

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO SUPERFICIAL NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE CAMADAS DE DIFUSÃO GASOSA PARA PEMFC¹

Tiago de Abreu Siqueira²
 Jhuly Nascimento Santos³
 Sandro Campos Amico⁴
 Célia de Fraga Malfatti⁵

Resumo

Um dos principais componentes das células a combustível do tipo PEM é denominado MEA (*Membrane Electrode Assembly*) e é composto por uma membrana trocadora de prótons e por camadas de difusão gasosa (CDG) que devem ser altamente condutoras, porosas e hidrofóbicas. As CDGs com alta hidrofobicidade são geralmente preparadas com revestimentos à base de PTFE (politetrafluoretileno) sobre a superfície do substrato (polímero reforçado com fibra/papel de carbono). No entanto, alguns estudos têm demonstrado que o desempenho das CDG's tende a diminuir com o aumento de PTFE. O presente trabalho apresenta um estudo sobre o comportamento mecânico e a influência de dois diferentes tratamentos superficiais aplicados em camadas de difusão de gás produzidas a base de fibras curtas de carbono e resina de poliuretana. O tratamento convencional foi realizado pelo processo de *dip coating* com a imersão da CDG, a uma taxa conhecida, em uma suspensão de PTFE 10 % em água. O segundo tratamento proposto consiste na modificação superficial assistida por luz UV com $\lambda = 254$ nm na presença de agente hidrofóbico TMPSi por 120 minutos seguido de pós-tratamento térmico a 80 °C. As amostras foram caracterizadas por MEV, condutividade elétrica, ensaio de tração, análise termogravimétrica e medidas de molhabilidade. A partir dos resultados obtidos foi possível observar a influência do tratamento superficial nas propriedades mecânicas e nas características das camadas de difusão gasosa produzidas a base de fibras curtas de carbono e resina polimérica de poliuretana.

Palavras-chave: Célula combustível; CDG; Tratamento superficial, UV.

EVALUATION OF THE INFLUENCE OF SURFACE TREATMENT ON MECHANICAL PROPERTIES OF GAS DIFFUSION LAYER FOR PEMFC

Abstract

One of the main components of the fuel cell PEM is called MEA (*Membrane Electrode Assembly*) and is composed of a proton exchange membrane and gas diffusion layers (CDG) which must be highly conductive, porous and hydrophobic. The CDGs with high hydrophobicity are generally prepared with coatings based on PTFE (polytetrafluoroethylene) on the surface of the substrate (fiber reinforced polymer / carbon paper). However, some studies have shown that the performance of CDG's tends to decrease with increasing PTFE. This paper presents a study on the mechanical behavior and the influence of two different surface treatments applied in gas diffusion layers produced the basis of short fibers of carbon and polyurethane resin. The conventional treatment was performed by dip coating process with immersion of CDG at a known rate, into a 10% suspension of PTFE in water. The treatment proposed consists of the second surface modification assisted by UV light with $\lambda = 254$ nm in the presence of hydrophobic agent TMPSi for 120 minutes followed by post-heat treatment at 80 °C. The samples were characterized by electrical conductivity, tensile testing, thermal analysis and measures of wettability. From the results obtained it was possible to observe the influence of surface treatment on the mechanical properties and characteristics of the gas diffusion layers produced based carbon short fibers and polyurethane polymeric resin.

Key words: Fuel cell; Gas diffusion; Surface treatment; UV.

¹ Contribuição técnica ao 68^o Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Químico Msc. Engenharia de Materiais, Doutorando. UFRGS. Porto Alegre, RS, Brasil.

³ Engenheira Química. Msc. Engenharia de Materiais, Doutoranda. UFRGS. Porto Alegre, RS, Brasil.

⁴ Engenheiro Químico. Prof^o Dr. UFRGS. Porto Alegre, RS, Brasil.

