

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
FACULDADES DE ENGENHARIA, FÍSICA E QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**CARACTERIZAÇÃO E IMPLEMENTAÇÃO DE ELETRODOS  
DE DIFUSÃO DE GÁS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL  
DO TIPO MEMBRANA TROCADORA DE PRÓTONS**

**CENIRA ZANIRATI RAMOS**  
BACHAREL EM QUÍMICA

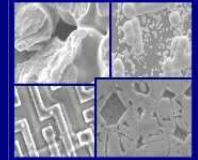
PORTO ALEGRE, JANEIRO DE 2007



PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA  
DE MATERIAIS

Faculdade de Engenharia  
Faculdade de Física  
Faculdade de Química



PGETEMA

## **CARACTERIZAÇÃO E IMPLEMENTAÇÃO DE ELETRODOS DE DIFUSÃO DE GÁS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO MEMBRANA TROCADORA DE PRÓTONS**

**CENIRA ZANIRATI RAMOS**  
BACHAREL EM QUÍMICA

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA E  
TECNOLOGIA DE MATERIAIS.**

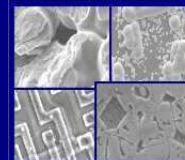
**PORTO ALEGRE, JANEIRO DE 2007**



PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA  
DE MATERIAIS

Faculdade de Engenharia  
Faculdade de Física  
Faculdade de Química



PGETEMA

## **CARACTERIZAÇÃO E IMPLEMENTAÇÃO DE ELETRODOS DE DIFUSÃO DE GÁS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO MEMBRANA TROCADORA DE PRÓTONS**

**CENIRA ZANIRATI RAMOS**  
BACHAREL EM QUÍMICA

ORIENTADOR: PROF. DR. MARÇAL JOSÉ RODRIGUES PIRES  
CO-ORIENTADOR: PROF. DR VICENTE MARIANO CANALLI

Trabalho realizado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia dos Materiais-PGETEMA, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**PORTO ALEGRE, JANEIRO DE 2007**

# **CARACTERIZAÇÃO E IMPLEMENTAÇÃO DE ELETRODOS DE DIFUSÃO DE GÁS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO MEMBRANA TROCADORA DE PRÓTONS**

**CANDIDATA: CENIRA ZANIRATI RAMOS**

Esta dissertação foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós – Graduação em Engenharia da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

---

ORIENTADOR: Prof. Dr. MARÇAL JOSÉ RODRIGUES PIRES  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais  
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

---

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr VICENTE MARIANO CANALLI  
Faculdade de Engenharia  
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

## **BANCA EXAMINADORA**

---

Prof<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup> MIRIAM DE FREITAS SOARES  
Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas  
Centro Universitário FEEVALE

---

Prof<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>.CARLA MARIA NUNES AZEVEDO  
Faculdade de Química  
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

---

Prof<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup> NARA REGINA SOUZA BASSO  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais  
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço aos Professores Marçal Pires e Vicente Canalli pelo privilégio de tê-los como orientadores e pela incalculável contribuição à minha formação, muito além dos limites desta dissertação. Foi e sempre será uma honra ter trabalhado com ambos.

Durante o mestrado recebi suporte financeiro da P&D da Aneel/CEEE, não podendo deixar de expressar minha condição de privilegiada por receber tal ajuda. Espero, com toda a sinceridade, que eu consiga retribuir à altura esse privilégio.

Aos professores, meus agradecimentos não poderiam ser de forma alguma parcimoniosa. Meu reconhecimento não apenas àqueles que efetivamente foram meus professores, mas sim a todos do Departamento, pela seriedade e competência demonstrada durante o decorrer do curso.

Agradeço aos meus colegas de mestrado pela amizade e companheirismo, tornando esta dissertação um trabalho prazeroso, em especial, agradeço aos amigos Gustavo F. Barbosa e Cristiane Rick. Agradeço também ao Henrique Simonetto e ao Jorge Gavillon a contribuição para a conclusão deste trabalho.

Agradeço aos Técnicos do IPCT, do LABELO e do CEMM pelo apoio no trabalho e análises realizadas que sem eles não seria possível a realização desta dissertação.

A toda a equipe do Laboratório de Química Ambiental pelo apoio no trabalho

Aos professores Isaac Newton e Moisés deixo meus sinceros agradecimentos pelas primeiras medidas realizadas para este trabalho.

Agradeço ao Marcos Antônio Klunk pela essencial assistência e à ajuda na realização deste e em especial aos alunos de iniciação científica Rodrigo e Isadora.

Agradeço aos meus colegas de trabalho pela participação no amadurecimento desta dissertação.

Um agradecimento especial a minha filha Amanda, ao meu noivo Gilberto e a minha amiga Bia por ter ajudado a acalmar-me em alguns momentos de grande tensão.

Por fim, deixo registrado meu agradecimento às professoras Carla Azevedo, Nara Regina Basso e Miriam Soares por aceitarem o convite para participarem da banca de avaliação.

## RESUMO

Em células a combustível de eletrólito polimérico sólido, o principal componente é o conjunto membrana/eletrodos (MEA). A camada difusora é um dos constituintes do MEA, sendo um material compósito constituído de pó de carbono ao qual é adicionado politetrafluoretileno (PTFE) para aumentar sua hidrofobicidade, característica fundamental para controlar o transporte de água no sistema. Sobre a camada difusora é depositada a camada catalítica formada por platina suportada em carbono, à qual é adicionada uma solução de Nafion<sup>®</sup>. Essas camadas apresentam superfícies uniforme, rugosas e porosas, dificultando suas caracterizações. O objetivo deste trabalho foi implementar metodologias de caracterização dessas camadas, visando à determinação da molhabilidade, morfologia e porosidade, bem como a otimização de parâmetros de fabricação do conjunto membrana/eletrodo (MEA). Os MEAs produzidos foram testados em protótipo de células a combustível construídos na PUCRS.

Para a determinação da molhabilidade das superfícies foram medidos os ângulos de contato pelo método da gota, utilizando um sistema composto por microscópio ótico acoplado a uma câmara de vídeo. Foram medidos os ângulos de avanço ( $\theta_a$ ) e recuo ( $\theta_r$ ) e através dessas medidas foram estimados a histerese ( $\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$ ) e o ângulo de equilíbrio ( $\theta_e$ ). Na caracterização da morfologia das camadas e substratos foram utilizadas Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS). Para determinar a porosidade das camadas difusoras e catalíticas, foram realizados testes baseados no método da impregnação e medida dos volumes de água para preenchimento dos poros hidrofílicos, e heptano para poros hidrofílicos e hidrofóbicos. Foram construídos três MEAs através de processos otimizados envolvendo quantidade dos constituintes (pó de carbono e PTFE), tipo de substrato (papel e tecido de carbono), limpeza dos materiais e tratamento

térmico. O desempenho dos MEAs foram testados quanto à potência gerada os resultados obtidos comparados com MEA comerciais.

Através do estudo da morfologia evidenciou-se que a incorporação do PTFE ao pó de carbono é uma etapa crítica na produção das camadas difusoras. Um bom compromisso entre um recobrimento adequado e uma menor rugosidade é obtido com teores intermediários de PTFE (20 %). Constatou-se também que temperaturas maiores que 330 °C não são indicadas para os tratamentos térmicos e que a deposição por pulverização não forma camadas totalmente uniformes.

Na determinação da porosidade observaram-se resultados compatíveis com os encontrados na literatura para os substratos não impregnados. Para os substratos impregnados com compósitos, os resultados apresentaram uma maior variabilidade, em especial para os compósitos depositados sobre papel de carbono. Em geral, o aumento do teor de PTFE diminui a porosidade total e aumenta o percentual de poros hidrofóbicos para ambos substratos com pequenas discrepâncias para o papel de carbono devido, provavelmente a maior incerteza por dificuldades apresentadas nas medidas das análises efetuadas sobre esse substrato.

Na determinação da hidrofobicidade os resultados apresentaram boa precisão, em especial para os compósitos depositados sobre tecido de carbono. Os valores obtidos dos ângulos de contato da camada catalítica foram menores do que os resultantes da deposição da camada difusora devido, possivelmente à presença de Nafion, que por possuir um caráter hidrofílico, minimiza as propriedades hidrofóbicas do compósito. Esses resultados confirmaram a complexidade dessas camadas bem como o caráter hidrofóbico do PTFE e hidrofílico do pó de carbono.

Os testes de eficiência mostraram que o MEA de melhor desempenho foi o construído sobre substrato de papel de carbono. Fazendo uma comparação entre os conjuntos produzidos em tecido de carbono, o que apresentou melhor desempenho continha maior concentração de catalisador.



## ABSTRACT

In polymer electrode fuel cells the main component is the membrane/electrodes assembly (MEA). The diffusion layer is the principal component of the MEA being a composite material, constituted of carbon powder to which polytetrafluoroethylene (PTFE) is added to increase hydrofobicity, fundamental characteristic related to water transport in the system. Over diffusion layer is deposited a catalitic layer formed by platinum supported on carbon powder to which a Nafion solution is additioned. These layers present inhomogeneous roughness, porous and surfaces of the complex characterization. The object of this work is to adapt characterization methods for these layers with the aim of the determinate their wettability, morphology and porosity, as well as to otimize the MEA fabrication parameters. The produced MEAs were tested using a fuel cell prototype fabricated at PUCRS.

For the determination of the surface wettability the contact angles were measured by drop water method using an optical microscope and a video camera. The advancing ( $\theta_a$ ) e receding ( $\theta_r$ ) angles were measured and used to estimate the hysteresis ( $\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$ ) and the equilibrium angle. For morphologic and composition characterization of the layers and subtracts, scanning electronic microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS) were used. The porosity was measured by imbibing n-heptane into all pores (hydrophilic and hydrophobic) and water into hydrophilic pores of the substrates and composites. Three MEAs were fabricated by optimized process. The optimized parameters were: constituents composition (carbon powder and PTFE), subtract type (carbon paper or carbon cloth), cleaning and thermal procedures. These MEAs were tested in a fuel cell generated powers were compared between fabricated assemblies and with commercial MEAs.

Morphology study proved that PTFE incorporation into carbon power is a critical step on diffusion layers fabrication. A good compromise between a adequate recover

and a low roughness was obtained using intermediate PTFE content (20 %). It was also observed that temperatures  $> 330$  °C are not indicated to thermal treatments and deposition by spraying did not give a full uniform layers.

For the porosity determinations it was obtained reproducible results in agreement with literature data for not impregnated substrates. For impregnated substrates the results present a bigger variation in especial for composites deposited over carbon paper. In general, the increasing of PTFE level decreases the total porosity and increases the percent of hydrophobic porous for both substrates. Some discrepancies for carbon paper were observed, probably due to the higher incertitude of the analyses performed with this substract.

The results obtained in angles contact determination present good precision, especially for the composite deposited over carbon cloth. The values obtained for contact angels of the catalyst layers were lower than ones measured over diffusion layer, probably due to the presence of Nafion, which presents a hydrophilic character minimizing the composite hydrophobicity. These results confirmed the complexity of these layers and the hydrophobic nature of PTFE and hydrophilic of carbon powder.

Finally, the test of efficiency showed the best performance for MEA fabricated using carbon paper, while for carbon cloth membrane/electrodes assemblies the better performance was verify for higher catalyst loading system.

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>ii</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>iv</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>vi</b>
<b>SUMÁRIO</b> .....	<b>viii</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>x</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>xiv</b>
<b>LISTA DE ANEXOS</b> .....	<b>xv</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS</b> .....	<b>xvi</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1.1. Objetivo Geral</b> .....	<b>3</b>
<b>1.1.2. Objetivos Específicos</b> .....	<b>3</b>
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>5</b>
<b>2.1. Histórico</b> .....	<b>5</b>
<b>2.2 Princípio de Operação</b> .....	<b>7</b>
<b>2.3 Tipos de Células a Combustível</b> .....	<b>9</b>
<b>2.4 Célula a Combustível de Membrana Trocadora de Prótons</b> .....	<b>10</b>
2.4.1. Membrana Trocadora de Prótons (PEM).....	12
2.4.2. Eletrodos de Difusão de Gás.....	14
2.4.2.1. <i>Camada Difusora</i> .....	14
2.4.2.2. <i>Camada Catalítica</i> .....	15
<b>2.5. Controle da Água em Células a Combustível Tipo PEM</b> .....	<b>16</b>
<b>2.6. Parâmetros de Caracterização</b> .....	<b>19</b>
2.6.1. Porosidade .....	19
2.6.2. Hidrofobicidade .....	21
2.6.2.1 <i>Ângulo de contato</i> .....	21
<b>3. METODOLOGIA</b> .....	<b>29</b>
<b>3.1. Materiais</b> .....	<b>29</b>
<b>3.2 Testes Preliminares de Incorporação de PTFE ao Pó de Carbono</b> .....	<b>30</b>
<b>3.3 Preparo das Camadas Difusoras</b> .....	<b>31</b>
3.3.1. Camada Difusora sobre Tecido de Carbono .....	31
3.3.2. Camadas Difusoras sobre Papel de Carbono .....	32

<b>3.4 Análises da Morfologia e da Espessura das Camadas Difusoras .....</b>	<b>33</b>
<b>3.5 Determinação de Porosidade .....</b>	<b>35</b>
<b>3.6 Determinação do Ângulo de Contato.....</b>	<b>35</b>
<b>3.7 Confeção dos MEAs.....</b>	<b>38</b>
3.7.1. Tratamento da Membrana de Nafion .....	39
3.7.2. Descrição das Membranas Produzidas .....	40
3.7.3. Montagem do Mylar .....	44
<b>3.8 Testes dos MEAs em Células a Combustível.....</b>	<b>44</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>46</b>
<b>4.1. Testes Preliminares.....</b>	<b>46</b>
4.1.1. Preparação dos Materiais .....	46
4.1.2. Incorporação do PTFE ao Pó de Carbono .....	48
4.1.3. Impregnação dos Suportes com PTFE.....	50
<b>4.2 Caracterização das Camadas Difusoras e Catalíticas .....</b>	<b>53</b>
4.2.1. Espessura dos substratos e camadas .....	53
4.2.2. Morfologia das Camadas Difusoras e Catalíticas .....	55
4.2.3. Porosidade .....	60
4.2.4. Hidrofobicidade .....	65
<b>4.3. Testes de desempenho dos MEAs.....</b>	<b>70</b>
<b>5. CONCLUSÃO.....</b>	<b>73</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>76</b>
<b>7. ANEXOS .....</b>	<b>84</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Desenho esquemático do funcionamento de uma célula a combustível.....	08
Figura 2: (a) Visão expandida de uma célula a combustível, onde (1) é a camada condutora; (2) placa de grafite; (3) membrana de poliéster e (4) eletrodos de difusão de gás recobertos por catalisador (MEA). (b) MEA em detalhe.....	11
Figura 3: Estrutura da membrana de Nafion <sup>®</sup> .....	12
Figura 4: Modelo dos aglomerados iônicos (clusters) que estão entre a região hidrofóbica cristalina da membrana de Nafion <sup>®</sup> .....	14
Figura 5: Esquema representativo das tensões superficiais e do ângulo de contato entre uma gota e uma superfície.....	22
Figura 6: Amostras de tecido de carbono montadas sobre stubs para medida de espessura no MEV.....	34
Figura 7: Sistema montado para a obtenção das imagens para a medição dos ângulos: (a) visão geral, (b) utilização da pipeta automática para a medida do ângulo de avanço e (c) utilização de uma seringa para a medida do ângulo de recuo.....	37
Figura 8: Imagem do substrato (20 % PTFE) com: (A1) a gota de água de 4 $\mu$ L e (B1) após a remoção de 2 $\mu$ L. Imagens tratadas pelo aplicativo (Scion Image) para medida do ângulo de avanço (A2) e de recuo (B2).....	38
Figura 9: Haste de vidro para facilitar o tratamento de limpeza da membrana de Nafion ...	40

- Figura 10: Diagrama de blocos do pré-tratamento da membrana e da preparação da camada difusora MEA 1..... 42
- Figura 11: Diagrama de blocos da preparação da camada catalítica e prensagem MEA 1... 43
- Figura 12: Célula a combustível PEM produzida na PUCRS.....45
- Figura 13: Imagens microscopia eletrônica de varredura (MEV) do pó de carbono sem tratamento de limpeza (A1, aumento de 294x); com tratamento de limpeza (A2, aumento de 300x); tecido de carbono antes (B1) com aumento de 150x e após o tratamento (B2) com o mesmo aumento e do papel de carbono antes (C1) com aumento de 200x e após o tratamento de limpeza (C2) com o mesmo aumento..... 47
- Figura 14: Imagens realizadas no MEV de PTFE sem e com incorporação 0,20 g de pó de carbono; (A1) é da dispersão de PTFE sem voláteis e sem pó de carbono (100 % de PTFE) com aumento de 50x; (A2) 10 % de PTFE com aumento de 50x; (A3) 15 % de PTFE com aumento de 45x e (A4) 20 % de PTFE com aumento de 45x..... 49
- Figura 15: Imagens realizadas no MEV (aumento de 200x) do tecido de carbono sem recobrimento (A1) (0% de PTFE) e com diferentes teores de PTFE depositado: 22 % (B1), 31 % (C1) e 60 % (D1). São mostrados também detalhes de cada amostra com aumentos de 800x..... 51
- Figura 16: Imagens realizadas no MEV (aumento de 150x) do papel de carbono sem recobrimento (A1) (0% de PTFE) e com diferentes teores de PTFE depositado: 23 % (B1), 30 % (C1) e 60 % (D1). São mostrados também detalhes de cada amostra com aumentos de 2000x..... 52
- Figura 17: Imagens realizadas no MEV (aumento de 200x ) da espessura do tecido de carbono (A1) e do papel de carbono (B1) sem impregnação e impregnadas com 0,20 g de pó de carbono e 20 % de PTFE (A2) e 13 % de PTFE (B2). Os substratos foram colados no *stub* formando um ângulo de 90°..... 54
- Figura 18: Imagens MEV (aumento de 200x e (C2) com aumento de 800x) de camadas difusoras depositadas sobre tecido de carbono, constituídas de pó de carbono (0,20g) e diferentes teores e PTFE: 10 % (A1), 20% (B1) e 38 %(C1), mostradas também em

aumento de 800x (A2, B2, C2).....	56
Figura 19: Imagens MEV do cátodo das camadas catalíticas com aumento de 200x; (A1) MEA 1; (B1) MEA 2, (C1) MEA 3 e (D1) MEA comercial com aumentos de 150x. São mostrados também detalhes das amostras (A2, B2 e C2) do cátodo das MEAs 1, 2 e 3 com aumento de 800x e (D2) 2000x.....	58
Figura 20: Imagens MEV do ânodo das camadas catalíticas com aumento de 200x; (A1) MEA 1; (B1) MEA 2, (C1) MEA 3 e (D1) MEA comercial com aumentos de 150x. São mostrados também detalhes das amostras (A2, B2 e C2) do ânodo das MEAs 1, 2 e 3 com aumento de 800x e (D2) 2000x.....	59
Figura 21: Percentual de poros hidrofóbicos em função do teor de PTFE em diferentes compósitos que tem como substrato tecido de carbono.....	62
Figura 22: Variação da porosidade total com a concentração de PTFE em diferentes compósito de tecido de carbono. A linha tracejada foi obtida por regressão linear dos valores obtidos com o tecido de carbono .....	62
Figura 23: Percentual de poros hidrofóbicos em função do teor de PTFE em diferentes compósitos que tem como substrato tecido de carbono.....	64
Figura 24: Variação dos ângulos de avanço e de recuo com a variação da histerese do tecido de carbono sem PTFE (símbolos vazados) e com diferentes teores de PTFE (símbolos sólidos). As linhas tracejadas foram obtidas por regressão linear.....	64
Figura 25: Variação dos ângulos de avanço e de recuo com a variação da histerese do papel de carbono sem PTFE (símbolos vazados) e com diferentes teores de PTFE (símbolos sólidos). As linhas tracejadas foram obtidas por regressão linear.....	67
Figura 26: MEAs em suporte de tecido (A) e papel de carbono (B), produzidas experimentalmente.....	69
Figura 27: Curvas de polarização para os conjuntos membrana/eletrodos (MEAs) produzidas com tecido de carbono (MEA1 e MEA2) e papel de carbono (MEA3), operando a 80 °C com hidrogênio e ar.....	70
Figura 28: Curvas de potência versus densidade de corrente dos conjuntos membrana-	

eletrodos (MEAs) produzidos..... 71

Figura 29: Curvas de potência versus densidade de corrente dos conjuntos membrana-  
eletrodos (MEAs) produzidos..... 71



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Porosidade total e percentual de poros hidrofóbicos e hidrofílicos em substratos de tecido e papel de carbono, com e sem a presença de PTFE, e em camadas difusoras e catalíticas depositadas sobre esses substratos..... 61

Tabela 2: Ângulos de contato e de histerese medidos em tecido de carbono e neste substrato recobertos por PTFE e por camadas difusora e catalítica..... 66

## LISTA DE ANEXOS

Anexo 1: Diagrama de blocos da confecção dos MEAs.....	85
Anexo 2: Equipamentos utilizados e características medidas durante os testes.....	89
Anexo 3: Tratamentos de limpeza e Térmicos dos Substratos e Materiais.....	90
Anexo.4: EDS realizados com amostras de PTFE sinterizados em diferentes temperaturas.....	97
Anexo 5: Espectros de EDS de camadas difusoras sobre tecido de carbono com diferentes teores (10-38 %) de PTFE.....	98
Anexo 6: Testes de eficiência dos MEAs produzidos.....	101

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

COPEL: Companhia Paranaense de Energia

EDS: Espectroscopia por Dispersão de Energia

FEP: Polipropilenoetileno Fluoretado

GDL: Camada Difusora de Gás

MEA: Conjunto Membrana/Eletrodo (*Membrane Electrode Assembly*)

MEV: Microscópio Eletrônico de Varredura

NASA: National Aeronautics and Space Administration

PEM: Membrana Trocadora de Prótons (*Proton Exchange Membrane*)

PTFE: Politetrafluoretileno

$\Psi$ : Porosidade

$P_{\text{fílico}}$ : Quantidade Percentual de Poros Hidrofílicos

$P_{\text{fóbico}}$ : Quantidade Percentual de Poros Hidrofóbicos

$V_p$ : Volume do Poro

$V_s$ : Volume do Sólido

$A_a$ : Inclinação do Ângulo de Avanço

$A_r$ : Inclinação do Ângulo de Recuo

$h$ : Altura

$r$ : Raio

$\gamma_{LV}$ : Tensão Superficial da Interface Líquido-Vapor

$\gamma_{SV}$ : Tensão Superficial da Interface Sólido-Vapor

$\gamma_{SL}$ : Tensão Superficial da Interface Sólido-Líquido

$\theta_y$  - Ângulo de Contato de Young

$\Delta\theta$ : Histerese

$\theta_a$ : Ângulo de Contato de Avanço

$\theta_r$ : Ângulo de Contato de Recuo

$\theta_e$ : Ângulo de Equilíbrio

$\theta_w$ : Ângulo de Wenzel

## 1. INTRODUÇÃO

A energia é um elemento indispensável em qualquer atividade desenvolvida pelo homem. O uso indiscriminado da energia gera poluentes, principalmente atmosféricos, que vem sendo emitidos sem controle, implicando em grande retrocesso na qualidade do ar, e acarretando níveis preocupantes de poluição atmosférica <sup>(1-2)</sup>.

Um dos principais agentes dos efeitos adversos ao meio ambiente é o combustível fóssil que, ao produzir energia através de combustão, emite uma série de subprodutos poluentes dentre os quais CO (monóxido de carbono), SO<sub>2</sub> (dióxido de enxofre), NO<sub>x</sub> (óxidos de nitrogênio) e material particulado, além do CO<sub>2</sub> (dióxido de carbono) que também é responsável pelo efeito estufa. Mesmo com avanços na área de retenção dessas impurezas, através de equipamentos de controle e regulação mais eficiente dos aparelhos que utilizam esses tipos de combustíveis, existe também a preocupação que essas fontes são esgotáveis sendo importante o desenvolvimento de pesquisas que encontrem fontes alternativas de energia <sup>(2)</sup>. Uma alternativa promissora dentre as possibilidades de obtenção de energia limpa que vem se consolidando são as células a combustível <sup>(3)</sup>.

Dentre as diversas formas de produção de energia, as células a combustível são dispositivos capazes de converter energia química armazenada nos reagentes em energia

elétrica, calor e água, através de reações eletroquímicas, ou seja, reações de oxidação do hidrogênio e de redução do oxigênio. As células a combustível conciliam alta capacidade energética com funcionamento a baixas temperaturas, sem formação de ruído, não ocorrendo a formação de poluentes, significando uma contribuição na melhora da qualidade do ar e não possuem partes móveis, apresentam maiores níveis de confiança, quando comparado com os motores de combustão. É possível considerar as células a combustível uma fonte de energia limpa, que por essas razões possuem grande interesse comercial e industrial <sup>(3-4)</sup>.

As células a combustível podem ser desenvolvidas para funcionar a partir de gás natural, álcoois ou outros combustíveis fáceis de obter e transportar (disponíveis a baixo custo). Um reformador químico que produz hidrogênio enriquecido possibilita a utilização de vários combustíveis gasosos ou líquidos, com baixo teor de enxofre <sup>(5)</sup>.

Dentre os diversos tipos de células existentes, grande interesse tem sido atribuído às células a combustível de membrana trocadora de prótons (*Proton Exchange Membrane - PEM*), por apresentarem elevada potência, operando a baixas temperaturas e com baixíssima geração de poluentes. Seus principais componentes englobam eletrodos de difusão de gás, constituídos de camadas difusoras e catalíticas, bem como uma membrana trocadora de prótons, em geral uma membrana de Nafion<sup>®</sup> <sup>(6)</sup>. Os eletrodos apresentam alta área ativa, onde ocorre a difusão dos reagentes (oxigênio e hidrogênio) até alcançar os sítios catalíticos. Os eletrodos de carbono poroso catalisado com platina pura ou com ligas são os que têm apresentado maior eficiência para aplicação em células a combustível <sup>(7)</sup>, porém são responsáveis pelo elevado custo dessas.

A camada difusora se apresenta como um material compósito com superfície não-uniforme, rugosa e porosa. Esta camada é um dos principais focos desse estudo,

através da sua caracterização e de seus componentes, contribuindo assim, para um melhor desenvolvimento do MEA (*Membrane Electrode Assembly*) que é o conjunto constituído pela membrana trocadora de prótons e pelas camadas de difusão/catalisador (eletrodos) utilizadas em células a combustível.

## 1.1. OBJETIVOS

### *1.1.1. Objetivo Geral*

O presente trabalho tem como objetivo implementar e adaptar metodologias de preparação e caracterização de conjuntos membrana/eletrodos (MEA) montados em diferentes substratos a serem utilizadas em protótipos de células a combustível desenvolvidas na PUCRS.

### *1.1.2. Objetivos Específicos*

- Otimizar parâmetros da fabricação dos MEAs entre os quais a quantidade dos constituintes, tipos de substratos, limpeza dos materiais envolvidos e tratamentos térmicos.
- Implementar métodos de caracterização visando à determinação da hidrofobicidade, característica importante para controlar o transporte de água no sistema, a partir das medidas dos ângulos de contato, da

porosidade e morfologia das camadas difusoras e catalíticas dos MEAs produzidos.



## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1. Histórico

O princípio da célula a combustível foi desenvolvido por Willian Robert Grove (1839), que descobriu que a combinação de hidrogênio e oxigênio resulta em água e corrente elétrica <sup>(8)</sup>. Grove verificou também que a eletrólise da água em ácido sulfúrico diluído era reversível. Utilizando dois eletrodos de platina parcialmente mergulhados numa solução ácida, e com a parte restante isolada separadamente por dois reservatórios contendo oxigênio e hidrogênio, Robert Grove conseguiu verificar que o sistema produzia trabalho elétrico. Grove constatou ainda que ao combinar em série diversas células deste tipo, podiam produzir corrente elétrica suficiente para promover a eletrólise da água, e designou o aparelho descoberto como sendo uma bateria gasosa – a primeira célula a combustível <sup>(8)</sup>.

O termo “célula a combustível” foi proposto em 1889 pelo químico Ludwig Mond e seu assistente Charles Langer que tentaram construir, sem sucesso, o primeiro dispositivo prático usando ar e gás industrial gerado de carvão. Outras tentativas no início do século XX, para a construção de células a combustível que pudessem converter carvão ou carbono em eletricidade também falharam em função de falta de conhecimento sobre a cinética das reações, materiais e eletrodos. Em função de

dificuldades verificadas com a utilização de eletrólitos líquidos foram iniciados estudos com eletrólitos sólidos <sup>(9)</sup>.

Em 1893, Friedrich Wilhelm Ostwald (1853-1932), desenvolveu a maior parte do conhecimento teórico dos princípios de operação das células a combustível <sup>(3)</sup>. Ostwald relacionou as propriedades físicas com as reações químicas e suas descobertas serviram como base para os investigadores posteriores.

Os primeiros experimentos bem sucedidos foram resultados do trabalho em 1932 do Engenheiro Francis Bacon. Ele aperfeiçoou os caríssimos catalisadores constituídos de platina, usados por Mond e Langer, em uma célula de hidrogênio/oxigênio, usando um eletrólito alcalino menos corrosivo e eletrodos de níquel mais baratos. Os desafios técnicos eram muitos e foi somente no ano de 1959 que Bacon conseguiu montar um sistema de 5 kW capaz de alimentar uma máquina de solda <sup>(9)</sup>.

No final dos anos 50, a Agência Federal Norte-Americana NASA (*National Aeronautics and Space Administration*) voltou sua atenção para as células a combustível. Na década de 60 o programa espacial Gemini da NASA, o projeto Appolo e as missões espaciais Shuttle utilizaram células a combustível demonstrando seu potencial em prover energia <sup>(6,9)</sup>.

Algumas indústrias pesquisaram formas de comercializar esse novo tipo de energia, mas encontraram problemas em vista dos altos custos, não havendo a competitividade econômica desejada. Desde 1984 com a conscientização da necessidade técnica e social de energias alternativas, centenas de empresas estão trabalhando para reduzir os custos dessa tecnologia <sup>(9)</sup>.

Nos anos 90 com o desenvolvimento de novas membranas e catalisadores as células a combustível com membrana de permuta protônica reapareceram no meio

científico como atrativo, pois a partir destas foram obtidas elevadas densidades de corrente <sup>(10)</sup>. Em 20 de agosto de 2001, a primeira planta de geração de energia utilizando células a combustível da América Latina entrou em operação no Brasil, nas instalações da COPEL - Companhia Paranaense de Energia, em Curitiba <sup>(11)</sup>. Vários trabalhos têm sido feitos no Brasil sobre célula a combustível envolvendo desde aspectos construtivos até modelização e aplicações utilizando hidrogênio, metanol e etanol como combustíveis <sup>(6) (12-25)</sup>.

Apesar do grande desenvolvimento verificado alguns problemas ainda não foram equacionados. Os custos de transporte e distribuição do hidrogênio associado aos interesses econômicos das indústrias de combustíveis fósseis são fatores negativos para o desenvolvimento desta tecnologia. A elevada pureza que o gás de alimentação deve ter para não contaminar o catalisador é outro fator importante <sup>(7)</sup>. Estes eletrocatalisadores podem ser envenenados por monóxido de carbono (CO), gás presente como impureza nos combustíveis não purificados, utilizados nas células a combustível <sup>(26, 27)</sup>.

## *2.2 Princípio de Operação*

A estrutura básica da célula a combustível consiste de uma camada de eletrólito em contato com um ânodo e um cátodo, ambos porosos como ilustrado na figura 1. O ânodo é alimentado continuamente com gás combustível, geralmente hidrogênio, enquanto o cátodo recebe um oxidante (por exemplo, o oxigênio do ar). Em função dos cuidados relativos à segurança no manejo do hidrogênio, o mesmo pode ser substituído por combustíveis líquidos, dentre os quais metanol e etanol <sup>(6, 28, 29)</sup>. Na presença de um catalisador, normalmente platina, o hidrogênio forma prótons (íons hidrogênio) e libera

elétrons. Estes íons atravessam uma membrana (eletrólito) no centro das células e, combina-se com oxigênio e elétrons no lado do cátodo, produzindo água e energia <sup>(7, 12)</sup>.

