

Caracterização de eletrodos de difusão de gás de células a combustível do tipo membrana trocadora de prótons

PIRES^{I,II}, M.; AZEVEDO^I, C.M.N.; RAMOS^{II}, C.Z.; CANALLI^{III}, V.M.

^I Faculdades de Química – PUCRS, Av. Ipiranga 6681 – 90619-900, Porto Alegre, RS.
e-mail: mpires@pucrs.br, cavezedo@pucrs.br

^{II} Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais - PUCRS, Porto Alegre, RS.
e-mail: cenira@yahoo.com.br

^{III} Engenharia – PUCRS, Av. Ipiranga 6681 – 90619-900, Porto Alegre, RS.
e-mail: vicente@ee.pucrs.br

RESUMO

Em células a combustível¹ de eletrólito polimérico sólido o principal componente é o conjunto membrana/eletrodos – MEA (membrane-electrode assembly). Os eletrodos de difusão de gás – GDL (gas diffusion layer) são um dos principais constituintes do MEA, sendo um material compósito constituído de camadas difusora e catalítica, formadas por pó de carbono, platina e polímeros - PTFE (politetrafluoretileno) e Nafion - depositados sobre um substrato (papel ou tecido de carbono). Essas camadas apresentam superfícies rugosas e porosas, de caracterização complexa. O objetivo deste trabalho é caracterizar a GDL. A molhabilidade da superfície foi determinada por medidas de ângulo de contato externo pelo método da gota de água. Os ângulos de avanço e recuo foram medidos e usados para estimar a histerese e o ângulo de equilíbrio. A morfologia e a composição foram estudadas usando Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva, enquanto que a porosidade foi medida embebendo os substratos com n-heptano e água para quantificar os poros hidrofílicos/hidrofóbicos. O estudo morfológico indicou que a incorporação do PTFE no pó de carbono é uma etapa crítica na fabricação das camadas difusoras. Uma maior quantidade de PTFE resulta no decréscimo da porosidade total e um aumento do percentual de poros hidrofóbicos para ambos os substratos. Os resultados obtidos na determinação dos ângulos de contato apresentaram boa precisão, em especial para os compósitos depositados sobre o tecido de carbono. Os ângulos de contato obtidos para as camadas catalíticas foram inferiores aos das camadas difusoras, provavelmente devido à presença do Nafion, que apresenta caráter hidrofílico minimizado a hidrofobicidade do compósito. Esses resultados confirmaram a complexidade do GDL e a importância de sua caracterização detalhada para a otimização da fabricação do MEA.

¹ células a combustível: também denominadas pilhas a combustível.

Palavras-chaves: conjunto membrana/eletrodos, hidrofobicidade, ângulo de contato, histerese, porosidade.

Characterization of the gas diffusion electrodes of proton exchange membrane fuel cells

ABSTRACT

In polymer electrode fuel cells the main component is the membrane/electrodes assembly (MEA). Gas diffusion electrodes (GDL) are the principal components of the MEA, being a composite material constituted of diffusion and catalyst layers, formed by carbon powder, platinum, PTFE and Nafion polymers deposited over a substrate (carbon paper or cloth). These layers present roughness and porous surfaces of complex characterization. The aim of this work is to characterize GDL. The surface wettability was assessed by drop water external contact angle measurements. The advancing and receding angles were measured and used to estimate the hysteresis and the equilibrium angle. Morphology and composition were studied using scanning electronic microscopy and energy dispersive spectroscopy while porosity was measured by imbibing n-heptane and water into substrates to quantify hydrophilic/hydrophobic pores. Morphologic study indicated that PTFE incorporation into carbon powder is a critical step on diffusion layers fabrication. A greater amount of PTFE results in decrease the total porosity and increases the percent of hydrophobic porous for both substrates. The results obtained in angles contact determination present good precision, especially for the composite deposited over carbon cloth. The values obtained for contact angles 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 GDL and confirmed the importance of a detailed characterization for MEA assembly optimization.

Keywords: membrane/electrode assembly, hydrofobicity, contact angel, hysteresis, porosity.

1 INTRODUÇÃO

As células a combustível¹ são dispositivos capazes de converter energia química armazenada nos reagentes (H_2 e O_2) em energia elétrica, calor e água, através de reações eletroquímicas [1]. As células a combustível com eletrólito de membrana polimérica conciliam alta capacidade energética com funcionamento a baixas temperaturas, sem formação de ruído e poluentes [1-2]. Por não possuírem partes móveis, apresentam maiores níveis de confiança, quando comparadas com os motores a combustão. Em função desses aspectos as células a combustível são conversores de energia limpa com grande interesse comercial e industrial [3]. Além disso, esses dispositivos podem ser desenvolvidos para funcionar também a partir de gás natural, álcoois ou outros combustíveis fáceis de obter e transportar (disponíveis a baixo custo) [2].

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 sem 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® [4] que constituem o conjunto membrana/eletrodos ou MEA (*Membrane Electrode Assembly*). Os eletrodos apresentam grande área ativa onde ocorre a difusão dos reagentes até alcançar os sítios catalíticos, que contem geralmente platina, o que garante uma maior eficiência [5], porém é responsável pelo seu elevado custo.

