



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE
CONJUNTOS ELETRODO - MEMBRANA - ELETRODO PARA
CÉLULAS A COMBUSTÍVEL A MEMBRANA TROCADORA
DE PRÓTONS (PEMFC)**

WILIANS ROBERTO BALDO

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais.**

**Orientador:
Dr. Marcelo Linardi**

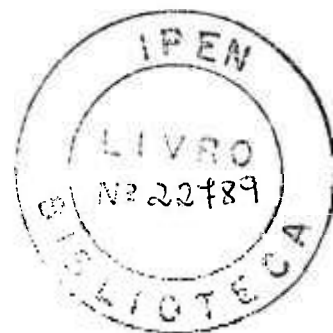
**São Paulo
2003**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE CONJUNTOS
ELETRODO – MEMBRANA – ELETRODO PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL
A MEMBRANA TROCADORA DE PRÓTONS (PEMFC)**

WILIANS ROBERTO BALDO



**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Materiais.**

Orientador:

Dr. Marcelo Linardi

SÃO PAULO

2003

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Marcelo Linardi pela orientação, apoio, confiança e incentivo durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN e ao Departamento de Engenharia de Materiais, pela oportunidade de realizar este trabalho e utilizar os seus laboratórios de pesquisa.

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, pelo apoio financeiro concedido para realização do trabalho.

Ao Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo – CTMSP, empresa da qual sou funcionário, e em particular às Superintendências Industrial e de Operação, por terem me dado a oportunidade de desenvolver este trabalho.

Ao Eng. Sergio Akio Bueno, pela colaboração no preparo dos MEA's, pelas informações técnicas e acompanhamento durante a realização dos experimentos.

Ao Dr. Adonis M. Saliba-Silva, pelo apoio na definição dos experimentos, da análise dos resultados e pelas informações técnicas prestadas.

Ao Eng. Thomas Frey, pela cooperação e informações importantes durante a realização dos experimentos deste trabalho.

A todos que, direta ou indiretamente, colaboraram com este trabalho.

DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE CONJUNTOS ELETRODO – MEMBRANA – ELETRODO PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL A MEMBRANA TROCADORA DE PRÓTONS (PEMFC)

Wilians Roberto Baldo

RESUMO

Neste trabalho foi realizado o desenvolvimento de um processo de etapas simples de produção de Conjuntos Eletrodo-Membrana-Eletrodo (MEA-Membrane Electrode Assembly) para Células a Combustível a Membrana Trocadora de Prótons (PEM - Proton Exchange Membrane), visando à redução de custos operacionais e favorecer a reprodutibilidade, principais obstáculos à comercialização desta tecnologia. Os eletrodos foram produzidos pela aspersão (spray) da suspensão de uma tinta catalítica nas superfícies da membrana polimérica (eletrólito), seguido de prensagem a quente das camadas difusoras (GDL – Gas Diffusion Layer) nos eletrodos produzidos. Este método inovador de produção foi denominado de “Método híbrido de spray e prensagem a quente”.

Como as variáveis dos dois processos envolvidos, spray e prensagem a quente, são interdependentes, estudou-se a influência destas variáveis no desempenho dos MEA's obtidos, por um método estatístico, visando à otimização do processo de produção. O desenvolvimento do trabalho foi realizado em duas fases distintas, onde na 1ª fase foi realizada uma análise das sete principais variáveis do processo de produção e na 2ª fase foram analisadas apenas as variáveis que interferiram no desempenho dos MEA's produzidos na 1ª fase.

Os resultados obtidos mostraram que o processo de produção desenvolvido é adequado e de etapas simples, pois se obteve MEA's com desempenho de até 651 mA cm^{-2} no potencial de 600 mV para cargas de catalisadores de $0,4 \text{ mg cm}^{-2}$ de Pt para o ânodo e $0,6 \text{ mg cm}^{-2}$ de Pt para o cátodo, comparáveis a iguais MEA's disponíveis comercialmente, para as mesmas condições de operação da célula a combustível.

DEVELOPMENT OF A MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY PROCESS FOR PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELL (PEMFC)

Willians Roberto Baldo

ABSTRACT

In this work, a Membrane Electrode Assembly (MEA) producing process was developed, involving simple steps, aiming cost reduction and good reproducibility for Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) commercial applications. The electrodes were produced by spraying ink into both sides of the polymeric membrane, building the catalytic layers, followed by hot pressing of Gas Diffusion Layers (GDL), forming the MEA. This new producing method was called "Spray and hot pressing hybrid method".

Concerning that all the parameters of spray and hot pressing methods are interdependent, a statistical procedure were used in order to study the mutual variables influences and to optimize the method. This study was carried out in two distinct steps: the first one, where seven variables were considered for the analysis and the second one, where only the variables that interfered in the process performance in the first step were considered for analysis.

The results showed that the developed process was adequate, including only simple steps, reaching MEA's performance of 651 mA cm^{-2} at a potential of 600 mV for catalysts loading of $0,4 \text{ mg cm}^{-2}$ Pt at the anode and $0,6 \text{ mg cm}^{-2}$ Pt at the cathode. This result is compared to available commercial MEA's, with the same fuel cell operations conditions.

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO	1
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	3
2.1. Células a combustível	3
2.2. Células PEM.....	5
2.3. Termodinâmica das células a combustível	6
2.4. Eletrocatalise	10
2.5. Membrana polimérica	13
2.6. Eletrodo de difusão gasosa	14
3. OBJETIVOS	16
4. REVISÃO DA LITERATURA	17
5. MATERIAIS E MÉTODOS	25
5.1. Critérios e procedimentos para desenvolvimento do trabalho	25
5.2. Preparação dos eletrodos de difusão gasosa e dos MEA's.....	26
5.3. Operação da célula unitária, técnicas e equipamentos	29
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
6.1. 1ª fase	33
6.1.1. Variáveis de processo	33
6.1.2. Os experimentos	33
6.1.3. Resultados	34
6.1.4. Discussão.....	45
6.2. 2ª fase	49
6.2.1. Variáveis de processo	49
6.2.2. Os experimentos	50
6.2.3. Resultados	51
6.2.4. Discussão.....	61

7. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	65
7.1. Conclusões.....	65
7.2. Sugestões para trabalhos futuros.....	66
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

1. INTRODUÇÃO

O aquecimento global do planeta, que é resultado do aumento da concentração de dióxido de carbono na atmosfera, que aumentou de 270 ppm, nos tempos pré-industriais, para os 380 ppm atuais [1] é a consequência do crescimento industrial e da crescente demanda mundial de energia do último século, onde os sistemas produtivos são baseados em tecnologias que utilizam, principalmente, combustíveis fósseis como fonte de energia. Por isto, tornou-se constante a preocupação em obter meios de produção de energia auto-sustentáveis que privilegia tecnologias mais eficientes e capazes de causar baixo impacto ambiental. Neste contexto, o princípio de células a combustível, descoberto por Sir William Grove em 1839 [2,3], passou a ter fundamental importância na geração eficiente de energia elétrica de baixo impacto ambiental.

Devido a vários problemas de materiais a aplicação prática de células a combustível deu-se somente na década de 60, no programa espacial norte-americano [3]. Com o grande desenvolvimento na área de materiais dos últimos anos, esta tecnologia, associada à crescente exigência de baixo impacto ambiental, tornou-se bastante promissora no cenário mundial de energia. As células a combustível representam, já em médio prazo, uma alternativa tanto para motores a combustão (unidades móveis), como para geradores de energia de médio porte (100 kW) até plantas da ordem de até alguns MW de potência (unidades estacionárias) [2,3,4].

A grande e principal vantagem desta tecnologia é a baixa emissão de poluentes, associada a uma alta eficiência. Este aspecto pode garantir às células a combustível um lugar de destaque num planejamento econômico/ambiental na matriz energética mundial [5,6]. O estudo e desenvolvimento de células a combustível associam outras áreas de conhecimento, como, por exemplo, a produção de hidrogênio (combustível da célula) a partir da reforma de combustíveis fósseis (gás natural, metanol), reforma de combustíveis renováveis (etanol, biomassa) e eletrólise, utilizando a eletricidade proveniente de diferentes fontes de energia, tais como: energia nuclear; energia hidráulica de hidroelétricas; planta de gás natural e por processo fotovoltaico. Dentre os processos citados, a

obtenção de hidrogênio a partir do etanol e da energia hidráulica de hidroelétricas são estratégicos para o Brasil [7].

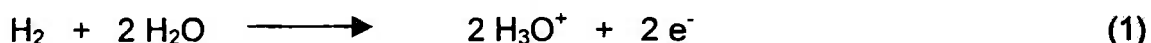
A geração estacionária de energia elétrica com tecnologia de células a combustível, é também perfeitamente adequada às premissas do setor elétrico de geração distribuída de energia associada ao conceito eficiência energética, redução de perdas por transmissão de energia, crescente utilização de combustíveis renováveis e a redução de impacto ambiental. Atualmente, a maioria dos fabricantes de células a combustível está devotando maior atenção a pequenos sistemas de produção de energia, de 5 a 500 kW. Espera-se desenvolver sistemas de 50 kW ou menores para serem utilizados em residências, hotéis, edifícios, lojas e outros pequenos empreendimentos [8].

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Células a combustível

As células a combustível são, em princípio, baterias (pilhas) químicas, ou seja, dispositivos que convertem energia química diretamente em energia elétrica e térmica, possuindo, entretanto, uma operação contínua, graças à alimentação constante de um combustível. Esta conversão ocorre por meio de duas reações químicas parciais em dois eletrodos de difusão gasosa, separados por um eletrólito apropriado, ou seja, a oxidação de um combustível no ânodo e a redução de um oxidante no cátodo [2,3,4]. Escolhendo-se, por exemplo, hidrogênio como combustível e oxigênio como oxidante tem-se, na denominada célula ácida, a formação de água no cátodo e produção de calor, além da liberação de elétrons livres, que podem gerar trabalho elétrico.

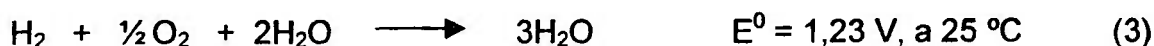
O gás hidrogênio é cataliticamente dissociado no ânodo formando os prótons H_3O^+ e liberando elétrons de acordo com a reação (1):



Os elétrons liberados pela separação das moléculas de hidrogênio são conduzidos através de um circuito elétrico externo até o cátodo, originando uma corrente elétrica contínua. Os prótons produzidos na reação anódica são transferidos para o cátodo através do eletrólito, onde são combinados cataliticamente com o oxigênio formando água de acordo com a reação (2):



A reação global, que é acompanhada de liberação de calor, pode ser escrita de acordo com a reação (3):



Existem vários tipos de células a combustível em desenvolvimento, sendo classificadas segundo o tipo de eletrólito que utilizam e a sua temperatura de operação, conforme mostrado na Tab. (1).

TABELA 1. Tipos de células a combustível

Tipo (abreviação em inglês)	Eletrólito (íon transportado)	Temperatura (°C)
Alcalina (AFC)	KOH (OH ⁻)	60 – 90
Membrana Polimérica (PEMFC) (DMFC)	Polímero Nafion [®] (H ₃ O ⁺)	80 – 90
Ácido Fosfórico (PAFC)	H ₃ PO ₃ – Matriz SiC (H ₃ O ⁺)	160 – 200
Carbonatos fundidos (MCFC)	Carbonatos – Matriz LiAlO ₂ (CO ₃ ²⁻)	650 – 700
Cerâmicas (SOFC)	ZrO ₂ (O ²⁻)	800 – 1000

Do grupo de células a combustível de baixa temperatura (até 200 °C) as células a membrana polimérica trocadora de prótons, ou seja, a do tipo PEMFC (“Proton Exchange Membrane Fuel Cell”), parecem ser as mais indicadas para veículos devido à baixa temperatura de operação, à tolerância do eletrólito por dióxido de carbono (CO₂), ao fato de permitir partidas rápidas e imediata resposta sob demanda de potência, à combinação de alta densidade de potência com alta eficiência na conversão de energia e também por ser compacta e leve. Empresas, como a “Ballard Power Systems”, desenvolveram módulos de células PEM com elevada potência e eficiência, comparáveis com motores a combustão interna de mesmo peso e volume, que tem sido testados em ônibus nas cidades de Chicago e Vancouver [9]. As células de ácido fosfórico (PAFC) são as únicas que já possuem módulos comerciais, produzidas pela UTC, para produção de energia elétrica estacionária na ordem de 200 kW. Os inconvenientes relacionados às células de baixa temperatura são os elevados custos vinculados ao polímero

utilizado como eletrólito e do eletrocatalisador platina, utilizado nos eletrodos da célula PEM e a sensibilidade a CO_2 da célula alcalina (AFC). No grupo de células de alta temperatura, as células de carbonatos fundidos (MCFC) e cerâmicas (SCFC), são adequadas para aplicações estacionárias, mas ainda persistem problemas relacionados com os materiais utilizados, nas altas temperaturas de operação.

Neste trabalho, o enfoque está voltado para o desenvolvimento dos eletrodos de difusão gasosa das células tipo PEM. Esta célula foi desenvolvida inicialmente, sob encomenda da NASA, pela "General Electric" (GE), em torno de 1960, para aplicações espaciais, pois comparando-as com baterias, possuem alta densidade de energia, módulos compactos e ausência de eletrólitos líquidos corrosivos. O pouco tempo de vida de operação, limitado pela degradação da membrana polimérica eletrolítica, foi resolvido com a utilização da membrana Nafion[®]. Esta membrana foi desenvolvida nos anos 60 para a produção eletrolítica de cloro pela empresa norte-americana "DuPont Chemical Company".

2.2. Células PEM

As células a combustível tipo PEMFC possuem eletrodos de difusão gasosa (condutores eletrônicos), separados por um eletrólito sólido (membrana condutora de prótons). O conjunto eletrodo/membrana/eletrodo é denominado de MEA ("Membrane Electrode Assembly").

Nestas células, o eletrólito é uma membrana de polímero condutor protônico sólido que, quando hidratada passa a conduzir os íons H_3O^+ sob o efeito de uma diferença de potencial. Este tipo de célula deve o seu atual, relativamente avançado, estado de desenvolvimento tecnológico à membrana Nafion[®].

Eletrodo de difusão gasosa é uma estrutura porosa condutora de elétrons do sistema eletrodo/eletrocatalisador, utilizado em células a combustível de baixa temperatura de operação, tipo a PEMFC [10]. O eletrodo de difusão gasosa é composto de duas camadas distintas: a camada catalítica, onde se encontra disperso o eletrocatalisador e a camada difusora. A camada catalítica é composta de uma mistura de partículas do eletrocatalisador, como por exemplo platina (Pt), disperso sobre uma base de negro de fumo ("Carbon Black") e um ionômero,

normalmente Nafion[®]. Como camada difusora é normalmente utilizado papel de fibra de carbono rígida (Papel Toray[®]) ou tecido de carbono trançado (“Carbon Cloth”) com a superfície hidrofobizada por tratamento com politetrafluoretileno (PTFE). Os componentes de uma célula PEM unitária são mostrados, de forma expandida, na Fig. (1).

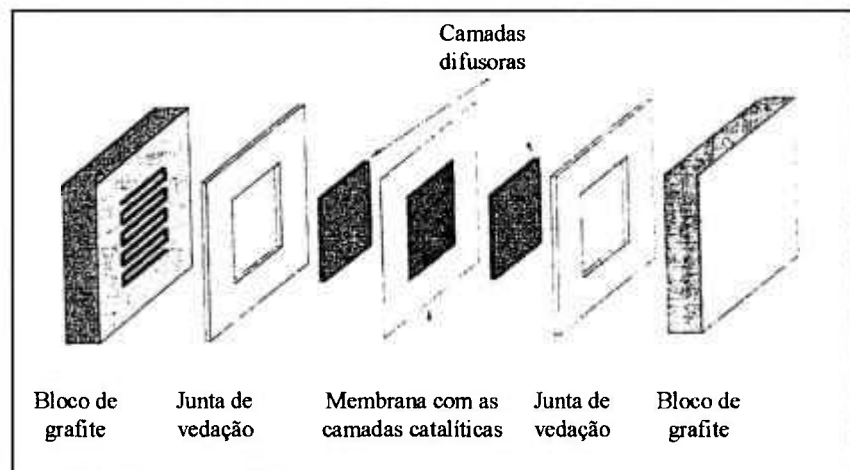


Figura 1. Componentes de uma célula PEM unitária [11]

Conforme mostrado na Fig. (1) a célula PEM unitária é formada pelos seguintes componentes: os blocos de grafite por onde é feita a admissão e distribuição dos gases reagentes sobre os eletrodos, a retirada do excesso de gases e o produto da reação eletroquímica e também a conexão elétrica com o circuito externo; as juntas de vedação que tem as funções de não permitir o escape dos gases e concentrar o fluxo destes sobre os eletrodos e o MEA, que é formado pela membrana polimérica (eletrólito) com as camadas catalíticas e as camadas difusoras, que é o centro eletroquímico da célula.

2.3. Termodinâmica das células a combustível

Ao contrário dos motores a combustão, que tem sua eficiência teórica máxima determinada pelo ciclo de Carnot, a eficiência das células a combustível é dada pelo quociente entre a energia livre de reação ΔG_R e a entalpia da reação ΔH_R , segundo a equação (4):

$$\varepsilon_{ideal} = \frac{\Delta G_R}{\Delta H_R} \quad (4)$$

onde ΔH_R representa a energia total da reação e ΔG_R a parte desta energia que pode ser convertida em energia elétrica e $T\Delta S_R$ a parte convertida em calor, segundo a equação (5):

$$\Delta H_R = \Delta G_R + T\Delta S_R \quad (5)$$

Por exemplo, para a reação de combustão do hidrogênio, a 25 °C (298 K) e 1 atm, isto é, nas condições padrão, onde a água produzida está na forma líquida, a energia química da reação hidrogênio/oxigênio é 285,8 kJ mol⁻¹ e a energia livre disponível para realizar trabalho é 237,1 kJ mol⁻¹. Então, a eficiência termodinâmica de uma célula a combustível operando reversivelmente com hidrogênio e oxigênio puros nas condições padrão é [12,13]:

$$\varepsilon_{ideal} = \frac{237,1}{285,8} = 0,83 \quad (6)$$

A eficiência real da célula é sempre menor que a eficiência ideal, pois o potencial da célula diminui em relação ao potencial de equilíbrio devido a perdas irreversíveis, denominadas de polarização ou sobrepotencial. As perdas por polarização podem ser por ativação, ôhmica e transporte de massa [12,13].

A polarização por ativação representa a barreira energética criada pela transferência de elétrons na interface, sendo expressa pela equação de Butler-Volmer. É o processo dominante na célula em baixas densidades de corrente. Para o caso de uma reação eletroquímica onde $\eta_a \geq 50-100$ mV, η_a é descrita pela equação de Tafel (7):

$$\eta_a = \left(\frac{RT}{\alpha Nf}\right) \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (7)$$

onde α é o coeficiente de transferência de elétrons da reação e i_0 a densidade de corrente de troca [12,13]:

A polarização por queda ôhmica ocorre devido à resistência do fluxo de íons no eletrólito e devido à resistência do fluxo de elétrons através do eletrodo. Tanto o eletrólito como os eletrodos obedecem à lei de Ohm. Então as perdas ôhmicas podem ser expressas pela equação de Ohm (8):

$$\eta_{ohm} = iR \quad (8)$$

onde i é a densidade de corrente total através da célula e R a resistência total da célula, que inclui as resistências eletrônica, iônica e de contato.

A polarização por transporte de massa é determinada pela chegada da espécie reagente à superfície ativa. Vários processos podem contribuir para a polarização por transporte de massa: difusão lenta da fase gasosa nos poros do eletrodo; dissolução dos reagentes/produtos para dentro e fora do eletrólito e difusão dos reagentes/produtos através do eletrólito. Na prática, a densidade de corrente e o transporte de reagentes e produtos da reação eletroquímica são as maiores contribuições da polarização por transporte de massa. Esta polarização é o processo dominante em altas densidades de corrente [12,13]. A polarização por transporte de massa é dada pela equação (9):

$$\eta_c = \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln\left(1 - \frac{i}{i_l}\right) \quad (9)$$

onde i_l é a densidade de corrente limite.