As seguintes reações ocorrem no sistema:

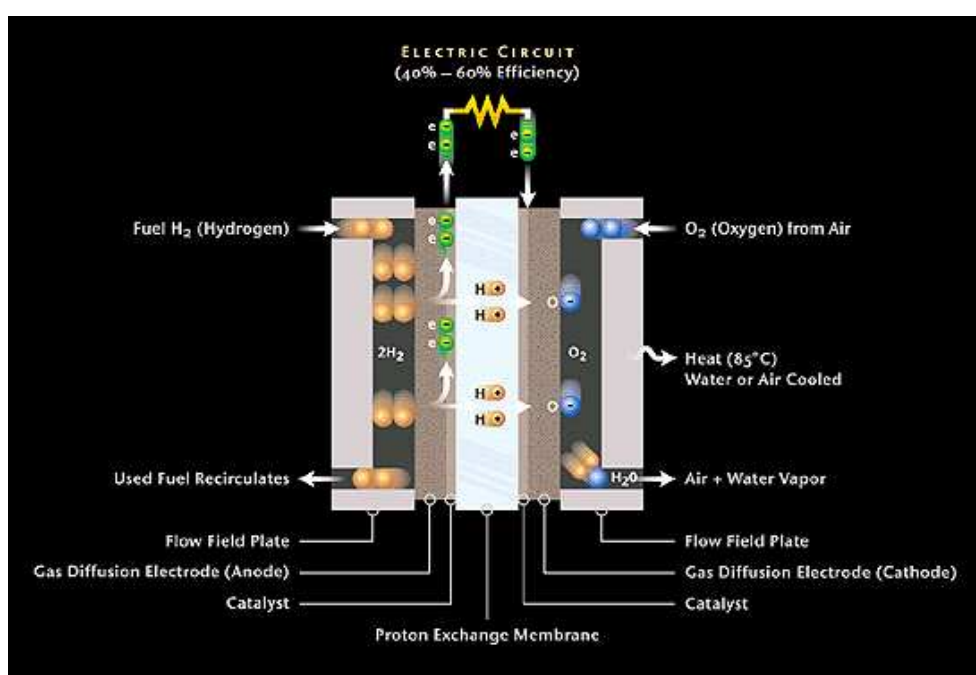


Figura 1: Desenho esquemático do funcionamento de uma célula a combustível. <sup>(23)</sup>

Uma célula possui potenciais médios de trabalho entre 0,5 e 0,7 V (tensão necessária para acender uma pequena lâmpada). Quando elas estão operando em série, sua tensão é multiplicada pelo número de células agrupadas, melhorando sua funcionalidade. A força gerada pode abastecer, por exemplo, uma residência, paralelamente com a rede elétrica <sup>(15)</sup>.

### 2.3 Tipos de Células a Combustível

Geralmente, as células a combustível são classificadas de acordo com o eletrólito utilizado, temperaturas de funcionamento e os diferentes tipos de aplicação. A seguir são feitas descrições sucintas das principais características das diferentes tecnologias <sup>(7)</sup>:

- a) Alcalinas: utilizam hidróxido de potássio como eletrólito e operam em temperaturas de até 220 °C, tendo sua principal aplicação onde se dispõe de hidrogênio puro e se requer alta densidade de potência.
- b) Ácido fosfórico: utilizam H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> concentrado como eletrólito e operando na faixa de temperatura entre 160 °C e 220 °C, sendo mais adequadas para aplicações estacionárias.
- c) Carbonato fundido: o eletrólito utilizado é uma combinação de carbonatos alcalinos (de lítio e de potássio fundidos), opera numa faixa de temperatura entre 600 °C e 700 °C, sendo mais adequadas para as aplicações estacionárias em larga escala.
- d) Óxidos sólidos: o eletrólito utilizado é uma cerâmica de zircônio, operam em temperaturas da ordem de 1.000 °C. Têm aplicações estacionárias em larga escala.
- e) Eletrólito polimérico: o eletrólito utilizado é uma membrana de troca protônica, operam a baixas temperaturas (80 °C), não exige combustíveis puros e gera alta densidade de potência.

Dentre os diversos tipos de células que estão sendo pesquisadas e desenvolvidas a que atrai maior interesse é a célula a combustível de membrana trocadora de prótons

(PEM), por conciliar um reduzido impacto ambiental com uma eficiente conversão de energia elétrica, menor relação peso/volume entre outros fatores. Este tipo de célula é alvo dos estudos deste trabalho.

#### *2.4 Célula a Combustível de Membrana Trocadora de Prótons*

A figura 2a representa uma visão expandida da célula a combustível do tipo PEM, composta por duas placas metálicas (1), duas placas de grafite para corrente dos gases (2), duas membranas isolantes de poliéster (3) e um conjunto de membrana/eletrodos (4). Na figura 2b pode ser observado em detalhe o conjunto constituído pela membrana e pelas camadas de difusão/catalisador (MEA).

Nesse tipo de célula a combustível, o eletrólito é uma membrana polimérica, excelente condutora de prótons. Para o umedecimento da membrana, o único líquido utilizado é a água, logo, a corrosão é mínima. O manejo da água na membrana é crítico para a eficiência do sistema, pois o enundamento ou a desidratação compromete o funcionamento da célula a combustível. A célula a combustível deve operar sob condições que determinam o equilíbrio entre a evaporação e a hidratação da água na membrana <sup>(23)</sup>.

Os gases de alimentação da célula PEM são o hidrogênio e o oxigênio ou ar. O oxigênio é obtido do ar atmosférico enquanto que a forma mais barata de obtenção do hidrogênio é a reforma catalítica de um combustível rico em hidrogênio (renovável ou não). Pela baixa permeabilidade dos gases reagentes <sup>(31)</sup> é necessário utilizar eletrodos de difusão de gás com alta área ativa catalisada com metal (geralmente platina) no ânodo e no cátodo para obter-se um desempenho satisfatório.

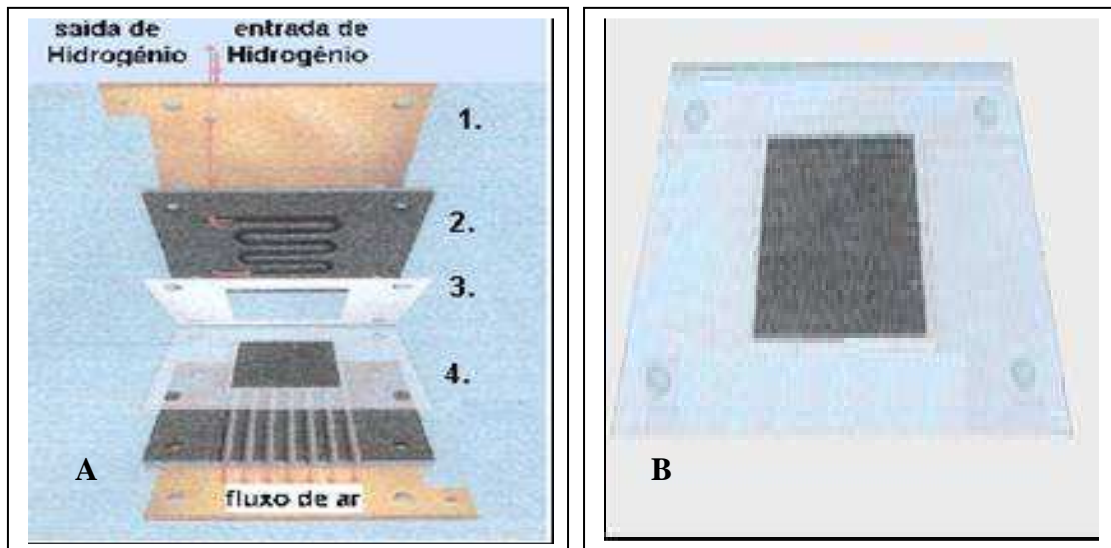


Figura 2 – (a) Visão expandida de uma célula a combustível, onde (1) placa metálica; (2) placa de grafite; (3) membrana de poliéster e (4) eletrodos de difusão de gás recobertos por catalisador. (b) MEA em detalhe. <sup>(30)</sup>

A necessidade da utilização de platina, um metal caro e raro, como catalisador da reação eletroquímica é a principal desvantagem deste tipo de célula. Entretanto, estudos recentes demonstram que estas células podem operar com baixas cargas de catalisador <sup>(32)</sup> ( $0,2 \text{ mg Pt.cm}^{-2}$ ).

Para o adequado desempenho da célula a combustível, é necessário que sejam otimizados parâmetros tais como a composição da camada difusora, tipo e quantidade de catalisador em relação à área ativa do sistema, entre outros fatores.

Nas próximas seções os componentes das células PEM serão discutidos detalhadamente.

### 2.4.1. Membrana Trocadora de Prótons (PEM)

A empresa DuPont, desde os anos 60, tem desenvolvido membranas poliméricas para aplicações na separação de gases, líquidos, células a combustível e indústria de cloro-soda. Sua grande resistência térmica e química, propriedades de troca de íons, seletividade, resistência mecânica e insolubilidade em água fazem com que estas membranas tornem-se um material muito versátil<sup>(33, 34)</sup>.

Dentre estas membranas destaca-se a membrana de Nafion<sup>®</sup> que consiste de PTFE (politetrafluoretileno-em azul na Figura 3) favorecendo uma alta inércia química. A ramificação (em vermelho na Figura 3) consiste em um perfluorado vinil poliéster, ligado ao PTFE via átomos de oxigênio. Grupamentos sulfônicos (SO<sub>3</sub>H em verde na Figura 3) nas extremidades dão ao polímero uma capacidade de troca de cátions. O Nafion<sup>®</sup> apresenta uma estrutura complexa onde, a cadeia principal polimérica pode conter um grupo funcional sulfônico ou carboxílico (X<sup>-</sup>) e um cátion (M<sup>+</sup>) de forma neutralizada ou um H<sup>+</sup> em forma ácida. O íon negativo (sulfônico ou carboxílico) é permanentemente ligado ao lado da cadeia e não pode se mover. O cátion H<sup>+</sup> torna-se móvel quando a membrana é umidificada e transita através desta.<sup>(35)</sup> Esse movimento ocorre apenas em uma direção: do ânodo para o cátodo, sendo esse transporte essencial para o funcionamento da célula a combustível. Os elétrons não podem se mover através da membrana, eles são conduzidos através de um circuito externo, produzindo corrente elétrica<sup>(13)</sup>.

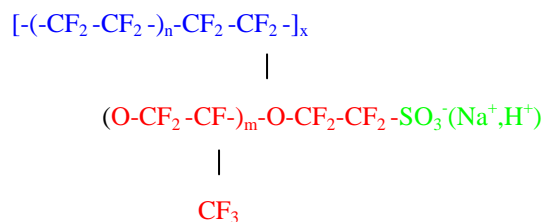


Figura 3 - Estrutura da membrana de Nafion<sup>®</sup>, em que n = 5 a 13, x = 1000 e m ≈ 1.<sup>(13)</sup>



Embora a estrutura do Nafion<sup>®</sup> não seja exatamente conhecida, muitos modelos estão sendo propostos desde os anos 70, para descrever a forma que cada grupo iônico se agrega com a membrana polimérica. Um objetivo comum desses modelos é de prever as características fundamentais do equilíbrio e da seletividade dos íons, bem como as propriedades de transporte iônico da membrana do ionômero perfluorado.

Como resultado das interações eletrostáticas, estes grupos iônicos tendem a se agregar formando regiões fortemente agrupadas que se chamam “clusters”. A presença dessas interações eletrostáticas entre os íons e os pares de íons aumentam as forças moleculares e desta forma exercem um efeito significativo nas propriedades do polímero<sup>(26)</sup>. Experimentos utilizando dispersão de Raios-X e difração de nêutrons, claramente indicam que o cluster iônico está presente no Nafion<sup>®(13)</sup>. No entanto, detalhes importantes da disposição desses “clusters” não foram completamente demonstrados. Embora nenhum modelo ainda tenha sido encontrado para fornecer uma explicação completa das propriedades, muitos atribuem suas características a uma extensa morfologia de separação da microfase polar/apolar em um ionômero hidratado que podem ser vista na figura 4<sup>(13)</sup>.

Eletrólitos poliméricos sólidos podem ser produzidos sob forma de finas camadas, sendo bons isolantes elétricos e apresentando baixa permeabilidade a gás, características fundamentais para o preparo do MEA<sup>(7)</sup>.

A transferência de prótons em um polímero eletrolítico sólido segue diferentes mecanismos. O caso mais trivial de migração de próton requer uma dinâmica translacional de espécies maiores. Neste mecanismo, o próton difunde através do meio junto com um “veículo” que pode ser uma molécula de água<sup>(36, 37)</sup>.

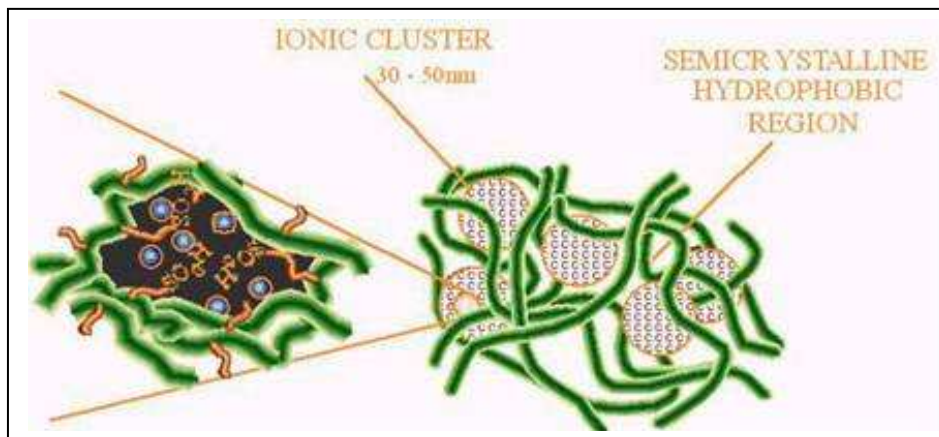


Figura 4 - Modelo dos aglomerados iônicos (clusters) que estão entre a região hidrofóbica cristalina da membrana de Nafion<sup>®</sup>.<sup>(13)</sup>

## 2.4.2. Eletrodos de Difusão de Gás

Apesar da importância da membrana trocadora, os principais componentes da MEA são os eletrodos de difusão de gás constituídos por camadas difusoras e catalíticas suportadas sobre um substrato.

### 2.4.2.1. Camada Difusora

A camada difusora é um material compósito constituído comumente por pó de carbono com alta área superficial e agregado com PTFE. Embora o PTFE atribua características hidrofóbicas, não impede o transporte de água no sistema<sup>(36)</sup>. Por ser um material compósito, a camada difusora possui uma superfície não-uniforme, rugosa e porosa, cujas características são determinantes no processo de preparo do MEA e, portanto, no desempenho da célula a combustível<sup>(7)</sup>. A camada difusora além de servir

como base para a membrana trocadora de prótons, distribui os gases reagentes sobre a camada catalítica, e conduz elétrons dos sítios reacionais para fora do circuito <sup>(36)</sup>.

#### 2.4.2.2. *Camada Catalítica*

Sobre a camada difusora é depositada a camada catalítica formada por platina suportada em carbono a qual é adicionada uma solução de Nafion<sup>®</sup>. A platina é o principal catalisador utilizado para aumentar a cinética das reações eletródicas, tanto para o cátodo quanto o ânodo <sup>(7, 13)</sup>. Os processos que ocorrem em cada eletrodo são complexos. No ânodo, o gás hidrogênio deve difundir através de um tortuoso caminho até a partícula de platina ser encontrada. A platina promove a catálise de reação do gás hidrogênio em dois átomos de hidrogênio. Só assim, cada átomo de hidrogênio pode liberar um elétron para formar um íon hidrogênio. Em geral, o carregamento de catalisador no eletrodo no qual ocorre a redução é maior do que no eletrodo onde ocorre a oxidação <sup>(38)</sup>.

Com a utilização dos eletrodos de difusão de gás é necessária apenas uma pequena quantidade do metal (frações de mg) para catalisar as reações, pois a platina é empregada na forma de nanopartículas dispersas em carbono de elevada área superficial.<sup>(6)</sup> O tamanho das partículas dos metais suportados em carbono é um parâmetro importante no desempenho dos catalisadores e tem que ser avaliado adequadamente. A escolha do método de preparação dos catalisadores determina o tamanho de partícula que por sua vez desempenha um papel de grande importância na cinética das reações em termos de atividades eletrocatalíticas <sup>(39)</sup>. Para que o catalisador seja efetivo nas reações que ocorrem nos eletrodos, este deve estar em contato com os prótons presentes na membrana trocadora. Para promover um contato eficiente é preciso

que a camada catalítica contenha uma forma solúvel da membrana, em geral uma solução de Nafion<sup>®</sup> (6). Qualquer contaminante seja do hidrogênio (quando proveniente do processo da reforma catalítica) ou do carbono, mesmo em baixas concentrações, pode reagir com o catalisador, alterando a eficiência dos eletrodos e o desempenho do MEA. O uso de combustíveis com elevado teor de pureza evitam o problema de envenenamento dos catalisadores, bem como os tratamentos prévios de limpeza dos substratos utilizados (32).

## *2.5. Controle da Água em Células a Combustível Tipo PEM*

O uso da membrana polimérica eletrolítica é limitado pela temperatura de vaporização de água. Como mencionado na seção (2.4) a membrana deve ser umidificada para que os íons de hidrogênio possam carregar a carga através dela. O não umedecimento pode ocasionar o rompimento da membrana. Para que seja possível trabalhar em temperaturas acima de 100 °C é necessário pressurizar o sistema para manter a água em estado líquido (40). Sabe-se também que as células a combustível estão propensas à formação de água no estado líquido, devido à excessiva geração de água no cátodo (40-41). O transporte destas duas fases de água (líquido-vapor), bem como das espécies reagentes e produto, em camada difusora tornam-se um mecanismo limitante para o desempenho da célula, particularmente nas altas densidades de corrente (41).

A condutividade iônica é mais alta quando a membrana está completamente saturada com vapor de água e isto oferece uma baixa resistência para a corrente elétrica e aumenta satisfatoriamente sua eficiência (42).

Os fatores que contribuem para o transporte de água são: a difusão da água do cátodo e a difusão de água no fluxo de combustível ( $H_2$ ) através do ânodo. O transporte de água está relacionado a corrente da célula e das características da membrana e dos eletrodos. Como resultado a troca de íons pode ser vista como o transporte de um próton hidratado, ( $H_3O^+$ ). O carregamento de água aumenta em correntes muito densas e faz o balanço de água um elemento de grande interesse.

A maioria dos polímeros eletrólitos disponíveis atualmente requerem hidratação para prover maior condutividade de prótons <sup>(40)</sup>. Embora existam numerosos estudos investigando o transporte de duas-fases nas PEM, o transporte de água líquida em poros hidrofóbicos em camadas difusoras não tem sido explorado. Vários modelos de estudos têm sido publicados a fim de prever a performance da PEM dados em níveis de inundamento sem atender para análise do transporte da água líquida <sup>(13 - 43)</sup>. Porém não investigaram e nem analisaram o transporte das duas-fases em poros hidrofóbicos. Pasaogullari e Wang <sup>(36)</sup> propuseram definições básicas do transporte de duas-fases e proveram soluções em uma dimensão para a água líquida e transporte de oxigênio na camada difusora e investigaram o efeito da água líquida, qualidade de umedecimento nas camadas, inundamento da performance da PEM <sup>(36, 42)</sup>.

Quando o vapor d'água excede o nível de saturação, a condensação inicia formando diferentes tipos de percolação de água líquida nos poros das camadas difusoras. A água no estado líquido alcança a interface dos poros e abre um canal, formando gotículas dentro da camada difusora sendo guiada por ação capilar. Esta ação capilar é um resultado da distribuição de pressão do capilar, a qual é definida como a diferença entre as pressões da fase gasosa e líquida.

Nas camadas hidrofóbicas, a pressão do líquido é maior do que a da fase gasosa, entretanto nas camadas hidrofílicas, a pressão da fase gasosa é maior do que a da fase

líquida. Além disto, a pressão d'água aumenta com a fração de poros ocupados pela água líquida; por isso, um gradiente de pressão líquida é formado da maior para a menor região de saturação líquida. Esse gradiente de pressão se torna o guia de força para o fluxo de água líquida <sup>(36)</sup> (42-43).

Nas PEM, a saturação líquida é maior na camada catalítica devido à geração de água e o arraste eletro-osmótico do que a interface do poro da camada difusora, tornado-as eletroquimicamente inativas. Por isso, o gradiente de pressão formado na camada difusora guia a água líquida dos locais de reação através dos poros abertos. Experimentos realizados comprovaram que a pressão gasosa é diferente nas camadas hidrofóbicas do que em hidrofílicas, que provém da ação capilar para guiar a água líquida de dentro para a superfície <sup>(36)</sup>. O maior declive da pressão capilar em camadas difusoras hidrofóbicas é um indicativo da maior eficiência deste tipo de veículo para remoção de água. A forma das gotículas de água emergentes na interface do poro na camada é governada pelas características de molhabilidade da superfície desta. Na superfície hidrofílica, a qual tem um ângulo de contato menor que 90°, o líquido se espalha sobre ela, ao passo que na superfície hidrofóbica, a qual tem um ângulo de contato maior que 90°, a gotícula é mais na forma de esfera, cobrindo menos a entrada do poro.

Através de estudos realizados sobre o transporte de água líquida, comprovou-se que a distribuição não uniforme da água pode ser encontrada entre canais de gás <sup>(41)</sup>. A água líquida emerge da superfície da camada na forma de gotículas com diâmetro em torno de 100 µm. Gotículas de água geralmente aparecem e crescem em aberturas preferenciais na superfície da camada. A tensão superficial pressiona num poro as gotículas de água na superfície até elas crescerem para o tamanho suficientemente grande para tocar as paredes mais hidrofílicas do poro. Quando a gota atinge um

tamanho comparável com a dimensão do poro, toca a parede hidrofílica desta e espalha lateralmente ao longo dela em uma película fina. A película líquida torna-se contínua e flui para a saída do poro sob a influência da força gasosa. As gotas novas, então, dão forma e crescem quase nos mesmos pontos da camada difusora, repetindo o processo cíclico. Assim a drenagem destes líquidos dos poros é fundamental para evitar o enundamento nas PEM<sup>(44)</sup>.

## *2.6. Parâmetros de Caracterização*

Diversos parâmetros devem ser controlados na fabricação da camada difusora e nas diferentes técnicas de caracterização que podem ser aplicadas para esse fim, entre esses parâmetros destaca-se a hidrofobicidade, a porosidade e morfologia das camadas e substratos utilizados.

Cabe destacar que a natureza do compósito constituído por pó de carbono, PTFE, Nafion<sup>®</sup> e platina, é rugosa e não uniforme fato este que dificulta sua caracterização tornando-se complicados os critérios na aplicação dos métodos adotados.

### **2.6.1. Porosidade**

Em geral, três parâmetros são usados para caracterizar a estrutura de um material poroso: (a) a extensão do espaço do poro, (b) a distribuição do volume do poro de acordo com seu tamanho e (c) a extensão da superfície interna entre a matriz sólida e os poros. Estas propriedades são medidas macroscópicas e precisam referir-se a amostragem de material de volume muitas vezes maior do que o volume de somente um

poro. Os três principais parâmetros estão relacionados, pois a superfície é proporcional à porosidade e inversamente proporcional ao tamanho do poro <sup>(45)</sup>.

Porosidade ( $\psi$ ) é a razão entre o volume do poro ( $V_p$ ) e volume total ( $V_p+V_s$ ), onde  $V_s$  é o volume do sólido. Alguns materiais porosos contêm um volume significativo de poros fechados, ou seja, poros que não tem condições permeáveis a fluídos.

Alguns materiais especiais, como plásticos em forma de espuma, apresentam grande porosidade com grande número de cavidades separadas por barreiras que são penetrado por poros bem menores. Nestes casos, nos poros maiores predominam as propriedades mecânicas, enquanto que os poros menores controlam a permeabilidade.

A irregularidade na estrutura dos poros torna praticamente impossível determinar as dimensões reais de um poro.

Muitas propriedades de materiais são influenciadas pela estrutura de poros. Os métodos disponíveis para determinar os parâmetros de estrutura podem ser diretos ou indiretos. Métodos diretos baseiam-se em observações microscópicas da geometria do poro, como identificado em finas secções ou em intersecções planas da estrutura destes. Os métodos indiretos dependem de medições de propriedades macroscópicas que são fortemente influenciados para estrutura de poros (como permeabilidade a fluídos, densidade, capacidade de absorção para gases e vapores, e comportamento capilar em relação a líquidos); sendo interpretadas através de modelos, para fornecer valores dos parâmetros estruturais. Os métodos indiretos dão resultados que são fortemente dependentes de modelos, mas podem, sem dúvida, trazer informações de maior valor prático imediato <sup>(45)</sup>.



Dos poucos estudos encontrados na literatura <sup>(46-49)</sup>, alguns se referem a medidas de porosidade total do material, outros se referem a medidas de poros hidrofílicos e hidrofóbicos. Existem ainda, os que fazem referências na determinação da porosidade utilizando os dois métodos para verificação dos poros totais e poros hidrofílicos e hidrofóbicos.

A técnica por intrusão de mercúrio verifica o volume total dos poros, sendo utilizada para se obter informações acerca das características porosas do material sólido <sup>(49)</sup>. Como consequência do comportamento não molhante do mercúrio, faz-se necessária a aplicação de alta pressão para forçar a intrusão do mercúrio nos poros menores. Desta forma um amplo intervalo de poros pode ser penetrado conforme o tipo de aparelho, assim esta técnica mostra-se extremamente adequada para materiais com ampla distribuição de poros ou principalmente macroporos.

## **2.6.2. Hidrofobicidade**

A molhabilidade é a tendência de um líquido espalhar-se sobre uma superfície e é medida pelo ângulo de contato entre o líquido e a superfície. Quanto menor o ângulo de contato, maior é a facilidade do líquido em se espalhar na superfície e, portanto, maior é a energia superficial do substrato. Uma maneira de determinar a molhabilidade é verificar o ângulo de contato entre o líquido e a superfície sólida. Quando o líquido é a água a molhabilidade da superfície é caracterizada como hidrofílica, enquanto superfícies que não são molhadas pela água são ditas hidrofóbicas <sup>(50)</sup>.

### *2.6.2.1 Ângulo de contato*

A tensão superficial de um líquido é entendida como a força de atração entre moléculas que a compõe. Quanto maior as forças atrativas, maior a tensão superficial, então, favorece a formação de pequenas gotas sobre uma superfície <sup>(50)</sup>.

O comportamento de líquidos em contato com a superfície de materiais está intimamente ligado à tensão e as energias superficiais. A quantificação desse comportamento pode ser feita pela medida do ângulo de contato entre o líquido e a superfície <sup>(51)</sup>.

O ângulo de contato é o ângulo que a interface líquido/vapor forma com a superfície do sólido, onde a gota repousa. Esse ângulo varia conforme o sistema e depende das interações entre as três interfaces (vapor/líquido – vapor/sólido – sólido/líquido) sendo uma importante propriedade termodinâmica da físico-química de interfaces <sup>(51)</sup>. A figura 5 mostra o ângulo de contato ( $\theta$ ) formado entre uma pequena gota de um líquido, que repousa sobre uma superfície plana em contato com o ar e seu próprio vapor.

A medida e a interpretação dos ângulos de contato são complexas, existindo várias teorias sobre ângulos de contato e fenômenos da superfície <sup>(50,51)</sup>.

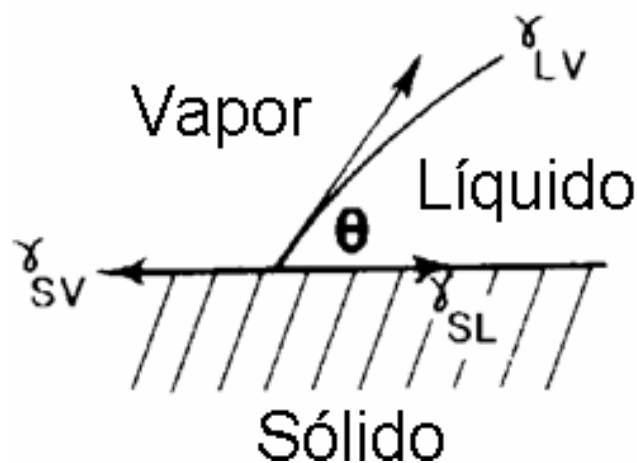


Figura 5: Esquema representativo das tensões superficiais e do ângulo de contato ( $\theta$ ) entre uma gota e uma superfície. <sup>(52)</sup>

Young (1805) relacionou o ângulo de contato ao balanço de forças atrativas entre as partículas do fluido e as do sólido. Por outro lado, Gibbs (1906) relacionou o ângulo de contato com o conceito de energia de superfície, onde a linha trifásica entre um sólido insolúvel e dois fluidos (p. ex.: líquido e seu vapor) se deslocaria sobre a superfície sólida até que atingisse um ponto em que qualquer deslocamento na linha criaria um acréscimo na energia livre <sup>(51)</sup>.

O deslocamento da interface, avançando ou recuando sobre uma superfície sólida, gera mudança no ângulo de contato em relação ao ângulo que essa interface teria com a superfície, no equilíbrio <sup>(52, 53)</sup>. Essa condição de equilíbrio (energia livre mínima) se reduz à Eq. (4) conhecida como equação de Young:

$$\gamma_{LV} \cos \theta_y = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (4)$$

Onde:

$\theta_y$  - ângulo de contato de Young

$\gamma_{LV}$  - tensão superficial na interface líquido-vapor

$\gamma_{SV}$  - tensão superficial na interface sólido-vapor

$\gamma_{SL}$  - tensão superficial na interface sólido-líquido

Considera-se que um corpo sólido apresenta boa molhabilidade, se o ângulo de contato com um determinado líquido está entre 0° e 90°. Se a molhabilidade for apenas parcial, o ângulo ficará entre 90° e 180°. Quase todos os líquidos se espalham parcial ou completamente nas superfícies sólidas, exceto os metais líquidos <sup>(51)</sup> que não molham essas superfícies.

O sistema descrito pela Eq. (4) é um sistema ideal não prevendo a rugosidade, a heterogeneidade, a contaminação e a mobilidade das superfícies, nem tampouco as propriedades do líquido, tais como viscosidade, ou outros efeitos que fariam os ângulos de contato diferirem dos valores previstos segundo Wenzel <sup>(54)</sup>.

Além disso, na termodinâmica de superfícies, a minimização da energia livre do sistema impõe um único valor para o ângulo de contato. No entanto, é observado que uma gota de líquido na superfície sólida pode apresentar vários ângulos estáveis, variando continuamente entre dois valores bastante reproduzíveis: o máximo, chamado de ângulo de avanço ( $\theta_a$ ); e o mínimo ou ângulo de retrocesso ou recuo ( $\theta_r$ ). Este comportamento foi observado pela primeira vez por Lord Rayleigh em 1890 e foi denominado, trinta anos depois, de histerese do ângulo de contato ( $\Delta\theta$ ) por Sulman (1921) <sup>(54)</sup> que o definiu como:

$$\Delta\theta = \theta_a - \theta_r \geq 0 \quad (5)$$

O ângulo de contato observado experimentalmente, pode ou não ser idêntico ao ângulo de contato de Young ( $\theta_Y$ ) <sup>(55)</sup>. Nas superfícies sólidas ideais, não há histerese do ângulo de contato e os ângulos observados experimentalmente são iguais a  $\theta_Y$ . Já nas superfícies lisas, mas quimicamente heterogêneas,  $\theta$  não é necessariamente igual ao ângulo de contato do equilíbrio termodinâmico. No entanto, o ângulo de avanço  $\theta_a$ , determinado experimentalmente, é uma boa aproximação para  $\theta_Y$ . Já para as superfícies rugosas, o ângulo de contato de avanço pode ser bastante diferente de  $\theta_Y$  <sup>(54, 55)</sup>.