As células a combustível estão propensas à formação de água [6-9] e o seu transporte, bem como dos reagentes e demais produtos, tornam-se um mecanismo limitante para o desempenho da célula, particularmente nas altas densidades de corrente [7]. Nas PEM, a saturação líquida é maior na camada catalítica devido à geração de água e o arraste eletro-osmótico, sendo a forma das gotículas de água formadas governada pelas características de molhabilidade da superfície. Em superfícies hidrofílicas (ângulo de contato $\theta < 90^\circ$) o líquido se espalha sobre ela, ao passo que na superfície hidrofóbica ($\theta > 90^\circ$) a gotícula apresenta uma esférica, cobrindo menos a entrada do poro. Quando a gota atinge um tamanho comparável com a dimensão do poro, espalha lateralmente como uma película fina contínua e flui para a saída do poro sob a influência da pressão. Assim a drenagem destes líquidos dos poros é fundamental para evitar o inundamento nas PEM [10].

A camada difusora se apresenta como um material compósito com superfície não-homogênea, rugosa e porosa de difícil caracterização [11]. Entretanto a caracterização e de seus componentes é fundamental para garantir um melhor desempenho do MEA e conseqüentemente das células a combustível. 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. Para tanto foram adaptados 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, bem como da porosidade e morfologia das camadas difusoras e catalíticas dos MEAs produzidos.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As camadas difusoras 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 preparados 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) e o teor médio medido de 58 ± 2 % em massa de PTFE. Para a confecção dos conjuntos membrana/eletrodos (MEAs) foram utilizadas membranas de Nafion® 112 (DuPont), solução de Nafion® 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® 112 foram usados, além de água deionizada, peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (30% em volume, Dinâmica) e solução 0,5M de ácido sulfúrico (H_2SO_4) (Merck®). O papel de carbono foi tratado com acetona (Merck).

2.1 Preparo das camadas dos MEA

Na preparação de camadas difusoras sobre tecido de carbono foram adotados os procedimentos indicados na literatura [12-13]. O tecido de carbono fornecido na dimensão de 19 cm x 19 cm é cortado de forma

¹ células a combustível: também denominadas pilhas a combustível.

cuidadosa na dimensão do MEA que será produzido (5,0 cm x 5,0 cm). Para eliminação da umidade e materiais voláteis, possíveis contaminantes, esse suporte e o pó de carbono foram tratados em mufla (450°C, 1 h). A quantidade ótima de pó de carbono foi determinada através da medida da espessura da camada difusora, estimada através de análises por MEV. Substratos, com e sem deposição das camadas difusoras, foram montados com fita adesiva de cobre, formando um ângulo de aproximadamente 90° com a base do *stub* e metalizados. As respectivas espessuras foram medidas, utilizando aplicativo do equipamento, e a espessura da camada difusora estimada por diferença [14]. Foi concluído que a suspensão de pó de carbono com 0,20g apresentou melhor incorporação à dispersão de PTFE. Assim, foram feitas suspensões de pó de carbono (0,20g) 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) [15]. 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 polímero (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.

Na preparação de camadas difusoras sobre papel de carbono, também foram adotados os procedimentos indicados nas literaturas [15-16]. 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®) e seco em estufa (80°C, 15 min), foi pesado novamente e, por diferença de massas, determinado o percentual de impurezas. 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) [16]. Finalmente foi feita a deposição por pulverização da camada difusora composta da suspensão de pó de carbono 0,20g e PTFE 15%. Os substratos foram submetidos a tratamento térmico (80 °C, 60 min) [16]. 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.

As camadas catalíticas foram depositadas sobre as camadas difusoras por pulverização de uma suspensão contendo massas predeterminadas de Pt/C e Nafion, dispersa em isopropanol, obtendo-se carregamento de 0,5 mg cm⁻² de Pt/C e 1,1 mg de Nafion cm⁻².

Após os processos de deposição das camadas difusoras e catalíticas sobre os substratos (área ativa de 25 cm²), o tratamento térmico e a sinterização, os eletrodos foram montados sobre uma membrana de Nafion (previamente tratada) e prensados [17-18] utilizando Máquina Universal de Ensaio (Vorsichtl – ZD 100, 20 MPa, 120°C, 2 min). Para fins de comparação foi utilizado um MEA comercial (P/N 221, Fuel Cell Scientific, LLC).

