

# 1ª MENÇÃO HONROSA (OE) – DIA MUNDIAL DOS MATERIAIS 2007

## ANÁLISE DO DESEMPENHO DE PILHAS DE COMBUSTÍVEL DO TIPO PEMFC COM CÁTODO ABERTO AO AR

ANA C. TEIXEIRA<sup>1</sup>, DIOGO PINTO<sup>1</sup>, VASCO SILVA<sup>1\*</sup>, ROGÉRIO COLAÇO<sup>2</sup>

<sup>1</sup>SRE – Soluções Racionais de Energia, S.A., Polígono Industrial do Alto do Ameal, Pav. C 13  
2565-641 Ramalhal, Portugal

<sup>2</sup> Departamento de Engenharia de Materiais e ICEMS, Instituto Superior Técnico, -Av. Rovisco Pais,  
1096 Lisboa Codex, Portugal

\* [vsilva@fe.up.pt](mailto:vsilva@fe.up.pt)

**RESUMO:** As pilhas de combustível a hidrogénio do tipo membrana de permuta protónica (Proton Exchange Membrane Fuel Cell - PEMFC), produzidas pela empresa SRE – Soluções Racionais de Energia, SA caracterizam-se pela inserção do hidrogénio no ânodo ser efectuada através de um sistema de canais fechados e pelo facto do cátodo ser aberto ao ar.

O presente trabalho teve como objectivo efectuar uma análise do desempenho e dos efeitos do envelhecimento das pilhas modelo SRE 10SR4-A, que são constituídas por 8 células, com potência nominal de 10 W. Para tal, diferentes pilhas foram ensaiadas em situações de funcionamento real sob corrente constante, por diferentes períodos de tempo (808h, 1503h e 2126h) em condições de pressão e temperatura ambiente. O desempenho das pilhas foi estudado examinando as curvas de polarização. Após o período de testes, as MEA (Membrane Electrode Assembly) que apresentaram melhor e pior tensão individual foram retiradas de cada uma das pilhas para caracterização por Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM).

**Palavras-chave:** Pilhas de Combustível; PEMFC; MEA; Degradação; SEM; Morfologia.

**ABSTRACT:** This work is focused on the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) stack, model 10SR4-A from SRE – Soluções Racionais de Energia, SA. It is a stack composed of 8 cells, with nominal power of 10 W and its most remarking characteristic consist of an open-air cathode while hydrogen is supplied to the anode in a dead-end mode.

In order to study the performance and aging effects on morphological features of the Membrane Electrode Assembly (MEA) stacks were assembled and tested in a real life functioning situation under ambient pressure and temperature. The stacks were operated under steady load for different lengths of time: 808h, 1503h and 2126h. Stacks performance was studied by examining the stacks polarization curves. After the lifetime tests, the MEA's from the cells that presented better and worst individual voltage, for each stack, were taken for characterization by Scanning Electron Microscopy (SEM).

**Keywords:** Fuel Cells; PEMFC; MEA; Degradation; SEM; Morphology.

### 1. INTRODUÇÃO

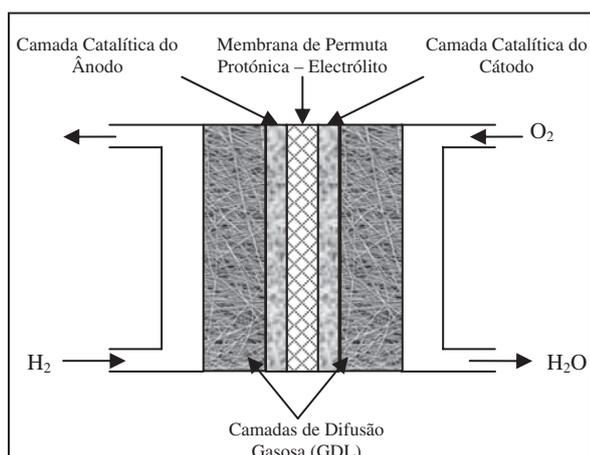
A crise de energia que se tem verificado nos últimos anos tem levado a um movimento cada vez maior em direcção a uma produção energética mais eficiente e amiga do ambiente, movimento este que tem procurado afastar-se dos combustíveis convencionais e motores de combustão interna. Dessa forma, tem-se assistido nos últimos anos a um crescente desenvolvimento e comercialização de sistemas de pilhas de combustível, quer de sistemas primários quer de sistemas auxiliares estacionários, portáteis e automotores [1].

As pilhas de combustível a hidrogénio do tipo membrana de permuta protónica (Proton Exchange Membrane Fuel Cell - PEMFC), devido ao seu alto rendimento relativo e simplicidade do sistema, têm recebido especial atenção por parte de investigadores e fabricantes o que tem originado um rápido avanço na tecnologia deste tipo de pilha.