A influência da rugosidade da superfície no ângulo de contato foi discutida primeiramente por Wenzel (1936). A sua idéia básica era que "numa unidade de área superficial (rugosa) há mais área e, portanto, há uma maior intensidade de energia de

superfície, do que na mesma unidade de área de superfície lisa". Wenzel propôs a seguinte equação para explicar esse fenômeno:

$$\gamma_{LV} \cos\theta_W = R (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) \quad (6)$$

onde  $\theta_W$  é o ângulo de Wenzel e  $R$  é o chamado fator de rugosidade, que relaciona a área superficial real à geométrica. Comparando as equações (4) e (6), é possível também escrever:

$$\cos\theta_W = R \cos\theta_Y \quad (7)$$

Assim, o efeito da rugosidade é o de aumentar as características de molhabilidade do sólido; isto é, o ângulo de Wenzel aumentará com o acréscimo da rugosidade se o ângulo de Young for superior a  $90^\circ$  e diminuirá se for inferior a  $90^\circ$  <sup>(54-55)</sup>.

Além da rugosidade do material, há vários outros fatores que podem causar histerese em medidas de ângulo de contato: a penetração do líquido no sólido, especialmente se este for muito poroso, como os materiais cerâmicos, o umedecimento do sólido pelo líquido e a presença de impurezas <sup>(54)</sup>. Assim, a histerese do ângulo de contato é uma consequência da não-homogeneidade ou aspereza da superfície ou ainda de impurezas <sup>(51, 54)</sup>.

Estudos realizados <sup>(54-55)</sup> consideram que dois diferentes efeitos ocorram em experimentos de umidificação em um sólido rígido e quimicamente homogêneo. O primeiro é chamado efeito de barreira que é o aumento da histerese com o crescimento da rugosidade que é relacionada com a maior asperezas das superfícies. Além disso,  $\theta_a$  aumenta na mesma ordem que  $\theta_r$  decresce com o crescimento da rugosidade devido ao efeito de barreira. Isto significa que, considerando somente o efeito de barreira, tem-se o

ângulo de equilíbrio  $\theta_e$  como a média aritmética dos ângulos de contato mensuráveis, conforme a equação a seguir:

$$\theta_e = 0,5 (\theta_a + \theta_r) \quad (8)$$

O segundo efeito é o da capilaridade nas cavidades (ou sulcos) da superfície, resultando em relações diferenciadas entre a histerese e o ângulo de contato de Young para  $\theta_e \neq 90^\circ$ . Para  $\theta_e < 90^\circ$  o líquido molhará a superfície rugosa de um dado sólido melhor que uma superfície lisa desse sólido. Para  $\theta_e > 90^\circ$  a molhabilidade de tais líquidos em uma superfície sólida rugosa é pior do que uma superfície lisa ideal <sup>(55)</sup>.

A capilaridade também invalida a aplicação da equação 8, para  $\theta_e > 90^\circ$  a capilaridade causa um aumento em ambos ângulos mensuráveis,  $\theta_a$  e  $\theta_r$ , com o crescimento da rugosidade, se comparado com os valores esperados para o efeito de barreira. Para  $\theta_e < 90^\circ$  a situação é inversa com  $\theta_a$  e  $\theta_r$  menores que os respectivos valores descritos pelos efeitos de barreira. Em outras palavras a média aritmética entre os ângulos de avanço e de recuo não é mais uma constante mas aumenta ( $\theta_e > 90^\circ$ ) ou diminui ( $\theta_e < 90^\circ$ ) com o aumento da rugosidade da superfície se a capilaridade estiver atuando. Somente para  $\theta_e = 90^\circ$  a capilaridade não tem efeito e a média aritmética torna-se independente da rugosidade da superfície <sup>(55)</sup>.

Diversos estudos experimentais têm tentado descrever a relação entre o ângulo de equilíbrio e das superfícies. Kamusewitz <sup>(55)</sup> e colaboradores propuseram um modelo empírico quantitativo da rugosidade que descreve essa dependência:

$$\theta_a = \theta_e - A_a \cdot \Delta\theta \quad (9)$$

$$\theta_r = \theta_e - A_r \cdot \Delta\theta \quad (10)$$

Para cada líquido estas equações lineares dão as inclinações ( $A_a$  e  $A_r$ ) bem como os correspondentes valores do ângulo de equilíbrio obtido na intersecção das duas retas.

A aplicação das equações 9 e 10 em sistemas reais demonstrou que não somente  $\theta_c$  mas também  $A_a$  e  $A_r$  dependem do sistema usado nos experimentos.

Foram encontrados na literatura poucos estudos referentes a medida de ângulos de contato em eletrodos de difusão de gás <sup>(42, 53, 56)</sup>. Tal fato está provavelmente relacionado às dificuldades na realização dessas medidas em sistemas complexos e não-homogêneos como as camadas difusora e catalítica dos MEAs.

Chan e Wang <sup>(42)</sup> caracterizaram a molhabilidade da superfície de eletrodos de difusão de gás, constituídos com papel de carbono impregnado com diferentes teores de polímero (10 a 40 % FEP, polietilenopropileno fluoretado), através da medida de ângulos de contato da água com essas superfícies hidrofóbicas. Esses autores verificaram que o ângulo de contato apresenta uma forte dependência com a temperatura. Os testes revelaram que os MEAs construídos com camadas com 10 % FEP apresentaram densidade de corrente muito mais altas que os fabricados com camadas contendo teores maiores de polímero (30-40 %). Esses resultados podem ser explicados pela modificação da superfície na impregnação excessiva do polímero que resulta num bloqueio dos poros superficiais por finos filmes de FEP. Isto pode originar uma superfície altamente restritiva ao transporte de reagente e à remoção de produtos. Este estudo sugere que 10 % de carregamento de FEP (polietilenopropileno fluoretado) é suficiente para criar uma hidrofobicidade adequada para a remoção da água líquida e ao mesmo tempo deixar a superfície das camadas relativamente acessíveis para a transferência do produto reacional (água) para fora do sistema.

Outro trabalho realizado para avaliar a hidrofobicidade da camada difusora através do ângulo de contato estudou a influência do tipo de carbono e do conteúdo em PTFE utilizados <sup>(56)</sup>. Esses autores verificaram, como esperado, que o aumento do conteúdo em PTFE provoca maiores ângulos de contato, com conseqüente aumento na

hidrofobicidade da camada difusora. A variação no tipo de carbono (*furnace black* e *acetylene black*) sugere que o tipo de dispersão formada afeta a hidrofobicidade da camada. Os melhores resultados foram obtidos com camada contendo *acetylene black* e 30 % PTFE, que apresentaram maiores ângulos de contato e condutividade elétrica comparada às camadas com *furnace black*. Os autores atribuíram esse comportamento à distribuição mais uniforme das partículas de carbono com o PTFE resultando em alta condutividade elétrica e propriedades hidrofóbicas adequadas. Infelizmente não são mencionados detalhes das medidas dos ângulos de contato que foram calculados pela seguinte equação:

$$\theta = 2 \tan^{-1}(h/r) \quad (11)$$

onde  $h$  é a altura e  $r$  o raio da gota gerada pela deposição de 4  $\mu\text{L}$  de água nas superfícies estudadas.

Cabe destacar que nesses dois estudos não foi levada em conta a complexidade dessas superfícies que provavelmente apresentam histerese nas medidas dos ângulos. Estes estudos são imprecisos e não descrevem de forma adequada o comportamento da água nos eletrodos de difusão de gás estudados.



## 3. METODOLOGIA

### 3.1. Materiais

As camadas de difusão gasosa foram construídas com dois diferentes tipos de substrato: tecido de carbono (Fuel Cell Scientific, LLC) e papel de carbono (TGP-H-090). As suspensões depositadas sobre esses substratos, foram preparadas com pó de carbono (Vulcan XC-72, Cabot), isopropanol (Merck) e água deionizada (Milli-Q/Millipore) como solventes.

Como fonte de PTFE (Politetrafluoretileno) foi utilizada uma dispersão (PTFE 30, Fuel Cell Scientific, LLC) com teores entre 58 e 62 % em PTFE, segundo composição química informada pelo fabricante <sup>(57)</sup>. Visando uma melhor quantificação do PTFE incorporado a camada difusora, a concentração mais exata do polímero na dispersão foi determinada através da vaporização de voláteis em estufa (280 °C, 60 min). As condições de vaporização foram escolhidas em função de dados técnicos encontrados na literatura <sup>(57)</sup>. O teor médio obtido foi de  $58 \pm 2$  % em massa de PTFE, ligeiramente inferior ao informado pelo fabricante, com análises realizadas em triplicata.

Para a confecção dos conjuntos membrana–eletrodo (MEAs) foram utilizadas membranas de Nafion<sup>®</sup> 112 (DuPont), solução de Nafion<sup>®</sup> 5 % (em água/álcoois

alifáticos, Aldrich) e catalisador de platina suportado em carbono (C/Pt 20 % m/m, Fuel Cell Scientific, LLC). Para o tratamento da membrana Nafion<sup>®</sup> 112 foram usados, além de água deionizada, peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (30 % em volume, Dinâmica) e solução 0,5 M de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), (Merck<sup>®</sup>). O papel de carbono foi tratado com acetona PA.

### *3.2 Testes Preliminares de Incorporação de PTFE ao Pó de Carbono*

Antes da produção das camadas difusoras, foram realizados testes preliminares para verificar a melhor incorporação de pó de carbono à dispersão de PTFE. Segundo dados de literatura <sup>(12)</sup>, o melhor desempenho dos MEAs é obtido para percentuais em torno de 15 % de PTFE. Assim, foram testados valores variando de 10 a 20 % de PTFE incorporados a 0,20 g de pó de carbono. A essas misturas foi adicionado 10 mL da solução aquosa de isopropanol 1:1 (v/v), homogeneizado no ultra-som por 20 min e seco em estufa (280 °C, 60 min). O compósito resultante foi armazenado em dessecador para posterior análise. Além do teor de PTFE foi também determinada a melhor temperatura de sinterização da mistura de PTFE/C com relação à morfologia do material e a quantidade de flúor remanescente. Foram testadas três temperaturas (330 °C, 450 °C e 550 °C) para o compósito constituído de 15 % de PTFE. Após a secagem (280 °C, 60 min) o material foi sinterizado em mufla nas diferentes temperaturas estudadas.

### *3.3 Preparo das Camadas Difusoras*

Inicialmente testou-se tecido de carbono que apresentou algumas dificuldades como o desfiamento do tecido após o corte, gerando perda de área ativa e o escoamento do material no momento da impregnação com PTFE/C. Em função disso, optou-se por testar um segundo substrato (papel de carbono) que se apresentou como uma alternativa viável para a produção dos MEAs. A seguir serão detalhados os procedimentos utilizados com esses dois substratos.

#### **3.3.1. Camada Difusora sobre Tecido de Carbono**

Na preparação de camadas difusoras sobre tecido de carbono foram adotados os procedimentos indicados na literatura<sup>(12-13)</sup>. O tecido de carbono adquirido na dimensão de 19 cm x 19 cm é cortado de forma cuidadosa na dimensão do MEA que será produzido (5,0 cm x 5,0 cm). Para eliminação da umidade, materiais voláteis e possíveis contaminantes, esse suporte e o pó de carbono foram tratados em mufla (450 °C, 1 h). Após esse procedimento o tecido e o pó de carbono foram guardados em dessecador até a preparação da camada difusora.

De acordo com os testes preliminares, nos quais foram utilizadas quantidades variadas de pó de carbono para incorporar à dispersão de PTFE, uma quantidade ótima de pó de carbono foi determinada através dos ensaios realizados para verificação da espessura da camada difusora. Foi concluído que a suspensão de pó de carbono com 0,20 g apresentou melhor incorporação à dispersão de PTFE. Assim, foram feitas

suspensões de pó de carbono (0,20 g) variando os teores de PTFE (10 a 40 % m/m) sobre o substrato de tecido. A deposição das suspensões no substrato foi realizada por pulverização, utilizando um aerógrafo pulverizador (Paasche). Para evitar o escoamento do material aplicado, foi utilizado um soprador térmico do lado oposto da aplicação. Após a deposição os substratos contendo as camadas difusoras, foram submetidos a tratamento térmico (280 °C, 30 min), para remoção de voláteis e finalmente sinterizados (330 °C, 30 min) <sup>(31)</sup>.

Sobre algumas dessas camadas difusoras foram aplicadas camadas catalíticas utilizando diferentes quantidades de Pt/C e 1,1 mg cm<sup>-2</sup> de Nafion<sup>®</sup> com objetivo de produzir eletrodos para posterior confecção dos MEAs (seção 3.7).

Com intuito de verificar possíveis modificações nas características do tecido de carbono em presença de PTFE, amostras desse substrato foram impregnadas com diferentes quantidades da suspensão de PTFE (20, 30 e 60 %). Na seqüência, as amostras foram tratadas termicamente em mufla (280 °C, 30 min), sinterizadas (330 °C, 30 min) e armazenadas em dessecador até serem analisadas.

### **3.3.2. Camadas Difusoras sobre Papel de Carbono**

Na preparação de camadas difusoras sobre papel de carbono foram adotados os procedimentos indicados na literatura <sup>(31, 42)</sup>. O papel de carbono (10 cm x 10 cm e espessura de 280 µm) foi cortado numa dimensão de 5,0 cm x 5,0 cm para a confecção da camada difusora.

Para retirar impurezas, o papel de carbono previamente pesado foi mergulhado em acetona (Merck<sup>®</sup>) e seco em estufa (80 °C, 15 min), foi pesado novamente e, por

diferença de massas, determinado o percentual de impurezas. Após este tratamento, o papel foi mantido em dessecador para atingir a temperatura ambiente e posteriormente ser utilizado na preparação da camada difusora.

Após a limpeza o papel de carbono foi impregnado com PTFE através da pulverização da suspensão de PTFE diluída em solução aquosa de isopropanol 1:1 (v/v) sobre os dois lados do papel, e em seguida seco (80 °C, 30 min). Obtendo-se dessa forma um carregamento de 20 % em PTFE em cada lado. A seguir, os substratos foram submetidos a tratamento térmico em mufla (270 °C, 10 min) e sinterizados (330 °C, 30 min) <sup>(42)</sup>. Finalmente foi feita a deposição por pulverização da camada difusora composta da suspensão de pó de carbono 0,20 g e PTFE 15 %. Os substratos foram submetidos a tratamento térmico (80 °C, 60 min) <sup>(42)</sup> e guardados em dessecador para análises posteriores.

Sobre duas dessas camadas difusoras foram aplicadas camadas catalíticas utilizando diferentes quantidades de Pt/C e 1,1 mg de Nafion<sup>®</sup> cm<sup>-2</sup>, com objetivo de produzir eletrodos que serão posteriormente utilizados na confecção dos MEAs. (seção 3.7)

Com a finalidade de verificar possíveis alterações nas características do papel de carbono em presença de PTFE, amostras desse substrato foram impregnadas com diferentes quantidades da suspensão de PTFE (20, 30, 40 e 60 %). Na seqüência, as amostras foram tratadas termicamente em mufla (280 °C, 30 min), sinterizadas (330 °C, 30 min) e guardadas em dessecador, até serem analisadas.

### *3.4 Análises da Morfologia e da Espessura das Camadas Difusoras*

A morfologia dos diferentes substratos e camadas preparadas foi estudada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV, Philips XL-30). Para determinar a espessura das camadas difusoras, as amostras foram montadas com fita adesiva de cobre, formando um ângulo de aproximadamente  $90^\circ$  com a base do *stub* e metalizadas quando necessário (Fig. 6). Os substratos, com e sem deposição das camadas difusoras, foram analisados por MEV e as espessuras destas camadas foram estimadas por diferença.

Inicialmente foram verificadas as espessuras de um substrato modelo constituído de uma folha de papel branco (A4) sem impregnação e impregnado com diferentes quantidades de pó de carbono (0,05 a 0,25 g) suspenso em solução aquosa de isopropanol 1:1. Os testes preliminares indicaram que a utilização de 0,20 e 0,25 g de pó de carbono apresentaram melhor recobrimento e espessura no substrato.

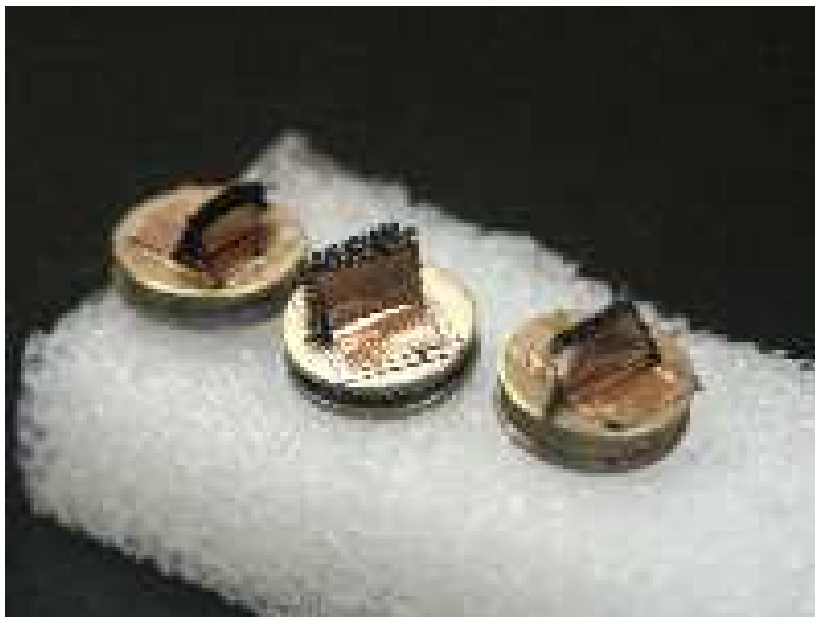


Figura 6: Amostras de tecido de carbono montadas sobre *stubs* para medida de espessura no MEV

A partir dos resultados obtidos com a folha de papel, foram medidas as espessuras das camadas difusoras depositadas sobre tecido e papel de carbono, conforme procedimento utilizado para impregnação em papel A4. No caso do tecido de carbono foram testadas duas camadas, sendo a primeira composta de 0,20 g de pó de carbono e 25 % de PTFE e a segunda com 0,25 g de pó de carbono e 20 % de PTFE <sup>(12)</sup>. No caso do papel de carbono testou-se uma camada constituída de 0,20 g de pó de carbono e 15 % de PTFE.

### *3.5 Determinação de Porosidade*

A porosidade total e a fração de poros hidrofílicos dos substratos e camadas difusoras foram determinadas utilizando a metodologia proposta por Dohle et al <sup>(48)</sup>. O método consiste em estimar, por diferença de massa, os vazios do substrato a partir da sua impregnação com água e hidrocarboneto (heptano, octano ou decano). Nesse estudo foi utilizado como solvente orgânico n-heptano, que preenche os poros hidrofílicos e hidrofóbicos, enquanto que a água somente os primeiros.

Desta forma é possível estimar a porosidade total ( $\psi$  n-heptano) bem como a percentual de poros hidrofóbicos  $P_{\text{fobico}} = (\psi \text{ n-heptano} - \psi \text{ água}) / \psi \text{ n-heptano} \times 100$ ) e hidrofílicos ( $P_{\text{filico}} = (\psi \text{ água} / \psi \text{ n-heptano} \times 100) = 100 - P_{\text{fobico}}$ ).

### *3.6 Determinação do Ângulo de Contato*

A metodologia utilizada para a caracterização das camadas difusoras e catalíticas visando à determinação da molhabilidade (caráter hidrofóbico ou hidrofílico) foi feita através da medida dos ângulos de contato.

A determinação experimental do ângulo de contato requer cuidados especiais em relação ao manuseio das superfícies sólidas. Estas não devem ser tocadas, pois matéria orgânica pode ser transferida, afetando o ângulo de contato. O ar do laboratório deve estar limpo e todas as fontes de vapores de óleo devem ser excluídas. Adicionalmente, os ângulos de contato devem sempre serem medidos à temperatura ambiente (20 – 22 °C) de modo que as tensões superficiais do líquido (água) testado não variem durante o experimento <sup>(51)</sup>.

As medidas de ângulo de contato foram realizadas em um sistema montado especificamente para esses testes, constituído por um microscópio ótico (objetiva 4x com ótica infinita) no qual foi colocado um diafragma de campo, acoplada a um fototubo com aumento 0,63x, com uma câmera Sony (XC-ST 70) com luz difusa transmitida (Fig. 7).

A aquisição das imagens foi feita com uma placa (Matrox Meteor II) e tratadas utilizando o aplicativo *Scion Image* (Acion Corporation). Os ângulos de contato de avanço ( $\theta_a$ ) e de recuo ( $\theta_r$ ), entre a gota d'água e o substrato, foram medidos e utilizados neste aplicativo (Figuras: 8 B1 e B2) e na determinação da histerese ( $\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$ ). Para a medida do ângulo de avanço deposita-se uma gota (Fig. 8 A1) com o auxílio de uma pipeta automática (Labmate-HTL-LM10) com dimensão da ponteira  $\leq 1$  mm dispensando um volume de 4  $\mu\text{L}$  com exatidão de  $\pm 1,0\%$  e precisão  $\leq 0,8\%$ . O ângulo de recuo é medido após a retirada de aproximadamente 2  $\mu\text{L}$  da gota depositada (Fig. 8 A2), com o auxílio de uma seringa manual (10 Hamilton).



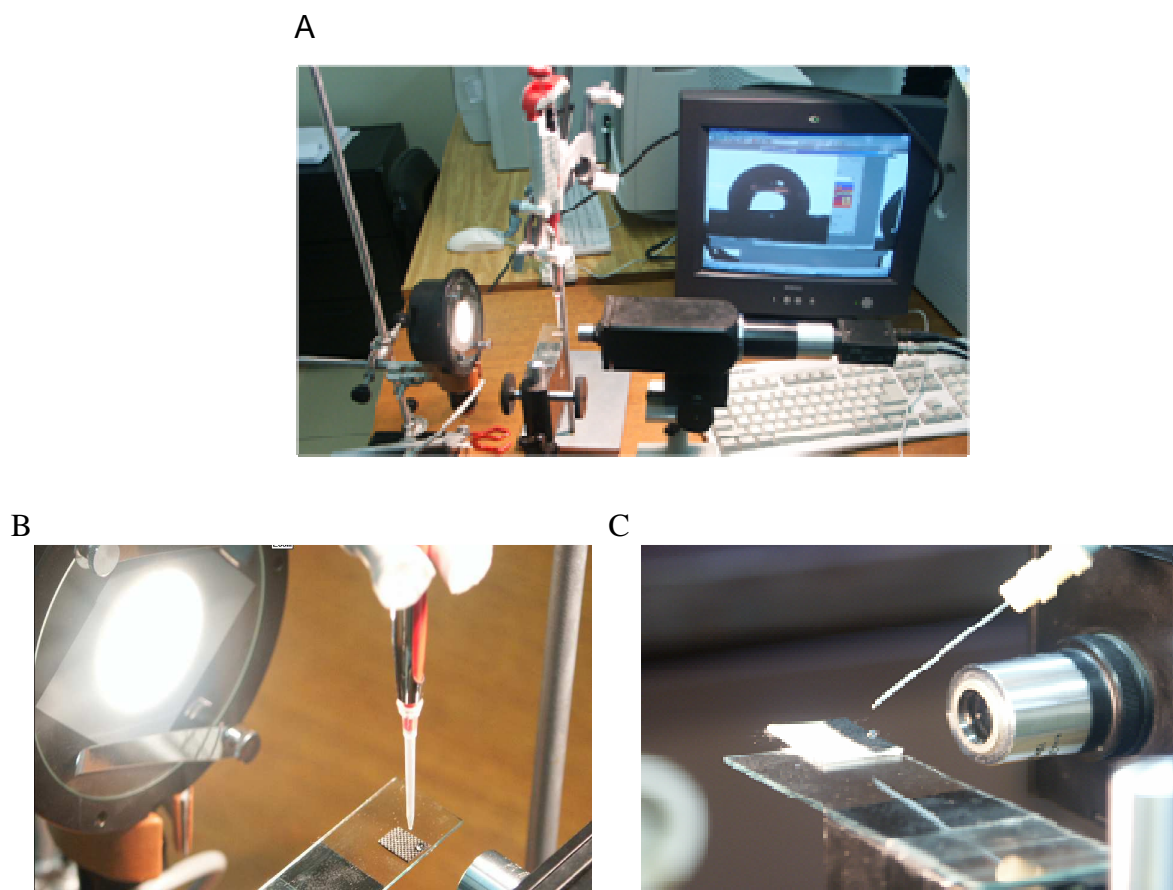


Figura 7 - Sistema montado para a obtenção das imagens para a medição dos ângulos: (a) visão geral, (b) utilização da pipeta automática para a medida do ângulo de avanço e (c) utilização de uma seringa para a medida do ângulo de recuo.

A partir da determinação dos ângulos de recuo e avanço, são calculados a histerese e o ângulo de equilíbrio a partir das equações (7) e (8), seção 2. 6.2.1.

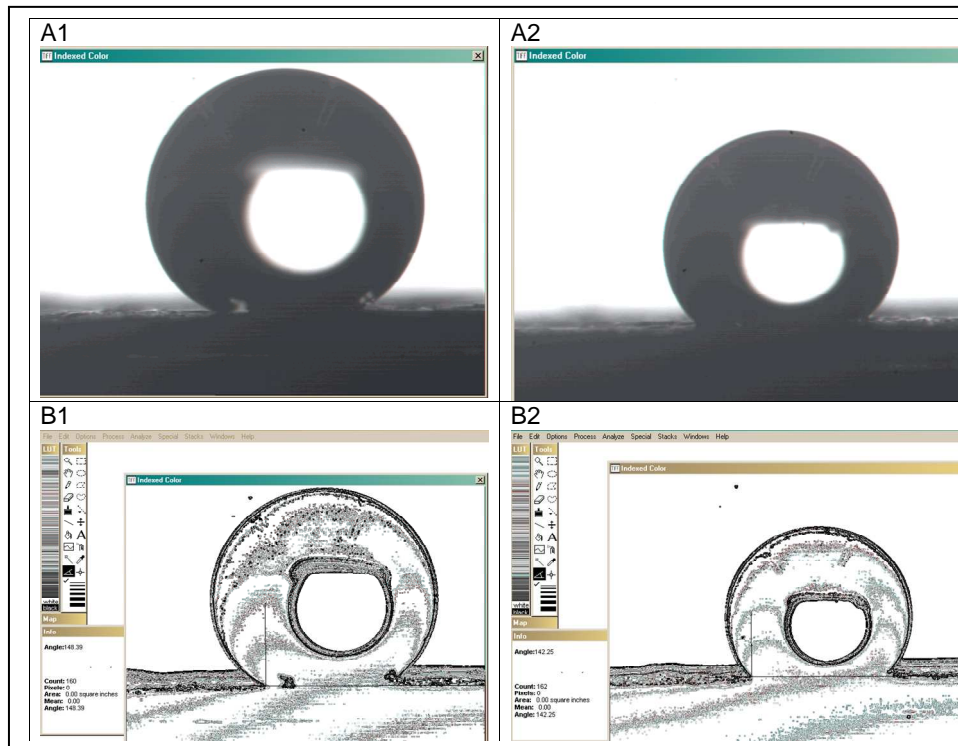


Figura 8– Imagem do substrato (20 % PTFE) com: (A1) a gota de água de 4  $\mu\text{L}$  e (A2) após a remoção de 2  $\mu\text{L}$ . Imagens tratadas pelo aplicativo (Scion Image) para medida do ângulo de avanço (B1) e de recuo (B2).

### 3.7 Confeção dos MEAs

O MEA é o conjunto constituído pelos eletrodos de difusão de gás/ membrana. Os eletrodos (cátodo e ânodo) são camadas de difusão de gás (PTFE/C) depositadas sobre um substrato (papel ou tecido de carbono), recobertas por uma camada catalítica (Pt/C e Nafion<sup>®</sup>). Esses eletrodos são montados sobre uma membrana de Nafion<sup>®</sup> posicionados de forma que as respectivas camadas catalíticas estejam em contato com a membrana.

No preparo do MEA buscou-se uma técnica apropriada, descrita a seguir no item 3.7.2, que fornecesse reprodutibilidade e baixo custo. Diversos cuidados foram

necessários durante a confecção do MEA, entre eles pode-se citar o tratamento da membrana de Nafion<sup>®</sup>.

### 3.7.1. Tratamento da Membrana de Nafion

Estas membranas se apresentam na forma de folhas (30 cm x 30 cm) sendo necessário cortá-las numa dimensão (7,5 cm x 7,5 cm) maior que a área ativa dos eletrodos (25cm<sup>2</sup>) para garantir o isolamento destes. A seguir foi feito um tratamento de descontaminação por imersão em banhos consecutivos para limpeza e condicionamento. O pré-tratamento consistiu de um banho inicial de H<sub>2</sub>O deionizada, seguido de um banho em solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 % (v/v) para remover impurezas orgânicas, e por dois banhos de água deionizada. Após, a membrana foi imersa em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M, para remoção de traços de impurezas metálicas, e finalmente lavada duas vezes em banhos com água deionizada para a limpeza final. Todos os banhos (400 mL) foram mantidos entre 80-90 °C.

Quando em contato com a água, a membrana torna-se transparente, dificultando sua visualização e transporte para os banhos subseqüentes. Assim, foi confeccionada uma haste de vidro para mantê-la submersa nos banhos e facilitar a ação dos agentes de tratamento (Fig.9). A membrana limpa foi então seca a temperatura ambiente em dessecador.

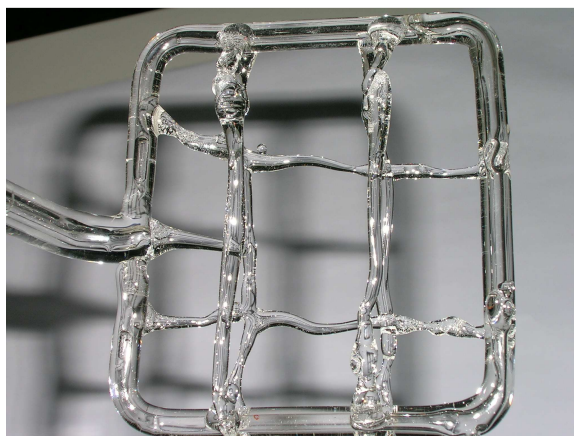


Figura 9: Haste de vidro construída para facilitar o tratamento de limpeza da membrana de Nafion®.

### 3.7.2. Descrição das Membranas Produzidas

Foram produzidos três MEAs sendo duas em tecido e uma em papel de carbono todas com área ativa de  $25 \text{ cm}^2$ <sup>(12)</sup>. A seguir são descritos os procedimentos adotados na produção de cada MEA.

O MEA 1 foi preparado sobre substrato de tecido de carbono, sendo a camada difusora constituída de pó de carbono (0,20 g) e 20 % de PTFE. Para o preparo da camada catalítica, o carregamento de platina foi diferente para os eletrodos: para o cátodo  $0,54 \text{ mg.cm}^{-2}$  e para o ânodo  $0,27 \text{ mg.cm}^{-2}$  e adicionou-se a ambos  $1,1 \text{ mg cm}^{-2}$  de Nafion®. Após os processos de deposição das camadas difusoras e catalíticas sobre os substratos, o tratamento térmico e a sinterização, os eletrodos foram montados e prensados.