2.2 Determinação de porosidade

A porosidade total e a fração de poros hidrofílicos dos substratos e camadas difusoras foram determinadas utilizando a metodologia proposta por Gostick *et al.* [19]. O método consiste em estimar, por diferença de massa, os vazios do substrato a partir da sua impregnação com água e hidrocarboneto. Nesse estudo foi utilizado como solvente orgânico n-heptano (Merck®), que preenche os poros hidrofílicos e hidrofóbicos, enquanto que a água somente os primeiros. Desta forma é possível estimar a porosidade total (ψ n-heptano) bem como a percentual de poros hidrofóbicos e hidrofílicos, conforme as equações a seguir:

$$P_{\text{fobico}} = (\psi \text{ n-heptano} - \psi \text{ água}) / \psi \text{ n-heptano} \times 100 \quad (1)$$

$$P_{\text{filico}} = (\psi \text{ água} / \psi \text{ n-heptano} \times 100) = 100 - P_{\text{fobico}} \quad (2)$$

2.3 Determinação do ângulo de contato externo

A metodologia utilizada para a determinação da molhabilidade das camadas difusora e catalítica foi feita através da medida do ângulo de contato externo. 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 [20]. Os ângulos de contato foram medidos à temperatura ambiente do laboratório (20 – 22 °C). Cabe destacar que as condições reais de operação da célula a combustível, como temperatura e pressão parcial dos gases, são diferentes das testadas nesse trabalho que não puderam ser reproduzidas devido a dificuldades experimentais. Os dados obtidos são discutidos levando em conta essas limitações.

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. 1). 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 (θ_a) e de recuo (θ_r), entre a gota d'água e o substrato, foram medidos e utilizados neste aplicativo (Figura 2 B1-B2) e na determinação da histerese ($\Delta\theta$) conforme equação a seguir.

$$\Delta\theta = \theta_a - \theta_r \quad (3)$$

Para a medida do ângulo de avanço deposita-se uma gota (Fig. 1 B) com o auxílio de uma pipeta automática (Labmate-HTL-LM10) com dimensão da ponteira ≤ 1 mm dispensando um volume de 4 μL com exatidão de $\pm 1,0\%$ e precisão $\leq 0,8\%$. O ângulo de recuo é medido após a retirada de aproximadamente 2 μL da gota depositada (Fig. 1 C), com o auxílio de uma seringa manual (10 Hamilton). A partir da determinação dos ângulos de recuo e avanço, são calculados a histerese (equação 3) e o ângulo de equilíbrio θ_e , conforme equação a seguir:

$$\theta_e = 0,5 \times (\theta_a + \theta_r) \quad (4)$$

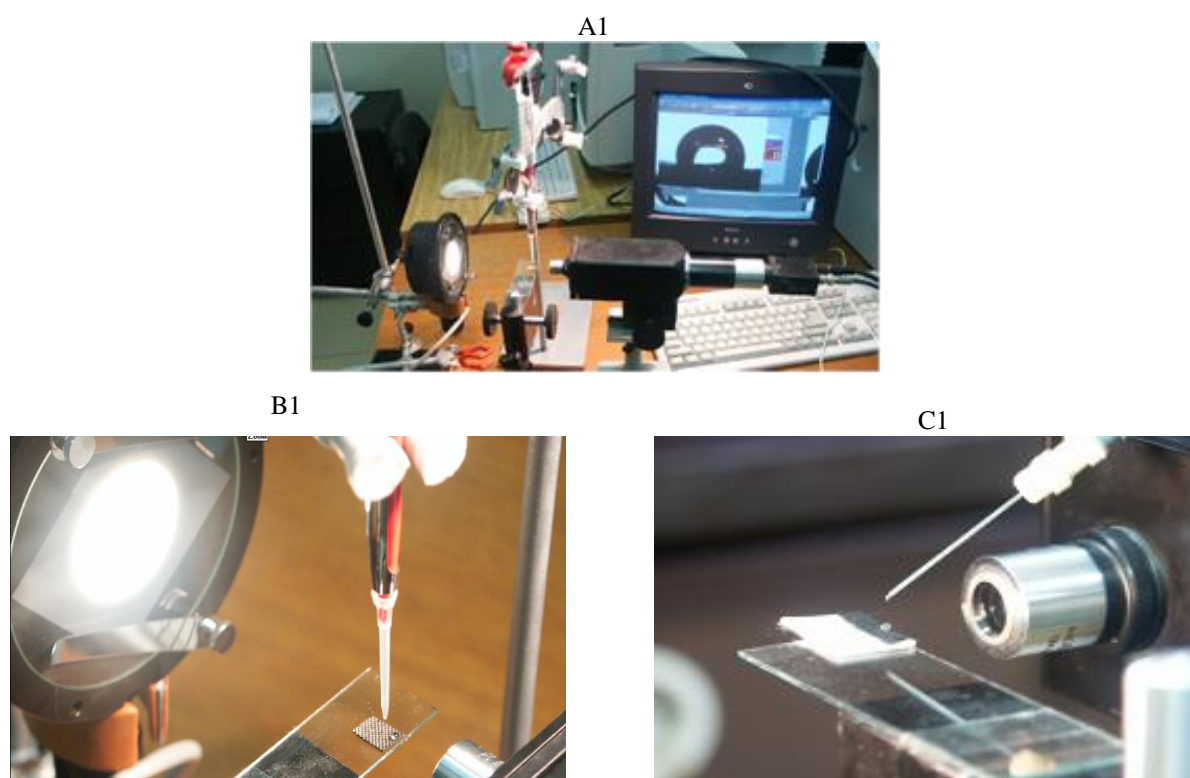


Figura 1: Sistema montado para a obtenção das imagens para a medição dos ângulos: (A) visão geral, (B) utilização da pipeta automática para a medida do ângulo de avanço e (C) utilização de uma seringa para a medida do ângulo de recuo.