Uma pilha de combustível a hidrogénio é um dispositivo de conversão de energia electroquímica que converte continuamente a energia química do hidrogénio e do oxigénio em energia eléctrica e calor e que produz água como único subproduto (Fig. 1). Existe um electrólito (que varia consoante o tipo de pilha de combustível) que se

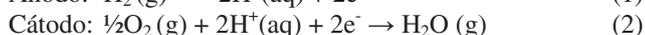
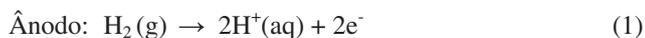
encontra entre dois eléctrodos – ânodo e cátodo. O combustível, em presença de um catalisador, sofre uma reacção de oxidação no ânodo, perdendo electrões que são conduzidos através de um circuito externo para o cátodo. A passagem dos electrões pelo circuito externo produz energia eléctrica. Os prótons provenientes da reacção no ânodo, por sua vez, são conduzidos através do electrólito até ao cátodo, onde em presença de oxigénio e dos electrões, se recombinam de modo a formar água.

Uma pilha de combustível a hidrogénio consiste em várias destas células ligadas em série, separadas por placas bipolares.



**Figura 1** – Esquema de uma célula de pilha de combustível a hidrogénio.

As reacções químicas das pilhas de combustível do tipo PEMFC são as seguintes:



Um dos principais objectivos no desenvolvimento deste tipo de pilhas é a obtenção de uma elevada densidade de potência, pois a minimização de volume dos sistemas origina um decréscimo nos custos de matéria-prima e facilita a mobilidade dos mesmos. Outros objectivos que se impõem são o estabelecimento de uma infra-estrutura de abastecimento de combustível, bem como o aumento da durabilidade dos componentes dos sistemas de pilhas de combustível. A longo prazo, as pilhas de combustível para aplicações estacionárias, tais como geradores para utilização doméstica ou sistemas de apoio a edifícios, precisam de chegar às 40000h de funcionamento, enquanto que as utilizadas em aplicações automotoras deverão chegar às 5000h sem perda apreciável de desempenho [2]. São estes os motivos que tornam extremamente importante a compreensão dos mecanismos de degradação dos vários componentes das pilhas de combustível.

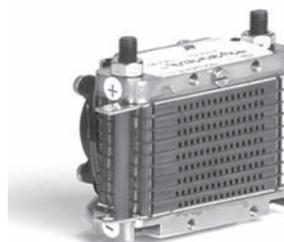
As condições operatórias associadas às pilhas de combustível do tipo PEMFC incluem um ambiente fortemente ácido (pH~2), oxigénio nas fases gasosa e dissolvida, água nas fases de vapor e líquida, tensões de tracção e de compressão, contaminação, ciclos de temperatura e ciclos de carga dinâmicos. Os processos de envelhecimento associados podem ocorrer na membrana polimérica, camadas catalíticas, eléctrodos, interface membrana-catalisador, placas mono e bipolares, materiais

vedantes e colectores de corrente [3]. No entanto, o componente crítico da célula de combustível, uma vez que é aquele que condiciona a sua durabilidade, é a MEA [4].

## 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 2.1 Pilha PEMFC modelo 10SR4-A da SRE

Para este estudo utilizaram-se três pilhas 10 SR4-A, da empresa SRE (figura 2).



**Figura 2** – Pilha PEMFC modelo 10SR4-A da SRE.

Os componentes desta pilha de cátodo aberto ao ar consistem em 2 placas estruturais metálicas, 2 placas colectoras de corrente de latão com banho de ouro, 9 placas bipolares de grafite da Schunk, 8 MEA com a respectiva camada de difusão gasosa (Gas Diffusion Layer - GDL) da 3M e vedantes de Kapton®. A membrana de permuta protónica é idêntica à Nafion® 111 com uma área activa de 3,8 cm<sup>2</sup>. Cada pilha tem acoplado um ventilador de baixo consumo para fornecimento do oxidante (através do ar) juntamente com arrefecimento. O combustível, hidrogénio seco (99,9% pureza) é introduzido através de canais internos a uma pressão de H<sub>2</sub> relativa de 250 mbar.