⁵ Engenheira Metalúrgica. Prof^a Dra. UFRGS. Porto Alegre, RS, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

A CDG (camada de difusão gasosa) é normalmente tratada com revestimento parcial utilizando um polímero hidrofóbico para evitar a inundação do eletrodo pela água. O agente hidrofóbico utilizado geralmente é o politetrafluoretileno (PTFE) ou etileno-propileno fluorado (FEP). Estudos anteriores investigaram a concentração do agente hidrofóbico e sua relação com o desempenho da célula a combustível.⁽¹⁾

Estudos demonstraram que o uso de FEP no tratamento superficial pode ser uma boa opção para o aumento da densidade de potência, visto que a uma temperatura de 80 °C as CDGs tratadas com FEP obtiveram densidade de corrente de c.a. 0,34 W.cm⁻² em comparação com amostras tratadas com PTFE (c.a. 0,30 W.cm⁻²).⁽²⁾ Tratamentos superficiais utilizando 60% de PTFE demonstraram uma considerável resistência elétrica, que foi atribuída à baixa condutividade do PTFE, indicando que é necessário adicionar partículas de carbono com intuito de compensar essa resistividade⁽²⁾. A incorporação do agente hidrofóbico na CDG serve também para unir as partículas de carbono em uma camada coesa e transmitir características hidrofóbicas uniformes à camada, enquanto as partículas de carbono proporcionam condutividade elétrica no material.⁽³⁾

Em um estudo realizado por Yi-Hao Pai,⁽⁴⁾ foi avaliada a possibilidade de se utilizar um tratamento superficial utilizando CF₄ e plasma para conferir hidrofobicidade a CDG sem diminuir permeabilidade e sem entupir os poros da CDG. Os resultados alcançados por Yi-Hao Pai demonstraram a possibilidade de se aplicar diferentes tipos de tratamentos superficiais em CDGs, o ângulo de contato medido para as amostras tratadas por plasma CF₄ ficaram em torno de 132,8° ± 0,2 e a densidade de corrente obtida após as medições foram maiores do que nas amostras tratadas por dip-coating com PTFE.

Chen et al.⁽⁵⁾ obtiveram sucesso ao utilizar radiação ionizante para tratar a superfície de CDG's a base de PTFE com o intuito de se obter superhidrofobicidade nas amostras, as análises de ângulo de contato apresentaram WCA de até 161 ± 3°, porém foram apontados pontos negativos como a formação de grupos oxigenados na superfície e a defluorinação que podem provocar a desestabilização do tratamento e a posterior queda no WCA da CDG.

Uma eficiente funcionalização superficial de poliuretanas descrita por Weibel et al.⁽⁷⁾ pode ser obtida pela modificação superficial assistida por luz ultravioleta na presença de agentes hidrofóbicos reativos como o trimetoxipropilsilano⁽⁶⁾. Esse agente hidrofóbico atua ao ser ligado à superfície do material, permitindo controlar o seu grau de hidrofobicidade com apenas um parâmetro, o tempo de irradiação, sendo uma alternativa aos tratamentos superficiais já existentes. Weibel et al.,⁽⁷⁾ conseguiram através de diferentes vapores reativos controlar a característica da superfície de poliuretanas. Partindo do ângulo de contato obtido no preparo da poliuretana foi possível com a inserção de grupos oxigenados na superfície do polímero, diminuir o ângulo de contato em até 30° e com a inserção de grupos organosilanos foi possível aumentar o ângulo de contato em até 30°, esses resultados demonstraram que é possível modificar a superfície de polímeros como a poliuretana a fim de se obter uma superfície hidrofóbica com potencial para aplicação na produção de camadas de difusão gasosa para PEMFC a base de resina de poliuretana.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Obtenção das CDG's