As polarizações por ativação e transporte de massa ocorrem no ânodo e cátodo da célula, sendo a polarização total nos eletrodos a soma destas polarizações. Então, a polarização total no cátodo e ânodo são expressas pelas equações (10) e (11):

$$\eta_{cátodo} = \eta_{acátodo} + \eta_{ccátodo} \quad (10)$$

$$\eta_{ânodo} = \eta_{aânodo} + \eta_{cânodo} \quad (11)$$

O potencial da célula é função da contribuição do potencial do ânodo e cátodo e da polarização ôhmica: Então, o potencial da célula pode ser expresso pela equação (12):

$$E_{cel} = \Delta E_e^0 - |\eta_{cátodo}| - \eta_{ânodo} - iR \quad (12)$$

Onde $\Delta E_e^0 = E_{cátodo}^0 - E_{ânodo}^0$ e é dada pela equação de Nernst [12]. Na equação (12) é mostrado que o fluxo de corrente na célula resulta no decréscimo de seu potencial devido às perdas nos eletrodos e por polarização ôhmica. O objetivo dos estudos de melhorias no projeto das células a combustível consiste em minimizar as perdas por polarização, sendo este atingido através de melhorias na estrutura morfológica dos eletrodos, desenvolvimento de melhores eletrocatalisadores, desenvolvimento de eletrólitos mais condutivos, componentes da célula mais delgados, ou ainda aumentar a performance da célula modificando as condições operacionais, como por exemplo: altas pressões dos gases; alta temperatura e mudanças na composição do gás.

A curva que caracteriza o desempenho das células a combustível é denominada de curva de polarização, mostrada na Fig. (2). Nesta curva, as polarizações por ativação, ôhmica e por transporte de massa são facilmente identificadas: a região de polarização por ativação, em baixas densidades de corrente, com queda acentuada de potencial, é determinada por transferência de cargas (queda exponencial); sendo esta devida, principalmente, a reação de redução de oxigênio, que a baixa temperatura é fortemente desfavorecida; a região com queda de potencial linear, determinada pela polarização ôhmica, que é devida a resistência do fluxo de íons no eletrólito e à resistência do fluxo de elétrons através do eletrodo e a polarização por transporte de massa, em altas densidades de corrente, que é determinada pela chegada da espécie reagente à superfície ativa é mostrada pela queda acentuada no final da reta.

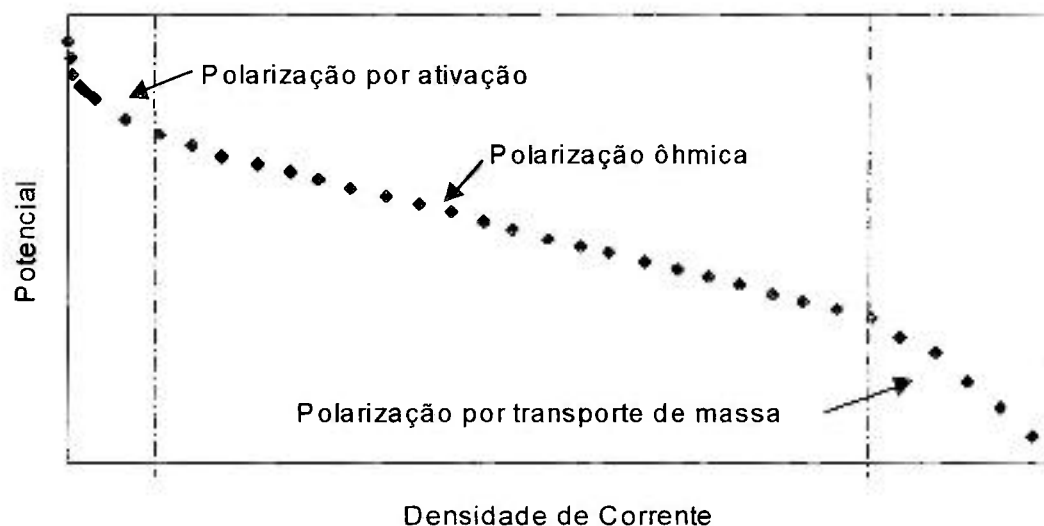


FIGURA 2. Curva de polarização típica com as regiões de polarização

2.4. Eletrocatalise

Por definição, eletrocatalise consiste na aceleração de uma reação de eletrodo por uma substância que não é consumida na reação global, ou seja, em um mesmo sobrepotencial, uma reação eletroquímica se processa com diferentes velocidades, dependendo do material do eletrodo e da solução onde está imerso. O material do eletrodo tem um efeito fundamental sobre a cinética da reação, ele participa da reação, não é apenas um doador ou receptor de elétrons como, por exemplo, provê sítios para a adsorção de intermediários.

Idealmente, um eletrodo deveria ser constituído somente pela superfície do eletrocatalisador para promover a reação de transferência de elétrons. Este ideal é, entretanto, impraticável devido às dificuldades de fabricação, custos e estabilidade mecânica. A solução é a utilização de um substrato, que pode ser um metal ou carbono, onde o eletrocatalisador é impregnado. No caso de células a combustível, o substrato deve ter alta condutibilidade eletrônica e, como estará em contato direto com o eletrólito, deve ser resistente à corrosão na faixa de potencial do eletrodo.

Normalmente utiliza-se platina ancorada em negro de fumo ("Carbon Black") como catalisador para o ânodo e cátodo, para células a combustível alimentadas por H_2 puro. Quando se utiliza um combustível de hidrogênio contaminado com CO, mesmo em pequenas concentrações, ocorre uma desativação do catalisador

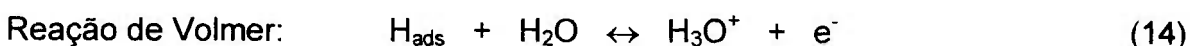
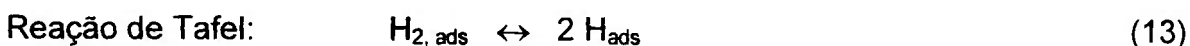
do ânodo da célula, pois o CO se adsorve fortemente na superfície da platina. Por exemplo, para temperaturas de até 100 °C e somente 10 ppm de CO em hidrogênio, pode-se ter uma completa cobertura da superfície catalítica [13]. Então, torna-se necessário à utilização de uma mistura de co-catalisadores no ânodo como por exemplo, Pt/Ru, onde co-catalisador rutênio atua oxidando o CO a CO₂, a baixos potenciais, liberando a superfície da platina.

Na oxidação anódica do H₂ sobre a platina ocorre inicialmente a adsorção da molécula do H₂ na superfície do eletrocatalisador e a seguir a ruptura da ligação H-H [13].

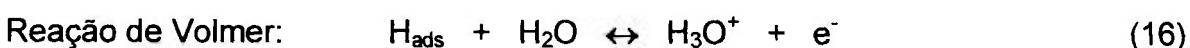
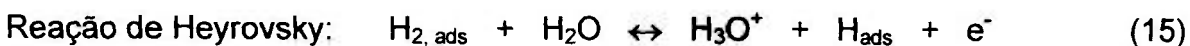


Segue-se, então, a ionização e hidratação, que podem ocorrer em duas diferentes seqüências de reações, segundo o mecanismo de Tafel-Volmer ou o de Heyrovsky-Volmer.

Mecanismo de Tafel-Volmer



Mecanismo de Heyrovsky-Volmer



O caminho da reação depende do material do eletrodo. Tendo em vista que sobre platina metálica a reação de Tafel é bastante favorecida cataliticamente, a oxidação do hidrogênio ocorre praticamente só pelo mecanismo de Tafel-Volmer. Também devido ao fato de que uma grande parte da energia necessária para a ruptura da ligação H-H vem da entalpia de adsorção dos átomos de hidrogênio (a energia de dissociação do hidrogênio é 432 kJ mol⁻¹), a reação de Tafel ocorre

tanto mais rapidamente quanto maior for a entalpia de adsorção do hidrogênio em cada metal. Por outro lado, uma entalpia de adsorção muito alta leva a desaceleração da reação de Volmer, que contém a ruptura da ligação hidrogênio-metal. Assim chega-se a um máximo da densidade de intercâmbio a um valor médio da entalpia de adsorção, como fica visível na curva de Vulcano, mostrada na Fig. (3), onde se tem correlacionado a energia de adsorção com a densidade de corrente de intercâmbio da oxidação/evolução de hidrogênio.

Da curva de Vulcano verifica-se que as maiores densidades de corrente de intercâmbio para a oxidação/evolução de hidrogênio são medidas em platina metálica, dando $7,9 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ [13,14]. Este valor é bastante superior à densidade de corrente de intercâmbio da redução de oxigênio ($0,5 \mu\text{A cm}^{-2}$), ou seja, a oxidação anódica do hidrogênio não é, em platina, limitante. A platina é, normalmente, o catalisador escolhido do ânodo para operação com hidrogênio puro em células a combustível de baixa temperatura.

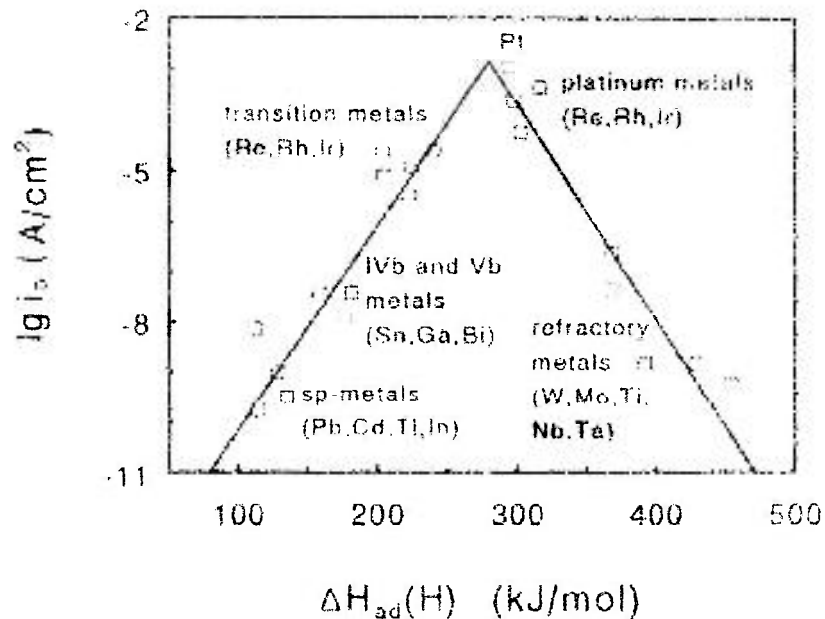


FIGURA 3. Curva de Vulcano: densidade de corrente de intercâmbio i_0 de H_2 versus a entalpia de adsorção do hidrogênio atômico em diferentes metais [15]

A reação de redução de oxigênio ocorre por dois mecanismos diferentes, o mecanismo direto que envolve a transferência de quatro elétrons e o mecanismo indireto com formação de peróxido envolvendo a transferência de dois elétrons. O mecanismo direto pode ocorrer por uma série de etapas que conduzem a formação de OH^- ou H_2O . O mecanismo indireto tem como principal produto formado o peróxido de hidrogênio. Na Fig. (4) estão representados os dois mecanismos [13,16].

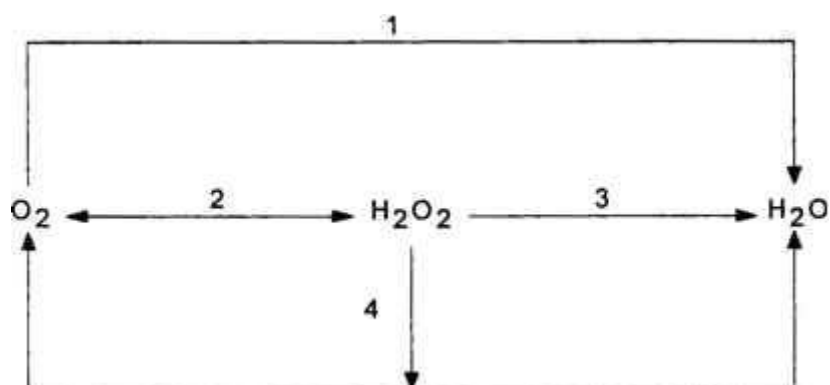
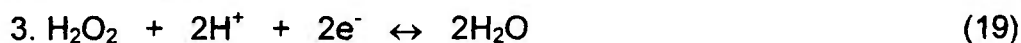


FIGURA 4. Mecanismos envolvidos na reação de redução do oxigênio, onde:



Nas células a combustível a membrana trocadora de prótons, a reação de redução de oxigênio possui uma cinética lenta, tornando-se responsável pela maior parte das polarizações. Nestas células, empregam-se eletrodos de difusão gasosa com uma estrutura desenvolvida para maximizar a tripla fase reacional a fim de se obter densidades de corrente elevadas. Na reação de redução do oxigênio tem sido amplamente empregado o catalisador de platina em negro de fumo ("Carbon Black").

2.5. Membrana polimérica

As células PEM são caracterizadas pela utilização de uma membrana polimérica como eletrólito, material semelhante a um plástico na forma de

membrana, em que a espessura pode variar de 50 a 175 μm . As principais características da membrana devem ser: conduzir apenas íons; não conduzir elétrons; ser impermeável aos gases reagentes, ter pequena espessura e alta resistência química e mecânica. Inicialmente, foram utilizadas membranas de ácido poliestireno-sulfônico (“PSSA”) e fenol-formaldeído sulfonado, mas o tempo de vida destes materiais era limitado devido a degradação nas condições de funcionamento da célula. Somente com a introdução da membrana Nafion[®] da empresa norte americana Dupont, mais resistente quimicamente, obteve-se sucesso em relação ao desempenho em longo prazo. A membrana Nafion[®], que foi desenvolvida inicialmente para a eletrólise cloro/soda, é composta por um polímero perfluorado de tetrafluorpolietileno, onde, em um de seus lados, um éter faz a ligação com um ácido etil sulfônico perfluorado, conforme mostrado na Fig. (5).

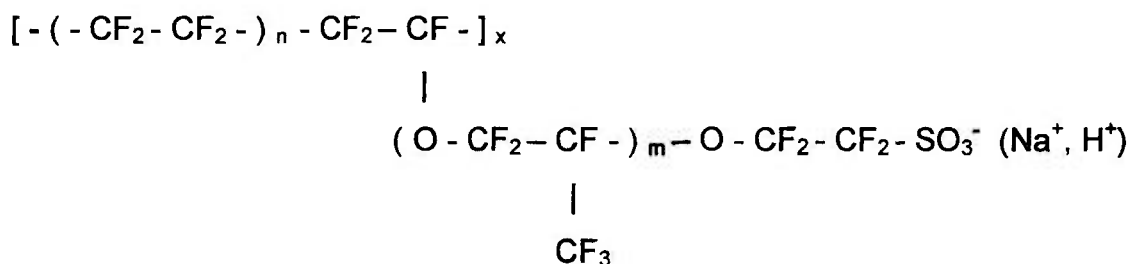


FIGURA 5. Estrutura da membrana Nafion[®], onde $n \approx 5$ a 13; $x \approx 1000$ e $m \approx 1$

As pontas das cadeias, onde se encontram os grupos sulfônicos, formam uma espécie de bolha na estrutura, que se incha, em contato com a água ou vapor de água. Estas bolhas, que são interligadas, são responsáveis pela condução de prótons e água pela membrana, sob o efeito de uma diferença de potencial [10]. Manter o balanceamento de água na célula é extremamente importante, pois a condutividade protônica da membrana é fortemente dependente deste fator.

2.6. Eletrodo de difusão gasosa

Eletrodos de difusão gasosa são estruturas porosas condutoras de elétrons do sistema eletrodo/eletrocatalisador, utilizados em células a combustível de baixa

temperatura de operação, tipo a PEMFC [10]. No eletrodo de difusão gasosa estão presentes três fases distintas, denominadas de tripla fase reacional (TPR): a gasosa, que são os gases reagentes; a sólida, que é o catalisador e a líquida, que é o eletrólito, assim considerado pois opera úmido. Todo o desenvolvimento da tecnologia de fabricação dos eletrodos de difusão gasosa baseiam-se na maximização da tripla fase reacional. Na Fig (6) é mostrado um desenho esquemático do eletrodo de difusão gasosa, onde é possível observar que este é formado por duas camadas distintas: a camada catalítica, onde se encontra disperso o eletrocatalisador e a camada difusora. Também é mostrado em detalhes a região das três fases.

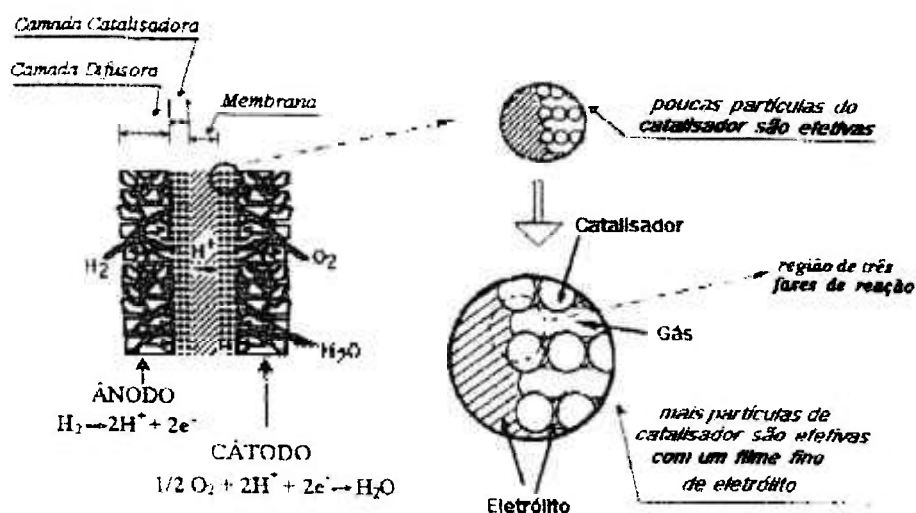


FIGURA 6. Detalhes do eletrodo de difusão gasosa [17]

No que se refere aos eletrodos de difusão gasosa, a invenção tecnológica mais importante foi à impregnação do catalisador ancorado em negro de fumo ("Carbon Black") com uma solução de Nafion[®], fato este que reduziu a carga necessária de platina, para o mesmo desempenho, de vários miligramas para frações de miligramas por cm^2 [18].

3. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho consiste no desenvolvimento de um método inovador para a fabricação de eletrodos de difusão gasosa (camada catalítica e difusora) sobre base de carvão ativo, grafitizado e/ou não grafitizado, contendo partículas do eletrocatalisador nanodisperso Pt com uma carga da ordem de $0,4 \text{ mg cm}^{-2}$ no ânodo e de $0,6 \text{ mg cm}^{-2}$ no cátodo e de MEA's, em escala laboratorial (área de 25 cm^2), para utilização em células a combustível do tipo membrana condutora protônica (PEMFC). Estima-se obter densidades de corrente da ordem de ou superiores a 300 mA cm^{-2} a 600 mV .

A fabricação dos MEA's é determinante na tecnologia das PEMFC, pois é onde se estabelece a interface trifásica gás-eletrólito-eletrólito, ou seja, onde se processa a reação eletroquímica catalítica. Para uma maximização desta área devem ser utilizados ionômeros no estado líquido na confecção da camada catalítica.

Neste contexto, objetiva-se estudar a síntese de diferentes eletrodos e MEA's, com diferentes morfologias, variando-se os valores das principais variáveis do processo de produção em desenvolvimento. A atividade catalítica depende, entre outras coisas, da superfície específica, como também da estrutura das partículas do eletrocatalisador. O método spray para produção dos eletrodos será utilizado como ponto de partida seguida de uma etapa de prensagem a quente.

Objetiva-se otimizar o método inicial escolhido para a fabricação dos eletrodos e dos MEA's, introduzindo modificações inovadoras durante a execução dos processos (spray e/ou prensagem a quente), com realimentação de informações morfológicas; de impedância e de desempenho na célula. Uma outra inovação consiste na minimização da influência de aglomerados de "Carbon Black", que reduz a área efetiva, por diferentes métodos de mistura, como homogeneizadores mecânicos; por banho de ultra-som (usado atualmente no grupo) e por ultra-som com microponta.

4. REVISÃO DA LITERATURA

Segundo os objetivos deste trabalho, foi realizado um estudo de patentes recentes relacionadas com o desenvolvimento de métodos de preparação de MEA's [19,20,21,22,23,24,25,26,27,28,29,30,31,32,33,34,35,36,37,38,39,40,41,42,43,44,45,46]. As patentes consideradas mais relevantes para o estudo desenvolvido são citadas a seguir com suas principais características resumidas.

