

OBTENÇÃO DE CAMADAS DE DIFUSÃO GASOSA PARA PEMFC MODIFICADAS POR FOTO-FUNCIONALIZAÇÃO HIDROFÓBICA¹

Tiago de Abreu Siqueira²
Felipe Kessler³
Sandro Campos Amico⁴
Célia de Fraga Malfatti⁴
Daniel Eduardo Weibel⁴

Resumo

As células a combustível do tipo PEMFC necessitam de alta durabilidade, eficiência e custo baixo de produção para que tenham aplicação prática. Um dos componentes da célula denominado MEA (*Membrane Electrode Assembly*) é composto por uma membrana trocadora de prótons e por eletrodos de difusão gasosa (CDG) que devem ser altamente condutores, porosos e hidrofóbicos. 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 na superfície. O presente trabalho apresenta um método de tratamento superficial através de modificação assistida por radiação UV na presença do agente hidrofóbico (TMPSi). Foram realizadas modificações superficiais inserindo grupos hidrofóbicos na superfície da CDG com a imersão da mesma em H₂O₂ 10% por 2 minutos em seguida irradiada (254 nm) na presença de TMPSi por 60 min e 120 min. Aplicou-se também um tratamento térmico à 80°C por 120 minutos após a irradiação. As amostras foram caracterizadas por WCA (*water contact angle*), FTIR-ATR e medidas de condutividade. Os resultados evidenciaram a eficiência do tratamento proposto para a produção de CDGs hidrofóbicas em alternativa aos tratamentos convencionais com PTFE e a um custo reduzido.

Palavras-chave: Célula combustível; Difusão gasosa; Foto-funcionalização; UV.

OBTAINING GAS DIFFUSION LAYERS FOR PEMFC MODIFIED BY HYDROPHOBIC FUNCTIONALIZATION WITH UV LIGHT

Abstract

The fuel cell type PEMFC requires high durability, efficiency and low cost of production that have practical application. A component of the cell termed MEA (*Membrane Electrode Assembly*) comprises a proton exchange membrane and gas diffusion electrodes (CDG) to be highly conductive, porous and hydrophobic. The CDGs 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 surface. This paper discloses a method of surface treatment by using a modified assisted by UV radiation in the presence of the hydrophobic agent (TMPSi). Surface modifications were made by inserting the hydrophobic groups on the surface CDG by immersing the same in 10% H₂O₂ for 2 minutes then irradiated (254 nm) in the presence of TMPSi 60 min and 120 min. Was also applied a heat treatment at 80°C for 120 minutes after irradiation. The samples were characterized by WCA (*water contact angle*), FTIR-ATR and conductivity measurements. The results show the effectiveness of the proposed treatment for the production of hydrophobic CDGs alternatively to the conventional treatments to PTFE and at low cost.

Key words: Fuel cell; Gas diffusion; Photo-functionalization; UV.

¹ Contribuição técnica ao 67^o Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

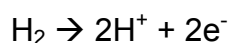
² Lic. em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

³ Msc. em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

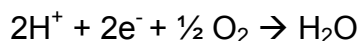
⁴ Prof^o Dr. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

1 INTRODUÇÃO

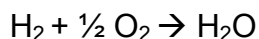
A célula a combustível por membrana trocadora de prótons (PEMFC), é uma das fontes de energia mais promissoras para o futuro devido a sua alta densidade de potência a uma baixa temperatura, baixa ou zero emissão de gases do efeito estufa e a confiabilidade em um longo prazo de operação.⁽¹⁾ Embora essa tecnologia não esteja tão bem estabelecida e tampouco tenha mercado garantido, muito se tem falado nela, para o leigo estas células estão relacionadas com eletroquímica e servem para produzir eletricidade de uma maneira mais ecológica e eficiente, porém o conceito de células a combustível é bem mais abrangente. A célula a combustível tem funcionamento similar ao das baterias, porém a energia não fica armazenada nos seus componentes, ela é oriunda da reação eletroquímica realizada em seu interior onde o hidrogênio é oxidado a prótons num eletrodo de difusão gasosa, liberando elétrons segundo a reação:⁽²⁾



No eletrodo oposto tem-se a reação:



Sendo a reação global, acompanhada da liberação de calor, descrita da seguinte forma:



Os eletrodos de difusão gasosa, também chamados de camadas de difusão gasosa (CDG) são parte fundamental das PEMFC, pois são responsáveis pela gestão de água no interior das células a combustível, pelo transporte dos gases e condução eletrônica, além de servirem de suporte para a camada catalítica. Devido a sua importância as CDG's devem atender algumas necessidades fundamentais para o bom funcionamento da célula, como hidrofobicidade, alta condutividade, estabilidade térmica e química, entre outras.⁽³⁾ Embora a CDG seja apenas uma parte da célula a combustível, ela influencia significativamente no desempenho da PEMFC, e a sua hidrofobicidade está diretamente ligada ao desempenho.⁽⁴⁾

O presente estudo utiliza camadas de difusão gasosa para células à combustível do tipo PEMFC, produzidas a partir de fibras curtas de carbono e resina polimérica a base de poliuretana, para investigar a efetividade de um tratamento superficial de baixo custo e alta eficiência.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Obtenção das CDG's

As CDG's foram obtidas pela adição de 7 mg de nano partículas de Carbono (Vulcan XC72) à 120 mg do dispersante Disperbyk® 2163 e agitada mecanicamente durante 3 h, em seguida a dispersão de carbono foi misturada à 300 mg de resina polimérica à base de Poliuretana (Morchem UD 5059 HF) com o auxílio de 100 mg de Isopropanol (Synth) para auxiliar na dispersão, essa mistura foi colocada novamente sob agitação mecânica durante aproximadamente 1 h. Após a dispersão completa dos componentes foram adicionadas 300 mg de fibra de carbono (*Barracuda Advanced Composites*) cortada 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 min 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.

3 RESULTADOS

3.1 Condutividade Elétrica

As amostras foram analisadas e comparadas com uma amostra padrão comercial, indicada na Tabela 2. Na Figura 1 o desenho esquemático do método de quatro pontas utilizado para as análises.

Tabela 1. Condutividade elétrica das amostras antes do tratamento superficial

Amostra	Corrente (A)	Tensão (V)	Condutividade (ohm.m ⁻¹)
TPUSi 1	0,9	0,025	2,29. E+02
TPUSi 2	0,9	0,018	3,18. E+02
TPUSi 3	0,9	0,021	2,75. E+02

Tabela 2. Condutividade elétrica das amostras após o tratamento superficial

Amostra	Corrente (A)	Tensão (V)	Condutividade (ohm.m ⁻¹)
TPUSi 1	0,9	0,081	7,08. E+01
TPUSi 2	0,9	0,074	7,75. E+01
TPUSi 3	0,9	0,077	7,56. E+01
Amostra comercial	0,9	0,00011	5,21. E+04

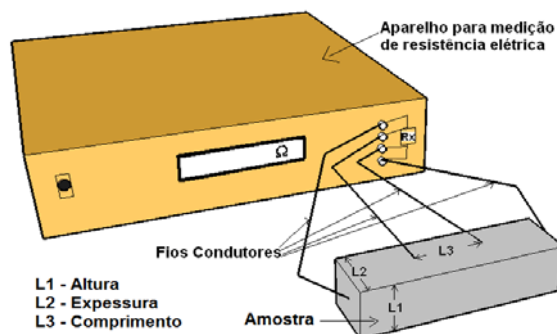


Figura 1. Desenho esquemático do aparato utilizado para a análise de condutividade elétrica.

3.2 Ângulo de Contato em Água (WCA)

As CDG's 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 3 observa-se o aumento no WCA com o tratamento térmico em função do tempo de tratamento.