O MEA foi prensado em uma Máquina Universal de Ensaio (Vorsichtl – ZD 100). Esta possibilitou uma pressão de 20 MPa e temperatura em torno  $120 \text{ °C}$ <sup>(39, 58)</sup>. O

MEA foi posicionado entre dois discos de ferro recobertos com uma membrana de poliéster evitando o contato entre o metal e a membrana, durante 2 minutos. Todos os procedimentos realizados referentes à produção do MEA 1 podem ser visualizados sinteticamente através dos diagramas de blocos na figura 10.

O MEA 2 também foi preparado sobre substrato de tecido de carbono com a mesma metodologia utilizada no preparo do MEA 1. Porém, com carregamento do catalisador de  $1,10 \text{ mg.cm}^{-2}$  de Pt para o cátodo e  $0,4 \text{ mg.cm}^{-2}$  de Pt para o ânodo, e adicionando-se a ambos  $1,25 \text{ mg.cm}^{-2}$  de Nafion<sup>®</sup>. Este aumento foi para verificar se aumentava a eficiência da célula. Todos os procedimentos realizados referentes à produção do MEA 2 podem ser visualizados através do diagrama de blocos (Anexo 1).

O MEA 3 foi preparado sobre substrato de papel de carbono e para a impregnação do substrato foi utilizado 20 % de PTFE para cada um dos lados) depositado por pulverização e seco a  $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$  por 30 min. A camada difusora foi preparada com 0,20 g de pó de carbono e 15 % de PTFE. A deposição da camada catalítica seguiu as mesmas quantidades e procedimentos descritos para o MEA 2. Todos os procedimentos realizados referentes à produção do MEA 3 podem também ser visualizados através dos diagramas de blocos (Anexo 1).

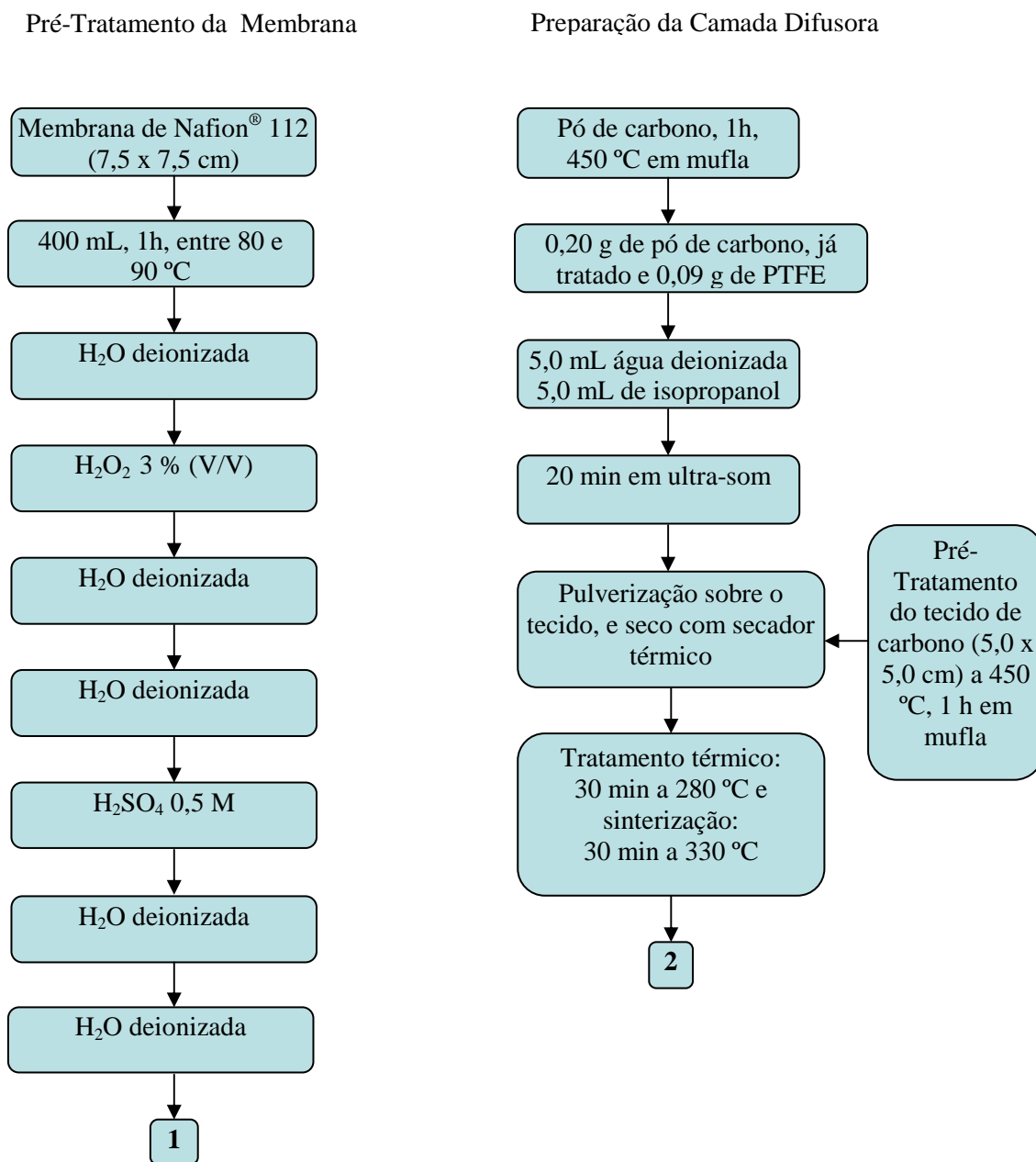
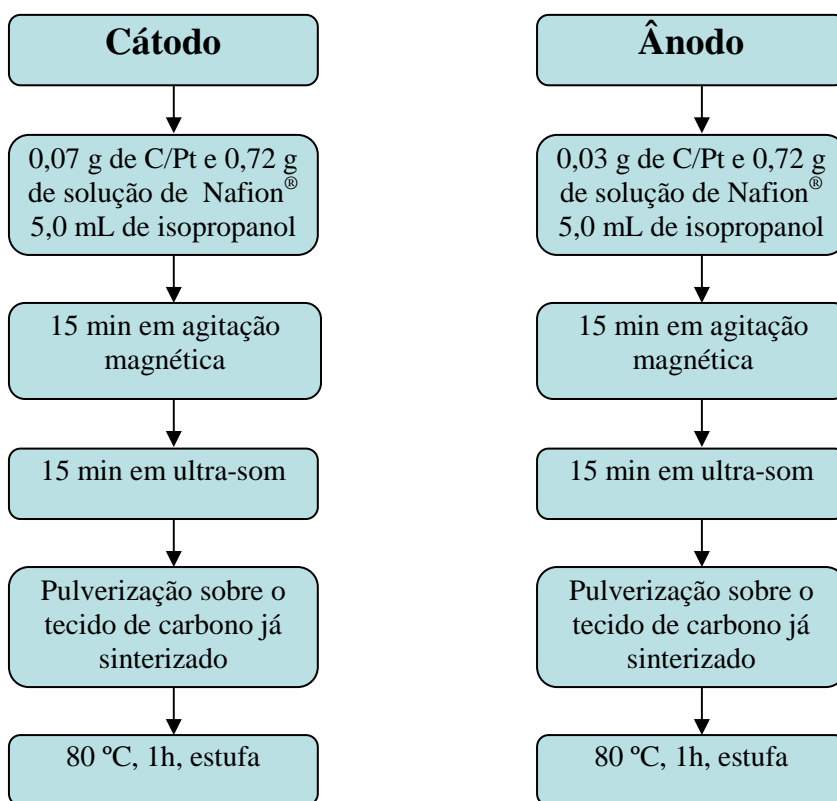


Figura 10: Diagrama de blocos do pré-tratamento da membrana e da preparação da camada difusora do MEA 1

## Preparação da Camada Catalítica



## Prensagem

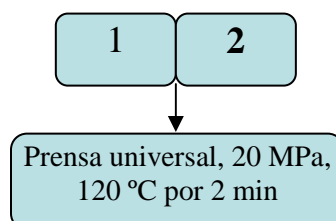


Figura 11: Diagrama de blocos da preparação da camada catalítica e prensagem MEA 1

### 3.7.3. Montagem do Mylar

Antes de o MEA ser utilizado em uma Célula a Combustível, um filme adesivo de Mylar<sup>®</sup> (Dupont) foi colocado, cobrindo apenas as partes que não contem carbono depositado sobre a membrana Nafion<sup>®</sup>. Esse filme tem característica isolante, não permitindo um curto circuito entre os dois lados dos eletrodos. O Mylar<sup>®</sup> foi dimensionado no tamanho da célula a combustível (10 cm x 10 cm).

Para evitar vazamentos de hidrogênio, um gás extremamente inflamável, o conjunto MEA/Mylar<sup>®</sup> foi vedado com silicone.

### 3.8 Testes dos MEAs em Células a Combustível

Para a avaliação do desempenho dos conjuntos membrana/eletrodos produzidos, os mesmos foram utilizados em um protótipo de célula a combustível do tipo PEM produzidas na PUCRS <sup>(59)</sup> (Fig. 12). Este protótipo possui eletrodos de aço inoxidável com canais paralelos para passagem dos gases. Possui também um sistema que possibilita seu funcionamento no lado cátodo de três modos: com ar pelo processo de convecção, ar forçado ou ainda oxigênio puro forçado.

A bancada de testes utilizada possui linha de hidrogênio com vazão e pressão controladas incluindo umidificador a temperatura de 80 °C. A realização destes testes tem o objetivo de obter-se a curva de polarização (tensão em função da densidade de corrente). O detalhamento destes testes encontram-se no Anexo 2.



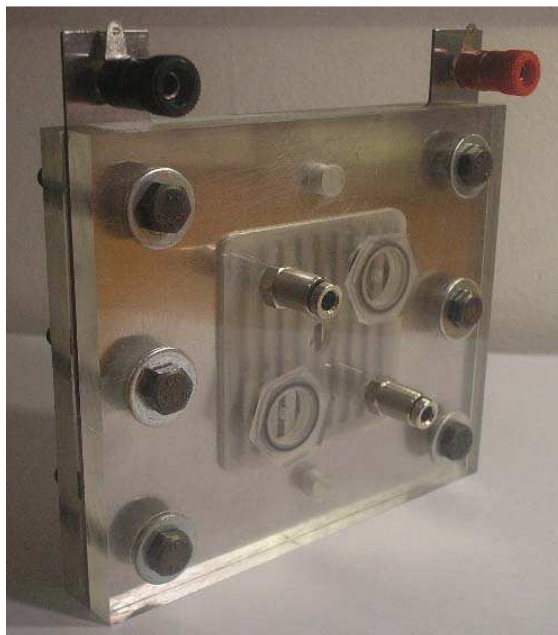


Figura 12: Célula a combustível PEM produzida na PUCRS <sup>(61)</sup>

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### *4.1. Testes Preliminares*

Foram realizados testes de tratamento térmico e de limpeza e analisadas quantidades variáveis de pó de carbono e de PTFE incorporado ao carbono, que serão descritos nos próximos seções.

#### **4.1.1. Preparação dos Materiais**

O pó de carbono, o tecido de carbono e o papel de carbono foram tratados termicamente e verificaram-se percentuais de voláteis (umidade e contaminantes) de 13, 17 e 2 %, respectivamente.

Os valores obtidos no tratamento térmico indicaram teores de voláteis aproximadamente sete vezes maior no tecido comparado ao papel de carbono.

A figura 13 apresenta imagens realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) onde são mostradas imagens desses materiais antes e após os respectivos tratamentos de limpeza. Através dessas imagens observa-se a diferença apresentada na morfologia do pó de carbono antes e após tratamento. Em ambos os

suportes (tecido e papel de carbono) a diferença morfológica encontrada, como esperado, foi a retirada de partículas menores que estavam aderidas às fibras.

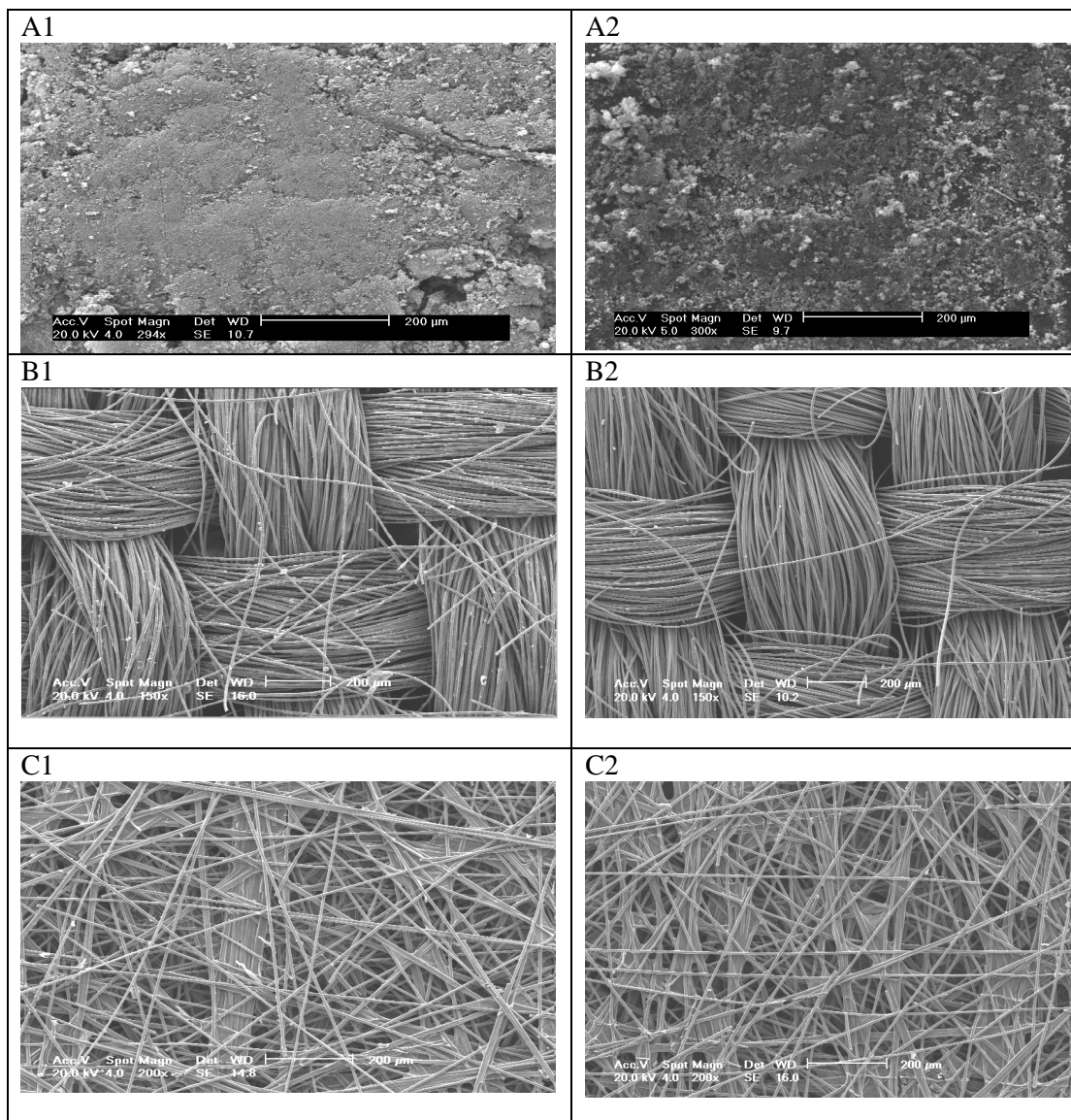


Figura 13: Imagens microscopia eletrônica de varredura (MEV) do pó de carbono sem tratamento de limpeza (A1, aumento de 294x); com tratamento de limpeza (A2, aumento de 300x); tecido de carbono antes (B1) com aumento de 150x e após o tratamento (B2) com o mesmo aumento e do papel de carbono antes (C1) com aumento de 200x e após o tratamento de limpeza (C2) com o mesmo aumento.

O aumento da temperatura no tratamento térmico de limpeza (para a retirada de voláteis e contaminantes nos suportes utilizados antes da deposição da camada difusora), bem como a sinterização sem impregnação destes suportes foram realizadas

com o objetivo de observar modificações estruturais nas superfícies que podem ser melhor evidenciados no Anexo 3. A principal diferença morfológica encontrada nas amostras em ambos os suportes, diz respeito às fibras do tecido e do papel se apresentarem mais lisas e com menor rugosidade na medida em que ocorreram os tratamentos nas diferentes temperaturas (330 °C a 450 °C).

#### **4.1.2. Incorporação do PTFE ao Pó de Carbono**

A figura 14 (A1) apresenta deposição de PTFE obtida a partir da secagem da dispersão desse polímero (44 % dos voláteis). Também nessa figura, através das imagens A2, A3 e A4, pode-se observar compósitos (PTFE/C) contendo diferentes teores de PTFE (10, 15 e 20 %) incorporadas ao pó de carbono (0,20 g).

A incorporação do pó de carbono a 10 % de PTFE apresentou mais espaços vazios que o de 15%. Variações de 15 % a 20 % de PTFE não indicaram grandes diferenças morfológicas entre os substratos. Verifica-se que com 20 % de PTFE ocorreu uma distribuição mais uniforme do PTFE do que com as outras concentrações analisadas, sendo utilizado o teor de 20 % em PTFE em todos os testes posteriores.

Após as realizações dos testes da incorporação do PTFE ao pó de carbono (PTFE/C), foram realizadas análises EDS (Espectroscopia por Dispersão de Energia) para verificar a presença de flúor após as variações nas temperaturas de sinterização (330 °C, 450 °C e 550 °C) do PTFE/C (com relação à morfologia do material). Através da análise dos picos dos espectros, a presença de flúor foi evidenciada na temperatura de 330 °C enquanto que nas outras temperaturas verificadas não apareceu a presença deste possível elemento. No anexo 4 estão os resultados da microanálise qualitativa EDS.

Esta temperatura apresentou também uma melhor incorporação do pó de carbono ao PTFE obtendo-se uma melhor uniformidade em relação ao tamanho das partículas. Em função disto, essa temperatura (330 °C) foi adotada em todos os testes subsequentes.

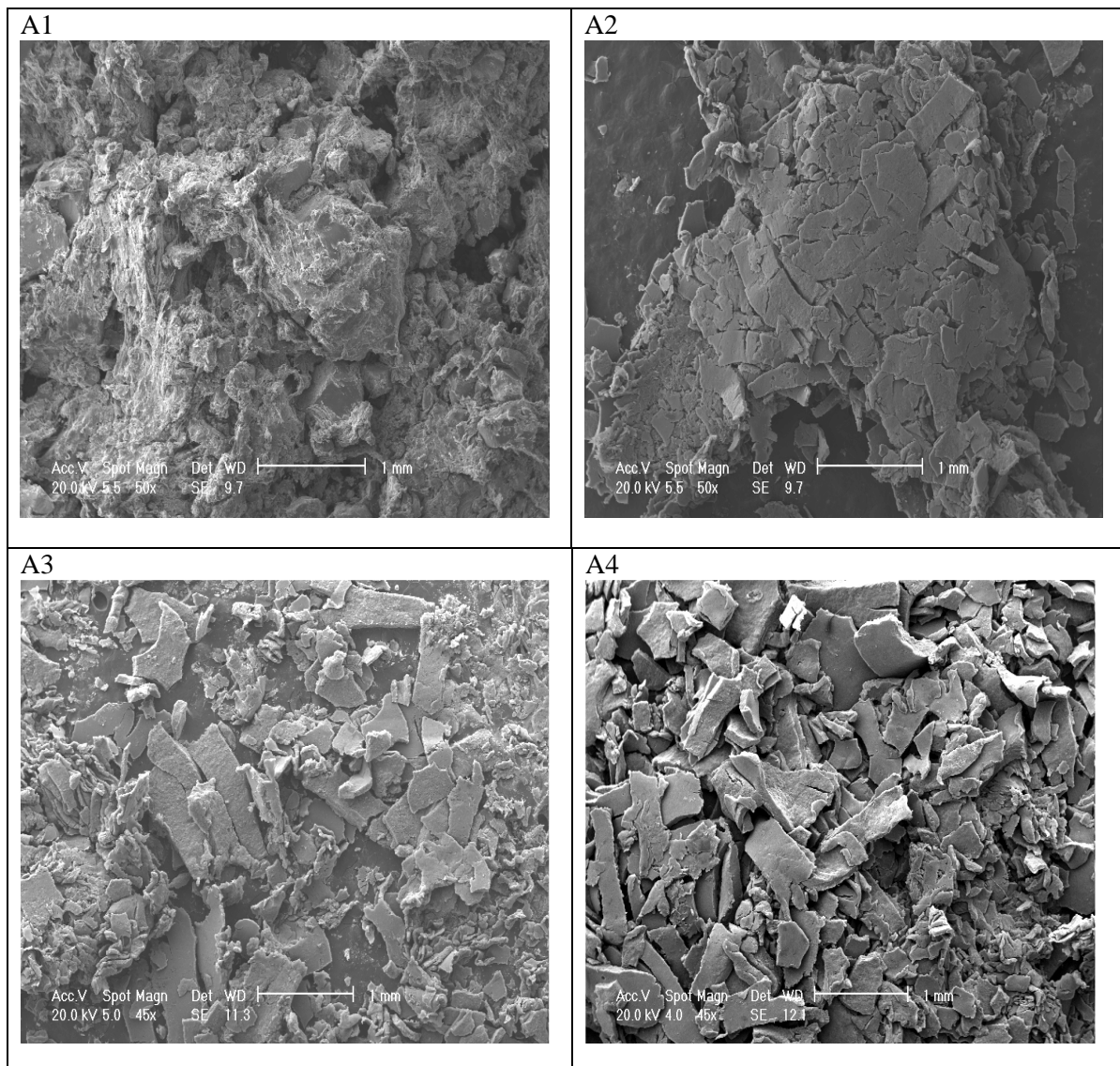


Figura 14: Imagens realizadas no MEV de PTFE sem e com incorporação de 0,20 g de pó de carbono; (A1) é da dispersão de PTFE sem voláteis e sem pó de carbono (100 % de PTFE) com aumento de 50x; (A2) 10 % de PTFE com aumento de 50x; (A3) 15 % de PTFE com aumento de 45x e (A4) 20 % de PTFE com aumento de 45x.

### 4.1.3. Impregnação dos Suportes com PTFE

Visando verificar a influência do PTFE sobre os substratos estudados, uma série de amostras foram impregnadas com diferentes teores desse polímero. Nas figuras 15 e 16 são apresentadas imagens realizadas por MEV do tecido e do papel de carbono impregnados com diferentes teores de PTFE (0 a 60 %).

Observou-se que o substrato de tecido de carbono (Fig. 15) apresenta superfície bastante rugosa e muitos espaços vazios entre as fibras. Mesmo com o aumento dos teores do PTFE ocorreu uma deposição não uniforme na superfície. Na figura 15, comparando as três impregnações pode-se verificar que o teor de aproximadamente 20 % de PTFE gerou uma superfície mais lisa, menos rugosa, pois o material depositado preenche melhor os espaços entre as fibras do tecido. Para teores superiores de polímero (>30 % PTFE) é sutilmente verificado o aparecimento de fissuras na figura 15. Já no substrato de papel de carbono (Fig. 16), os espaços vazios são menores, com maior entrelaçamento das fibras. A superfície é menos rugosa e, provavelmente, a deposição das camadas deve ser menos efetiva para obter-se um preenchimento destes espaços gerando assim uma menor rugosidade. Com recobrimentos mais espessos, além de preencher os espaços entre as fibras, em ambos os suportes, supõem-se que ocorra a deposição de forma a tornar a superfície mais rugosa e maior a formação de fissuras. Este fato pode ser em decorrência do relaxamento de tensões internas do material depositado <sup>(61)</sup> como observado com a impregnação de 30 % em tecido e 60 % em substrato de papel. A heterogeneidade da superfície em decorrência da rugosidade pode gerar distorções da linha de contato entre as interfaces sólido-líquido e sólido-vapor que tragam influência direta nas histereses dos ângulos de contato, bem como a reprodutibilidade das medidas apresentadas na tabela 2 na seção 4.2.4.

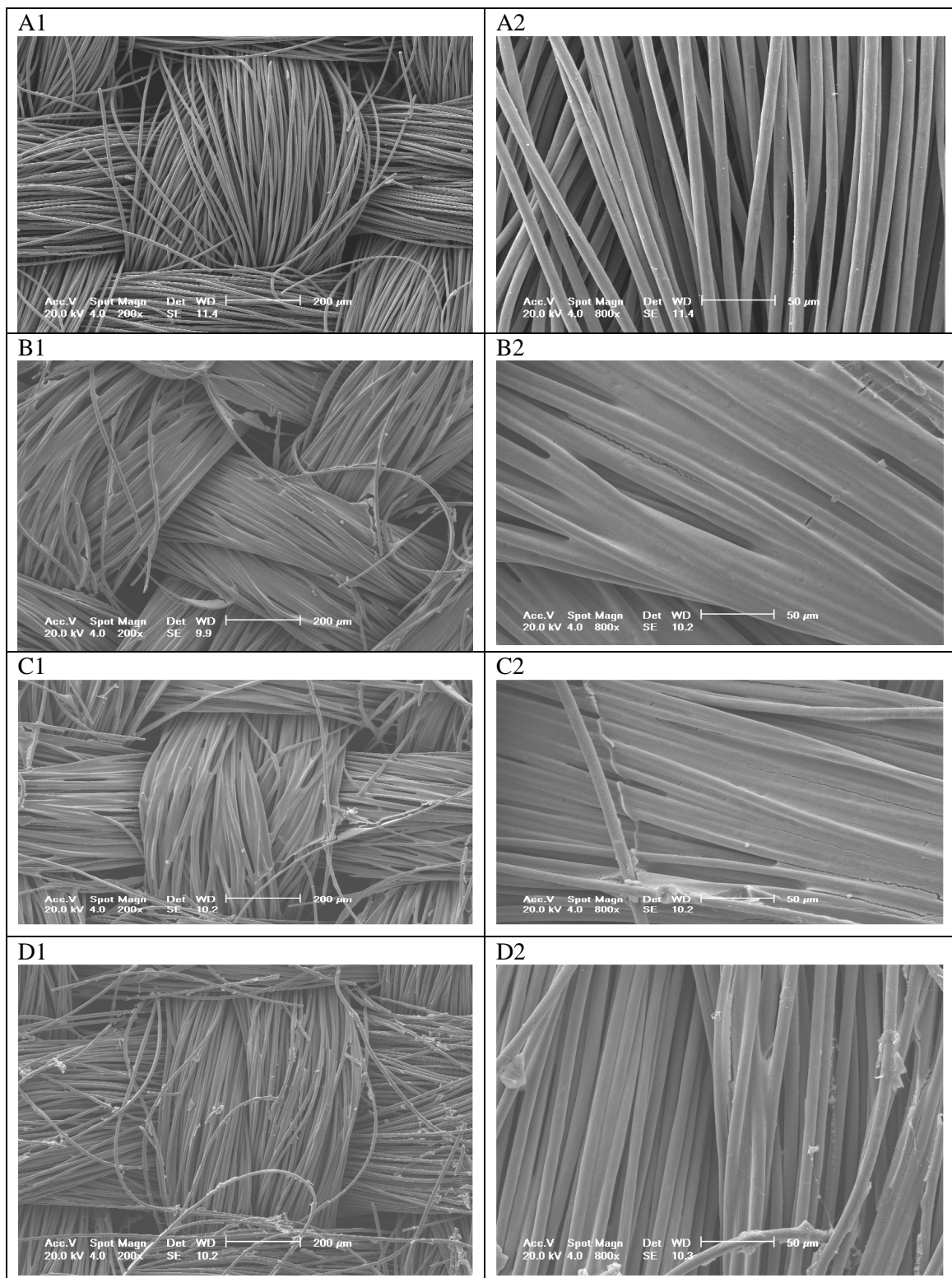


Figura 15: Imagens realizadas no MEV (aumento de 200x) do tecido de carbono sem recobrimento (A1) (0% de PTFE) e com diferentes teores de PTFE depositado: 22 % (B1), 31 % (C1) e 60 % (D1). São mostrados também em detalhe, cada amostra com aumento de 800x.

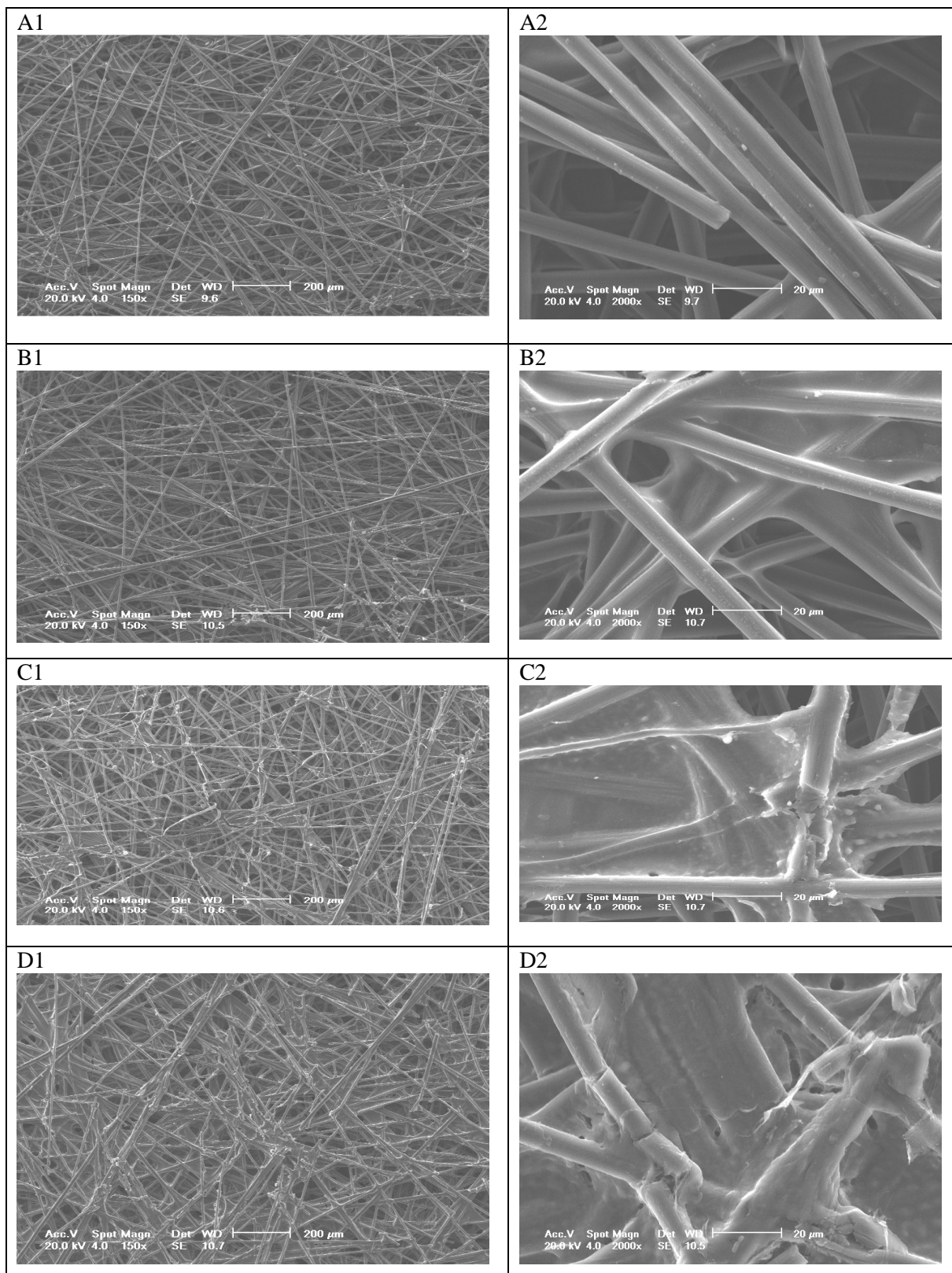


Figura 16:Imagens realizadas no MEV (aumento de 150x) do papel de carbono sem recobrimento (A1) (0% de PTFE) e com diferentes teores de PTFE depositado: 23 % (B1), 30 % (C1) e 60 % (D1). São mostrados também detalhes de cada amostra em aumento de 2000x.