Na Patente US – Nº 5.861.222 [19] é relatado o processo de fabricação de um eletrodo de difusão gasosa com porosidade entre 40 e 75 %. O eletrodo é produzido com um material formador de poros o qual é dissolvido durante a reprotonação do polímero condutor de prótons com ácido sulfúrico ou é decomposto por ação de temperatura. Segundo os autores, os materiais formadores de poros que são removidos durante o tratamento de reprotonação da membrana são os carbonatos e bicarbonatos de metais alcalinos e alcalinos-terrosos e os removidos por ação de temperatura são os carbonato ou bicarbonato de amônio, que são substâncias que se decompõe com temperaturas entre 50 e 170 °C.

Na Patente US – Nº 5.869.416 [20] é relatado o processo de fabricação de uma tinta composta por partículas catalíticas ativas, um composto orgânico com o pKa de pelo menos 18 e um parâmetro de basicidade, β , menor que 0,66 e um ligante polimérico. O composto orgânico volatiliza facilmente quando aquecido, devido a não formação de ligações iônicas, ponte de hidrogênio, ligações covalentes entre ele e o ligante polimérico, particularmente quando este se encontra na forma iônica. A facilidade com que o composto orgânico pode ser removido da tinta catalítica, produz efeitos significativos na porosidade da camada catalítica, afetando as características de transporte de água e, conseqüentemente, melhorando a performance do MEA. Segundo o autor o composto orgânico mais apropriado é o propileno carbonato, que é facilmente removido por ação de vácuo e aquecimento.

Na Patente US – Nº 5.871. 860 [21] é relatado o processo de fabricação de um eletrodo não uniforme para célula a combustível. O eletrodo é produzido aplicando-se duas camadas catalíticas, com composições e áreas de aplicações diferentes, em uma camada difusora de carbono. A área do ânodo a ser revestida

foi determinada estudando-se como o gás é distribuído na superfície da camada difusora, sendo que a primeira camada catalítica é aplicada apenas na superfície em contato com os canais de alimentação de gás e em seguida uma segunda camada é aplicada em toda área. O cátodo é produzido com uma camada catalítica uniforme. O MEA é produzido por prensagem a quente dos eletrodos em uma membrana polimérica experimental da Dow Chemical Co. (XUS-13204.10).

Na Patente US – Nº 5.879.828 [22] é relatado o processo de fabricação de MEA's onde as camadas dos eletrodos são formadas por uma densa distribuição de partículas discretas de catalisador encapsuladas num elemento nanoestruturado não em completo contato com a membrana polimérica. O elemento nanoestruturado utilizado é o "C.I. PIGMENT RED 149" da Hoescht Co. ("perilene red"). O substrato orgânico utilizado para fabricação dos eletrodos é um filme de "polyimide" (KAPTON® da DuPont Electronics). Os autores citam que o método mais adequado para aplicação do elemento nanoestruturado no substrato é a deposição em fase vapor (sublimação do composto orgânico por aplicação de vácuo). Após a aplicação da camada no substrato, esta é tratada termicamente em vácuo e por um tempo e temperatura suficiente para passar por uma mudança física, onde ela cresce formando uma microestrutura com densa matriz discreta e orientada. A membrana polimérica passa por um tratamento com água oxigenada e ácido sulfúrico e é armazenada em água ultrapura, antes de ser utilizada. A camada catalítica nanoestruturada formada no substrato orgânico é transferida para a membrana polimérica, que é previamente molhada em heptano, o que permite, segundo o autor, a completa transferência para a superfície da membrana sem causar inchamento ou distorção desta.

Na Patente US – Nº 5.882.810 [23] é relatado o processo de fabricação de MEA's com pelo menos duas camadas catalíticas de um mesmo lado da membrana, sendo que as camadas diferenciam-se pela diferença do peso equivalente do polímero utilizado em ambas. Os pesos equivalentes médios dos polímeros utilizados nas camadas diferem em pelo menos 50, sendo que a camada mais próxima da membrana contém o polímero com menor peso equivalente. O peso equivalente do polímero afeta o balanço de água da camada catalítica, de tal forma que polímero de baixo peso equivalente mantém um alto conteúdo de água em baixas densidades de corrente. Grande quantidade de água aumenta a condutividade de prótons e a acessibilidade das partículas ativas e por

isso eleva o potencial. Porém, grande quantidade de água pode causar baixa performance em densidades de correntes elevadas. Os autores afirmam que a performance da célula pode ser otimizada tanto em baixa como em altas densidades de corrente, usando-se várias camadas ativas com polímeros de diferentes pesos equivalentes.

Na patente WO – Nº 99/56.335 [24] é relatado o processo de fabricação de uma camada difusora com poros hidrofóbicos e hidrofílicos integrados, onde 75 % a 95 % dos poros são preenchidos com uma substância hidrofóbica e 25 % a 5 % são poros hidrofílicos. A fabricação consiste no enchimento de 5 % a 25 % do volume de poros da camada difusora (Papel Toray® TGP-H 060) com um material bloqueador, como cera líquida (Microwax® 2575 da Aktol), solidificando-a em seguida e aplicando a substância hidrofóbica (Teflon® 30) nos 75 a 95 % dos poros restantes, secagem do substrato poroso a uma temperatura inferior a de fusão da cera, para remoção dos líquidos da suspensão do agente hidrofóbico e finalmente tratamento térmico do substrato de modo a volatilizar a cera e fundir a substância hidrofóbica nos poros.

Na Patente US – Nº 5.998.057 [25] é relatado o processo de produção de um eletrodo de difusão gasosa, que consiste na preparação e aplicação, com pincel, de uma suspensão de PTFE e carbono (Vulcan XC-72) em água e isopropanol em um tecido de fibras de carbono não trançadas (razão massa/área de 30 g m⁻²). Após a aplicação, o tecido é secado à temperatura de 70 °C e sinterizado a 700 °C. Uma suspensão catalítica (Platina ancorada em Carbon Black e Nafion® em água) é, então, aplicada por spray na superfície da camada porosa teflonizada e secada a uma temperatura de 80 °C. O MEA é produzido prensando-se a camada porosa impregnada com o catalisador na membrana polimérica nas condições de 200 bar e 250 °C. Segundo os autores o eletrodo de difusão gasosa permite uma boa difusão do oxigênio, em particular do oxigênio do ar em pressões levemente superior a atmosférica.

Na Patente US - Nº 6.017.650 [26] é relatado o processo de fabricação do eletrodo para células a combustível, adicionando um ligante hidrofóbico de forma decrescente de dentro para fora do cátodo e de maneira similar no ânodo. Tanto para o ânodo como para o cátodo foi aplicada uma pré-camada do agente hidrofóbico (Shawinigan Acetylene Black Carbon e PTFE) em uma face do

substrato de tecido de carbono condutor e posteriormente foi aplicada a camada catalítica de platina suportada em carbono misturada a um agente hidrofóbico (PTFE). A quantidade de agente hidrofóbico nas duas camadas foi ajustada para o cátodo e ânodo de modo a obter um maior aproveitamento do catalisador e otimizar o balanço de água do processo. Segundo os autores, as concentrações ótimas de PTFE nas pré-camadas catódica e anódica foram de 50 – 65 % em massa e 15 – 25 % em massa, respectivamente. A concentração ótima de PTFE na camada catalítica anódica e catódica foi de 10 – 20 % em massa.

Na Patente US – Nº 6.042.959 [27] é relatado o processo de fabricação de MEA's, incluindo a fabricação da membrana polimérica. O método de fabricação da membrana consiste no preenchimento parcial dos poros de uma membrana polimérica inerte com um eletrólito condutor de íons (solução de Nafion[®]) formando uma membrana porosa parcialmente preenchida (35 a 65 % do volume dos poros). Segundo os autores o método mais adequado para preenchimento dos poros foi o da prensagem hidráulica, que consiste em colocar a membrana em uma prensa hidráulica com uma solução altamente concentrada de eletrólito e aplicar uma pressão de 4 a 6 ton cm⁻² e então secar em estufa à temperatura de 40 a 60 °C. O MEA é produzido pela prensagem de um filme nanoestruturado de partículas de eletrodo suportado em um substrato orgânico ("polyimide") nas duas faces da membrana previamente enchida com eletrólito e então recoberto com papel Toray[®].

Na Patente US - Nº 6.054.230 [28] é relatado o processo de fabricação de MEA para células eletroquímicas, onde os eletrodos são produzidos por extrusão e calandragem de uma suspensão aquosa de 35% de PTFE e 65 % em massa de Carbon Black coagulada e secada, obtendo-se uma placa porosa com 78 % de volume de poros com tamanho nominal de 1 µm. Em seguida, esta placa porosa é laminada com Papel Toray[®], por aplicação de calor e pressão. Uma dispersão de Pt em "Carbon Black" (25 % de Pt em Carbon Black Vulcan XC-72) em 40 g de 2-metil, 1-propil álcool e Nafion (9 % em massa em álcool isopropílico) foi aplicada com pincel na superfície do eletrodo de difusão preparado anteriormente, completando a estrutura do eletrodo. Uma unidade de eletrodo/eletrólito é preparada fixando-se um filme poroso expandido de PTFE, com 89 % de volume de poros com tamanho nominal de 0,2 µm e uma espessura de 20 µm, na

superfície do eletrodo preparado anteriormente. O filme poroso de PTFE é revestido com uma suspensão de Nafion (5 % em massa) e secado em seguida. A unidade é tratada termicamente a 130 °C por 24 horas. O MEA é preparado unindo-se duas unidades, sendo que em uma delas a superfície é revestida com um líquido contendo 2 % em massa de Nafion em álcool isopropílico. As duas unidades são levemente pressionadas entre si, secadas para remoção do solvente e então tratadas termicamente a 130 °C por 24 horas.

Na Patente US – Nº 6.060.187 [29] é relatado o processo de fabricação de um eletrodo para célula a combustível, a partir de um líquido contendo um solvente orgânico, um metal nobre suportado em Carbon Black e um colóide de eletrólito com tamanho da partícula de 1 nm a 400 nm. As dimensões das partículas do colóide são ajustadas trocando o peso e estrutura molecular do eletrólito e o tipo e composição do solvente orgânico no passo de preparação do colóide. O eletrocatalisador, Pt ancorada em negro de fumo “Carbon Black”, é disperso em um solvente orgânico, n-butil acetato, e em seguida é, então, adicionado uma solução etanólica de Flemion® ou Nafion®, produzindo-se um colóide branco e um líquido sobrenadante branco. O colóide é colocado em um ultra-som e depois de algum tempo este se transforma em uma pasta, que é aplicada na superfície da camada difusora. O MEA é produzido prensando-se dois eletrodos em uma membrana Nafion®, por aplicação de pressão de 5-100 kg cm⁻² a 120-200 °C.

Na patente WO – Nº 00/26.975 [30] é relatado o processo de fabricação de MEA para células a combustível, em que toda a periferia a camada difusora, papel Toray® com a superfície impregnada com uma camada de Carbon Black (VulcanXC-72) e PTFE (35 % a 65 %), é impregnado por um selante, que previne a penetração dos reagentes. O selante utilizado é um elastômero, como o Fluorast® grau SB ou WB da empresa Fluorast com um enchimento inerte de carvão de silício, ou SYLGARD® da empresa Dow Química.

Na Patente US – Nº 6.136.463 [31] é relatado o processo de fabricação de um eletrodo aplicando-se duas camadas catalíticas em uma camada difusora de carbono, sendo que a primeira camada é formada por catalisador e Teflon® (sinterizada) e a segunda por catalisador e Nafion® (não sinterizada). O ânodo é produzido aplicando-se na camada difusora de carbono uma única camada de tinta composta dos catalisadores Pt/Ru, Teflon® e Nafion®. Já o cátodo é

produzido aplicando-se uma primeira camada de tinta composta por catalisador (Pt) e Teflon[®], sinterizado a 300 °C por uma hora e então é aplicada uma segunda camada de catalisador (Pt) e Nafion[®]. O MEA é produzido prensando-se os eletrodos em uma membrana polimérica.

Na patente WO – Nº 00/72.391 [32] é relatado o processo de fabricação de eletrodos para células a combustível onde a aplicação da camada catalítica sobre a membrana polimérica é realizada através do processo CCVD (“Combustion Chemical Vapor Deposition”). O processo consiste em bombear a suspensão catalítica precursora para um dispositivo de atomização, onde este vaporiza a solução precursora em vários graus, dependendo dos ajustes da bomba e do tipo de solução precursora. Um fluxo de alta velocidade de um gás oxidante é introduzido próximo a solução precursora vaporizada, criando uma mistura vapor – gás. A mistura vapor – gás é então queimada e a chama da combustão é direcionada para o material que será revestido. Segundo o autor, controlando estas deposições, a microestrutura do revestimento pode variar de liso e denso para poroso e colunar.

Na patente WO – Nº 00/79.628 [33] é relatado o processo de fabricação de eletrodos para células a combustível alimentadas com hidrogênio contaminado com monóxido de carbono (CO). Este eletrodo é composto por duas camadas catalíticas, sendo ambas aplicadas nas faces da camada difusora. A camada catalítica aplicada na face externa da camada difusora é formada por Rh suportado em um material não condutor elétrico (alumina ou sílica), tendo a função de oxidar o CO em CO₂. Na face interna da camada difusora é aplicada a camada catalítica (Pt / Ru) suportada em material condutor eletrônico. Segundo os autores, é necessário utilizar uma pequena quantidade de ar no fluxo de hidrogênio para obter a mesma performance de outros eletrodos ou, ainda, utilizar quantidades convencionais de ar e obter altas performances.

Na Patente US – Nº 6.171.721 [34] é relatado o processo de fabricação de MEA's através do processo de deposição (“Sputter Deposition”) do catalisador na membrana polimérica. O processo consiste em colocar a membrana polimérica em uma câmara, evacuar e preencher esta câmara com gás inerte (argônio) ou uma mistura de gases inertes e reativos, estabelecer uma diferença de potencial entre o catalisador (alvo) e a parede da câmara. Estabelecendo-se uma diferença de potencial entre 50 V e 2 kV resultará em um fluxo de íons do gás, de alta

energia, bombardeando a superfície do alvo, formando-se um plasma de átomos do catalisador. Parte destes átomos deslocados irão se chocar com a membrana (substrato), aderindo-se a ele, formando uma camada. Segundo os autores, a morfologia da camada depositada no substrato depende de parâmetros, como diferença de potencial, espaço da câmara, distância do substrato e tipo de material alvo (catalisador).

Na patente WO – Nº 01/71.840 [35] é relatado o processo de produção de eletrodos para células a combustível por aplicação de uma tinta que utiliza um alcanodiol como solvente da solução de Nafion. Segundo os autores 1,2 propanodiol (propilenoglicol) é mais adequado para ser utilizado como solvente pois, tem baixa pressão de vapor, é facilmente removido em temperaturas entre a 80-90 °C, tem pouca toxicidade, fácil de aplicar em superfícies hidrofóbicas e hidrofílicas e não provoca aumento (inchamento) da membrana eletrolítica durante a aplicação da tinta catalítica.

Na patente WO – Nº 01/80.336 [36] é relatado o processo de fabricação de um MEA onde a membrana eletrolítica é produzida a partir de uma solução de Nafion® com peso equivalente entre 1000 e 1200. O eletrodo é produzido aplicação aplicando a tinta catalítica na camada difusora (Papel Toray®), previamente revestida com uma dispersão de PTFE e negro de fumo “Carbon Black”. A membrana polimérica é produzida colocando-se um volume determinado de uma solução de Nafion® 1000 em um molde, de modo que o filme obtido tenha 25 µm de espessura. O filme é colocado em um forno a 50-60 °C por aproximadamente 3 a 4 minutos e então secado a 130 °C por 4 minutos e então removido. O MEA é produzido prensando a membrana entre dois eletrodos a 30 kg cm⁻² e temperatura de 130 °C.

As patentes estudadas citam diferentes técnicas e materiais para preparação de eletrodos de difusão gasosa, membrana polimérica e de MEA's visando o aumento do desempenho, redução de custos, automação do processo de produção e tempo de vida útil dos componentes. Entretanto nenhum dos processos citados utiliza as técnicas de spray e prensagem a quente concomitantemente, como processo de preparação de MEA's.

Além disso, as patentes estudadas mostram o desenvolvimento gradual da tecnologia de fabricação de MEA's, cada uma inserindo inovações, visando

sempre o aumento de desempenho. Percebe-se também, claramente, que todas as técnicas se resumem na aplicação de uma camada catalítica, seja sobre a membrana ou não, por um método qualquer, e a aplicação de uma camada difusora.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Critérios e procedimentos para desenvolvimento do trabalho

Como ponto de partida para desenvolvimento do método, foram definidos os critérios básicos, materiais, procedimentos e técnicas a serem utilizadas, descritas a seguir:

- desenvolver um processo com etapas simples, de modo a reduzir custos operacionais e favorecer a reprodutibilidade;
- produzir inicialmente MEA's com área de 25 cm² (5 cm X 5 cm);
- preparar a tinta catalítica precursora dos eletrodos de difusão gasosa utilizando platina ancorada em "Carbon Black" 20 % em massa (20 % Pt em Vulcan XC-72) como catalisador, solução em água de Nafion[®] 10 % em massa e água ultrapura (Millipore – modelo Elix 3 – resistividade de 15 a 5 M Ω cm) como solvente;
- utilizar a membrana Nafion[®] 105 como eletrólito, previamente tratada com água oxigenada para remoção de contaminantes orgânicos e com solução de ácido sulfúrico para remoção de impurezas metálicas;
- utilizar uma carga de 0,2 mg cm⁻² de eletrocatalisador e 0,6 mg cm⁻² de Nafion[®], tanto para o ânodo como para o cátodo na fase inicial dos experimentos;
- utilizar uma mesa de vácuo com aquecimento, previamente desenvolvida pelo grupo do IPEN, para produção dos eletrodos pelo método de spray;
- utilizar Papel Toray[®] (EC-TP1-060T) como camadas difusoras, prensando-as a quente nos eletrodos produzidos em uma prensa hidráulica com aquecimento (Marconi – MA 098);
- utilizar células unitárias fornecidas pela ElectroChem (modelo FC25-02SP) para realização dos experimentos com os MEA's produzidos;
- utilizar H₂ puro como combustível e O₂ puro como oxidante para realização dos experimentos com os MEA's produzidos;
- adotar os procedimentos e condições operacionais da célula de acordo com a experiência anterior do grupo do IPEN; e

- realizar experimentos de impedância e polarização para avaliar o desempenho dos MEA's produzidos.

Como o processo de produção dos MEA's envolve um grande número de variáveis interdependentes e, também dois processos, spray e prensagem a quente, foi necessário adotar um procedimento para minimizar o número de experimentos e obter resultados confiáveis. Desta forma, optou-se por desenvolver o trabalho de pesquisa em duas fases, a saber:

- a) 1ª Fase: Definição das principais variáveis do processo de produção dos MEA's e adoção de valores mínimos e máximos para cada uma delas de acordo com a experiência anterior do grupo do IPEN; utilização de um procedimento estatístico para definir os experimentos a serem realizados; produção dos MEA's de acordo com a seqüência e combinações de valores das variáveis de processo definidas pelo programa estatístico; realização dos experimentos de impedância e polarização para avaliar o desempenho dos MEA's produzidos e utilização de um procedimento estatístico para definir quais variáveis interferiram no desempenho dos MEA's produzidos.
- b) 2ª Fase: Adoção de valores otimizados para as variáveis que não interferiram no processo de produção dos MEA's da 1ª fase; adoção de novos valores para as variáveis que interferiram no processo de produção dos MEA's da 1ª fase; utilização de um procedimento estatístico para definir os experimentos a serem realizados; produção dos MEA's de acordo com a seqüência e combinações de valores das variáveis de processo definidas pelo programa estatístico; realização de experimentos de impedância e polarização para avaliar o desempenho dos MEA's produzidos e utilização de um procedimento estatístico para definir quais variáveis interferiram no desempenho dos MEA's produzidos.

5.2. Preparação dos eletrodos de difusão gasosa e dos MEA's

O processo de produção do conjunto eletrodo/membrana/eletrodo desenvolvido consiste em quatro etapas distintas: tratamento da membrana polimérica; preparação da tinta catalítica; produção dos eletrodos de difusão gasosa, pelo

processo de spray e prensagem a quente das camadas difusoras nas camadas catalíticas.

