

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais

PPGE3M

**ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE  
CAMADA DE DIFUSÃO DE GÁS PARA CÉLULAS A  
COMBUSTIVEL DO TIPO PEMFC**

Jhuly Gleice Nascimento dos Santos

Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre – RS

2011

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica, e de Materiais

PPGE3M

**Elaboração e caracterização de camada de difusão de gás para células a combustível do tipo PEMFC.**

Jhuly Gleice Nascimento dos Santos

Engenheira Química

Trabalho desenvolvido no Laboratório de Pesquisa em Corrosão – LAPEC, da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre – RS

2011

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de mestre em engenharia, área de concentração ciência e tecnologia dos materiais e avaliada em sua forma final, pela orientadora e pela banca examinadora do curso de pós-graduação.

Orientador: Prof. Dr. Sandro Campos Amico

Co-orientadora: Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti

Banca examinadora:

- Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cláudia Trindade Oliveira (Universidade Feevale)
- Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ester Schmidt Rieder (Universidade Luterana do Brasil)
- Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Marly Antonia Maldaner Jacobi (Universidade Federal do Rio Grande do Sul)

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Coordenador do PPGE3M

Dedico esta dissertação a minha mãe Gese  
e as minhas irmãs Lais e Jaqueline,  
pelo incentivo, apoio e amor durante todos esses anos,  
sem os quais este trabalho não existiria.

## AGRADECIMENTOS

Ao laboratório de pesquisa em corrosão (LAPEC) e ao laboratório de polímeros (LAPOL), ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais e a Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela oportunidade de realizar o meu mestrado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa durante o mestrado.

A Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti pela orientação, experiência, dedicação e paciência.

Ao Prof. Dr. Sandro Campos Amico pela oportunidade que me concedeu de orientação no mestrado, experiência, dedicação, paciência e amizade.

Ao Laboratório de Óptica & Laser do Instituto de Física da UFRGS pelas análises de medidas de ângulo de contato.

À Profa. Dra. Claudia Trindade Oliveira e ao Prof. Dr. Eduardo Schneider pelo apoio e colaboração das análises de condutividade elétrica.

Ao Labiomat pelo apoio e realização dos ensaios de tração das amostras.

A Msc Sandra Kunst pelo apoio e colaboração na utilização da técnica de *dip-coating* e com alguns materiais usados no trabalho.

Agradecimento especial à família pelo incentivo, carinho e amparo em todos os momentos.

Aos colegas do LAPEC Camila Torres, Tiago Falcade, Matias Korb e a todos os demais colegas do grupo, pelo auxílio a este trabalho e pelos momentos de descontração e estudo.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>3</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>4</b>
3.1. Histórico da Célula a combustível .....	4
3.2. Princípio de funcionamento das Células a combustível .....	6
3.4. Células a combustível do tipo PEMFC.....	10
3.4.1. Princípio de funcionamento .....	10
3.4.2. Aplicações da tecnologia da célula a combustível PEMFC .....	11
3.4.3. Barreiras para comercialização .....	13
3.4.4. Necessidade de pesquisas fundamentais .....	14
3.4.5. Principais componentes da PEMFC e suas funções .....	16
3.5. Camada de difusão de gás (GDL).....	18
3.5.1. Características da GDL.....	20
3.5.2. Componentes comuns da GDL .....	26
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>30</b>
4.1. Materiais .....	30
4.2. Métodos .....	31
4.2.1. Elaboração da GDL .....	31
4.2.2. Obtenção da MPL (Camada micro-porosa) .....	37
4.3. Caracterização.....	39
4.3.1. Caracterização morfológica. ....	39
4.3.2. Ângulo de contato .....	39
4.3.3. Condutividade elétrica .....	40
4.3.4. Análise térmica .....	40
4.3.5. Ensaio de tração .....	40
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>41</b>
5.1. Avaliação da relação resina:fibra de carbono .....	41
5.2. Avaliação do efeito da adição de nanopartículas de carbono Vulcan na resina PU .....	47

5.3. Avaliação da MPL obtida pelo processo de <i>dip-coating</i> .....	55
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>65</b>
<b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>67</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS .....</b>	<b>68</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1- Esquema de uma célula a combustível (adaptada de [16]).	6
Figura 2 - Esquema de uma célula a combustível PEM (adaptada de [19]).	10
Figura 3 - Unidades de comercialização de células a combustível portáteis PEMFC no mundo (Adaptada de [19]).	12
Figura 4 - Custo dos componentes de uma célula a combustível (Adaptada de [19]).	14
Figura 5 - Fenômenos em uma célula a combustível PEMFC: corte bidimensional (Adaptada de [19]).	15
Figura 6 - Transporte de gases, prótons e elétrons em uma célula PEMFC (Adaptada de [50]).	20
Figura 7 - Estrutura: (a) hidrofílica, (b) hidrofóbica menor e (c) poro hidrofóbico maior mostrando o transporte de água (Adaptada de [50]).	21
Figura 8 - Representação esquemática da molhabilidade ideal de uma GDL tratada com a MPL (Adaptada de [51]).	22
Figura 9 - Diagrama esquemático dos possíveis caminhos para a corrente elétrica através da GDL, I e II (Adaptada de [54]).	25
Figura 10 - Fluxograma do procedimento experimental das variações de resina PU.	33
Figura 11- Fluxograma do procedimento experimental da variação de nanopartículas de carbono.	34
Figura 12- Fluxograma do procedimento experimental do pós-tratamento da GDL.	35
Figura 13 - Sistema utilizado para a dispersão das fibras de carbono.	36
Figura 14 - Esquema ilustrativo das etapas da técnica de <i>dip-coating</i> (Adaptado de [71]).	38
Figura 15- Exemplo de medida de ângulo de contato	39
Figura 16 - Micrografias das GDLs com diferentes proporções PU:fibra de carbono: (a) PU 2:1 e (b) PU 1:1.	41
Figura 17 – Método da gota séssil aplicado às GDLs com diferentes proporções: PU 1:1(a) e PU 2:1(b).	42
Figura 18- Representação esquemática de três diferentes padrões de contato entre as fibras: corpo a corpo (a), final de corpo (b) e ponta a ponta (c) (Adaptada [72]).	43
Figura 19 - TGA das GDL em diferentes proporções a) PU 1:1 e b) PU 2:1.	44

Figura 20 - Curvas tensão-deformação das amostras PU 1:1 e PU 2:1.....	46
Figura 21 - Corpos de prova de tração após ruptura: a) PU 1:1 e b) PU 2:1.....	46
Figura 22 - Micrografias da GDL na proporção 2:1 (resina: fibra) com a) 0,5 g e b) 1 g de carbono Vulcan na resina PU.....	47
Figura 23 - Micrografias da GDL na proporção 1:1 (resina: fibra) com: a) 0,5 g e b) 1 g de carbono Vulcan na resina PU.....	47
Figura 24 – Método da gota séssil aplicado à GDL na proporção 1:1 (resina: fibra) com: a) 1 g e b) 0,5 g de carbono Vulcan na resina PU. ....	48
Figura 25 - Método da gota séssil aplicado à GDL na proporção 2:1 (resina: fibra) com a) 1 g e b) 0,5 g de carbono Vulcan na resina PU. ....	49
Figura 26 - TGA das GDLs na proporção PU1:1(fibra:carbono) com: a) 0,5 g e b) 1 g de nanopartículas de carbono Vulcan em sua composição. ....	52
Figura 27 - TGA das GDLs na proporção PU2:1 com: a) 0,5 g e b) 1 g de nanopartículas de carbono Vulcan em sua composição.....	53
Figura 28 - Curvas medianas de tensão-deformação das amostras com variações de carbono Vulcan na resina PU 1:1 (resina:fibra de carbono).....	54
Figura 29 – Curvas medianas de tensão-deformação das amostras com variações de carbono Vulcan na resina PU 2:1 (resina:fibra de carbono).....	55
Figura 30 - Imagens dos corpos de prova após ruptura por tração das amostras: 1:1(a) e 2:1 (b). ....	55
Figura 31 - <i>Dip-coating</i> da GDL PU 1:1_0,05 na solução e tempo de imersão de: a) 10 s, b) 30 s e c) 60 s. ....	56
Figura 32 - <i>Dip-coating</i> da GDL PU 1:1_0,10 na solução e tempo de imersão de: a) 10 s, b) 30 s e c) 60 s. ....	57
Figura 33 - <i>Dip-coating</i> da GDL PU 1:1_0,20 na solução e tempo de imersão de: a) 10 s, b) 30 s e c) 60 s. ....	58
Figura 34- Morfologia da GDL de tecido comercial.....	58
Figura 35 – Método da gota séssil aplicado à GDL PU 1:1_0,05 após <i>Dip-coating</i> em tempo de imersão de: a) 10 s, b) 30 s e c) 60 s.....	60
Figura 36 - Método da gota séssil aplicado à GDL PU 1:1_0,10 após <i>Dip-coating</i> em tempo de imersão de: a) 10 s, b) 30 s e c) 60 s.....	60
Figura 37 - – Método da gota séssil aplicado à GDL PU 1:1_0,20 após <i>Dip-coating</i> em tempo de imersão de: a) 10 s, b) 30 s e c) 60 s.....	61
Figura 38 - Ângulo de contato da GDL de tecido de carbono comercial.....	61

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Resumo das principais características dos diferentes tipos de células a combustível [16].	9
Tabela 2 - Descrição dos materiais utilizados e suas funções no sistema.	30
Tabela 3- Descrição das amostras estudadas.	37
Tabela 4 – Variação de ângulo de contato para diferentes proporções de resina:fibra de carbono na GDL.	42
Tabela 5- Resultados de perda de massa das amostras PU 1:1 e PU 2:1 pelo TGA.	45
Tabela 6 - Valores de ângulo de contato obtidos pelo método da gota séssil.	49
Tabela 7- Resistividade das amostras com carbono Vulcan na resina PU.	50
Tabela 8- Resultados de perda de massa no TGA da GDL com carbono Vulcan.	51
Tabela 9 - Valores do ângulo de contato obtidos pelo método da gota séssil das GDL pós-tratadas com PTFE e da GDL comercial.	62
Tabela 10 - Resistividade dos diferentes sistemas de GDL pós-tratada.	63

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AFC	<i>Alkaline Fuel Cell</i>
BP	Placas Bipolares
CL	<i>Catalyst layer</i>
DC	<i>Direct current</i>
DCFC	<i>Direct carbon Fuel cell</i>
DMFC	<i>Direct Methanol Fuel cell</i>
DTG	Termogravimetria Derivada
FEP	Etileno-propileno fluorado
GDL	<i>Gas diffusion layer</i>
GE	<i>General Electric Company</i>
GFC	<i>Gas flow channel</i>
ICEs	Motores de combustão interna
MCFC	<i>Molten Carbonate Fuel cell</i>
MEA	<i>Membrane electrode assembly</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MPL	Camada micro-porosa
PAFC	<i>Phosphoric Acid Fuel cell</i>
PEM	<i>Proton exchange membrane</i>
PEMFC	<i>Proton exchange membrane fuel cells</i>
PTFE	Politetrafluoretileno
PU	Resin Polyurethane
SOFC	<i>Solid Oxide Fuel Cell</i>

TGA Análise Termogravimétrica

CH<sub>4</sub> Gás metano

CO Monóxido de carbono

CO<sub>2</sub> Dióxido de carbono

CO<sub>3</sub><sup>-</sup> Íon carbonato

e<sup>-</sup> Elétron

H<sub>2</sub>O Água

H<sub>2</sub>S Sulfeto de hidrogênio

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Ácido fosfórico

*i* corrente

NH<sub>3</sub> Amônia

OH<sup>-</sup> Hidroxila

*s* Distância entre as pontas

SO<sub>2</sub> Dióxido de enxofre

ZnCl<sub>2</sub> Clorato de zinco

ρ Resistividade

## RESUMO

Células a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC) são dispositivos promissores para a conversão de energia em aplicações portáteis e estacionárias. Seu desempenho é fortemente influenciado pelas características da sua camada de difusão de gás (GDL), tais como morfologia, condutividade elétrica, porosidade, estabilidade química e resistência mecânica. A GDL também deve mostrar um equilíbrio entre hidrofobicidade e hidrofiliabilidade para garantir que o sistema operacional da célula funcione sem obstrução das vias de fluxo de gases, mas ainda mantendo uma umidade adequada. Neste trabalho, um processo simples foi desenvolvido para produzir GDL para PEMFC, visando obter um material alternativo aos já existentes no mercado como o tecido e o papel de carbono reduzindo o custo do produto final. As GDLs foram produzidas com fibras de carbono curtas dispersas em resina poliuretana (PU), seguida de prensagem a quente. Após o processo de tratamento térmico, as GDL foram tratadas, em uma suspensão contendo nanopartículas de carbono dispersas na solução de PTFE, através do processo de *dip-coating*. Estudou-se a influência da razão PU: fibra de carbono, e o teor de nanopartículas de carbono Vulcan adicionado à resina PU. As GDL obtidas foram caracterizadas quanto à morfologia, condutividade elétrica, análise térmica, ângulo de contato e ensaio de tração. Os resultados mostraram que a melhor proporção de resina PU:fibra de carbono foi de 1:1, que apresentou uma menor resistividade ( $2,68 \times 10^{-5} \Omega.m$ ). Nas GDLs pós-tratadas com PTFE contendo diferentes teores de nanopartículas de carbono VULCAN, o melhor resultado obtido foram das amostras do sistema de proporção PU:fibra de carbono com 0,20 g de nanopartículas de carbono Vulcan na solução de PTFE (PU1:1\_0,20). Esse sistema apresentou bons resultados quanto à hidrofobicidade, apresentando ângulo de contato ( $105^{\circ}$ - $126^{\circ}$ ) e de resistividade (da ordem de  $10^{-5} \Omega.m$ ). Além disso, as GDLs obtidas com adição de carbono Vulcan na resina PU (1:1) obtiveram ótimos resultados de ângulo de contato ( $129^{\circ}$ - $138^{\circ}$ ) e resistividade (da ordem de  $10^{-3}$ - $10^{-5} \Omega.m$ ), porém com baixa resistência mecânica e em todos os sistemas estudados pode-se verificar uma boa dispersão das fibras na resina PU através da análise por MEV. Os resultados em geral indicam que o material obtido tem potencial aplicação em células do tipo PEMFC.

## ABSTRACT

Proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) are promising devices for energy conversion for portable and stationary applications. Their performance is strongly influenced by the characteristics of their gas diffusion layer (GDL) such as morphology, electrical conductivity, porosity, chemical stability and mechanical strength. The GDL must also show a balance between hydrophobicity and hydrophilicity to ensure that the fuel cell system operates without obstruction of gas flow but maintaining adequate moisture content. In this work, a simple process was developed to produce GDL for PEMFC, seeking to obtain an alternative material whilst helping reducing the overall cost. The GDLs were produced by dispersing short carbon fibers in a polyurethane (PU) resin, followed by hot pressing/curing and dip-coating in a suspension of carbon nanoparticles in PTFE solution. After the curing process, the GDL's were treated in a suspension containing carbon nanoparticles in a solution of PTFE, used for dip-coating process. The influence of PU/carbon fiber ratio and the content of Vulcan carbon powder added to the PU resin were studied. The influence of the content of Vulcan carbon powder added to the PTFE solution for the GDL's post-treatment was also addressed. The GDL's obtained were characterized regarding morphological (by SEM), electrical conductivity, thermal analysis, contact angle and tensile test. The following parameters were studied: the PU amount in the carbon fiber, and the content of Vulcan carbon powder in the PTFE solution and in the PU resin, focusing on the final homogeneity and electrical conductivity of the system. The results showed that the most suitable PU resin:carbon fiber ratio was 1:1, which showed the lowest resistivity ( $2.68 \times 10^{-5} \Omega.m$ ). When this sample was post-treated with PTFE using different amounts of Vulcan carbon powder and immersion times, the best result was obtained for the sample with 0.20 g of carbon Vulcan nanoparticles in the solution of PTFE (PU1:1\_0,20). This system showed good hydrophobicity results, contact angle ( $105^{\circ}$ - $126^{\circ}$ ), and resistivity in the order of  $10^{-5} \Omega.m$ . Besides, the GDL obtained by adding carbon Vulcan in the PU resin (1:1) showed excellent results for contact angle ( $129^{\circ}$ - $138^{\circ}$ ) and resistivity ( $\sim 10^{-4} \Omega.m$ ), even though the mechanical strength was low and all the studied systems showed good fiber dispersion in PU resin as verified by SEM analysis. In general, the results indicate that the obtained material has potential use in PEMFC.

## 1. INTRODUÇÃO

O crescente consumo de energia e o aumento da conscientização pública para a proteção ambiental relacionada ao uso de combustíveis fósseis vêm resultando em muitos trabalhos focados na investigação de fontes alternativas de energia. Os sistemas em pequena escala, tais como geração de energia eólica, fotovoltaica, micro-turbinas e células a combustível desempenham um papel importante para atender a demanda dos consumidores utilizando o conceito de geração distribuída de energia, que significa qualquer geração em pequena escala localizada próxima aos clientes. Os principais benefícios do sistema de geração distribuída de energia relacionam-se à diminuição da transmissão e do comprimento da linha de distribuição, do custo de instalação, além da regulação de tensão local e da capacidade de adicionar apenas uma pequena unidade de geração de energia ao invés de uma maior unidade durante picos de carga. Entre os diferentes tipos de geração distribuída de energia, muita atenção está sendo direcionada às células a combustível, pois têm a capacidade e o potencial de fornecer calor e eletricidade [1].

Células a combustível são dispositivos de energia estática que convertem a energia da reação química de combustíveis diretamente em energia elétrica, produzindo água como subproduto, com uma eficiência de conversão muito maior do que qualquer sistema termo-mecânico convencional, além de operar sem combustão, portanto livre de poluição, e silenciosamente por não apresentar peças móveis [2]. Recentemente muitas pesquisas têm se concentrado em células a combustível de membrana trocadora de prótons (*proton exchange membrane fuel cells*, PEMFC) [3]. As PEMFC são uma alternativa viável para a produção de energia ambientalmente correta e eficiente e tem uma ampla variedade de aplicações potenciais. De fato a célula a combustível é por sua vez considerada um sistema ideal por causa da sua alta eficiência de conversão, excelentes propriedades regenerativas e com emissão zero. No entanto, como ocorre com muitas fontes de energia emergentes, as PEMFC devem superar certos obstáculos de engenharia econômica para se tornarem popularmente e comercialmente viáveis [4].

A camada de difusão de gás (*gas diffusion layer*, GDL) é uma parte crítica de qualquer PEMFC. A GDL promove a transferência de combustível gasoso para a camada catalítica (*catalyst layer*, CL) da célula a combustível. Deve ser eletricamente

condutora para possibilitar a reação redox na CL [3] e auxiliar na gestão de água, permitindo que apenas uma quantidade adequada de água alcance e permaneça para a hidratação da membrana [5]. A GDL é tipicamente baseada em carbono, que pode ser um papel de carbono ou tecido de fibras de carbono tratado hidrofobicamente com uma fina camada micro-porosa (MPL) composta de nanopartículas de carbono e agente hidrofóbico. Estudos mostraram que as propriedades da GDL e da MPL desempenham um papel vital no balanço hídrico e do desempenho da célula a combustível PEMFC [6].

O foco deste trabalho é estudar um novo tipo de substrato à base de fibras de carbono dispersas em resina polimérica. Buscou-se abordar uma estratégia diferente e pouco relatada que ao invés de partir de um substrato estruturado (papel ou tecido de carbono). Investigou-se a possibilidade de se utilizar uma suspensão composta por fibras de carbono curtas, resina polimérica (PU), agente hidrofóbico (PTFE) e nanopartículas de carbono. Desta forma, pretende-se produzir um material com propriedades adequadas de uma GDL para operar em células a combustível PEMFC.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste estudo foi elaborar uma camada de difusão de gás (GDL), utilizando uma dispersão de fibras de carbono curtas em resina polimérica poliuretana (PU), visando à aplicação como um componente da célula a combustível do tipo PEMFC. Os objetivos específicos foram:

- Definir a melhor proporção de fibras de carbono e resina PU na dispersão para a obtenção da GDL.

- Variar a quantidade de nanopartículas de carbono na resina PU a fim de aumentar a condutividade elétrica da GDL.

- Obter uma micro-camada porosa (MPL) através da técnica de *dip-coating* para conferir hidrofobicidade à GDL, variando-se a quantidade de nanopartículas de carbono adicionadas ao PTFE e o tempo de permanência em suspensão.

- Caracterizar as GDLs obtidas quanto à morfologia, condutividade elétrica, hidrofobicidade, análise térmica e resistência mecânica.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Histórico da Célula a combustível

As células a combustível são uma das principais tecnologias para economia do hidrogênio no futuro. Nos últimos 20 anos, as aplicações de células a combustível consiste principalmente na substituição dos motores de combustão interna e no fornecimento de energia em aplicações de energia estacionária e portátil [7].

Há bastante polêmica sobre quem descobriu o princípio de funcionamento de células a combustível. Segundo o Departamento de Energia dos Estados Unidos, o químico alemão Christian Friedrich Schonbein, em 1838 conduziu a primeira pesquisa científica sobre este fenômeno. Em contrapartida, na referência [8], o autor afirma que foi Sir William Robert Grove que introduziu o conceito de célula de combustível de hidrogênio. Grove desenvolveu a primeira célula a combustível em 1839 baseado no processo reverso da eletrólise da água, produzindo eletricidade a partir da combinação do hidrogênio e oxigênio. Grove desenvolveu a primeira bateria a gás do mundo, a qual ficou conhecida como célula a combustível. A bateria, então, produzida utilizava uma solução diluída de ácido sulfúrico como eletrólito, gás oxigênio como agente oxidante e gás hidrogênio como combustível [7].

O processo inverso ao que ocorre na célula combustível de hidrogênio, a decomposição da água em hidrogênio e oxigênio usando eletricidade (eletrólise da água), foi descoberta anos antes da célula a combustível, mais especificamente em 1800 por dois cientistas britânicos, Sir Anthony Carlisle e William Nicholson [9]. Ambos são considerados os primeiros a produzir uma reação química por meio de eletricidade. Eles conectaram numa extremidade de um par de fios condutores os eletrodos da bateria de Volta, enquanto do outro lado estava imerso em uma solução salina. A água agiu como um condutor e, como resultado, gás hidrogênio e oxigênio foram acumulados nas extremidades dos eletrodos[7].

Em 1889, Ludwig Mond e seu assistente Car Langer descreveram o processo de obtenção de níquel com uma bateria alimentada a gás de  $6,5 \text{ mA/cm}^2$  (área do eletrodo) para  $0,73 \text{ V}$ , com eletrodos de platina perfurada [10]. Em 1893, Friedrich Wilhelm Ostwald, determinou experimentalmente a interligação dos vários componentes de uma célula a combustível: eletrodos, eletrólito, agentes oxidantes e redutores, ânions e

cátions [11]. Mond, Langer e Ostwald acreditaram que o hidrogênio podia tornar-se um combustível comum, como o carvão [12].

Os principais pesquisadores do final do século XIX e início século XX neste campo foram William W. Jacques e Emil Baur. Em 1921, Baur[13] construiu a primeira célula a combustível de carbonato fundido. Jacques foi o primeiro a construir sistemas de alta potência, com uma pilha tubular de 100 unidades, alcançando 30 kW. Durante os anos trinta, Baur experimentou com eletrólitos de óxido sólido em alta temperatura [7].

Em 1933, Thomas Francis Bacon desenvolveu a primeira célula a combustível com utilização prática. A célula a combustível convertia ar e hidrogênio diretamente em eletricidade por meio de processos eletroquímicos. Ele começou seu trabalho, investigando células alcalinas e em 1939, construiu uma célula de eletrodos de níquel que trabalhava em alta pressão (200 atm) para evitar que o eletrólito entrasse nos poros do eletrodo. Bacon queria usar metais comuns (metais não-preciosos), em ambiente não-corrosivo (para aumentar a vida útil) e produzir uma maior densidade de corrente (maior eficiência) [7].

Em 1950, o politetrafluoretileno, teflon® (ou PTFE), começou a ser estudado. Ele foi usado pela primeira vez em células a combustível com eletrodos de platina/eletrólito ácido e com eletrodo de carbono/eletrólito alcalino. O uso deste material ajudou a desenvolver células de eletrólito aquoso. Em 1955, Thomas Grubb, um químico que trabalhava para a *General Electric Company* (GE), utilizou uma membrana de troca iônica de poliestireno sulfatada como eletrólito [7].

Atualmente há muitas opções de uso de células a combustível, de natureza e aplicações muito diferentes [14]. Por exemplo, existe aplicação direta em aviões, navios, trens, ônibus, carros, motos, caminhões e empilhadeiras. Também, há um mercado crescente para telefones celulares, laptops e aparelhos elétricos portáteis. Em maior escala, em hospitais e bancos que possuem um sistema de célula de combustível para geração de energia elétrica [7].

### 3.2. Princípio de funcionamento das Células a combustível

As células a combustível são dispositivos que convertem a energia química diretamente em energia elétrica através de uma reação eletroquímica. A estrutura física básica, ou bloco de construção, de uma célula de combustível consiste de um eletrólito em contato com um anodo e um catodo poroso em cada lado. A representação de uma célula de combustível com os gases reagentes / produtos e os sentidos de fluxo de íons de condução através da célula é mostrada na Figura 1[15].

