ativa.

Figura 33 – Testes de EIS inicial e final ao TEA, Toray.



Condições operacionais, conforme Tabela 9.

Fonte: próprio autor.

O teste de espectroscopia de impedância eletroquímica na célula a combustível empregando papel de carbono (Toray) só foi possível na densidade de corrente de $0,1\ A \cdot cm^{-2}$, a outra condição ($0,4\ A \cdot cm^{-2}$) não foi realizada porque a célula não atingiu esse desempenho. O primeiro intercepto equivale à resistência da solução, o que, nesse caso, está associada à resistência da membrana de Nafion. A diferença entre o Z' do segundo e primeiro intercepto equivale a

resistência do eletrodo (resistência de transferência de carga), relacionada, como dito anteriormente, à RRO. Observa-se, dessa forma, que os deslocamentos em Z' para os MEAs “frescos” (EIS inicial) e pós testes de durabilidade (EIS final) decorre da variação da resistência do eletrodo. Os valores de impedância no teste com a densidade de corrente elétrica contínua de $0,1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, levando em consideração as expressões (15), (16) e (17), são:

Condição inicial:

$R_2 = 250 \text{ mOhm}\cdot\text{cm}^{-2}$ (1º ponto nas abscissas da Figura 33 = R_2 da Figura 14)

$R_s = 2.900 \text{ mOhm}\cdot\text{cm}^{-2}$ (2º ponto nas abscissas da Figura 33 = R_1+R_2 da Figura 14)

$$R_1 = R_s - R_2 = 2.900 - 250 = 2650 \text{ mOhm}\cdot\text{cm}^{-2}$$

Condição final:

$$R_2 = 250 \text{ mOhm}\cdot\text{cm}^{-2}$$

$$R_s = 3.800 \text{ mOhm}\cdot\text{cm}^{-2}$$

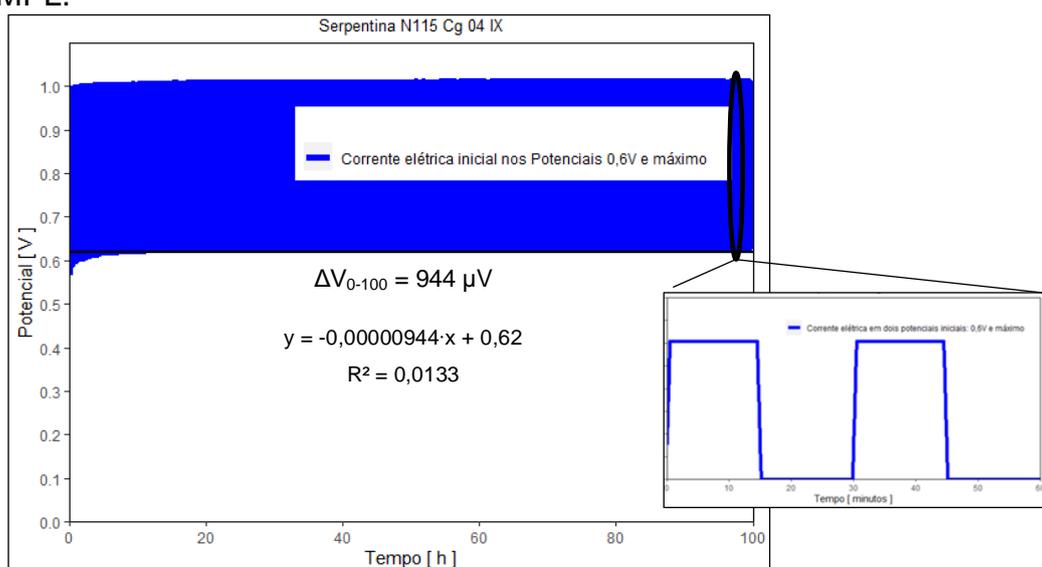
$$R_1 = R_s - R_2 = 3.800 - 250 = 3550 \text{ mOhm}\cdot\text{cm}^{-2}$$

Os resultados de EIS combinados com os resultados de polarização e voltametria cíclica confirmam a presença de uma componente resistiva predominante, possivelmente resultante do baixo contato elétrico entre os componentes de células e, portanto, elevada queda ôhmica, como já discutido.

5.6 Teste de estresse acelerado (TEA) – MPL

Para a célula a combustível construída com o substrato de camada microporosa (MPL) foi obtido o resultado do teste de estresse acelerado na Figura 34. As curvas de polarização e correspondentes curvas de potência levantadas no início e no final do teste estão expostas na Figura 35. Os voltamogramas cíclicos obtidos antes e após o teste de estresse acelerado estão representados na Figura 36 (a) para o ânodo e na Figura 36 (b) para o cátodo. Os testes de espectroscopia de impedância eletroquímica inicial e final são apresentados na Figura 37.

Figura 34 – Teste de Estresse Acelerado empregando o substrato camada microporosa, MPL.



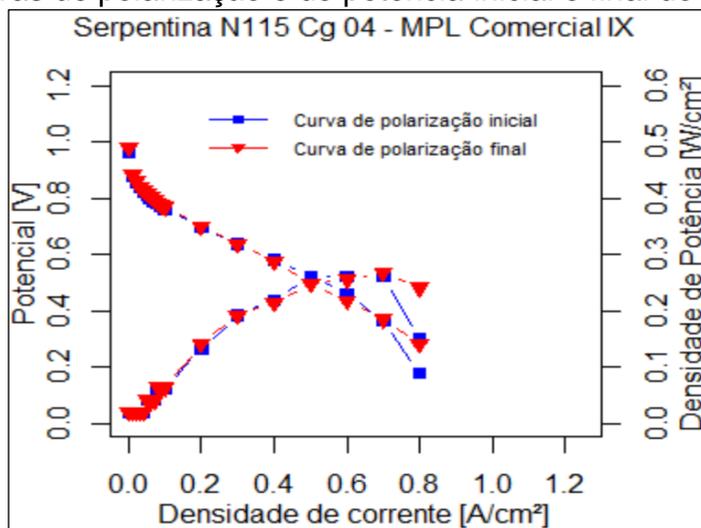
Condições operacionais, conforme Tabela 9.

Fonte: próprio autor.

O teste de degradação por TEA do MEA composto pelo substrato de MPL demonstra uma taxa de degradação de $944 \mu V \cdot 100 h^{-1}$ ou $9,4 \mu V \cdot h^{-1}$. Esse valor é menor que o observado para o Toray, mas é maior se comparado ao valor obtido para ELAT, o que está em total concordância com os resultados de durabilidade obtidos em estado estacionário (TDLD).

As curvas de polarização no início e no final do teste de estresse acelerado (Figura 35) previstas se mostraram similares, indicando que não houve degradação importante nos componentes, principalmente membrana de Nafion, que é mais comumente degradada em condições de ciclagem acelerada, particularmente em potencial de circuito aberto.

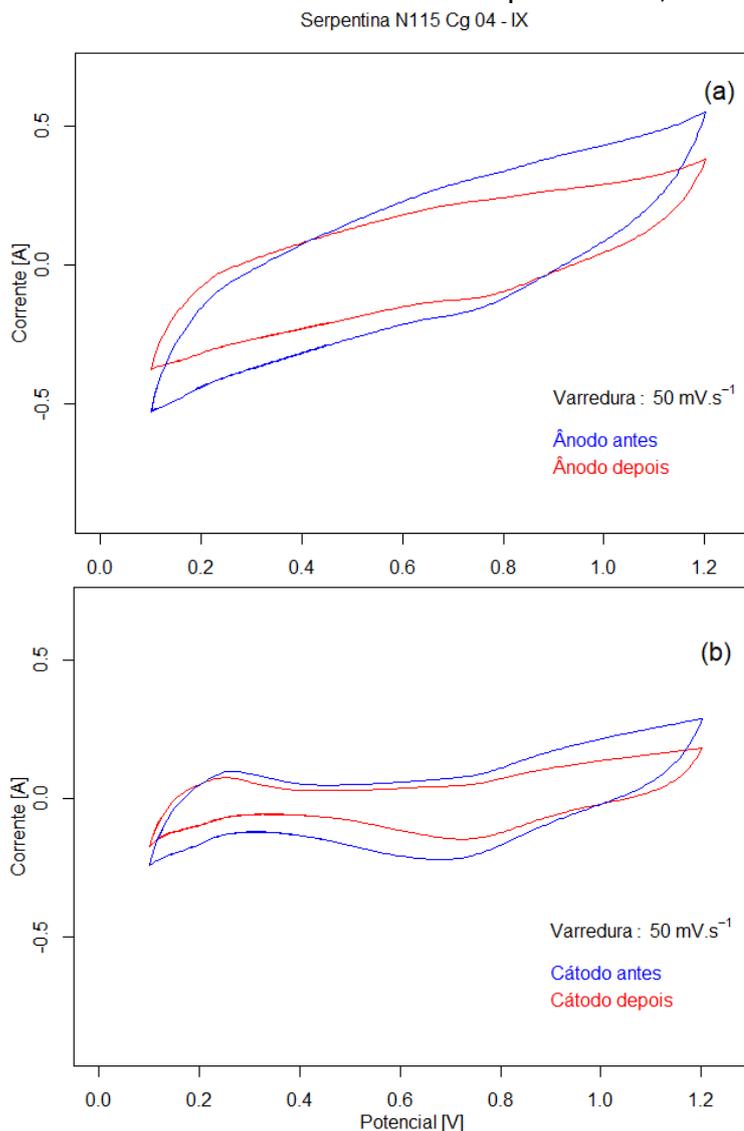
Figura 35 – Curvas de polarização e de potência inicial e final do TEA, MPL.