A tinta catalítica utilizada para fabricação dos eletrodos é composta por 4,0 mL de água ultrapura (resistividade de $\sim 10 \text{ M}\Omega \text{ cm}$), 0,2 g de Carbon Black com 20 % em massa de Pt e 1,0 mL de solução de Nafion[®] em água a 10 % em massa. A preparação da mesma consiste em pesar o "Carbon Black" com 20 % em massa de Pt em uma balança analítica e, em seguida, adicionar a água ultrapura. A suspensão é, então, colocada em um ultra-som (Desruptor de Células Ultra-Sônico Unique) por um período de 30 segundos. Adiciona-se a solução de Nafion[®] na suspensão anterior e agita-se magneticamente por um período mínimo de 12 horas. A tinta está pronta para ser aplicada nas faces da membrana.

A membrana Nafion[®] é recortada em pedaços de aproximadamente 10 x 10 cm e lavada em água ultrapura a 80 °C durante 1 hora e, então, tratada em água ultrapura com 3 % em massa de H₂O₂ durante 1 hora a 80 °C, para eliminar as impurezas orgânicas. Em seguida as membranas são lavadas em água ultrapura a 80 °C durante 1 hora para remoção de traços de H₂O₂, sendo este processo repetido por 3 vezes. Segue-se o tratamento em uma solução ácido sulfúrico 1 mol L⁻¹ durante 1 hora a 80 °C, para remoção de impurezas metálicas e em seguida são lavadas em água ultrapura a 80 °C, por 3 vezes. Concluído o procedimento de tratamento, as membranas são armazenadas em frasco fechado com água ultrapura, até o momento de sua utilização.

Para realização do processo de produção dos eletrodos de difusão gasosa são ligados os equipamentos envolvidos no processo e ajustados os parâmetros operacionais de cada um deles, de acordo com o MEA a ser produzido.

A membrana polimérica é montada em uma moldura metálica, entre juntas de Teflon[®], e o conjunto é encaixado na mesa de vácuo, previamente aquecida. A tinta catalítica é aplicada verticalmente, por spray, na primeira face da membrana. O conjunto é retirado da mesa de vácuo e colocado na estufa, previamente aquecida a 100 °C, permanecendo por um determinado período, de acordo com o MEA a ser produzido. O conjunto é colocado novamente na mesa de vácuo, em posição inversa da anterior sobre a qual é aplicada a tinta catalítica na segunda face da membrana, completando o processo de produção das camadas. A membrana com as camadas catalíticas é removida da moldura metálica, estando pronta para o processo de prensagem a quente com as camadas difusoras.

Em seguida são cortados dois pedaços de Papel Toray®, que serão utilizados como camadas difusoras, nas dimensões dos eletrodos, ajustando-os nas faces das camadas catalíticas. A membrana com as camadas catalíticas e difusoras é colocada em uma máscara de fibra de vidro com Teflon® e, em seguida, entre duas placas metálicas. O conjunto é colocado na prensa hidráulica (Marconi – MA 098) e, então, ligado o aquecimento elevando-se a temperatura até o valor determinado para o MEA que está sendo produzido. Aplica-se, então, a pressão por um tempo determinado. O conjunto é retirado da prensa e, após o resfriamento, o MEA está pronto para ser instalado na célula a combustível para realização dos ensaios em operação contínua, de impedância eletroquímica e polarização.

No diagrama de blocos, mostrado na Fig. (7), estão ilustradas as etapas de preparação dos MEA's.

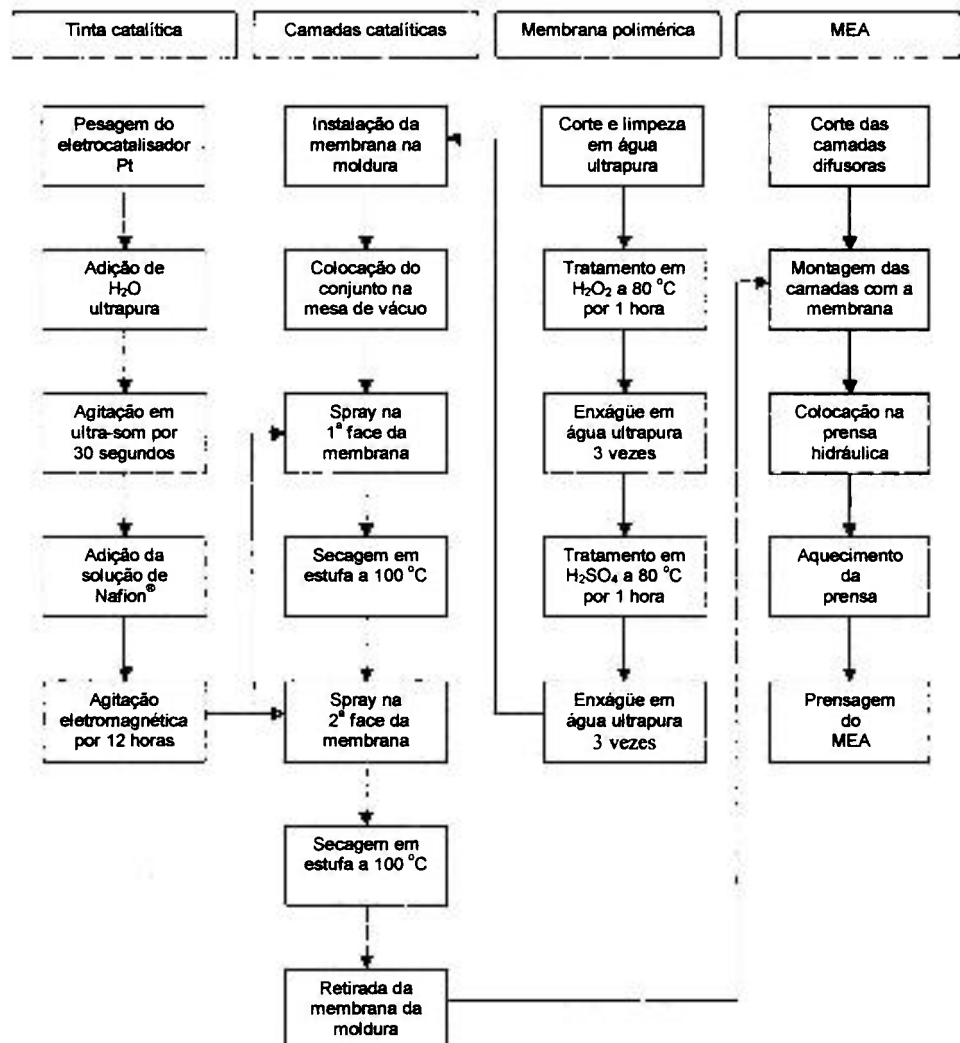


FIGURA 7. Diagrama de blocos das etapas de preparação dos MEA's

5.3. Operação da célula unitária, técnicas e equipamentos

O MEA produzido é instalado na célula unitária da ElectroChem (modelo FC25 02SP) entre juntas de Teflon[®], para prevenir vazamentos dos gases reagentes. A célula unitária da ElectroChem consiste de dois blocos de grafite, por onde é feita a admissão dos gases reagentes, distribuição destes sobre os eletrodos, através de canais, e a retirada dos gases excedentes e a água produzida na reação. Os blocos de grafite possuem também locais apropriados para medição de potencial elétrico e temperatura. Nas faces externas destes blocos de grafite encontram-se duas placas metálicas galvanoplastizadas com ouro, onde são feitos os contatos elétricos da célula com a carga dinâmica. Após a instalação do MEA na célula, esta é instalada na estação de testes.

A estação de testes consiste em um painel com controladores e indicadores de temperatura, pressão e vazão, um ou mais sistemas de umidificação para os gases reagentes e uma carga dinâmica. Para controle e indicação dos fluxos dos gases reagentes utilizados nos experimentos, H₂ e O₂ puros, encontra-se instalado no painel o controlador da MKS Instruments modelo 247. Para o controle e indicação das temperaturas da célula, umidificador do H₂ e cintas de aquecimento encontram-se instalados no painel controladores TH 2131 da Therma. Além da instrumentação citada anteriormente o painel possui um sistema de tubulações e válvulas que permitem, não apenas a alimentação dos gases reagentes para a célula, mas também o alinhamento de N₂ gasoso para purga dos eletrodos. O controle da pressão dos gases é realizado através de ajuste manual de válvula reguladora Victor. Para realização dos experimentos de impedância e polarização a célula foi acoplada a uma carga dinâmica modelo RBL488 da TDI. Na Fig. (8) é mostrado um desenho esquemático da estação de testes.

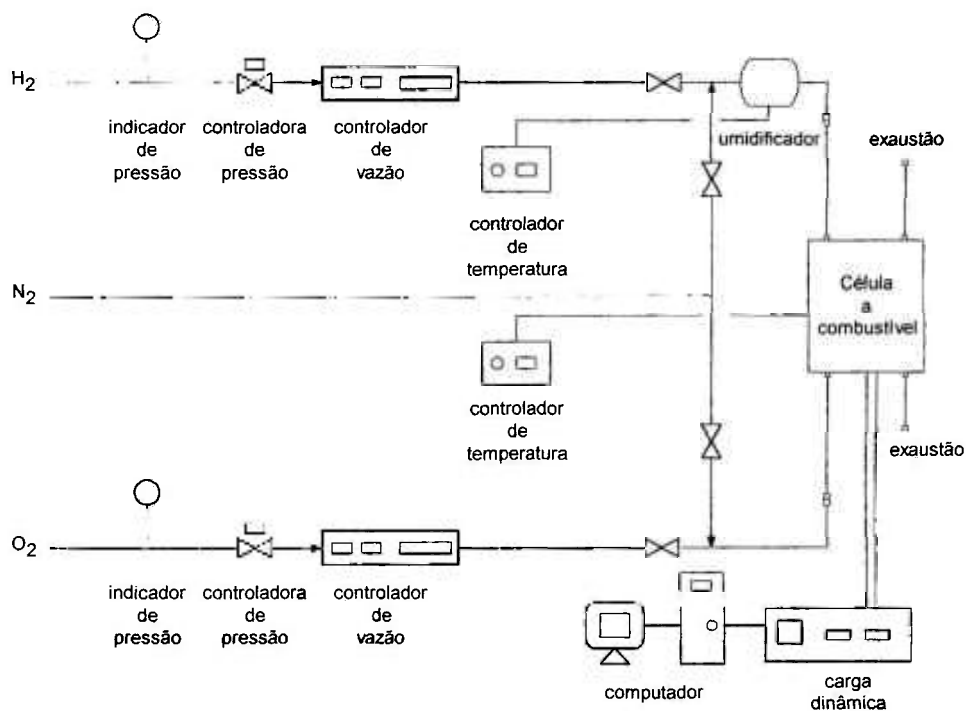


FIGURA 8. Desenho esquemático da estação de testes

Para realização dos experimentos de impedância e polarização dos MEA's da 1ª fase foram estabelecidas as condições operacionais da célula, que são mostradas na Tab. (2).

TABELA 2. Condições operacionais da célula nos experimentos da 1ª fase

Variáveis operacionais	Valor
Vazão volumétrica de hidrogênio	150 mL min ⁻¹
Vazão volumétrica de oxigênio	75 mL min ⁻¹
Temperatura de umidificação do H ₂	80 °C
Temperatura da célula	65 °C
Densidade de corrente	40 mA cm ⁻²
Potencial elétrico (V)	Variável do processo

A célula é colocada em operação e mantida por um período contínuo de 14 horas nas condições indicadas na Tab. (2). Após o período de estabilização, foram realizados cinco experimentos de impedância utilizando-se a carga dinâmica (TDI-Modelo RBL488) acoplada a um PC4 Potenciostato/

Galvanostato/ZRA com “software” EIS300 da Gamry Instruments. Os cinco experimentos foram realizados obedecendo a um intervalo de uma hora entre eles. Em todos os experimentos de impedância foi aplicada uma perturbação AC de 10 mV rms com a frequência variando de 0,1 Hz a 10 kHz. Para estes experimentos o eletrodo de trabalho foi considerado como sendo o cátodo e o contra-eletrodo foi considerado como sendo o ânodo, que também foi usado como eletrodo de referência.

Concluídos os experimentos de impedância, aumentou-se gradativamente a corrente elétrica produzida pela célula até obter-se o valor máximo, sendo mantida nesta condição operacional por um período de 2,5 horas. Após este período, foi realizado o levantamento da curva de polarização do MEA. As curvas de polarização foram obtidas diminuindo a densidade de corrente da célula no máximo em 40 mA cm^{-2} e aguardando-se 3 minutos para fazer a leitura do potencial resultante.

Para realização dos experimentos de impedância e polarização dos MEA's da 2ª fase foram estabelecidas as condições operacionais da célula, que são mostradas na Tab. (3).

TABELA 3. Condições operacionais da célula nos experimentos da 2ª fase

Variáveis operacionais	Valor
Vazão volumétrica de hidrogênio	1,5 vezes a estequiométrica
Vazão volumétrica de oxigênio	1,5 vezes a estequiométrica
Temperatura de umidificação do H ₂	80 °C
Temperatura da célula	65 °C
Densidade de corrente	40 mA cm ⁻² e 100 mA cm ⁻²
Potencial elétrico (V)	Variável do processo

A célula foi colocada em operação e mantida por um período contínuo de 2 horas nas condições indicadas na Tab. (3). Após o período de estabilização, foram realizados até cinco experimentos de impedância a 40 mA cm^{-2} e 100 mA cm^{-2} utilizando-se a carga dinâmica (TDI-Modelo RBL488), acoplada a um PC4 Potenciostato/Galvanostato/ZRA com “software” EIS300 da Gamry

Instruments. Os experimentos foram realizados obedecendo-se a um intervalo de 30 minutos entre eles. Em todos os experimentos de impedância foi aplicada uma perturbação AC de 10 mV rms com a frequência variando de 0,1 Hz a 10 kHz. Nesta fase, as curvas de impedância foram levantadas tanto para densidades de corrente de 40 mA cm⁻² como para 100 mA cm⁻², pois devido ao melhor desempenho dos MEA's, conseguiu-se uma maior estabilidade nos experimentos com a densidade de corrente de 100 mA cm⁻². Também para estes experimentos o eletrodo de trabalho foi considerado como sendo o cátodo e o contra-eletrodo foi considerado como sendo o ânodo, que também foi usado como eletrodo de referência.

Concluídos os experimentos de impedância, aumentou-se gradativamente a corrente elétrica produzida pela célula até obter-se o valor máximo e manteve-se esta condição operacional por um período de 2,5 horas. Após este período, foi realizado o levantamento da curva de polarização do MEA. As curvas de polarização foram obtidas diminuindo-se a densidade de corrente da célula no máximo em 40 mA cm⁻², ajustando-se a vazão de gases em 1,5 vezes a estequiométrica, para cada valor de densidade de corrente e aguardando-se 3 minutos para a leitura da potencial resultante.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. 1ª fase

6.1.1. Variáveis de processo

Analisando-se o processo híbrido de fabricação dos MEA's foram selecionadas sete principais variáveis, que são mostradas na Tab. (4). A seguir foram adotados os valores máximo e mínimo de acordo com a experiência anterior do grupo de células a combustível do IPEN.

TABELA 4. Variáveis de Processo da 1ª fase

Variáveis de Processo	Valor	Ponto	Valor
	Mínimo	Central	Máximo
Pressão do ar de spray (bar)	1,0	2,0	3,0
Distância do spray (cm)	15	20	25
Temperatura da mesa de spray (°C)	100	115	130
Tempo de secagem do eletrodo (min)	20	40	60
Pressão de prensagem (ton)	3,0	5,0	7,0
Temperatura de prensagem (°C)	120	127,5	135
Tempo de prensagem (min)	1,0	2,0	3,0

6.1.2. Os experimentos

Definido as principais variáveis do processo híbrido de spray e prensagem a quente para fabricação de MEA's e os seus valores, foi realizado um tratamento computacional estatístico ("Software: Statistica Version 5.1 for Windows") e obtidos os seguintes resultados:

- i. número de variáveis independentes = 07;
- ii. número total de experimentos (MEA's) = 20;
- iii. número de pontos não centrais = 08;

- iv. número de pontos centrais = 04;
- v. número de replicatas = 02.

Os valores das variáveis de processo dos vinte MEA's a serem produzidos foram distribuídos aleatoriamente, pelo programa, conforme mostrado na Tab. (5).

TABELA 5. Distribuição aleatória da ordem de fabricação dos MEA's da 1ª fase

MEA Nº	Ordem de Fabricação do MEA	Replicata	Pressão do ar (bar)	Distância do spray (cm)	Temperatura da mesa (°C)	Pressão de prensagem (ton)	Temperatura de prensagem (°C)	Tempo de prensagem (min)	Tempo de secagem (min)
1	4	1,00	3,00	25,00	130,00	7,00	135,00	3,00	60,00
2	8	1,00	3,00	25,00	100,00	7,00	120,00	1,00	20,00
3	12	1,00	3,00	15,00	130,00	3,00	135,00	1,00	20,00
4	9	1,00	3,00	15,00	100,00	3,00	120,00	3,00	60,00
5	17	1,00	1,00	25,00	130,00	3,00	120,00	3,00	20,00
6	7	1,00	1,00	25,00	100,00	3,00	135,00	1,00	60,00
7	2	1,00	1,00	15,00	130,00	7,00	120,00	1,00	60,00
8	19	1,00	1,00	15,00	100,00	7,00	135,00	3,00	20,00
9	3	1,00	2,00	20,00	115,00	5,00	127,50	2,00	40,00
10	15	1,00	2,00	20,00	115,00	5,00	127,50	2,00	40,00
11	10	2,00	3,00	25,00	130,00	7,00	135,00	3,00	60,00
12	18	2,00	3,00	25,00	100,00	7,00	120,00	1,00	20,00
13	5	2,00	3,00	15,00	130,00	3,00	135,00	1,00	20,00
14	13	2,00	3,00	15,00	100,00	3,00	120,00	3,00	60,00
15	20	2,00	1,00	25,00	130,00	3,00	120,00	3,00	20,00
16	14	2,00	1,00	25,00	100,00	3,00	135,00	1,00	60,00
17	6	2,00	1,00	15,00	130,00	7,00	120,00	1,00	60,00
18	1	2,00	1,00	15,00	100,00	7,00	135,00	3,00	20,00
19	11	2,00	2,00	20,00	115,00	5,00	127,50	2,00	40,00
20	16	2,00	2,00	20,00	115,00	5,00	127,50	2,00	40,00

6.1.3. Resultados

Os MEA's foram testados em células a combustível experimentais da empresa ElectroChem (modelo FC25-02SP), obedecendo às mesmas condições experimentais (ver Tab. 2).

Para cada MEA produzido foram realizados até cinco experimentos de impedância sob carga, ou seja, com a célula unitária operando a 40 mA cm^{-2} e, então, levantada uma curva de polarização. Os resultados obtidos nos experimentos de impedância são mostrados nos diagramas de Bode e Nyquist e os de polarização nas curvas de polarização de cada MEA nas Figuras (9) a (20).