### 2.2. Curvas de Polarização

A pilha de combustível foi caracterizada antes de se iniciar o teste de longevidade, implementando ciclos de carga que compreendem circuito aberto, corrente constante e curva de polarização. Primeiro, mediu-se a tensão em circuito aberto durante 5 minutos, depois a tensão em corrente constante de 1,5A por 10 minutos. A curva de polarização foi medida, fazendo um varrimento da intensidade da corrente dos 0 aos 3,5A, com um degrau de 0,25A até chegar aos 0,5A e um degrau de 0,5A até chegar aos 3,5A. Cada degrau foi aplicado durante 2 minutos e ao fim desse período, foram medidos os valores individuais da tensão das células e os valores da potência. Após retirar as pilhas da caixa de teste, foi aplicado o mesmo procedimento a cada uma, com algumas alterações. Devido ao facto de as pilhas não aguentarem uma corrente constante de 1,5A durante 10 minutos, este teste foi realizado com 0,5A. Não foi possível efectuar este procedimento à pilha das 2126h, uma vez que a última célula (a contar do fornecimento de combustível) sofreu inversão de polaridade.

### 2.3 Testes de Longevidade

As pilhas depois de montadas e activadas foram colocadas numa caixa que foi posta ao ar livre. Cada pilha fornece energia a um ventilador, a uma válvula de purga (activada

de 30 em 30 segundos) e a uma montagem externa de LED, correspondendo a uma carga total de 1,6 W. Numa base periódica, para cada pilha, foram feitas medidas da tensão, humidade relativa e temperatura do ar. Durante o processo de teste de longevidade, as pilhas foram paradas de maneira a efectuar testes de estanquidade e assegurar a integridade de todo o sistema. As pilhas funcionaram durante 808h – pilha 1, 1503h – pilha 2 e 2126h – pilha 3. Após esse período, cada uma das pilhas foi retirada da caixa de teste e foi efectuada uma curva final de polarização, verificando os valores individuais para cada uma das oito células.

#### 2.4. Cálculo da taxa de decaimento

Procedeu-se ao cálculo da tensão normalizada, dividindo os valores de tensão pelo 1º valor de tensão medido. As taxas de decaimento foram calculadas utilizando uma aproximação linear à curva tensão normalizada em função do tempo para cada pilha, em que se desprezaram as primeiras 65 horas de funcionamento.

#### 2.5. Cálculo da resistência eléctrica da pilha de combustível

Para efectuar o cálculo da resistência de cada pilha, utilizou-se a 6ª e última curva de polarização do protocolo de activação. Efectuou-se uma aproximação linear aos últimos 3 pontos do troço linear da curva tensão por célula em função da densidade de corrente, excepto para o cálculo da resistência eléctrica final para a pilha das 1503h devido a apenas 2 pontos corresponderem à região linear.

#### 2.6. Caracterização morfológica e microestrutural da MEA

Após o período de ensaios as pilhas foram desmontadas e as MEA das células que apresentavam melhores e piores valores de tensão individual foram retiradas para observação por microscopia electrónica de varrimento. Utilizou-se um microscópio electrónico de varrimento (SEM) Hitachi S2400 com um detector Rontec Standard EDS para análise composicional.

A preparação das amostras para observações no SEM envolveu fractura por congelamento das membranas e do GDL. As amostras foram submersas em azoto líquido e fracturadas ainda submersas. De modo a melhorar a condução e resolução da imagem as amostras foram revestidas com ouro.

As medições de espessura das três camadas das MEA foram efectuadas directamente nas micrografias utilizando o software de análise de imagem MultiImage (™Hitachi). O número de pontos medidos variou entre 6 e 15 para cada célula uma vez que nem todas as micrografias permitiam efectuar medições.

#### 2.6 Medição de humidade e temperatura ambiental

As medições de humidade e temperatura ambiental foram efectuadas com um aparelho Kimo AMI300 STD directamente na saída de ar da caixa de teste.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Desempenho da Pilhas de Combustível

Os resultados do teste de longevidade das três pilhas estudadas encontram-se na figura 3. Durante o processo do teste, a carga contínua foi interrompida por vezes de modo a efectuar testes de estanquidade e para retirar as pilhas da caixa de teste. Também ocorreram algumas paragens não programadas, que estão indicadas com setas.

Pode observar-se a similaridade entre as curvas de desempenho das pilhas e a curva correspondente à humidade do ar, sugerindo a influência desta no desempenho das pilhas, o que é confirmado pela literatura [5].

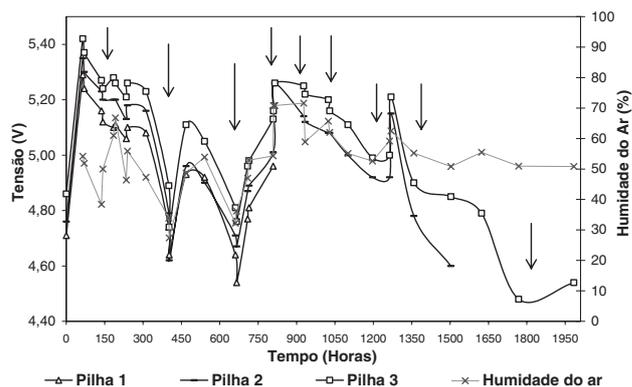


Figura 3 – Teste de longevidade em modo de corrente constante para três pilhas.