Condições operacionais, conforme Tabela 9.

Fonte: próprio autor.

Figura 36 – Voltametria cíclica realizada antes e após o TEA, MPL.



(a) lado do ânodo e (b) lado do cátodo.

Condições operacionais: 300 mL min⁻¹ (tanto Hidrogênio quanto Nitrogênio),
Temperatura da célula e dos gases: 70° C, UR em excesso.

Fonte: próprio autor.

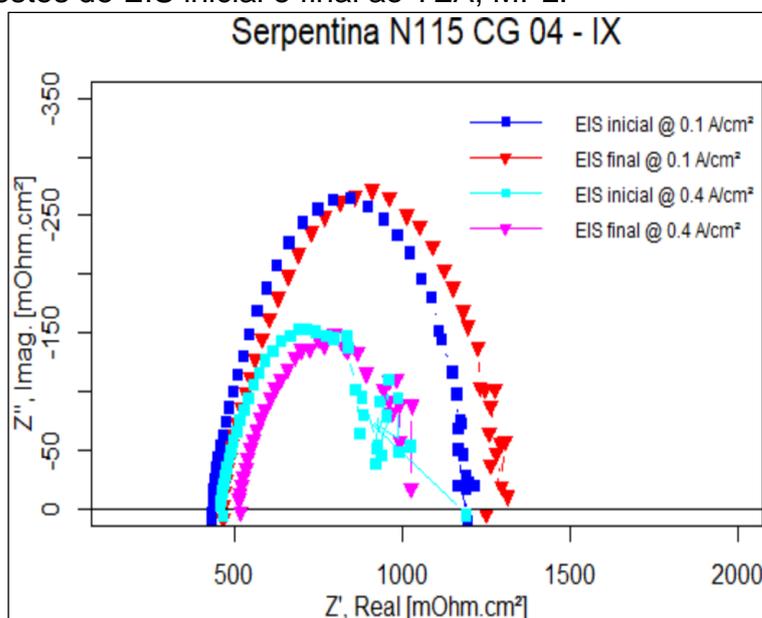
O resultado dos testes de voltametria cíclica, Figura 36, realizados no início dos testes de estresse acelerado (TEA) foi utilizado para a definição do eletrodo instalado no lado do cátodo. Após o teste de estresse acelerado os resultados das voltametrias foram aplicados novamente na expressão (8) para a determinação das áreas eletroquimicamente ativas (AEA):

$$AEA_{\text{Cátodo inicial}} = \frac{Q}{v q_H^0} = \frac{0,005931228}{50mV.s^{-1} \cdot 210 \mu C \cdot cm^{-2}} = 565 \text{ cm}^2 \quad (27)$$

$$AEA_{\text{Cátodo final}} = \frac{Q}{v q_H^0} = \frac{0,005721171}{50mV.s^{-1} \cdot 210 \mu C \cdot cm^{-2}} = 545 \text{ cm}^2 \quad (28)$$

Os resultados de AEA para o cátodo antes e depois do teste acelerado indicam que o substrato de MPL não favorece os processos de coalescência de partículas do catalisador sob condições de degradação acelerada. Portanto, os efeitos de degradação evidenciados podem estar relacionados a uma leve diminuição da condutividade da membrana de Nafion, que não afeta diretamente a resposta de desempenho, ou do MEA como um todo também não evidenciado em curvas de polarização.

Figura 37 – Testes de EIS inicial e final ao TEA, MPL.



Condições operacionais, conforme Tabela 9.

Fonte: próprio autor.

Analisando as curvas das EIS iniciais e finais da Figura 37 observa-se que em ambas as densidades de corrente as curvas sofreram pouco deslocamento no eixo da impedância real, principalmente ao que se refere às impedâncias da membrana

(R_s , primeiro intercepto) e do eletrodo, o qual está associado ao segundo intercepto. O deslocamento do primeiro intercepto é um indicativo que a membrana de Nafion sofre algum processo degradativo sob condições de TEA. A diferença entre o Z' do segundo e primeiro intercepto equivale a resistência do eletrodo (resistência de transferência de carga), relacionada, como dito anteriormente, à RRO. Observa-se, dessa forma, que os deslocamentos em Z' para os MEAs “frescos” (EIS inicial) e pós testes de durabilidade (EIS final) decorrem baixas variações em ambas as resistências (membrana e transferência de carga). Os valores de impedância no teste com a densidade de corrente elétrica contínua de $0,4 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, levando em consideração as expressões (15), (16) e (17), são:

Condição inicial:

$$R_2 = 450 \text{ mOhm}\cdot\text{cm}^{-2} \text{ (1}^\circ \text{ ponto nas abscissas da Figura 37 = R}_2 \text{ da Figura 14)}$$

$$R_s = 850 \text{ mOhm}\cdot\text{cm}^{-2} \text{ (2}^\circ \text{ ponto nas abscissas da Figura 37 = R}_1 + R_2 \text{ da Figura 14)}$$

$$R_1 = R_s - R_2 = 850 - 450 = 400 \text{ mOhm}\cdot\text{cm}^{-2}$$

Condição final:

$$R_2 = 520 \text{ mOhm}\cdot\text{cm}^{-2}$$

$$R_s = 1.000 \text{ mOhm}\cdot\text{cm}^{-2}$$

$$R_1 = R_s - R_2 = 1.000 - 520 = 480 \text{ mOhm}\cdot\text{cm}^{-2}$$

Na Tabela 11, os três casos analisados pelo método de cálculo apresentado na expressão (10) da seção 4 foram comparados com as taxas de queda do potencial elétrico encontrados no trabalho de Oliveira (OLIVEIRA, 2014) também calculadas da mesma forma.

Tabela 11 – Resultados da análise dos dados de desempenho das células a combustível do tipo PEM testadas em estresse acelerado.