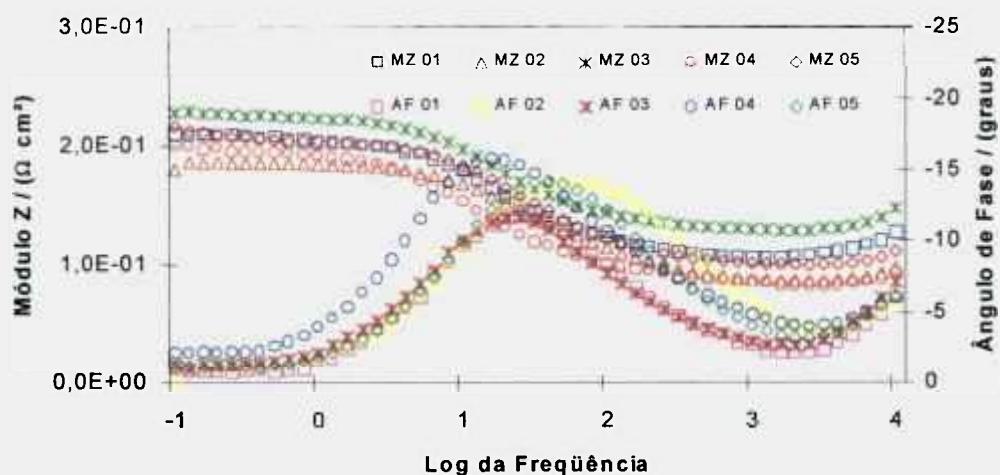


FIGURA 9. Diagrama de Bode dos MEA's N° 01,02,03,04 e 05 da 1ª fase

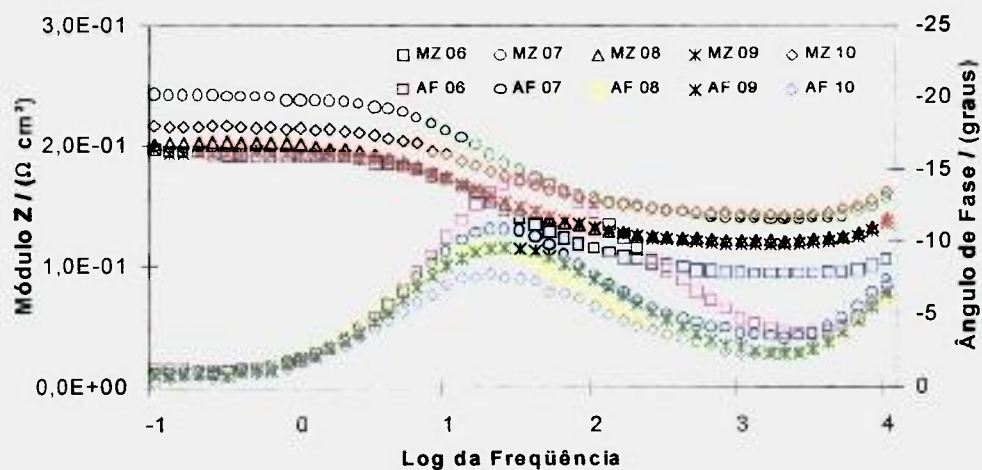


FIGURA 10. Diagrama de Bode dos MEA's N° 06,07,08,09 e 10 da 1ª fase

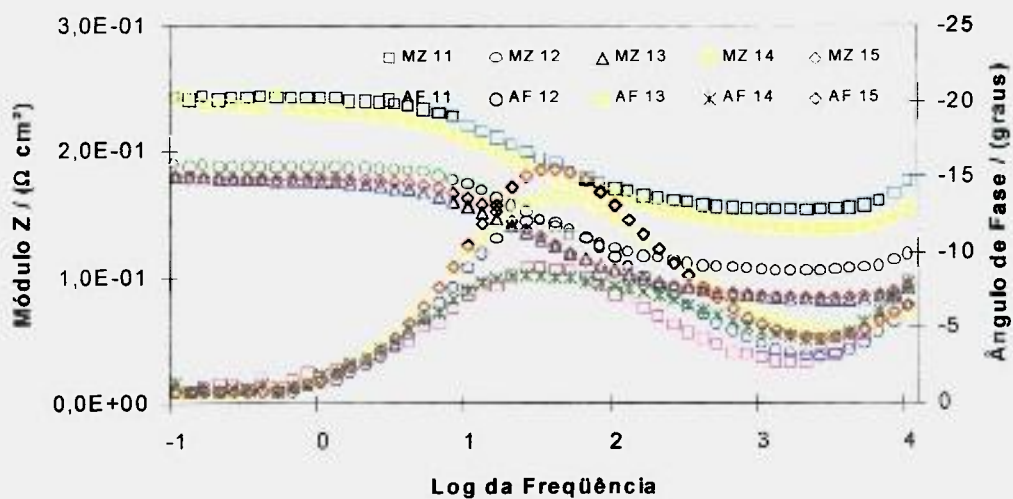


FIGURA 11. Diagrama de Bode dos MEA's N° 11,12,13,14 e 15 da 1ª fase

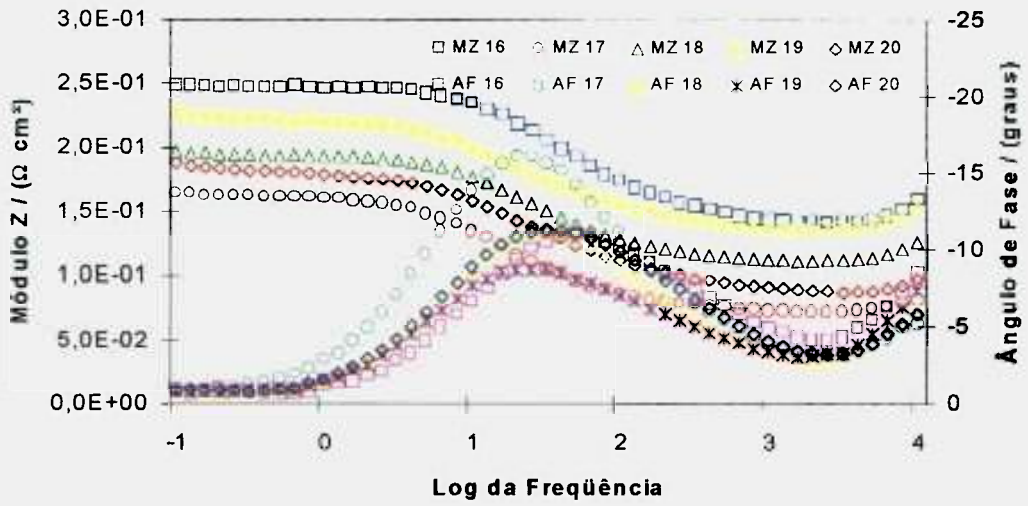


FIGURA 12. Diagrama de Bode dos MEA's N° 16,17,18,19 e 20 da 1ª fase

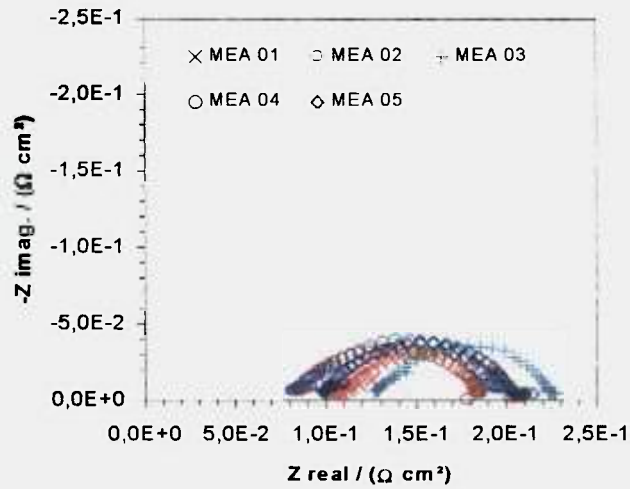


FIGURA 13. Diagrama de Nyquist dos MEA's N° 01,02,03,04 e 05 da 1ª fase

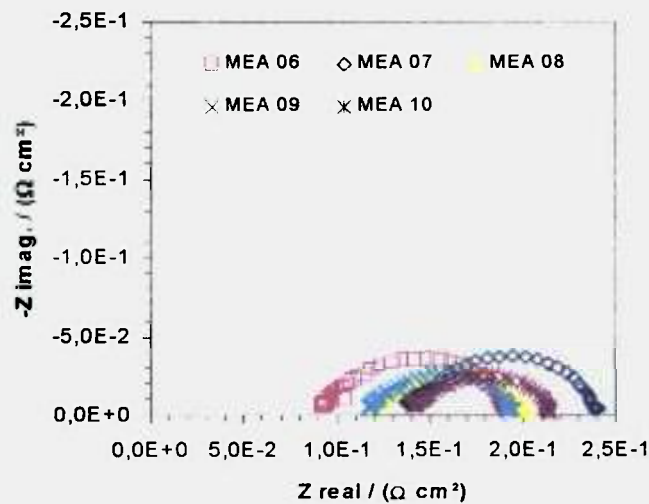


FIGURA 14. Diagrama de Nyquist dos MEA's N° 06,07,08,09 e 10 da 1ª fase

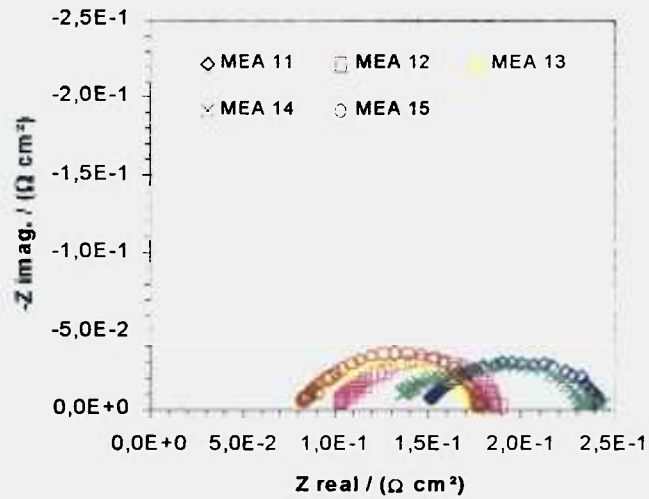


FIGURA 15. Diagrama de Nyquist dos MEA's N° 11,12,13,14 e 15 da 1ª fase

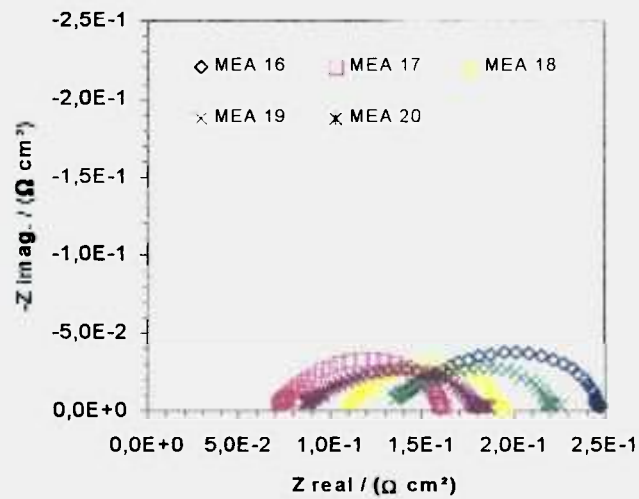


FIGURA 16. Diagrama de Nyquist dos MEA's N° 16,17,18,19 e 20 da 1ª fase

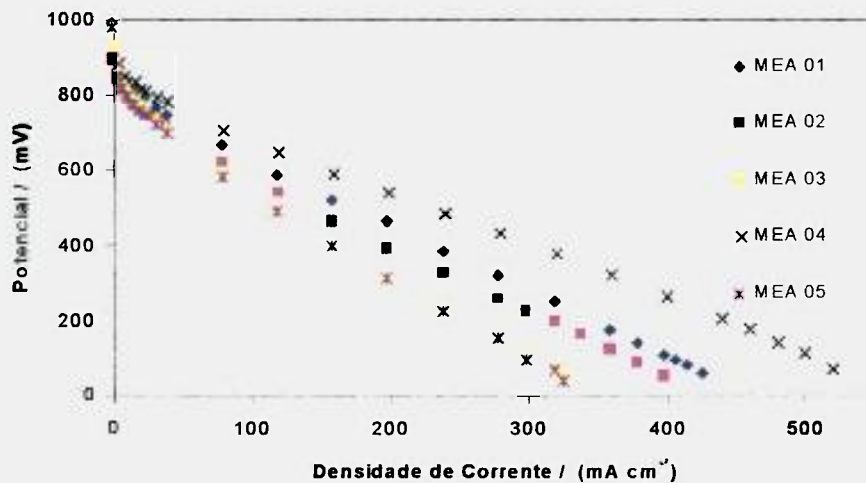


FIGURA 17. Curvas de Polarização dos MEA's N° 01,02,03,04 e 05 da 1ª fase

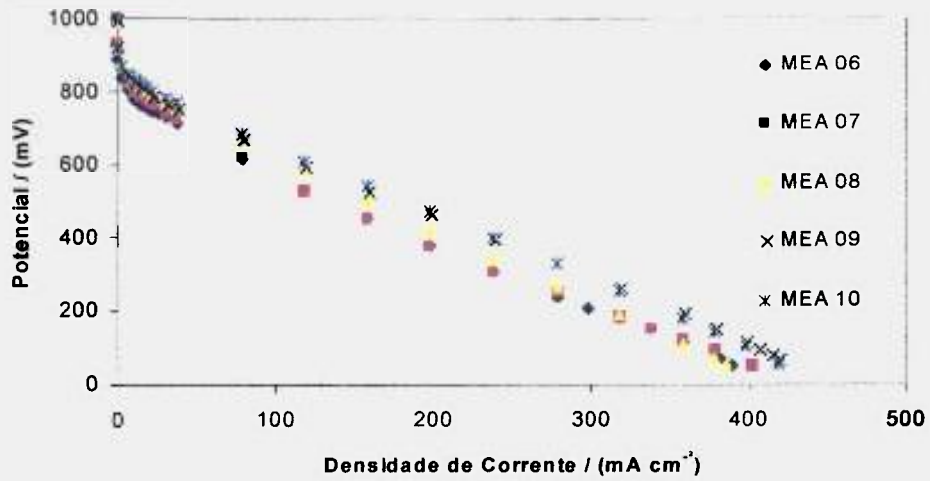


FIGURA 18. Curvas de Polarização dos MEA's N° 06,07,08,09 e 10 da 1ª fase

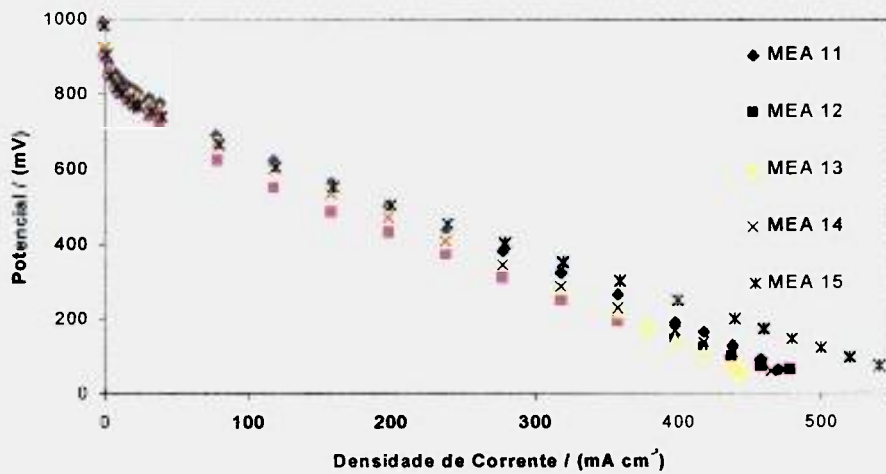


FIGURA 19. Curvas de Polarização dos MEA's N° 11,12,13,14 e 15 da 1ª fase

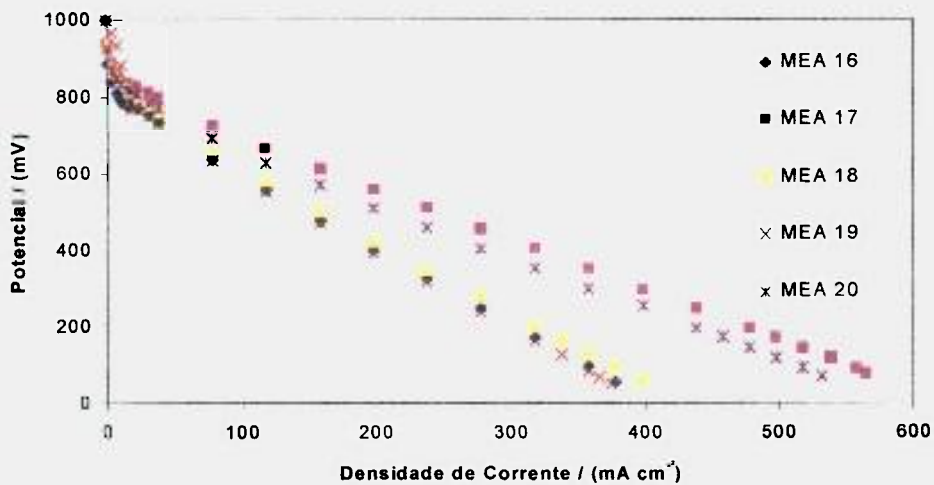


FIGURA 20. Curvas de Polarização dos MEA's N° 16,17,18,19 e 20 da 1ª fase

Dos diagramas de Bode e de Nyquist, Fig. (9) a (16), foram escolhidos determinados valores de impedância, ângulo de fase e frequência do ponto de mínimo (chamado neste trabalho de ponto de inflexão) do ângulo de fase para a análise final dos resultados. Através de estudo destes diagramas e valores é possível analisar, os efeitos capacitivos da dupla camada elétrica, além de efeitos resistivos (resistência do eletrólito, resistência por transferência de carga, resistência por transferência de massa, etc.) que podem ocorrer numa célula eletroquímica. Entretanto, neste trabalho, não foi feita a analogia com um circuito elétrico equivalente, servindo a técnica de impedância eletroquímica apenas para se estabelecer uma comparação direta das resistências totais e dar uma indicação do comportamento da reação nos MEA's, em função das diferentes variáveis de processo.

Nos diagramas de Bode, Fig. (9) a (12), foi escolhido o ponto de inflexão do ângulo de fase, que é o menor valor de ângulo de fase obtido em cada experimento, e as correspondentes impedância e frequência em que este valor ocorre, pois esta região da curva mostra a interface entre dois fenômenos eletroquímicos de cinéticas diferentes (reações catódica e anódica) [47]. Optou-se por este valor, pois o ângulo de fase está diretamente relacionado com os efeitos resistivos e capacitivos da célula, sendo que sempre apresentará a tendência de estar mais afastado de -90° quanto maiores forem os efeitos resistivos. Em sistemas puramente capacitivos, o ângulo de fase será de -90° em baixas frequências.

Nos diagramas de Nyquist, Fig. (13) a (16) foi escolhido o valor de impedância (Z real) correspondente ao menor valor de frequência, pois este valor representa a resistência total do conjunto eletrodo/eletrólito [48]. Os valores obtidos destas curvas são mostrados na Tab. (6).

TABELA 6. Dados obtidos dos Diagramas de Bode e Nyquist da 1ª fase

MEA Nº	Replicata	Nyquist	Diagrama de Bode		
		Z real Baixa Frequência (mΩ cm ²)	Frequência de Inflexão (Hz)	Z Módulo de Inflexão (mΩ cm ²)	Ângulo de Fase (graus)
1	1,00	197,85	26,24	149,74	-11,68
2	1,00	188,03	60,50	123,88	-14,23
3	1,00	218,63	13,13	177,23	-9,83
4	1,00	195,44	15,63	135,64	-15,71
5	1,00	213,41	36,40	142,52	-14,03
6	1,00	194,78	34,13	139,07	-14,10
7	1,00	242,26	23,99	185,74	-10,88
8	1,00	202,00	20,00	157,81	-9,73
9	1,00	188,16	24,99	153,53	-9,57
10	1,00	214,43	21,00	176,38	-7,91
11	2,00	244,50	27,49	197,41	-8,96
12	2,00	185,68	31,25	142,27	-11,91
13	2,00	180,76	43,12	125,91	-13,74
14	2,00	236,80	27,49	187,34	-8,50
15	2,00	180,76	38,46	125,67	-15,52
16	2,00	249,57	50,12	192,67	-11,01
17	2,00	164,11	21,00	115,43	-16,02
18	2,00	198,40	31,25	152,05	-11,16
19	2,00	224,18	25,50	176,88	-8,81
20	2,00	174,49	33,65	131,58	-11,39

Durante a realização dos experimentos de impedância foram realizadas leituras do valor do potencial da célula antes e após o levantamento das curvas, com o propósito de certificar-se da estabilidade operacional do sistema. Estes valores também foram utilizados na análise final dos resultados, pois foram obtidos sempre nas mesmas condições, isto é, densidade de corrente da célula estabilizada em 40 mA cm⁻². Estes valores são relevantes para a análise pois também são um forte indicativo do desempenho dos MEA's, ou seja, um maior valor de potencial obtido significa um melhor desempenho do MEA. Os valores obtidos estão apresentados na Tab. (7).