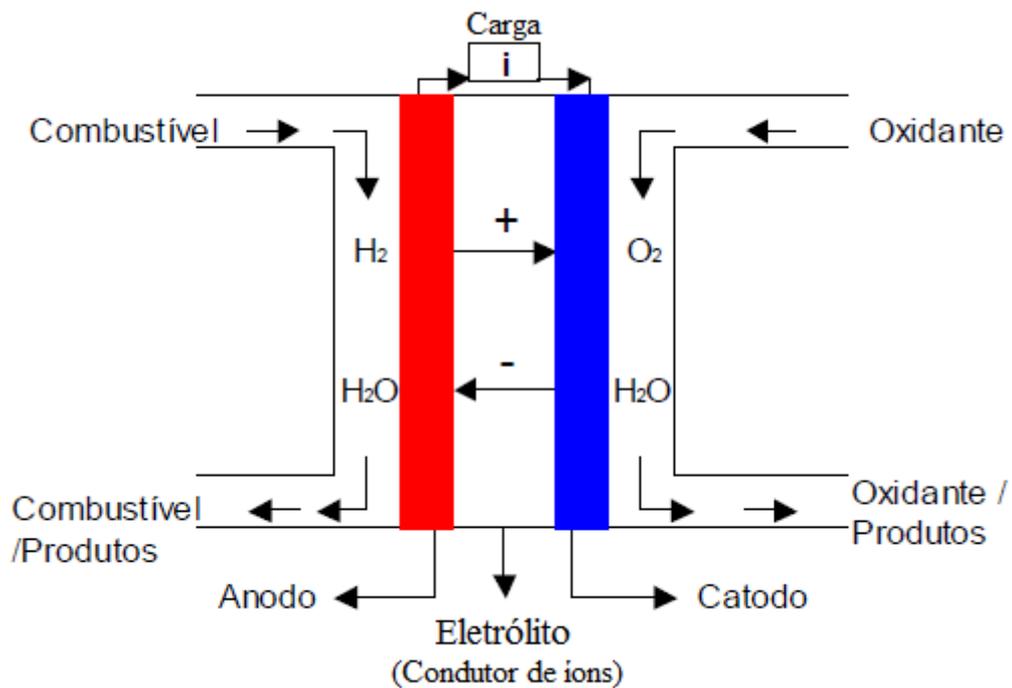
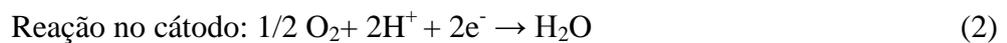
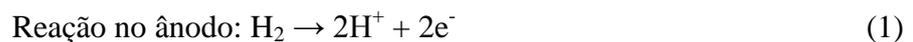


Figura 1- Esquema de uma célula a combustível (adaptada de [16]).

As reações químicas envolvidas no ânodo e no cátodo e a sua reação global estão representadas nas Equações (1-3) [16].



Em uma célula a combustível típica, combustíveis gasosos são alimentados continuamente para o ânodo (eletrodo negativo) e um oxidante (ou seja, o oxigênio do ar) é alimentado continuamente para o catodo (eletrodo positivo), as reações eletroquímicas ocorrem nos eletrodos para produzir uma corrente elétrica. Uma célula a combustível, apesar de ter componentes e características semelhantes às de uma bateria comum, difere em vários aspectos. A bateria é um dispositivo de armazenamento de energia e a energia máxima disponível é determinada pela quantidade de reagentes químicos armazenados dentro da própria bateria. A bateria só deixa de produzir energia elétrica quando os reagentes químicos são consumidos. A célula a combustível, por outro lado, é um dispositivo de conversão de energia que tem a capacidade de produzir energia elétrica enquanto o combustível e o oxidante forem fornecidos para os eletrodos [15].

As células a combustível são classificadas de acordo com a escolha do eletrólito e dos combustíveis, que por sua vez, determinam as reações no eletrodo e o tipo de íon que transporta corrente através do eletrólito. Em teoria, qualquer substância capaz de sofrer oxidação química e que pode ser fornecida de forma contínua (como um fluido) pode sofrer combustão no ânodo de uma célula a combustível [17]. Embora o uso direto de combustíveis convencionais em células a combustíveis seja mais desejável, o emprego atual se concentra em hidrogênio gasoso ou um gás sintético rico em hidrogênio como combustível. O hidrogênio tem uma alta reatividade para reações do ânodo, e podem ser produzidos quimicamente a partir de uma ampla variedade de combustíveis fósseis e renováveis, bem como através de eletrólise. Por razões práticas, o oxidante mais comum é o oxigênio gasoso, que está prontamente disponível a partir do ar. Para aplicações espaciais, tanto o hidrogênio como o oxigênio podem ser armazenados de forma compacta na forma criogênica, enquanto o produto da reação é apenas água [16].

### **3.3. Tipos de células a combustível**

As diferentes variedades de células a combustível estão em estágios diferentes de desenvolvimento. A classificação mais comum de células a combustível é pelo tipo de eletrólito utilizado nas células, incluindo: (1) Célula a combustível de eletrólito

polimérico (PEMFC); (2) Célula a combustível alcalina (AFC); (3) Célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC); (4) Célula a combustível de carbonato fundido (MCFC) e (5) Célula a combustível de óxido sólido (SOFC). Em geral, a escolha do eletrólito dita à faixa de temperatura de operação da célula a combustível. A temperatura de funcionamento e a sua vida útil dita às propriedades físico-químicas e termodinâmicas dos materiais a serem utilizados como componentes na célula (por exemplo, eletrodos, eletrólitos, interconexão e coletor de corrente). Solução aquosa de eletrólito está limitada à temperatura de cerca de 200 °C ou menos por causa da sua alta pressão de vapor e rápida degradação em altas temperaturas. Em células a combustível de baixa temperatura, todo o combustível deve ser convertido em hidrogênio antes de entrar na célula a combustível. Além disso, o catalisador do ânodo em células de baixa temperatura (principalmente a platina) é fortemente envenenado pelo CO. Já em células de alta temperatura, a mistura CO e CH<sub>4</sub> pode ser convertida em hidrogênio internamente (reforma interna), ou mesmo diretamente oxidados eletroquimicamente. A Tabela 1 fornece uma visão geral das principais características dos tipos de células a combustível [16].

Em paralelo, as células são classificadas pelo tipo de combustível utilizado: célula a combustível de álcool direto (DAFC) ou, mais comumente chamada de célula a combustível de metanol direto (DMFC) que utiliza o álcool como combustível, sem reforma interna. Na maior parte, refere-se a uma célula do tipo PEMFC em que o metanol ou outro álcool é usado diretamente, principalmente para aplicações portáteis. Em células a combustível de carbono direto (DCFC), o carbono sólido (um combustível derivado do carvão, coque de petróleo ou de biomassa) é usado diretamente no ânodo, sem etapa de gaseificação intermediária. A termodinâmica das reações da DCFC permite uma alta eficiência de conversão e, se a tecnologia puder se desenvolver em sistemas práticos poderá ter um impacto significativo na geração de energia a partir do carvão [16].

Tabela 1 - Resumo das principais características dos diferentes tipos de células a combustível [16].

	<b>PEMFC</b>	<b>AFC</b>	<b>PAFC</b>	<b>MFCF</b>	<b>SOFC</b>
Eletrólito	Membrana polimérica de troca iônica hidratado	Hidróxido de potássio mobilizado ou imobilizado em matriz de amianto	Imobilização do ácido fosfórico em SiC	Carbonato fundido imobilizado em líquido de LiAlO <sub>2</sub>	Perovskitas (cerâmicas)
Eletrodo	Carbono	Metais de transição	Carbono	Níquel e óxido de níquel	Perovskita e Perovskita/metal cermet
Catalisador	Platina	Platina	Platina	Material de eletrodo	Material de eletrodo
Interconectores	Carbono ou metálico	Metal	Grafite	Aço inoxidável ou de níquel	Níquel, cerâmica ou aço
Temperatura de operação	40-80 °C	65-220 °C	205 °C	650 °C	600-1000 °C
Carga transportadora	H <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	O <sup>-</sup>
Reformador externo de hidrocarbonetos	Sim	Sim	Sim	Não, para alguns combustíveis	Não, para alguns combustíveis e projetos de células
Conversão externa de CO para hidrogênio	Sim, além de purificação para remover traços de CO	Sim, além de purificação para remoção de CO e CO <sub>2</sub>	Sim	Não	Não
Primeiro componente celular	À base de carbono	À base de carbono	Baseado em grafite	Baseado em aço inoxidável	Cerâmicos
Gestão dos recursos hídricos do produto	Evaporativo	Evaporativo	Evaporativo	Produto gasoso	Produto gasoso
Gestão de calor do produto	Gás de processo + fluido de arrefecimento líquido	Gás de processos eletrolíticos + circulação líquido	Processo de geração de gás + líquido de arrefecimento ou de vapor	Reforma interna + gás do processo	Reforma interna + gás do processo

### 3.4. Células a combustível do tipo PEMFC

#### 3.4.1. Princípio de funcionamento

Com a crescente preocupação sobre o esgotamento de fontes de energia baseadas no petróleo e as mudanças climáticas, as células a combustível têm recebido muita atenção nos últimos anos, sendo associadas com a sua elevada eficiência e baixas emissões. Sua eficiência pode chegar a 60% em conversão de energia elétrica e 80% no total de co-geração de energias elétrica e térmica, com 90% de redução na concentração dos principais poluentes [18]. Células a combustível do tipo PEMFC são construídas utilizando eletrólito de membrana polimérica (normalmente Nafion<sup>®</sup>) como condutor de prótons e platina (Pt) como material para o catalisador. Dentre suas características destacam-se baixa temperatura de operação e alta densidade de potência, tornando as células a combustível do tipo PEMFC uma promissora fonte de energia para geração futura com aplicação no transporte, fontes de energia fixa e móveis (portáteis). A Figura 2 mostra um esquema de células a combustível do tipo PEMFC [19].

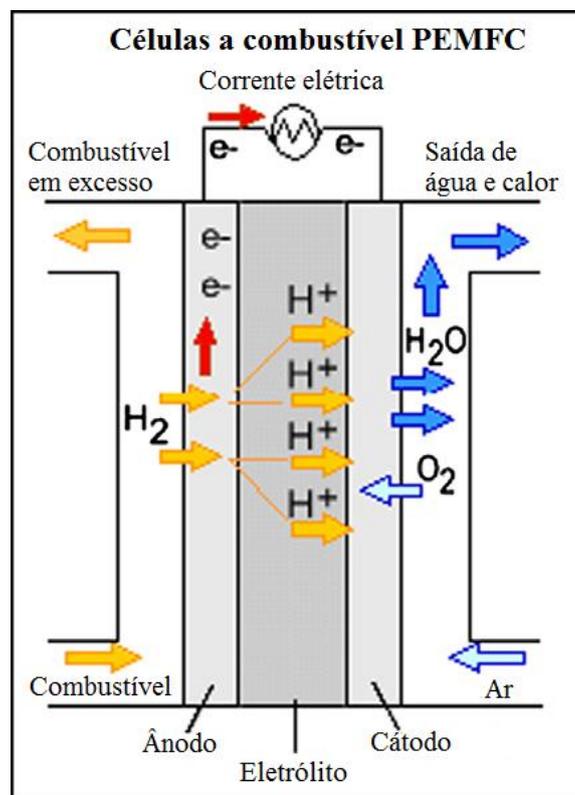


Figura 2 - Esquema de uma célula a combustível PEM (adaptada de [19]).

Na célula do tipo PEMFC, o eletrólito é uma fina membrana de polímero orgânico sólido de ácido perfluorosulfônico, que é permeável a prótons, mas não conduz elétrons. Os eletrodos são normalmente feitos de carbono e são revestidos de um lado com o catalisador de platina (Pt). O hidrogênio flui para o ânodo da célula a combustível e dissocia-se em prótons (íons de hidrogênio) e elétrons. O fluxo de elétrons passa através de um circuito externo para fornecer a corrente elétrica utilizável, e os prótons permeiam toda a membrana do eletrólito para o cátodo. No cátodo, o oxigênio do ar combina-se com os elétrons e os prótons, formando água e calor. A membrana e os dois eletrodos são prensados entre duas placas de campo de fluxo (placas bipolares), que contêm ranhuras que atuam como canais de hidrogênio e ar para os eletrodos, formando o conjunto de membrana-eletrólito (*membrane electrode assembly*, MEA) [20].

As células a combustível do tipo PEMFC tem uma eficiência de 40-60% e operam em baixas temperaturas (até 80°C) e à pressão atmosférica. Estas podem operar diretamente a partir de hidrogênio ou com combustíveis hidrocarbonetos reformados, como metanol ou gás natural. Mas como a platina é envenenada pelo monóxido de carbono (CO), este deve ser removido durante o processo ou a tolerância de Pt ao CO deve ser melhorada [20].

### **3.4.2. Aplicações da tecnologia da célula a combustível PEMFC**

Várias preocupações surgem a partir do acelerado crescimento global do número de veículos, incluindo a poluição atmosférica e alterações climáticas (devido ao efeito estufa). A maioria dos problemas está associada aos motores convencionais, ou seja, os motores de combustão interna, que basicamente dependem de combustíveis hidrocarbonetos. A célula a combustível PEMFC tem o potencial de substituir estes motores por apresentarem maior eficiência e pouca emissão de gases do efeito estufa.

As células PEMFC estão sendo aplicadas nas seguintes áreas: transporte, geração de energia estacionária e portátil. A capacidade de energia de carros de passeio elétrico e veículos utilitários como ônibus varia de 20 a 250 kW. A energia de células a combustível estacionária variam de 1 a 5 MW, já a energia portátil é geralmente na faixa de 5-50 W [19]. Além de ônibus e automóveis leves, as células a combustível

PEMFC podem ser empregadas em diversas outras aplicações dentro do setor de transporte/propulsão incluindo: bicicletas a energia elétrica, veículos de movimentação de cargas, tais como empilhadeira, e unidades de potência auxiliar, para lazer, transporte rodoviário, marítimo e veículos aéreos não tripulados [21].

A demanda de energia e o rápido crescimento dos dispositivos eletrônicos portáteis geraram insatisfação com a tecnologia de baterias usadas atualmente por causa de sua baixa energia de potência e longo tempo de carregamento. Estas questões podem ser resolvidas com o uso de micro células a combustível PEMFC em aplicações portáteis. De fato, o uso de células a combustível para este fim tem crescido continuamente como mostra a Figura 3 [19].

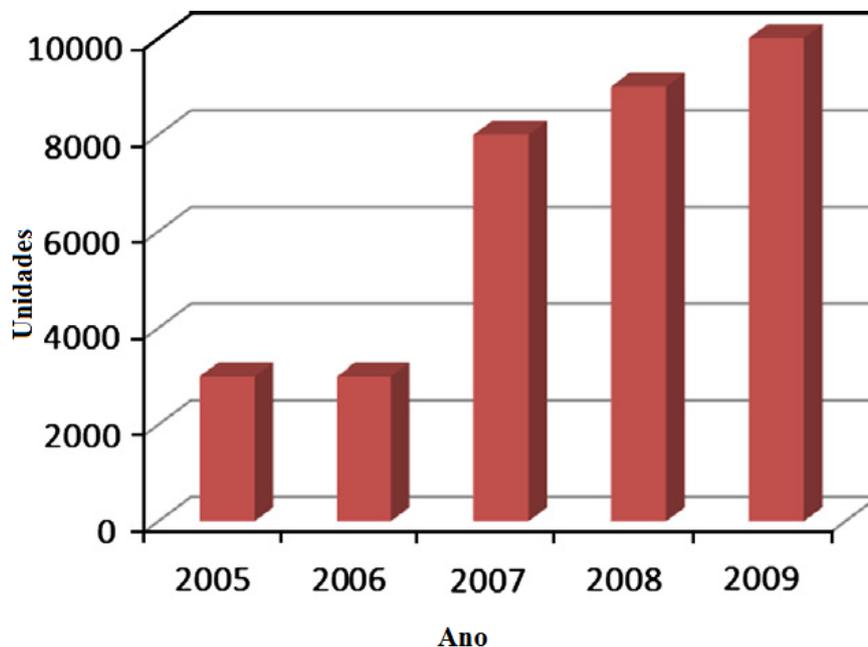


Figura 3 - Unidades de comercialização de células a combustível portáteis PEMFC no mundo (Adaptada de [19]).

As fontes de energia elétrica de células estacionárias são compostas por grandes centrais que produzem corrente elétrica. Estas estações centrais de grande escala têm muitos benefícios como uma eficiência elevada, mas apresentam várias desvantagens inerentes, como por exemplo, o calor residual que não pode ser normalmente utilizado de forma eficiente (devido ao alto custo do transporte a longas distâncias), e a perda de

energia durante a transmissão. A geração e distribuição de energia descentralizada seria uma maneira de resolver as desvantagens dos motores de combustão interna (ICEs) e as células a combustível podem ser aplicadas para este fim. Embora tenham um custo maior, as células a combustível apresentam várias vantagens importantes sobre os ICEs, como a eficiência de conversão elétrica, alta potência, baixo nível de ruído, baixa emissão e fácil aumento de escala [19].

### **3.4.3. Barreiras para comercialização**

A comercialização mundial de largo uso de células a combustível PEMFC ainda não é uma realidade [22] e os maiores obstáculos são a durabilidade e o custo [23]. Os componentes da célula a combustível tais como o MEA, sofrem degradação durante as operações de longo prazo. As metas do departamento de energia dos EUA (DOE) para tempo de vida útil são de 40.000 h em 2011 com eficiência de 40% para energia distribuída e de 50.000 h para o ano de 2015 com eficiência de 60% para o transporte. O MEA é a parte principal e de alto custo na célula a combustível, sendo constituído de uma membrana de Nafion<sup>®</sup>, camada de difusão gasosa e catalisador (geralmente baseados em Pt) [24]. No ano de 2010 o status do custo da célula a combustível ficou em média \$55/KW [25] próximo do alvo estimado na figura 4.

Avanços científicos são necessários para superar as barreiras relacionadas ao custo e à durabilidade e assim permitir a comercialização de células a combustível. Avanços na tecnologia de materiais, compreensão de ferramentas fundamentais e desenvolvimento de modelos analíticos e experimentais são particularmente importantes no estágio de desenvolvimento atual das células a combustível [23]. Por exemplo, compreender o fenômeno e evitar com que a água inunde o eletrodo, que é uma parte crítica e de grande importância para o desempenho e durabilidade da célula e a capacidade de modelar o transporte dos reagentes e as reações eletroquímicas nos eletrodos, sobretudo no cátodo onde o oxigênio sofre uma lenta reação de redução e a água é gerada como produto [19]. A Figura 4 mostra a composição dos custos de células a combustível.

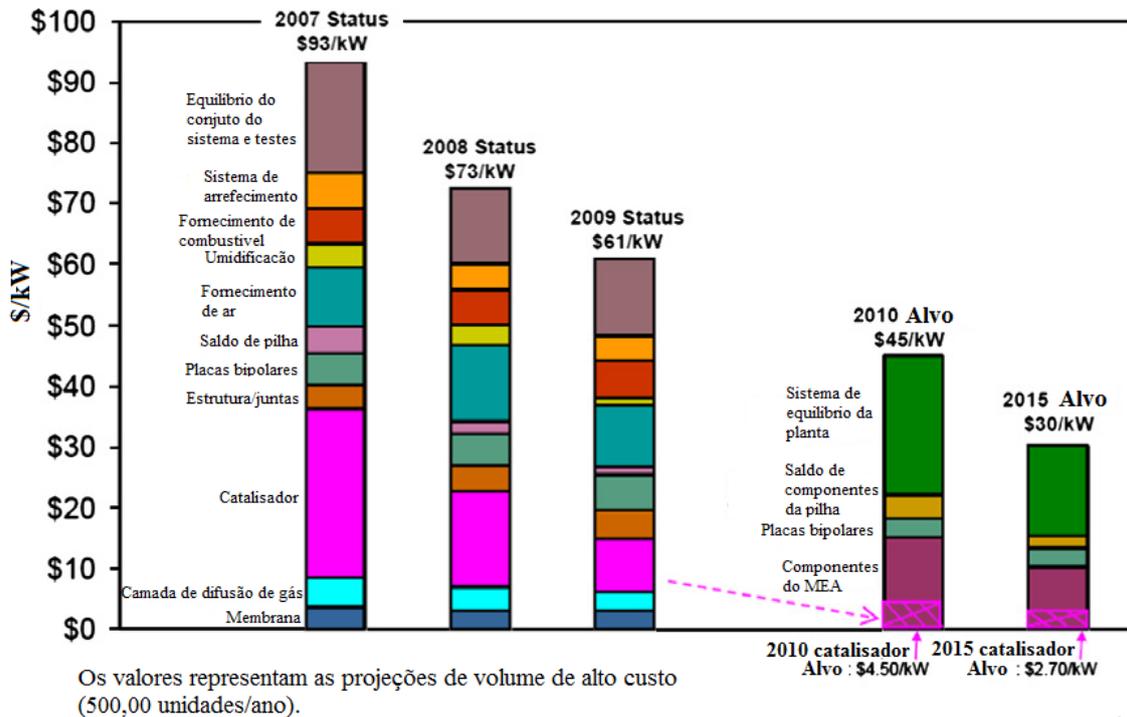


Figura 4 - Custo dos componentes de uma célula a combustível (Adaptada de [19]).

### 3.4.4. Necessidade de pesquisas fundamentais

Os fenômenos envolvidos na operação da célula a combustível PEMFC são complexos, envolvendo transferência de calor, das espécies e transporte de carga, fluxos polifásicos, e reações eletroquímicas. O entendimento desses fenômenos físicos e sua relevância para as propriedades dos materiais são extremamente importantes para superar os dois grandes obstáculos, durabilidade e custo.

Especificamente, como mostrado na Figura 5, os fenômenos físicos são altamente acoplados aos fenômenos de transporte não-lineares e eletroquímicos que ocorrem durante a operação da célula a combustível, sendo: (1) Gás hidrogênio e o ar são forçados (por bombeamento) a escoar pelas GFCs (*gas flow channel*) do ânodo e cátodo, respectivamente, (2) Fluxo de  $H_2$  e  $O_2$  através dos poros da camada de difusão de gás para a camada catalítica, (3)  $H_2$  é oxidado na CL (*catalyst layers*) do ânodo, liberando prótons  $H^+$  e elétrons, (4) Prótons  $H^+$  migram e a água é transportada através da membrana, (5) Elétrons são conduzidos através do suporte de carbono para o coletor de corrente do ânodo e depois para o coletor de corrente do cátodo, através de um circuito externo, (6)  $O_2$  é reduzido na presença de prótons  $H^+$  e elétrons formando água

na CL do cátodo, (7) a água (produto) é transportada para fora da CL do cátodo, através da GDL/MPL do cátodo, e eventualmente para fora do GFC do cátodo, e (8) Calor é gerado pela ineficiência, principalmente na CL do cátodo, devido à lenta reação de redução de oxigênio, sendo conduzido para fora da célula através do suporte de carbono e das placas bipolares. Os fenômenos de transporte são tridimensionais porque os fluxos de combustíveis ( $H_2$ ) e oxidantes ( $O_2$ ) na GFC's do ânodo e do cátodo são geralmente para o transporte de prótons através da membrana e transporte do gás através dos respectivos GDL/MPL e CL. Quando estiver operando gerando corrente elétrica, com umidade relativamente alta, água líquida estará presente dentro da célula a combustível.

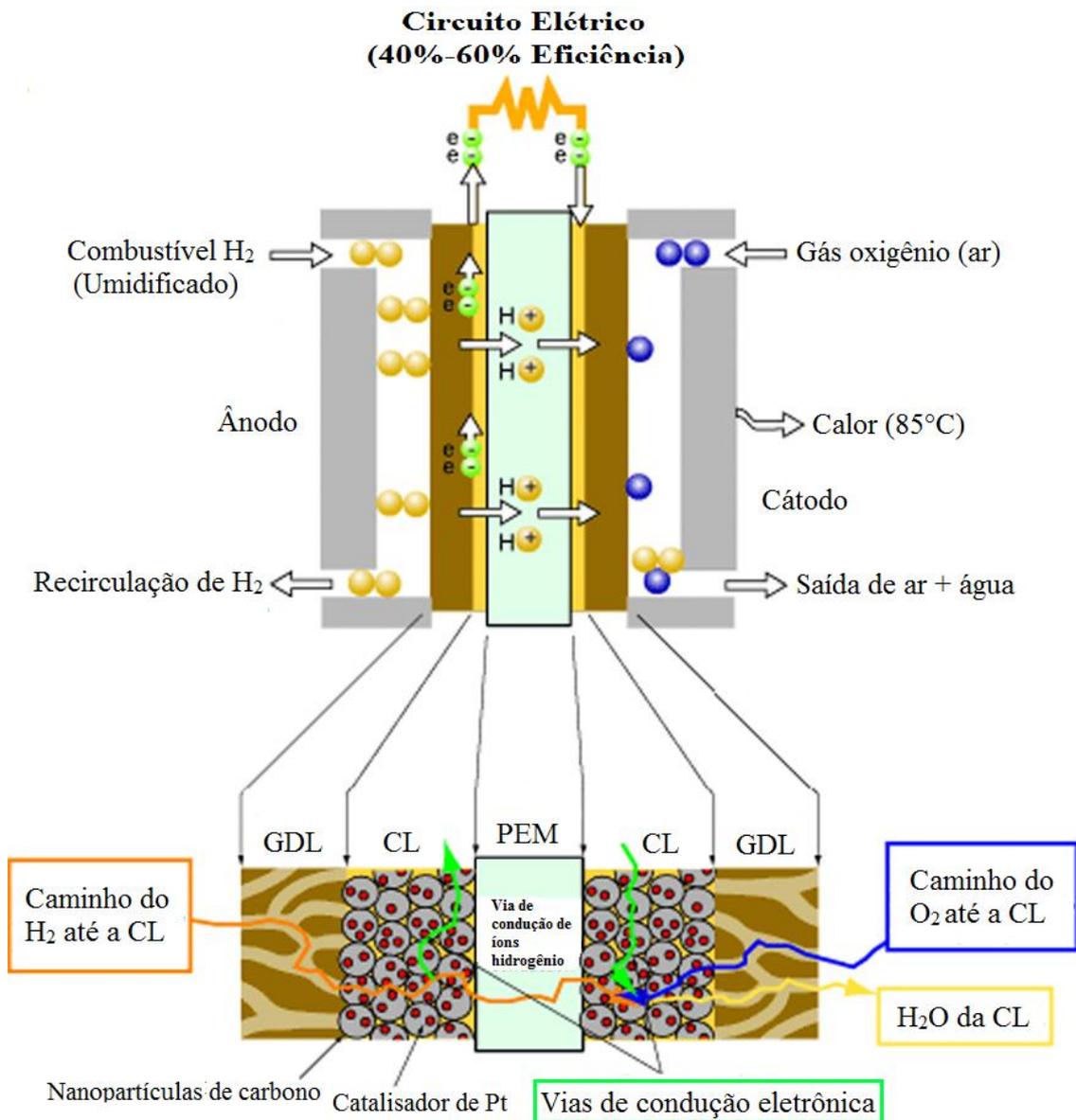


Figura 5 - Fenômenos em uma célula a combustível PEMFC: corte bidimensional (Adaptada de [19]).