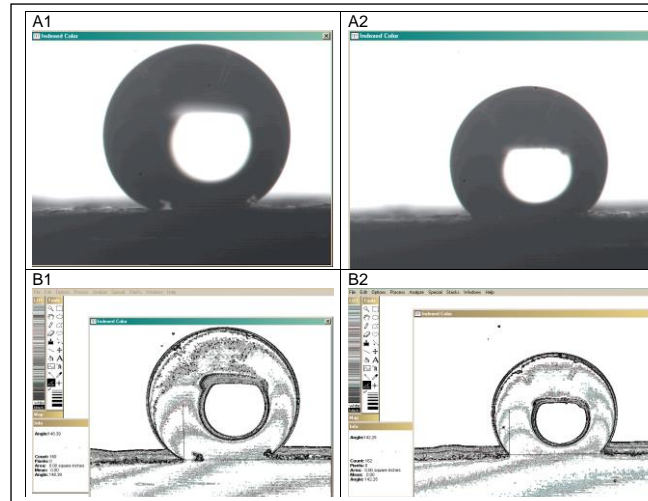


Figura 2: Imagem do substrato (20 % PTFE) com: (A1) a gota de água de 4 µL e (A2) após a remoção de 2 µL. Imagens tratadas pelo aplicativo (*Scion Image*) para medida do ângulo de avanço (B1) e de recuo (B2).

2.4 Análises da morfologia

A morfologia dos diferentes substratos e camadas preparadas foi estudada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV, Philips XL-30). Os substratos, com e sem deposição das camadas difusoras, foram analisados por MEV e em algumas amostras determinou-se também a composição elementar por EDS.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 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. Na Figura 3 são apresentadas imagens realizadas por MEV (microscopia econômica de varredura) do tecido e do papel de carbono impregnados com diferentes teores de PTFE (0 a 60%). Esses dois substratos apresentam vazios e entrelaçamento diferenciados (Fig. 3 A1/B1). Para ambos os substratos observa-se recobrimentos parciais com a impregnação de teores de PTFE de até 22-23%. Para teores superiores de polímero (60% PTFE) é verificado um melhor recobrimento (Fig. 3 A3/B3).

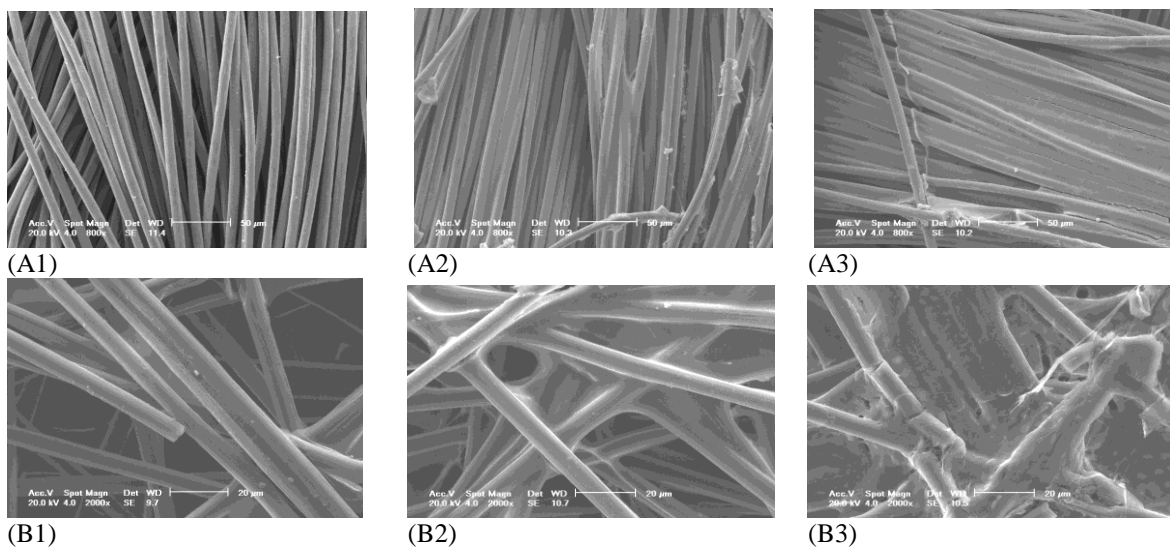


Figura 3: Imagens realizadas no MEV (aumento de 800x) do tecido de carbono: (A1) sem recobrimento e com 22 % (A2) e 60 % (A3) PTFE depositado; e do papel de carbono: (B1) sem recobrimento e com 23 % (B2) e 60 % (B3) PTFE depositado.