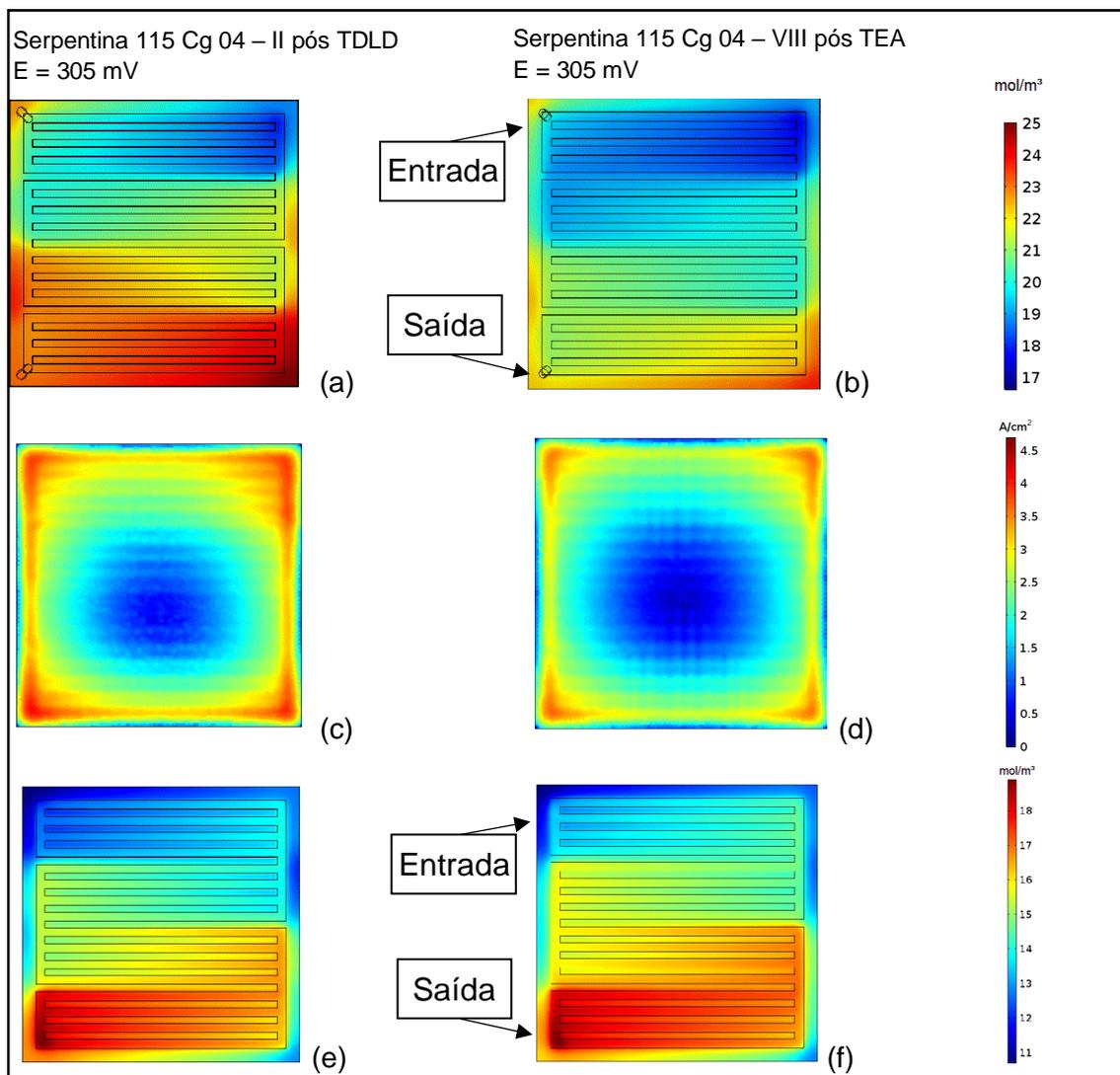
Unidade de teste	Taxa de queda do potencial elétrico calculada, na fase ON expressão (10)	Taxa de queda do potencial elétrico, na fase ON, estudos de Oliveira (2014)	Perda de Área Eletroquimicamente Ativa (AEA) expressão (8)
Serpentina 115 Cg 04 – VII	Falha	-	-
Serpentina 115 Cg 04 – VIII (ELAT)	10,5 $\mu\text{V } 100 \text{ h}^{-1}$	32 $\text{mV } 100 \text{ h}^{-1}$	597 \rightarrow 437 = 160
Serpentina 115 Cg 04 – IX (MPL)	944,0 $\mu\text{V } 100 \text{ h}^{-1}$	-	565 \rightarrow 545 = 20
Serpentina 115 Cg 04 – X	Falha	-	-
Serpentina 115 Cg 04 – XI (TORAY)	7.870,0 $\mu\text{V } 100 \text{ h}^{-1}$	282 $\text{mV } 100 \text{ h}^{-1}$	768 \rightarrow 0 = 768

Fonte: próprio autor e (OLIVEIRA, 2014)

5.7 Aplicação dos resultados do ELAT por simulação numérica

As Figuras 38(a) e (b) apresentam a formação de água no interior da célula no TDLD e no TEA, respectivamente. As Figuras 38(c) e (d) retratam a região eletroquimicamente ativa no TDLD e TEA, respectivamente. Já as concentrações molares de oxigênio são apresentadas na Figura 38(e) para o TDLD e Figura 38(f) para o TEA.

Figura 38 – Simulação final do TDL D e TEA com ELAT.



(a) Concentração de água no cátodo da Serpentina 115 Cg 04 – II pós TDL D, (b) Concentração de água no cátodo da Serpentina 115 Cg 04 – VIII pós TEA, (c) Distribuição de densidade de corrente na membrana da Serpentina 115 Cg 04 – II pós TDL D, (d) Distribuição de densidade de corrente na membrana da Serpentina 115 Cg 04 – VIII pós TEA, (e) Concentração molar de O_2 na Serpentina 115 Cg 04 – II pós TDL D, (f) concentração molar de O_2 na Serpentina 115 Cg 04 – VIII pós TEA. Condições operacionais de ambas as simulações, conforme Tabela 7.

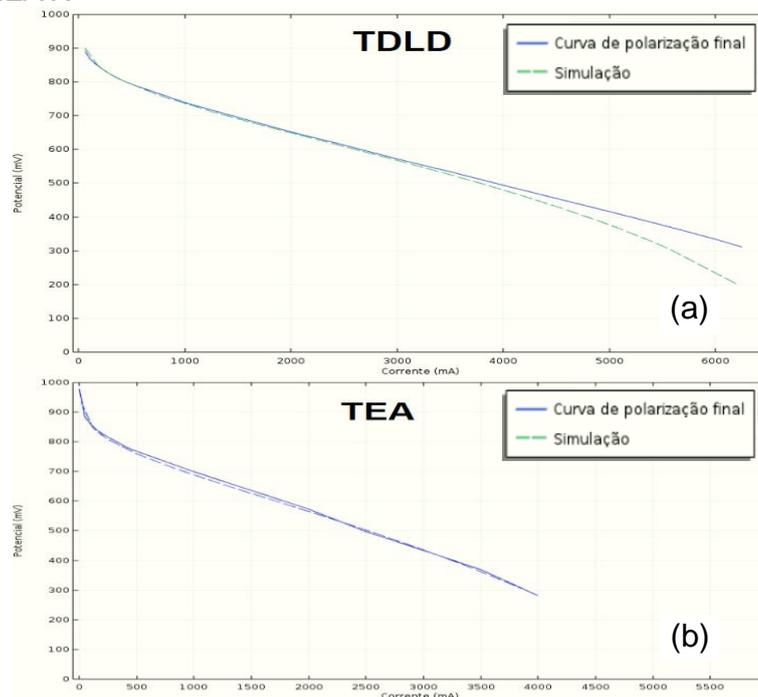
Fonte: Simulação COMSOL, próprio autor.

Pode-se observar que a concentração de água no cátodo, produto da reação eletroquímica, é maior no teste de longa duração que no teste de estresse acelerado. A distribuição de densidade de corrente e a concentração molar de O_2 também apresentou uma atividade superior no teste de longa duração. O comparativo permite concluir que após o teste de durabilidade a maior área ativa específica no TDL D representa menor perda por ativação. Entretanto a perda por

concentração é maior no modelo TDLD, pois a redução da concentração de oxigênio foi maior e houve maior geração de água na saída do cátodo, contribuindo com o encharcamento dos eletrodos.

Na Figura 39 (a) é possível observar que a curva de polarização do teste de durabilidade de longa duração na região de ativação (início da curva) se aproxima significativamente da curva experimental, observa-se menor perda por ativação em comparação ao teste de estresse acelerado, Figura 39 (b). Já nessa mesma curva, porém, na região das perdas por concentração (final da curva) observa-se que essa perda por concentração é maior no ensaio de TDLD que no ensaio de TEA.

Figura 39 – Teste dos efeitos da AEA da camada catalítica na curva de polarização de um modelo numérico de PEMFC e comparação com os resultados experimentais, ELAT.



- (a) Curva de polarização final do teste de durabilidade de longa duração da Serpentina 115 Cg 04 – II: Área ativa específica da camada catalítica: $4900 \text{ cm}^2/\text{mg}$
- (b) Curva de polarização final do teste de durabilidade de estresse acelerado da Serpentina 115 Cg 04 – VIII: Área ativa específica da camada catalítica: $2600 \text{ cm}^2/\text{mg}$
- Condições operacionais de ambas as simulações, conforme Tabela 7.