A pilha 3 não apresenta o valor de tensão para as 2126h, uma vez que coincidiu com um período em que não foi possível efectuar medições. Este valor, 2126h, foi obtido com base no cálculo do consumo de hidrogénio. Assim, o último valor conhecido da tensão para a pilha 3 corresponde às 1983h.

Quando a tensão de saída das pilhas atinge os 4,3 V considera-se que o sistema, no qual se insere a pilha de combustível, chegou ao seu limite de vida útil por tal valor corresponder ao valor mínimo para os componentes electrónicos. Como se pode ver na figura 3 este valor não chegou a ser atingido, o que significa que o valor de 2126h não pode ser considerado como limite de vida útil. No entanto, é possível que a degradação da pilha se tenha acentuado, o que iria fazer com que a sua taxa de decaimento da tensão aumentasse e dentro do tempo da experiência fosse atingido o valor de 4,3V. Nesta situação, o sistema electrónico de controlo deixaria de funcionar e, por exemplo, a válvula de purga deixaria de ser activada de 30 em 30 segundos. As consequências seriam a retenção da água produzida pelas células, em especial na última célula, e a inundação destas provocando perda de desempenho e inclusivamente inversão da polaridade da célula.

Os resultados dos testes de estanquidade efectuados às pilhas durante o tempo do teste mantiveram-se relativamente constantes, indicando não haver problemas ao nível do vedante.

As taxas de decaimento da tensão para cada pilha que se encontram na tabela 1 foram calculadas com base no procedimento explicado em 2.4.

**Tabela 1** – Taxas de decaimento da tensão parciais e totais para as três pilhas.

Pilha N°	468h	808h	1101h	1503h	1983h
1	- 262 $\mu\text{V/h}$	- 148 $\mu\text{V/h}$	-	-	-
2	- 288 $\mu\text{V/h}$	- 173 $\mu\text{V/h}$	- 38,1 $\mu\text{V/h}$	- 45,1 $\mu\text{V/h}$	-
3	- 243 $\mu\text{V/h}$	- 129 $\mu\text{V/h}$	- 32,4 $\mu\text{V/h}$	- 36,3 $\mu\text{V/h}$	- 59,2 $\mu\text{V/h}$

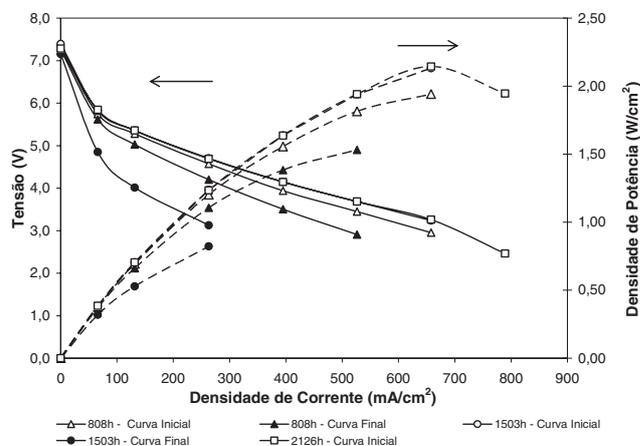
Como se pode verificar na tabela 1 as três pilhas apresentam um comportamento semelhante durante as primeiras 808h de funcionamento, observando-se um decaimento da tensão relativamente rápido durante as primeiras 468h de funcionamento, na ordem dos -250  $\mu\text{V/h}$ , e que depois diminui para valores na ordem dos -150  $\mu\text{V/h}$ . Após as 808h de funcionamento, as pilhas 2 e 3 apresentam uma taxa de decaimento muito menor, no entanto, o valor apresentado pela pilha 2 é ligeiramente superior ao da pilha 3, situação que se mantém até às 1503h. A partir daí e até ao fim do tempo de experiência, a pilha 3 apresenta uma subida nos valores da taxa de decaimento, indicativo de que a degradação da MEA se estava a acentuar.

Na literatura mais recente, Schulze reporta um valor de 140  $\mu\text{V/h}$  numa pilha monocélula em funcionamento contínuo em regime de corrente constante após um tempo operacional de 1000h, e de 270  $\mu\text{V/h}$  nas 720h seguintes após uma paragem de 24h [6]. Liu, por sua vez, também para uma pilha monocélula a funcionar em ciclos de corrente constante, reporta valores de -160  $\mu\text{V/h}$  para tensões no início dos períodos de envelhecimento e -255  $\mu\text{V/h}$  no fim destes. Estes valores são um pouco elevados quando comparados com os valores de referência da literatura (-21 a -127  $\mu\text{V/h}$ ) [3], embora não seja possível uma comparação directa uma vez que as condições de teste (testes de envelhecimento acelerados, corrente constante, tensão constante, etc.) e os materiais utilizados (tipo de membrana, carga do catalisador, placas bipolares) não são os mesmos.