As CDGs foram obtidas pela adição de nano partículas de Carbono (Vulcan XC72) ao dispersante Disperbyk® 2163 e agitadas mecanicamente durante 3h, em seguida a dispersão de carbono foi misturada à resina polimérica à base de Poliuretana (Morchem UD 5059 HF) com o auxílio de Isopropanol (Synth) para auxiliar na dispersão, essa mistura foi colocada novamente sob agitação mecânica durante aproximadamente 1h. Após a dispersão completa dos componentes foram adicionadas as fibras de carbono (*Barracuda Advanced Composites*) cortadas em 0,5 cm sob forte agitação mecânica. Concluída a dispersão do sistema, a mistura foi colocada em um molde metálico e aquecida à 60 °C para evaporação do solvente residual, em seguida o molde foi levado à prensa onde foi aplicada uma pressão de 7 toneladas durante 30 min. a uma temperatura de 90 °C para a cura completa da matriz polimérica.

2.2 Tratamento Superficial por Foto-funcionalização Via Luz UV

As amostras foram tratadas posteriormente pela técnica de foto-funcionalização com luz UV de $\lambda = 254$ nm na presença do agente hidrofóbico trimetóxi-propilsilano (TMPSi) por via úmida, que consiste na imersão da CDG em uma solução de TMPSi concentrada durante 30 s e colocada sob a ação de uma lâmpada de UV de $\lambda = 254$ nm durante 60 e 120 min. e em seguida lavada com água destilada e deionizada (H₂O d.d.) para retirada do excesso de agente hidrofóbico, e tratada termicamente durante 60 min. à 60 °C para potencializar o efeito do agente hidrofóbico. Em seguida foram realizadas as caracterizações dessa amostra com a análise de condutividade pelo método de quatro pontas, medição do ângulo de contato em água (WCA) com o sistema desenvolvido em laboratório, análise de FTIR-ATR, e permeabilidade gasosa utilizando sistema montado no próprio laboratório.

2.3 Tratamento Superficial por *Dip Coating*

A CDG obtida foi imersa em uma solução precursora contendo PTFE 10% em água e partículas de carbono Vulcan XC72 para formar o revestimento sobre sua superfície, variando-se o tempo de imersão de 10, 30 e 60 s, à temperatura ambiente (~25°C). A velocidade de deposição e retirada da amostra foi de 20 cm.min⁻¹. As etapas de imersão, retirada e evaporação fazem parte deste procedimento, como ilustrado na Figura 1.

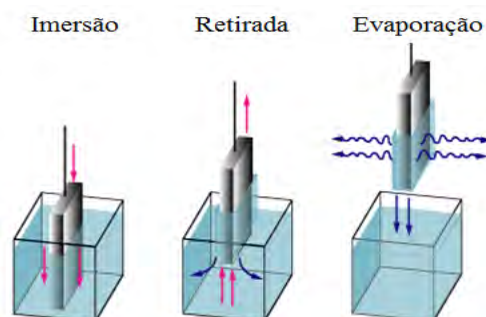


Figura 1 - Esquema ilustrativo das etapas da técnica de *dip-coating*⁽⁸⁾

3 RESULTADOS

3.1 Condutividade Elétrica

As amostras foram analisadas e comparadas entre si quanto à influência do tratamento superficial na condutividade elétrica, a condutividade elétrica foi medida em termos de resistividade.

Tabela 1. Resistividade elétrica das amostras CDG 1 (tratada com luz UV) e CDG 2 (Tratada com PTFE)

Amostra	Resistividade ($\Omega.m$)
CDG 1	$3,18 \times 10^{-2}$
CDG 2	$2,14 \times 10^{-3}$

3.2 Ângulo de Contato em Água (WCA)

As CDGs sem o tratamento superficial apresentam normalmente um WCA em torno de 60° , ou seja, com características hidrofílicas, o que não favorece o bom funcionamento da célula combustível devido a absorção de água ocasionando o impedimento da passagem do gás através da camada de difusão reduzindo o desempenho. Na Tabela 2 observa-se o aumento no WCA com os diferentes tratamento superficiais, CDG 1 tratada com luz UV e CDG 2 tratada com PTFE.