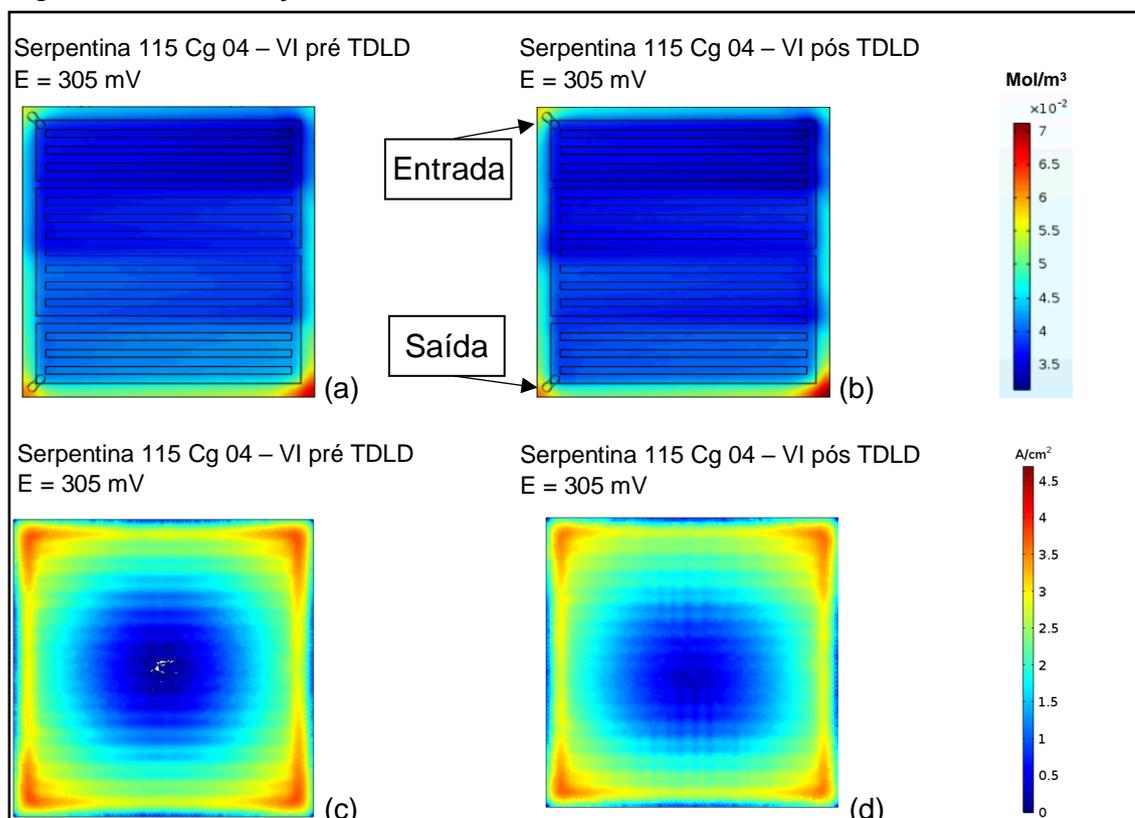
Fonte: Simulação COMSOL, próprio autor.

As curvas da Figura 39 mostram a similaridade entre o modelo matemático da simulação e a célula a combustível ensaiada. Pode-se observar que na condição de teste de longa duração, cujo potencial elétrico inicia-se em 0,6 V, e na região da energia de ativação, tanto a curva de polarização real quanto a do modelo matemático são equivalentes, validando o modelo usado.

5.8 Aplicação dos resultados do MPL por simulação numérica

As Figuras 40(a) e (b) apresentam a formação de água no interior da célula no início e no final do TDLD, respectivamente. Já a Figura 40(c) retrata a região eletroquimicamente ativa no início do TDLD e a Figura 40(d) retrata a região eletroquimicamente ativa no final no TDLD.

Figura 40 – Simulação inicial e final do TDLD com MPL.

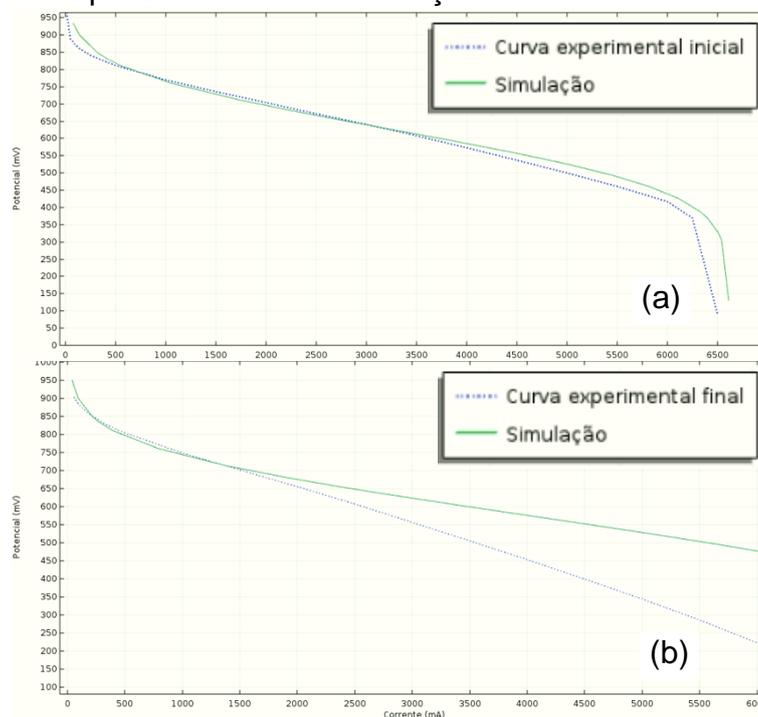


(a) Concentração de água no cátodo da Serpentina 115 Cg 04 – VI pré TDLD, (b) Concentração de água no cátodo da Serpentina 115 Cg 04 – VI pós TDLD, (c) Distribuição de densidade de corrente na Serpentina 115 Cg 04 – VI pré TDLD, (d) Distribuição de densidade de corrente na Serpentina 115 Cg 04 – VI pós TDLD. Condições operacionais de ambas as simulações, conforme Tabela 7. Fonte: Simulação COMSOL, próprio autor.

Pode-se observar que a concentração de água no cátodo, produto da reação eletroquímica, permanece igual durante todo o teste de longa duração. A distribuição de densidade de corrente na membrana também apresentou no início a mesma atividade simulada no final do teste de longa duração. O comparativo permite concluir que após o teste de durabilidade a maior área ativa específica no TDLD representa menor perda por ativação. Da mesma forma, a densidade de corrente na membrana representa que a membrana sofreu pouca degradação.

Na Figura 41 (a) é possível observar que a curva de polarização do teste de durabilidade de longa duração na região de ativação (início da curva) se aproxima significativamente da curva experimental, observa-se menor perda por ativação em comparação ao teste de estresse acelerado, Figura 41 (b). Já nessa mesma curva, porém, na região das perdas ôhmicas (meio da curva) observa-se que essa perda é maior no final do ensaio de TDLD que no início dele.

Figura 41 – Efeitos da perda ôhmica na simulação da célula a combustível.



- (a) Curva de polarização final do teste de durabilidade de longa duração da Serpentina 115 Cg 04 – II: Área ativa específica da camada catalítica: 4900 cm²/mg
 (b) Curva de polarização final do teste de durabilidade de estresse acelerado da Serpentina 115 Cg 04 – VIII: Área ativa específica da camada catalítica: 2600 cm²/mg
 Condições operacionais de ambas as simulações, conforme Tabela 7.

Fonte: Simulação COMSOL, próprio autor.

As curvas da Figura 41 mostram a similaridade entre o modelo matemático da simulação e a célula a combustível ensaiada no início do teste. Enquanto, no final do teste, o simulador não conseguiu representar a perda ôhmica ocorrida. Pode-se observar que na condição de teste de longa duração, cujo potencial elétrico iniciava-se em 0,6 V, e na região da energia de ativação, tanto a curva de polarização real quanto a do modelo matemático não são equivalentes, invalidando o modelo usado.

6 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os testes de durabilidade de longa duração das células a combustível com os três substratos, camada difusora de gases de tecido de carbono do tipo ELAT (LT 1400W), camada difusora de gases microporosa (MPL, W1S1005) e papel de carbono (Toray, TGP-H-60), demonstraram que o ELAT teve perda de 12,5 mV após 500 h de teste, Figura 9. Já para a célula empregando o MPL, a perda foi de 60 mV após o mesmo período, Figura 20. A célula com o menor desempenho foi a que empregou papel de carbono (Toray), a perda após 200 h atingiu o valor mínimo de tensão, abortando o teste, ou seja, a perda atingiu 0,3 V no período de 200 h, Figura 15.