Tabela 3. Ângulo de contato em água obtido pelo método da gota sésil

Amostra	Tempo de tratamento (min.)	WCA (°)
TPUSi 1	60	73,85
	120	118,36
TPUSi 2	60	62,63
	120	94,69
TPUSi 3	60	70,47
	120	100,40
Amostra comercial	-	146

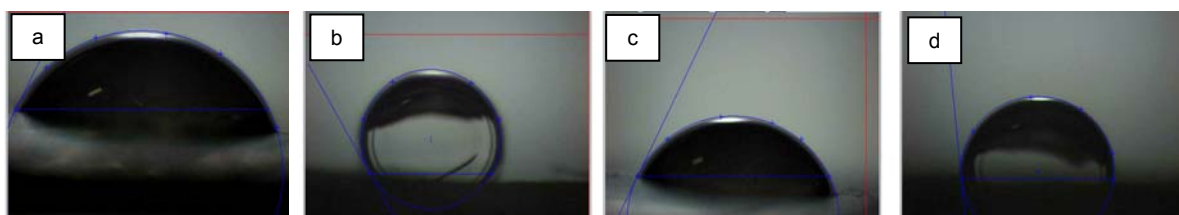


Figura 2. (a,b) Amostras TPUSi 1; e (c,d) TPUSi 2 tratadas com: (a) 60 min UV 254 nm; (b) 120 min UV 254 nm; (c) 60 min UV 254 nm; e (d) 120 min UV 254 nm.

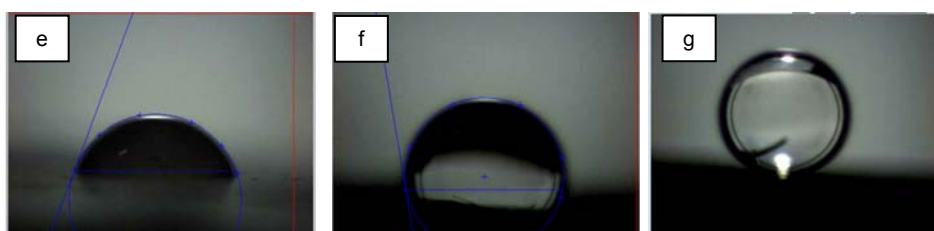


Figura 3. (e,f) Amostras TPUSi 3 tratadas com: (e) 60 min UV 254 nm; (f) 120 min UV 254 nm; e (g) amostra comercial.

3.3 FTIR-ATR

Com o objetivo de visualizar as mudanças na estrutura química da superfície das CDG's foi realizada a análise de FTIR-ATR, demonstrando a evolução das mudanças na estrutura em função do tempo de tratamento conforme mostram as Figuras 4 e 5 evidenciando a ação do agente hidrofóbico trimetóxipropilsilano representado pelo aumento das ligações OH na superfície da membrana.

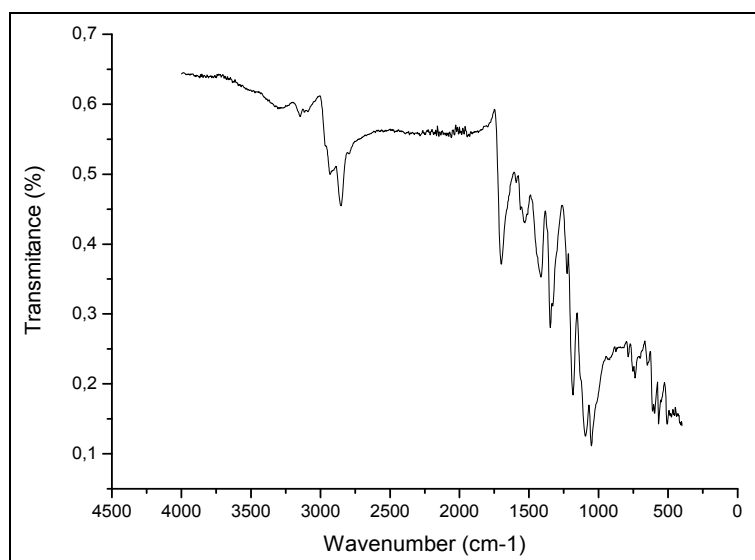


Figura 4. Espectro de FTIR-ATR da amostra TPUSi 1 sem tratamento.