### 3.4.5. Principais componentes da PEMFC e suas funções

A PEMFC, representada esquematicamente na Figura 5, tem os seguintes componentes e funções:

**a) Membrana:** É uma fina camada de eletrólito (geralmente 10-100  $\mu\text{m}$ ) que conduz prótons do ânodo para o cátodo. O material desejável de membrana deve exibir alta condutividade iônica, evitando o transporte de elétrons e o *cross-over* do combustível hidrogênio a partir do reagente do ânodo e de oxigênio do cátodo. Além disso, deve ser quimicamente estável em um ambiente com radicais HO e HOO, termicamente estável durante o funcionamento e mecanicamente resistente. Membranas atuais são principalmente baseadas no ácido perfluorosulfônico, sendo o mais pesquisado o Nafion<sup>®</sup> (desenvolvido pela empresa DuPont em 1960), que tem uma estrutura de suporte principal de politetrafluoretileno (PTFE, conhecido pelo nome comercial de Teflon). O ácido sulfônico, que são grupos funcionais do Nafion<sup>®</sup>, fornece locais de carga para o transporte de prótons. Outros materiais poliméricos perfluorados, como Neosepta-F<sup>TM</sup> (Tokuyama), Gore-Select<sup>TM</sup> (W.L. Gore & Associates, Inc.), Flemion<sup>TM</sup> (Asahi Glass Company), Asiplex<sup>TM</sup> (Asahi Indústria Química) são também adotados para aplicação em células a combustível PEMFC. No entanto, os materiais que podem operar em altas temperaturas (100-200°C) são mais desejáveis [26, 27]. As membranas baseadas em Nafion<sup>®</sup> apresentam um alto custo, devido principalmente ao seu processo de fabricação complexo [28].

**b) Camada catalítica (CL):** É onde a oxidação do hidrogênio ou a reação de redução de oxigênio ocorre. A CL é normalmente muito fina (cerca de 10  $\mu\text{m}$ ) com várias fases contidas para a reação eletroquímica: (1) suporte de carbono com partículas de catalisador de Pt dispersas na superfície do carbono, (2) ionômero e (3) espaço vazio. O catalisador tem um papel fundamental para reduzir a barreira de ativação da reação. O hidrogênio é oxidado no ânodo, enquanto que o oxigênio é reduzido no cátodo, tendo a Pt ou uma liga de Pt (Pt-Co, Pt-Ni, Pt-Fe, Pt-V, Pt-Mn-Cr e Pt) como catalisador, portanto, o CL contribui com uma parcela significativa para o custo de uma célula a combustível [29]. Além da redução da carga de Pt, uma área ativa de pesquisa consiste na exploração de novos materiais como catalisadores. Dois focos principais têm ganhado destaque, substituir a Pt por outro metal menos precioso e mais acessível,

como rutênio ou paládio [30, 19], ou utilizar catalisadores de metais não preciosos devido à adsorção local de CO na Pt causando severas perdas de desempenho da célula. Para melhorar a tolerância ao CO em células PEMFC, o uso de catalisadores binários Pt-Ru foi proposto em 1980 e vários materiais tolerantes a CO (zeólitas, Pt-Mo, etc) para catalisadores estão sob investigação [19]. Outra questão está relacionada à durabilidade da CL, pois esta está suscetível à degradação durante a operação. O mecanismo de degradação primária é a aglomeração de Pt ou a perda de sítios ativos. Além disso, as impurezas nos reagentes, tais como o NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, CO, NO<sub>x</sub> e SO<sub>2</sub>, podem bloquear sítios catalíticos, reduzindo a região ativa do catalisador. Também, devem-se evitar inundações na CL [31], pois o teor de água na CL do cátodo afeta diretamente a condutividade protônica e, portanto, a distribuição dos íons participantes da reação no eletrodo [19].

**c) Canal de fluxo de gás, canal de refrigeração e placas bipolares (BPs):** Os canais de fluxo de gás (GFCs) provêm o fornecimento e a distribuição de combustíveis reagentes de hidrogênio e oxigênio para as reações e removem a água como subproduto. Eles estão localizados no interior das placas bipolares com uma dimensão típica da seção transversal de cerca de 1 mm. A oferta insuficiente de reagentes levará à falta de hidrogênio/oxigênio, reduzindo o desempenho e a durabilidade da célula. As placas bipolares (BP) fornecem o suporte mecânico para o MEA e a passagem para os dois condutores de calor e de transporte de elétrons. A fabricação das BPs juntamente com as GFCs contribui com uma importante parte no custo da célula a combustível [18]. A degradação da BP, como o fissuramento por corrosão da placa de metal, pode reduzir a vida útil da célula a combustível. Os canais de refrigeração podem ser usinados dentro da placa bipolar, sendo essencial para a remoção de calor residual em grande escala da célula [32]. A BP comercialmente utilizada é feita de grafite não poroso, que é quimicamente estável, altamente condutora de elétrons e calor, existindo, porém várias desvantagens tais como fragilidade e alto custo de fabricação. Outros materiais em desenvolvimento incluem metais como alumínio, ferro, aço inoxidável [33, 34], titânio e níquel [35], compósito polimérico [36, 37] e materiais baseados em carbono [19]. As ligas metálicas podem ser ideais para a BP porque elas têm baixo custo e alta oferta no mercado, oferecem alta condutividade térmica e elétrica, e podem ser feitas facilmente em chapa fina ou em forma de folhas (< 1 mm de espessura). O método de

selagem/moldagem é promissor para reduzir significativamente os custos comparados às placas bipolares de grafite usinadas. No entanto, os metais podem estar sujeitos à corrosão em ambientes de operação da PEMFC, resultando na contaminação dos íons metálicos na membrana [38]. Os canais de refrigeração devem ser adicionados para manter a célula a combustível em sua temperatura de operação ideal quando uma grande quantidade de calor é gerada [19].

**d) Camada de difusão de gás (GDL) e micro-porosa (MPL):** A camada de difusão de gás e a camada micro-porosa formam o chamado meio de difusão, desempenhando múltiplos papéis, tais como: (1) Conexão eletrônica entre a placa bipolar e o canal de fio-terra e o eletrodo, (2) passagem para o transporte de reagentes e de remoção de calor/água, (3) suporte mecânico para o MEA, (4) proteção da camada catalítica contra corrosão ou erosão causada pelo fluxo de gases reagentes ou outros fatores [39]. Na seção 3.5 esta camada será estudada em detalhes.

### 3.5. Camada de difusão de gás (GDL)

A camada de difusão de gás (GDL) promove o transporte difuso dos reagentes gasosos até a camada catalítica de modo a evitar uma possível ruptura da membrana pelo impacto dos reagentes na superfície da membrana, sendo assim importante entender as características morfológicas de uma GDL.

Dentro da MEA, a camada de difusão de gás (GDL) é a ponte entre as placas bipolares e a camada catalítica [40]. A GDL é normalmente composta por um tecido de carbono e adicionada uma subcamada chamada de camada micro-porosa (MPL) composta por PTFE (politetrafluoretileno) e nanopartículas de carbono, que tem como função melhorar a gestão de água e as suas diferentes formas de atuação na célula resultantes da variedade de aplicação de GDL [41, 42]. O material de apoio deve possuir as seguintes características: porosidade, condutividade elétrica, hidrofobicidade, ser quimicamente estável e mecanicamente resistente [43]. A MPL é composta de nanopartículas de carbono e solução hidrofóbica (tal como, PTFE) que implica em algumas alterações na rugosidade da sua superfície, na distribuição de tamanho dos poros e na resistência mecânica do substrato. A aplicação de negro de fumo e fluoro resinas sinterizadas proporciona à MPL características como condutividade eletrônica

suficiente e hidrofobicidade [44]. Processos físicos na GDL, além do transporte por difusão, incluem o desvio de fluxo de gás induzido pela diferença de pressão entre canais vizinhos [45, 46]. O transporte dentro da GDL está intimamente relacionado à estrutura da mesma, desempenhando um papel importante na conversão de energia. As GDLs têm geralmente 100-300  $\mu\text{m}$  de espessura. O material comercialmente usado é à base de fibra de carbono como meio poroso: fibras formando um tecido, ou unidas por uma resina formando um papel [19], sendo o desempenho do tecido maior que o do papel com a umidificação interna da célula. As características estruturais do tecido e do papel de carbono explicam a diferença de desempenho observada [47].

Tecido e papel de fibra de carbono tornou-se o substrato mais eficaz para PEMFC, devido a sua excelente estabilidade química, térmica e alta resistência mecânica. No entanto, o papel de carbono é frágil e rígido, tornando difícil evitar danos durante o processo de operação da célula. O tecido de carbono demonstra boa compressão, elasticidade e flexibilidade contornando as desvantagens do papel de carbono. A estrutura e função de trabalho da GDL são complexas e dependem fortemente do método de fabricação [44]. No entanto, mesmo que o MEA baseado em tecido de carbono tenha um desempenho de potência superior ao baseado em papel de carbono, existe atualmente um considerável interesse associando propriedades e custos do papel de carbono para aplicação industrial comparado ao uso de um tecido de carbono, sendo o papel de carbono o mais conveniente para fabricar uma MPL ou camada catalítica sobre ele na visão do mercado [48].

A GDL e a MPL se localiza entre a camada de catalisador e a GFC. Embora a GDL e a MPL não apresentem sítios para as reações eletroquímicas, elas são conhecidas por desempenhar um papel importante no fornecimento de gases reagentes, facilitando acesso aos sítios catalíticos e remoção eficaz de água produzida a partir do eletrodo, como ilustrado na Figura 6.

Os problemas de transporte de massa em uma PEMFC podem ser classificados em três categorias: (1) Inundação por água, ou seja, água no estado líquido fica aprisionada dentro do eletrodo interrompendo o fluxo dos gases reagentes através do canal de fluxo, (2) Diluição da concentração de oxidante devido ao uso de ar contendo contaminantes ao invés de oxigênio puro e (3) Esgotamento do reagente ao longo do canal de fluxo, que resulta em uma distribuição não uniforme sobre toda a área do

eletrodo especialmente em célula a combustível de larga escala [49]. Uma adequada gestão da água é fundamental para obter um desempenho estável das células PEMFC. Por outro lado, água é necessária para hidratar a membrana e realizar a condução iônica, ou seja, quanto maior o teor de água maior é a condutividade iônica. A água pode ser introduzida por umidificação externa ou como o produto da reação de redução do oxigênio no lado do cátodo. Porém, se a água inunda os poros das camadas catalíticas e de difusão de gás, haverá uma maior resistência ao transporte de massa, ou seja, ao fluxo de reagentes. Claramente, a água desempenha um papel contrastante e sua adequada gestão faz-se necessária [48].

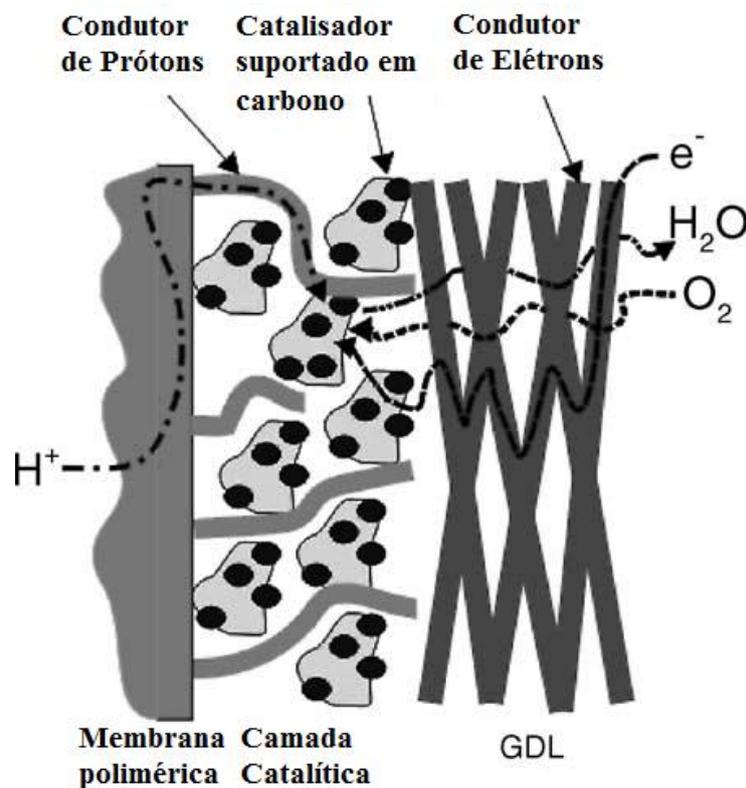


Figura 6 - Transporte de gases, prótons e elétrons em uma célula PEMFC (Adaptada de [50]).

### 3.5.1. Características da GDL

O desempenho da PEMFC é fortemente influenciado por características interdependentes, tais como gestão de água, porosidade e estrutura da GDL. Ela deve possuir propriedades combinadas e equilibradas de hidrofobicidade e hidrofilicidade

para garantir que o sistema funcione sem inundações e em alta umidade. A dimensão dos poros da GDL (1-100 $\mu\text{m}$ ) e o estado da superfície afetam o fluxo de água. A Figura 7 explica o efeito no transporte de água nos poros da GDL: (a) na côncava a água flui facilmente em contato com um poro hidrofílico, (b) no convexo, o fluxo ocorre em um poro hidrofóbico de mesma dimensão, (c) o fluxo é limitado e exige um maior tamanho de poro.

A GDL ideal deve apresentar propriedades como: boa difusão dos gases, rigidez à flexão, porosidade, hidrofobicidade, permeabilidade ao ar e a difusão de vapor de água, condutividade elétrica, morfologia da superfície livre de fissuras, integridade mecânica, alta estabilidade oxidativa e durabilidade em diferentes condições de trabalho, incluindo o resfriamento [50].

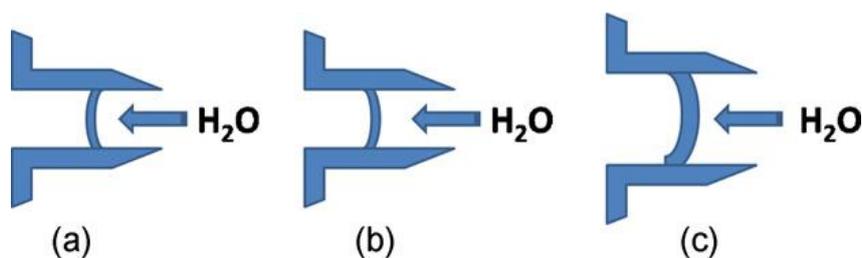


Figura 7 - Estrutura: (a) hidrofílica, (b) hidrofóbica menor e (c) poro hidrofóbico maior mostrando o transporte de água (Adaptada de [50]).

### 3.5.1.1. Hidrofobicidade e hidroflicidade

Em uma célula a combustível PEMFC, altas densidades de corrente geram uma grande quantidade de água que se condensa nos poros do eletrólito, limitando o acesso dos reagentes aos sítios catalíticos. Esse fenômeno de inundação é um importante fator limitante do desempenho da célula, sendo importante minimizar perdas parasitas pela gestão adequada dos reagentes e da água. Abordagens diferentes têm sido adotadas para obter um melhor desempenho qualitativo e quantitativo da célula a combustível. Estudos aplicados a ambos os meios de difusão, hidrofílico e hidrofóbico, mostraram que o transporte de água em estado líquido em toda a GDL é controlado por forças capilares resultantes do gradiente de saturação da fase [50].

Inúmeros trabalhos de pesquisa teórica e experimental visam desenvolver uma GDL de maior eficiência abordando as características hidrofóbicas e a morfologia da superfície da GDL. O aumento do conteúdo hidrofóbico, com a adição do PTFE poderia melhorar o transporte do gás e água quando uma célula opera em condições de alagamento, embora o carregamento excessivo de PTFE possa levar à inundação na camada de catalisador. O tratamento hidrofóbico e uma maior permeabilidade ao ar do substrato GDL foram relatados para melhorar o desempenho da PEMFC [50].

Uma MPL composta de negro de fumo e de um agente hidrofóbico pode melhorar a condutividade elétrica e o transporte de massa. Uma distribuição homogênea de carbono e PTFE são desejáveis para garantir uma estrutura porosa uniforme para um transporte de massa eficiente e uma boa condutância eletrônica no plano. A escolha de uma boa estratégia de preparação é decisiva para a obtenção de uma suspensão homogênea. Geralmente, a propriedade hidrofóbica de uma MPL é ajustada através da aplicação de diferentes ligantes e do controle do seu teor. Na maioria dos casos, o fator mais importante que influencia a hidrofobicidade da GDL é o teor de PTFE na MPL e quanto maior o teor de PTFE, mais hidrofóbica é a GDL. No entanto, um caminho hidrofílico também é necessário para o transporte de líquidos, como mostrado na Figura 8 [54].

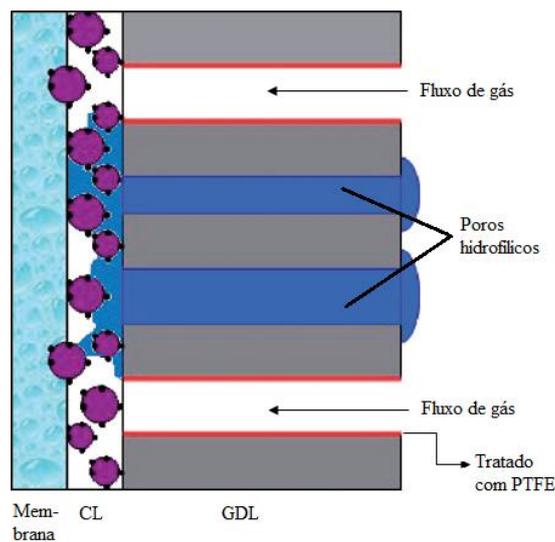


Figura 8 - Representação esquemática da molhabilidade ideal de uma GDL tratada com a MPL (Adaptada de [51]).

Os macro-poros formados por PTFE devem ser hidrofóbicos e, principalmente, permitir a passagem de gás. Os micro-poros obtidos do pó de carbono funcionam como passagem de água líquida, pois o vapor de água é facilmente condensado nos pequenos poros, e os meso-poros com PTFE são hidrofóbicos, enquanto aqueles sem PTFE são hidrofílicos. Porosidade hidrofóbica/hidrofílica e distribuição do tamanho dos poros são parâmetros importantes na microestrutura da GDL. A propriedade hidrofóbica da MPL é geralmente caracterizada pela medição do ângulo de contato sendo mais comum o procedimento de medição da gota séssil [51, 52].

### **3.5.1.2. Permeabilidade**

Em uma PEMFC, água em fase líquida é produzida durante sua operação. A água é transportada entre a interface da camada catalítica e a camada micro-porosa do eletrodo, sendo direcionada através da MPL para a camada catalítica seguindo para o canal de fluxo do cátodo. Durante o transporte de água, o gradiente de pressão capilar deve superar o gradiente de pressão negativo da fase gasosa. A baixa permeabilidade e a resistência ao fluxo geram um aumento do gradiente de pressão de gás. A baixa permeabilidade da GDL está associada com altos níveis de saturação de água na GDL. Isso equivale a uma baixa porosidade efetiva da GDL que acaba afetando a capacidade de difusão do oxigênio para a camada catalítica. Em canais de fluxo interligado, a fase gasosa é forçada a partir de canais de alta pressão para o de canais de baixa pressão através da GDL, principalmente por convecção. Coeficientes de permeabilidade dos componentes da GDL são importantes na compreensão da relação entre as propriedades químicas e a estrutura da GDL com suas funções para a célula [50]. Vários estudos teóricos e experimentais têm mostrado que a permeabilidade no plano da GDL é um parâmetro fundamental para o melhor desempenho da PEMFC. A pressão aplicada para selar uma PEMFC, alterações da espessura da GDL e sua porosidade afetam as propriedades de transporte da GDL. Por exemplo, a permeabilidade a gás reduz como resultado da compressão da GDL, enquanto as condutividades térmicas e elétricas aumentam [53].

### 3.5.1.3. Condutividade elétrica

Na PEMFC, uma das principais funções da GDL é o transporte de elétrons da camada catalítica para o canal de fluxo de gás (GFC) e vice-versa [54]. A resistência elétrica entre a GDL e as placas bipolares onde está contido o canal de fluxo de gás é um dos fatores cruciais que contribuem para a perda de tensão na operação da PEMFC, ou seja, a GDL deve ter uma boa condutividade elétrica, visto que a resistência lateral eletrônica é afetada pela condutividade eletrônica, espessura da GDL e a largura do canal de gás que desempenha um papel crítico na determinação da distribuição de corrente e no desempenho da célula [50].

A condutividade elétrica na direção transversal do plano é importante e geralmente indicada pela maioria dos fornecedores de GDL. No entanto, a condutividade elétrica na direção do plano é tão importante quanto à condutividade transversal, e isso é devido ao fato de que a superfície da GDL não está totalmente em contato com a placa bipolar que hospeda os canais de fluxo (ver Figura 9), havendo uma resistência de contato entre a GDL e a placa bipolar, ocasionando uma das principais perdas ôhmicas do sistema. Em I e II na Figura 9, estão representados esquematicamente os possíveis caminhos percorridos pela corrente elétrica através da GDL até a camada catalítica.

A medida do fluxo de elétrons no material da GDL é normalmente realizada em uma montagem de uma área da amostra conhecida entre dois eletrodos altamente condutores (por exemplo, eletrodos banhados a ouro). O passo seguinte é medir a resistência à corrente elétrica da amostra de GDL, através da diferença de potencial. Nota-se que a GDL é tipicamente comprimida pela aplicação de uma pressão de 10 bar, que é o valor usual da pressão real de compressão da célula PEMFC, a fim de minimizar a resistência no contato entre os componentes da célula [54].

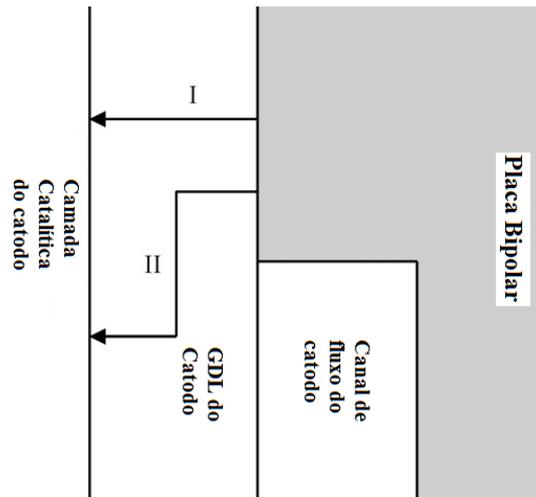


Figura 9 - Diagrama esquemático dos possíveis caminhos para a corrente elétrica através da GDL, I e II (Adaptada de [54]).

O método de quatro pontas tem sido empregado para medir a resistividade na direção do plano da GDL, sugerido pela norma ASTM C611 [55], que foi basicamente feito para medir resistividade elétrica de carbono. Normalmente, a GDL é tratada com PTFE para conferir a hidrofobicidade e também é pratica normal aplicar uma camada fina (MPL) de partículas de carbono e PTFE para estabelecer um bom contato entre a GDL e os outros componentes da célula, ou seja, a camada catalítica e a placa bipolar. Em estudos sobre o efeito do PTFE na resistência elétrica da GDL, foi constatado que a resistência elétrica e a hidrofobicidade aumentam quando a GDL é tratada com 3,5% em massa de PTFE [54].

#### 3.5.1.4. Estabilidade mecânica

O sucesso comercial das células PEMFC depende da sua durabilidade que esta associada à resistência mecânica das camadas de difusão de gás nas células. Muitas investigações têm relatado recentemente sobre a durabilidade eletroquímica e eletromecânica de camadas de células [56, 57]. A durabilidade é diretamente influenciada pelo mecanismo de degradação, que é distinto para cada camada (membrana, GDL e CL). Por exemplo, sob a perspectiva mecânica, a membrana, a CL e a GDL diferem em sua resistência mecânica de acordo com o respectivo material polimérico (dúcteis) a materiais frágeis. A interação entre estes modos de falha é a

chave para estudar a sua integridade estrutural, especialmente perto das regiões interfaciais [50, 58].