Porém com recobrimentos mais espessos, além de preencher os espaços entre as fibras em ambos os suportes, verificou-se uma maior formação de fissuras. Este fato pode ser em decorrência do relaxamento de tensões internas do material depositado [21]. A heterogeneidade observada nas superfícies recobertas 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, que serão apresentadas e discutidas a seguir.

3.2 Morfologia das camadas difusoras e catalíticas

Visando uma melhor compreensão da influência do PTFE na morfologia das camadas difusoras, produzidas sobre o tecido, diversas camadas foram preparadas e analisadas de MEV (não mostrado). Verificou-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 dos vazios entre as fibras do tecido. Esses resultados indicam que um teor mínimo de PTFE é necessário para garantir a incorporação do pó de carbono ao substrato. Os resultados da microanálise qualitativa dessas amostras, utilizando a técnica de EDS, indicaram importantes variações da presença do elemento flúor em diferentes regiões das camadas analisadas, sugerindo uma distribuição não uniforme do PTFE. Esse fato indica que o método utilizado na impregnação da camada difusora (por pulverização) não gerou uma camada totalmente uniforme. Não foram realizadas imagens de MEV de camadas difusoras depositadas sobre papel de carbono por ser uma análise destrutiva e não haver material suficiente para essas análises e para os demais testes.

Na Figura 4 são mostradas imagens de camadas catalíticas depositadas sobre as camadas difusoras em dois diferentes substratos: tecido de carbono MEA 1 (A1-A2) e papel de carbono MEA 2 (B1-B2). Através das imagens pode-se perceber que a deposição ocorre de maneira mais satisfatória, com melhor recobrimento, sobre o substrato de tecido de carbono. Já o papel de carbono apresenta a superfície mais heterogênea, com recobrimento do substrato mais irregular e maior número de poros. Apesar do melhor recobrimento, podem-se perceber pequenas fissuras nos cátodos dos MEAs (Fig.4 A) que podem ser decorrentes das tensões internas, como já discutido anteriormente.

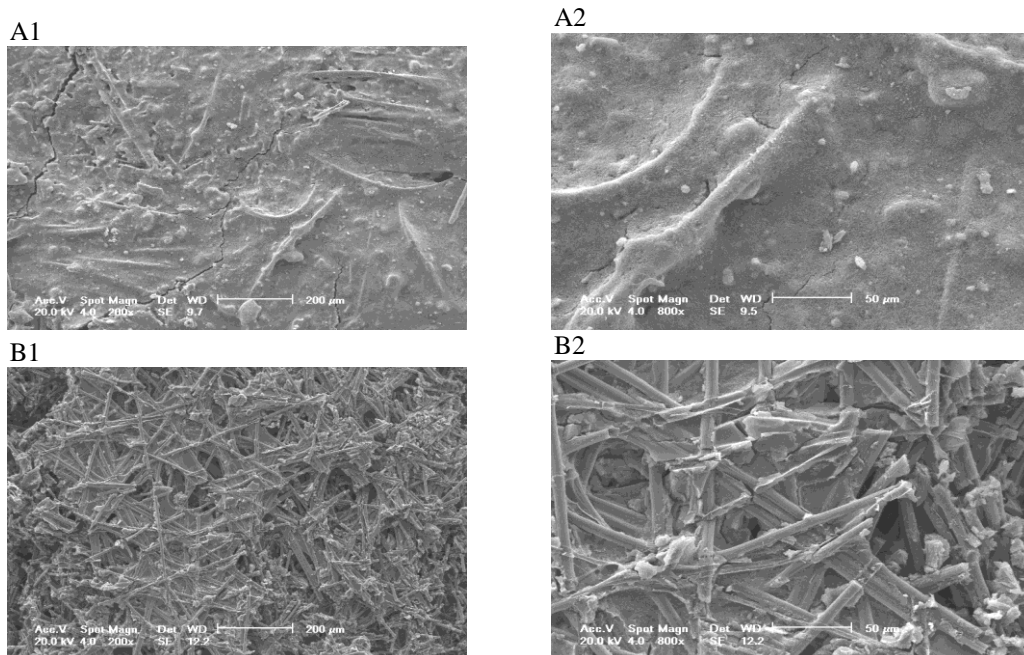


Figura 4: Imagens MEV das camadas catalíticas depositadas sobre tecido de carbono (A), papel de carbono (B) com aumento de 200x (A1 e B1) e 800x (A2 e B2).

3.3 Porosidade

Na Tabela 1 são apresentados os resultados da determinação da porosidade total (ψ n-heptano) dos substratos estudados, bem como o percentual de poros hidrofílicos (P_{filico}) e hidrofóbicos (P_{fobico}) estimados através da impregnação com água e n-heptano. A porosidade total (75%) obtida para o tecido de carbono não impregnado é similar à obtida por Gostick *et al.* [19] para substrato semelhante (74%, E-tek cloth A). Observa-

¹ células a combustível: também denominadas pilhas a combustível.