As curvas de polarização e de potência antes e após os testes de durabilidade de longa duração das células a combustível com os três substratos em estudo apresentam o comportamento da densidade de potência máxima de cada substrato. Para o substrato MPL a densidade de potência máxima foi de $0,5 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ no início do TDLD, decaindo para $0,35 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ no final do TDLD (500 h), Figura 21, esse decaimento se trata das perdas irreversíveis, possivelmente a perda da área eletroquimicamente ativa que ocorre na região de interface entre o eletrodo e a membrana. Já para a célula empregando o substrato GDL do tipo ELAT a densidade de potência máxima foi de $0,54 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ no início do TDLD, decaindo para $0,48 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ no final do TDLD (500 h), Figura 10. A célula com o menor desempenho foi a que empregou o substrato papel de carbono (Toray), a densidade de potência máxima após 200 h não superou $0,025 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$,

conforme demonstrado na Figura 16. As curvas de polarização demonstraram que tanto a célula empregando o substrato MPL quanto o substrato do tipo ELAT na região de perda por ativação foram similares, isso é justificado pela similaridade quantitativa das suas áreas eletroquimicamente ativas. Porém, na região de perda por resistência a perda na célula com substrato MPL é superior à célula empregando o substrato do tipo ELAT, possivelmente justificável pela perda de condutividade do eletrodo, corroborando com a avaliação realizada na comparação entre os testes de longa duração.

Os voltamogramas cíclicos realizados antes e após os TDLD das células com cada um dos substratos em estudo traçam a presença da área eletroquimicamente ativa (A.E.A.), sendo para o ELAT: 1.273 cm² no início e 1.190 cm² no final do teste; para o MPL: 1.138 cm² no início e 862 cm² no final; e para o Toray: 41 cm² no início e 27 cm² no final do TDLD. A partir dos resultados da voltametria cíclica, principalmente com a determinação da A.E.A. foi possível realizar um diagnóstico da CaC quanto ao seu funcionamento.

Na CaC empregando ELAT a voltametria cíclica realizada antes do TDLD diagnosticou uma A.E.A. maior de um dos eletrodos que no outro, Figura 12. Permitindo a escolha do eletrodo usado no cátodo, devido representar o lado mais lento da reação eletroquímica do sistema.

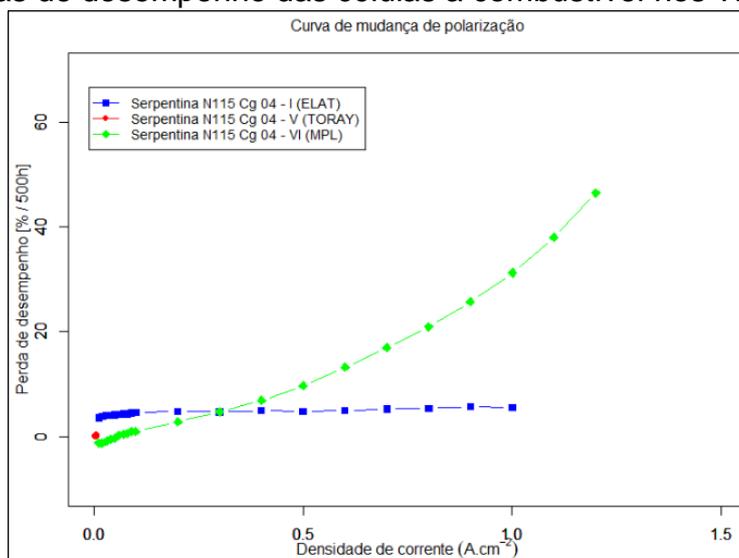
A CaC empregando substrato com camada micro porosa (MPL) obteve uma voltametria cíclica realizada antes do TDLD atípica em um dos eletrodos. O mesmo teste feito no outro eletrodo, que obteve um comportamento superior, Figura 23. Foi percebido que para se obter resultados na voltametria cíclica se faz necessária a ativação da CaC. O protocolo do TDLD, realizado na *FuelCon*, prevê essa ativação, aguardando o sistema eliminar o crescimento espontâneo da geração de energia para iniciar o teste de longa duração. Porém, a máquina de teste *FuelCon* disponibilizada para o teste de longa duração não possui o recurso opcional para o teste de voltametria *in-situ*, sendo necessário o uso da Autolab.

A CaC empregando substrato com papel de carbono (Toray) obteve uma voltametria cíclica com uma AEA de difícil medição, Figura 18. Esse resultado indica que o comportamento da célula, quanto a geração de energia, seria inferior

ao comportamento das demais células empregando os outros substratos testados, o qual foi confirmado nos testes de durabilidade.

Os testes de perda de desempenho ao longo dos ensaios de longa duração das células a combustível com os três substratos permitem observar para o substrato com ELAT que sua perda é a menor entre os três substratos avaliados, durante as 500 h de teste, Figuras 11 e 42. Já para a célula empregando o substrato MPL, a perda de desempenho apresentou uma curva exponencial crescente com o aumento da densidade de corrente elétrica da CaC, durante o mesmo período, Figuras 22 e 42. A célula empregando o substrato papel de carbono (Toray) não conseguiu atingir densidades de corrente superiores a $0,02 \text{ A}\cdot\text{cm}^2$ comprometendo a avaliação de sua perda de desempenho, Figuras 17 e 42.

Figura 42 – Perdas de desempenho das células a combustível nos TDLD.



Condições operacionais, conforme Tabela 8.

Fonte: próprio autor.

Analisando os testes de impedância ao longo dos ensaios de longa duração das células a combustível com os três substratos é possível observar para o substrato do tipo ELAT que inicialmente sua impedância real, quando a impedância imaginária estava em zero, atinge no primeiro ponto das abscissas $205 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ (R_2 , na Tabela 12) aumentando para $340 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ no segundo

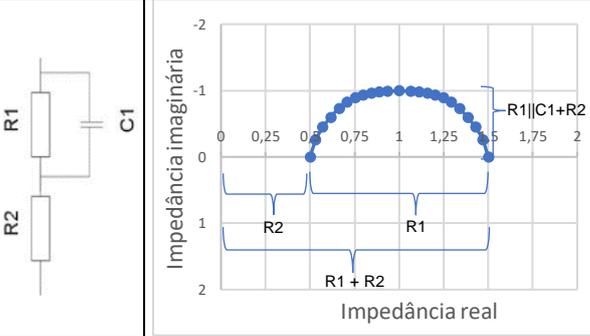
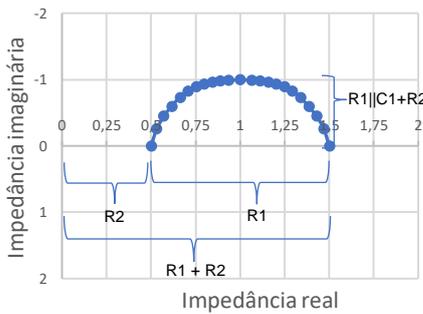
ponto das abscissas ($R1+R2$, na Tabela 12). No final do TDLD a impedância real, quando a impedância imaginária é zero, atinge no primeiro ponto das abscissas $205 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ ($R2$, na Tabela 12) aumentando para $371 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ no segundo ponto das abscissas ($R1+R2$, na Tabela 12), quando em $0,4 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Entretanto, apesar do deslocamento ocorrido no primeiro ponto de cruzamento das abscissas, os valores de impedância não ultrapassaram $400 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$, quando em $0,4 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, conforme demonstrado na Figura 13. Tendo em vista o diagnóstico da Tabela 12, através do teste de impedância, evidencia-se a ocorrência de falha mecânica por contato.

A CaC com substrato MPL apresentou no início do TDLD uma impedância real, quando a impedância imaginária estava em zero, no primeiro ponto das abscissas de $215 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ ($R2$, na Tabela 12) aumentando para $416 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ no segundo ponto das abscissas ($R1+R2$, na Tabela 12). No final do TDLD a impedância real, quando a impedância imaginária estava em zero, o primeiro ponto das abscissas se manteve em $215 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ ($R2$, na Tabela 12) aumentando para $529 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ no segundo ponto das abscissas ($R1+R2$, na Tabela 12), quando em $0,4 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, conforme observado na Figura 24. Baseado na Tabela 12, diagnóstico da célula através do teste de impedância, evidencia-se a ocorrência de falha mecânica por secagem.