Um problema comum relacionado com a integridade estrutural da GDL é a compressão desigual [59, 60], que pode eventualmente reduzir a eficiência da célula por afetar diretamente a sua porosidade. Além disso, afetará a capacidade de gestão de água de toda a célula podendo levar à falha. A compressão da GDL também leva à ruptura de fibras de carbono e deterioração do revestimento hidrofóbico [57, 61]. Além disso, a GDL é um material altamente poroso (70% de porosidade) e, portanto, as fibras de carbono desempenham um papel fundamental na transmissão de força e de absorção de energia. A GDL não pode ser tratada como um material compósito convencional e, portanto, os princípios de design clássicos para definir modo de falha não podem ser aplicados [57].

Na superfície da BP, as fibras de carbono da GDL são submetidas a uma carga de compressão e, sob a área do canal, são submetidos à tração. Esta natureza de carregamento seguida por uma descarga parcial causada devido às condições de operação da célula a combustível pode causar fratura da fibra de carbono (tração ou compressão). A heterogeneidade da GDL está muito bem estabelecida e é interessante notar que todas as literaturas referem-se à distribuição aleatória de fibras de carbono, com distribuição variável de poros e material aglutinante [57].

### **3.5.2. Componentes comuns da GDL**

#### **3.5.2.1. Fibra de Carbono**

As fibras de carbono são uma importante forma industrial de carbono que tem sido produzida há muitos anos pela decomposição controlada e grafitação do carbono. O precursor mais comum é a poliacrilonitrila (PAN), com excelente rendimento de fibras de alta resistência, porém piche e celulose também podem ser usados. Variação do processo de grafitação produz fibras de alta resistência (em temperaturas de  $\sim 2600^{\circ}\text{C}$ ) ou de alto módulo (de  $\sim 3000^{\circ}\text{C}$ ), com outros tipos entre eles. Uma vez formada, aplica-se um tratamento de superfície para melhorar a ligação química da matriz e também para protegê-la durante o manuseio. O diâmetro de filamento da maioria dos tipos de fibra de carbono varia de 5-15  $\mu\text{m}$ . As fibras apresentam alta resistência à tração e à

compressão, e tem uma alta resistência à corrosão, fluência e fadiga. Por estas razões, as fibras são amplamente utilizadas em compósitos para a indústria automotiva e aeroespacial e estão agora sendo utilizadas na construção de células a combustível, especialmente em novas placas bipolares, e como camadas de difusão de gás, onde as fibras são entrelaçadas para formar um tecido de carbono [62].

### 3.5.2.2. Nanopartículas de Carbono

O aquecimento de praticamente qualquer material inerte contendo carbono em um ambiente livre de oxigênio produz um material conhecido como “negro de fumo”. Por exemplo, a fuligem é um pó de carbono obtido quando um composto de carbono é aquecido ao ar com um suprimento limitado de oxigênio. Negro de fumo, que pode ser considerado simplesmente uma forma amorfa de carbono, geralmente consiste de partículas esféricas de grafite, tipicamente abaixo de 50 nm de diâmetro, que podem coalescer em agregados de partículas e aglomerados de cerca de 250 nm de diâmetro [63]. As camadas individuais são grafite, os blocos básicos das partículas do negro de fumo. Cada cristalito consiste em várias camadas com um espaçamento interplanar na faixa de 0,35-0,38 nm. A morfologia e a distribuição granulométrica de negro de fumo são dependentes do material de origem e do seu processo de decomposição térmica. A distribuição de tamanho de partícula determina a área superficial e provavelmente a mais importante propriedade do negro de fumo em termos de uso final. Sob o microscópio eletrônico, alguns negros de fumo preparados por pirólise em temperatura muito elevada ( $> 2500^{\circ}\text{C}$ ) parecem ser amorfos, e são chamados de “carbonos duros”. Os negros de fumo adequados para aplicação em células a combustível podem ser obtidos das empresas de *Cabot Corporation (Vulcan XC-72R, Black Pearls BP 2000), Black Ketjen International, Chevron (Shawinigan), Erachem e Denka* [62].

O negro de fumo pode ser tratado quimicamente (por exemplo, acrescentando  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ou  $\text{ZnCl}_2$  como precursor do carbono) ou com vapor e/ou  $\text{CO}_2$  a  $800\text{-}1100^{\circ}\text{C}$  e alta pressão para ativar a microestrutura. Madeira, carvão, bagaço do coco são matérias-primas importantes para a produção de carvão ativado. Embora o tamanho das partículas de carvão ativado seja relativamente grande (tipicamente  $20\text{-}30\ \mu\text{m}$ ), o processo de ativação aumenta a micro-porosidade (por exemplo, a proporção de poros

que são  $< 2$  nm) e a área superficial (geralmente para  $800-1200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , dependendo do grau de ativação). Carvão ativado tem sido usado como suporte para catalisadores industriais de metais preciosos há muitos anos, e se tornou uma escolha natural para suportar os eletrocatalisadores em PAFC, AFC e PEMFC [62].

### **3.5.2.3. Papel de carbono**

Na PEMFC, o papel de carbono e o tecido de carbono são utilizados atualmente como suporte do catalisador nos eletrodos, para conduzir corrente elétrica e para a passagem dos gases [64]. Apresenta uma baixa espessura, altamente condutor, leve e com pequenos poros, o papel de carbono tem sido considerado como o eletrodo condutor ideal para células a combustível [65]. O papel de carbono feito de fibra de carbono apresenta boas propriedades. No entanto, em altas temperaturas a contração torna-se maior, levando a mudanças estruturais da fibra e da matriz e o fechamento da porosidade. Todos esses fatores podem deteriorar as propriedades condutoras e o desempenho térmico, bem como as propriedades mecânicas do papel carbono [66].

A fim de melhorar o desempenho global do papel carbono, estudos têm sido focados na sua confecção [65]. Geralmente, o papel carbono é preparado pelo método convencional, no qual os materiais são impregnados por uma resina líquida em precursor de carbono e, posteriormente, convertidos em carbono por aquecimento em uma atmosfera inerte. Recentemente, foi relatado o desenvolvimento de um novo método de preparação do papel de fibra de carbono, onde as fibras foram aquecidas em atmosfera inerte, e expostas a compostos orgânicos gasosos. Geralmente, os hidrocarbonetos se decompõem para depositar uma camada de carbono pirolítico na superfície da fibra. Este método, em comparação com o método convencional, apresenta as seguintes vantagens: aumento da homogeneidade, redução de encolhimento e de trincas e alta condutividade [67].

### **3.5.2.4. Agentes hidrofóbicos**

A GDL 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 [68].

A incorporação do agente hidrofóbico na GDL serve para unir as partículas de carbono em uma camada coesa e transmitir características hidrofóbicas à camada [69]. Além disso, a adição de nanopartículas de carbono proporciona condutividade elétrica no material [68].

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Materiais

Os materiais utilizados para elaboração da camada de difusão de gás (GDL) foram: Resina poliuretana à base de água NeoRez R-966 (PU, AVECIA), reticulante glutaraldeído (PRÓ-ANÁLISE), álcool isopropílico (PRÓ-ANÁLISE), disperbyk-2163® (aditivo umectante e dispersante, BYK GARDNER), Fibras de carbono RC200P (0,22mm de espessura, BARRACUDA ADVANCED COMPOSITES), Carbono Vulcan XC-72 (área superficial  $\sim 240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , CABOT) e politetrafluoretileno 10% em massa na solução de água (PTFE, ALDRICH). A Tabela 2 descreve detalhadamente esses materiais e suas funções.

Tabela 2 - Descrição dos materiais utilizados e suas funções no sistema.

<b>Materiais</b>	<b>Composição</b>	<b>Condições</b>	<b>Função</b>
Fibras de carbono	1 g	Fibras curtas com 5 mm de comprimento	Promover sustentação mecânica e conduzir elétrons
Resina PU à base de água	1 g e 2 g	Utilizada na forma comercial	Promover a ligação entre as fibras
Dispersante (Disperbyk®2163)	0,4 g (40% da massa de fibra de carbono)	Utilizado na forma comercial	Auxiliar na dispersão das fibras na resina.
Álcool isopropílico	10 mL	Utilizado na forma comercial	Solvente
Reticulante Glutaraldeído (25% em água)	100 $\mu\text{L}$	Utilizado na forma comercial	Promover as reticulações químicas da resina.
Carbono Vulcan XC-72	0,05 g; 0,10 g e 0,20 g (na solução PTFE) e 1 g e 0,5 g (na resina)	Utilizado na forma comercial	Promover condutividade elétrica à amostra

## 4.2. Métodos

### 4.2.1. Elaboração da GDL

Na Figura 10 está o fluxograma que mostra o procedimento utilizado para a elaboração da GDL a partir das fibras curtas de carbono. Foram confeccionados dois tipos de GDL, com e sem a presença de nanopartículas de carbono Vulcan. As GDLs foram obtidas variando-se a proporção de resina PU e fibras curtas de carbono em massa, 1:1 ou 2:1. Avaliou-se as quantidades adequadas dos materiais envolvidos para a obtenção de características desejadas da GDL tais como boa dispersabilidade das fibras e resistência mecânica.

O procedimento experimental para a dispersão das fibras curtas de carbono na resina PU está mostrado na Figura 13. As amostras foram preparadas através de uma mistura de resina PU, dispersante para auxiliar na desaglomeração da fibra na solução e o álcool isopropílico como solvente. Em seguida, foram adicionadas as fibras curtas de carbono na mistura e, por fim, o agente reticulante para promover a reticulação da resina. Foi utilizada uma agitação mecânica constante de 800 rpm, à temperatura ambiente, pelo período de 20 min., com o auxílio do ultrassom (Thornton T14), e em seguida a mistura foi colocada no molde e prensada a uma pressão de 28 MPa a uma temperatura de 90 °C e logo após foram tratadas termicamente a 60°C, esse procedimento foi feito para todas as amostras.

No caso das amostras que foram elaboradas com a inserção de nanopartículas de carbono no sistema, avaliou-se a variação de sua quantidade em massa (figura 11). As nanopartículas de carbono foram inseridas na resina PU previamente dispersas em álcool isopropílico com a utilização do ultrassom, e misturada à resina onde posteriormente foram adicionadas as fibras curtas de carbono, seguido do processo descrito anteriormente de prensagem e cura.

A amostra de melhor desempenho foi encaminhada ao pós-tratamento para a deposição da MPL através do processo de *dip-coating* como mostrado na Figura 12. Foram estudados a quantidade em massa de nanopartículas carbono na solução de PTFE e o tempo de imersão das amostras na solução. Após o processo *dip-coating*, as amostras foram tratadas termicamente em estufa com circulação de ar a uma temperatura entre 55-60 °C pelo período de aproximadamente 2 h.

Nos fluxogramas das Figuras 10-12 está representado esquematicamente o estudo que foi dividido em três sistemas: a) GDL sem a presença de carbono Vulcan na matriz polimérica, b) GDL com a presença de nanopartículas de carbono Vulcan na matriz polimérica, e c) GDL com o pós-tratamento pelo processo de *dip-coating* em solução de PTFE, variando-se a quantidade de nanopartículas de carbono Vulcan na mesma e o tempo de imersão da GDL de proporção 1:1 (resina:fibra de carbono) na solução, para conferir o equilíbrio entre as características de condutora elétrica/hidrofobicidade à GDL para se obter uma operação eficiente na célula.

Os equipamentos e seus parâmetros operacionais utilizados na elaboração da GDL foram:

- a) Agitador mecânico FISATOM modelo 713D, operando com rotação constante de 800 rpm;
- b) Ultrassom Thornton T14, operando por 20 min. à temperatura ambiente (~25 °C);
- c) Prensa hidráulica MARCONI modelo MA 098/A 3030, operando a uma pressão de 28 MPa à temperatura de 90 °C por 30 min para prensagem da amostra em um molde de aço de  $3 \times 12 \text{ cm}^2$ ;
- d) Estufa MARCONI de secagem com renovação/circulação de ar modelo MA-035/1, operando a 60 °C por 2 h.

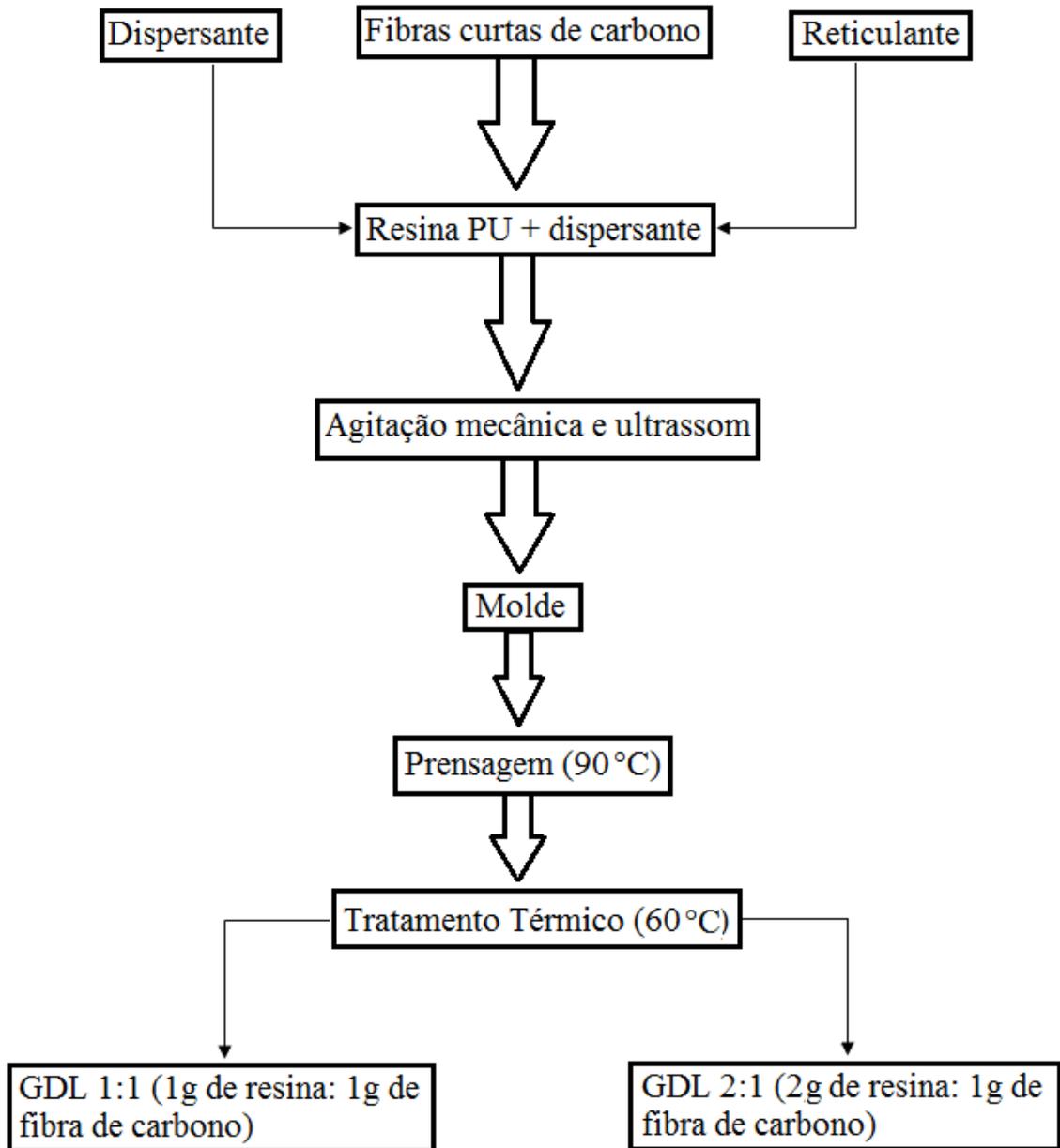


Figura 10 - Fluxograma do procedimento experimental das variações de resina PU.

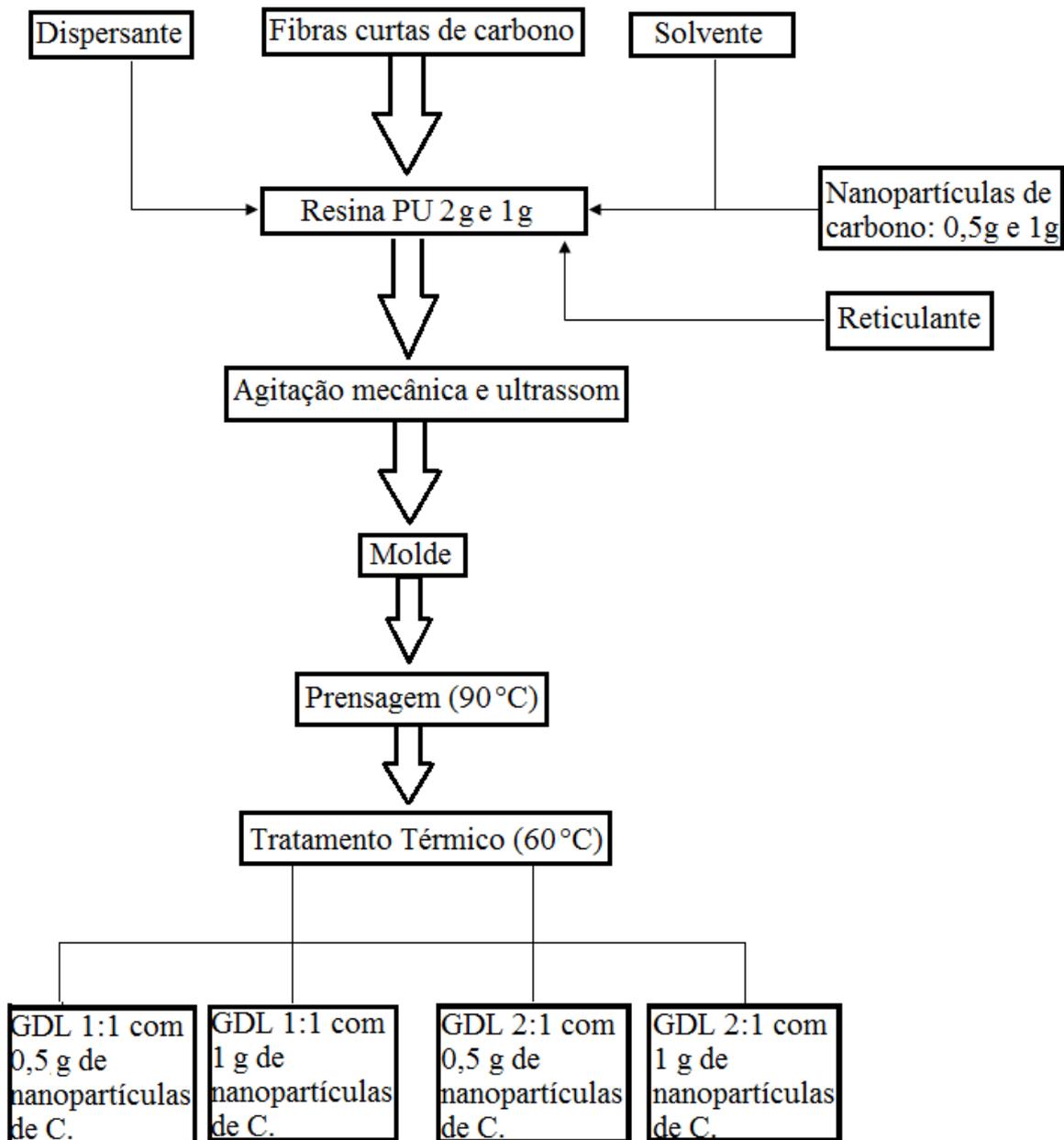


Figura 11- Fluxograma do procedimento experimental da variação de nanopartículas de carbono.

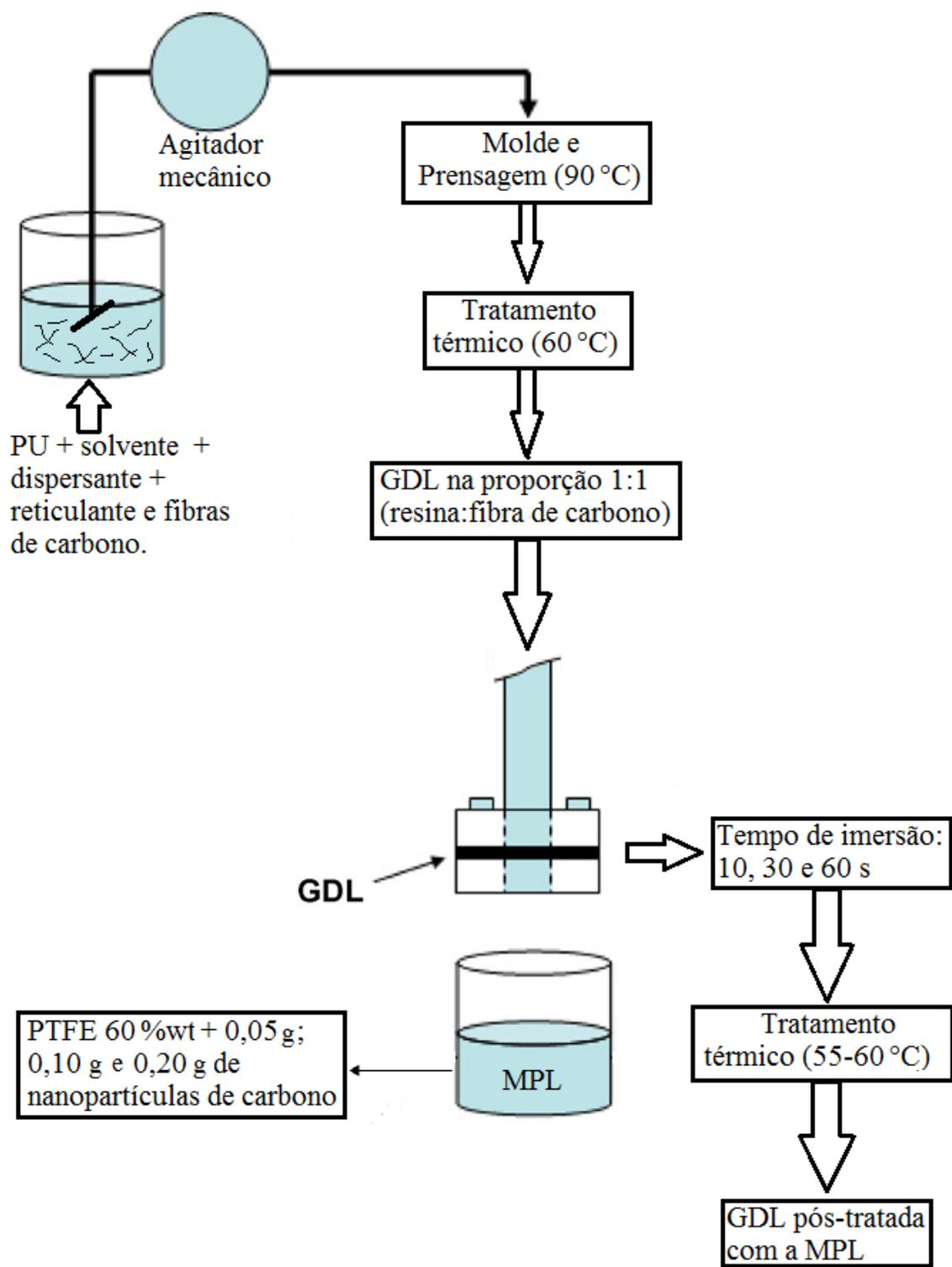


Figura 12- Fluxograma do procedimento experimental do pós-tratamento da GDL.

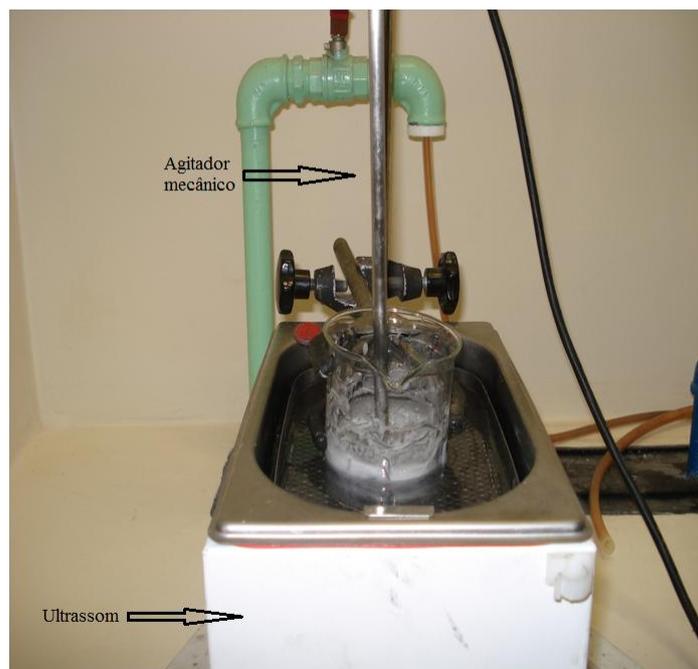


Figura 13 - Sistema utilizado para a dispersão das fibras de carbono.

A Tabela 3 descreve às amostras utilizadas no estudo sem e com o pós-tratamento e suas respectivas variações de fibra de carbono, resina PU e nanopartículas de carbono Vulcan para elaboração da GDL. As nanopartículas de carbono Vulcan foram utilizadas na matriz polimérica nas seguintes amostras: PU 1:1\_1,0; PU 1:1\_0,5; PU 2:1\_1,0; PU 2:1\_0,5 e na solução de PTFE, para o pós-tratamento, nas PU 1:1\_0,05; PU 1:1\_0,10; PU 1:1\_0,20.