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 $P_{\text{fobico}} = 92\%$ para PTFE >20%. Por outro lado, a porosidade total diminui de forma linear 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. No que concerne a hidrofobicidade, verifica-se que a camada difusora apresenta comportamento semelhante ao tecido com a presença de um patamar (P_{fobico} aproximadamente 93%) para concentrações de PTFE > 20% (Fig. 5). A presença da camada catalítica modifica a porosidade do sistema, quando comparada à camada difusora com mesma concentração de PTFE (20%). Enquanto a porosidade total aumenta (+12%) a hidrofobicidade diminui drasticamente (-30%). O aumento de poros hidrofílicos era esperado devido à presença, na camada catalítica, de quantidades significativas de Nafion, 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.

Na Tabela 1 são também apresentados os resultados para a porosidade total do substrato 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, os resultados apresentaram maior variabilidade.

Tabela 1: Porosidade total (ψ) 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 (%) | Ψ_{Total} (%) | Percentual de Poros (%) | |
|-----------------------------|-------------|------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | | | (P_{fobico}) | (P_{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 |

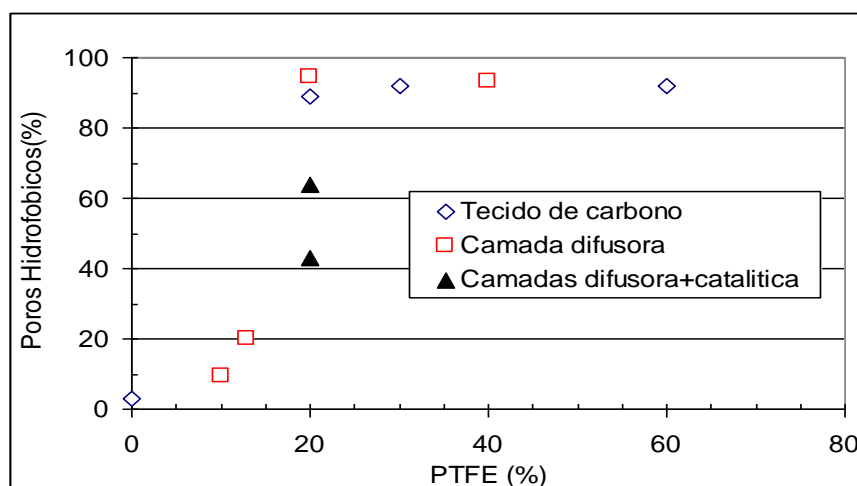


Figura 5: Percentual de poros hidrofóbicos em função do teor de PTFE em diferentes compósitos que tem como substrato tecido de carbono.

A porosidade total obtida para o papel de carbono não impregnado (59%) confirma os resultados morfológicos 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. Esse comportamento anômalo é devido, provavelmente às dificuldades citadas anteriormente. Em relação a hidrofobicidade verificou-se um baixo percentual de poros hidrofóbicos ($P_{\text{fóbico}}$ 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%. 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 é de 48 %. Verificou-se também uma quantidade de poros hidrofóbicos um pouco maior ($P_{\text{fóbico}}$ 87%) nessa camada que no substrato (83%). Esse resultado não era esperado em função da presença de Nafion 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.

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.

3.4 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 (θ_a) e recuo (θ_r), obtidos experimentalmente, bem como a histerese ($\Delta\theta$) e o ângulo de equilíbrio (θ_e), calculados conforme indicado na seção 2.3. 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 Tab. 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 ($\theta_e = 113,2^\circ$).

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 ^c | | | Histerese ^d $\Delta\theta$ |
|---|----------|---------------------------------|------------|------------|--|
| | | θ_a | θ_r | θ_e | |
| 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 ^a | 20 | 151,6 | 135,2 | 143,4 | 16,4 |
| | 0* | 139,6 | 127,7 | 133,7 | 11,9 |
| Camada difusora+catalítica ^b prensada | 20 | 146,9 | 113,7 | 130,3 | 33,2 |
| | 0* | 143,5 | 118,0 | 130,8 | 25,5 |
| | 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 prensada | 20 | 102,9 | 87,9 | 95,4 | 15,0 |
| | 20* | 150,3 | 145,9 | 148,1 | 4,3 |
| | 20* | 140,4 | 108,5 | 124,5 | 32,0 |

a - Pó de carbono com 20% PTFE. b - 0,2 mg Pt cm⁻² e 1,1 mg de Nafion cm⁻². c - Ângulos de avanço (θ_a), recuo (θ_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 à deposição.

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°) e de recuo (85,6 a 123,2°). 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°) e de recuo (135,2°) comparada à impregnação de PTFE na mesma condição (20-22 %).

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°) similar ao substrato não impregnado (140,7°). Porém, ângulos de recuo maior e, conseqüentemente, histereses diferentes (55,1° e 11,9°) foram observados. Esse comportamento pode ser devido ao tratamento térmico, tornando-a menos rugosa.