Na figura 4, apresentam-se as curvas de polarização iniciais e finais das três pilhas. Embora não tenha sido possível desenhar a curva de polarização final da Pilha 3, correspondente a 2126h, devido a ter ocorrido uma inversão de polaridade da última célula, observando o valor da taxa de decaimento, seria de esperar um comportamento semelhante ao da Pilha 2, correspondente a 1503h, mas com valores de tensão e densidade de potência inferiores.

Como se pode ver tanto da figura 4 como da tabela 2, não existe uma diferença significativa nos valores de OCV, para as pilhas 1 e 2, indicando que possivelmente não se verificou passagem significativa de hidrogénio do ânodo para o cátodo através da membrana (*crossover*) nas células [7]. No entanto, em relação à pilha 3, esta já apresenta um decréscimo relevante no valor em OCV, indiciando *crossover* do hidrogénio e do oxigénio, o que pode levar a maior degradação da membrana.

Em relação à região de baixa densidade de corrente, pode-se observar que a queda de tensão se torna mais abrupta para maior número de horas de funcionamento o que indica a perda de locais catalíticos, levando a um abrandamento das reacções que têm lugar à superfície dos eléctrodos e aumentando assim as perdas de activação.



**Figura 4** – Comparação dos gráficos Densidade de Corrente em função da Tensão e Densidade de Corrente em função da Densidade de Potência iniciais e finais para cada uma das pilhas.

**Tabela 2** – Valores de OCV/célula, inicial e final, obtidos para  $I = 0,0\text{A}$  durante 6º ciclo de activação (\*Valor obtido durante 1º ciclo de activação em circuito aberto).

Pilha N°	OCV/célula ( $E_0$ ) Inicial	OCV/célula ( $E_0$ ) Final	$\Delta$
1	0,916 V	0,907 V	-0,009 V
2	0,924 V	0,894 V	-0,030 V
3	0,910 V	0,812 V*	-0,098 V

No que diz respeito à região de altas densidades de corrente, também se verifica um decréscimo relativamente às curvas iniciais, uma vez que à medida que se vai aumentando a corrente pedida, não vão existir locais catalíticos activos suficientes para se darem as reacções correspondentes à intensidade de corrente pedida. Outra razão para que tal aconteça deve-se à dissolução do Nafion® existente na camada catalítica devido ao contacto prolongado com a água o que faz com que alguma platina não se encontre disponível para a reacção electroquímica, uma vez que deixa de existir contacto entre o catalisador, o suporte de carbono e o Nafion®. Também se encontra amplamente relatado na literatura a aglomeração da platina nas condições de funcionamento das PEMFC, o que pode ser considerado como uma das razões de decréscimo da superfície electroquimicamente activada [8].

Na tabela 3 encontram-se os valores de potência máxima alcançada pelas pilhas durante o 6º ciclo de activação inicial

e final. Pode-se ver que com o aumento do número de horas o decréscimo nos valores da potência máxima é maior.

**Tabela 3** – Potência máxima inicial e final das três pilhas.

Pilha N°	Potência Máxima Inicial (W)	Potência Máxima Final (W)	$\Delta$	Decréscimo (%)
1	7,38	5,82	- 1,56	21,14%
2	8,10	3,13	- 4,97	61,35%
3	8,15	Não disponível	-	-

Quanto à região linear ou óhmica das curvas, verifica-se uma diminuição do declive, o que indica um aumento na resistência da célula com o aumento de horas de funcionamento, como se pode ver na tabela 4. Tal sugere degradação da condutividade protónica da membrana [7].

**Tabela 4** – Resistência óhmica inicial e final das três pilhas.

Pilha N°	Resistência Inicial ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	Resistência Final ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	$\Delta$	Acréscimo (%)
1	0.4693	0.6123	+0.1430	30,47%
2	0.4313	0.8398	+0.4085	94,71%
3	0.4204	Não disponível	-	-

### 3.2. Caracterização da MEA

Na tabela 5 encontram-se as células que para cada uma das três pilhas apresentou melhor e pior desempenho individual, em termos de tensão individual no último ciclo de polarização, para avaliação morfológica. Como se pode ver, há uma similaridade do desempenho individual entre as pilhas.

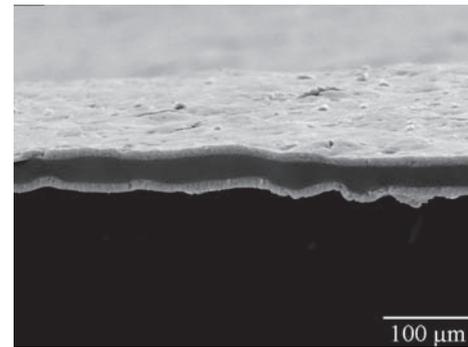
**Tabela 5** – Indicação das células com melhor e pior desempenho individual para as 3 pilhas.