Tabela 2. Ângulo de contato em água obtido pelo método da gota séssil

Amostra	Tratamento superficial	WCA ($^\circ$)
CDG 1	Antes	73,85
	Depois	118,36
CDG 2	Antes	62,63
	Depois	91,50

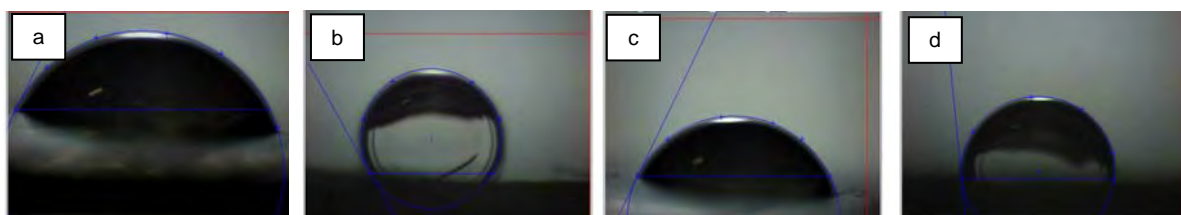


Figura 2. Amostras CDG 1 (a,b) e CDG 2 (c,d) antes e depois do tratamento.

3.3 Permeabilidade Gasosa

Para análise de permeabilidade gasosa foi necessário construir um sistema capaz de monitorar a permeação do gás através da membrana, devido a alta porosidade as membranas não puderam ser analisadas com equipamentos comerciais, pois extrapolavam a escala do aparelho. Com os dados obtidos pela análise foi possível através da equação (1) calcular os coeficientes de permeabilidade gasosa das amostras ilustrados na Tabela 3.

$$P = \frac{22.414 V_c l P_{amb}}{R \cdot T_{amb} t A (P_2 - P_1)} \quad (1)$$

Cálculo da permeabilidade

Tabela 3. Permeabilidade gasosa das CDGs

Amostra	Espessura (cm)	Área (cm ²)	Pressão (Kgf/cm ²)	Permeabilidade (cm ³ .cm ⁻² .s ⁻¹ .cmHg ⁻¹)
CDG 1	0,18	7,07	1,03	2,29 x 10 ⁻¹ ± 0,03
CDG 2	0,51	7,07	1,09	1,91 x 10 ⁻¹ ± 0,05

3.4 Ensaios de Tração

A **Erro! Fonte de referência não encontrada.**4 mostra os valores médios e os desvios-padrão respectivos obtidos nos ensaios de tração nas amostras analisadas, onde foram realizadas três análises para cada amostra nas mesmas condições

Tabela 4: Valores médios para os ensaios de tração

Amostra	Tensão de ruptura (MPa)	Módulo de Young (MPa)
CDG 1	17,3 ± 0,03	86,9 ± 0,3
CDG 2	9,2 ± 0,02	56,2 ± 0,2

3.5 Análise Termogravimétrica

A análise térmica empregada nas amostras foi a termogravimétrica (TGA), A análise foi realizada na faixa de temperatura entre 25 e 700°C com taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹ em atmosfera de ar sintético. Essa análise serviu para avaliar o comportamento da CDG na faixa de temperatura de operação da célula à combustível do tipo PEMFC que é de até 80-90 °C**Erro! Indicador não definido.**