A Figura 6 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°) é compatível com o obtido pela média aritmética (137,3±0,3°) dos ângulos de avanço e de recuo (Tab. 2). Nesta figura também são mostrados

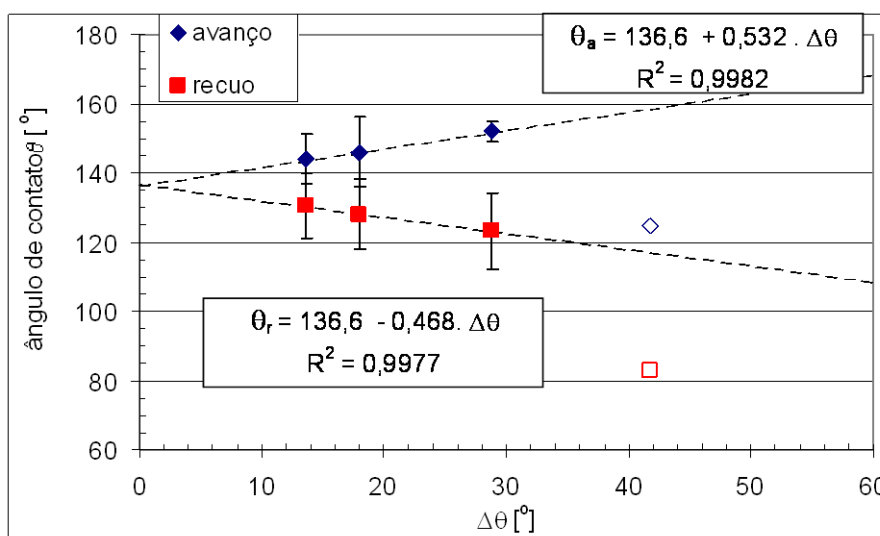


Figura 6: Variação dos ângulos de avanço e de recuo com a variação da histerese do tecido de carbono sem PTFE (símbolos vazados) e com diferentes teores de PTFE (símbolos sólidos). As linhas tracejadas foram obtidas por regressão linear.

os dados referentes ao substrato não impregnado. Como esperado para um ângulo de equilíbrio maior do que 90° (55), as inclinações para as retas de ângulo de avanço ($\theta_a = 0,532$) e de recuo ($\theta_r = -0,468$) são maiores que 0,5 e -0,5, respectivamente.

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, 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 ($\theta_e = 104,0^\circ$), 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.

A Figura 7 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 ($\theta_a = 0,552$) e de recuo ($\theta_r = -0,448$) são menores do que 0,5 e -0,5, respectivamente (55). Comparando com os resultados obtidos para o tecido de carbono (Tab. 1). 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® 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 podem estar relacionados com a possível migração do Nafion e do PTFE, contidos nas camadas difusora e catalítica da outra face. Dessa forma a face não depositada pode conter Nafion e PTFE, migrados do lado oposto, principalmente após a prensagem do material. Portanto, esses resultados devem ser vistos com cautela também devido ao pequeno número de

experimentos realizados, bem como pelo aparecimento de fissuras na superfície durante a manipulação de algumas amostras estudadas, conforme comentado anteriormente.

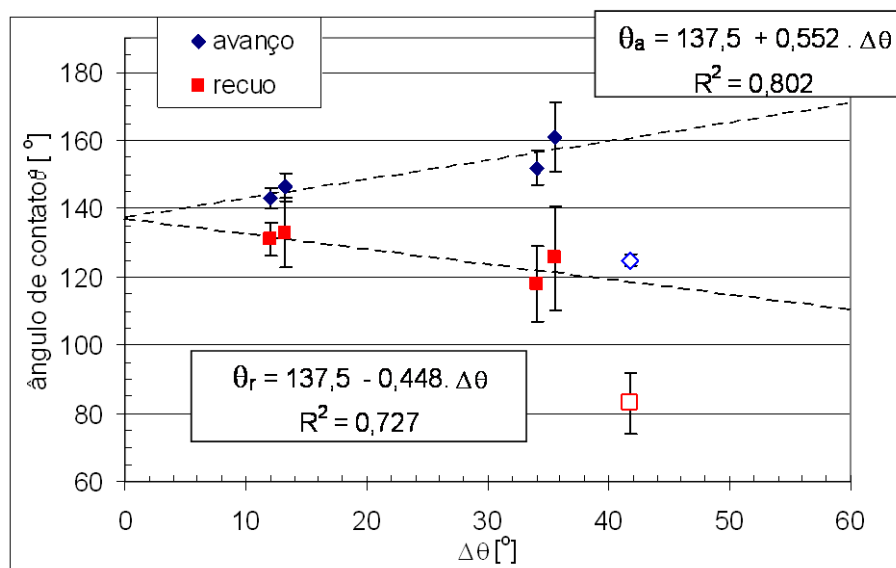


Figura 7: Variação dos ângulos de avanço e de recuo com a variação da histerese do papel de carbono sem PTFE (símbolos vazados) e com diferentes teores de PTFE (símbolos sólidos). As linhas tracejadas foram obtidas por regressão linear.

4 CONCLUSÕES

O estudo da morfologia das camadas difusoras e catalíticas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) evidenciou 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%).

Na determinação da porosidade observaram-se resultados reprodutíveis e compatíveis com os encontrados na literatura para os substratos não impregnados. 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 diminuiu a porosidade total e aumenta o percentual de poros hidrofóbicos para ambos os 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 diminuiu 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.