Tabela 3- Descrição das amostras estudadas.

<b>Amostra</b>	<b>Fibra de carbono (g)</b>	<b>Resina PU (g)</b>	<b>Carbono Vulcan (g)</b>	<b>Tempo de imersão (s)</b>
PU 1:1	1	1	-	-
PU 2:1	1	2	-	-
PU 1:1_1,0	1	1	1	-
PU 1:1_0,5	1	1	0,5	-
PU 2:1_1,0	1	2	1	-
PU 2:1_0,5	1	2	0,5	-
PU 1:1_0,05	1	1	0,05 na solução de PTFE	10
				30
				60
PU 1:1_0,10	1	1	0,10 na solução de PTFE	10
				30
				60
PU 1:1_0,20	1	1	0,20 na solução de PTFE	10
				30
				60

#### **4.2.2. Obtenção da MPL (Camada micro-porosa)**

##### **4.2.2.1. Preparo da solução precursora**

A solução precursora baseou-se na mistura de PTFE com carbono Vulcan XC-72. Segundo o procedimento de trabalhos anteriores [70], foi variada a quantidade em massa do pó de carbono Vulcan XC-72, constituinte da MPL. A camada foi preparada através da dissolução de 0,05 g; 0,10 g e 0,20 g de carbono Vulcan XC-72 no álcool isopropílico com ajuda do ultrassom (Thornton T14), seguido da mistura da solução de PTFE 10% em massa em relação à água.

#### 4.2.2.2. *Dip-coating* em solução de PTFE

A GDL obtida foi imersa na solução precursora para formar a MPL sobre sua superfície, variando-se o tempo de imersão de 10, 30 e 60 s, à temperatura ambiente ( $\sim 25^{\circ}\text{C}$ ). A velocidade de deposição e retirada da amostra de  $20\text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ . Desejou-se avaliar o tempo mais adequado para se obter uma MPL uniforme no substrato através do sistema adotado e com isso obter uma GDL mais hidrofóbica sem afetar a sua característica condutora elétrica. As etapas de imersão, retirada e evaporação fazem parte deste procedimento, como ilustrado na figura 14.

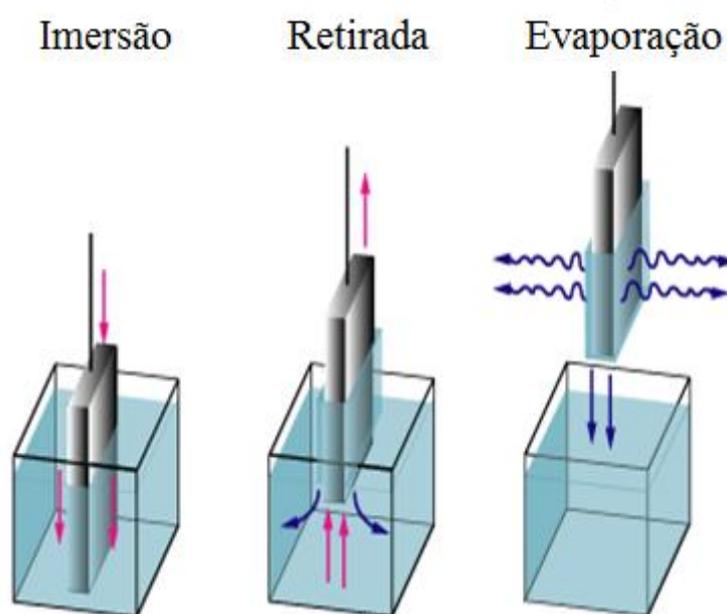


Figura 14 - Esquema ilustrativo das etapas da técnica de *dip-coating* (Adaptado de [71]).

#### 4.2.2.3- Tratamento térmico para evaporação do solvente

Após o processo de *dip-coating*, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico para remover os solventes e agregar a MPL no substrato. O tratamento térmico foi realizado em estufa com circulação de ar entre  $55$  e  $60^{\circ}\text{C}$  por um período de 2 h.

### 4.3. Caracterização

#### 4.3.1. Caracterização morfológica.

A morfologia superficial da GDL obtida com e sem a deposição da MPL foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV)-EDS. O equipamento utilizado foi o microscópio JEOL-JSM 5800, com tensão de aceleração 10 keV. As amostras foram previamente metalizadas com carbono para a obtenção das imagens.

#### 4.3.2. Ângulo de contato

Dentre os vários métodos para caracterização do ângulo de contato de superfícies hidrofóbicas, o mais conhecido é o método da gota sésil. Neste método, obtém-se, por microscopia óptica, o perfil de uma gota depositada sobre uma superfície horizontal [52]. O teste foi realizado a partir de um aparato desenvolvido pelo Laboratório de Laser & Óptica do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. As medidas foram realizadas em um sistema constituído por microscópio ótico no qual foi acoplada uma câmera Sony (XC-ST 70) com luz difusa transmitida. A aquisição da imagem foi feita e tratada utilizando o aplicativo *Surftens*.

No método, uma gota de água é colocada na superfície da GDL e o ângulo de contato é medido pela montagem de uma tangente ao ponto de três fases, onde o líquido toca a superfície sólida (figura 15). No entanto, o ângulo de contato medido através deste método é significamente dependente da rugosidade da superfície da GDL e do peso da gota da água [71]. Na análise foram realizadas duas medidas no ângulo em cada deposição de gota na amostra e assim obtendo o desvio padrão.

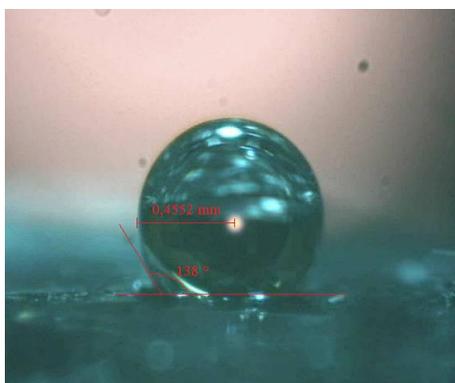


Figura 15- Exemplo de medida de ângulo de contato

### 4.3.3. Condutividade elétrica

A resistividade elétrica foi medida utilizando um multímetro digital de bancada modelo AGILENT 34410A, 30 PPM de precisão básica DC. As medições foram feitas pelo método padrão de quatro pontas, onde foi utilizada uma base com quatro pontas fixas e alinhadas, sendo que a distância entre as pontas eram iguais.

A medida foi feita com uma fonte de corrente contínua com tensão e corrente variáveis. Nas pontas externas, foi aplicada uma tensão e o material foi pressionado na base das pontas de modo a fechar o circuito de corrente. Um voltímetro (Minipa) foi utilizado para indicar a corrente estabelecida no circuito, em multímetro (AGILENT modelo 34410A) foi utilizado para determinar a tensão nas pontas internas. A Equação 4 foi utilizada para determinar a resistividade ( $\rho$ ):

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{i} \quad (4)$$

Onde:  $s$  é a distância entre as pontas,  $V$  é tensão aplicada e  $i$  é a corrente.

### 4.3.4. Análise térmica

Para a análise termogravimétrica (TGA), utilizou-se o equipamento modelo TGA2050 acoplado ao microcomputador *Software Thermal Advantage Instrument control e Universal Analysis*. A análise foi realizada na faixa de temperatura entre 25 e 500 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C.min<sup>-1</sup> em atmosfera de ar sintético. Essa análise foi realizada para verificar se a GDL suportaria a temperatura padrão de operação da célula a combustível PEMFC (100 °C) sem se degradar.

### 4.3.5. Ensaio de tração

A resistência à tração foi medida utilizando a máquina universal de ensaios INSTRON modelo 3369. O ensaio foi realizado com base na norma ASTM D828 a uma velocidade de ensaio constante (6,35 mm.min<sup>-1</sup>). As dimensões da amostra foi de 2,5 x 6 cm<sup>2</sup>, e a distância inicial entre as garras de fixação foi de 4,5 cm. Utilizou-se uma célula de carga de 5 kN, sendo realizados, em média, 5 amostras para cada sistema.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Avaliação da relação resina:fibra de carbono

O MEV foi utilizado para se observar o arranjo das fibras de carbono dispersos na resina PU. A Figura 16 mostra as micrografias obtidas por MEV das GDLs com diferentes proporções de resina:fibra de carbono (2:1 e 1:1).

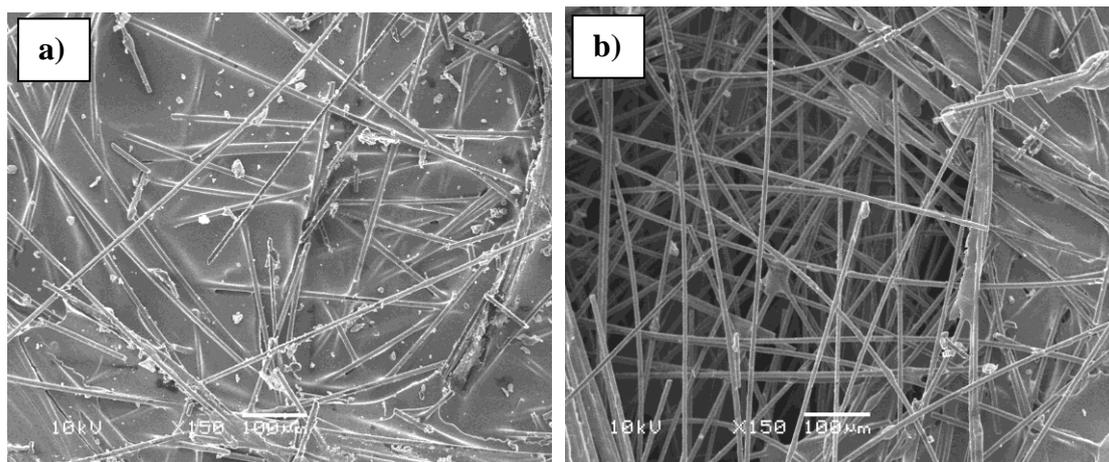


Figura 16 - Micrografias das GDLs com diferentes proporções PU:fibra de carbono: (a) PU 2:1 e (b) PU 1:1.

Na comparação entre os processos de dispersão com variações do teor de ligante, observa-se que em ambas houve uma boa dispersão da fibra de carbono na resina, indicando um arranjo aleatório das fibras, que contribui para uma condutividade similar em todas as direções da GDL [5]. Pode-se verificar também que esse tipo de distribuição gera espaços entre as fibras, que possibilita porosidade ao material, característica importante para um bom desempenho de sua função na célula PEMFC [64].

A função da resina PU é basicamente fazer a junção entre as fibras de carbono, proporcionando a formação de uma espécie de manta e assim formando uma GDL para posterior deposição da MPL. De fato, a presença da resina com tal funcionalidade pode ser observada na Figura 16 (a-b). Considerando que a resina polimérica é um isolante elétrico, a redução de sua quantidade deve promover condutividade elétrica da GDL e apresentar mais espaços vazios (figura 16 b), visto que o aumento da quantidade da

resina PU possibilita a formação de filmes nos espaços entre fibras gerando uma resistência ao transporte dos gases reagentes (figura 16a).

As imagens obtidas pelo método da gota séssil onde a gota está depositada na superfície da GDL estão mostradas na Figura 17 e os valores de ângulo de contato na Tabela 4.

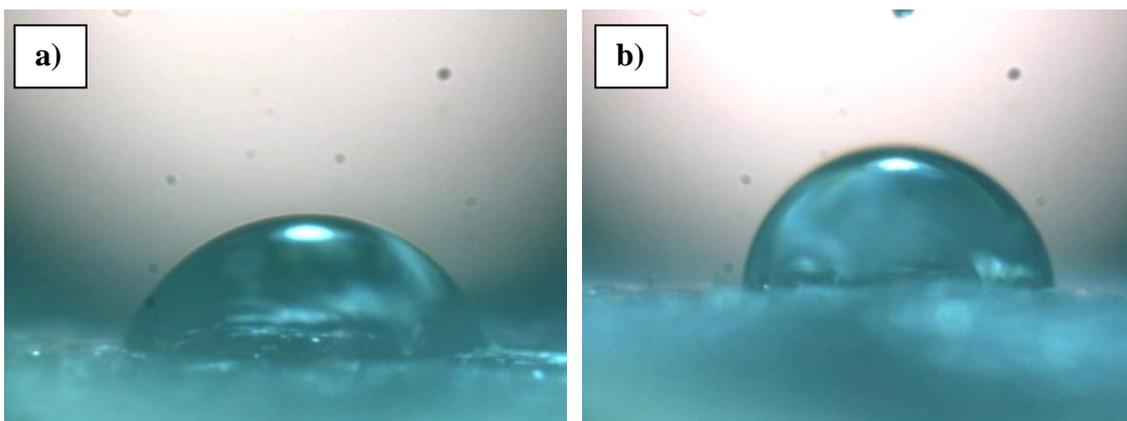


Figura 17 – Método da gota séssil aplicado às GDLs com diferentes proporções: PU 1:1(a) e PU 2:1(b).

Tabela 4 – Variação de ângulo de contato para diferentes proporções de resina:fibra de carbono na GDL.

Amostras	Ângulo de contato (°)
PU 1:1	$73 \pm 1$
PU 2:1	$85 \pm 1$
GDL comercial	$146 \pm 1$

De acordo com a literatura, a GDL com características hidrofóbicas deve exibir um ângulo de contato maior que  $90^\circ$  [52]. Assim, ambas as amostras foram consideradas hidrofílicas, sendo que, quanto mais resina, menos hidrofílica foi a GDL, pois o polímero é um material hidrofóbico. Comparando as amostras PU1:1 e PU2:1 com a GDL comercial, pode-se verificar que ambas necessitam de um pós-tratamento para desenvolver características hidrofóbicas, visto que os valores de ângulo obtidos para as GDL elaboradas estão muito abaixo daqueles obtidos para GDL comercial.

Os valores obtidos pela medida da resistividade elétrica das amostras pelo método de quatro pontas foram:  $2,68 \times 10^{-5} \Omega.m$  para GDL com proporção de 1:1 (resina:fibra) e de  $2,96 \times 10^{-4} \Omega.m$  para GDL na proporção 2:1 (resina:fibra). Como esperado, a GDL de melhor aplicação para células PEMFC foi a de proporção 1:1, com menor resistividade elétrica, que apresentou um valor menor do que o medido na GDL comercial que é de  $3,24 \times 10^{-3} \Omega.m$ . Por este motivo, essa GDL foi usada para o estudo do processo de pós-tratamento com PTFE para que melhorasse características hidrofóbicas e de condutividade elétrica.

A disposição das fibras observadas no MEV (Figura 16) mostra que o contato entre elas não é perfeito ponta a ponta (Figura 18c), sendo a área de contato entre as fibras na dispersão, representada esquematicamente na Figura 18 (a-b), obtida menor do que se estivessem alinhadas ponta a ponta entre si, que, portanto, tem um efeito sobre a condutividade da amostra inteira. Além disso, as fibras são separadas por uma fina camada da matriz polimérica, em que a condutividade aumenta à medida que a distância entre as fibras é reduzida [72]. Os valores de resistividade elétrica dos principais componentes da GDL elaborada, segundo a literatura são: fibra de carbono ( $1,6 \times 10^{-5} \Omega.m$  [73]), carbono Vulcan ( $2,5 \times 10^{-3} \Omega.m$  [74]), Resina PU ( $2,5 \times 10^{12} \Omega.m$  [75]) e PTFE ( $2 \times 10^{14} \Omega.m$  [76]).

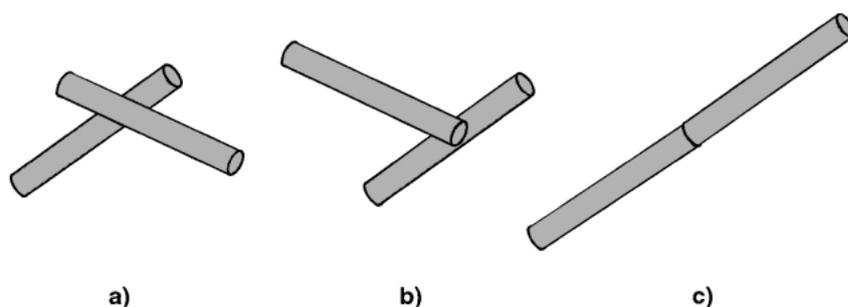


Figura 18- Representação esquemática de três diferentes padrões de contato entre as fibras: corpo a corpo (a), final de corpo (b) e ponta a ponta (c) (Adaptada [72]).

Na Figura 19 encontra-se o resultado da análise termogravimétrica (TGA) das amostras, que foi utilizada para determinar a variação de massa da amostra em função da temperatura. Houve perda de massa de aproximadamente 24% na amostra PU 1:1 e 33% na amostra PU 2:1 (Figura 19) esse comportamento é esperado visto que a amostra 2:1 apresenta maior quantidade de resina comparada à 1:1. Conforme apresentado na

Tabela 5, as amostras suportaram a temperatura de 210°C sem sofrer perda significativa de sua massa, mantendo uma porcentagem de 99% de sua massa inicial, sendo que cerca de 1% de perda de massa está relacionado à evaporação de solventes presentes nas amostras.

Não houve diferença significativa entre as amostras PU 1:1 e PU 2:1, porém a amostra PU 1:1 foi a que menos perda de massa sofreu conservando 99,51% até 210 °C. Também, nota-se na Figura 19, que há a presença dos três picos visíveis de temperatura típico da TGA da resina PU que estão localizados nas seguintes temperaturas de acordo com a literatura: entre 120-250°C estão os alcoóis e em 180-300 °C [77] ocorre degradação térmica do uretano.

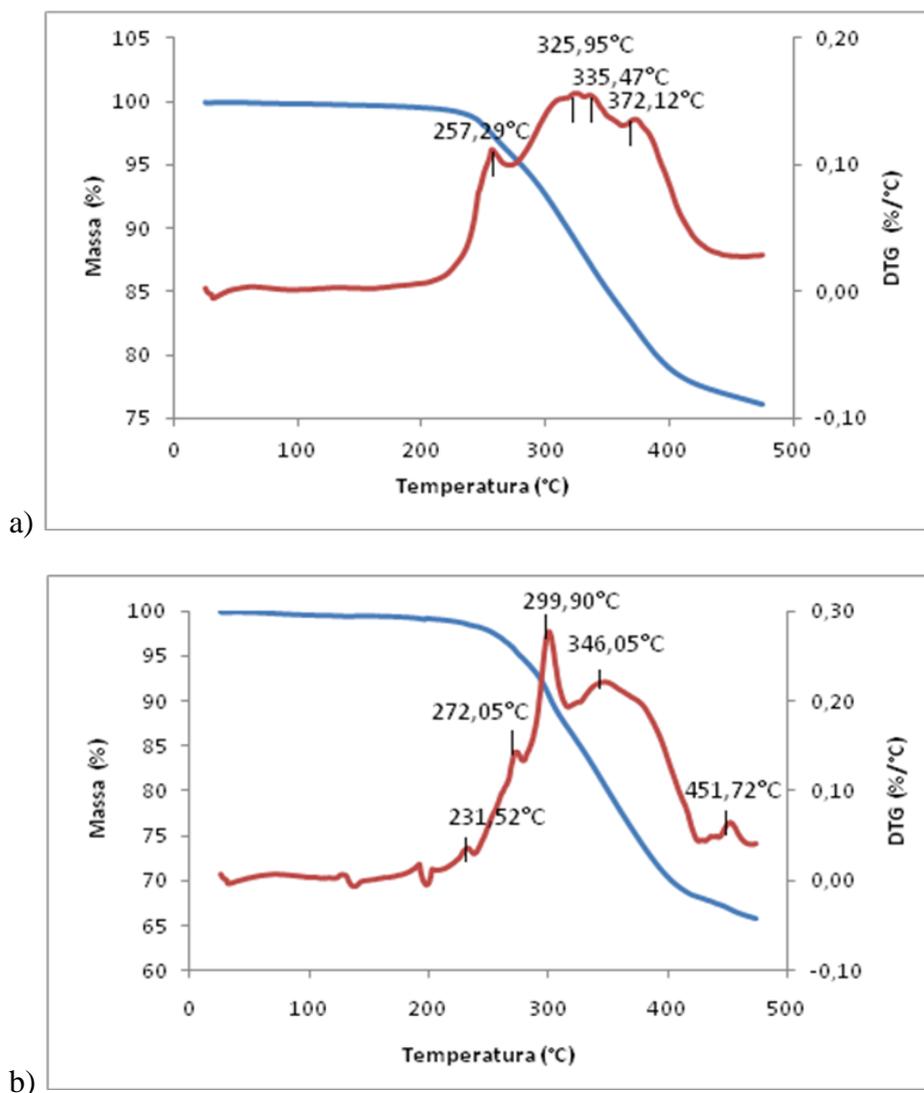


Figura 19 - TGA das GDL em diferentes proporções a) PU 1:1 e b) PU 2:1.

Tabela 5- Resultados de perda de massa das amostras PU 1:1 e PU 2:1 pelo TGA.

<b>Amostra</b>	<b>Perda de massa (%)</b>	<b>DTG (°C)</b>	<b>Massa residual até 210 °C (%)</b>
PU 1:1	4,02	258	99,51
	8,02	326	
	4,46	335	
	7,37	372	
PU 2:1	3,66	272	99,10
	7,76	299	
	18,84	346	
	2,39	452	

A Figura 20 apresenta os resultados do ensaio de tração da GDL com diferentes proporções de resina:fibra de carbono. A resistência à tração da GDL elaborada a partir de fibras de carbono diminuiu com o aumento da quantidade da resina PU no material. Devido à heterogeneidade das amostras, os valores de resistência à tração apresentaram variação como indicam resultados obtidos pelo valor médio e o desvio padrão, tanto para as amostras 1:1 ( $S_{ut} = 20 \pm 3$  MPa) quanto para as amostras 2:1 ( $S_{ut} = 15 \pm 2$  MPa). A menor resistência observada para a amostra 2:1 era esperada devido à menor quantidade de fibra em relação à matriz polimérica, diminuindo o reforço da estrutura [78]. Assim, o uso de uma menor quantidade em massa de resina, no caso PU, ajudou a melhorar a resistência mecânica do material, bem como a deformação na ruptura da amostra (de  $\sim 2\% \pm 1$  para  $\sim 3\% \pm 1$ ). O resultado é bastante significativo no que diz respeito à durabilidade das amostras de fibras de carbono durante a operação da célula à combustível PEMFC, visto que a resistência a tração do papel de carbono é, segundo a literatura 11,5 KPa [47].

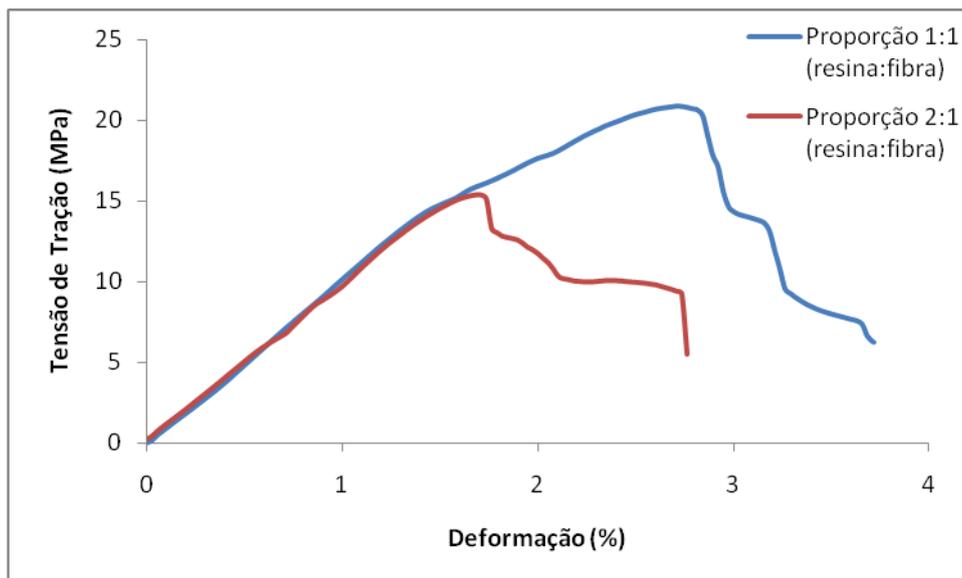


Figura 20 - Curvas tensão-deformação das amostras PU 1:1 e PU 2:1.

A Figura 21 apresenta o aspecto de alguns corpos de prova após sua ruptura, onde se pode observar a estrutura rompida pela aplicação da carga.

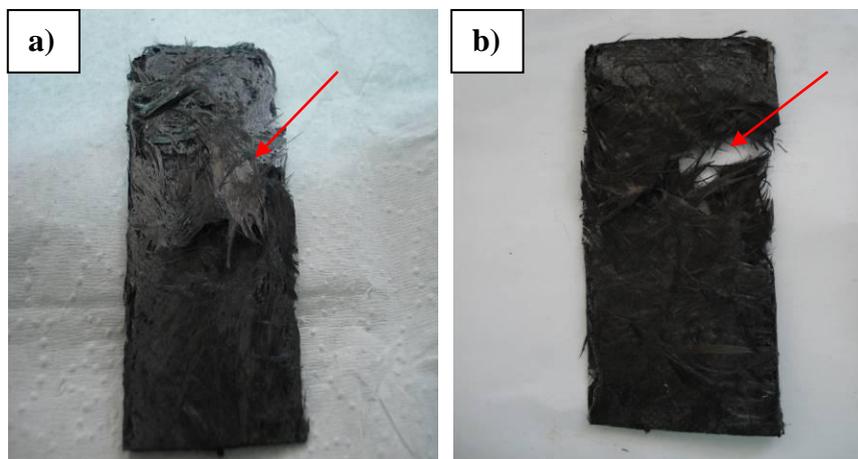


Figura 21 - Corpos de prova de tração após ruptura: a) PU 1:1 e b) PU 2:1.