A CaC com substrato de papel de carbono (Toray) apresentou elevada impedância real e imaginária, sendo o menor valor com $25.000 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ na impedância exclusivamente real e $15.000 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ na impedância imaginária, Figura 19. Confirmando o baixo desempenho apresentado nos ensaios. Considerando a interrupção do teste devido perdas de contato, não foi possível aplicar o diagnóstico através do teste de impedância.

As perdas nos substratos são causadas pela degradação ocorrida, principalmente, na interface entre o substrato e a camada catalítica. Essa perda causa a diminuição da área eletroquimicamente ativa, ocorrida devido lixiviação ou aglomeração dos sítios catalíticos, influenciadas pela permissividade ou porosidade dos substratos, comprometendo também ao gerenciamento de água e com isso o transporte protônico.

Tabela 12 – Diagnóstico da Célula por teste de impedância.

Circuito equivalente da Célula a Combustível	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	R2 mOhm·cm ⁻²	R1 mOhm·cm ⁻²	C1 mOhm·cm ⁻²	Diagnóstico/ Mecanismo de falha
		→	→	→	Aumento de umidade do gás
	→	→	→	→	Contato
	→	→	→	→	Inundação (balanço de água)
	→	→	→	→	Envenenamento por CO
	→	→	→	→	Secagem
Serpentina N115 Cg 04 – I (TDLD – ELAT)	205→205	135→166	60→100	Contato	
Serpentina N115 Cg 04 – V (TDLD – Toray)	25.000→25.000	105.000→85.000	15.000→25.000	Secagem	
Serpentina N115 Cg 04 – VI (TDLD – MPL)	215→215	201→314	90 → 150	Secagem	
Serpentina N115 Cg 04 – VIII (TEA – ELAT)	150→4.500	7.850→16.500	3.900→5.900	Contato e secagem	
Serpentina N115 Cg 04 – XI (TEA – Toray)	250→250	2.650→3.550	1.100 → 1.550	Secagem	
Serpentina N115 Cg 04 – IX (TEA – MPL)	450→520	400→480	150 → 150	Contato e inundação	

R1: Representa a resistência do transporte protônico pela membrana; R2 = Resistência elétrica dos componentes da célula e da carga; C1: Principalmente influenciada pela Área Eletroquimicamente Ativa da dupla camada eletrônica

Fonte: manual do equipamento *FuelCon Evaluator-C 70415* (BZH005_01).

Para comparação entre as células a combustível submetidas aos testes de durabilidade de longa duração são apresentados na Tabela 13 os resultados da área eletroquimicamente ativa (AEA), a resistência do eletrólito (membrana), a resistência do cátodo, a perda de potencial (E) e a taxa de degradação em $\mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$.

Tabela 13 – Resultados das células no TDLD.

Células	AEA cm ²	R1 mOhm·cm ²	R2 mOhm·cm ²	Taxa de Degradação $\mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$
Serpentina N115 Cg 04 - II (TDLD – ELAT)	1.273→1.190	135→166	205→205	-25,1
Serpentina N115 Cg 04 - V (TDLD – Toray)	41→27	105.000→85.000	25.000→25.000	-1.240,0
Serpentina N115 Cg 04 - VI (TDLD – MPL)	1.138→862	201→314	215→215	-121,0

Fonte: próprio autor

Os testes de estresse acelerado das células a combustível com os três substratos em estudo demonstram, com corrente elétrica maior que zero, para o substrato do tipo ELAT e para o substrato MPL a ocorrência de um aumento de potencial até atingir aproximadamente 50 h de teste, após esse intervalo o potencial começa a decrescer, Figuras 26 e 34. Esse fenômeno foi mais evidente na célula empregando substrato do tipo ELAT. A célula com o potencial menos estável em comparação às demais células foi a que empregou o substrato Toray, Figura 30. O comportamento menos estável do Toray foi causado pela característica desse papel de carbono, cuja área de contato é menor que a área de contato dos tecidos de carbono, influenciando na menor área eletroquimicamente ativa.

As curvas de polarização e de potência antes e após os testes de estresse acelerado das células a combustível com os três substratos em estudo apresentam o comportamento da densidade de potência máxima de cada substrato. Para o substrato MPL que a densidade de potência máxima foi de $0,28 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ no início do TEA, se mantendo no final do TEA (100 h), Figura 35, esse decaimento se trata das perdas irreversíveis, possivelmente a perda da área eletroquimicamente ativa que ocorre na região de interface entre o eletrodo e a membrana. Já para a célula empregando o substrato GDL do tipo ELAT a densidade de potência máxima foi de $0,42 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ e, também, se manteve estável no mesmo período, conforme Figura 27. A célula com o menor desempenho foi a que empregou o substrato papel de carbono (Toray), a densidade de potência máxima após 100 h foi de $0,07 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ no início do TEA e atingiu $0,05 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ após 100 h, Figura 31. As curvas de polarização demonstraram que a célula empregando o substrato MPL na região de perda por ativação iniciou em 0,98 V, enquanto o substrato GDL do tipo ELAT iniciou em 0,92 V, isso é justificado pela similaridade quantitativa das suas áreas eletroquimicamente ativas. Porém, na região de perda por resistência a célula com substrato MPL apresenta desgaste superior ao apresentado pela célula empregando o substrato GDL do tipo ELAT, possivelmente justificável pelo gerenciamento de água, também constatada na avaliação comparativa dos testes de longa duração.

Os voltamogramas cíclicos realizados antes e após os TEA das células com cada um dos substratos em estudo demonstram que em todas as células ocorreu

perdas na área eletroquimicamente ativa (A.E.A.). A CaC empregando substrato GDL do tipo ELAT apresentou uma área eletroquimicamente ativa de 597 cm² no início do TEA, já no final sua A.E.A. era de 437 cm². Observa-se que o ELAT possui a maior A.E.A. entre as células, Figura 28.

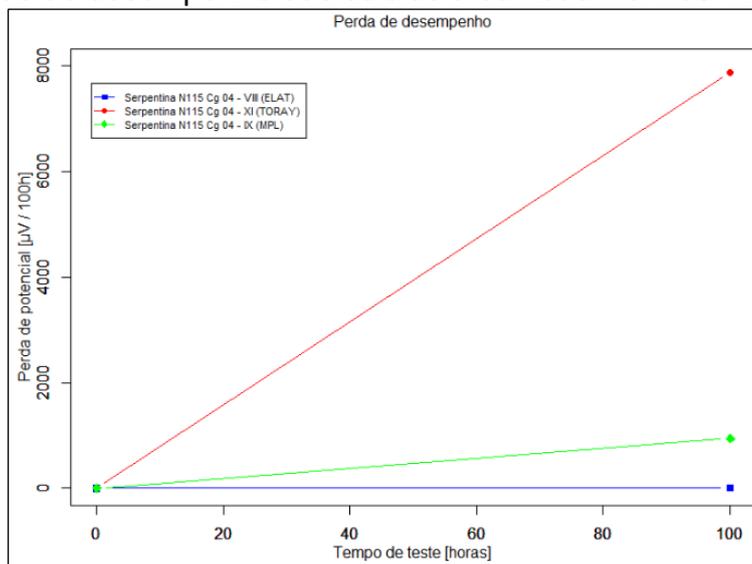
Na CaC empregando camada micro porosa (MPL) a voltametria cíclica realizada antes do TEA diagnosticou uma A.E.A. maior em um eletrodo que no outro, Figura 36. A escolha entre o cátodo e o ânodo foi feita a partir desse ensaio, ou seja, foi escolhido o eletrodo com a maior AEA para o cátodo devido representar o lado mais lento da reação eletroquímica do sistema. A perda da A.E.A. da célula empregando a camada micro porosa foi de 20 cm², a menor perda entre as células testadas, porém, não representando a célula com maior geração de energia.

O protocolo do TEA, realizado automaticamente na máquina da *FuelCon, Evaluator-C 70415*, possui a etapa de ativação, porém, após essa etapa foi percebido que a ativação continuou ocorrendo, numa velocidade muito lenta ao longo das 50 h iniciais do teste, Figura 26.