## 4.2 Caracterização das Camadas Difusoras e Catalíticas

Para caracterização das camadas difusoras e catalíticas foram realizados estudos para avaliar a espessura, porosidade e hidrofobicidade dos substratos utilizados e das camadas.

### 4.2.1. Espessura dos substratos e camadas

Foram realizados testes preliminares (não apresentados), nos quais se testaram quantidades variáveis de pó de carbono (0,05 g a 0,30 g) suspensos em soluções aquosas de isopropanol (1:1) e depositados por pulverização em folhas de papel A4. Baseando-se nos resultados optou-se por utilizar massas intermediárias de pó de carbono (0,20 e 0,25 g), pois estas indicaram uma adequada cobertura do substrato.

Na figura 17 são mostradas as imagens MEV do tecido de carbono (A1) e do papel de carbono (B1) sem impregnação, verificando-se espessuras médias de 466  $\mu\text{m}$  e 283  $\mu\text{m}$ , respectivamente. O valor obtido para o papel está de acordo com as especificações fornecidas pelo fabricante (280  $\mu\text{m}$ ). A maior espessura do tecido era esperada e está em acordo com o dado de espessura (380  $\mu\text{m}$ ) indicado por outro fabricante Avcarb (1071 HCB) <sup>(62)</sup>. Devido a sua estrutura mais complexa, a determinação da espessura desse substrato é provavelmente menos precisa. Com a incorporação de 0,20 g de pó de carbono (com 20 % de PTFE), depositado sobre tecido de carbono, obteve-se camadas com espessura média de 26  $\mu\text{m}$  (Fig. 17 A2). Com o aumento de massa de pó (0,25 g, 20% de PTFE) obteve-se uma espessura de camada de 55  $\mu\text{m}$ .

Para a deposição de camada difusora sobre o papel de carbono em condições similares ao tecido (0,20 g de pó de carbono e 23 % de PTFE) verificou-se espessura de 34  $\mu\text{m}$ , valor 30 % superior ao obtido no tecido de carbono. Essa variação pode ser devido as diferentes porosidades desses substratos, que será discutida em detalhe no item 5.2.3.

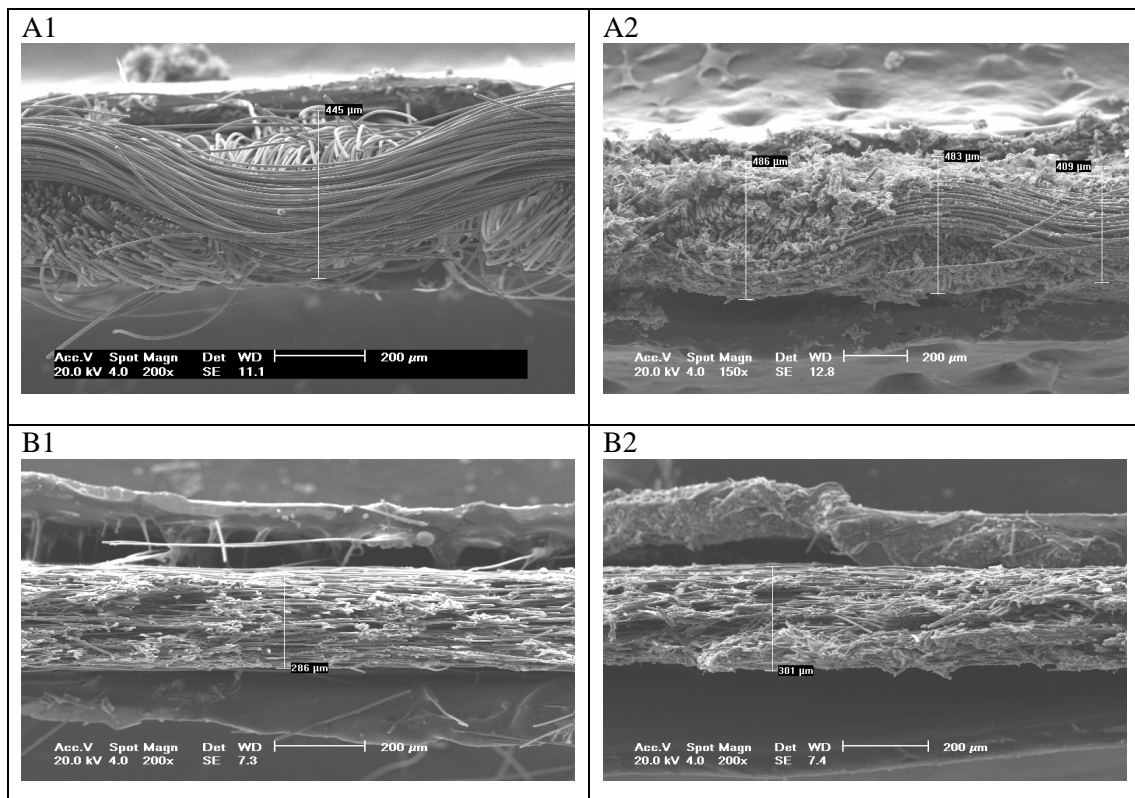


Figura 17: Imagens realizadas no MEV (aumento de 200x) da espessura do tecido de carbono (A1) e do papel de carbono (B1) sem impregnação e impregnadas com 0,20 g de pó de carbono e 20 % de PTFE (A2) e 13 % de PTFE (B2). Os substratos foram colados no *stub* formando um ângulo de 90°.

Infelizmente foram encontrados poucos trabalhos sobre a medida da espessura das camadas difusoras. Paganin et al. <sup>(12)</sup> sugerem espessuras de 25  $\mu\text{m}$  como valor ideal para as camadas difusoras tanto do cátodo quanto do ânodo. Para Mathias et al. (2003), <sup>(62)</sup> os valores típicos de espessura para as camadas difusoras microporosas são menores que 50  $\mu\text{m}$ . Cabe destacar que, com o aumento da espessura, pode haver perdas de gases

por efeitos difusionais, já espessuras menores não são suficientes para promover uma distribuição eficiente do gás <sup>(31)</sup>. Em função do exposto, optou-se por carregamento de 0,20 g de pó de carbono como valor padrão para a produção de todas as camadas difusoras visando espessuras na faixa de 15- 50  $\mu\text{m}$ .

#### **4.2.2. Morfologia das Camadas Difusoras e Catalíticas**

O teor de PTFE nas camadas difusoras é um dos principais parâmetros para a produção dos MEAs. A incorporação do PTFE ao pó de carbono é uma etapa crítica na produção das camadas difusoras, influenciando não somente a morfologia das mesmas, mas também diversos outros parâmetros como a porosidade e a molhabilidade dessas superfícies. Visando uma melhor compreensão da influência do PTFE na morfologia das camadas difusoras, produzidas sobre o tecido, diversas camadas foram preparadas e analisadas por MEV.

Na figura 18 são mostradas imagens MEV de camadas difusoras, depositadas sobre tecido de carbono, constituídas de pó de carbono (0,20 g) e com percentuais variados de PTFE (10 a 38 %). Verifica-se uma distribuição uniforme do pó de carbono e PTFE nas camadas com maiores teores do polímero (20 e 38%). Valores menores de PTFE (10 %) apresentam uma distribuição não uniforme e um recobrimento parcial do substrato, com visualização de fibras do tecido. Apesar da mesma quantidade de pó de carbono utilizada, esses resultados indicam que um teor mínimo de PTFE é necessário para garantir a incorporação do pó de carbono ao substrato.

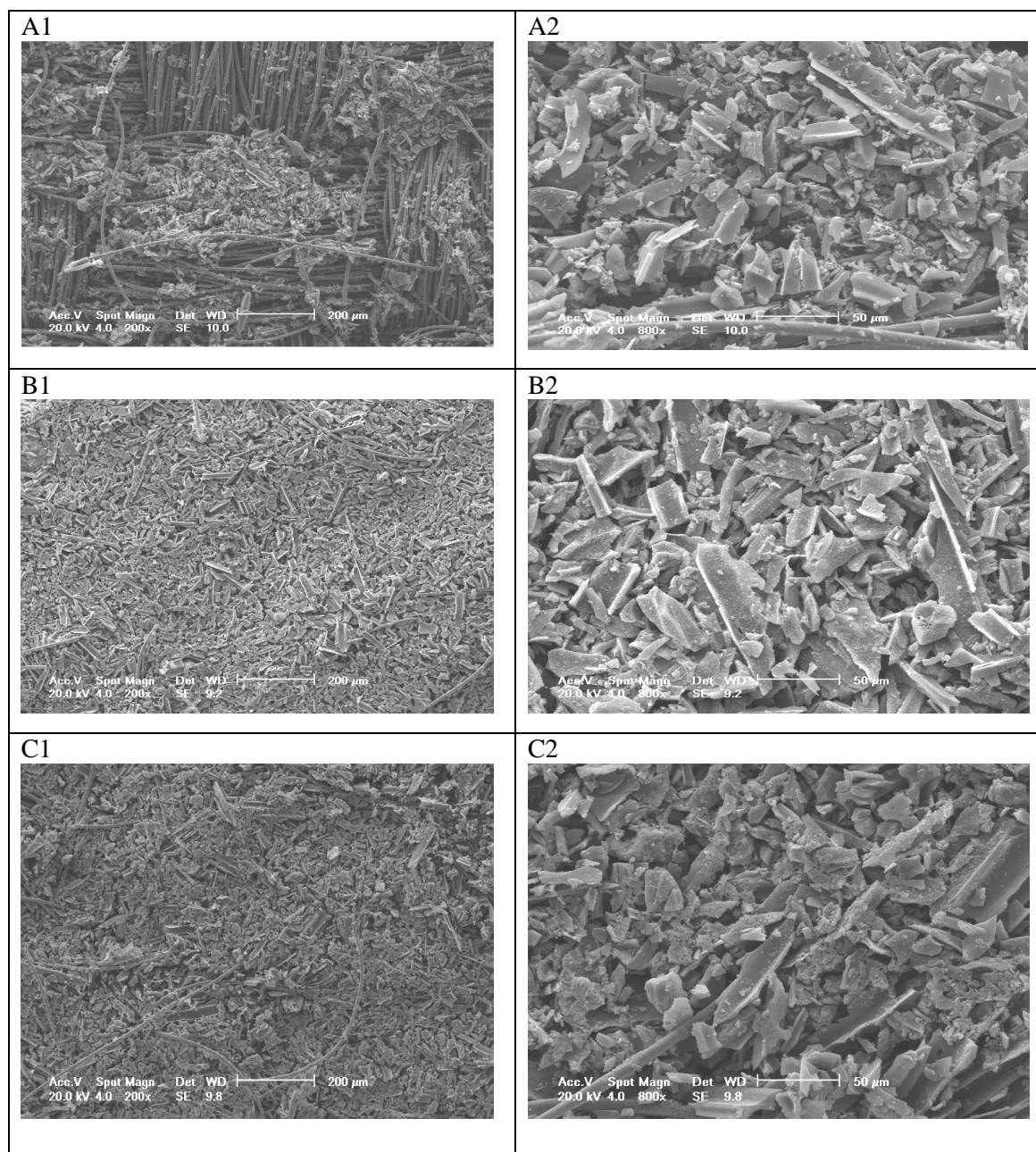


Figura 18: Imagens MEV (aumento de 200x e (C2) com aumento de 800x) de camadas difusoras depositadas sobre tecido de carbono, constituídas de pó de carbono (0,20g) e diferentes teores e PTFE: 10 % (A1), 20% (B1) e 38 % (C1), mostradas também em aumento de 800x (A2, B2, C2).

Os resultados da microanálise qualitativa dessas amostras, utilizando a técnica de EDS (Anexo 5), indicaram, como esperado, que a presença do elemento flúor aumenta proporcionalmente com o incremento de PTFE. Entretanto, verifica-se uma distribuição não uniforme do PTFE, encontrando-se importantes variações da possível

presença do elemento flúor em diferentes regiões das camadas analisadas (as fig. 2 e 3 apresentam análises de dois pontos diferentes da mesma camada). Esse fato indica que o método utilizado na impregnação da camada difusora (por pulverização) não gerou uma camada totalmente uniforme na deposição dos materiais constituintes da camada difusora.

Nas figuras 19 e 20 são mostradas imagens de camadas catalíticas (ânodo e cátodo), depositadas sobre os substratos, tecido (MEAs 1(A1) e 2 (B1)) e papel (MEA 3 (C1)) de carbono. Também são mostradas imagens do cátodo e do ânodo de um MEA comercial (MEA 4 (D1)). Através das imagens do cátodo e do ânodo dos MEAs, pode-se perceber que a deposição ocorre de maneira mais satisfatória no cátodo, onde o tecido de carbono apresenta melhor recobrimento que o papel. Confirmando assim que tendo as camadas difusora e catalítica, o recobrimento do substrato é melhor por apresentar uma carga maior de materiais. Já o papel de carbono apresenta a superfície mais heterogênea com maior rugosidade. Na comparação das imagens dos cátodos (Fig. 19) e dos ânodos (Fig. 20), que esses últimos apresentam recobrimento do substrato não uniforme com maior número de poros.

Esse fato pode ser em parte devido a maior quantidade de carbono/platina utilizada na confecção das camadas catalíticas dos cátodos, em geral o dobro da utilizada nos ânodos. Por outro lado, apesar do melhor recobrimento, pode-se perceber pequenas fissuras nos cátodos dos MEAs (Figura. 19) que podem ser decorrentes das tensões internas, como já discutido anteriormente.

O MEA comercial (MEA 4) apresenta menor aderência da camada difusora às fibras, comparando aos MEAs produzidos experimentalmente.

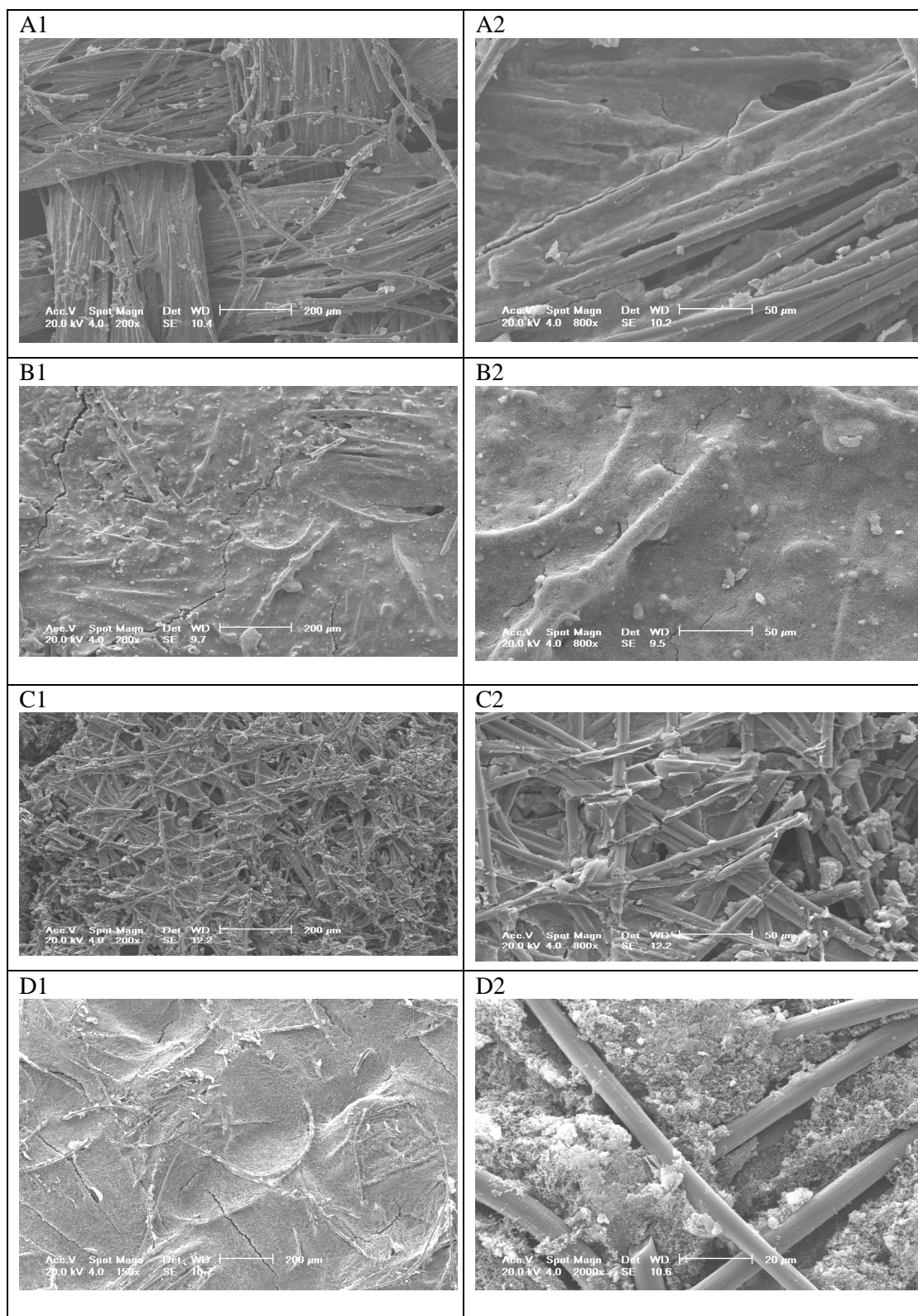


Figura 19: Imagens MEV do cátodo das camadas catalíticas com aumento de 200x; (A1) MEA 1; (B1) MEA 2, (C1) MEA 3 e (D1) MEA comercial com aumentos de 150x. São mostrados também detalhes das amostras (A2, B2 e C2) do cátodo das MEAs 1, 2 e 3 com aumento de 800x e (D2) 2000x

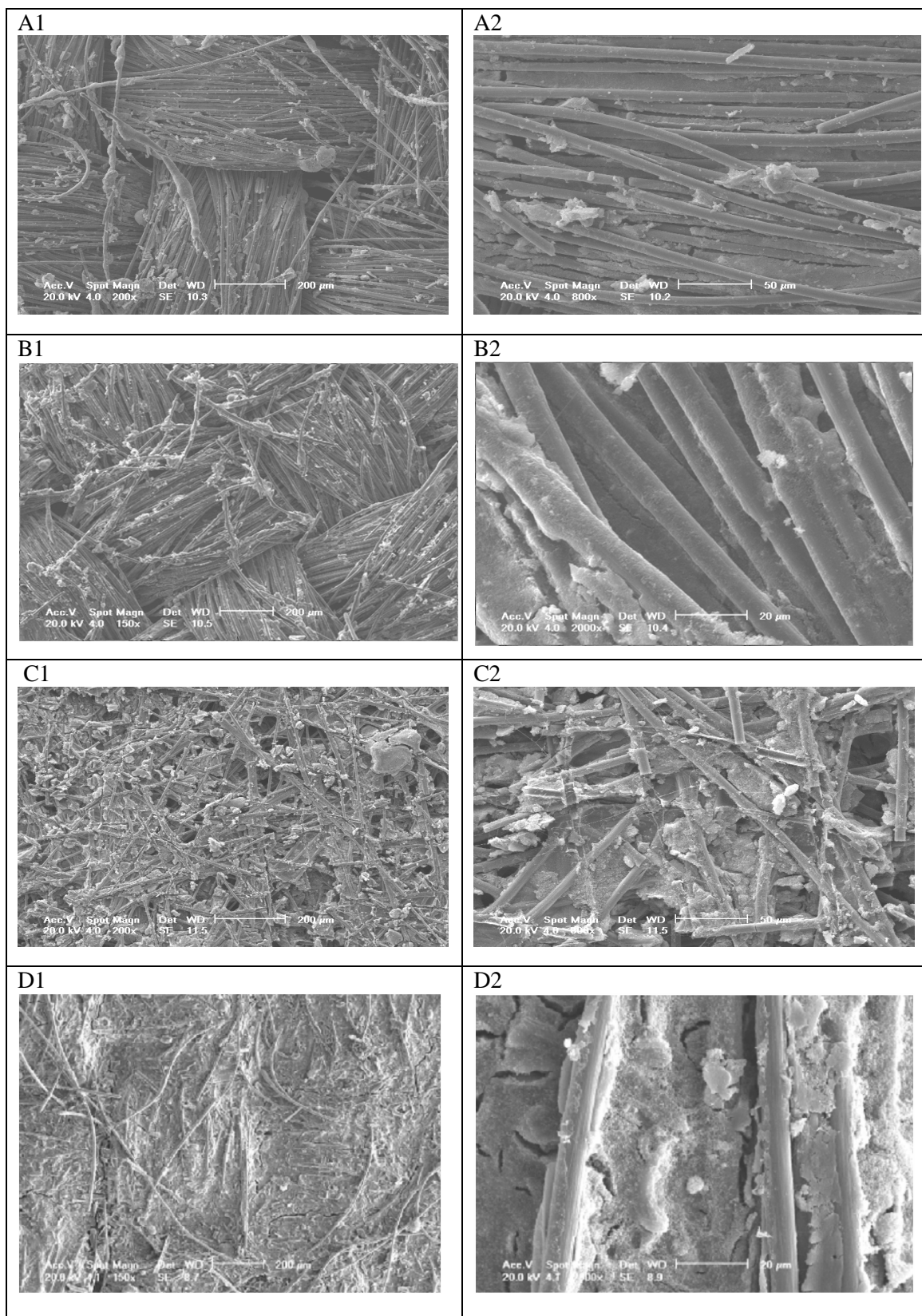


Figura 20: Imagens MEV do ânodo das camadas catalíticas com aumento de 200x; (A1) MEA 1; (B1) MEA 2, (C1) MEA 3 e (D1) MEA comercial com aumentos de 150x. São mostrados também detalhes das amostras (A2, B2 e C2) do ânodo das MEAs 1, 2 e 3 com aumento de 800x e (D2) 2000x.

### 4.2.3. Porosidade

Na Tabela 1 são apresentados os resultados da determinação da porosidade total ( $\Psi_{n\text{-heptano}}$ ) dos substratos estudados, bem como o percentual de poros hidrofílicos ( $P_{\text{filico}}$ ) e hidrofóbicos ( $P_{\text{fobico}}$ ) estimados através da impregnação com água e n-heptano.

A porosidade total obtida para o tecido de carbono não impregnado (75 %) é similar à obtida por Gostick et al <sup>(49)</sup> para substrato semelhante (74 %, E-tek cloth A). Observa-se um elevado percentual de poros hidrofílicos ( $P_{\text{filico}} = 97\%$ ) do tecido de carbono e a diminuição acentuada desse parâmetro com a incorporação de 20 % PTFE ( $P_{\text{filico}} = 11\%$ ). Porém, adições suplementares do polímero não aumentaram significativamente a hidrofobicidade, que atinge um patamar de aproximadamente  $P_{\text{fobico}}$  de 92 % para PTFE >20 %. Por outro lado, a porosidade total diminui de forma linear (Fig. 20,  $R^2 = 0,988$ ) com o incremento de PTFE.

Comportamento diferenciado foi observado para as camadas difusoras que apresentaram, para concentrações intermediárias de PTFE (20 %), porosidade total inferior (-9 %) ao tecido tratado na mesma condição. Enquanto que para concentrações de PTFE mais baixas (<10 %) e mais elevadas (>40 %), observam-se porosidades semelhantes para esses dois substratos (Fig. 21). Por outro lado, no que concerne a hidrofobicidade, verifica-se que a camada difusora apresenta comportamento semelhante ao tecido com a presença de um patamar ( $P_{\text{fobico}}$  aproximadamente 93 %) para concentrações de PTFE > 20 % (Fig. 22). A presença da camada catalítica modifica a porosidade do sistema, comparada à camada difusora com mesma concentração de PTFE (20 %). Enquanto a porosidade total aumenta (+12 %) a hidrofobicidade diminui drasticamente (-30 %). Nas figuras 21 e 22 os dois pontos



referentes camadas difusoras + catalíticas, isto se deve ao fato de ser verificada as porosidades do ânodo e do cátodo destes compósitos.

Tabela 1 – Porosidade total ( $\psi$ ) e percentual de poros hidrofóbicos e hidrofílicos em substratos de tecido e papel de carbono, com e sem a presença de PTFE, e em camadas difusoras e catalíticas depositadas sobre esses substratos.

Amostra	PTFE (%)	$\psi_{\text{Total}}$ (%)	Percentual de Poros (%)	
			( $P_{\text{fobico}}$ )	( $P_{\text{filico}}$ )
Tecido de carbono	0	75	3	97
	20	66	89	11
	30	60	92	8
	60	50	92	8
Camada difusora	10	69	9	91
	13	59	20	80
	20	57	94	6
	40	54	93	7
Camadas difusora+catalítica	20	69	64	36
Papel de carbono	0	59	14	86
	23	70	83	17
	30	53	90	10
	62	21	87	13
Camadas difusora+catalítica	40	48	87	13

O aumento de poros hidrofílicos era esperado devido à presença, na camada catalítica, de quantidades significativas de Nafion<sup>®</sup>, polímero que apresenta grande afinidade com a água. Já o aumento da porosidade total pode ser devido à estrutura

microporosa dessa camada que pode apresentar uma maior capacidade de retenção de líquidos <sup>(63)</sup>.

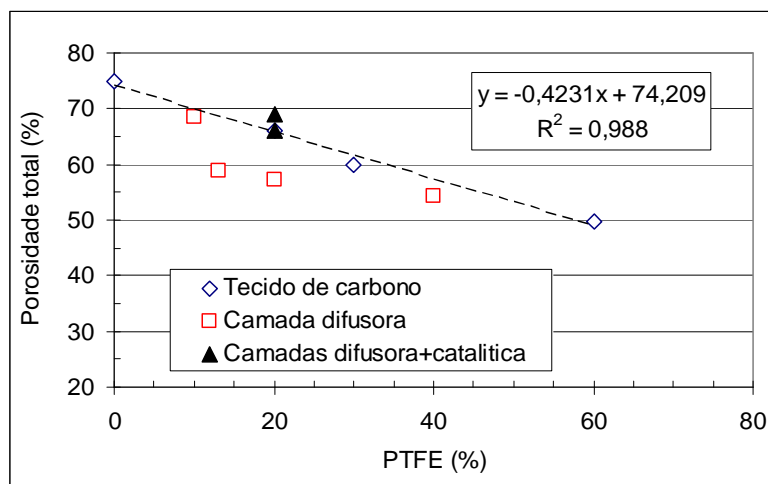


Figura 21 –Variação da porosidade total com a concentração de PTFE em diferentes compósitos de tecido de carbono. A linha tracejada foi obtida por regressão linear dos valores obtidos com o tecido de carbono.

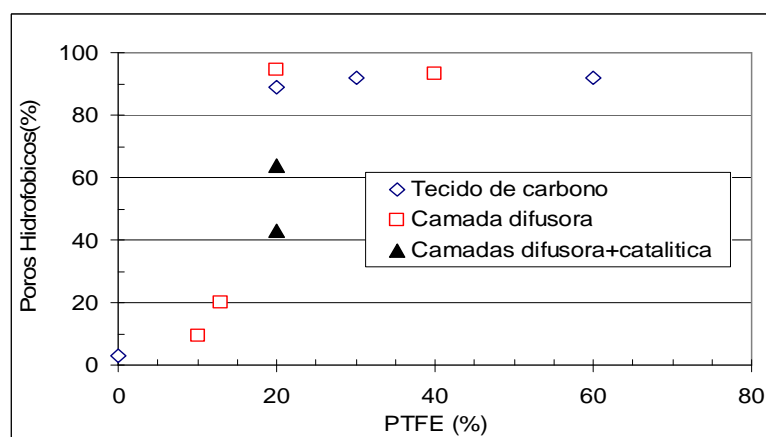


Figura 22 – Percentual de poros hidrofóbicos em função do teor de PTFE em diferentes compósitos que tem como substrato tecido de carbono.

Na Tabela 1 são também apresentados os resultados para a porosidade total do substrato em papel de carbono obtidos com a mesma metodologia do tecido de carbono. Para esse substrato, devido à dificuldade de penetração e evaporação dos líquidos utilizados nos testes, os resultados apresentaram maior variabilidade.

A porosidade total obtida para o papel de carbono não impregnado (59 %) confirma os resultados morfológicos (Fig. 13 B e C) que indicaram que este substrato apresenta menor espaço entre suas fibras quando comparado com tecido de carbono. Com a incorporação de 23 % PTFE obteve-se um aumento não esperado na porosidade (70 %). Adições suplementares do polímero causaram diminuição acentuada na porosidade do substrato (Fig. 23). Esse comportamento anômalo é devido, provavelmente às dificuldades citadas anteriormente.

Em relação a hidrofobicidade verificou-se um baixo percentual de poros hidrofóbicos ( $P_{\text{fobico}}$  14 %) no papel de carbono, porém quatro vezes maiores que o observado para o tecido de carbono, confirmando as diferenças significativas desses dois substratos e o aumento acentuado desse parâmetro com a incorporação de 23 % PTFE (83 %), porém adições suplementares do polímero não aumentaram significativamente a hidrofobicidade, que atinge um patamar de aproximadamente 87-90 % para PTFE >23 % (Fig. 24). Infelizmente não foram realizados testes de porosidade nas camadas difusoras sobre esse substrato devido à indisponibilidade de amostras.

Já os testes realizados na presença da camada catalítica, depositada sobre a camada difusora, mostra que a porosidade total do sistema (48 %) diminuiu significativamente (-22 %) comparada ao papel de carbono com concentração de PTFE similar (20-23 %). Verificou-se também uma quantidade de poros hidrofóbicos um

pouco maior ( $P_{\text{fobico}}$  87 %) nessas camadas que no substrato (83 %) (Fig. 24). Esse resultado não era esperado em função da presença de Nafion<sup>®</sup> na camada catalítica. Entretanto, esse dado deve ser analisado com cautela devido à fragilidade da amostra analisada, que durante a manipulação sofreu quebras e fissuras na superfície.

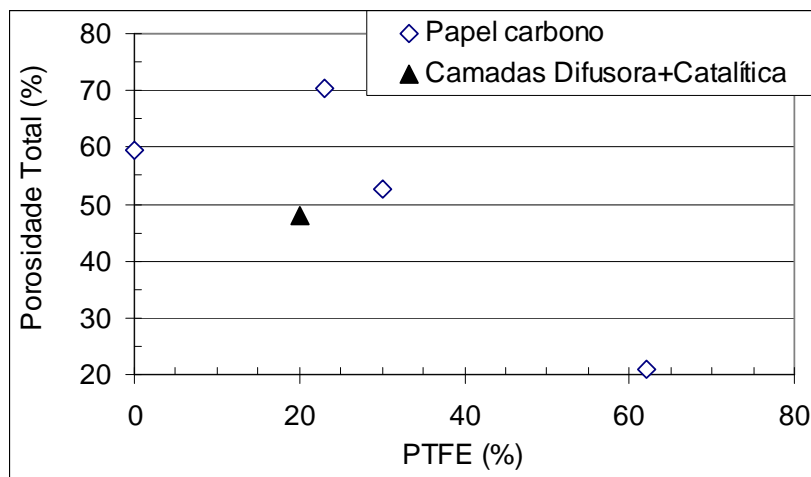


Figura 23 – Variação da porosidade total com a concentração de PTFE em diferentes compósito de papel de carbono.