## 5.2. Avaliação do efeito da adição de nanopartículas de carbono Vulcan na resina PU

A configuração e microestrutura dos sistemas de GDL estudados foram caracterizadas por MEV. A estrutura da GDL é regida pelo tipo de reforço de fibra de carbono e pela resina que é utilizada em sua preparação. Estes, por sua vez, proporcionam um impacto sobre o desempenho da PEMFC [62]. Nas Figuras 22 e 23 estão apresentadas as micrografias das GDL elaboradas com fibras de carbono, carbono Vulcan e resina PU.

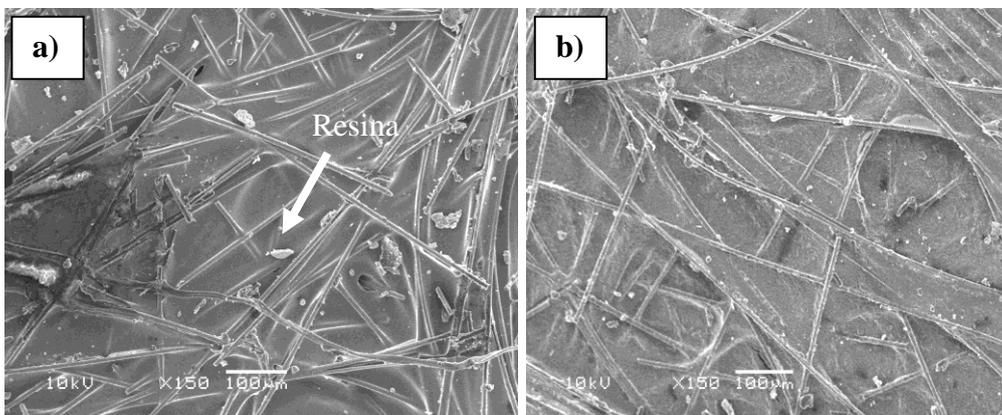


Figura 22 - Micrografias da GDL na proporção 2:1 (resina: fibra) com a) 0,5 g e b) 1 g de carbono Vulcan na resina PU.

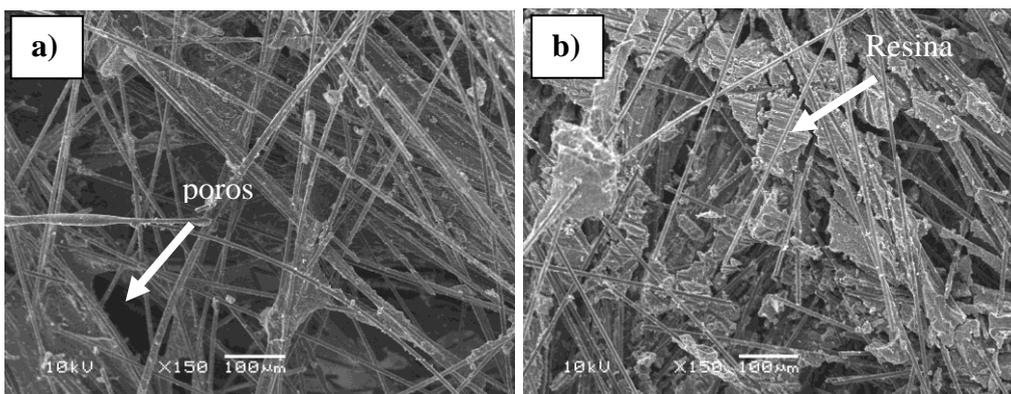


Figura 23 - Micrografias da GDL na proporção 1:1 (resina: fibra) com: a) 0,5 g e b) 1 g de carbono Vulcan na resina PU.

Pode-se observar que através da metodologia utilizada, que houve a dispersão das fibras de carbono na resina adequadamente com a formação de espaços entre as fibras que se dispõem-se aleatoriamente com presença de resina na superfície das fibras. Essas Figuras 22 e 23 pode se verificar que a morfologia da amostra contribui para a condutividade elétrica como dito anteriormente. Pode-se notar na Figura 16 a formação de um filme contínuo na superfície e nas Figuras 22 e 23 é visível sobre as fibras a deposição da resina, o que deve contribuir para o aumento da resistividade elétrica da GDL, sendo suprida pela presença de nanopartículas de carbono nas amostras.

Com a adição do carbono Vulcan na resina PU, formando a estrutura da GDL, a mistura de resina com as nanopartículas de carbono Vulcan enfraqueceram as interações entre as fibras de carbono fazendo com que a resistência mecânica do filme seja prejudicada. Porém, pode-se esperar um ganho na sua condutividade elétrica sem que tenha havido dificuldades no procedimento experimental na dispersão das fibras de carbono.

As Figuras 24-25 apresentam as imagens obtidas pelo método da gota séssil. As amostras foram elaboradas com variações de carbono Vulcan na resina PU em proporções de 2:1 e 1:1 (resina:fibra de carbono). Na Tabela 6 estão os valores de ângulo de contato e os respectivos desvios padrão obtidos.

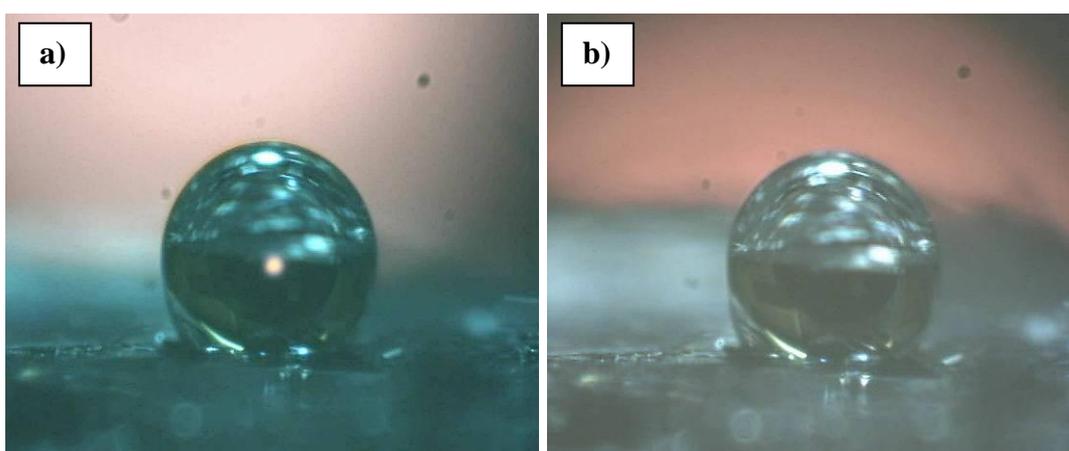


Figura 24 – Método da gota séssil aplicado à GDL na proporção 1:1 (resina: fibra) com: a) 1 g e b) 0,5 g de carbono Vulcan na resina PU.

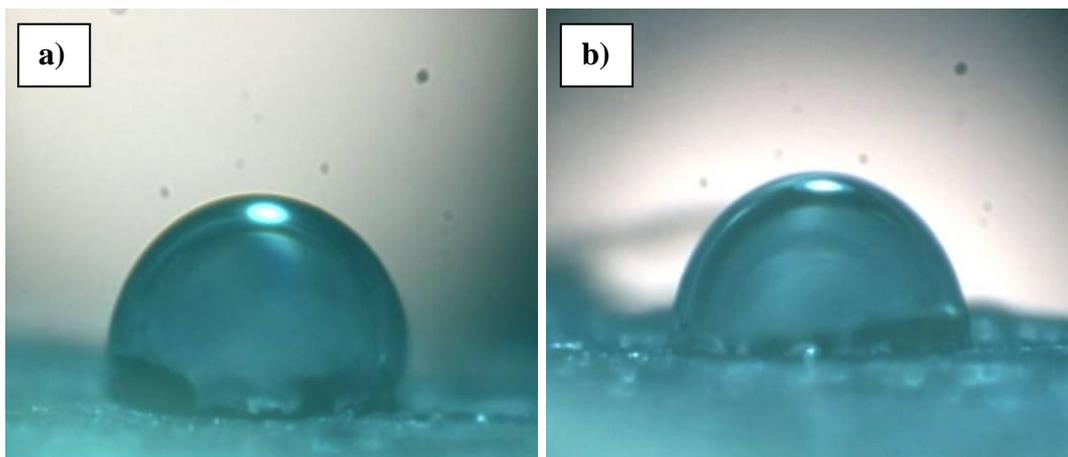


Figura 25 - Método da gota séssil aplicado à GDL na proporção 2:1 (resina: fibra) com a) 1 g e b) 0,5 g de carbono Vulcan na resina PU.

Tabela 6 - Valores de ângulo de contato obtidos pelo método da gota séssil.

<b>Amostras</b>	<b>Ângulo de contato (°)</b>
PU 1:1_1,0	138 ± 1
PU 1:1_0,5	129 ± 1
PU 2:1_1,0	105 ± 2
PU 2:1_0,5	91 ± 1
GDL comercial	146 ± 1

A partir das Figuras 24-25 e da Tabela 5, vê-se que a adição do pó de carbono Vulcan na matriz polimérica da GDL aumenta o ângulo de contato na superfície das amostras, que com isso passa a apresentar características de hidrofobicidade. Isto ocorre pela mudança na característica da superfície das amostras e pelo aumento da sua conformação planar, tornando-as mais compactas e homogêneas. As amostras PU 1:1\_1,0 e PU 1:1\_0,5 apresentaram os melhores resultados, alcançando 138° e 129°. Considerando que o ângulo da GDL comercial é de 146°, os valores obtidos são adequados para operar em células PEMFC. Também, a quantidade de resina é menor nas amostras do sistema PU 1:1, aumentando assim sua hidrofobicidade em relação às amostras PU2:1.

Na Tabela 7 estão apresentados os valores de resistividade elétrica obtidos pelo método de quatro pontas das GDLs com carbono Vulcan na resina PU. A resistividade elétrica variou na ordem de  $10^{-3}$  a  $10^{-5}$   $\Omega.m$  para todos os sistemas estudados, e pode-se verificar que quanto maior a quantidade de nanopartículas de carbono Vulcan nas amostras menor a resistividade elétrica da GDL. Isto pode-se verificar nos sistemas estudados: PU 1:1 que variou da ordem de  $10^{-4}$  para  $10^{-5}$   $\Omega.m$  e PU 2:1 da ordem de  $10^{-3}$  para  $10^{-4}$   $\Omega.m$ , quando se aumenta a quantidade de 0,5 g para 1g de carbono Vulcan, respectivamente. O valor medido para a GDL comercial de tecido de carbono ficou na ordem de  $10^{-3}$   $\Omega.m$ . Na literatura, o valor da resistividade elétrica da GDL de papel de carbono está na ordem de  $10^{-2}$   $\Omega.m$  [79]. Os resultados obtidos mostram que as GDLs obtidas apresentam resistividade adequada para aplicação como camada de difusão de gás, sendo o melhor resultado observado para a amostra PU 1:1\_1,0.

Tabela 7- Resistividade das amostras com carbono Vulcan na resina PU.

<b>Amostras</b>	<b>Resistividade (<math>\Omega.m</math>)</b>
PU 1:1_1,0	$3,33 \times 10^{-5}$
PU 1:1_0,5	$2,35 \times 10^{-4}$
PU 2:1_1,0	$3,23 \times 10^{-4}$
PU 2:1_0,5	$2,14 \times 10^{-3}$
GDL comercial	$3,24 \times 10^{-3}$

Nas Figuras 26 e 27 estão apresentados os resultados de análise termogravimétrica (TGA) das amostras PU 1:1 e PU 2:1 com nanopartículas de carbono Vulcan na matriz polimérica. A análise de TGA em todas as amostras mostrou que as GDLs suportaram uma temperatura de até 210 °C sem sofrer degradação térmica em sua massa (Figura 26). Houve perda de massa de 25% (Figura 26a) até 442 °C e 26% (Figura 26b) até 366 °C. Na Tabela 8 estão os valores das perdas de massa em cada pico de temperatura obtido. Pode-se notar que a perda de massa até a temperatura de 210 °C não foi significativa entre as amostras PU 1:1\_0,5 e PU 1:1\_1,0 (Tabela 8).

Tabela 8- Resultados de perda de massa no TGA da GDL com carbono Vulcan.

<b>Amostra</b>	<b>Perda de massa (%)</b>	<b>DTG (°C)</b>	<b>Massa residual até 210 °C (%)</b>
PU 1:1_0,5	16,84	321	99,35
	7,51	371	
	0,96	442	
PU 1:1_1,0	18,09	306	99,42
	8,22	366	
PU 2:1_0,5	1,62	120	99,10
	3,18	271	
	12,13	348	
	8,04	391	
PU 2:1_1,0	19,57	320	99,01
	2,89	362	
	4,02	369	
	2,59	400	

Na Figura 27 pode-se observar o TGA das amostras PU 2:1\_0,5 e PU 2:1\_1,0, onde houve uma perda de massa de 25% até 391 °C e 30% até 400 °C respectivamente. As amostras mostraram resultados de resíduos de 99,10 e 99,01% a temperatura de 210 °C, sendo a porcentagem perdida atribuída à evaporação de solventes que não foram previamente eliminados das amostras. As amostras também apresentaram os picos característicos da temperatura de máxima degradação da resina PU [77]. Na Figura 26a houve uma leve interferência do equipamento nas temperaturas entre 100 e 200 °C o que não compromete os bons resultados obtidos.

Todas as GDLs estudadas com variações de carbono Vulcan na matriz polimérica podem ser aplicadas em células PEMFC, pois a sua temperatura de operação é baixa, chegando a até 100 °C [80]. Portanto, a partir de 210°C as amostras apresentam degradação mássica como pode-se ver nas Figuras 26 e 27, onde também podem ser visto os seus picos com as temperaturas de máxima degradação.

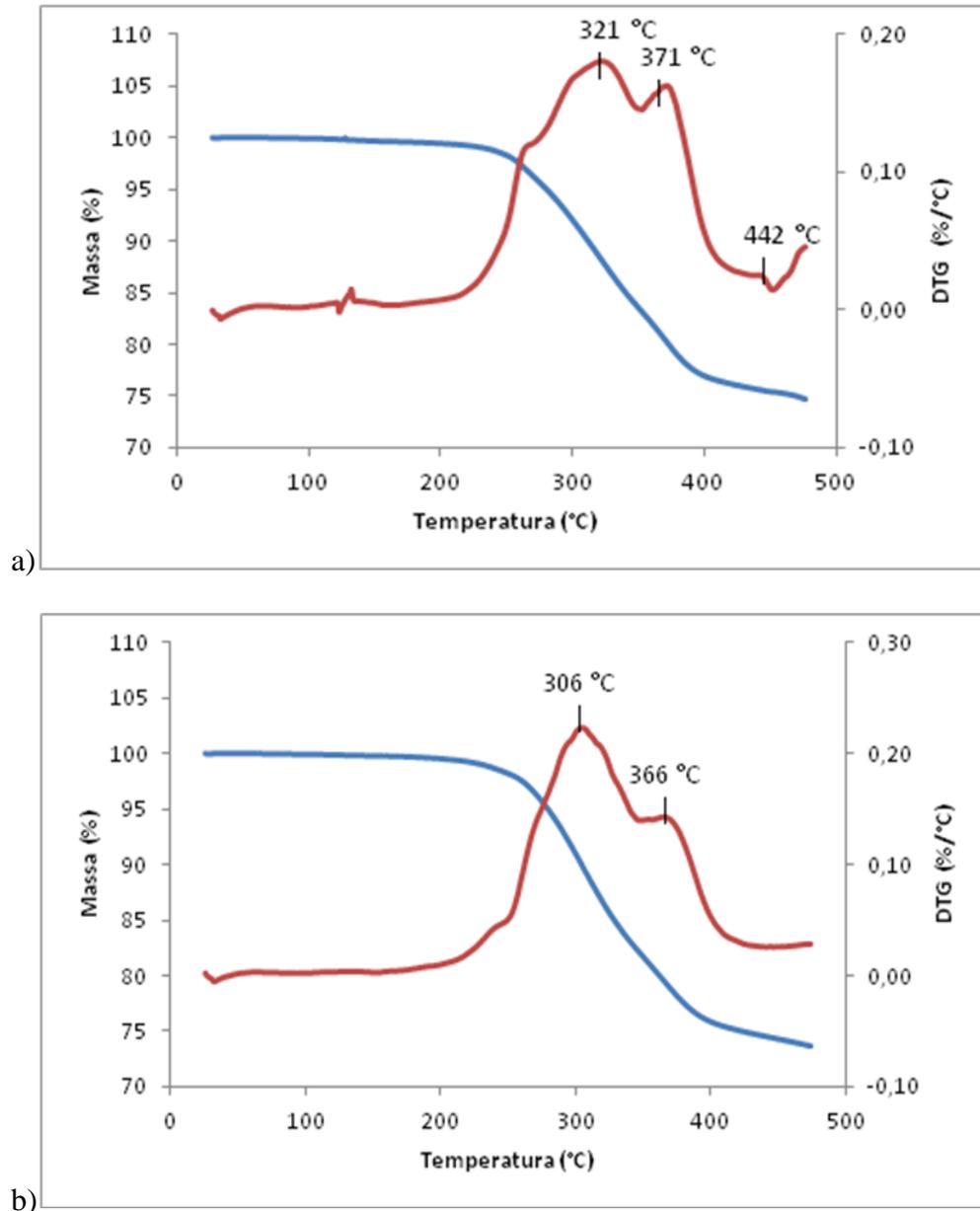


Figura 26 - TGA das GDLs na proporção PU1:1(fibra:carbono) com: a) 0,5 g e b) 1 g de nanopartículas de carbono Vulcan em sua composição.

A Figura 28 mostra as curvas resultantes do ensaio de tração para as amostras com variações de partículas de carbono Vulcan na resina PU na proporção 1:1 (resina:fibra de carbono). Pode-se verificar que houve uma diminuição considerável na resistência a tração com o aumento do teor de partículas de carbono (de  $10 \pm 2$  MPa para  $5 \pm 1$  MPa). Comparando com as amostras que não foram adicionadas essas cargas na matriz polimérica (Figura 20) observa-se que, a variação dos valores de resistência a

tração foi considerável. Isso se deve ao fato de que as nanopartículas de carbono Vulcan enfraqueceram a interação das fibras de carbono entre si por meio da resina PU, o que se reflete na resistência mecânica do material.

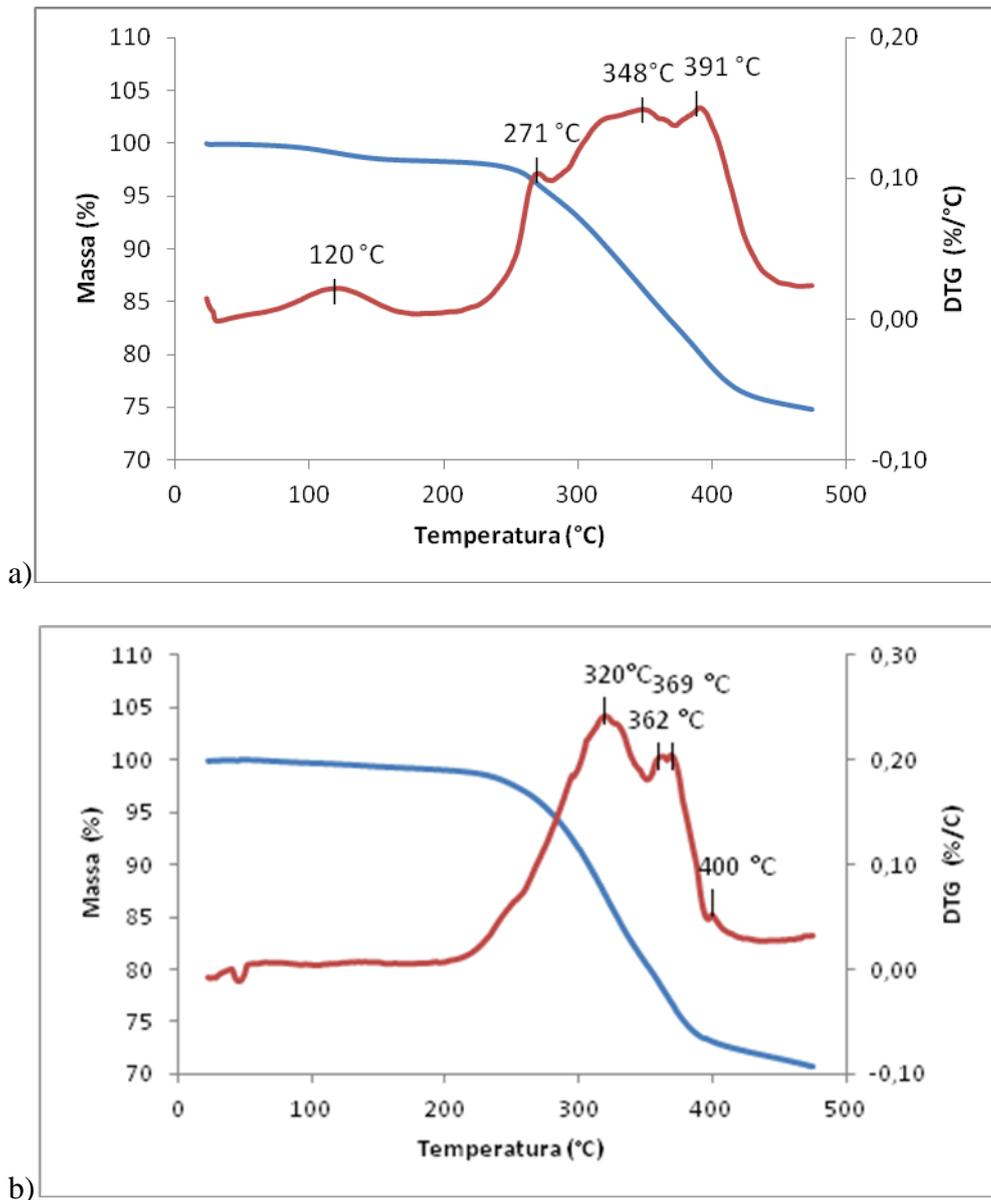


Figura 27 - TGA das GDLs na proporção PU2:1 com: a) 0,5 g e b) 1 g de nanopartículas de carbono Vulcan em sua composição.

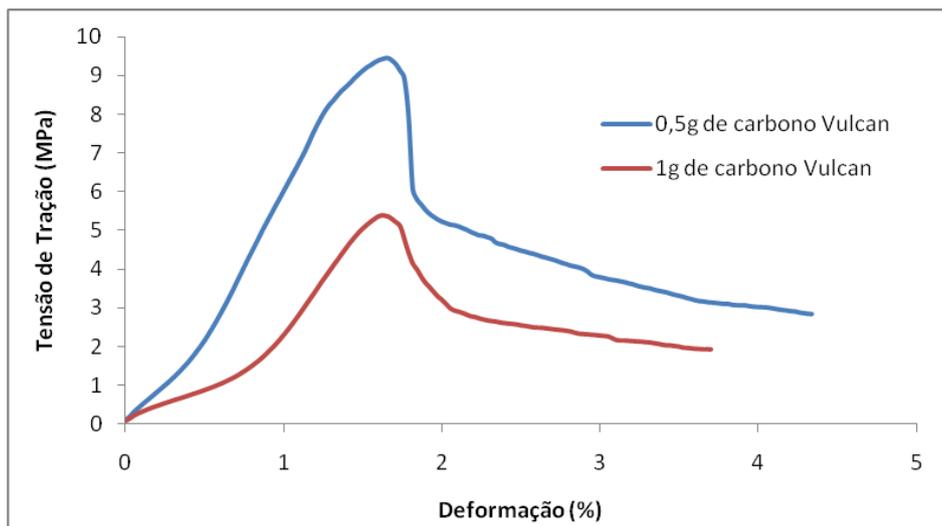


Figura 28 - Curvas medianas de tensão-deformação das amostras com variações de carbono Vulcan na resina PU 1:1 (resina:fibra de carbono).

A Figura 29 mostra as curvas medianas obtidas no ensaio de tração das amostras com variações de carga de carbono na proporção 2:1. Os resultados mostraram que, com a adição da carga de carbono, a resistência mecânica da GDL diminui e quanto menor for à quantidade dessa carga maior a resistência mecânica ( $8 \text{ MPa} \pm 1$  e  $5 \text{ MPa} \pm 2$ ). Vê-se também que o aumento da relação de resina:fibra de 1:1 para 2:1 não alterou significativamente a resistência para cada teor de partículas de carbono. Portanto, o equilíbrio das concentrações dos componentes de uma GDL é sempre de grande importância para o bom desempenho da célula a combustível PEMFC.

Na Figura 30 estão as imagens de algumas amostras de proporção 2:1, com pó de carbono, após a ruptura no ensaio de tração. Ao analisar as Figuras 21 e 30 das amostras após sua ruptura, por tração, vê-se que a ruptura ocorreu no sentido da extremidade para o centro das amostras, provavelmente iniciando em algum ponto frágil (irregularidade).