A CaC empregando substrato com papel de carbono (Toray) obteve uma voltametria cíclica sem uma AEA tipicamente observável no final do TEA, Figura 32. Esse resultado indica que o comportamento da célula quanto a geração de energia seria inferior ao desempenho das demais células empregando os outros substratos avaliados, essa indicação foi confirmada no teste de estresse acelerado.

Os testes de perda de desempenho ao longo dos ensaios de estresse acelerado das células a combustível com os três substratos permitem observar para o substrato do tipo ELAT que sua perda é de 10 μV após 100 h de teste, Figuras 26 e 43. Já para a célula empregando o substrato MPL, a perda foi de 944 μV após o mesmo período, Figuras 34 e 43. A célula empregando o substrato papel de carbono (Toray) atingiu perda de desempenho de 7.870 μV , Figuras 30 e 43.

Figura 43 – Perdas de desempenho das células a combustível nos TEA.



Condições operacionais, conforme Tabela 9.

Fonte: próprio autor.

Analisando os testes de impedância ao longo dos ensaios de estresse acelerado das células a combustível com cada um dos três substratos é possível verificar para o substrato ELAT que inicialmente sua impedância real, quando a impedância imaginária estava em zero, atinge no primeiro ponto das abscissas $150 \text{ mOhm}\cdot\text{cm}^{-2}$ (R_2 , na Tabela 12) aumentando para $8.000 \text{ mOhm}\cdot\text{cm}^{-2}$ no segundo ponto das abscissas (R_1+R_2 , na Tabela 12), quando em $0,4 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. A maior impedância imaginária não ultrapassou $6.000 \text{ mOhm}\cdot\text{cm}^{-2}$, tanto no início quanto no final do TEA ($R_1||C_1+R_2$, na Tabela 12), quando em $0,4 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. No final do TEA a impedância real, quando a impedância imaginária é zero, atinge no primeiro ponto das abscissas $4.500 \text{ mOhm}\cdot\text{cm}^{-2}$ aumentando para $21.000 \text{ mOhm}\cdot\text{cm}^{-2}$ no segundo ponto das abscissas, quando em $0,4 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, conforme observado na Figura 29. Baseado na Tabela 12, diagnóstico da célula através do teste de impedância, evidencia-se a ocorrência de falha mecânica por secagem.

A CaC com substrato MPL apresentou no início do TEA uma impedância real, quando a impedância imaginária estava em zero, no primeiro ponto das abscissas de $450 \text{ mOhm}\cdot\text{cm}^{-2}$ (R_2 , na Tabela 12) aumentando para $850 \text{ mOhm}\cdot\text{cm}^{-2}$ no segundo ponto das abscissas (R_1+R_2 , na Tabela 12), quando em $0,4 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. A maior impedância imaginária atingiu $150 \text{ mOhm}\cdot\text{cm}^{-2}$ no final do TEA ($R_1||C_1+R_2$,

na Tabela 12), quando em $0,4 \text{ A}\cdot\text{cm}^2$. No final do TEA a impedância real, quando a impedância imaginária estava em zero, o primeiro ponto das abscissas de $520 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ (R2, na Tabela 12) aumentando para $1.000 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ no segundo ponto das abscissas (R1+R2, na Tabela 12), quando em $0,4 \text{ A}\cdot\text{cm}^2$, conforme observado na Figura 37. Baseado na Tabela 12, diagnóstico da célula através do teste de impedância, evidencia-se a ocorrência de falha mecânica por inundação (balanço de água) e por contato.

A CaC com substrato de papel de carbono (Toray) apresentou elevada impedância real e imaginária, sendo o menor valor $2.650 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ e o maior valor $3.800 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ na impedância exclusivamente real e $1.550 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ na impedância imaginária, conforme Figura 33. Confirmando o baixo desempenho apresentado nos ensaios. Considerando o mal funcionamento desta célula a combustível, não foi possível aplicar o diagnóstico através do teste de impedância.

As perdas nos substratos são causadas pela degradação ocorrida, principalmente, na interface com a camada catalítica. Essa perda causa a diminuição da área eletroquimicamente ativa, ocorrida devido lixiviação ou aglomeração dos sítios catalíticos, comprometendo também ao gerenciamento de água e com isso o transporte protônico. Os indicadores dessas ocorrências são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 – Resultados das células no TEA.

Células	AEA cm^2	R1 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$	R2 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$	Taxa de Degradação $\mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$
Serpentina N115 Cg 04 - VIII (TEA – ELAT)	597 → 437	7.850→16.500	150→4.500	-0,1
Serpentina N115 Cg 04 - XI (TEA – Toray)	768 → 0	2.650→3.550	250 → 250	-78,7
Serpentina N115 Cg 04 - IX (TEA – MPL)	565 → 545	400 → 480	450 → 520	-9,44

Fonte: próprio autor

7 CONCLUSÕES

A relevância do presente estudo é apresentar a relação entre a durabilidade das células a combustível e o substrato empregado. O tipo de substrato, cada qual com porosidade, espessura e permissividade características, foi relevantes na durabilidade das células a combustível. A célula a combustível com maior durabilidade nos testes de longa duração foi a que empregou o substrato de tecido de carbono do tipo ELAT, cuja taxa de degradação foi de $25 \mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$. A segunda célula com maior durabilidade empregava MPL em seu substrato, com taxa de degradação de $121 \mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$. A terceira célula em durabilidade empregava papel de carbono (Toray) em seu substrato, cujo desempenho não atingiu o período total do teste.

Nos testes de estresse acelerado as células a combustível com maior durabilidade também acompanharam os resultados do TDLD. O substrato de tecido de carbono do tipo ELAT apresentou maior durabilidade, $0,10 \mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$, seguido pelo MPL, com $9,44 \mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$ e papel de carbono (Toray), $78,7 \mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$.

Nos testes de estresse acelerado a ativação das células a combustível empregando os substratos do tipo ELAT e MPL atingiu o ponto ótimo após 50 h. No teste de durabilidade de longa duração a células a combustível empregando o substrato ELAT atingiu a ativação ótima nas primeiras 100 h de operação, já o MPL não sofreu otimização no decorrer do TDLD.

O uso de membrana Nafion® 115 com substrato empregando papel de carbono (Toray) não apresentou o desempenho esperado em todas as montagens realizadas.

A influência da perda ôhmica no eletrodo de difusão de gases do cátodo, responsável pela velocidade da reação eletroquímica do sistema, foi diagnosticada como tendo a principal causa a porosidade do substrato empregado em sua composição. Essa porosidade do substrato já com o tratamento com a camada hidrofóbica, adquirida comercialmente em todos os casos, em contato com a camada catalítica sofre desgastes, os quais são potencializados quando em testes de longa durabilidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-BASET, T. et al. The US Department of Energy (DOE). Energy Efficiency and Renewable Energy <https://energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-polymer-electrolyte-membrane-fuel-cell-components>. n. June, p. 30, 2017.

AG, F. et al. Impedance spectrum analyzer for fuel cell research and diagnostics Operation manual. 2009.

ANDREA, V. et al. The Impact of the Operational Parameters on the PEM Fuel Cell Long-Term Performance. **ECS Transactions**, v. 71, p. 233–238, 2016.

ANDREA, V. **Estudo Comparativo de Desempenho e Durabilidade de Células a Combustível do Tipo PEM**. São P: [s.n.].

BAE, S. J. et al. Lifetime prediction of a polymer electrolyte membrane fuel cell via an accelerated startup–shutdown cycle test. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 12, p. 9775–9781, 2012.

BALLARD POWER SYSTEMS INC. **The Future of Clean Transit is Electric**. Disponível em: <<https://www.ballard.com/markets/transit-bus>>.

BARBIR, F. **PEM Fuel Cells Theory and Practice**. [s.l.] Ed. Academic Press, 2005.

BLOOM, I. et al. A comparison of Fuel Cell Testing protocols – A case study: Protocols used by the U.S. Department of Energy, European Union, International Electrotechnical Commission/Fuel Cell Testing and Standardization Network, and Fuel Cell Technical Team. **Journal of Power Sources**, v. 243, p. 451–457, 2013.

BORUP, R. et al. **Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation**. [s.l.] Chemical Reviews, 2007. v. 107

CHANG, Y. et al. Modelling of mechanical microstructure changes in the catalyst layer of a polymer electrolyte membrane fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 54, p. 29904–29916, 2020.

CHEN, H. et al. A review of durability test protocols of the proton exchange membrane fuel cells for vehicle. **Applied Energy**, v. 224, p. 289–299, 2018.