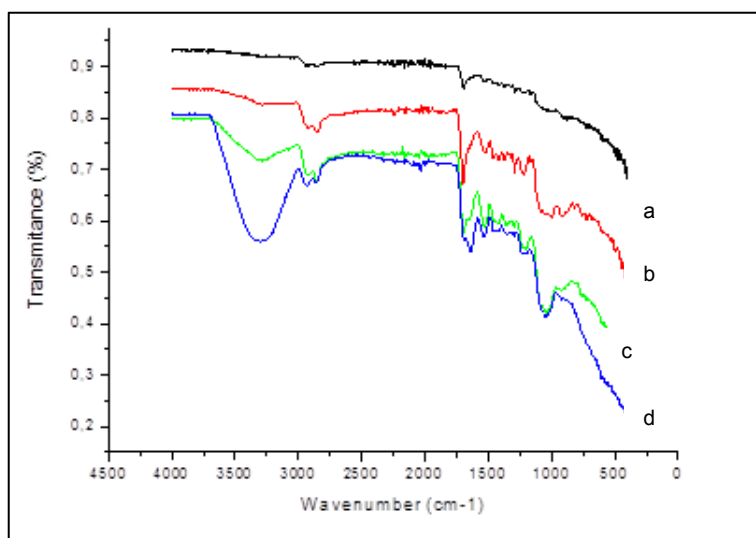


Figura 5. Espectros de FTIR-ATR da amostra TPUSi 1 (a) não irradiada, (b) 30 min, (c) 60 min; e (d) 120 min.

3.4 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, na Figura 6 é demonstrado o sistema montado para a análise. Com os dados obtidos pela análise foi possível através da Equação 1

calcular os coeficientes de permeabilidade gasosa das amostras ilustrados na Tabela 4.

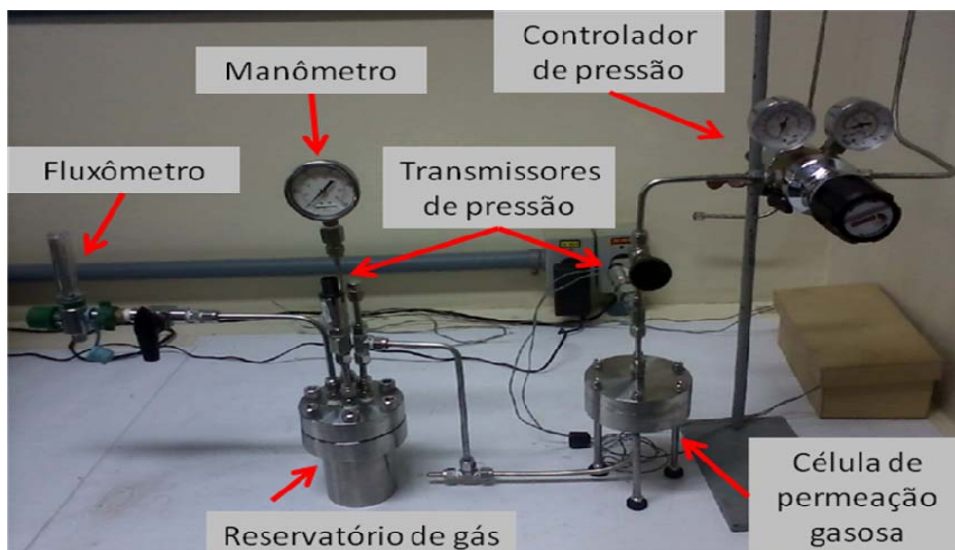


Figura 6. Sistema de medição de permeação gasosa.

$$K = Q.n.L/A (\Delta P) \quad (1)$$

Cálculo da constante de permeabilidade.

Tabela 4. Constante de permeabilidade das CDG's

Amostra TPUSi 1	Amostra TPUSi 2	Amostra TPUSi 3	Amostra comercial
Q = 7,8 L/min.	Q = 8,0 L/min.	Q = 8,0 L/min.	Q = 9,5 L/min.
n = 0,348	n = 0,357	n = 0,362	n = 0,4243
L = 0,3 cm	L = 0,3 cm	L = 0,3 cm	L = 0,03 cm
A = 3 cm ²	A = 3 cm ²	A = 3 cm ²	A = 3 cm ²
P1 = 14 PSI	P1 = 14 PSI	P1 = 14 PSI	P1 = 14 PSI
P2 = 8,1 PSI	P2 = 8,0 PSI	P2 = 8,1 PSI	P2 = 11 PSI
K = 0,0468 cm/min.	K = 0,0475 cm/min.	K = 0,0482 cm/min.	K = 0,0134 cm/min.