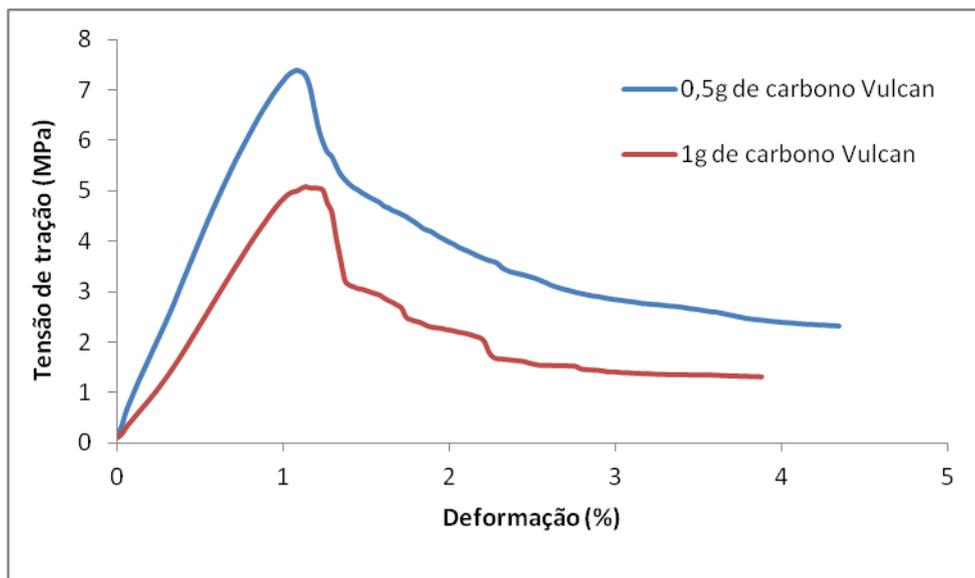


Figura 29 – Curvas medianas de tensão-deformação das amostras com variações de carbono Vulcan na resina PU 2:1 (resina:fibra de carbono).

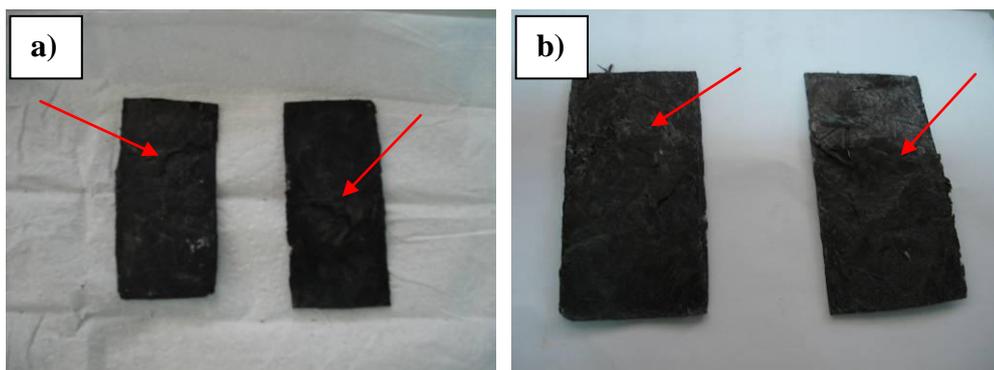


Figura 30 - Imagens dos corpos de prova após ruptura por tração das amostras: 1:1(a) e 2:1 (b).

### 5.3. Avaliação da MPL obtida pelo processo de *dip-coating*

A morfologia da GDL com pós-tratamento para obter a MPL com a variação do teor de carbono Vulcan na solução de PTFE 10% em massa e o seu tempo de imersão está apresentada nas Figuras 31-33. As amostras utilizadas para o processo de deposição da MPL através do *dip-coating* foram às do sistema PU 1:1 (resina: fibra de carbono) e, após, foi realizado o pós-tratamento com solução hidrofóbica (imersão em PTFE). Observou-se que na superfície da GDL, antes (Figura 16b) e após o tratamento com PTFE (Figura 31), houve a formação de camadas entre as fibras interligadas pela MPL,

essa camada que ocupa os espaços entre as fibras apresenta fissuras onde se pode dizer funcionar como o caminho percorrido pelos gases e água. A GDL quando passa pelo tratamento com solução de PTFE forma uma camada que reveste as fibras de carbono, tornando a superfície da amostra mais hidrofóbica, o que é útil para gestão de água nos eletrodos [48].

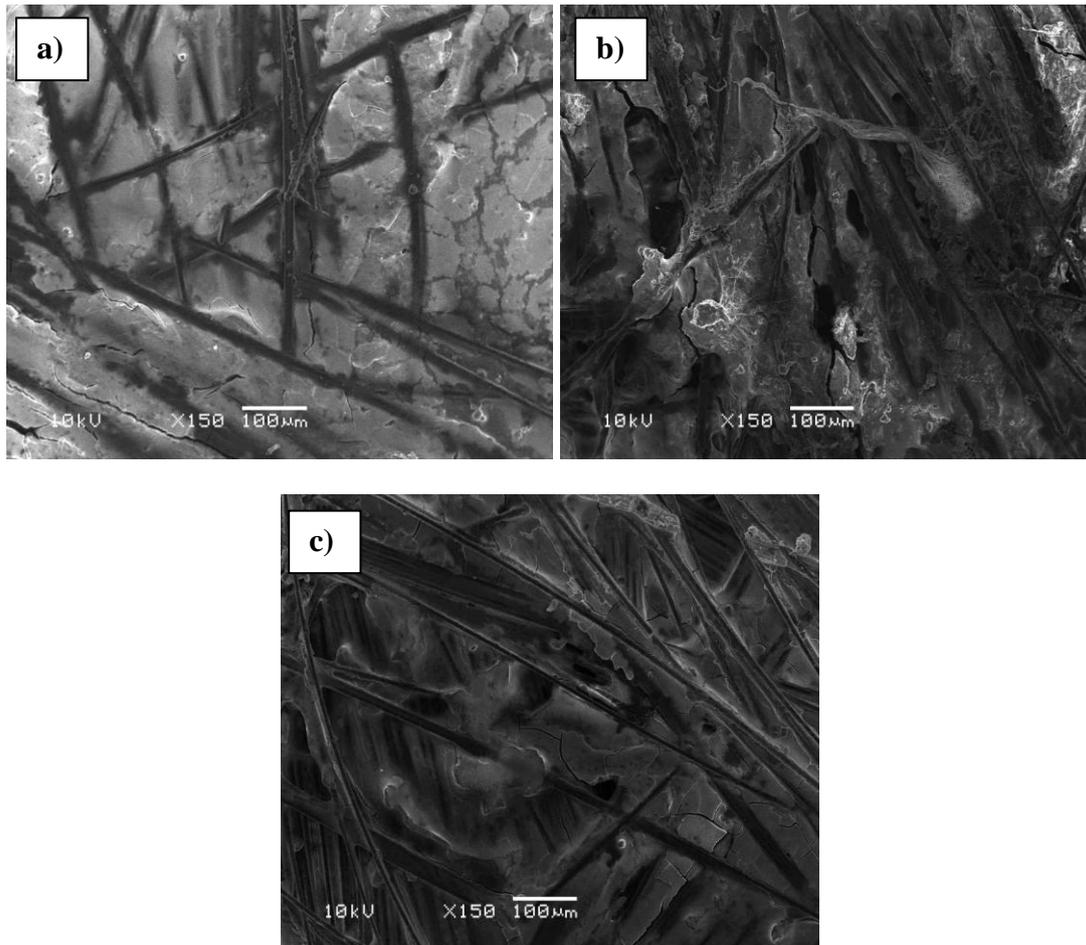


Figura 31 - *Dip-coating* da GDL PU 1:1\_0,05 na solução e tempo de imersão de: a) 10 s, b) 30 s e c) 60 s.

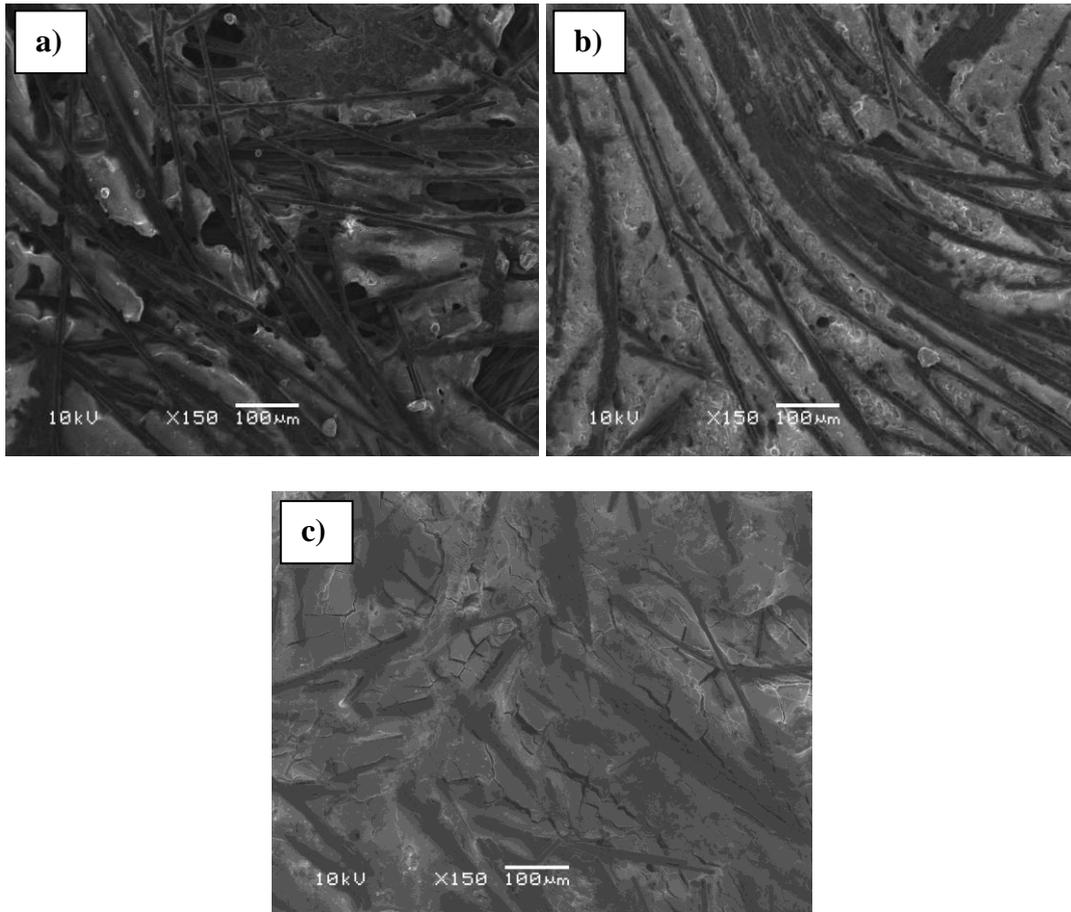


Figura 32 - *Dip-coating* da GDL PU 1:1\_0,10 na solução e tempo de imersão de: a) 10 s, b) 30 s e c) 60 s.

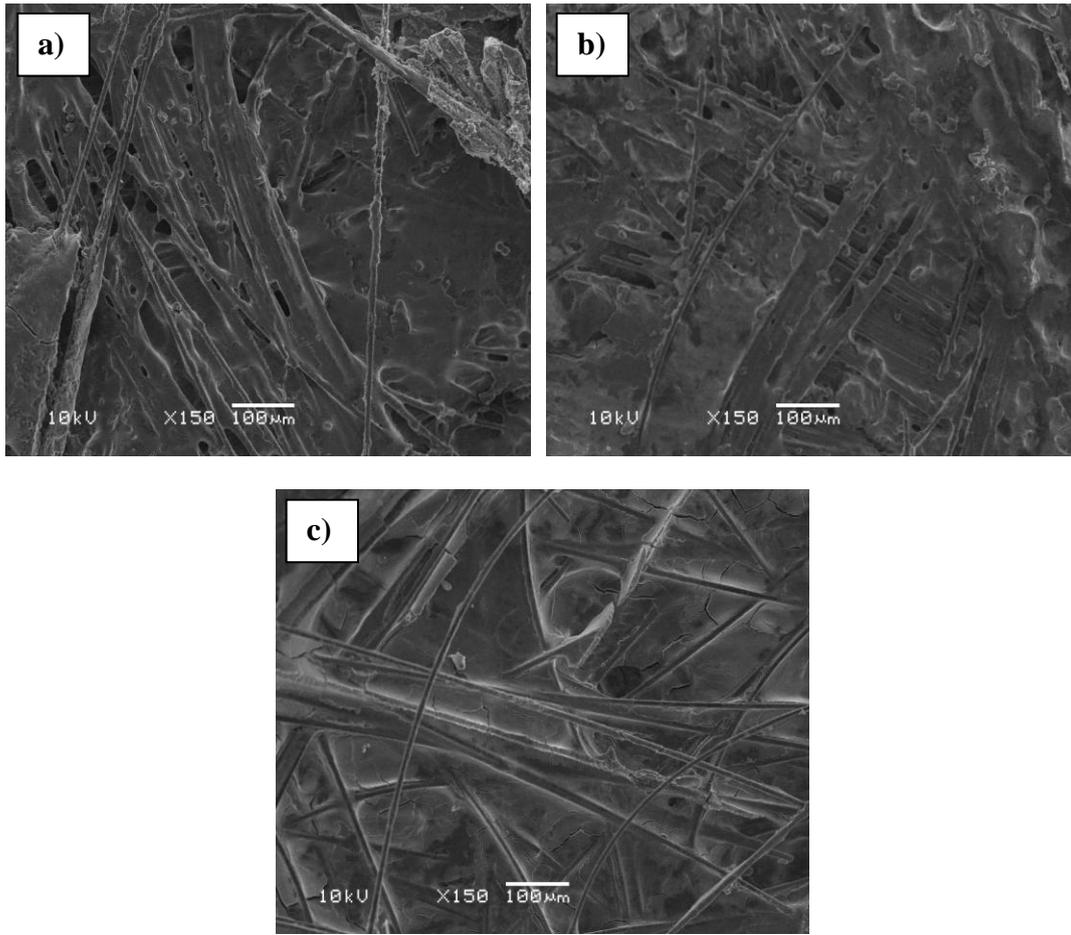


Figura 33 - *Dip-coating* da GDL PU 1:1\_0,20 na solução e tempo de imersão de: a) 10 s, b) 30 s e c) 60 s.

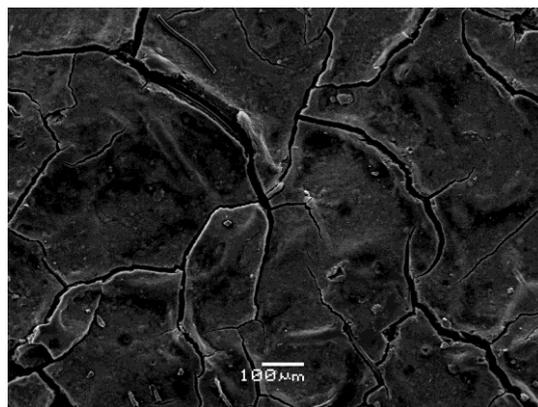


Figura 34- Morfologia da GDL de tecido comercial

Observa-se na morfologia das amostras o surgimento de discontinuidades como fissuras na MPL formada (ver Figura 31-33). O espaço entre as fibras ocupado pela

MPL depositada na GDL (Figura 31 e 32) resulta em amostras mais hidrofóbicas e mantendo a característica de condutora elétrica pela presença de nanopartículas de carbono.

A morfologia de todos os sistemas (Figura 31-33) foi considerada adequada, e essa microestrutura pode ser benéfica para a condutividade elétrica. Verificou-se também que com o aumento da carga de carbono de 0,10 g para 0,20 g houve à formação de uma microestrutura mais coesa devido ao alto número de partículas de carbono constituindo a MPL, causando uma fácil propagação das fissuras (Figura 33). O que leva a uma diminuição da resistência à difusão de gás melhorando o desempenho da célula.

Na Figura 34 está apresentada a morfologia da GDL comercial de tecido de carbono tratada com PTFE e nanopartículas de carbono, onde verifica-se a formação de um filme (MPL) contendo fissuras que auxiliam na melhor difusão dos gases, fazendo com que este permeie até a camada catalítica. Nas figuras 31c-33c estão presentes também uma morfologia com cobertura de superfície similar a GDL de tecido de carbono comercial, com presença de fissuras no filme obtido. Esses resultados demonstram que existe uma relação estreita da estrutura da GDL com o equilíbrio dos componentes utilizados para a elaboração da GDL e deposição da MPL, como por exemplo, o teor de partículas de carbono existentes na solução.

As Figuras 35-37 mostram o aspecto da gota séssil das amostras após o tratamento com solução de PTFE e carbono Vulcan pelo processo de *dip-coating*. As Figuras foram dispostas de acordo com o teor de carbono Vulcan utilizado.

A Figura 38 mostra o ângulo de contato de uma GDL de tecido de carbono comercial para comparação com os sistemas estudados. Na Tabela 9 estão apresentados os valores de ângulo de contato e seus desvios e o valor da GDL comercial como referência. As amostras estão dispostas na tabela de acordo com a quantidade de carbono Vulcan, utilizado na MPL, que é composta da dispersão do pó na solução de PTFE 10% em massa.

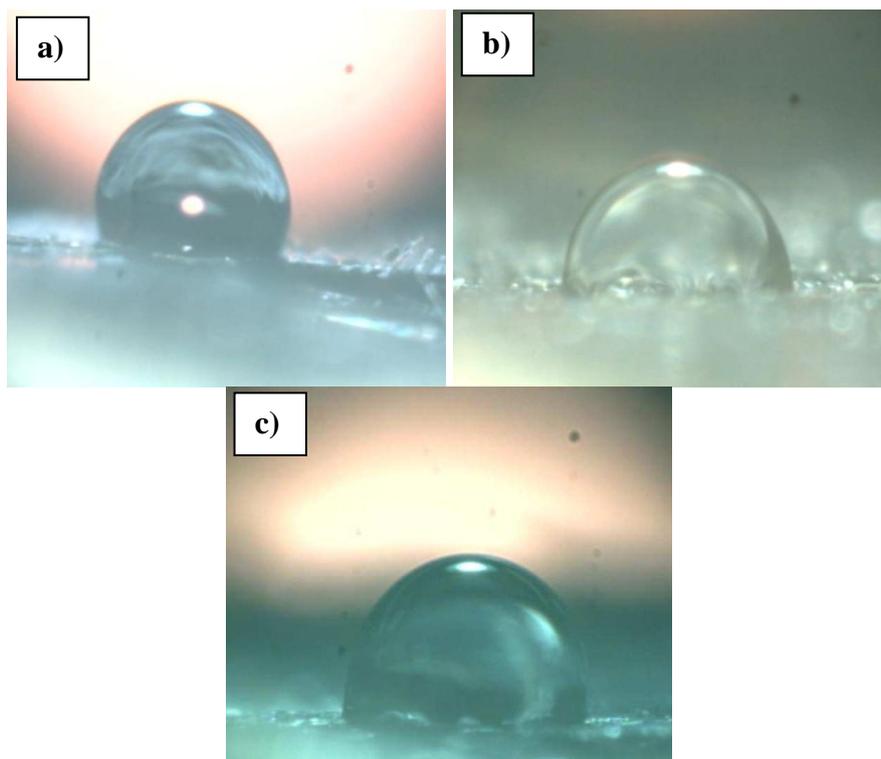


Figura 35 – Método da gota séssil aplicado à GDL PU 1:1\_0,05 após *Dip-coating* em tempo de imersão de: a) 10 s, b) 30 s e c) 60 s.

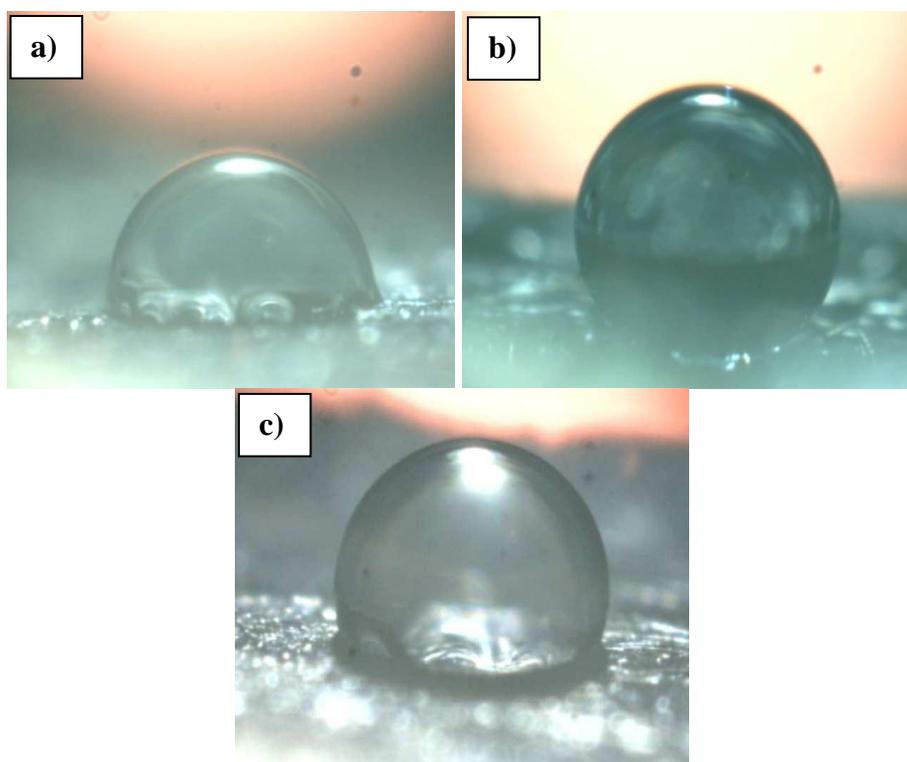


Figura 36 - Método da gota séssil aplicado à GDL PU 1:1\_0,10 após *Dip-coating* em tempo de imersão de: a) 10 s, b) 30 s e c) 60 s.

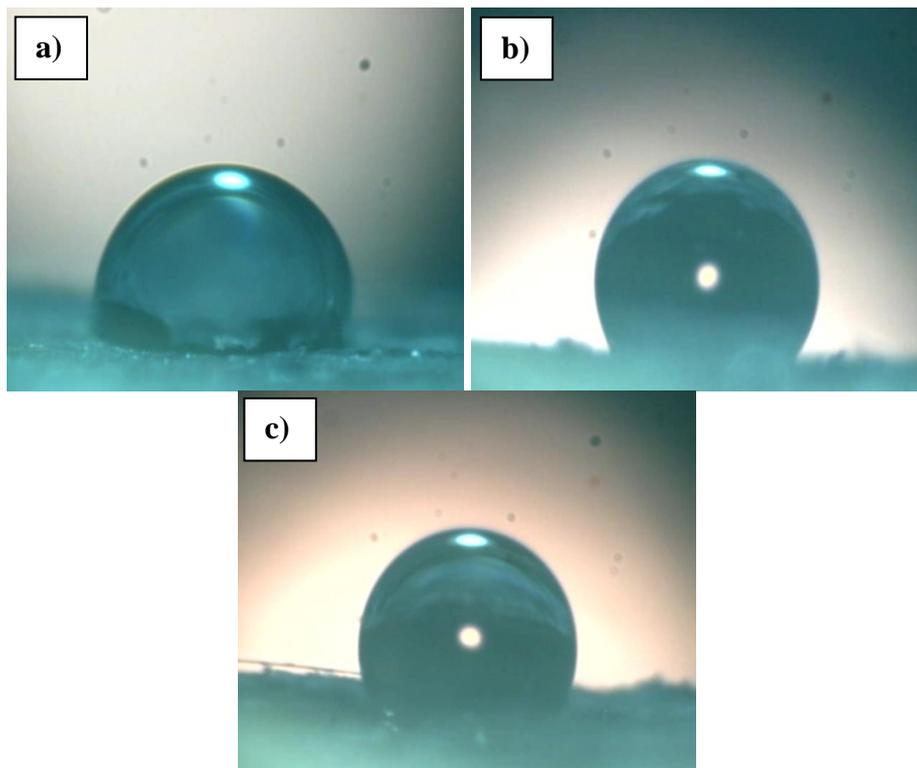


Figura 37 - -- Método da gota séssil aplicado à GDL PU 1:1\_0,20 após *Dip-coating* em tempo de imersão de: a) 10 s, b) 30 s e c) 60 s.



Figura 38 - Ângulo de contato da GDL de tecido de carbono comercial.

Tabela 9 - Valores do ângulo de contato obtidos pelo método da gota séssil das GDL pós-tratadas com PTFE e da GDL comercial.

<b>Amostras</b>	<b>Tempo de imersão (s)</b>	<b>Ângulo de contato (°)</b>
PU 1:1_0,05	10	91 ± 1
	30	100 ± 2
	60	111 ± 6
PU 1:1_0,10	10	91 ± 2
	30	118 ± 2
	60	129 ± 2
PU 1:1_0,20	10	105 ± 3
	30	126 ± 1
	60	129 ± 5
GDL comercial	---	146 ± 1

O objetivo de incluir as partículas de carbono Vulcan na solução de PTFE foi de equilibrar as características de hidrofobicidade e condutividade elétrica na GDL. A hidrofobicidade é uma importante característica da GDL, pois o caráter hidrofóbico promove o fluxo dos gases reagentes para os sítios catalíticos. Portanto, a relação entre zonas hidrofóbicas e hidrofílicas deve ser controlada para uma maior eficiência no transporte dos gases, evitando o congestionamento e a obstrução dos poros que aumentariam a resistência ao transporte de massa. Segundo a literatura [52], uma GDL com características hidrofóbicas deve exibir um ângulo de contato maior que 90°C. Neste estudo, as amostras de GDL não tratadas com PTFE mostraram características hidrofílicas, porém, após passar pelo tratamento com PTFE, as GDLs passaram a apresentar características hidrofóbicas com ângulos de contato variando entre 91 e 129°.