Pilha N°	Número da Célula	
	Melhor desempenho	Pior desempenho
1	5	7
2	5	7
3	5	8

Foram feitas micrografias em SEM de secções das MEA de cada célula e foram efectuadas medições da espessura de cada uma das três camadas: camadas catalíticas do ânodo, do cátodo e da membrana. Apenas uma pequena parte da MEA foi observada no SEM, e por isso é possível que não se tenha conseguido observar todas as alterações que tenham ocorrido nesta devido ao teste de longevidade. Como se pode ver na figura 5 mesmo uma membrana nova apresenta algumas irregularidades ao nível da espessura e ao nível da integridade estrutural da camada catalítica, provavelmente decorrentes do processo de fabrico e transporte.

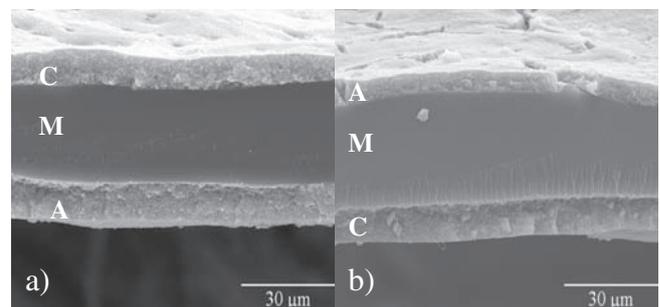
De modo a ter uma base de comparação foram feitas medidas de espessura de MEA nova e os resultados foram os seguintes:

- Espessura da membrana: valor médio de 25,49  $\mu\text{m}$  (varia entre 19,9  $\mu\text{m}$  e 28,2  $\mu\text{m}$ )
- Espessura da camada catalítica: valor médio de 10,26  $\mu\text{m}$  (varia entre 8  $\mu\text{m}$  e 12,4  $\mu\text{m}$ )



**Figura 5** – Micrografia de SEM de uma MEA nova onde se podem ver as camadas catalíticas a claro e a membrana de Nafion® entre estas.

A nível de inspecção visual das MEA, verificou-se uma aderência do GDL a ambos os lados da membrana que era tanto mais forte quanto as horas de funcionamento e para a mesma pilha, a aderência era maior na célula com pior desempenho, evidenciando o encharcamento da célula e consequente corrosão do carbono do GDL. Este foi removido, de modo a observar-se a MEA no SEM. Como podemos ver por estas micrografias nas figuras 6 a 8 consegue-se perceber uma diminuição da camada catalítica do ânodo da célula com pior desempenho (à direita) comparativamente com a célula com melhor desempenho (à esquerda) da mesma pilha. Também se pode ver que existem variações de espessura de toda a MEA.

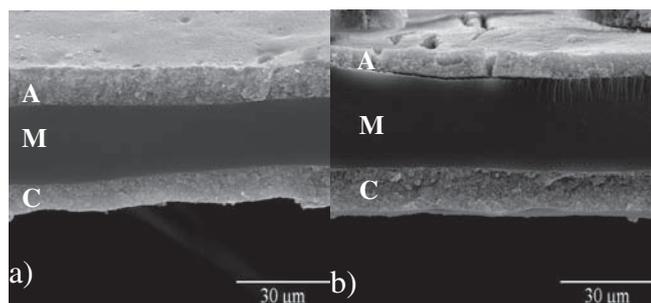


**Figura 6** – Micrografia de SEM da Pilha 1 – 808h: a) Célula 5 – Melhor desempenho na pilha, b) Célula 7 – Pior desempenho na pilha (A – Camada Catalítica do Ânodo; M – Membrana; C – Camada Catalítica do Cátodo).

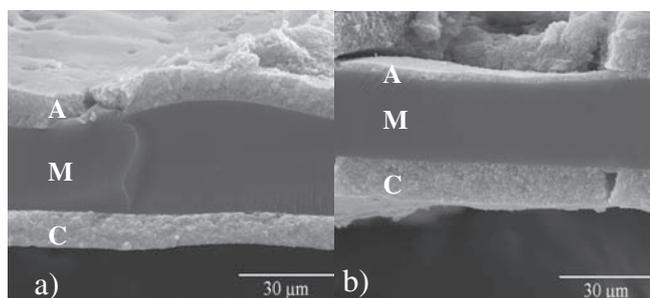
Em relação à Pilha 1 (Fig.6), para além das eventuais variações de espessura próprias da natureza da membrana, verifica-se uma diminuição de espessura maior na camada catalítica do ânodo da célula 7, enquanto que na célula 5 é o cátodo que sofre maior diminuição de espessura mas não tanta como na célula 7.