CHENG, X. et al. A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation. **Journal of Power Sources**, v. 165, 1 mar. 2007.

CSIR. **Porous Carbon Paper**. Disponível em: <<https://www.nplindia.org/sites/default/files/Porous-Carbon-Paper.pdf>>. Acesso em: 12 fev. 2023.

CUNHA, E. F. **Avaliação e Aplicação de Tecnologias de Células a Combustível tipo PEMFC Desenvolvidas no IPEN em um Módulo de 500We de Potência Nominal**. [s.l: s.n.].

DE BRUIJN, F. A.; DAM, V. A. T.; JANSSEN, G. J. M. Review: Durability and Degradation Issues of PEM Fuel Cell Components. **Fuel Cells**, v. 8, n. 1, p. 3–22, 1 fev. 2008.

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.

EIKERLING, M.; KORNYSHEV, A. **Electrochemical impedance of the cathode catalyst layer in polymer electrolyte fuel cells**. [s.l.] Journal of Electroanalytical Chemistry, 1999. v. 475

FERNANDES, C.V.; CUNHA, E.; BONIFACIO, R. ET AL. **Desenvolvimento de tecnologia para confecção de eletrodos e conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo (MEA) por impressão à tela para aplicação em módulos de potência de células PEMFC**. [s.l.: s.n.].

GREEN, D. W.; PERRY, R. H. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. [s.l.] McGraw-Hill Professional Publishing, 2007.

JIAO, K.; LI, X. Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 37, n. 3, p. 221–291, 2011.

KURTZ, J. et al. **Fuel Cell Electric Vehicle Durability and Fuel Cell Performance**. [s.l.] National Renewable Energy Laboratory, 2019.

LAI, Y.-H. et al. Accelerated Stress Testing of Fuel Cell Membranes Subjected to Combined Mechanical/Chemical Stressors and Cerium Migration. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 165, n. 6, p. F3217–F3229, 2018.

LARMINIE, J.; DICKS, A. **Fuel Cell Systems Explained**. 2ND editio ed. [s.l.: s.n.]. v. 93

LI, H. et al. A review of water flooding issues in the proton exchange membrane fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 178, n. 1, p. 103–117, 2008.

LINARDI, M. **Introdução à ciência e tecnologia de células a combustível**. São Paulo, SP, Brazil: [s.n.].

LINDEN, D. **Handbook of Batteries and Fuel Cells**. Nova Yorque.: McGraw-Hill Book Company, 1984.

MARRONY, M. et al. Durability study and lifetime prediction of baseline proton exchange membrane fuel cell under severe operating conditions. **Journal of Power Sources**, v. 182, n. 2, p. 469–475, 2008.

MILLIKEN, J. **Hydrogen, Fuel Cells and Infrastructure Technologies Program: Multiyear Research, Development and Demonstration Plan**. Golden, Colorado: [s.n.]. Disponível em: <<https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc895833/>>.

OLIVEIRA, P. DA S. P. DE. Estudo De Confiabilidade Das Células a Combustível Do Tipo Pem Produzidas No Ipen - Cnen / Sp. 2014a.

OLIVEIRA, P. **Estudo de confiabilidade das células a combustível do tipo PEM produzidas no IPEN - CNEN/SP**. [s.l.] IPEN, 2014b.

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.

PANESI, A. R. Q. **Modelagem e simulação em células a combustível de membrana de troca protônica de alta temperatura**. [s.l.] IPEN, 2021.

PANHA, K. et al. Accelerated durability testing via reactants relative humidity cycling on PEM fuel cells. **Applied Energy**, v. 93, p. 90–97, maio 2012.

PAPAGEORGOPOULOS, D. **Fuel Cell Technologies Overview**. Washington, DC: [s.n.]. Disponível em: <https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review22/plenary7_papageorgopoulos_2022_o.pdf>.

PARK, J. et al. **A review of the gas diffusion layer in proton exchange membrane fuel cells - durability and degradation**. [s.l.] Applied Energy, 2015. v. 155

PAULINO, A. L. DOS R. **Estudo da geometria de canais de fluxo em células a combustível tipo PEMFC utilizando fluidodinâmica computacional**No publisher defined, , 2014. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/handle/123456789/23598>>

PEI, P.; CHANG, Q.; TANG, T. A quick evaluating method for automotive fuel cell lifetime. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 14, p. 3829–3836, 2008.

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.

PEIGHAMBARDoust, S. J.; ROWSHANZAMIR, S.; AMJADI, M. **Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications**. [s.l.] Elsevier Ltd., 2010. v. 35

PETINRIN, M. O.; ADEBAYO, M. B.; ADELOWOKAN, A. T. **A Review on Hydrogen as a Fuel for Automotive Application**. [s.l.] International Journal of Energy Engineering., 2014. v. 4

POLLET, B. G. et al. 1 - Proton exchange membrane fuel cells. In: BARBIR, F.; BASILE, A.; VEZIROĞLU, T. N. (Eds.). **Compendium of Hydrogen Energy**. Woodhead Publishing Series in Energy. Oxford: Woodhead Publishing, 2016. p. 3–56.

QIN, Y. et al. Study on the operating pressure effect on the performance of a proton exchange membrane fuel cell power system. **Energy Conversion and Management**, v. 142, p. 357–365, 2017.

QIUHONG, J. et al. **Performance improvement for proton exchange membrane fuel cell using hydrogen pressure pulsation approach**. [s.l.] Journal of Fuel Cell Science and Technology, 2005.

REZAEI NIYA, S. M.; HOORFAR, M. **Study of proton exchange membrane fuel cells using electrochemical impedance spectroscopy technique - A review**. [s.l.] Journal of Power Sources, 2013. v. 240

S. YOSHIOKA, A. YOSHIMURA, H. FUKUMOTO, O. HIROI, H. YOSHIYASU, J. Power Sources. **Journal of Power Sources**, v. 144, n. 2, p. 579–580, 2005.

SANTIAGO, E. I. et al. **Progress in Electrochemical Research**. [s.l.] Nova Science Publishers Inc., 2005. v. 6

SOPIAN, K.; WAN DAUD, W. R. **Challenges and future developments in proton exchange membrane fuel cells**. [s.l.] Renewable Energy, 2006. v. 31

TSOTRIDIS, G. et al. **EU harmonised test protocols for PEMFC MEA testing in single cell configuration for automotive applications**. [s.l.: s.n.]. v. 27632

U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. **Fuel Cell Technologies Program Multi-Year**

Research, Development, and Demonstration Plan.

U.S. DEPARTMENT OF ENERGY FUEL CELL TECHNOLOGIES OFFICE. Hydrogen R&D Cost Target Calculation - Update. v. Record 180, 2018.

WANG, J. System integration, durability and reliability of fuel cells: Challenges and solutions. **Applied Energy**, v. 189, p. 460–479, 2017.

WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. **Tecnologia de células a combustível**. 23. ed. [s.l.] Química Nova, 2000.

WILLIAMS, R. H. **The clean machine**. April ed. [s.l.] [S.I.]: Technology Review, 1994.

WU, J. ET AL. A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies. ed. [S.I.]: **Journal of Power Sources**, v. 184, p. 104–119, 2008.

XIE, J. et al. Durability of PEFCs at High Humidity Conditions. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 152, n. 1, p. A104, 2005.

XU, L. et al. Methodology of designing durability test protocol for vehicular fuel cell system operated in soft run mode based on statistic results of on-road data. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 50, p. 29840–29851, 2017.

XU, L. et al. Design of durability test protocol for vehicular fuel cell systems operated in power-follow mode based on statistical results of on-road data. **Journal of Power Sources**, v. 377, p. 59–69, 2018.

YUAN, X.-Z. et al. A review of accelerated conditioning for a polymer electrolyte membrane fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 22, p. 9097–9106, 2011a.

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.

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, 2011b.

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, 2009a.

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, 2009b.

ZHAO, J. et al. Experimental Observations of Microstructure Changes in the Catalyst Layers of Proton Exchange Membrane Fuel Cells under Wet-Dry Cycles. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 165, n. 6, p. F3337–F3345, 2018.

ZHAO, J.; LI, X. A review of polymer electrolyte membrane fuel cell durability for vehicular applications: Degradation modes and experimental techniques. **Energy Conversion and Management**, v. 199, p. 112022, 2019.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento,
associada
à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela
Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do
Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.**