Analisando os resultados obtidos após o tratamento e os parâmetros de estudo, pode-se observar que a hidrofobicidade depende do tempo de imersão por *dip-coating*, como mostram os valores de ângulo de contato, ou seja, quanto maior o tempo de imersão da GDL na solução hidrofóbica maior o ângulo obtido. O uso de 0,20 g do

Vulcan levou a ótimos resultados para todos os tempos de imersão, além de proporcionar o aumento na condutividade elétrica. Já que o PTFE é um isolante, este necessita conter carbono Vulcan para equilibrar as características de hidrofobicidade e condutividade elétrica na GDL e assim obter um bom desempenho global desta camada.

A resistividade elétrica dos diferentes sistemas de GDL após o tratamento com solução de PTFE está apresentada na Tabela 10, bem como o valor de resistividade da GDL comercial para referência.

A resistividade elétrica das GDLs elaboradas sem o pós-tratamento com PTFE, variou na ordem entre  $10^{-5}$  e  $10^{-4}$   $\Omega.m$ . Quando a GDL passa pelo processo de pós-tratamento com PTFE, a resistividade elétrica das amostras permanece em todos os sistemas estudados por *dip-coating* na ordem de  $10^{-5}$   $\Omega.m$ , devido à influência da solução de PTFE juntamente com as partículas de carbono Vulcan sobre a fibra de carbono. O PTFE aumenta a resistência ao fluxo de elétrons e o as nanopartículas de carbono Vulcan proporciona o equilíbrio para a diminuição dessa resistência. Além disso, a resistividade elétrica não teve alterações significativas com o tempo de imersão e o teor de carbono na solução de PTFE e manteve-se na mesma ordem de grandeza.

Tabela 10 - Resistividade dos diferentes sistemas de GDL pós-tratada.

<b>Amostras</b>	<b>Tempo de imersão (s)</b>	<b>Resistividade (<math>\Omega.m</math>)</b>
PU 1:1_0,05	10	$2,86 \times 10^{-5}$
	30	$3,17 \times 10^{-5}$
	60	$2,23 \times 10^{-5}$
PU 1:1_0,10	10	$3,29 \times 10^{-5}$
	30	$3,24 \times 10^{-5}$
	60	$2,58 \times 10^{-5}$
PU 1:1_0,20	10	$3,32 \times 10^{-5}$
	30	$3,43 \times 10^{-5}$
	60	$2,51 \times 10^{-5}$
GDL comercial	-	$3,24 \times 10^{-3}$

Os valores de resistividade elétrica relatados na literatura para o papel de carbono com pós-tratamento com PTFE são da ordem de  $10^{-2} \Omega.m$  [54]. No entanto, o valor da resistividade do tecido de carbono (GDL comercial) foi da ordem de  $10^{-3} \Omega.m$  (Tabela 10), próximo aos valores das GDLs desenvolvidas neste estudo. A característica condutora da GDL é importante para o funcionamento da célula PEMFC e a distribuição não uniforme da corrente elétrica sob a GDL provoca uma distribuição desigual de tensão [81].

Com as amostras que foram pós-tratadas por *dip-coating* em solução de PTFE, não foram submetidos a ensaios de tração, devido à reduzida quantidade de material disponível, principalmente de PTFE que apresenta um alto custo e exigiu a utilização de amostras com dimensões menores.

## 6. CONCLUSÕES

Foi possível obter uma camada de difusão de gás (GDL) através da aplicação de uma nova metodologia desenvolvida neste trabalho, sendo uma alternativa aos já utilizados no mercado (tecido e papel de carbono). De acordo com as caracterizações realizadas neste estudo, foi possível observar as vantagens de se utilizar este novo material para o desenvolvimento de GDL para células PEMFC. As amostras com nanopartículas de carbono Vulcan e resina PU com fibra de carbono dispersas obtiveram alto desempenho quanto à condutividade e hidrofobicidade superando o esperado. Porém a baixa resistência mecânica apresentada por estas GDLs afetou o seu desempenho global, sendo necessário ainda investigar o teor ótimo de nanopartículas de carbono Vulcan inserido no sistema.

Na obtenção da MPL pelo processo de *dip-coating*, verificou-se que um maior tempo de permanência da amostra em contato com a solução aumentou a hidrofobicidade e não provocou mudanças na resistividade elétrica que ficou na ordem de grandeza de  $10^{-5}$   $\Omega$ .m. Portanto, com o pós-tratamento pode-se obter características hidrofóbicas mantendo a característica de condutividade elétrica das amostras, considerando que antes do tratamento as amostras eram hidrofílicas.

A morfologia de todas as GDL desenvolvidas no trabalho mostrou a metodologia adequada para confecção das GDL. Isto pode ser observado na caracterização por MEV onde pode-se ver a boa dispersão das fibras de carbono na resina PU. A disposição aleatória das fibras de carbono conferindo espaços vazios entre si e apresentando-se parcialmente preenchidos por resina PU. Isto aumenta a homogeneidade de distribuição da condutividade elétrica por toda a superfície da GDL.

Também, verificou-se, através da análise de TGA, que a GDL desenvolvida no estudo apresentou valores satisfatórios quanto a sua aplicação em células a combustível PEMFC. As amostras investigadas suportaram até aproximadamente 210 °C e essas células operam a 100 °C.

Na elaboração e caracterização da GDL para as que foram aplicadas carbono Vulcan na matriz polimérica, a amostra PU 1:1 \_1,0 foi a que obteve o melhor desempenho. Nas caracterizações realizadas foram encontrados resultados bons quanto: a dispersão das fibras de carbono na resina, resistividade elétrica na ordem de  $10^{-5}$   $\Omega$ .m,

ângulo de contato de 138°, mostrando que a amostra possui hidrofobicidade, e temperatura de estabilidade a degradação térmica até 210° C, visto na análise de TGA. A resistência mecânica mostrou-se relativamente baixa com relação as amostras que não foram utilizadas carbono Vulcan na matriz polimérica, apresentando um valor médio de 5 MPa, enquanto que a PU 1:1 (sem carbono Vulcan) foi de 20 MPa, mostrando o melhor desempenho entre as amostras.

Na GDL com o pós-tratamento pelo método de *dip-coating*, o resultado que apresentou melhor aplicabilidade a células PEMFC foi o do sistema PU 1:1\_0,20. As caracterizações mostraram que além de manter uma boa dispersão das fibras após o tratamento, as amostras obtiveram resistividade na ordem de  $10^{-5} \Omega.m$  que comparadas a GDL comercial na ordem de  $10^{-3} \Omega.m$  evidenciam serem boas condutoras elétricas. Apresentaram ângulo de contato entre 105-129° e a GDL comercial 146°, isto demonstra característica hidrofóbica das amostras elaboradas neste estudo o que é aplicável para o seu uso em células a combustível PEMFC.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para complementar o estudo de novas alternativas para a produção de GDL, os seguintes temas poderiam ser estudados:

- Realizar análise de permeabilidade a gás da GDL como complementação da sua caracterização.
- Aprofundar os estudos quanto à aplicação de quantidades menores de carbono Vulcan na resina com relação as que foram estudadas no presente trabalho.
- Investigar novas resinas para aplicação em camadas de difusão de gás que atendam às características que uma GDL deve possuir como flexibilidade, resistência química e mecânica.
- Estudar o efeito da variação do teor em massa da solução de PTFE, visto que no trabalho foi utilizado somente PTFE 10% em massa.
- Aplicar novas técnicas de deposição da MPL na camada de difusão de gás diferentes da sol gel utilizada neste trabalho, como por aspersão.
- Estudar o comportamento mecânico das amostras que foram feitas o *dip-coating*.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KIRUBAKARAN A., JAIN SHAIENDRA, NEMA R.K.; A review on fuel cell technologies and power electronic interface; **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.13, p. 2430–2440, 2009.
2. BOUDGHENE STAMBOULI, A.; TRAVERSA, E.; Fuel cells, an alternative to standard sources of Energy; **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.6, p. 297–306, 2002.
3. JUI-HSIANG, LIN; WEI-HUNG, CHEN; SHIH-HSUAN, SU; YUAN-KAI, LIAO; TSE-HAO, KO; Carbon film coating on gas diffusion layer for proton exchange membrane fuel cells; **Journal of Power Sources**, v. 184, p. 38–43, 2008.
4. CHUNG-JEN, TSENG; SHIH-KUN, LO; Effects of microstructure characteristics of gas diffusion layer and microporous layer on the performance of PEMFC; **Energy Conversion and Management**, v. 51, p. 677–684, 2010.
5. HAN, M.; XU, J.H.; CHAN, S.H.; JIANG, S.P.; Characterization of gas diffusion layers for PEMFC; **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 5361–5367, 2008.
6. WU, JINFENG; MARTIN, JONATHAN J.; ORFINO, FRANCESCO P.; WANG, HAIJIANG; LEGZDINS, COLLEEN; YUAN, XIAO-ZI; SUN, COLIN; In situ accelerated degradation of gas diffusion layer in proton exchange membrane fuel cell Part I: Effect of elevated temperature and flow rate; **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 1888–1894, 2010.
7. ANDÚJAR, J.M.; SEGURA, F.; Fuel cells: History and updating. A walk a long two centuries, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 2309–2322, 2009.
8. GRIMES, PG.; Historical pathways for fuel cells, **IEEE Aerospace and Electronic Systems Magazine**, v. 15, p. 1–10, 2000.
9. FARADAY; SCHOEBEING; The letters of Faraday and Schoenbein. Universidad de California, 1899. Disponível em <http://www.archive.org/stream/lettersoffaraday00fararich>. Acessado em: 15/06/2011.

- 
10. CHAURASIA, PBL.; ANDO, Y.; TANAKA, T.; Regenerative fuel cell with chemical reactions, **Energy Conversion and Management**, v. 44, p. 611–28, 2003.
  11. BOUDGHENE, STAMBOULI A.; TRAVERSA, E.; Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 6, p. 433–55, 2002.
  12. APPLEBY J. FROM SIR WILLIAM, Grove to today: fuel cells and the future, **Journal of Power Sources**, v. 29, p. 3–11, 1990.
  13. STONE, C.; MORRISON, A.E.; From curiosity to power to change the world, **Solid State Ionics**; v.152, p. 1–13, 2002.
  14. WEE, JH.; Applications of proton exchange membrane fuel cell systems, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, p. 1720–38, 2007.
  15. EG&G Technical Services, Inc. Science Applications International Corporation Fuel Cell Handbook , Sixth Edition Morgantown, West Virginia U.S. **Department of Energy** 2002.
  16. KIRUBAKARAN, A.; JAIN, SHAIENDRA; NEMA, R.K.; A review on fuel cell technologies and power electronic interface, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 2430–2440, 2009.
  17. APPLEBY, A.J.; FOULKES, F.R.; **Fuel Cell Handbook**, Van Norstand Reinhold, New York, N.Y., 1989, Republished by Krieger Publishing Company, Melborne, FL, 1993.
  18. PAPAGEORGOPOULOS D. DOE; fuel cell technology program overview and introduction to the fuel cell pre-solicitation workshop in DOE fuel cell pre-solicitation workshop. **Department of Energy**, 2010
  19. WANG, YUN; CHEN, KEN S.; MISHLER, JEFFREY; CHO, SUNG CHAN; ADROHER, XAVIER CORDOBES; A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research; **Applied Energy** , v. 88, p. 981–1007, 2011.

- 
20. RAYMENT, C.; SHERWIN, S.; Introduction to Fuel Cell Technology, **Department of Aerospace and Mechanical Engineering**, University of Notre Dame Notre Dame, U.S.A., 2003.
21. HWANG, J.J.; WANG, DY; SHIH, NC.; Development of a lightweight fuel cell vehicle, **J Power Sources**; v. 141, p. 108–15, 2005.
22. PANDER, J.; Hamburg speeds up preparation for fuel-cell cars. In: Spiegel.net GmbH Hamburg; 2009
23. GITTLEMAN, C. DM; JORGENSEN, S.; WALDECKER, J.; HIRANO, S.; MEHALL, M.; Automotive fuel cell R&D needs. In: DOE fuel cell pre-solicitation workshop, **Department of Energy**, Lakewood, Colorado; 2010.
24. SCHMITTINGER, W.; VAHIDI, A.; A review of the main parameters influencing long term performance and durability of PEM fuel cells, **J Power Sources**, v. 180, p. 1–14, 2008.
25. OFFER, G.J.; CONTESTABILE, M.; HOWEY, D.A.; CLAGUE, R.; BRANDON, N.P.; Techno-economic and behavioural analysis of battery electric, hydrogen fuel cell and hybrid vehicles in a future sustainable road transport system in the UK, **Energy Policy**, v. 39 p. 1939–1950, 2011.
26. MA, Y-L; Conductivity of PBI membranes for high-temperature polymer electrolyte fuel cells, **J Electrochem Soc**, v. 151, p. A8–A16, 2004.
27. ZHANG, J.; High temperature PEM fuel cells, **J Power Sources**, v. 160, p. 872–91, 2006.
28. SMITHA, B.; SRIDHAR, S.; KHAN, A.A.; Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications – a review, **J Membrane Sci.**, v. 259, p. 10–26, 2005.
29. YU, P.; PEMBERTON, M.; PLASSE, P.; PtCo/C cathode catalyst for improved durability in PEMFCs, **J Power Sources**, v. 144, p. 11–20, 2005.

- 
30. FERNANDEZ, J.L.; Pd–Ti and Pd–Co–Au electrocatalysts as a replacement for platinum for oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells. **J Am Chem Soc**, v. 127, p. 13100–1, 2005.
31. GARZON, F.; The impact of hydrogen fuel contaminates on long-term PMFC performance, **ECS Trans**, v. 3, p. 695–703, 2006.
32. LI, X.; SABIR, I.; Review of bipolar plates in PEM fuel cells: flow-field designs, **Int J Hydrogen Energy**, p.30, p. 359-71, 2005.
33. WANG, Y.; NORTHWOOD, D.O.; An investigation into TiN-coated 316L stainless steel as a bipolar plate material for PEM fuel cells, **J Power Sources**, v.165, p. 293-8, 2007.
34. WANG, Y.; NORTHWOOD, D.O.; An investigation of the electrochemical properties of PVD TiN-coated SS410 in simulated PEM fuel cell environments, **Int J Hydrogen Energy**, v. 32, p. 895-902, 2007.
35. SILVA, R.F.; Surface conductivity and stability of metallic bipolar plate materials for polymer electrolyte fuel cells, **Electrochim Acta**, v.51, p.3592-8, 2006.
36. HUANG, J.H.; BAIRD, D.G.; MCGRATH, J.E.; Development of fuel cell bipolar plates from graphite filled wet-lay thermoplastic composite materials, **J Power Sources**, v. 150, p. 110-9, 2005.
37. WOLF, H.; WILLERT-PORADA, M.; Electrically conductive LCP–carbon composite with low carbon content for bipolar plate application in polymer electrolyte membrane fuel cell, **J Power Sources**, v. 153, p. 41-6, 2006.
38. BRADY, M.P.; Preferential thermal nitridation to form pin-hole free Crnitrides to protect proton exchange membrane fuel cell metallic bipolar plates, **Scripta Mater**, v. 50, p. 1017-22, 2004.
39. MATHIAS, M.; Handbook of fuel cells: fundamentals. In: Vielstich W, Gasteiger H, Lamm A, editors. **Technology and applications**, John Wiley & Sons, Ltd, 2003.

- 
40. LITSTER, S.; MCLEAN, G.; PEM fuel cell electrodes, **J Power Sources**, v.130, p. 61-76, 2004.
41. KONG, C.S.; KIM, D-Y; LEE, H-K; SHUL, Y-G; LEE, T-H.; Influence of pore-size distribution of diffusion layer on mass-transport problems of proton exchange membrane fuel cells, **J Power Sources**, v. 108, p. 185-91. 2002.
42. LEE, H-K; PARK, J-H; KIM, D-Y; LEE, T-H; A study on the characteristics of the diffusion layer thickness and porosity of the PEMFC, **J Power Sources**, v. 131, p. 200-6, 2004.
43. CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K.A.; STIMMING, U.; Fuel cells principles, types, fuels, and applications, **ChemPhysChem**, v. 1, p. 162-93, 2000.
44. YANG, HSIHARNG; TU, H.-C.; CHIANG, I.-L.; Carbon cloth based on PAN carbon fiber practicability for PEMFC, **applications international journal of hydrogen energy**, v. 30, p. 1-5, 2009.
45. YI, J.S.; NGUYEN, T.V.; Multicomponent transport in porous electrodes of proton exchange membrane fuel cells using the interdigitated gas distributors, **J Electrochem Soc**; v. 146, p. 38-45, 1999.
46. WANG, Y.; WANG, C-Y.; Simulation of flow and transport phenomena in a polymer electrolyte fuel cell under low-humidity operation, **J Power Sources**, v. 147, p. 148-61, 2005.
47. WANG, Y.; WANG, C.Y.; CHEN, K.S.; Elucidating differences between carbon paper and carbon cloth in polymer electrolyte fuel cells, **Electrochim Acta**, v. 52, p. 3965-75, 2007.
48. TSENG, CHUNG-JEN; LO, SHIH-KUN; Effects of microstructure characteristics of gas diffusion layer and microporous layer on the performance of PEMFC; **Energy Conversion and Management**, v. 51, p. 677-684, 2010.

- 
49. KONG, C.S.; KIM, D.Y.; LEE, H.K.; SHUL, Y.G.; LEE, T.H.; Influence of pore-size distribution of diffusion layer on mass-transport problems of proton exchange membrane fuel cells, **J Power Sources**, v. 108, p. 185-91, 2002.
50. CINDRELLA, L.; KANNAN, A.M.; LIN, J.F.; SAMINATHAN, K.; HO, Y.; LIN, C.W.; WERTZ, J.; Gas diffusion layer for proton exchange membrane fuel cells-A review, **Journal of Power Sources**, v. 194, p. 146-160, 2009.
51. YU HM; ZIEGLER, C.; OSZCIPOK, M.; ZOBEL, M.; HEBLING, C.; Hydrophilicity and hydrophobicity study of catalyst layers in proton exchange membrane fuel cells, **Electrochim Acta**, v. 51, p. 1199-207, 2006.
52. POHLMANN, R. A.; PETTER, O. C.; BALZARETTI, M. N.; GUTERRES, S. S.; **Tópicos em nanociência e nanotecnologia- II Mostra CNANO**, UFRGS editora, p. 75-76, 2008.
53. TAMAYOL, A.; BAHRAMI, M.; In-plane gas permeability of proton exchange membrane fuel cell gas diffusion layers, **Journal of Power Sources**, v. 196, p. 3559-3564, 2011.
54. ISMAIL, M.S.; DAMJANOVIC, T.; INGHAM, D.B.; POURKASHANIAN, A.M.; Westwood, Effect of polytetrafluoroethylene-treatment and microporous layer-coating on the electrical conductivity of gas diffusion layers used in proton exchange membrane fuel cells, **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 2700-2708, 2010.
55. A.S. C611, Electrical Resistivity of Manufactured Carbon and Graphite Articles at Room Temperature, ASTM International, 1998.
56. MARRONY, M.; BARRERA, R.; QUENET, S.; GINOCCHIO, S.; MONTELATICI, L.; ASLANIDES, A.; Durability study and lifetime prediction of baseline proton exchange membrane fuel cell under severe operating conditions, **Journal of Power Sources**, v. 182, p. 469-475, 2008.

- 
57. POORNESH, K.K.; CHO, C.D.; LEE, G.B.; TAK, Y.S.; gradation of mechanical properties in gas-diffusion electrode. Part 2: Heterogeneous carbon fiber and damage evolution in cell layers, **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 2718-2730, 2010.
58. JORDAN, L.R.; SHUKLA, A.K.; BEHRING, T.; AVERY, N.R.; MUDDLE, B. C.; FORSYTH M.; Diffusion layer parameters influencing optimal fuel cell performance, **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 30, p. 641-646, 2000.
59. KANDLIKAR, S.G.; LU, Z.; LIN, T.Y.; COOKE, D.; DAINO, M.; Uneven gas diffusion layer intrusion in gas channel arrays of proton exchange membrane fuel cell and its effects on flow distribution, **Journal of Power Sources**, v. 194, p. 328-337, 2009.
60. NITTA, I.; HOTTINEN, T.; HIMANEN, O.; MIKKOLA, M.; Inhomogeneous compression of PEMFC gas diffusion layer: Part I. Experimental, **Journal of Power Sources**, v. 171, p. 26-36, 2007.
61. MATHIAS, M.; ROTH, J.; FLEMING, J.; LEHNERT, W.; Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, **Technology and Applications**, vol. 3, John Wiley and Sons, 2003
62. DICKS, A.L.; Review the role of carbon in fuel cells, **Journal of Power Sources**, v. 156, p. 128-141, 2006.
63. BAYER, J.; ERGUN, S.; An X-ray study of carbon blacks produced from coals, **Carbon**, v. 5, p. 107-108, 1967.
64. XUEJUN ZHANG, ZENGMIN SHEN; Carbon fiber paper for fuel cell electrode; **Fuel**, v. 81, p. 2199-2201, 2002.
65. CHING-HAN, LIU; TSE-HAO, KO; EN-CHI, CHANG; HUEI-DI, LYU; YUAN-KAI, LIAO; Effect of carbon fiber paper made from carbon felt with different yard weights on the performance of low temperature proton exchange membrane fuel cells, **Journal of Power Sources**, v. 180, p. 276-282, 2008.
66. MATHUR, R. B.; MAHESHWARI, P. H.; DHAMI, T. L.; TANDON, R. P.; Characteristics of the carbon paper heat-treated to different temperatures and its

---

influence on the performance of PEM fuel cell, **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 4809-4817, 2007.

67. ZHI-YONG, XIE; GU-YIN, JIN; MIN, ZHANG; ZHE-AN, SU; MING-YU, ZHANG; JIAN-XUN, CHEN; QI-ZHONG, HUANG; Improved properties of carbon fiber paper as electrode for fuel cell by coating pyrocarbon via CVD method; **Trans. Nonferrous Met. Soc. China**, v. 20, p.1412-1417, 2010.

68. CHING-HAN, LIU; TSE-HAO, KO; JIN-WEI, SHEN; CHANG, SU-I; CHANG, SHIN-I; LIAO, YUAN-KAI; 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.

69. 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.

70. PARK, SEHKYU; LEE, JONG-WON; BRANKO, N. POPOV; Effect of carbon loading in microporous layer on PEM fuel cell performance; **Journal of Power Sources**, v. 163, p. 357-363, 2006.

71 KITAHARA, TATSUMI; KONOMI, TOSHIAKI; NAKAJIMA, HIRONORI; Microporous layer coated gas diffusion layers for enhanced performance of polymer electrolyte fuel cells, **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 2202-2211, 2010.

72 TAIPALUS, R.; HARMIA, T.; ZHANG, M. Q.; FRIEDRICH, K.; The electrical conductivity of carbon-fibre-reinforced polypropylene/polyaniline complex-blends: experimental characterisation and modelling, **Composites Science and Technology**, v. 61, p. 801-814, 2001.

73 ATHANASOPOULOS, N.; KOSTOPOULOS, V.; Prediction and experimental validation of the electrical conductivity of dry carbon fiber unidirectional layers, **Composites: Part B**, v. 42, p. 1578-1587, 2011.

---

74 PANTEA, DANA; DARMSTADT, HANS; KALIAGUINE, SERGE; SUMMCHEN, LYDIA; ROY, CHRISTIAN; Electrical conductivity of thermal carbon blacks Influence of surface chemistry, **Carbon**, v. 39, p. 1147-1158, 2001.

75 ZHAO, JIN-CHAO; DU, FEI-PENG; ZHOU, XING-PING; CUI, WEI; WANG, XIAO-MEI; ZHU, HONG; XIE, XIAO-LIN; MAI, YIU-WING; Thermal conductive and electrical properties of polyurethane/hyperbranched poly(urea-urethane)-grafted multi-walled carbon nanotube composites, **Composites: Part B**, v. 30, 30-30, 2011.

76 KACPRZYK, R.; ZIAJA, J.; Properties of corona charged plasma vapour deposited PTFE film, journal of electrostatics, v. 40-41, p. 319-323, 1997.

77 CHATTOPADHYAY, D.K.; DEAN, C.WEBSTER; Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes, **Progress in Polymer Science**, v.34, p.1068–1133, 2009.

78 ZHANG, ZHAO-ZHU; SONG, HAO-JIE; MEN, XUE-HU; LUO, ZHUANG-ZHU; Effect of carbon fibers surface treatment on tribological performance of polyurethane (PU) composite coating, **Wear** v.264, p.599–605, 2008.

79 HAN, M.; CHAN, S.H.; JIANG, S.P.; Development of carbon-filled gas diffusion layer for polymer electrolyte fuel cells; **Journal of Power Sources**, v. 159, p. 1005-1014, 2006.

80 KANNAN, A.M.; SADANANDA, S.; PARKER, D.; MUNUKUTLA, L.; WERTZ, J.; THOMMES, M.; Wire rod coating process of gas diffusion layers fabrication for proton exchange membrane fuel cells, **Journal of Power Sources**, v. 178, p. 231-237, 2008.

81 ZHOU, TIANHONG; LIU, HONGTAN; Effects of the electrical resistances of the GDL in a PEM fuel cell, **Journal of Power Sources**, v. 161, p. 444-453, 2006.