TABELA 7. Potencial da célula antes e após os experimentos de impedância a 40 mA cm^{-2} da 1ª fase

MEA N ^o	Potencial (mV)			MEA N ^o	Potencial (mV)		
	Inicial	Final	Médio		Inicial	Final	Médio
1	572,20	573,40	572,93	11	552,60	553,40	552,93
2	548,80	548,60	548,67	12	588,00	587,60	588,00
3	593,40	599,20	595,86	13	548,40	552,00	550,60
4	572,60	582,60	577,21	14	512,40	514,20	513,67
5	600,20	597,40	599,00	15	579,50	577,75	578,82
6	630,60	631,00	630,80	16	619,00	620,67	620,41
7	574,20	574,40	574,20	17	579,33	570,43	572,60
8	589,60	585,40	587,57	18	598,60	588,40	593,53
9	605,00	604,20	604,67	19	589,67	590,50	590,67
10	537,80	539,60	538,00	20	590,00	590,75	590,31

Nas curvas de polarização dos MEA's produzidos, Fig. (17) a (20), observam-se claramente duas regiões: Uma região com queda acentuada de potencial, determinada por transferência de cargas (queda exponencial), chamada polarização por ativação, e uma região com queda de potencial linear, determinada pela queda ôhmica (resistência do eletrólito). A região determinada por transferência de cargas é devida, principalmente, a reação de redução de oxigênio, que a baixas temperaturas é fortemente desfavorecida. Não se observa nas curvas, no entanto, a região que é controlada por transporte de massa, queda acentuada no final do trecho reto da curva, devido às condições operacionais de vazões de gases de processo em excesso estabelecidas nos experimentos.

Considerando-se o trecho de seção reta das curvas de polarização dos MEA's produzidos nas Fig. (17) a (20), compreendido entre as densidades de corrente entre $119,2 \text{ mA cm}^{-2}$ e $239,6 \text{ mA cm}^{-2}$, para cálculo dos coeficientes angulares, obtém-se uma estimativa da resistência ôhmica do MEA, valor este que afeta diretamente o seu desempenho. Os resultados obtidos estão apresentados na Tab. (8).

TABELA 8. Módulo do coeficiente angular das curvas de polarização da 1ª fase

MEA Nº	Coef. Angular (mV cm ² mA ⁻¹)	MEA Nº	Coef. Angular (mV cm ² mA ⁻¹)
1	1,6611	11	1,5365
2	1,7857	12	1,5116
3	2,1761	13	1,6611
4	1,3455	14	1,6362
5	2,1927	15	1,2874
6	1,8439	16	2,2342
7	1,8355	17	1,3206
8	1,9767	18	1,9103
9	1,6445	19	1,9601
10	1,7193	20	1,4037

Das curvas de polarização, Fig. (17) a (20), foram obtidos os valores de densidade de corrente no potencial de 600 mV, sendo estes valores utilizados como parâmetro para classificar o desempenho dos MEA's produzidos nesta fase. Os valores obtidos são apresentados em ordem decrescente na Tab. (9).

TABELA 9. Densidades de corrente a 600 mV dos MEA's da 1ª fase

MEA Nº	Densidade de Corrente a 600 mV (mA cm ⁻²)	MEA Nº	Densidade de Corrente a 600 mV (mA cm ⁻²)
17	165	8	110
4	150	18	108
20	139	19	95
11	135	12	93
15	125	2	90
13	124	6	87
10	123	7	87
14	122	3	82
9	115	16	78
1	114	5	73

Na Tab. (10) estão sumariados todos os valores, considerados relevantes para a análise, obtidos das curvas de impedância e polarização, Fig. (9) a (20), e das Tab. (6), (7) e (8) mostradas anteriormente, para comparação.

TABELA. 10. Resultados finais obtidos dos experimentos realizados na 1ª fase

MEA N ^o	Ordem de Fabricação do MEA	Replicata	Potencial da Célula (mV)			Polarização Coeficiente Angular (mV cm ² mA ⁻¹)
			Inicial	Final	Médio	
1	4	1,00	572,20	573,40	572,93	1,661
2	8	1,00	548,80	548,60	548,67	1,786
3	12	1,00	593,40	599,20	595,86	2,176
4	9	1,00	572,60	582,60	577,21	1,346
5	17	1,00	600,20	597,40	599,00	2,193
6	7	1,00	630,60	631,00	630,80	1,844
7	2	1,00	574,20	574,40	574,20	1,836
8	19	1,00	589,60	585,40	587,57	1,977
9	3	1,00	605,00	604,20	604,67	1,645
10	15	1,00	537,80	539,60	538,00	1,719
11	10	2,00	552,60	553,40	552,93	1,537
12	18	2,00	588,00	587,60	588,00	1,512
13	5	2,00	548,40	552,00	550,60	1,661
14	13	2,00	512,40	514,20	513,67	1,636
15	20	2,00	579,50	577,75	578,82	1,287
16	14	2,00	619,00	620,67	620,41	2,234
17	6	2,00	579,33	570,43	572,60	1,321
18	1	2,00	598,60	588,40	593,53	1,910
19	11	2,00	589,67	590,50	590,67	1,960
20	16	2,00	590,00	590,75	590,31	1,404

MEA N ^o	Ordem de Fabricação do MEA	Replicata	Nyquist Z real Baixa Frequência (mΩ cm ²)	Diagrama de Bode		
				Frequência de Inflexão (Hz)	Z Módulo de Inflexão (mΩ cm ²)	Ângulo de Fase (graus)
1	4	1,00	197,85	26,24	149,74	-11,68
2	8	1,00	188,03	60,50	123,88	-14,23
3	12	1,00	218,63	13,13	177,23	-9,83
4	9	1,00	195,44	15,63	135,64	-15,71
5	17	1,00	213,41	36,40	142,52	-14,03
6	7	1,00	194,78	34,13	139,07	-14,10
7	2	1,00	242,26	23,99	185,74	-10,88
8	19	1,00	202,00	20,00	157,81	-9,73
9	3	1,00	188,16	24,99	153,53	-9,57
10	15	1,00	214,43	21,00	176,38	-7,91
11	10	2,00	244,50	27,49	197,41	-8,96
12	18	2,00	185,68	31,25	142,27	-11,91
13	5	2,00	180,76	43,12	125,91	-13,74
14	13	2,00	236,80	27,49	187,34	-8,50
15	20	2,00	180,76	38,46	125,67	-15,52
16	14	2,00	249,57	50,12	192,67	-11,01
17	6	2,00	164,11	21,00	115,43	-16,02
18	1	2,00	198,40	31,25	152,05	-11,16
19	11	2,00	224,18	25,50	176,88	-8,81
20	16	2,00	174,49	33,65	131,58	-11,39

Nas figuras (21) a (23) são mostradas as curvas de dispersão dos valores obtidos nos experimentos e sumariados na Tab. (10). As abscissas dos gráficos representam os MEA's produzidos em ordem decrescentes de desempenho, como mostrado na Tab. (9).

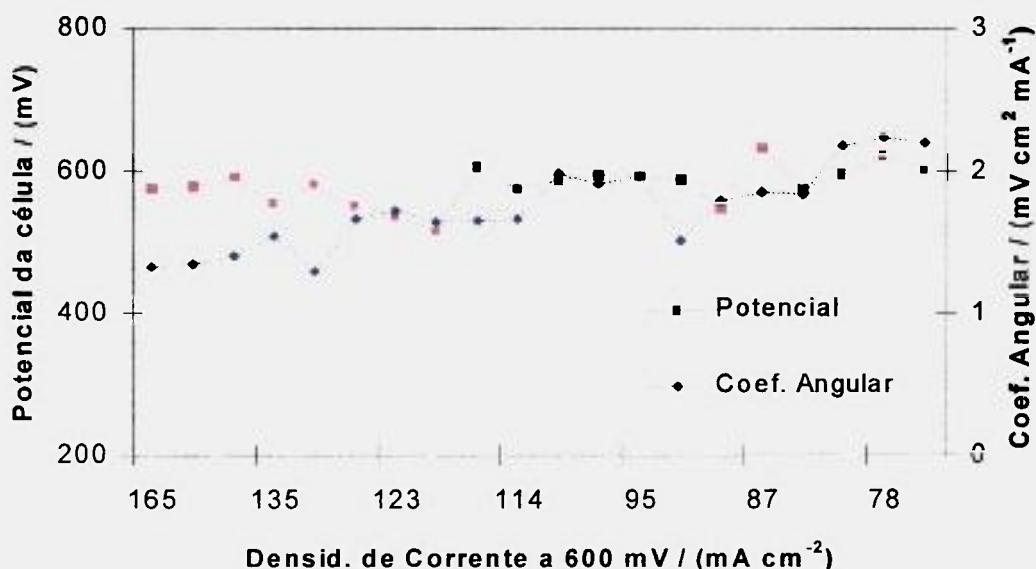


FIGURA 21. Dispersão dos valores de Potencial da célula a 40 mA cm⁻² e Coef. Angular em relação ao desempenho dos MEA's da 1ª fase

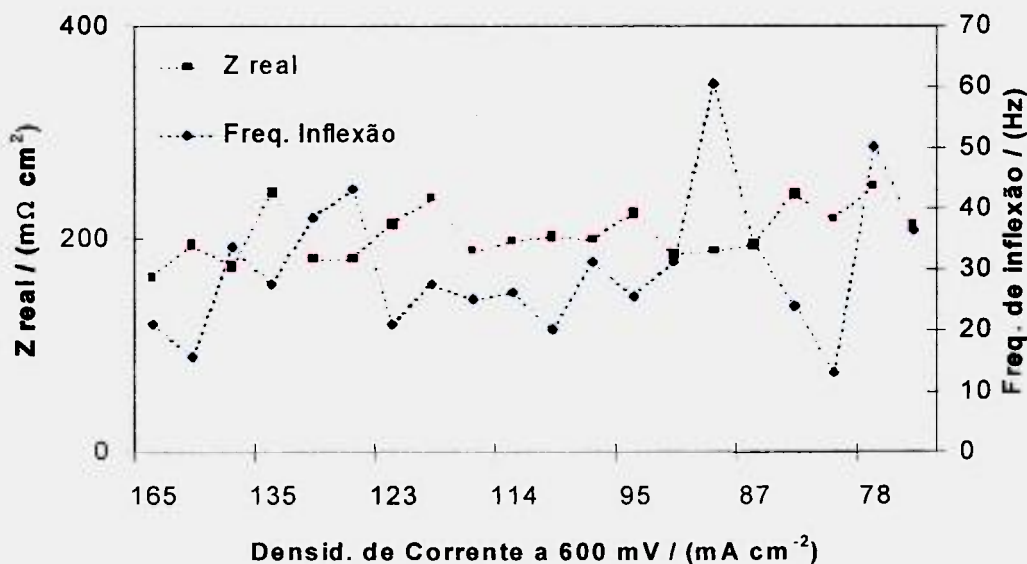


FIGURA 22. Dispersão dos valores de Z real e Freqüência de inflexão em relação ao desempenho dos MEA's da 1ª fase

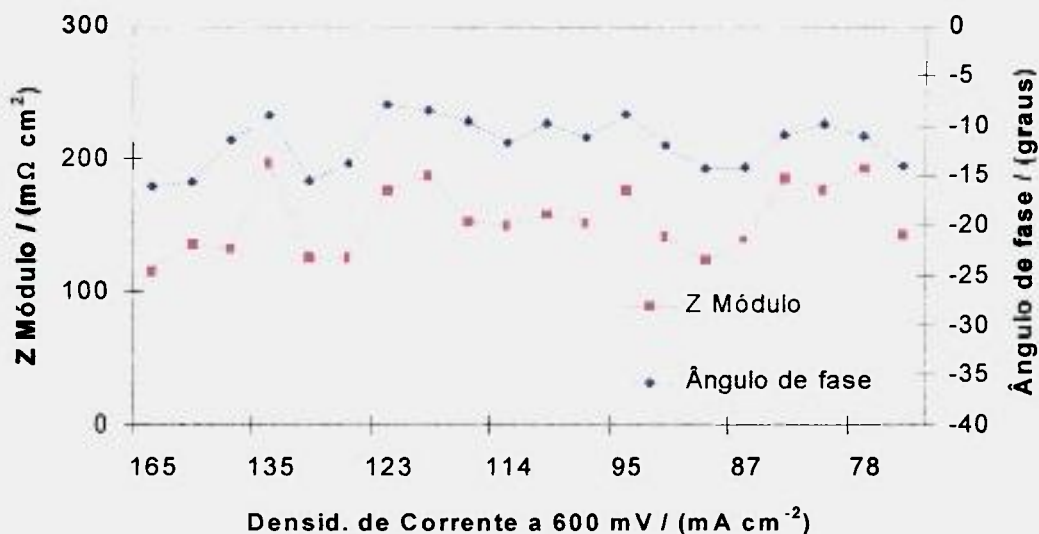


FIGURA 23. Dispersão dos valores de Z Módulo e Ângulo de fase em relação ao desempenho dos MEA's da 1ª fase

Observando os dados obtidos e sumariados na Tab. (10) e mostrados nas curvas de dispersão, Fig. (21) a (23), pode-se afirmar que apresentaram uma ligeira tendência crescente ou decrescente mas, geralmente, com uma forte dispersão, considerando o desempenho dos MEA's. A única exceção é quanto à frequência de inflexão, ver Fig. (22), que apresentou uma dispersão muito acentuada, não sendo possível afirmar que apresenta alguma tendência.

6.1.4. Discussão

Nos diagramas de Bode, Fig. (9) a (12), o ponto de inflexão do ângulo de fase indica a interface entre os fenômenos eletroquímicos que ocorrem na célula com cinéticas diferentes [47]. Neste caso, são notados processos predominantemente resistivos, devido ao valor do ângulo de fase afastado de -90° .

A análise dos diagramas de Nyquist, Fig. (13) a (16), mostra um arco de menor amplitude a altas frequências (lado esquerdo do gráfico) que pode ser explicada pela distribuição resistiva na camada catalisadora devida a geometria dos poros do eletrodo, sendo ele independente do potencial [17]. Este arco menor tem continuidade num semicírculo bem definido, para a região de baixas frequências

(lado direito do gráfico) indicando os fenômenos polarizados por transferência de carga, onde a etapa determinante de velocidade é a transferência de carga da reação de redução de oxigênio, sendo o diâmetro do arco determinado pelo valor da resistência de polarização, cuja dependência com o potencial é governada pela equação de Tafel [17,49,50]. Além disso, os diagramas dão uma estimativa da resistência ôhmica dos MEA's, como por exemplo do MEA N° 17, que é de aproximadamente $7,0 \cdot 10^{-2} \Omega \text{ cm}^2$.

As curvas de polarização, Fig. (17) a (20), tem um comportamento típico, ou seja, a baixas densidades de corrente possui um decaimento exponencial, devido a polarização por transferência de cargas dada pela equação de Butler-Volmer. Numa região intermediária obtém-se uma reta, característica de comportamento resistivo ôhmico. A altas densidades de corrente não se observa à região limitada por transferências de massa, devido às condições experimentais de excesso de gases.

Na Tab. (8) os valores dos coeficientes angulares espelham a tendência resistiva dos MEA's, ou seja, quanto menor o módulo do coeficiente angular, menor a resistência do MEA.

Na Tab. (9) os valores de densidade de corrente no potencial de 600 mV foram utilizados como parâmetro para classificar o desempenho dos MEA's produzidos nesta fase.

Observando-se os valores da Tab. (10) pode-se afirmar que, de maneira geral, os resultados variaram de uma maneira razoavelmente coerente com os parâmetros, como por exemplo, para o MEA N° 17, que apresentou o melhor desempenho (densidade de corrente de 165 mA cm^{-2} a 600 mV), obteve-se o menor valor de impedância nos diagramas de Bode e Nyquist, o menor valor de ângulo de fase e um dos melhores valores de coeficiente angular das curvas de polarização. Apenas o valor obtido de freqüência de inflexão não mostrou ter uma relação direta com os valores obtidos, ou seja, este dado apresentou uma variação aleatória, quando se deseja relacioná-los com o desempenho dos MEA's.

Realizou-se um tratamento computacional estatístico ("Software: Statistica Version 5.1 for Windows") para verificar a relação entre as variáveis de processo e os resultados finais obtidos nos experimentos da primeira fase. Na Tab. (11) estão apresentados os valores calculados. Os valores apresentados nesta tabela

representam a probabilidade da variável de processo (valor p) interferir nos resultados obtidos nos experimentos. Pode-se afirmar que, para valores inferiores a 0,05 (5 %), qualquer alteração no valor da variável de processo pode interferir significativamente no desempenho do MEA.

TABELA 11. Probabilidade (valor p) da variável de processo interferir nos resultados obtidos nos experimentos da 1ª fase

Variável de Processo	Valor p							
	Potencial da Célula			Polarização	Nyquist	Diagrama de Bode		
	Inicial	Final	Médio	Coeficiente Angular	Z Real	Frequência	Z Módulo	Ângulo
					Baixa	de Inflexão	de Inflexão	de Fase
Pressão do ar	0,011406	0,033282	0,020036	0,436568	0,983213	0,806013	0,805201	0,493209
Distância do spray	0,220744	0,230540	0,212474	0,906312	0,887546	0,022912	0,835819	0,607910
Temperatura da mesa de vácuo	0,539901	0,546714	0,524183	0,621922	0,941516	0,351261	0,923498	0,706699
Pressão de prensagem	0,587728	0,358175	0,443936	0,696167	0,680760	0,695798	0,988055	0,494976
Temperatura de prensagem	0,140810	0,148772	0,137923	0,104063	0,489449	0,828842	0,260251	0,163692
Tempo de prensagem	0,293630	0,275857	0,293096	0,435417	0,693165	0,218522	0,690897	0,575013
Tempo de secagem	0,729216	0,870406	0,780856	0,470467	0,185305	0,273139	0,193108	0,773072

Os valores apresentados na Tab. (11) mostram que as variáveis de processo pressão do ar de spray e distância do spray apresentaram inter-relação com os valores obtidos ($p < 5\%$). A pressão do ar de spray demonstrou interferir significativamente no potencial da célula, sendo que quanto menor for a pressão do ar maior será o potencial da mesma e conseqüentemente melhor o desempenho. A distância do spray mostrou-se estar relacionada com a frequência de inflexão, ou seja, quanto maior a distância do spray maior será a frequência de inflexão. Porém, neste caso não foi possível estabelecer nenhuma relação coerente da variação dos valores de frequência de inflexão com os valores dos outros dados obtidos, não se podendo afirmar que uma maior ou menor frequência de inflexão irá implicar em um melhor ou pior desempenho do MEA.

As demais variáveis de processo não interferiram significativamente nos resultados obtidos nesta fase dos experimentos.

Os valores de densidades de corrente no potencial de 600 mV, obtidos nas curvas de polarização são mostrados a seguir na Tab. (12), onde os MEA's foram produzidos utilizando-se os mesmos valores das variáveis operacionais (replicatas). Observa-se que as replicatas apresentaram alguns resultados

praticamente iguais, outros próximos e alguns totalmente diferentes, mostrando que ocorreram interferências ocasionais nos experimentos.

TABELA 12. Densidade de corrente dos MEA's da 1ª fase no potencial de 600 mV

MEA N°	Ordem de Fabricação	Replicata	Densidade de corrente a 600 mV (mA cm ⁻²)	MEA N°	Ordem de Fabricação	Replicata	Densidade de corrente a 600 mV (mA cm ⁻²)
2	8	1	90	1	4	1	114
12	18	2	93	11	10	2	135
8	19	1	110	4	9	1	150
18	1	2	108	14	13	2	122
6	7	1	87	3	12	1	82
16	14	2	78	13	5	2	124
9	3	1	115	5	17	1	73
10	15	1	123	15	20	2	125
19	11	2	95	7	2	1	87
20	16	2	139	17	6	2	165

A não correlação observada por algumas variáveis (e mesmo a dispersão de dados em algumas correlações) nos experimentos da primeira fase pode ser explicada pela deficiência de contato elétrico, ocasional, entre a camada difusora utilizada, papel Toray® e o eletrodo, fato este que pode ser comprovado observando a micrografia do eletrodo, mostrada na Fig. (24) onde se percebe claramente que o contato do papel Toray® com a camada catalítica não é completo.