O aumento do teor de PTFE não alterou significativamente o ângulo de equilíbrio para ambos os substratos enquanto que a histerese aumentou com o incremento de PTFE. Com a aplicação da camada difusora e catalítica ocorreram aumentos, tanto nos ângulos de equilíbrio, como nas histereses para o substrato tecido de carbono, enquanto que para o papel de carbono verificou-se uma diminuição significativa para o ângulo de equilíbrio e também um aumento da histerese. 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. Esses resultados confirmaram a complexidade dessas camadas bem como o caráter hidrofóbico do PTFE e hidrofílico do pó de carbono.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CEEE e CNPq pelo financiamento desse projeto.

6 BIBLIOGRAFIA

- [1] HOOGRS, G., *Fuel cell technology handbook.*, Boca Raton, USA, CRC Press, 2003.
- [2] LARMINIE, J., DICKS, A., “Proton exchange membrane fuel cells”, *Fuel cell systems explained*, 2.ed., John Wiley & Sons Ltd, England, 2003.
- [3] KORKESCH, K., SIMADER, G., *Fuel Cells and Their Applications*, VCH, Weinheim, 1996.
- [4] TICIANELLI, E.A., CAMARA, G.A., SANTOS, L.G.R.A., “Electrocatalysis of the hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions”, *Química Nova*, v. 28, n. 4, pp. 664-669, 2005.
- [5] SPINACÉ, E.V., NETO, A.O., FRANCO, E.G., LINARDI, M., GONZALEZ, E.R., “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.
- [6] LARMINIE, J., DICKS, A., *Fuel cell systems explained*, 2 ed., West Sussex, England, John Wiley & Sons, 2003.
- [7] YANG, X.G., ZHANG, F.Y., LUBAWY, A.L., WANG, C.Y., “Visualization of liquid water transport in a pefc”, *Electrochemical and solid state letters*, v. 7, n. 11, pp. A408-A411, 2004.
- [8] JIAO, K., ZHOU, B., “Effects of electrode wettabilities on liquid water behaviors in PEM fuel cell cathode”, *Journal of Power Sources*, v. 175, n. 1/3, pp. 106-119, 2008.
- [9] SINAH, P.K., WANG, C.Y., “Liquid water transport in a mixed-wet gas diffusion layer of a polymer electrolyte fuel cell”, *Chemical Engineering Science*, v. 63, n. 4, pp. 1081-1091, 2008.
- [10] YANG, C.G., “Fundamental models for fuel cell engineering”, *Chemical Reviews*, v. 104, n. 10, pp. 4742-4751, 2004.
- [11] GURAU, V., BLUEMLE, M.J., CASTRO, E.S., TSOU, Y.M., *et al.*, “Characterization of transport properties in gas diffusion layers for proton exchange membrane fuel cells 1. Wettability (internal contact angle to water and surface energy of GDL fibers)”, *Journal of Power Sources*, v. 160, n. 2, pp. 1156-1162, 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, pp. 197-304, 1996.
- [13] WENDT, H., GÖTZ, M., LINARDI, M., “Tecnologia de células a combustível”, *Química Nova*, v. 23, n. 4, pp. 538-546, 2000.
- [14] ZANIRATTI, C.R., *Caracterização e implementação de eletrodos de difusão de gás de células a combustível do tipo membrana trocadora de trótons*, Dissertação de M.Sc. (PGETEMA/PUCRS), Porto Alegre, 2007.
- [15] PASSOS, R.R., TICIANELLI, E.A., “Estudo de camada difusora em papel e tecido de carbono em células a combustível de eletrólito polimérico”, *Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica*, Teresópolis, Rio de Janeiro, 2004.
- [16] CHAN, L, WANG, C.Y., “Effents of hydrophobic polymer content in GDL on power performance of a PEM fuel cell”, *Electrochemica Acta*, v. 49, pp. 4149-4156, 2004.

¹ células a combustível: também denominadas pilhas a combustível.

- [17] 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, n. 2, pp. 77-86, 2003.
- [18] 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, pp. 18-24, 2005.
- [19] GOSTICK, J.T., FOWLER, M.W., IOANNIDIS, M.A., PRITZKER, M.D., VOLFKOVICH, Y.M., SAKARS, A., “Capillary pressure and hydrophilic porosity in gas diffusion layers for polymer electrolyte fuel cells”, *Journal of Power Sources*, v. 156, pp. 375-387, 2006.
- [20] COSTA, L.C., NICOLAIEWSKY, E.M., OLIVEIRA, J.F., “Efeito do tratamento de superfícies na molhabilidade de recheios estruturados”, *Congresso Brasileiros de Iniciação Científica em Engenharia Química*, Águas de São Pedro, São Paulo, 2000.
- [21] THIRÉ, R., SIMÃO, R., “Redução da hidrofobicidade de filmes biodegradáveis à base de amido por meio de polarização por plasma”, *Polímeros*, v. 14, n. 1, pp. 10-18, 2004.