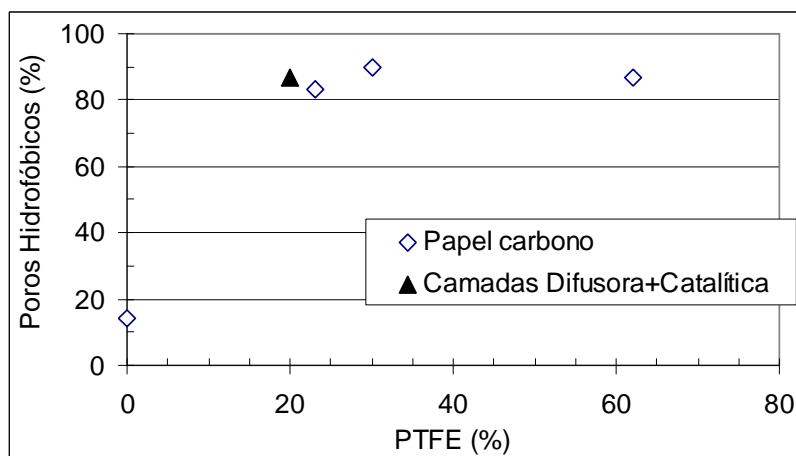


Figura 24 – Percentual de poros hidrofóbicos em função do teor de PTFE em diferentes compósitos que tem como substrato papel de carbono.

Em função desses resultados pode-se concluir que a determinação da porosidade, pela imersão em líquidos, apresenta grande variabilidade quando aplicada em compósitos contendo papel de carbono como substrato. Dessa forma a precisão dos valores obtidos é menor, recomendando-se a utilização de outros métodos caso uma caracterização mais detalhada seja necessária.

#### **4.2.4. Hidrofobicidade**

Para a determinação da hidrofobicidade dos substratos e das camadas estudadas foram medidos os ângulos de contato da água com a superfície desses materiais compósitos. Na Tabela 2 são mostrados os ângulos de avanço ( $\theta_a$ ) e recuo ( $\theta_r$ ), obtidos experimentalmente, bem como a histerese ( $\Delta\theta$ ) e o ângulo de equilíbrio ( $\theta_e$ ), calculados a partir das equações (5) e (8), respectivamente. Essas medidas foram realizadas nos substratos estudados (tecido e papel de carbono), bem como nas camadas difusoras e catalíticas depositadas sobre eles com carregamento de PTFE otimizado (20 %). Foram também medidos os ângulos de contato no lado oposto à deposição das camadas, (indicado na Tabela 2 como 0 % PTFE) antes e após a prensagem. Essas medidas foram feitas com o intuito de verificar a hidrofobicidade das superfícies externas dos MEAs para uma melhor compreensão dos processos de controle da água no sistema. Verificou-se que o tecido de carbono apresenta elevados valores de histerese ( $\Delta\theta = 55,1^\circ$ ) e de ângulos de contato, explicitados através do ângulo de equilíbrio ( $\theta_e = 113,2^\circ$ ). Como esperado, a crescente incorporação do PTFE (22 a 60 %) ao substrato aumenta sua hidrofobicidade, resultando em uma elevação nos valores dos ângulos de avanço ( $140,7$  a  $152,0^\circ$ ) e de recuo ( $85,6$  a  $123,2^\circ$ ). Com a incorporação de 20% de PTFE, houve uma redução significativa da histerese ( $\Delta\theta = 13,6^\circ$ ), indicando uma maior regularidade da superfície.

Entretanto, quantidades acima de 20 % provocam um aumento na rugosidade do substrato, bem como o aparecimento de fissuras, acarretando em aumento da histerese ( $\Delta\theta = 18 - 29^\circ$ ). Com a deposição da camada difusora sobre o tecido foram obtidos maiores ângulos de avanço ( $151,6^\circ$ ) e de recuo ( $135,2^\circ$ ) comparada à impregnação de PTFE na mesma condição (20-22 %).

Tabela 2 – Ângulos de contato e de histerese medidos em tecido e papel de carbono e nestes substratos recobertos por PTFE e por camadas difusora e catalítica.

Amostra	PTFE (%)	Ângulos de contato <sup>c</sup>			Histerese <sup>d</sup>
		$\theta_a$	$\theta_r$	$\theta_e$	$\Delta\theta$
Tecido de carbono	0	140,7	85,6	113,2	55,1
	22	144,0	130,4	137,2	13,6
	30	146,0	128,0	137,0	18,0
	60	152,0	123,2	137,6	28,8
Camada difusora <sup>a</sup>	20	151,6	135,2	143,4	16,4
	0*	139,6	127,7	133,7	11,9
Camada difusora+catalítica <sup>b</sup>	20	146,9	113,7	130,3	33,2
	0*	143,5	118,0	130,8	25,5
	prensada 0*	134,4	127,6	131,0	6,7
Papel de carbono	0	124,9	83,1	104,0	41,8
	13	143,0	131,0	137,0	12,0
	23	146,3	133,0	139,7	13,3
	30	152,0	118,0	135,0	34,0
	62	161,0	125,5	143,3	35,5
Camada difusora+catalítica	20	102,9	87,9	95,4	15,0
	20*	150,3	145,9	148,1	4,3
	prensada 20*	140,4	108,5	124,5	32,0

1 - Pó de carbono com 20% PTFE. b - 0,2 mg Pt cm<sup>-2</sup> e 1,1 mg de Nafion cm<sup>-2</sup>. c - Ângulos de avanço ( $\theta_a$ ), recuo ( $\theta_r$ ) e de equilíbrio  $\{\theta_e = 0,5(\theta_a + \theta_r)\}$ . d - Histerese  $\Delta\theta = (\theta_a - \theta_r)$ . (\*) medidas feitas na face oposta a deposição.

Este efeito pode ser atribuído à presença do pó de carbono, que promove uma melhor distribuição do polímero, contribuindo para um aumento da hidrofobicidade. As medidas efetuadas no lado do substrato não depositado (0 % PTFE) mostraram ângulo de avanço ( $139,6^\circ$ ) similar ao substrato não impregnado ( $140,7^\circ$ ). Porém, ângulos de recuo maior e, conseqüentemente, histereses diferentes ( $55,1^\circ$  e  $11,9^\circ$ ) foram observados. Esse comportamento pode ser devido ao tratamento térmico, tornando-a menos rugosa.

A Figura 25 apresenta o gráfico dos ângulos de avanço e de recuo em função da histerese provocada pela mudança na rugosidade da superfície do tecido de carbono com a adição de diferentes teores de PTFE. O valor do ângulo de equilíbrio obtido pela regressão linear das retas ( $136,6^\circ$ ) é compatível com o obtido pela média aritmética ( $137,3 \pm 0,3^\circ$ ) dos ângulos de avanço e de recuo (Tab. 1).

Nesta figura também são mostrados os dados referentes ao substrato não impregnado. Como esperado para um ângulo de equilíbrio maior do que  $90^\circ$  <sup>(55)</sup>, as inclinações para as retas de ângulo de avanço ( $A_a = 0,532$ ) e de recuo ( $A_r = -0,468$ ) são maiores que 0,5 e -0,5, respectivamente.

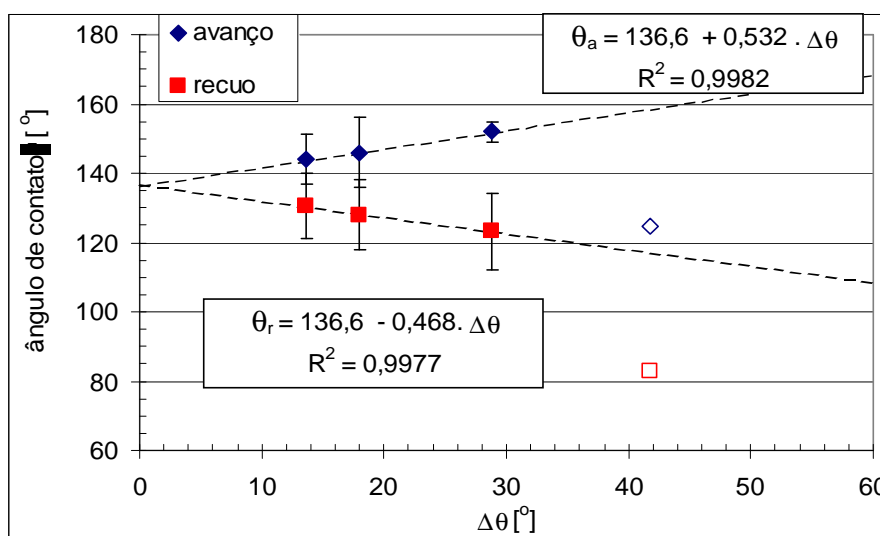


Figura 25 – Variação dos ângulos de avanço e de recuo com a variação da histerese do tecido de carbono sem PTFE (símbolos vazados) e com diferentes teores de PTFE (símbolos sólidos). As linhas tracejadas foram obtidas por regressão linear.

Com a incorporação da camada catalítica sobre a difusora, foram obtidos ângulos de contato menores ( $146,9^\circ$ ) e histerese maior ( $33,2^\circ$ ) do que os resultantes da deposição somente da camada difusora. Este comportamento deve-se, possivelmente, à presença de Nafion<sup>®</sup>, que por possuir um caráter hidrofílico, minimiza as propriedades hidrofóbicas do compósito. Já o aumento de histerese pode estar relacionado ao aparecimento de fissuras nas camadas catalíticas que aumentam a rugosidade da superfície. As medidas efetuadas no lado do compósito não depositado (0 % PTFE) mostraram ângulo de avanço ( $143,5^\circ$ ) muito próximo ao do substrato não impregnado ( $140,7^\circ$ ) o qual diminui com a prensagem do material ( $134,4^\circ$ ), de forma análoga ao observado para a camada difusora. A histerese diminui gradativamente ( $25,5^\circ$ ) no substrato não depositado chegando a um valor mínimo após prensagem ( $6,7^\circ$ ) o que indica uma melhor homogeneização dessa superfície que tem efeitos importantes no controle da água e difusão dos gases.

Para o papel de carbono verificou-se elevados valores de histerese ( $41,8^\circ$ ) e ângulos de contato ( $\theta_c = 104,0^\circ$ ), porém, inferiores aos verificados para o tecido de carbono. A incorporação do PTFE a esse substrato provoca variações similares às verificadas para o tecido de carbono. Porém, são verificados maiores ângulos e histereses devido a um acúmulo do polímero sobre essa superfície, tornando-a mais hidrofóbica e irregular, como observada pelo estudo morfológico (Fig. 18 C-D).

A Figura 26 apresenta os ângulos de avanço e de recuo com a variação da histerese para o papel de carbono com e sem PTFE. O ângulo de equilíbrio foi obtido pela regressão linear das retas ( $137,5^\circ$ ) é próximo aos valores do ângulo de equilíbrio medidos ( $137,2 \pm 3,6^\circ$ ; Tab. 2). As inclinações para as retas de ângulo de avanço ( $A_a = 0,552$ ) e de recuo ( $A_r = -0,448$ ) são menores do que 0,5 e -0,5, respectivamente<sup>(55)</sup>. Comparando com os resultados obtidos para o tecido de carbono (Fig. 24).



Com a incorporação da camada catalítica foram obtidos ângulos de contato ( $95,4^\circ$ ) e histerese ( $15,0^\circ$ ) um pouco menores do que o substrato nas mesmas condições (aproximadamente 20 % PTFE). Como comentado anteriormente, a presença de Nafion<sup>®</sup> minimiza as propriedades hidrofóbicas do compósito.

As medidas efetuadas no lado do compósito não depositado (0 % PTFE) mostraram ângulo de avanço ( $150,3^\circ$ ) maior que para o substrato não impregnado ( $124,9^\circ$ ) o qual diminui com a prensagem do material ( $140,4^\circ$ ), comportamento já observado para o tecido de carbono. Porém, as histereses apresentam variações não esperadas, com uma grande diminuição ( $4,3^\circ$ ) no lado do substrato não depositado e um aumento significativo após prensagem ( $32,0^\circ$ ). Com o processo de prensagem esperava-se um aumento da uniformidade da superfície e conseqüente diminuição da histerese. Esses resultados devem ser vistos com cautela em função do pequeno número de experimentos realizados devido à indisponibilidade de materiais para realização de replicatas.

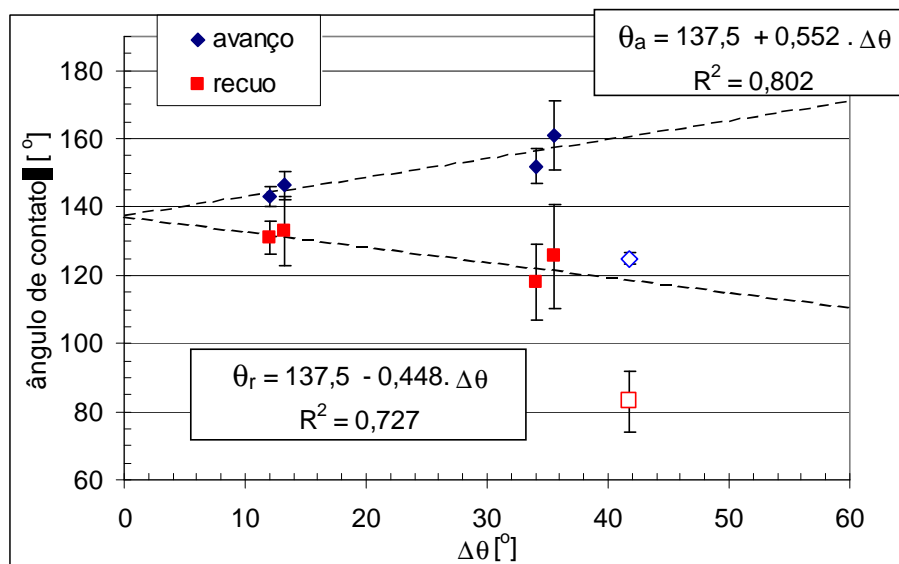


Figura 26 – Variação dos ângulos de avanço e de recuo com a variação da histerese do papel de carbono sem PTFE (símbolos vazados) e com diferentes teores de PTFE (símbolos sólidos). As linhas tracejadas foram obtidas por regressão linear.

### 4.3. Testes de desempenho dos MEAs

Os três MEAs produzidos foram montados em sistemas adequados<sup>(60)</sup>, mostrados na figura 27 foram testados em um protótipo de célula a combustível (Seção 3.8, figura 11). O protocolo de testes de desempenho foi previamente otimizado<sup>(60)</sup> e encontra-se descrito em detalhe no Anexo 6.

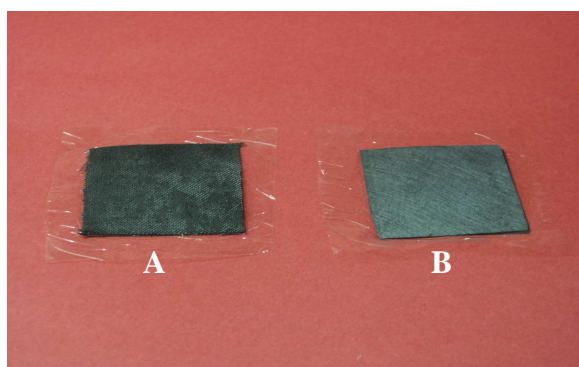


Figura 27: MEAs em suporte de tecido (A) e papel de carbono (B), produzidas.

Na figura 28 são mostradas as curvas de polarização dos MEAs produzidos. Verifica-se que o MEA 3 apresentou o melhor desempenho obtendo-se densidades de corrente na ordem de 20-30 mA cm<sup>-2</sup> para tensões de 500 mV, potencial de interesse para aplicações tecnológicas. Estes valores estão abaixo dos verificados para MEAs comerciais, com características similares às produzidas nesse estudo. Tal fato indica a necessidade de um aprimoramento nos processos de construção dos MEAs e de medição de desempenho.

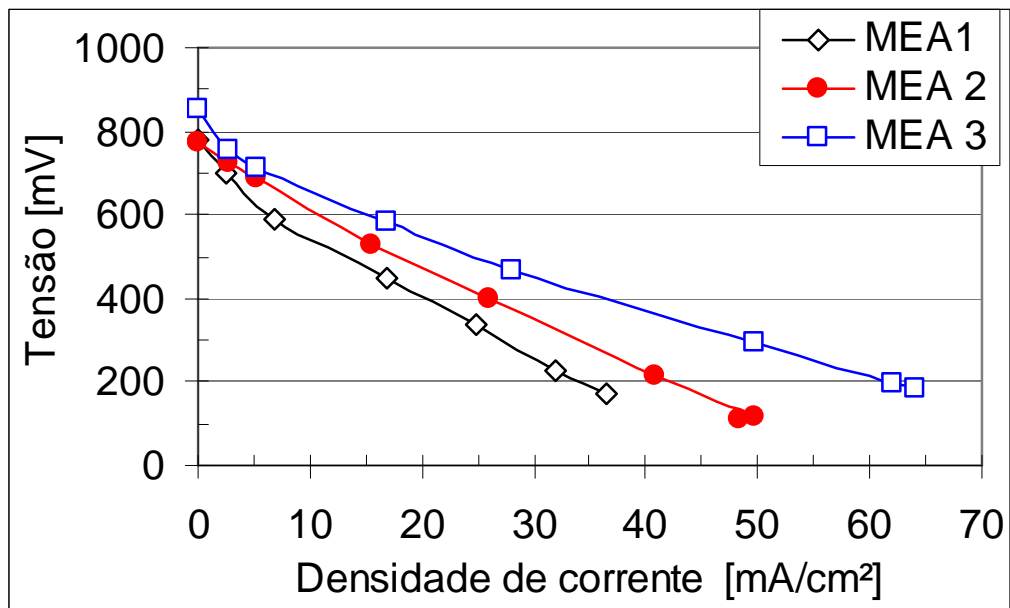


Figura 28 – Curvas experimentais de polarização para os conjuntos membrana-eletrodos (MEAs) produzidas com tecido de carbono (MEA1 e MEA2) e papel de carbono (MEA3), operando a 80 °C com hidrogênio e ar.

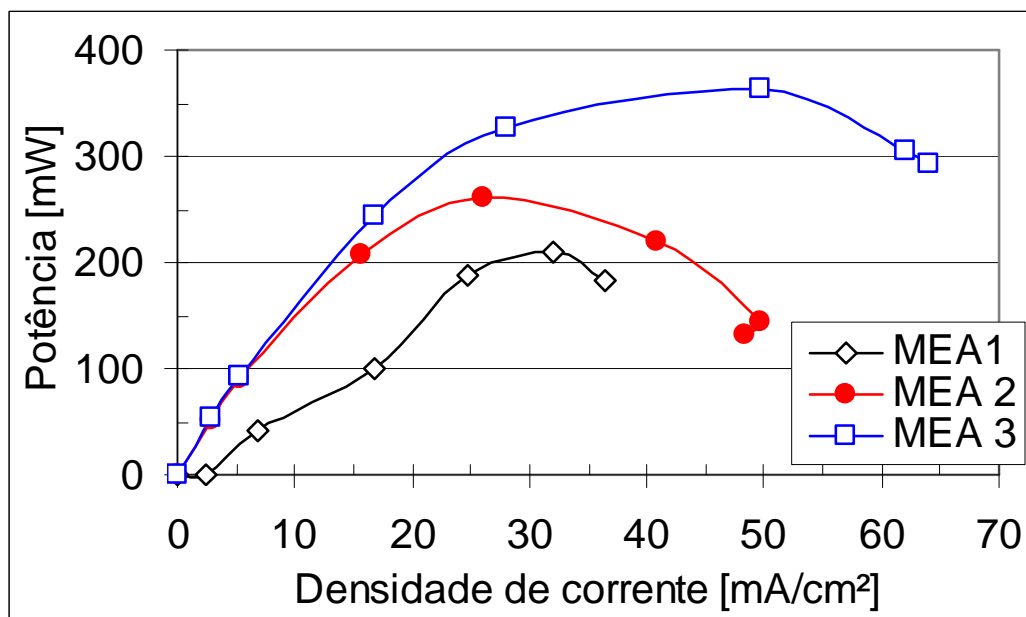


Figura 29 - Curvas de potência versus densidade de corrente dos conjuntos membrana-eletrodos (MEAs) produzidos.

Na figura 29 são mostrados os resultados de desempenho expressos na forma de potência gerada em função da densidade de corrente. Em relação aos MEAs produzidos

com tecido de carbono (MEA 1 e 2), verificou-se um pior desempenho do primeiro conjunto que atingiu densidade de potência máxima de  $8,4 \text{ mW cm}^{-2}$ , resultado inferior ao obtido pelo MEA 2 ( $10,4 \text{ mW cm}^{-2}$ ). Este resultado pode ser justificado através da maior concentração de catalisador no MEA 2 que no MEA 1 (Anexo 2). Já o MEA 3 apresentou densidade de potência máxima maior que as outras MEAs testadas ( $14,6 \text{ mW cm}^{-2}$ ), este fato pode ser atribuído ao tipo de substrato (papel de carbono) utilizado, pois a carga de catalisador foi a mesma utilizada no MEA 2.

Os valores obtidos para os testes de densidade de potência dos MEAs implementados estão aquém dos esperados, sendo menores que os MEAs comerciais. Esta diferença pode ter ocorrido devido principalmente aos seguintes fatores <sup>(60)</sup>: baixa eficiência do MEA (gerada pela prensagem, formação de rugosidades, entre outras); baixa temperatura dos gases na bancada da PUCRS; variações no controle de fluxo de gás e variação dos pontos de medição de temperatura.

## 5. CONCLUSÃO

O estudo da morfologia das camadas difusoras e catalíticas através da microscopia eletrônica de varredura mostrou-se como um método complementar importante. Foi possível comprovar a eficiência dos procedimentos de limpeza dos substratos utilizados (tecido e papel de carbono) bem como modificações estruturais desses substratos e dos compósitos (pó de carbono e PTFE) nos tratamentos térmicos realizados. Ficou evidenciada que a incorporação do PTFE ao pó de carbono é uma etapa crítica na produção dessas camadas. Enquanto baixos teores de PTFE (10 %) apresentaram uma distribuição não uniforme e um recobrimento parcial do substrato, carregamentos elevados do polímero (30-40 %) além de preencher os espaços entre as fibras, em ambos os suportes, aumentam a rugosidade da superfície principalmente pela formação de fissuras. Um bom compromisso entre esses dois aspectos (recobrimento e rugosidade) foi obtido com teores intermediários de PTFE (20 %). As medidas da espessura das camadas difusoras e catalíticas foram realizadas utilizando o MEV com a montagem dos *stubs* de aproximadamente 90° indicaram valores em concordância com dados da literatura indicando a viabilidade da utilização desse método.

Através da microanálise qualitativa (EDS) foi possível verificar a influência do tratamento térmico (variação de espessura) e do processo de deposição (pulverização) das camadas sobre os substratos. Constatou-se que temperaturas >450 °C não são

indicadas para esses processos. Por outro lado, o método de deposição por pulverização não gerou camadas totalmente uniformes, observando-se variações significativas de flúor em diferentes regiões analisadas.

Na determinação da porosidade para os substratos não impregnados observaram-se resultados reprodutíveis e compatíveis com os encontrados na literatura. Para os substratos impregnados os resultados apresentaram uma maior variabilidade, em especial para os compósitos depositados sobre papel de carbono. Em geral, o aumento do teor de PTFE diminui a porosidade total e aumenta o percentual de poros hidrofóbicos para ambos substratos com pequenas discrepâncias para o papel de carbono.

A presença das camadas difusora e catalítica causa variações diferenciadas em função do substrato utilizado. Enquanto a porosidade total tem um pequeno aumento (+3 %) concomitante a um decréscimo no percentual de poros hidrofóbicos (-25 %), para o tecido de carbono; a porosidade total no compósito de papel de carbono diminui significativamente (-22 %) enquanto o teor de poros hidrofóbicos aumenta (+4 %). Esses diferentes comportamentos podem estar relacionados a maior incerteza nas análises efetuadas sobre o papel de carbono. Outro aspecto a ser considerado é a presença de Nafion, polímero que apresenta grande afinidade com a água, e seu comportamento nesses dois substratos pode explicar, ao menos em parte, essas diferenças. O Nafion ocupa os espaços vazios tornando a camada catalítica menos porosa que a camada difusora reduzindo normalmente a porosidade total.

Na determinação da hidrofobicidade os resultados obtidos apresentaram precisão adequada em especial para os compósitos depositados sobre tecido de carbono. Para o substrato de tecido de carbono com o aumento do teor de PTFE o ângulo de equilíbrio não sofre alteração, já a histerese para este mesmo substrato sofre aumentos com o

incremento de PTFE. Com a aplicação da camada difusora e catalítica ocorreram aumentos tanto nos ângulos de equilíbrio como nas histereses. Este efeito pode ser atribuído à presença do pó de carbono, que promove uma melhor distribuição do polímero, contribuindo para um aumento da hidrofobicidade. Porém, os valores obtidos dos ângulos de contato da camada difusora mais a catalítica foram menores do que os resultantes da deposição somente da camada difusora. Este comportamento deve-se, possivelmente, à presença de Nafion, que por possuir um caráter hidrofílico, minimiza as propriedades hidrofóbicas do compósito. Para o substrato de papel de carbono com o aumento do teor de PTFE o ângulo de equilíbrio sofreu pequenas alterações, já a histerese para este mesmo substrato sofreu aumentos com o incremento de PTFE. Porém com a aplicação das camadas difusoras e catalíticas sobre este mesmo substrato ocorreu uma diminuição significativa para o ângulo de equilíbrio e um aumento da histerese. Esses resultados confirmaram a complexidade dessas camadas bem como o caráter hidrofóbico do PTFE e hidrofílico do pó de carbono.

Os testes de eficiência mostraram que o MEA de melhor desempenho foi o construído sobre substrato de papel de carbono (MEA 3). Dentre os conjuntos produzidos em tecido de carbono o MEA 2 apresentou o melhor desempenho devido a maior concentração de catalisador nesse conjunto comparado ao MEA 1. A menor eficiência entre os MEAs produzidos, comparado aos MEAs comerciais similares, pode ter ocorrido devido a problemas com o preparo (baixa eficiência do MEA) e/ou no método de verificação da eficiência.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRAGA, B. et al. **Introdução à engenharia ambiental**. São Paulo: Prentice Hall, 2002, 305 p.
2. BAIRD, C. **Química Ambiental**. Bookman 2.ed. Porto Alegre/RS, 2002, 622 p.
3. HOOGRS, G. **Fuel Cell Technology Handbook**. Boca Raton, USA, CRC Press, 2003.
4. LARMINIE, J.; DICKS, A. Proton Exchange Membrane Fuel Cells. **Fuel Cell Systems Explained**. 2. ed. Queensland, Austrália, p. 68-119, 2003.
5. KORKESCH, K.; SIMADER, G. **Fuel Cells and Their Applications**. VCH, Weinheim, 1996.
6. SPINACÉ, E.V. et al. Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons, **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 648-654, 2004.
7. TICIANELLI, E. A. et al. Electrocatalysis of the hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions, **Química Nova**, v. 28, n 4, p. 664-669, 2005.



8. COOK, B. **An introduction to fuel cells and hydrogen technology**. Vancouver, Canadá, 2001.
9. COMO funciona uma célula a combustível. **www.fuelcellstore.com**. Acessada 10/07/2006.
10. A HISTÓRIA de células a combustível. **www.fuelcellstore.com**. Acessada 18/05/2006.
11. ENCONTRAR uma solução definitiva para o abastecimento de energia. **www.copel.com/pagcopel.nsf/docs**. Acessada 25/09/2006.
12. PAGANIN, V. A.; TICIANELLI E. A.; GONZALEZ E. R. Development and electrochemical studies of gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 26, p. 197-304, 1996.
13. WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, v.23, n. 4, p. 538-546, 2000.
14. WENDT, H. et al. Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias, **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 470-476, 2002.
15. PARANHOS, J. R. M. R.; ARPON E. J. A.; IMPINNISI, P. R. Experiência de Um Ano de Operação de Uma Célula a Combustível de 200kW, SEMINÁRIO NACIONAL DE DISTRIBUIÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA, 15, 2002.
16. ANTOLINI, E. et al. Effects of the cathode gas diffusion layer characteristics on the performance of polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 32, p. 383-388, 2002.

17. LIZCANO-VALBUENA, W. H., et al. Catalysts for DMFC: relation between morphology and electrochemical performance. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 3869-3878, 2003.
18. LIZCANO-VALBUENA, W. H.; AZEVEDO, D. C.; GONZALEZ E. R. Supported metal nanoparticles as electrocatalysts for low-temperature fuel cells, **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 8, p. 1289-1295, 2004.
19. SOUZA, R. F. et al. Processo de produção de hidrogênio em meios iônicos não usuais, INSTITUTO DE QUÍMICA/UFRGS, Porto Alegre/RS, 2004.
20. FREY, T.; LINARDI M. Effects of membrane electrode assembly preparation on the polymer electrolyte membrane fuel cell performance, **Electrochimica Acta**, v. 50, n 1, p. 99-105, 15, 2004.
21. CARMO, M. et al. Alternative supports for the preparation of catalysts for low-temperature fuel cells: the use of carbon nanotubes, **Journal of Power Sources**, v. 142, n 1-2, p. 169-176, 24, 2005.
22. SOUZA, R.; GONZALEZ, E. R. Mathematical modeling of polymer electrolyte fuel cells, **Journal of Power Sources**, v. 147 n. 1-2, p. 32-45, 2005.
23. SANTOS, R. K. et al. Effect of metal load in Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for ethanol steam reforming, **Química Nova** v. 28, n 4, p. 587-590, 2005.
24. MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B. The influence of the nature of the metal on the performance of cerium oxide supported catalysts in the partial oxidation of ethanol, **Journal of Power Sources**, v. 152. n 1, p. 50-59, 2005.

25. MATTOS, L. V.; NORONHA E. Hydrogen production for fuel cell applications by ethanol partial oxidation on Pt/CeO<sub>2</sub> catalysts: the effect of the reaction conditions and reaction mechanism, **Journal of Catalysis**, v. 233, n 2, p. 453-463, 2005.
26. APPLEBY, A. J.; FOULKES F. R. **Fuel Cell Handbook**, New York: Van Nostrand Reinhold Publishers, p. 800, 1989.
27. SOUZA, R. F. et. al. Células de Combustível Utilizando como Eletrólito Líquidos Iônicos e Operando à Temperatura Ambiente. In: WORKSHOP INTERNACIONAL SOBRE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL, 2, Campinas, 2004.
28. WASMUS, S.; KUVER, A. Methanol oxidation and direct methanol fuel cells: a selective reviews, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 461, n.14-31, 1999.
29. LINDERMEIR, A.; ROSENTHAL, G.; KUNZ, U. On the question of MEA preparation for DMFCs, **Journal of Power Sources**, v.129, p. 180-187, 2004.
30. HURLEY, P. **Build your own Fuel Cells**. Hoffman Wheelock Mountain Publications, p. 226, 2002.
31. PASSOS, R. R.; TICIANELLI, E. A. Estudo de camada difusora em papel e tecido de carbono em células a combustível de eletrólito polimérico. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 14, Teresópolis/RJ 2004.
32. GONZALEZ, E. R. Uma alternativa promissora para a geração de eletricidade. **Química Nova**, v.12. n. 3, p.268-272, 1989.

33. CAPPADONIA, M. et al. Solid State Ionics, **National Renewable Energy Laboratory**, v. 77, p. 65-69, 1995.
34. HYUN, D.; KIMB, J. Development of the Polymer Electrolyte Used in Polymer Lithium- ion Batteries. **Journal of Power Sources**, v. 126, p. 98–103, 2004.
35. LAGE, L. G.; DELGADO, P. G.; KAWANO Y. Thermal stability and decomposition of nafion<sup>®</sup> membranes with different cations, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 75, n. 2. p. 521-530, 2004.
36. PASAOGULLARI, U.; WANG, C. Y. Liquid Water Transport in Gas Diffusion Layer of Polymer Electrolyte Fuel Cells, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 151(3), p. A399-A406, 2004.
37. NAFION<sup>®</sup> Perfluorosulfonate.Ionomer. [www.psrc.usm.edu/mauritz/nafion.html](http://www.psrc.usm.edu/mauritz/nafion.html)  
Acessada 02.06.2004.
38. SISHTLA, C.; KONCAR, G.; PLATON, R. Performance and endurance of a PEMFC operated with synthetic reformato fuel feed, **Journal of Power Sources**, v. 71(1-2), p. 249-255, 1998.
39. SALGADO, J. R.; GONZALEZ, E. R. Correlação entre a atividade catalítica e o tamanho de partículas de Pt/C preparados por diferentes métodos. **Eclética Química**, v. 28(2), p. 77-86, 2003.
40. LARMINIE, J; DICKS, A. **Fuel Cell Systems Explained**, 2. ed. West Sussex: John Wiley & Sons, England, 2003.