Quanto à Pilha 2 (Fig.7), verifica-se que em relação à célula com pior desempenho, a 7, o comportamento é igual ao da Pilha 1, embora em relação à célula 5 já não seja tão evidente que seja a camada catalítica do cátodo a sofrer maior redução de espessura. A membrana apresenta valores abaixo do valor médio, mas que parecem ser relativamente constantes sugerindo que a membrana inicial já apresentaria estes resultados. Na figura 6 – b) verifica-se a ocorrência de

delaminação da membrana relativamente à camada catalítica do ânodo [9].



**Figura 7** – Micrografia de SEM da Pilha 2 – 1503h: a) Célula 5 – Melhor desempenho na pilha, b) Célula 7 – Pior desempenho na pilha (A – Camada Catalítica do Ânodo; M – Membrana; C – Camada Catalítica do Cátodo).



**Figura 8** – Micrografia de SEM da Pilha 3 – 2126h: a) Célula 5 – Melhor desempenho na pilha, b) Célula 8 – Pior desempenho na pilha (A – Camada Catalítica do Ânodo; M – Membrana; C – Camada Catalítica do Cátodo).

Para a célula 5 da Pilha 3 (Fig.8), verifica-se uma certa dispersão nos valores das espessuras das três camadas, mas é possível que a membrana inicial já tivesse algumas destas variações, possivelmente devido ao processo de fabrico. Para a célula 7 não foi possível remover a totalidade do GDL da membrana, como se pode verificar na figura 7 – b) onde se vê uma outra camada acima da camada catalítica do ânodo. Para esta célula verifica-se o mesmo resultado que para a célula 5 para a camada catalítica do ânodo, com resultados de espessura inferiores aos das células equivalentes das duas pilhas anteriores.

Examinando agora a tabela 6, para os valores médios de espessura, é mais notório o facto da camada catalítica do ânodo sofrer maior redução de espessura nas células com pior desempenho, enquanto que a camada catalítica do cátodo sofre maior redução, mas não em grau tão elevado como o do ânodo, nas células com melhor desempenho, sugerindo diferentes mecanismos de degradação.

**Tabela 6** – Valores médios das espessuras da membrana, camadas catalíticas do ânodo e do cátodo para as 3 pilhas.

Valores médios de espessura (µm)	Valores de referência (µm)	Pilha 1		Pilha 2		Pilha 3	
		Célula 5	Célula 7	Célula 5	Célula 7	Célula 5	Célula 8
Ânodo	10,26	10,5	5,7	9,2	5,4	8,9	3,6
Cátodo		8,4	9,2	8,7	10,0	9,1	10,2
Membrana	25,49	26,5	25,3	18,8	25,2	24,4	24,8

Quanto à membrana, embora estes valores não apresentem grandes variações em relação ao valor médio da membrana nova, pelos gráficos constata-se que apresenta variações relativamente ao valor médio de referência o que pode contribuir para a sua degradação.

#### 4. CONCLUSÕES

Neste trabalho, a durabilidade de longo termo de uma pilha de combustível do tipo PEMFC de 8 células com cátodo aberto ao ar foi estudada em condições de carga constante durante 808h, 1503h e 2126h, utilizando os mesmos materiais e tipo de MEA. O diagnóstico de fim de vida incluiu curvas de polarização das pilhas e microscopia electrónica de varrimento.

Observa-se que o desempenho das pilhas de combustível foi influenciado pelos níveis de humidade do ar.

Em relação à taxa de decaimento, verifica-se que as três pilhas apresentam um comportamento semelhante durante as primeiras 808h de funcionamento, observando-se um decaimento da tensão relativamente rápido durante as primeiras 500h de funcionamento. Após as 808h de funcionamento, as pilhas 2 e 3 apresentam uma taxa de decaimento menor, no entanto, o valor apresentado pela pilha 2 é ligeiramente superior ao da pilha 3, situação que se mantém até às 1503h. A partir daí e até ao fim do tempo de experiência, a pilha 3 apresenta uma subida nos valores da taxa de decaimento, indicativo de que a degradação da MEA se estava a acentuar.

A maior fonte de degradação que surge é a perda de locais catalíticos devido a corrosão do suporte de carbono devido a privação de combustível e encharcamento da célula, levando a perdas de activação e aumento da resistência da célula, com um acréscimo de até 95% para a pilha de 1503h.

Na inspecção visual da MEA, verifica-se uma aderência do GDL a ambos os lados da membrana que é tanto mais forte quanto as horas de funcionamento e, para a mesma pilha, a aderência é maior na célula com pior desempenho, indicando corrosão do carbono do GDL. Este foi removido, para observação no SEM da MEA, não sendo no entanto possível remover a sua totalidade.