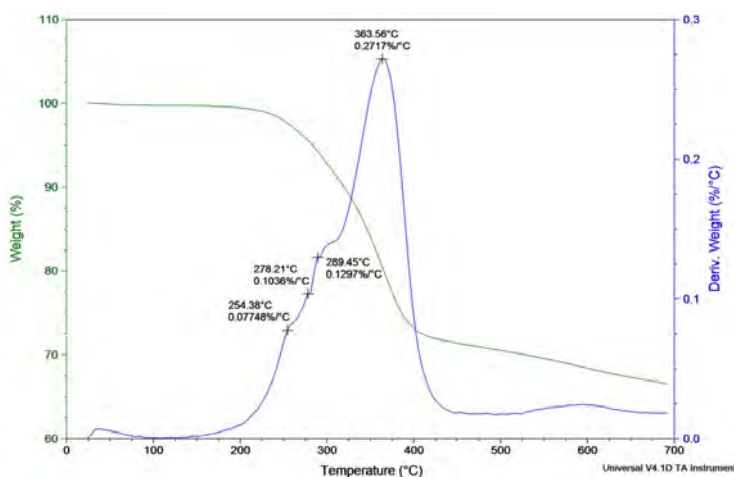


Figura 3: Imagem da análise de TGA para a amostra CDG 1 com perda de massa de 34%.

4 DISCUSSÃO

A resistividade medida para as CDGs tratadas por dip coating e por irradiação com luz UV evidenciou um decréscimo com a aplicação do tratamento superficial por foto-funcionalização hidrofóbica, isso possivelmente está relacionado com a formação de um fino filme formado pelo agente hidrofóbico trimetóxi propilsilano, tendo em vista que para que ocorra a mudança no WCA o agente hidrofóbico necessita realizar ligações químicas com os sítios ativos da resina polimérica usada

na fabricação da CDG demonstrando que o tratamento superficial por fotofuncionalização por luz UV necessita evoluir para atingir os resultados de condutividade esperados.

A Figura 2 demonstra que a influência no ângulo de contato é semelhante para os dois tratamentos superficiais indicando que o aumento no ângulo de contato é de aproximadamente 30° para os dois tratamentos, segundo a literatura uma camada de difusão para ser hidrofóbica tem que ter medidas de ângulo de contato maior que 90°⁶. Para as CDG's obtidas a base de resina de poliuretana foi possível observar que o WCA obtido sem tratamento estava em torno de 60-70°, como observado nas figuras obteve-se um aumento considerável de aproximadamente 30 a 35° passando de caráter hidrofílico a hidrofóbico, o que indica que a fotofuncionalização obteve resultados positivos em relação a hidrofobicidade das amostras, pois a superfície adquire características hidrofóbicas devido a inserção de grupamentos pouco eletronegativos presentes em monômeros de TMPSi, ordenando a sua estrutura na superfície de modo que a fração alquílica hidrofóbica do organosilano fique orientada para a superfície externa da CDG, já para o tratamento por dip coating observa-se que o aumento no WCA foi mais significativo, pois o aumento do ângulo de contato também é influenciado pelas características da superfície do material que com esse tratamento adquire uma superfície mais homogênea pela quantidade de PTFE depositado na superfície.

Outro aspecto analisado foi a permeação gasosa das CDG's sendo considerado um dos mais importantes fatores para o bom funcionamento da membrana, tendo em vista que a permeação gasosa é um dos principais objetivos da Camada de Difusão Gasosa, para a realização desta análise foi necessário a construção do sistema de permeação gasosa adaptado da literatura (8). Os resultados obtidos na Tabela 3 evidenciam que a permeabilidade gasosa foi afetada pelo tratamento superficial, pois foi possível observar que com o tratamento por dip coating a permeabilidade diminuiu em relação ao tratamento por irradiação com luz UV, isso provavelmente se deve ao fato de que com o tratamento por luz UV ocorre a formação de um fino filme de material hidrofóbico na superfície do material ao passo que para o tratamento por dip coating é formada uma camada superficial mais espessa em virtude do tratamento envolver a imersão da CDG em uma solução polimérica hidrofóbica, que fica evidente quando observamos que a obtenção da CDG comercial se dá com a produção de uma camada microporosa à base de PTFE (politetrafluoretileno) com a adição de nanopartículas de carbono em suspensão visando o aumento da condutividade da CDG, esse procedimento acarreta o entupimento dos poros da camada de difusão diminuindo a difusão dos gases e o escoamento de água no interior, o que implica na queda da eficiência da célula a combustível devido ao volume reduzido de gás que chega até a camada catalítica da célula.