41. YANG C. G. et al. **Visualization of liquid water transport in a electrochemical engine center and departament of mechanical and nuclear engineering.** The Pennsylvania State University, USA, 2004.
42. CHAN, L; WANG, C. Y. Effents of hydrophobic polymer content in GDL on power performance of a PEM fuel cell. **Electrochemica Acta**, v. 49, p. 4149-4156, 2004.
43. LIU, F.; et al. Development of novel self humidifying composite membranes for fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 124, p.81-89, 2003.
44. YANG, C. G. Fundamental models for fuel cell engineering. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 10, p. 4742-4751, 2004.
45. BEVER, B. M. **Enciclopédia de engenharia e ciências dos materiais**, v 8. Pergamon Press, Oxford, USA 1986.
46. ANTOLINI, E. Morphological Characteristics of carbon/polytetrafluorethylene films deposit don porous carbon support 1998 – Chapman & Hall – Roma Italy- **Journal of Materials Science** v. 33, p. 1837-1843, 1998.
47. WILLIAMS, M. V. et al. Characterization of Gas Diffusion Layers for PEMFC. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 151, n 8, p. A1173-A1180, 2004.
48. DOHLE, H. et al. Development of a compact 500 W class direct methanol fuel cell stack. **Journal of Power Sources**, v. 106, p. 313-322, 2002.
49. GOSTICK, J. T. et al. Capillary pressure and hydrophilic porosity in gas diffusion layers for polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 156, p. 375-387, 2006.

50. ATKINS, P. W. **Físico-Química**. 6. ed. Rio de Janeiro, LTC, v. 3, 1999.
51. COSTA, L. C.; NICOLAIEWSKY, E. M.; OLIVEIRA, J. F. Efeito do Tratamento de Superfícies na Molhabilidade de Recheios Estruturados. In: COBEQ, 13, Águas de São Pedro/SP 2000.
52. BEVER, B. M. - **Enciclopédia de Engenharia e Ciências dos Materiais**, Pergamon Press, v.1. Oxford, USA 2000.
53. KEN, S. C. et al. Simplified model for predicting the onset of liquid water droplet instability at the gas diffusion layer/gas flow channel interface. **International Journal of Energy Research**, v. 29, p. 1113-1132, 2005.
54. KAMUSEWITZ, H.; POSSART, W. Wetting scanning force microscopy on rough polymer surfaces: Wenzel's roughness factor and the thermodynamic contact angle. **Applied Physics A**, v. 76, p. 899-902, 2003.
55. KAMUSEWITZ, H.; POSSART, W.; PAUL, D. The relation between Young's equilibrium contact angle and the histeresis on rough paraffin wax surfaces. **Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 156 , p. 271-279, 1999.
56. NISHIKAWA, H. et al. Performance of ultra-low platinum loading electrode with electro-conductive layer of hydrophobic property for PEFC. **GS Yasuda Technical Report**, 2005.
57. DUPONT shares the facts about the safety of Teflon<sup>®</sup>. [www.teflon.com](http://www.teflon.com). Acessada 05/06/2006.

58. FERNÁNDEZ, R.; APARICIO, F. P.; DAZA, L. PEMFC Electrode Preparation: Influence of the solvent composition and evaporation rate on the catalytic layer microstructure. **Journal of Power Sources**, v. 151, p. 18-24, 2005.
59. GAVILLON, J. L. et al. **Development of a PEM Fuel Cell Prototype**, In: INDUSCON, 4, Joinville/SC 2004.
60. SIMONETTO, H. M. **Pesquisa e desenvolvimento de protótipos de células a combustível com membrana para troca de prótons a hidrogênio**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Faculdade de Engenharia Elétrica, PUCRS, Porto Alegre, 2006.
61. THIRÉ, R.; SIMÃO, R. Redução da hidrofiliçidade de filmes biodegradáveis à base de amido por meio de polarização por plasma. **Polímeros**, v. 14, n 1, 2004.
62. MATHIAS, M. **Handbook of Fuel Cells** Fundamentals, Technology and Applications, Chapter 46 - Edited by Wolf Vielstich, Hubert A. Gasteiger, Arnold Lamm. v. 3, 2003.
63. MORENO, R. M. et al. **Predição da porosidade e capacidade de adsorção em carvões ativados utilizando iodo e azul de metileno** - In. CONGRESSO BRASILEIRO EM ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 6, Unicamp, 2005.

## **7. ANEXOS**



## ANEXOS 1: Diagrama de blocos da confecção dos MEAs

Todos os procedimentos realizados referentes à produção da MEA 2 podem ser visualizados sinteticamente através dos diagramas de blocos nas figuras 1 e 2.

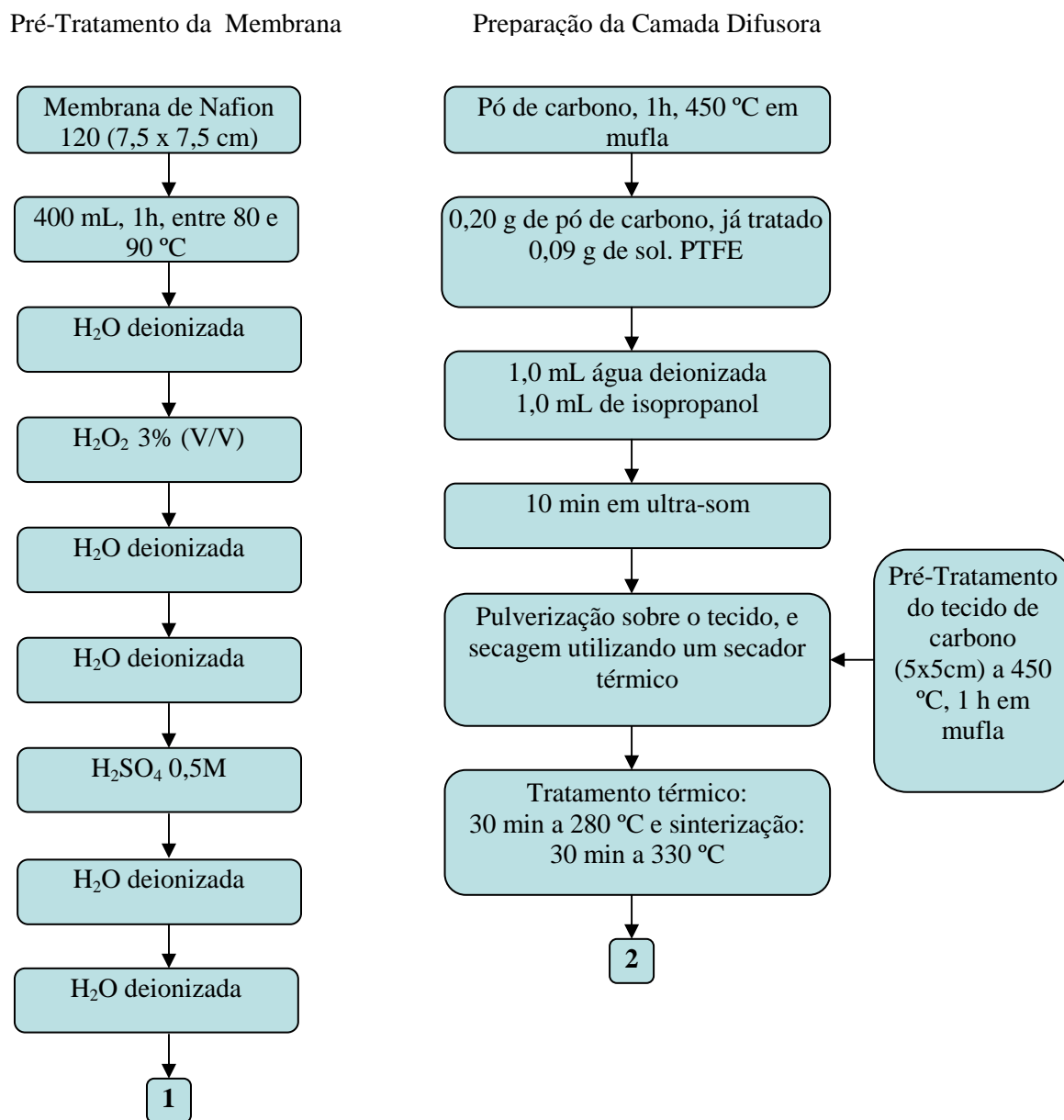
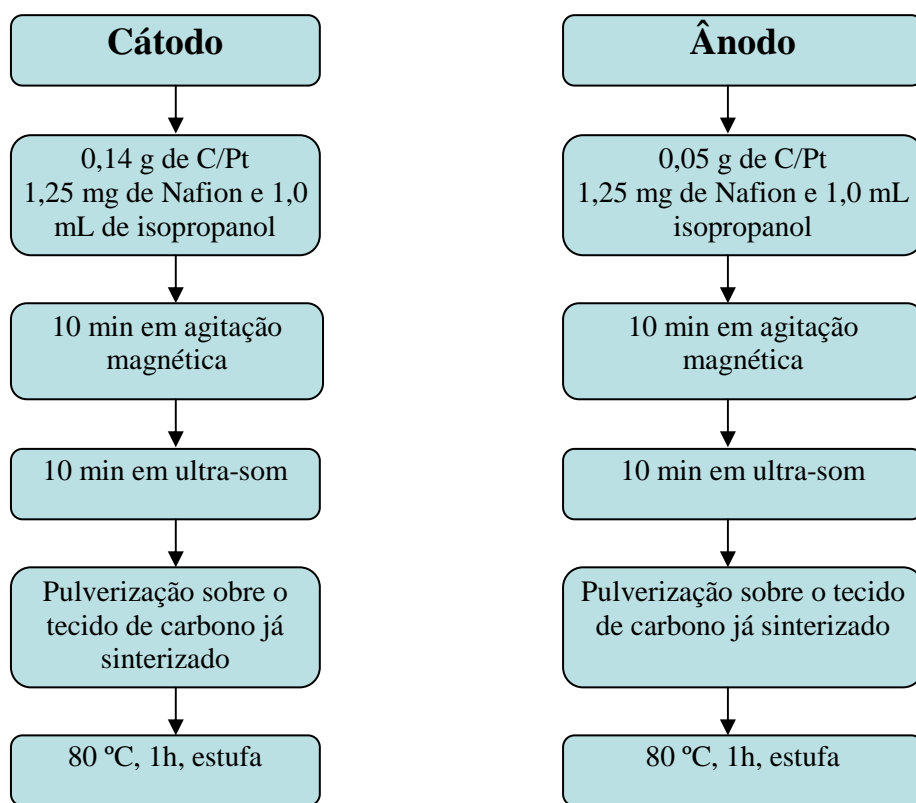


Figura 1: Diagrama de blocos da MEA 2.

## Preparação da Camada Catalítica



## Prensagem

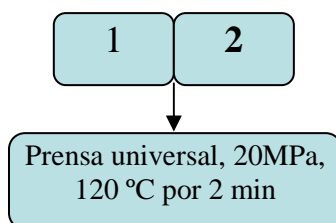
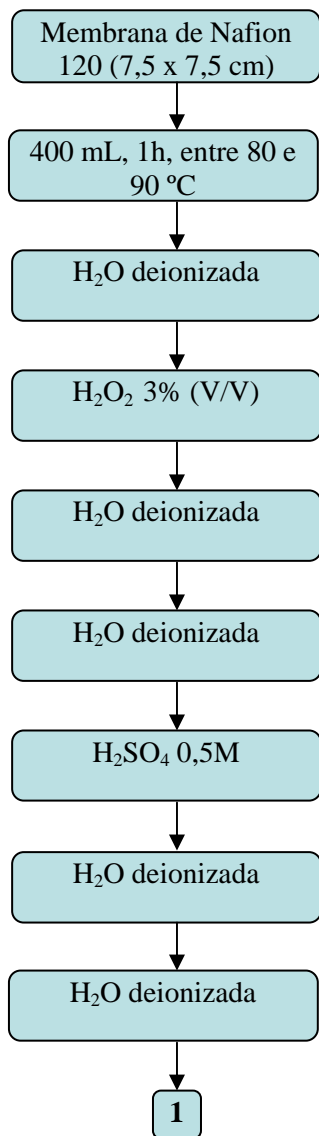


Figura 1: Diagrama de blocos da camada catalítica e prensagem do MEA 2.

## Pré-Tratamento da Membrana



## Preparação da Camada Difusora

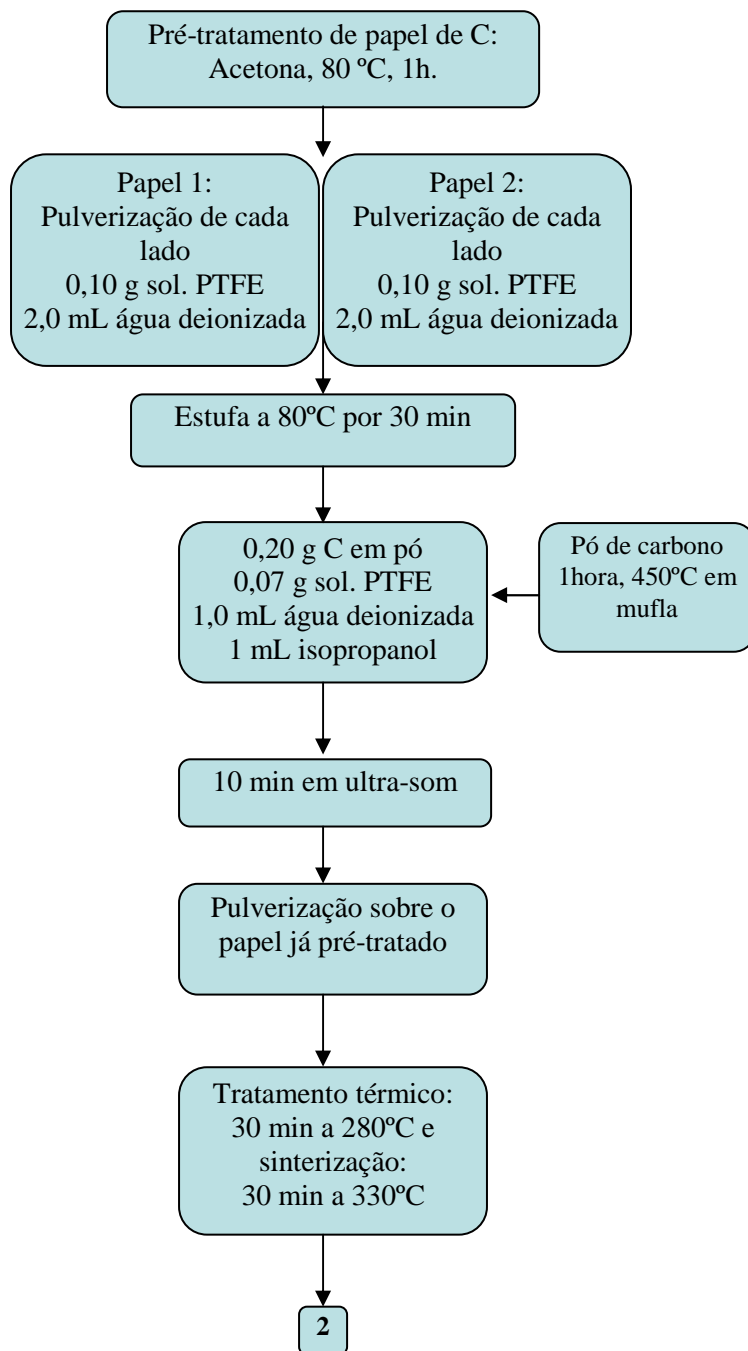
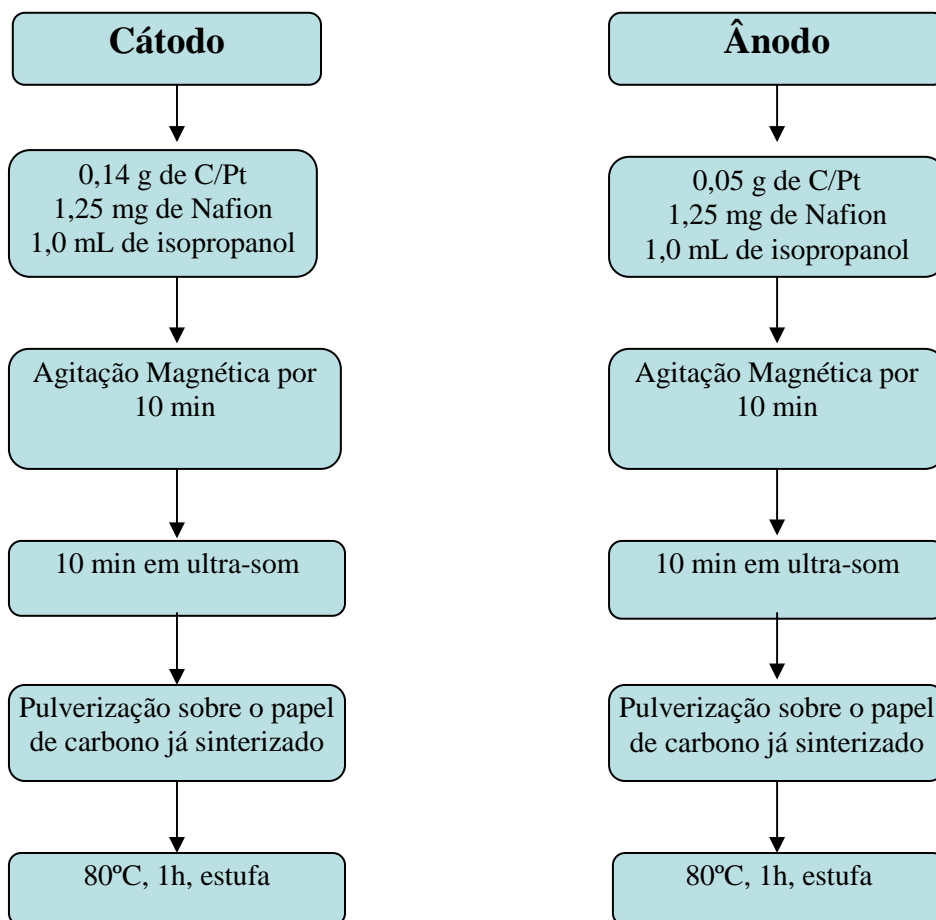


Figura 2: Diagrama de blocos do pré-tratamento da membrana e camada difusora do MEA 3.

## Preparação da Camada Catalítica



## Prensagem

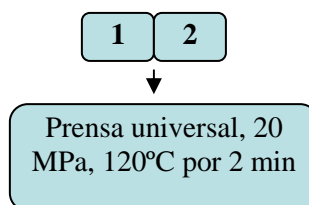


Figura 2: Diagrama de blocos da camada catalítica e prensagem do MEA 3.

## Anexo 2: Equipamentos utilizados e parâmetros medidos durante os testes de eficiência dos MEAs



Figura 1: Protótipo de célula a combustível utilizado e características medidas durante os testes de eficiência dos MEAs produzidos.

### Anexo 3: Tratamentos de limpeza e Térmicos dos Substratos e Materiais

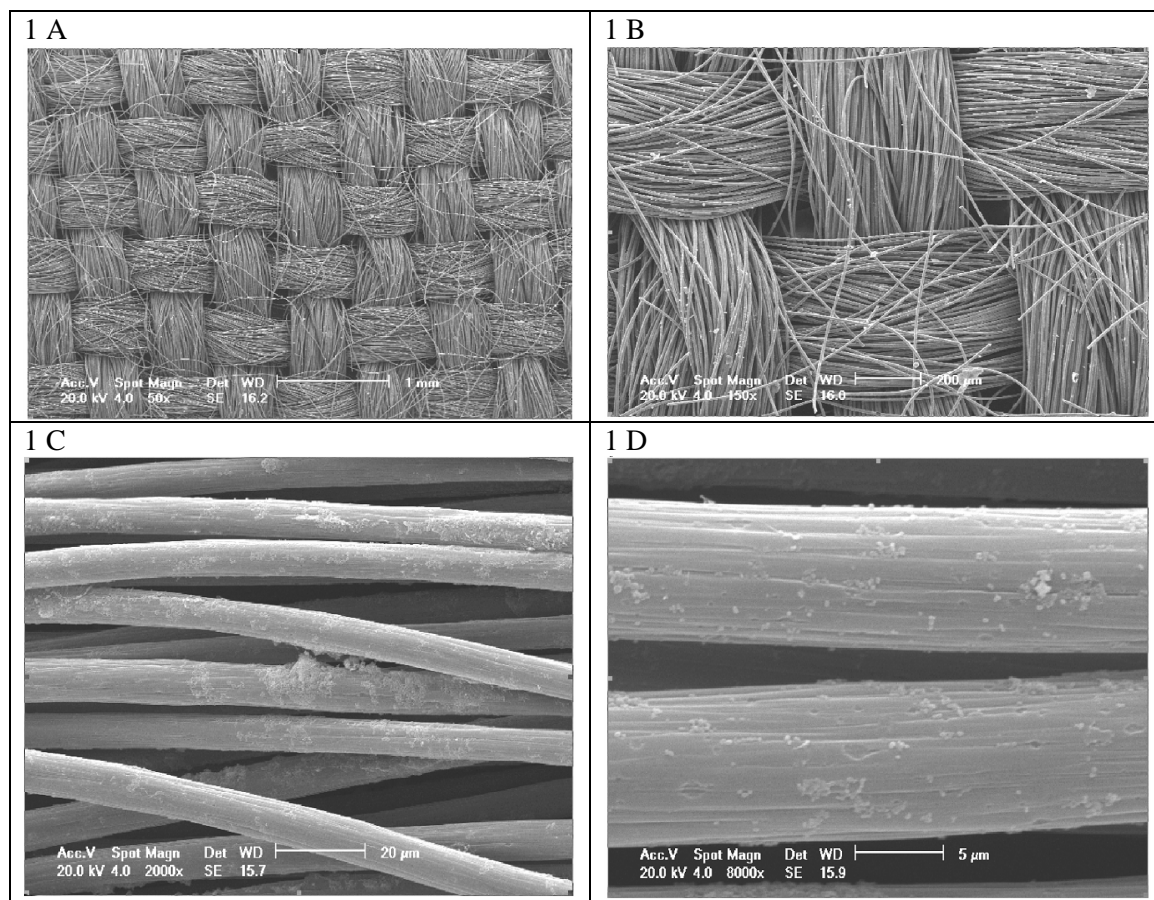
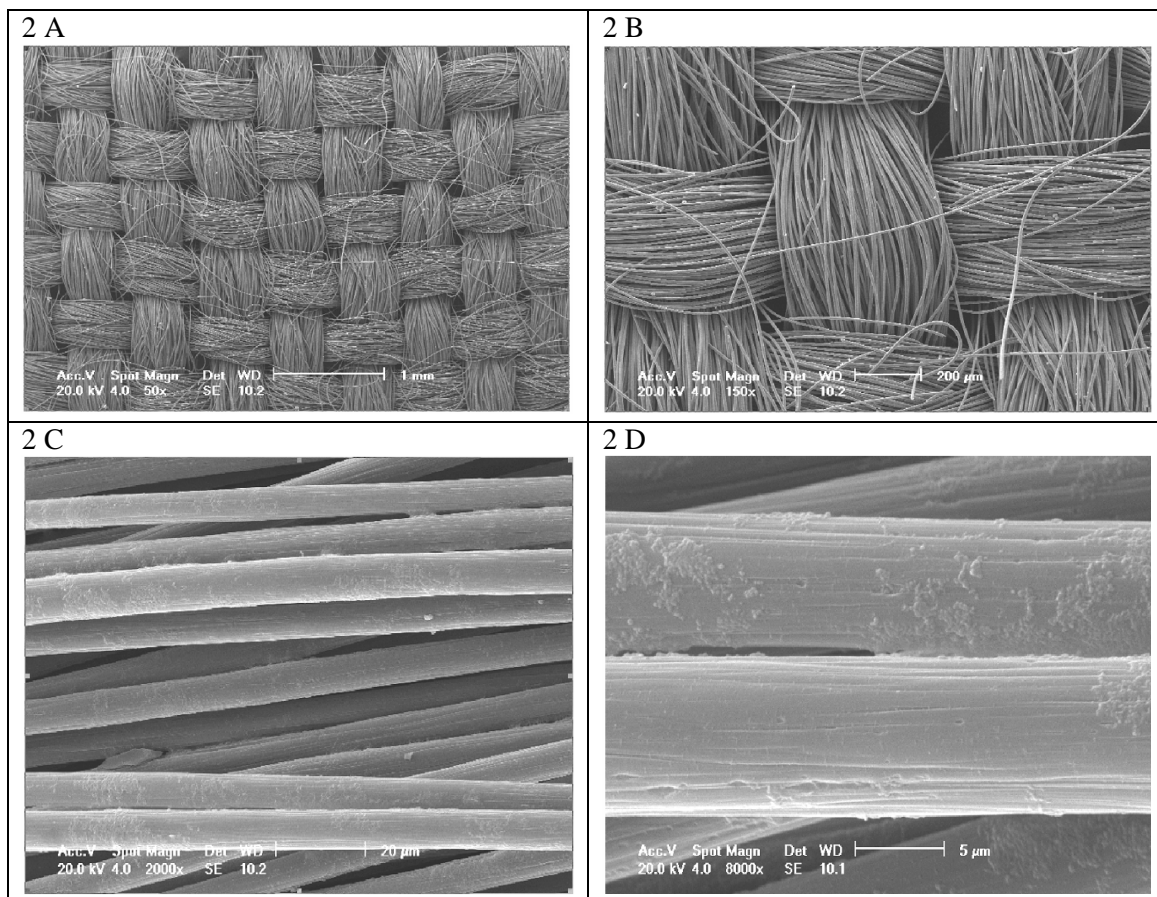


Figura 1 (A – D) Imagens MEV do substrato tecido de carbono sem tratamento térmico com diferentes aumentos (50x, 150x, 2000x e 8000x).



(Figura 2 (A – D)) Imagens MEV do substrato tecido de carbono com retirada de voláteis (450 °C por 1 h), e com diferentes aumentos (50x, 150x, 2000x e 8000x).

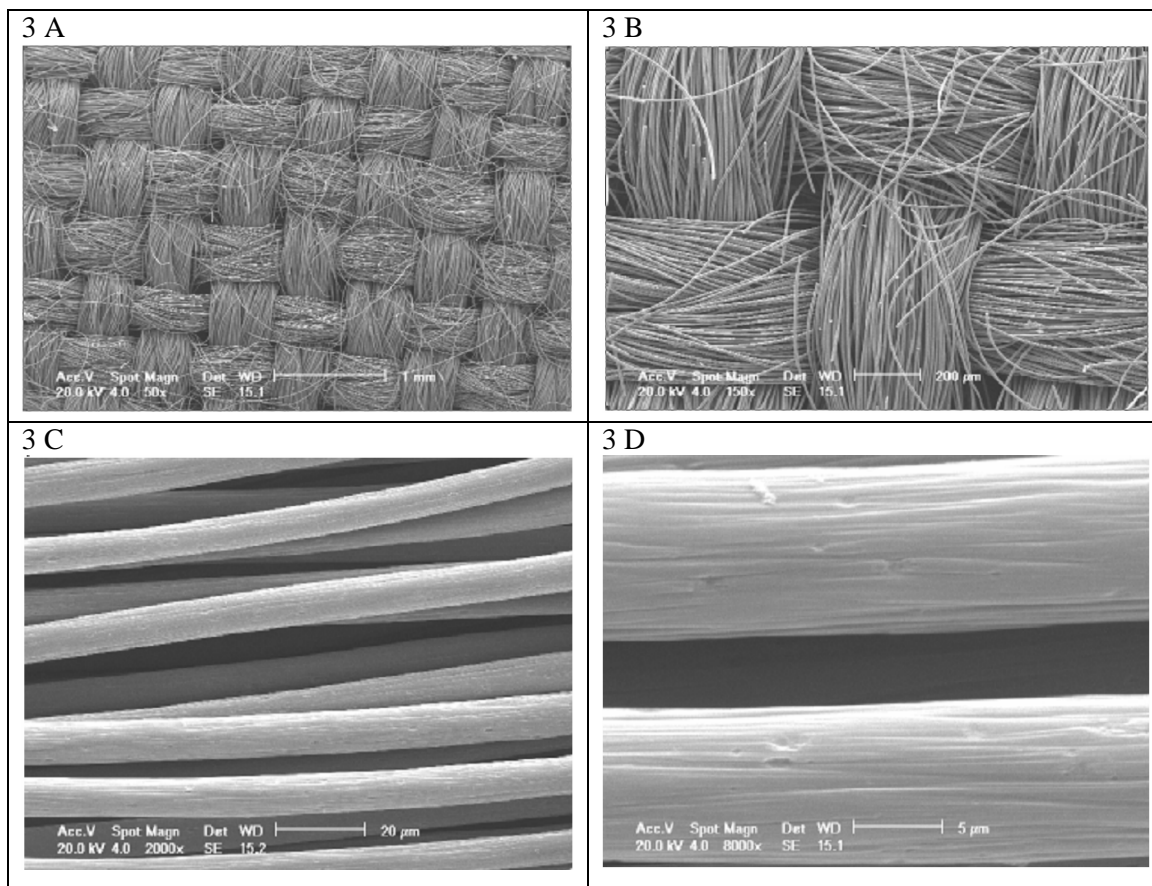


Figura 3 (A – D) Imagens MEV do substrato tecido de carbono com tratamento térmico (280 °C por 30 min) com diferentes aumentos (50x, 150x, 2000x e 8000x).