Tanto as camadas catalíticas do ânodo e do cátodo sofreram diminuição de espessura. O ânodo sofreu uma redução mais acentuada (até cerca de 4 vezes menos) nas células com pior desempenho, e mostra-se que esta diminuição da espessura se acentua com o número de horas em funcionamento. Tal pode dever-se a degradação do suporte de carbono, levando a dissolução do catalisador, devido a privação de combustível.

No cátodo, embora não sofrendo uma diminuição de espessura tão acentuada como a do ânodo, existe uma maior diminuição da espessura nas células com melhor desempenho, que parece indicar dissolução da platina por lixiviação, uma vez que estas células irão produzir mais água. Também é possível que tenha ocorrido sinterização das partículas de catalisador, embora tal não tenha sido possível verificar nas micrografias de SEM, devido a resolução insuficiente do equipamento para partículas nanométricas.

Verifica-se a ocorrência de delaminação da membrana, ou seja, ocorreu um destacamento entre a camada catalítica e a membrana, impossibilitando a transferência de prótons nesse local. A membrana apresenta algumas variações de espessura que podem influenciar o desempenho da célula levando a variações da resistência eléctrica através da MEA, ao aumento da susceptibilidade à formação de *pinholes* e a uma maior fragilidade mecânica, no entanto não se podem tirar conclusões sobre a causa destas variações uma vez que a membrana nova também apresenta variações na sua espessura.

A maior fonte de degradação sugerida é a perda de locais catalíticos, no entanto, não foi possível verificar a ocorrência de migração da platina, uma vez que o equipamento disponível não possibilita o mapeamento quantificado desta ao longo da secção da MEA. Outra possibilidade sugerida é a sinterização das partículas de catalisador. O estudo da variação do tamanho das partículas necessitaria de análise por Difracção de Raios-X e análise por Microscopia Electrónica de Transmissão (TEM). Num trabalho futuro a utilização destes e outros equipamentos, bem como de técnicas electroquímicas, poderá levar a uma análise mais detalhada e conclusões mais aprofundadas sobre os mecanismos de degradação que ocorrem neste tipo de pilha em condições de funcionamento real.

#### AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi suportado financeiramente pela empresa SRE – Soluções Racionais de Energia, S.A. e pelo Departamento de Engenharia de Materiais do Instituto Superior Técnico (IST). As análises de SEM e EDS foram realizadas por Isabel Nogueira no IST.

#### REFERÊNCIAS

- [1] M. Mikkola. Experimental Studies on Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Stacks. Master Thesis, Helsinki University of Technology, 2001.
- [2] S. Kundu, M.W. Fowler, L.C. Simon, S. Grot, *J. Power Sources*, **157** (2006) 650.
- [3] D. Liu, S. Case, *J. Power Sources*, **162** (2006) 521.
- [4] S.J.C.Cleghorn, D.K.Mayfield, D.A.Moore, J.C. Moore, G.Rush, T.W.Sherman, N.T.Sisofo, U.Beuscher, *J. of Power Sources*, **158** (2006) 446.
- [5] T. Fabian, J.D. Posner, R. O’Hayre, Suk-Won Cha, J.K. Eaton, F.B. Prinz, J.G. Santiago, *J. Power Sources*, **161** (2006) 168.
- [6] M. Schulze, N. Wagner, T. Kaz, T.A. Friedrich, *Electrochimica Acta*, **52** (2007) 2328.
- [7] Z. Luo, D. Li, H. Tang, M. Pan, R. Ruan, *Int. J. Hydrogen Energy*, **31** (2006) 1831.
- [8] Jingrong Yu, Toyooki Matsuura, Yusuke Yoshikawa, Md Nazrul Islam and Michio Hori, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **8** (3) (2005) A156.
- [9] S.D.Knights, , K.M.Colbow, Jean St-Pierre, D.P. Wilkinson, *J. Power Sources*, **127** (2004) 127.
- [10] Vasco Silva. et al., *Advances in fuel cells*, (2005) 57.
- [11] K. Sopian, W.R. Wan Daud, *Renewable Energy*, **31** (2006) 719.
- [12] S.J.C.Cleghorn, D.K.Mayfield, D.A.Moore, J.C. Moore, G.Rush, T.W.Sherman, N.T.Sisofo, U.Beuscher, *J. Power Sources*, **158** (2006) 446.
- [13] E. Endoh, S. Terazono, H. Widjaja, Y. Takimoto, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **7** (7) (2004) A209.
- [14] Xingwen Yu, Siyu Ye, *J. Power Sources* (2007), doi:10.1016/j.powsour.2007.07.048.