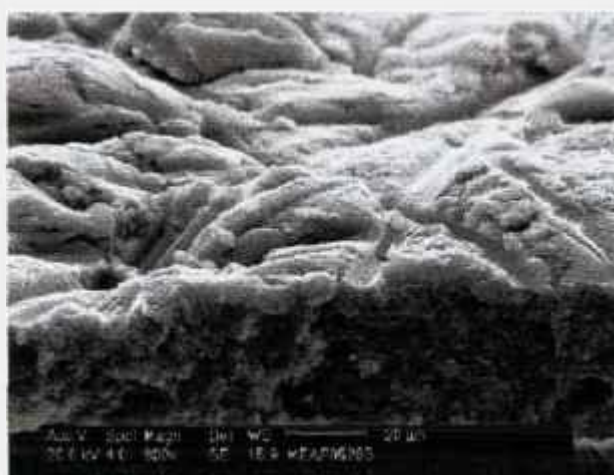


FIGURA 24. Microscopia eletrônica de varredura do eletrodo produzido com papel Toray®

Objetivando-se solucionar este problema, optou-se pelo uso de uma outra camada difusora a ser prensada. Selecionou-se um tecido de carbono comercial tipo "Carbon Cloth" EC-CC1-060T da empresa Electrochem, EUA. Para comparação, os dois primeiros MEA's da 2ª fase serão produzidos com camadas difusoras de Papel Toray® e de tecido de carbono, respectivamente.

6.2. 2ª fase

6.2.1. Variáveis de processo

De acordo com os resultados obtidos na 1ª fase foram selecionadas duas variáveis para serem otimizadas, que são a pressão do ar de spray e a temperatura de prensagem. A escolha da temperatura de prensagem como a segunda variável a ser estudada, foi devido ao fato desta ter apresentado os menores valores "p" entre as variáveis que não interfiram nos resultados na 1ª fase.

Para esta fase optou-se por produzir MEA's com cargas de catalisador semelhantes àsquelas encontradas comercialmente, ou seja, $0,4 \text{ mg cm}^{-2}$ no ânodo e $0,6 \text{ mg cm}^{-2}$ no cátodo.

Novos valores foram adotados para estas variáveis e para as demais foram adotados os valores de centro dos experimentos anteriores, exceto para a distância do spray, que foi adotado um valor inferior ao de centro (8 cm), com objetivo de reduzir as perdas da tinta catalítica durante a fabricação dos eletrodos. A secagem dos eletrodos produzidos passou a ser realizada na própria mesa de vácuo, tendo em vista a simplificação o método. Os valores adotados são mostrados na Tab. (13).

TABELA 13. Valores das variáveis de processo da 2ª fase

Variáveis de Processo	Valor Mínimo	Ponto Central	Valor Máximo
Pressão do ar de spray (bar)	0,5	1,0	1,5
Temperatura de prensagem (°C)	120	130	140
Distância do spray (cm)	-	8	-
Temperatura da mesa de spray (°C)	-	115	-
Pressão de prensagem (ton)	-	5,0	-
Tempo de prensagem (minutos)	-	2,0	-

6.2.2. Os experimentos

Após a realização de um tratamento computacional estatístico (“Software: Statistica Version 5.1 for Windows”) nas variáveis de processo para fabricação de MEA’s pelo processo híbrido de spray e prensagem a quente, os seguintes resultados foram obtidos:

- i. número de variáveis independentes = 02;
- ii. número total de experimentos (MEA’s) = 12;
- iii. número de pontos não centrais = 08;
- iv. número de pontos centrais = 04.

Os valores das variáveis de processo dos doze MEA’s a serem produzidos foram distribuídos aleatoriamente, pelo programa, conforme mostrado na Tab. (14).

TABELA 14. Distribuição aleatória da ordem de fabricação dos MEA's da 2ª fase

MEA Nº	Ordem de fabricação	Pressão do ar de spray (bar)	Temperatura de prensagem (°C)
1	5	0,5	120
2	7	0,5	140
3	3	1,5	120
4	2	1,5	140
5	1	0,5	130
6	9	1,5	130
7	8	1	120
8	11	1	140
9	6	1	130
10	4	1	130
11	12	1	130
12	10	1	130

6.2.3. Resultados

Conforme definido no final da 1ª fase os dois primeiros MEA's foram produzidos com Papel Toray® e com tecido de carbono como camada difusora. O resultado é mostrado na Fig. (25). O desempenho dos MEA's com a camada difusora de tecido de carbono foram muito superiores e não apresentou nenhum problema durante o processo de fabricação dos MEA's. Nas Fig. (26) e (27) são mostradas as micrografias do eletrodo com tecido de carbono, onde pode-se observar que este apresenta um melhor contato com o eletrodo do que o papel Toray®. Selecionou-se, então, o tecido de carbono para a produção das demais camadas. Os MEA's foram testados em células a combustível experimentais da empresa Electrochem (modelo FC25-02SP), obedecendo às mesmas condições experimentais (ver Tab. 3).

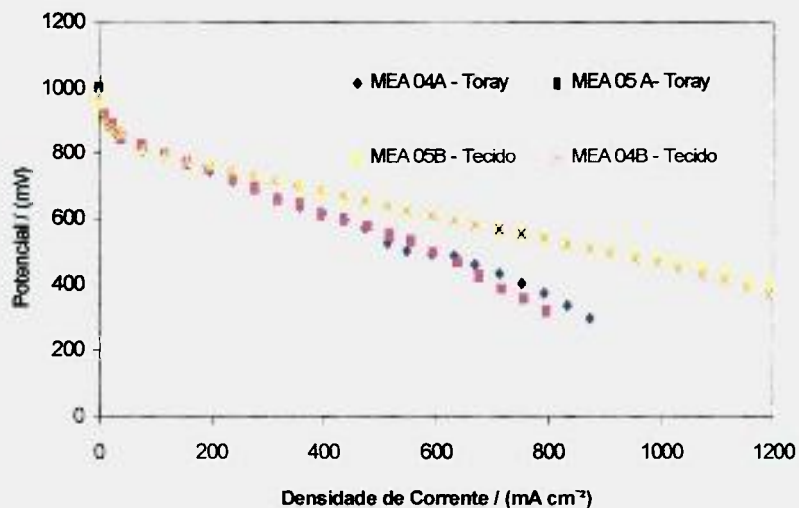


FIGURA 25. Curvas de polarização dos MEA's 04A e 05A da 2^a fase utilizando-se Papel Toray[®] e dos MEA's 04B e 05B da 2^a fase utilizando-se tecido de carbono como camadas difusoras

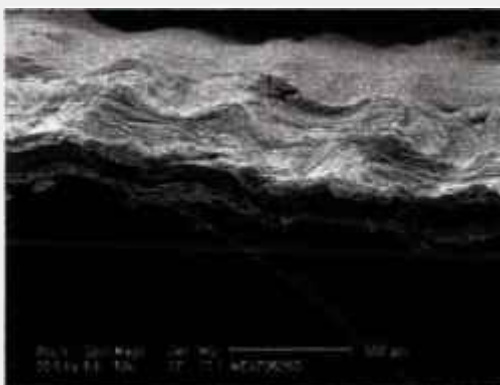


FIGURA 26. Microscopia eletrônica de varredura do eletrodo produzido com tecido de carbono

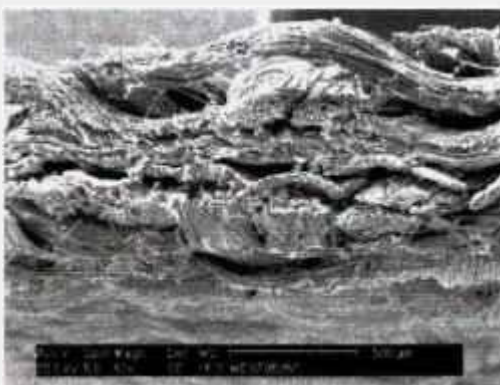


FIGURA 27. Microscopia eletrônica de varredura de um corte do tecido de carbono utilizado como camada difusora

Para cada MEA produzido foram realizados até cinco experimentos de impedância sob carga a 40 mA cm^{-2} e 100 mA cm^{-2} e obtida uma curva de polarização. As curvas de impedância foram levantadas tanto para densidades de corrente de 40 mA cm^{-2} como para 100 mA cm^{-2} , pois devido ao melhor desempenho dos MEA's desta fase, conseguiu-se uma maior estabilidade nos experimentos com densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} . Os resultados obtidos nos experimentos de impedância são mostrados nos diagramas de Bode e Nyquist, Fig. (28) a (36) e os de polarização nas curvas de polarização de cada MEA, Fig. (37) a (39).

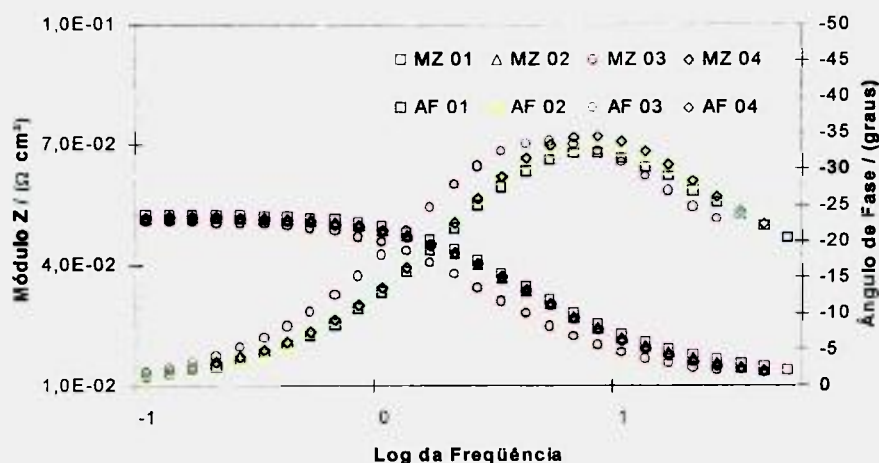


FIGURA 28. Diagrama de Bode dos MEA's N^{os} 01,02,03 e 04 a 40 mA cm^{-2} da 2^a fase

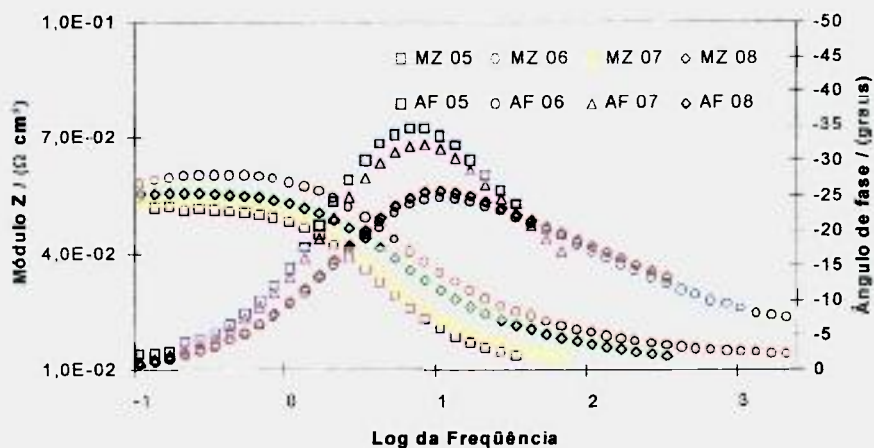


FIGURA 29. Diagrama de Bode dos MEA's N^{os} 05,06,07 e 08, a 40 mA cm^{-2} da 2^a fase

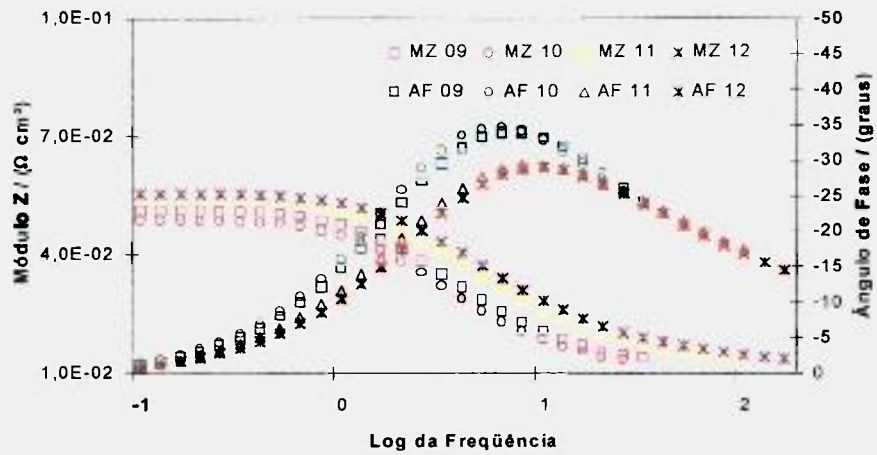


FIGURA 30. Diagrama de Bode dos MEA's N^{os} 09,10,11 e 12, a 40 mA cm⁻² da 2^a fase

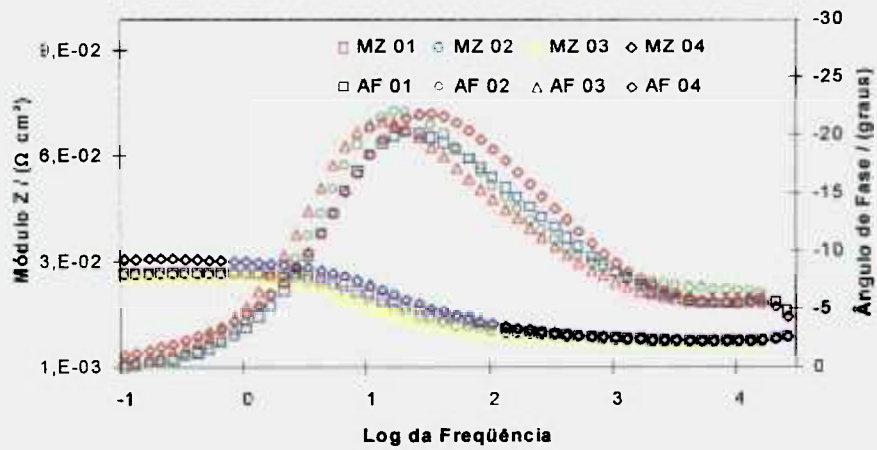


FIGURA 31. Diagrama de Bode dos MEA's N^{os} 01,02,03 e 04, a 100 mA cm⁻² da 2^a fase

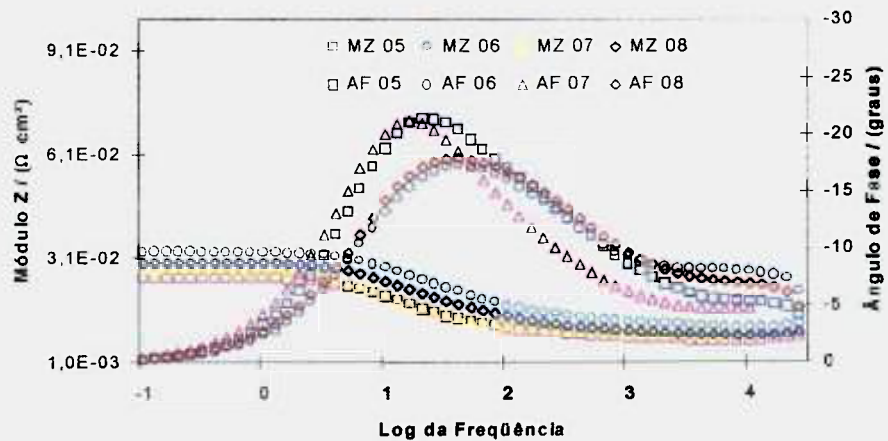


FIGURA 32. Diagrama de Bode dos MEA's N^{os} 05,06,07 e 08, a 100 mA cm⁻² da 2^a fase

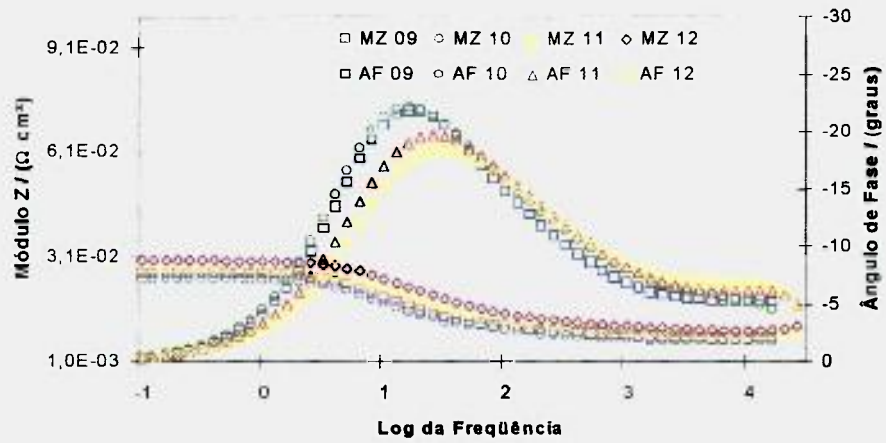


FIGURA 33. Diagrama de Bode dos MEA's N^{os} 09,10,11 e 12, a 100 mA cm^{-2} da 2^a fase

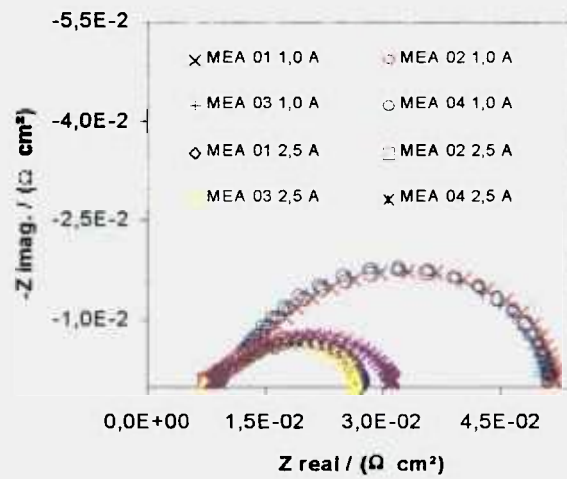


FIGURA 34. Diagrama de Nyquist dos MEA's N^{os} 01,02,03 e 04, a 40 mA cm^{-2} e 100 mA cm^{-2} da 2^a fase

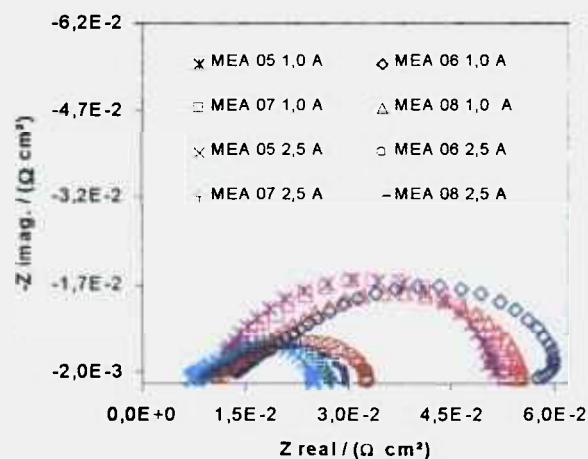


FIGURA 35. Diagrama de Nyquist dos MEA's N^{os} 05,06,07 e 08, a 40 mA cm^{-2} e 100 mA cm^{-2}

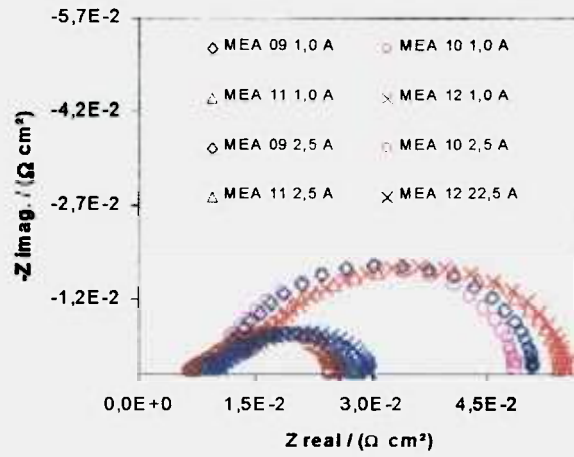


FIGURA 36. Diagrama de Nyquist dos MEA's N^{os} 09,10,11 e 12, a 40 mA cm⁻² e 100 mA cm⁻² da 2^a fase