Os ensaios de tração indicam que a quantidade de carbono na matriz polimérica das CDGs reduz a resistência mecânica por tornar a CDG mais frágil e com a tensão de ruptura menor do que a observada na CDG tratada com luz UV. Por fim a análise termogravimétrica indica que as duas CDGs apesar de apresentarem resultados diferentes são estáveis na faixa de temperatura de operação das células a combustível do tipo PEM. Assim, as análises de TGA indicam que a resina poliuretana possui potencial para uso na produção de CDG's uma vez que a temperatura média de trabalho da célula a combustível de eletrólito polimérico varia entre 80-90 °C e o tratamento superficial não compromete a resistência térmica das CDGs.

5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos nesse trabalho demonstram que é possível utilizar o tratamento superficial por foto-funcionalização hidrofóbica na obtenção de camadas de difusão gasosa para Células a Combustível do tipo PEMFC tanto quanto o tratamento por dip coating, pois os experimentos mostraram que além de eficaz os métodos empregados são de baixo custo e possuem algumas vantagens em aspectos importantes como na permeação gasosa onde se obteve um resultado satisfatório, porém os dados de condutividade obtidos evidenciam que o tratamento superficial teve pouca influência nos seus valores, indicando que deve ser aprimorado o método de preparação das CDGs inserindo esse aumento de condutividade antes do tratamento superficial, as análises de WCA indicaram êxito na obtenção de hidrofobicidade das amostras. A obtenção de camadas de difusão gasosa pós-tratadas com irradiação por luz UV, apresenta uma nova possibilidade no tratamento superficial de membranas poliméricas em alternativa aos métodos convencionais já existentes.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES e ao CNPq pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 CHING-HAN, L.; TSE-HAO, K.; JIN-WEI, S.; CHANG, S.; CHANG, S.; LIAO, Y.. Effect of hydrophobic gas diffusion layers on the performance of the polymer exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, v. 191, p. 489-494, 2009.
- 2 STAMPINO, P. G.; MOLINA, D.; OMATI, L.; TURRI, S.; LEVI, M.; CRISTIANI, C.; DOTELLI, G. Surface treatments with perfluoropolyether derivatives for the hydrophobitization os gas diffusion layers for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 196, p. 7645-7648, 2011.
- 3 GIORGI, L.; ANTOLINI, E.; POZIO, A. AND PASSALACQUA, E. Influence of the PTFE content in the diffusion layer of low-Pt loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta*, v. 43, p. 3675-3680, 1998.
- 4 PAI, Y.H. et al. CF₄ plasma treatment for preparing gas diffusion layers in membrane electrode assemblies. *Journal of Power Sources* v. 161 p. 275–281, 2006.
- 5 CHEN, Y., ZHAO, Z., DAI, J., LIU, Y. Topological and chemical investigation on super-hydrophobicity of PTFE surface caused by ion irradiation. *Applied Surface Science* v. 254 p. 464–467, 2007.
- 6 RAJAJEYAGANTHAN, R., KESSLER, F., LEAL, P. H. M., KUHN, S. WEIBEL, D. E. *Macromol. Symp.* v. 299/300, p. 175–182, 2011.
- 7 WEIBEL, D. E.; MICHELS, A.F.; HOROWITZ, F.; CAVALHEIRO, R. S.; MOTA, G.V.S. Ultraviolet-induced surface modification of polyurethane films in the presence of oxygen or acrylic acid vapours. *Thin Solid Films* v. 517, p. 5489– 5495, 2009.
- 8 COSTA, E.; “Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb₂O₅-TiO₂”, São Carlos, 1998, 83p. Dissertação (Mestrado) – Área Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da EESC, IQSC e IFSC, Universidade de São Paulo.