4 DISCUSSÃO

A condutividade medida para as CDG's antes e depois do tratamento superficial (Tabelas 1 e 2) 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. Para este tipo de tratamento é possível observar que a condutividade diminui de 10^{+2} para 10^{+1} ohm.m⁻¹, em comparação com resultados obtidos na literatura que indicam que o tratamento com PTFE gera um decréscimo de condutividade na ordem de 10^{+4} para 10^{+2} ohm.m⁻¹,⁽⁵⁾ demonstrando que o tratamento superficial por foto-funcionalização por luz UV necessita evoluir para atingir os resultados de condutividade esperados.

As Figuras 2 e 3 demonstram a dependência do ângulo de contato em função do tempo de foto-funcionalização para as três amostras tratadas, 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° , como observado nas figuras obteve-se um aumento considerável de aproximadamente 30° a 35° passando de caráter hidrofílico a hidrofóbico em 120 min de tratamento, o que indica que a foto-funcionalização 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.

Verificou-se então por FTIR-ATR a evolução dos grupos responsáveis por modificar a estrutura do material tornando-a hidrofóbica. A Figura 5 mostra os espectros de FTIR-ATR da série de amostras a base de poliuretana tratadas com o agente trimetóxiopropilsilano. Nota-se que quanto maior é o tempo de foto-funcionalização maior é o aumento da banda localizada entre 3.600 cm^{-1} e 3.100 cm^{-1} , característico do estiramento de grupos hidroxila ($\nu\text{-OH}$),⁽⁷⁾ isto ocorre, pois há uma cisão nas metoxilas do TMPSi que se ligam nos sítios ativos da poliuretana eventualmente provocando a formação de ligações cruzadas entre os radicais H^+ oriundos da poliuretana e os radicais R-O^- da metoxila do silano originando a banda vista na região entre 3.600 cm^{-1} e 3.100 cm^{-1} .

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 4 evidenciam que a permeabilidade gasosa foi maior do que a permeabilidade observada na amostra comercial, o 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,⁽⁹⁾ 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.

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, pois os experimentos mostraram que além de eficaz o método empregado é de baixo custo e possui 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 CDG's inserindo esse aumento de condutividade antes do tratamento superficial, as análises de WCA indicaram êxito na obtenção de hidrofobicidade das amostras e os espectros de FTIR-ATR evidenciaram a evolução das ligações químicas formadas durante o

processo de tratamento superficial. 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 Yen-I Chou, et al. Water permeation analysis on gas diffusion layers of proton exchange membrane fuel cells for Teflon-coating annotation. *Journal of Power Sources* 195 (2010) 536–540.
- 2 LINARDI, M., WENDT, H., GÖTZ, M., Tecnologia de células a combustível. *Química Nova*, 23(4) (2000).
- 3 MATOS, B.R. et al. Nafion-based composite electrolytes for proton exchange membrane fuel cells operating above 120°C with titania nanoparticles and nanotubes as fillers. *Journal of Power Sources* 196 (2011) 1061–1068.
- 4 Ching-Han Liu, et al. Effect of hydrophobic gas diffusion layers on the performance of the polymer exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources* 191 (2009) 489–494.
- 5 HAN, M.; CHAN, S.H.; JIANG, S.P.; Development of carbon-filled gas diffusion layer for polymer electrolyte fuel cells, *J. Power Sources*, v. 159, p. 1005-1014, 2006.
- 6 XING, W.; Catalyst layer composition optimization. *Electrochim Acta*, v.6, p. 1018, 2008.
- 7 RIVATION, A.; GARDETTE, J.L., *Polymer Degradation and Satability*, 1999, 66, 385-403.
- 8 COUTINHO, F.M.B., DELPECH, M.C., GARCIA, M.E.F., Avaliação das Propriedades Mecânicas e da Permeabilidade a Gases de Membranas Obtidas a Partir de Dispersões Aquosas de Poliuretanos à Base de Polibutadieno Líquido Hidroxilado Polímeros: *Ciência e Tecnologia*, vol. 14, nº 4, p. 230-234, 2004
- 9 LIM, C.; WANG, C.Y.; Effects of hydrophobic polymer content in GDL on power performance of a PEM fuel cel. *Electrochim. Acta*, v. 49, p. 4149, 2004.