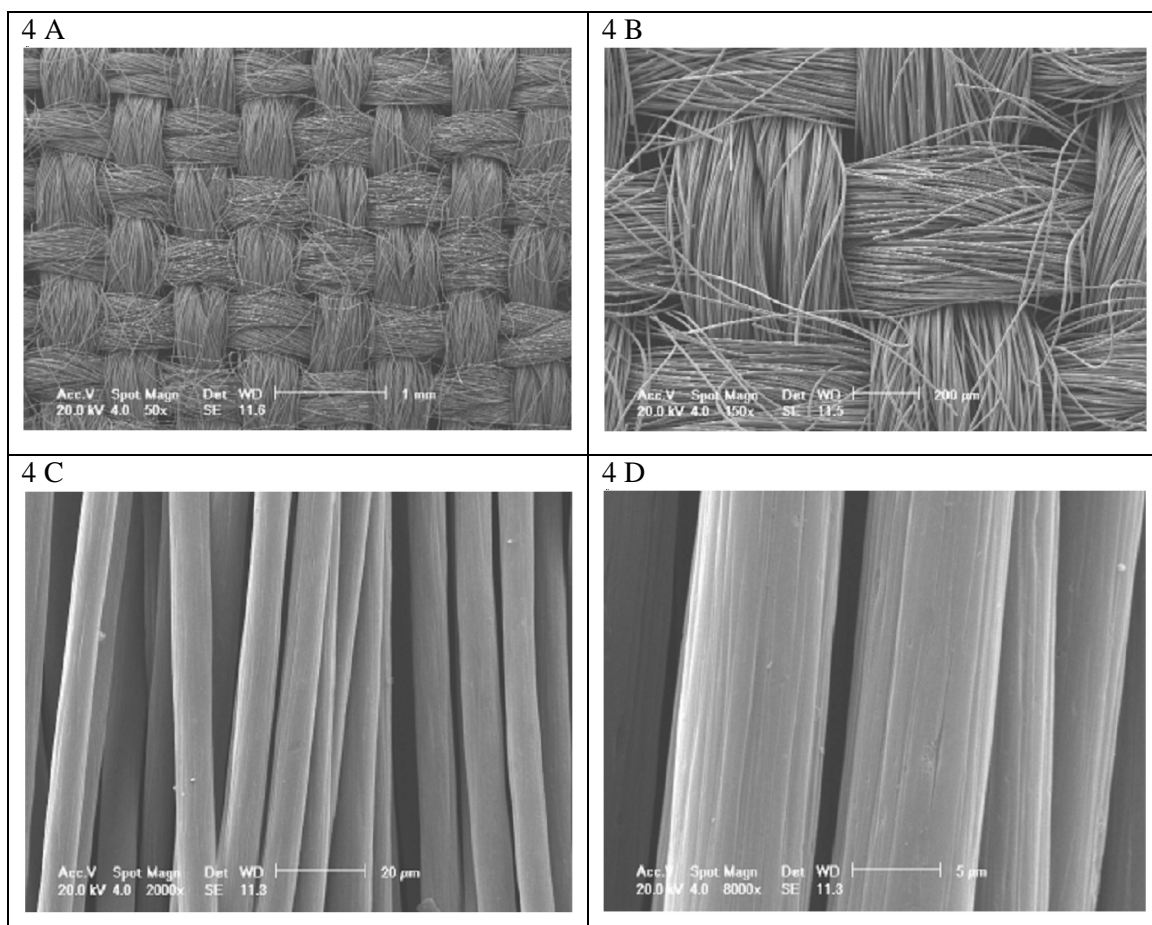
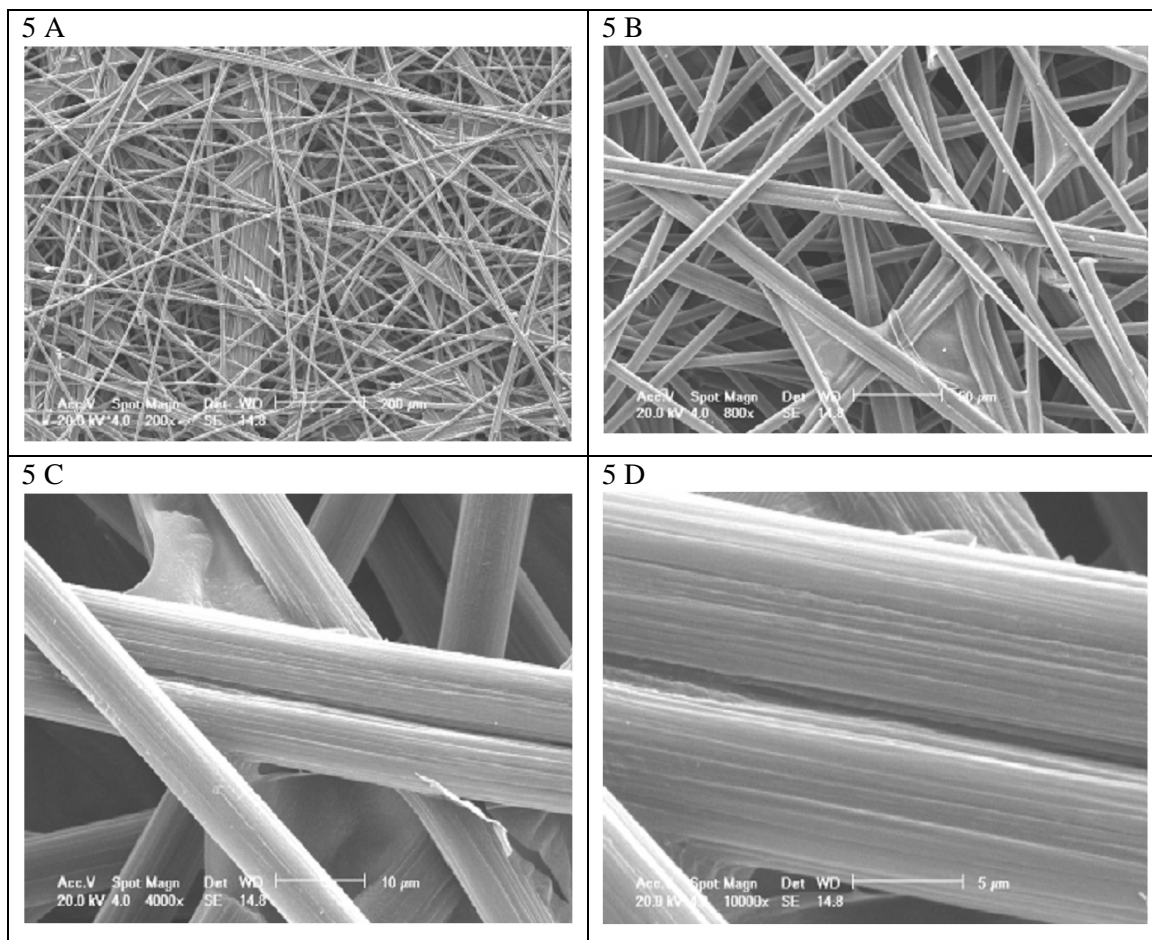
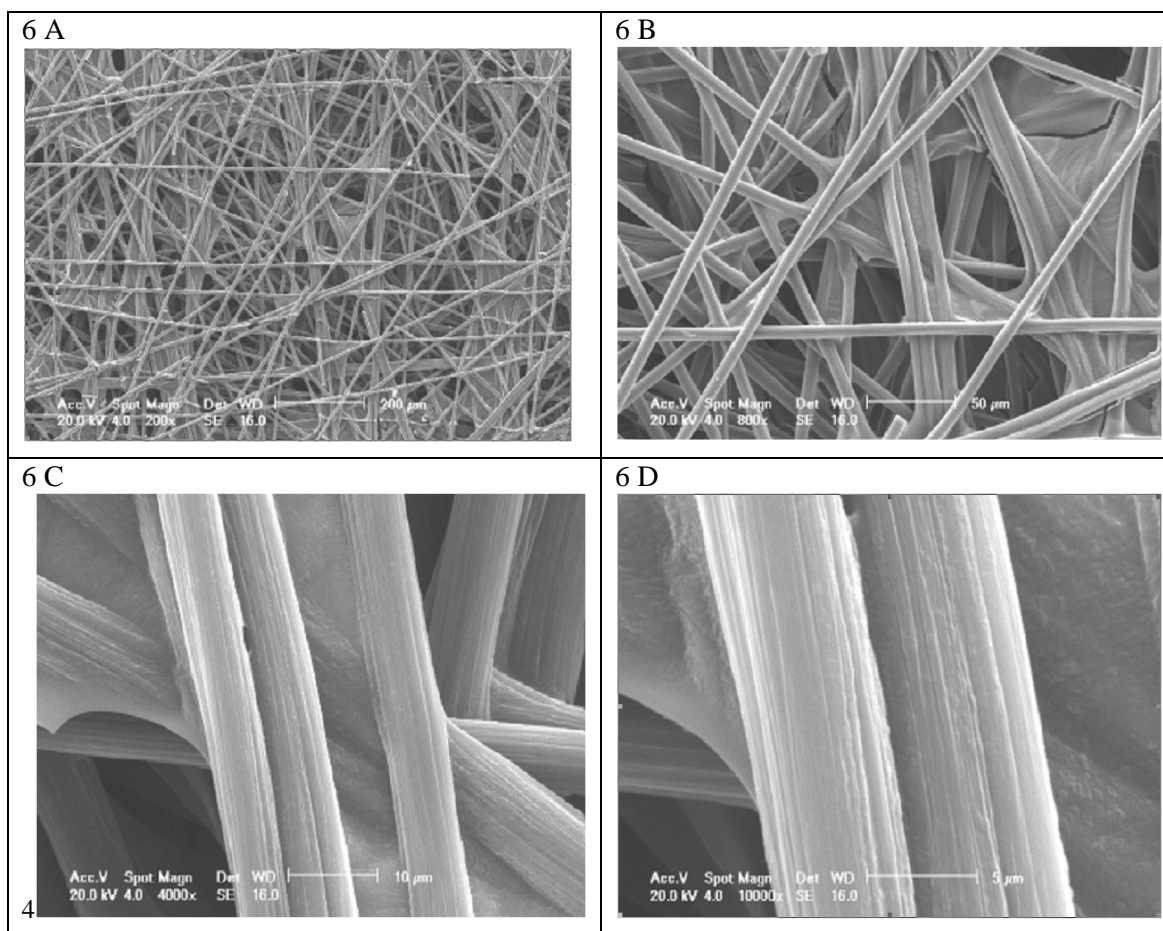


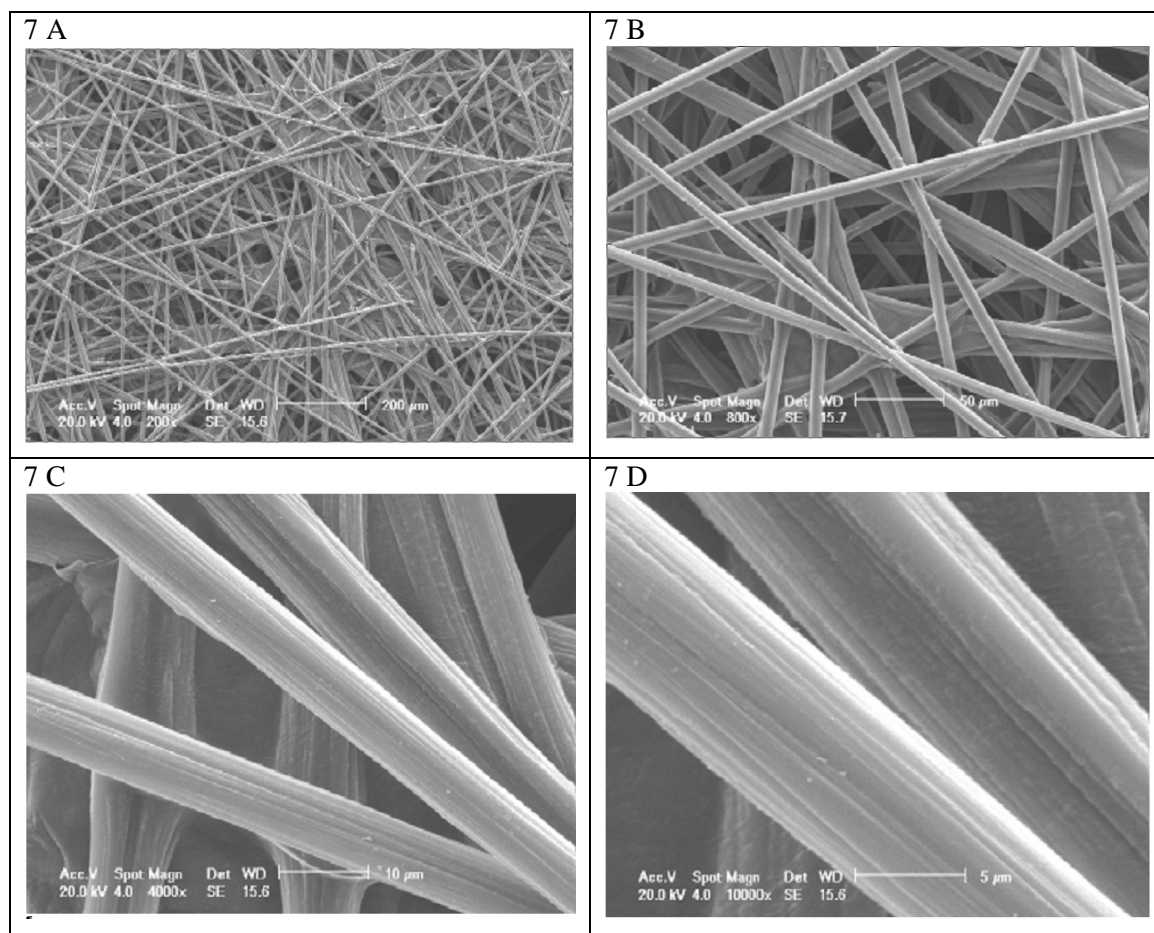
Figura 4 (A – D) Imagens MEV do substrato tecido de carbono com tratamento térmico (280 °C por 30 min) e sinterizado (330 °C por 30 min) com diferentes aumentos (50x, 150x, 2000x e 8000x).



Figuras 5 (A – D) Imagens MEV do substrato em papel de carbono sem tratamento de limpeza e térmico, com diferentes aumentos (200x, 800x, 4000x e 10000x).



Figuras 6 (A – D) ) Imagens MEV do substrato em papel de carbono com tratamento de limpeza em acetona e com diferentes aumentos (200x, 800x, 4000x e 10000x).



As figuras 7 (A – D) Imagens MEV do substrato em papel de carbono com tratamento de limpeza com acetona e sinterizado (330 °C por 30 min) com diferentes aumentos (200x, 800x, 4000x e 10000x).

#### Anexo 4: EDS realizados com amostras de PTFE sinterizados em diferentes temperaturas

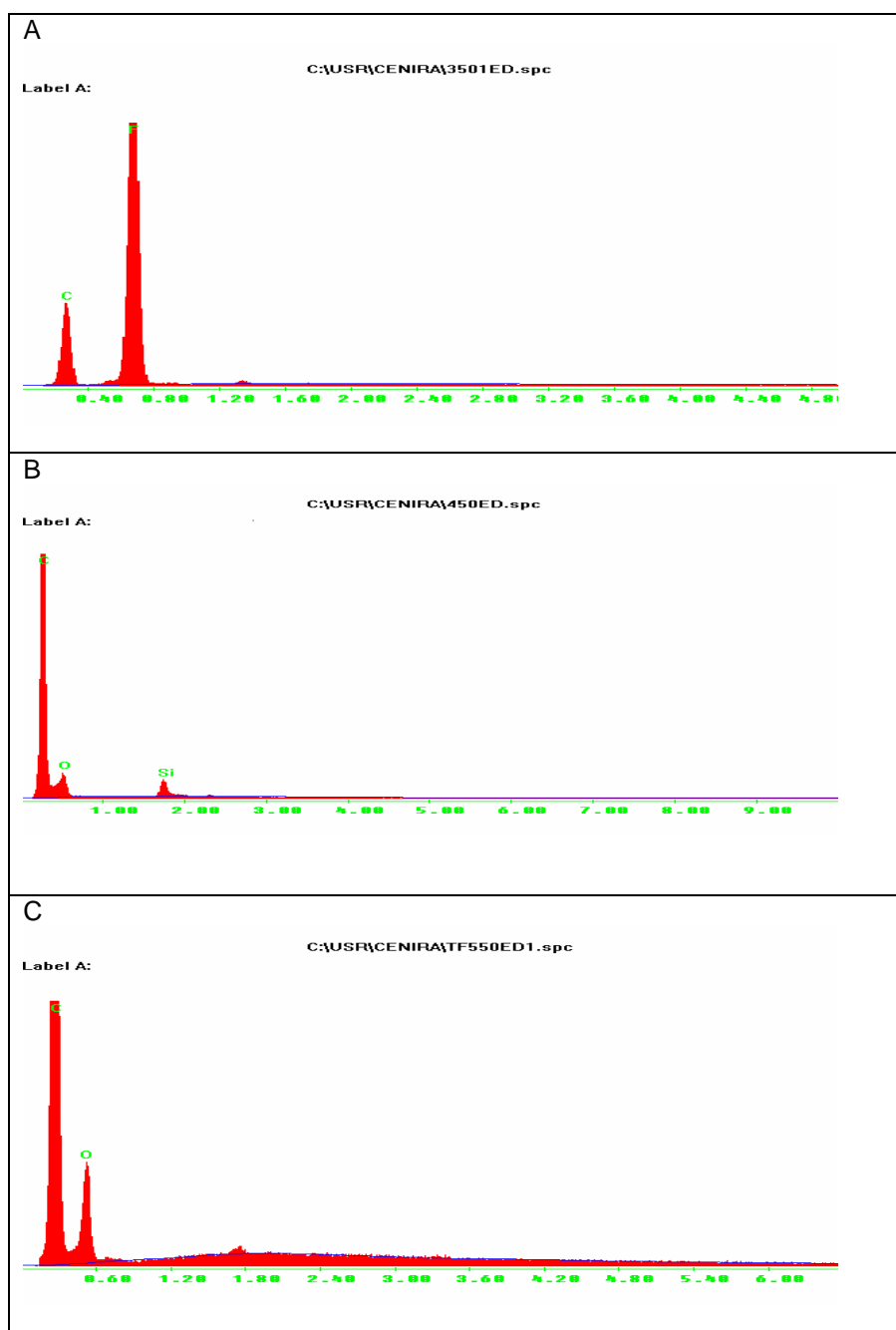


Figura 1 (A – C) Espectros de EDS realizados com diferentes temperaturas de sinterização de pó de carbono (0,20 g) e 20 % de PTFE; (A) temperatura de 330 °C; (B) temperatura de 450 °C e (C) material sinterizado a 550 °C.

**Anexo 5: Espectros de EDS de camadas difusoras sobre tecido de carbono com diferentes teores (10-38 %) de PTFE**

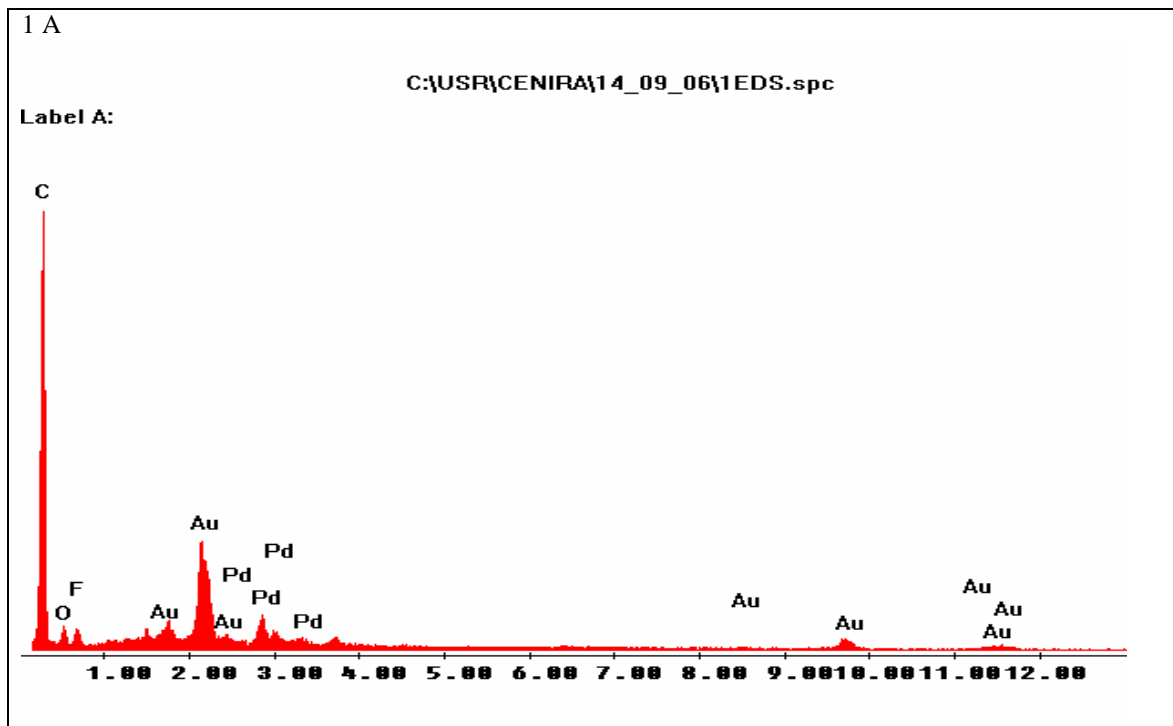


Figura 1A: Espectro do EDS da camada difusora sobre tecido de carbono com 10% de PTFE em massa.

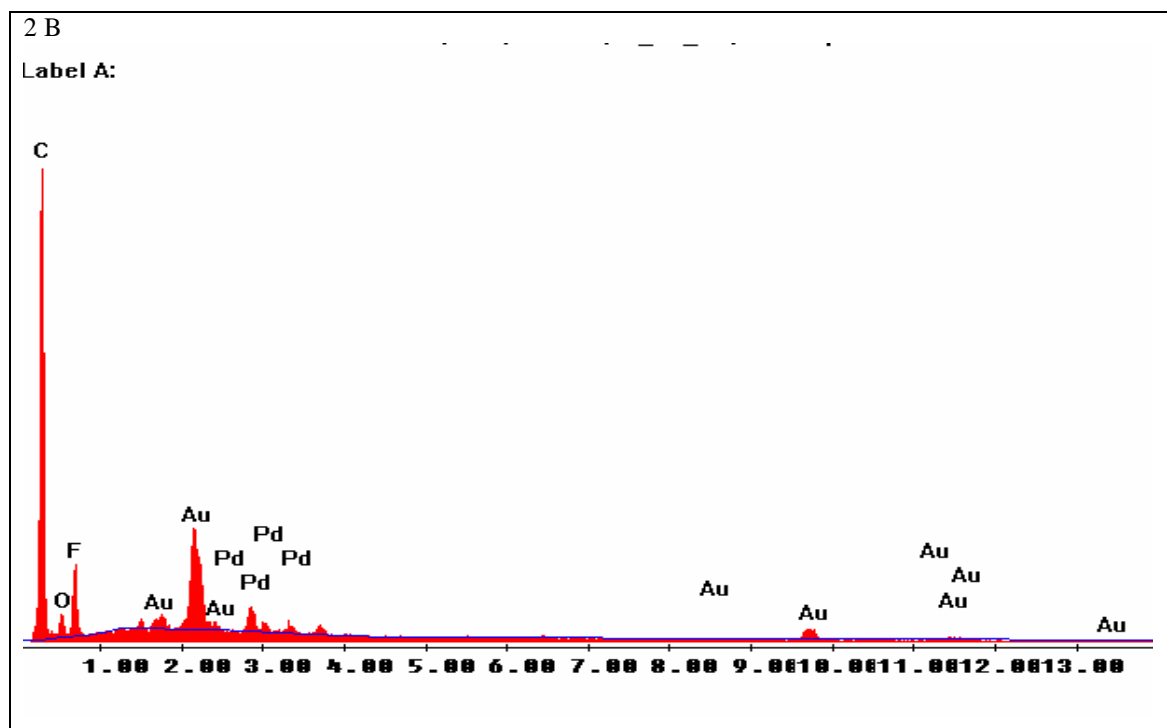
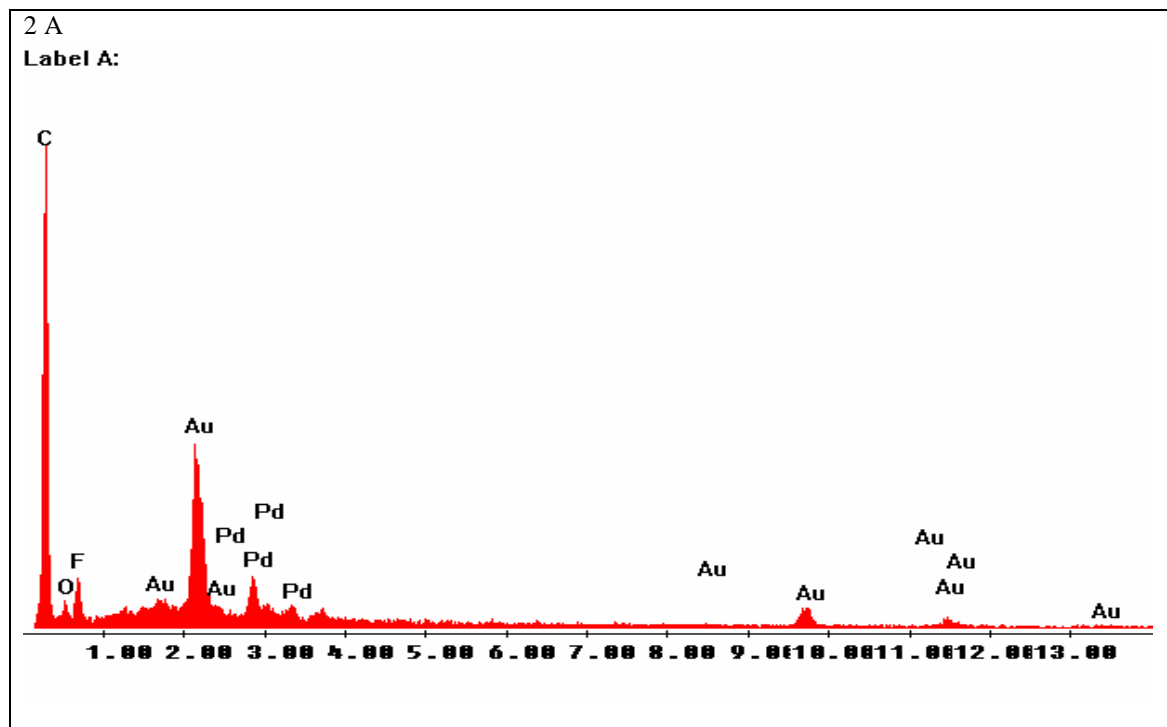


Figura 2 (A – B): Espectros de EDS da camada difusora sobre tecido de carbono com 20 % de PTFE em massa.

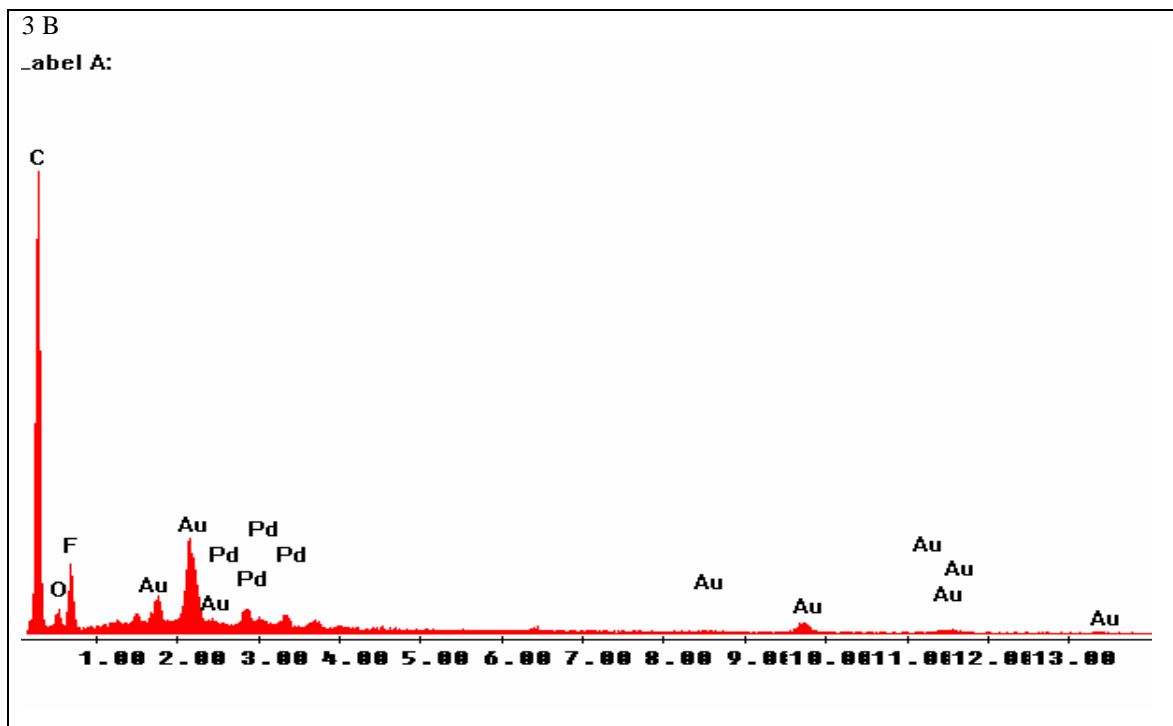
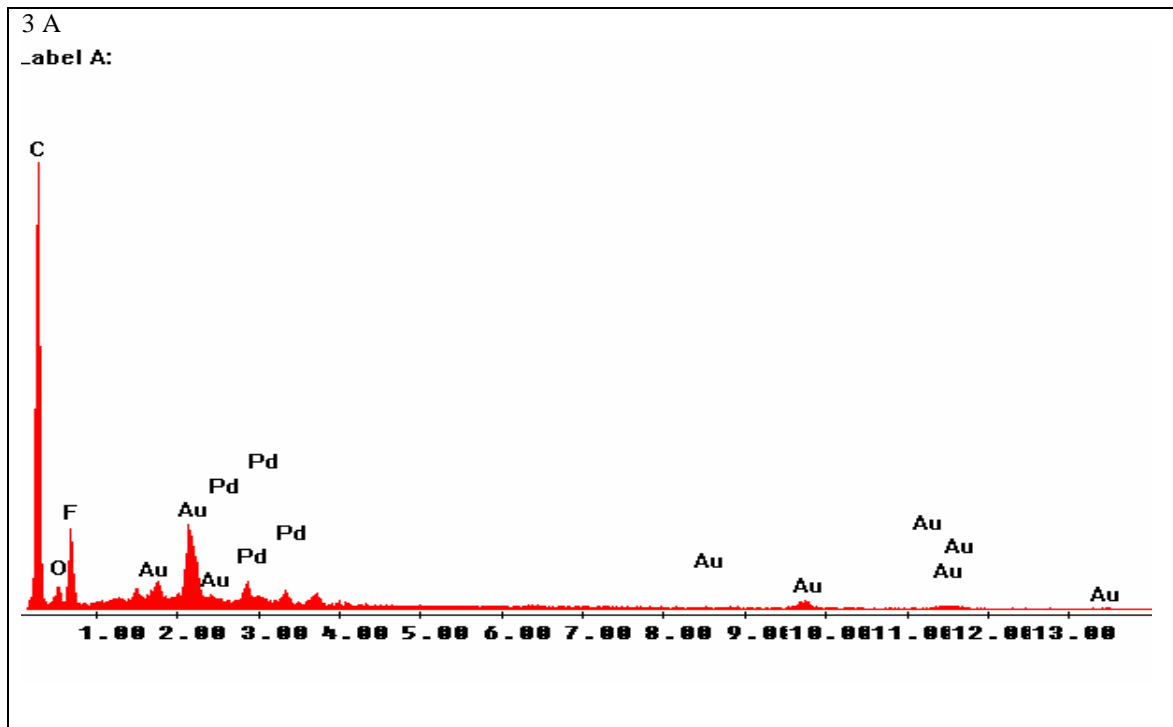


Figura 3 (A – B): Espectros de EDS da camada difusora sobre tecido de carbono com 38 % de PTFE em massa.



## Anexo 6: Testes de desempenho dos MEAs

### MEA 1

Data: 15/6/2006  
Fuel Cell: 2º protótipo  
MEA: P2  
Vedação: silicone importado (fino)  
Umidificação: umidificação antes da montagem (colocar água dentro e borbulhador)  
Aquecimento gases: H<sub>2</sub> umidificado e aquecido a 80 °C (borbulhador dentro do aquecedor de gases)  
Tempo de estab: 15 minutos  
Observação: utilização de 4 grampos para evitar vazamento lateral na célula utilizado ar por convecção

### MEA 2

Data: 4/10/2006  
Fuel Cell: 2º protótipo  
MEA: com suporte de tecido  
Vedação: silicone importado (fino)  
Umidificação: umidificação antes da montagem (colocar água dentro e borbulhador)  
Aquecimento gases: H<sub>2</sub> umidificado e aquecido a 80 °C (borbulhador dentro do aquecedor de gases)  
Tempo de estab: 10 minutos  
Observação: utilização de 4 grampos para evitar vazamento lateral na célula utilizado ar por convecção

### MEA 3

Data: 4/10/2006  
Fuel Cell: 2º protótipo  
MEA: com suporte de papel  
Vedação: silicone importado (fino)  
Umidificação: umidificação antes da montagem (colocar água dentro e borbulhador)  
Aquecimento gases: H<sub>2</sub> umidificado e aquecido a 80 °C (borbulhador dentro do aquecedor de gases)  
Tempo de estab: 10 minutos  
Observação: utilização de 4 grampos para evitar vazamento lateral na célula utilizado ar por convecção