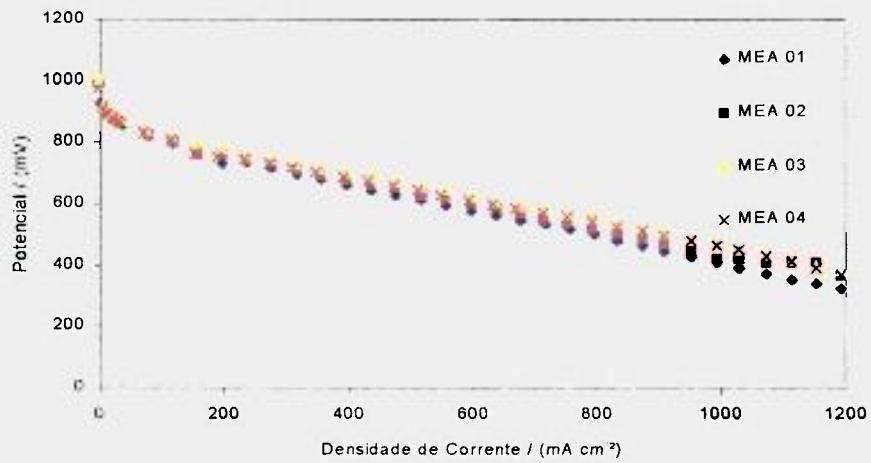


FIGURA 37. Curva de polarização dos MEA's N^{os} 01,02,03 e 04 da 2^a fase

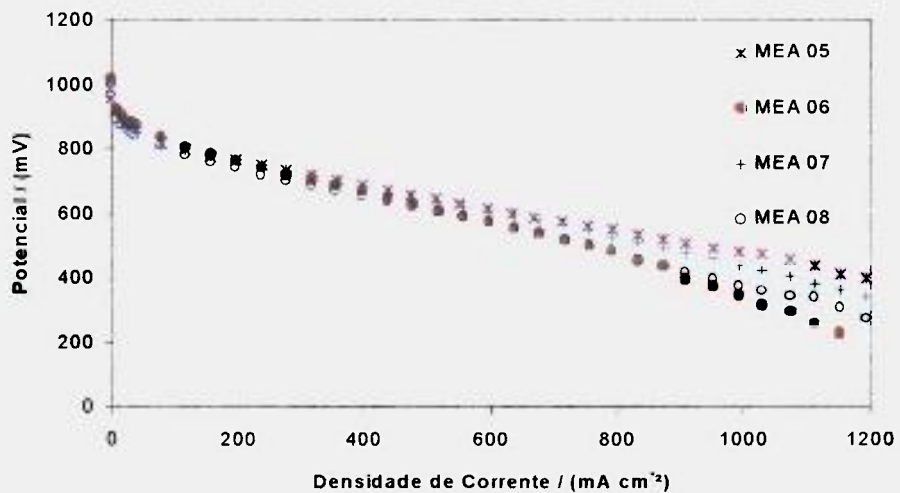


FIGURA 38. Curva de polarização dos MEA's N^{os} 05,06,07 e 08 da 2^a fase

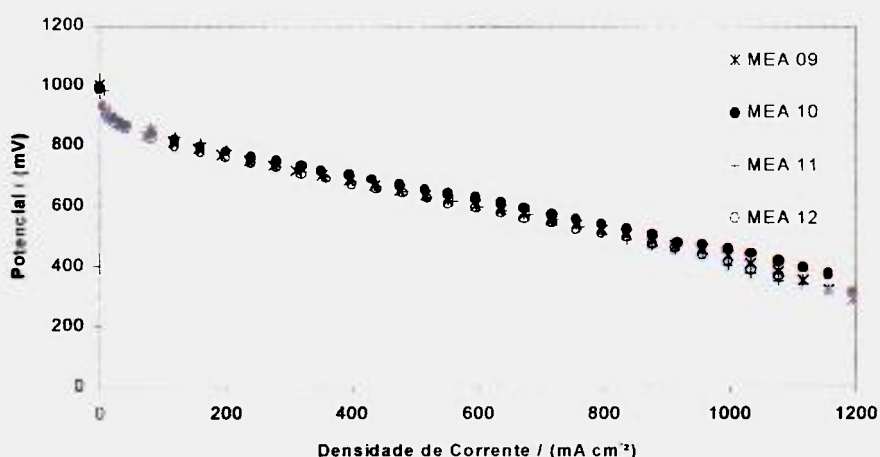


FIGURA 39. Curva de polarização dos MEA's N^{os} 09,10,11 e 12 da 2^a fase

Utilizando o mesmo procedimento dos experimentos da primeira fase, dos diagramas de Bode e de Nyquist, Fig. (28) a (36), foram escolhidos determinados valores de impedância, ângulo de fase e freqüência da inflexão do ângulo de fase, especificados no item 6.1.3, para a análise final dos resultados. Os valores obtidos destas curvas são mostrados na Tab. (15).

TABELA 15. Dados obtidos dos Diagramas de Bode e Nyquist da 2^a fase

MEA N ^o	Diagrama de Nyquist			Diagrama de Bode				
	40 mA cm ⁻²	100 mA cm ⁻²	Freq inflexão (Hz)	40 mA cm ⁻²	Ângulo de fase (graus)	Freq inflexão (Hz)	100 mA cm ⁻²	Ângulo de fase (graus)
	Z BF (mΩ cm ²)	Z BF (mΩ cm ²)		Z inflexão (mΩ cm ²)			Z inflexão (mΩ cm ²)	
1	52,68	27,55	7,94	25,62	-31,74	20,00	17,85	-20,16
2	51,57	27,02	7,94	24,26	-33,32	15,63	17,58	-21,94
3	50,59	26,67	5,00	24,66	-33,82	12,50	17,04	-21,25
4	51,39	31,37	7,94	23,84	-34,48	31,25	17,62	-21,77
5	50,51	25,20	7,94	23,70	-33,72	20,00	16,29	-21,28
6	57,95	32,96	8,97	32,47	-25,95	38,46	21,40	-17,24
7	53,17	28,05	7,40	25,81	-32,49	15,63	17,75	-21,09
8	55,26	29,45	10,00	31,12	-25,22	38,46	17,68	-17,80
9	51,05	26,22	7,40	23,72	-33,81	15,63	16,85	-21,90
10	48,75	24,83	6,33	22,93	-34,48	15,63	15,42	-22,17
11	54,17	27,91	8,97	28,13	-29,21	24,99	17,73	-19,67
12	56,22	30,00	10,00	29,47	-28,52	31,25	18,95	-18,47

Durante a realização dos experimentos de impedância foram realizadas leituras do valor do potencial da célula antes e após o levantamento das curvas, com o propósito de certificar-se da estabilidade operacional do sistema. Estes valores também foram utilizados na análise final dos resultados, pois foram obtidos sempre nas mesmas condições, isto é, densidade de corrente da célula

estabilizada em 40 mA cm^{-2} e 100 mA cm^{-2} . A relevância destes dados diz respeito ao desempenho dos MEA's, ou seja, um maior valor de potencial obtido poderá significar um melhor desempenho do MEA. Os valores obtidos estão apresentados na Tab. (16).

TABELA 16. Potencial da célula antes e após os experimentos de impedância da 2ª fase

MEA Nº	Potencial a 40 mA cm^{-2} (mV)	Potencial a 100 mA cm^{-2} (mV)	MEA Nº	Potencial a 40 mA cm^{-2} (mV)	Potencial a 100 mA cm^{-2} (mV)
1	829	777	7	834	784
2	835	799	8	804	759
3	846	800	9	839	792
4	820	749	10	839	792
5	811	771	11	815	770
6	818	763	12	813	760

Nas curvas de polarização dos MEA's produzidos nesta fase, Fig. (37) a (39), observaram-se também, claramente, duas regiões: Uma região com queda acentuada de potencial, polarizada por processos de transferência de cargas (queda exponencial) e uma região com queda de potencial linear, limitada pela queda ôhmica (resistência do eletrólito). Novamente, não se observa nas curvas, no entanto, a região que é controlada por transporte de massa, queda acentuada no final do trecho reto da curva, devido às condições operacionais de vazões de gases de processo em excesso estabelecidas nos experimentos.

Considerando-se o trecho de seção reta da curva de polarização dos MEA's produzidos, compreendido entre as densidades de corrente entre 320 mA cm^{-2} e 800 mA cm^{-2} , nas Fig. (37) a (39), para cálculo dos coeficientes angulares, obtém-se uma estimativa da resistência ôhmica do MEA, valor este que afeta diretamente o seu desempenho. Os resultados obtidos estão apresentados na Tab. (17).

TABELA 17. Módulo do coeficiente angular das curvas de polarização da 2ª fase

MEA Nº	Coef. Angular (mV cm ² mA ⁻¹)	MEA Nº	Coef. Angular (mV cm ² mA ⁻¹)
1	0,408	7	0,394
2	0,404	8	0,419
3	0,363	9	0,415
4	0,365	10	0,400
5	0,350	11	0,425
6	0,465	12	0,413

Das curvas de polarização, Fig. (37) a (39), foram obtidos os valores de densidade de corrente no potencial de 600 mV, sendo estes utilizados como parâmetro para classificar o desempenho dos MEA's produzidos nesta fase. Os valores obtidos são apresentados em ordem decrescente de desempenho na Tab. (18).

TABELA 18. Densidade de corrente a 600 mV dos MEA's da 2ª fase

MEA Nº	Densidade de corrente a 600 mV (mA cm ⁻²)	MEA Nº	Densidade de corrente a 600 mV (mA cm ⁻²)
10	651	9	594
3	651	11	584
5	636	12	560
4	627	1	548
7	619	6	534
2	603	8	525

Na Tab. (19) estão sumariados todos os valores, considerados relevantes para a análise, obtidos das curvas de impedância e polarização e também das Tab. (16), (17) e (18) mostradas anteriormente.

TABELA 19. Resultados finais obtidos dos experimentos realizados na 2ª fase

MEA Nº	Nyquist a	Nyquist a	Inflexão - Bode a 40 mA cm ⁻²			Potencial médio a 40 mA cm ⁻² (mV)
	40 mA cm ⁻² Z BF (mW cm ²)	100 mA cm ⁻² Z BF (mW cm ²)	Frequência Inflexão (Hz)	Z Módulo Inflexão (mW cm ²)	Ângulo de fase (graus)	
1	52,68	27,55	7,94	25,62	-31,74	829
2	51,57	27,02	7,94	24,26	-33,32	835
3	50,59	26,67	5,00	24,66	-33,82	846
4	51,39	31,37	7,94	23,84	-34,48	820
5	50,51	25,20	7,94	23,70	-33,72	811
6	57,95	32,96	8,97	32,47	-25,95	818
7	53,17	28,05	7,40	25,81	-32,49	834
8	55,26	29,45	10,00	31,12	-25,22	804
9	51,05	26,22	7,40	23,72	-33,81	839
10	48,75	24,83	6,33	22,93	-34,48	839
11	54,17	27,91	8,97	28,13	-29,21	815
12	56,22	30,00	10,00	29,47	-28,52	813

MEA Nº	Polarização		Inflexão - Bode a 100 mA cm ⁻²			Potencial médio a 100 mA cm ⁻² (mV)
	Coefficiente Angular (mV cm ² mA ⁻¹)	Densidade Corrente (mA cm ⁻²)	Frequência Inflexão (Hz)	Z Módulo Inflexão (mW cm ²)	Ângulo de fase (graus)	
1	0,408	548	20,00	17,85	-20,16	777
2	0,404	603	15,63	17,58	-21,94	799
3	0,363	651	12,50	17,04	-21,25	800
4	0,365	627	31,25	17,62	-21,77	749
5	0,350	636	20,00	16,29	-21,28	771
6	0,465	534	38,46	21,40	-17,24	763
7	0,394	619	15,63	17,75	-21,09	784
8	0,419	525	38,46	17,68	-17,80	759
9	0,415	594	15,63	16,85	-21,90	792
10	0,400	651	15,63	15,42	-22,17	792
11	0,425	584	24,99	17,73	-19,67	770
12	0,413	560	31,25	18,95	-18,47	760

Os problemas relacionados com contato elétrico das camadas difusoras foram resolvidos com a utilização de tecido de carbono como camada difusora devido ao melhor contato das fibras deste material com a camada catalítica. As curvas de polarização dos quatro MEA's, produzidos na segunda fase com os mesmos valores das variáveis de processo, mostradas na Fig.(40), são muito próximas, fato que não ocorreu na primeira fase.

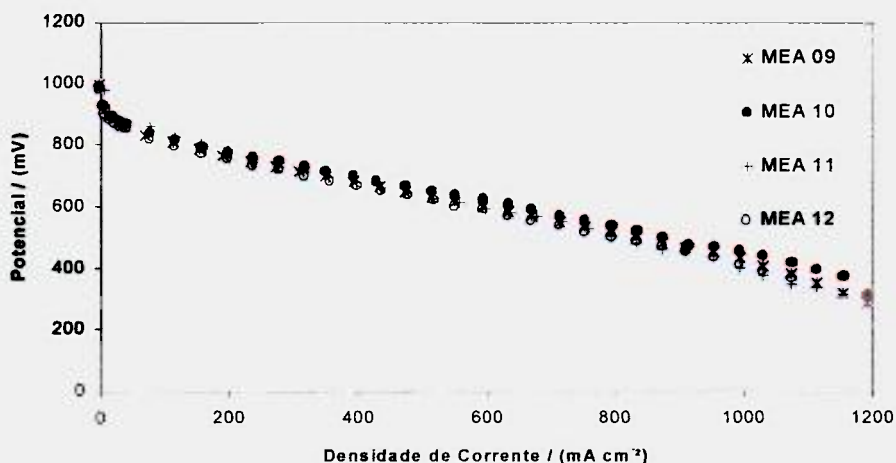


FIGURA 40. MEA's com as mesmas variáveis de processo produzidos na 2ª fase

6.2.4. Discussão

Nos diagramas de Bode, Fig. (28) a (33), o ponto de inflexão indica a interface entre os fenômenos eletroquímicos que ocorrem na célula com cinéticas diferentes [47]. Neste caso, são notados processos predominantemente resistivos, devido ao valor do ângulo de fase afastado de -90° . Comparando os valores obtidos nesta fase com os da primeira fase verifica-se que são muito mais próximos de -90° , indicando um comportamento menos resistivo, e consequentemente MEA's com melhores desempenhos.

A análise dos diagramas de Nyquist, Fig. (34) a (36), mostra um arco de menor amplitude a altas frequências (lado esquerdo do gráfico) que pode ser explicada pela distribuição resistiva na camada catalisadora devida a geometria dos poros do eletrodo, sendo ele independente do potencial, como mostrado nas figuras [17]. Este arco menor tem continuidade num semicírculo bem definido, para a região de baixas frequências (lado direito do gráfico) indicando os fenômenos polarizados por transferência de carga, onde a etapa determinante de velocidade é a transferência de carga da reação de redução de oxigênio, sendo o diâmetro do arco determinado pelo valor da resistência de polarização, cuja dependência com o potencial é governada pela equação de Tafel [17,49,50]. Além disso, os diagramas dão uma estimativa da resistência ôhmica dos MEA's, como por

exemplo do MEA N° 10, que é de aproximadamente $1,2 \cdot 10^{-2} \Omega \text{ cm}^2$, muito inferior do MEA N° 17 da 1ª fase, que é de aproximadamente $7,0 \cdot 10^{-2} \Omega \text{ cm}^2$.

As curvas de polarização, Fig. (37) a (39), tem um comportamento típico, ou seja, a baixas densidades de corrente possui um decaimento exponencial, devido a polarização por transferência de cargas dada pela equação de Butler-Volmer. Numa região intermediária obtém-se uma reta, característica de comportamento resistivo ôhmico. A altas densidades de corrente não se observa a região limitada por transferências de massa para as reações, devido às condições experimentais de excesso de gases.

Na Tab. (17) os valores dos coeficientes angulares indicam a tendência resistiva dos MEA's, ou seja, quanto menor o módulo do coeficiente angular, menor a resistência do MEA.

Na Tab. (18) os valores de densidade de corrente no potencial de 600 mV foram utilizados como parâmetro para classificar o desempenho dos MEA's produzidos nesta fase.

Entre os valores obtidos nesta fase, apresentados na Tab. (19), pode-se também verificar que os resultados variaram de maneira coerente com os parâmetros, como observado para o MEA N° 10, que apresentou o melhor desempenho na 2ª fase (densidade de corrente de 651 mA cm^{-2} a 600 mV), onde se obteve o menor valor de impedância total nos diagramas de Bode e Nyquist. Todos os outros valores obtidos também apresentaram coerência, ou seja, uma tendência de aumentar ou diminuir em relação ao desempenho dos MEA's.

Nas curvas de polarização do MEA N° 17 da 1ª fase e do MEA N° 10 da 2ª fase, que são mostradas na Fig (41) pode-se visualizar facilmente o melhor desempenho dos MEA's produzidos na 2ª fase, fato este que pode ser creditado não apenas ao aumento da carga do eletrocatalisador nos eletrodos, mas também pela substituição da camada difusora e pela otimização das variáveis de processo.

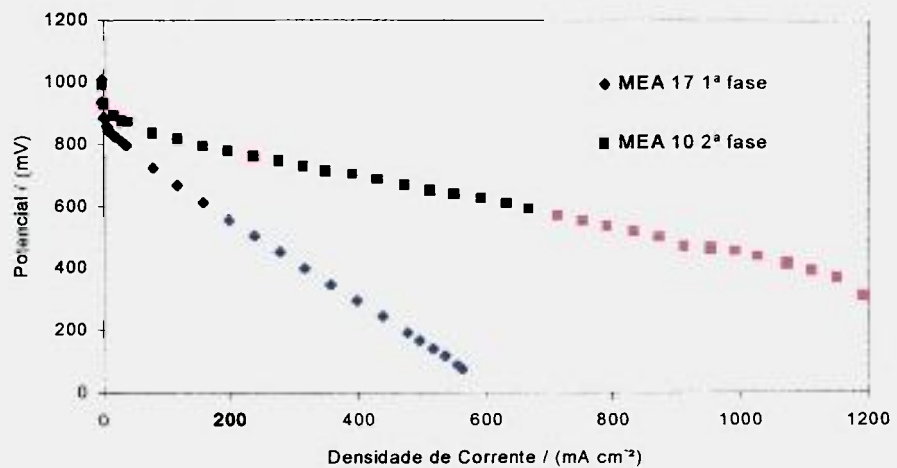


FIGURA 41. Curvas de Polarização do MEA N° 17 da 1ª fase e do MEA N° 10 da 2ª fase

Para os experimentos da segunda fase foi também realizado um tratamento computacional estatístico (“Software: Statistica Version 5.1 for Windows”) para verificar a relação entre as variáveis de processo e os resultados finais obtidos nos experimentos. Na Tab. (20) estão apresentados os valores calculados. Os valores apresentados na Tab. (20) representam a probabilidade da variável de processo (valor p) interferir nos resultados obtidos nos experimentos. Pode-se afirmar que, para valores inferiores a 0,05 (5%), qualquer alteração no valor da variável de processo pode interferir significativamente no desempenho do MEA.

TABELA 20. Probabilidade (valor p) da variável de processo interferir nos resultados obtidos nos experimentos da 2ª Fase

Váriavel de Processo	Valor "p"			
	Nyquist a 40 mA cm ⁻²		Nyquist a 100 mA cm ⁻²	
	Z BF	Z BF	Polarização	
			Coeficiente Angular	Densidade Corrente
(1) Pressão do ar (L)	0,5633	0,0907	0,8380	0,8624
Pressão do ar (Q)	0,8246	0,6705	0,4765	0,7505
(2) Temperatura de prensagem (L)	0,8399	0,3559	0,8183	0,6645
Temperatura de prensagem (Q)	0,8203	0,8416	0,6464	0,9668
1L por 2L	0,7903	0,2946	0,9352	0,5100

Váriavel de Processo	Valor "p"			
	Inflexão - Bode a 40 mA cm ⁻²			Potencial médio a 40 mA cm ⁻²
	Frequência Inflexão	Z Módulo Inflexão	Ângulo de fase	
(1) Pressão do ar (L)	0,6097	0,4830	0,6755	0,8055
Pressão do ar (Q)	0,5167	0,7213	0,6051	0,9348
(2) Temperatura de prensagem (L)	0,1693	0,7627	0,6433	0,1927
Temperatura de prensagem (Q)	0,6967	0,8332	0,8733	0,5704
1L por 2L	0,3490	0,9483	0,9160	0,3122

Váriavel de Processo	Valor "p"			
	Inflexão - Bode a 100 mA cm ⁻²			Potencial médio a 100 mA cm ⁻²
	Frequência Inflexão	Z Módulo Inflexão	Ângulo de fase	
(1) Pressão do ar (L)	0,2650	0,3555	0,5848	0,3362
Pressão do ar (Q)	0,9888	0,5384	0,8478	0,9088
(2) Temperatura de prensagem (L)	0,1361	0,9557	0,8626	0,1558
Temperatura de prensagem (Q)	0,7100	0,7091	0,7487	0,6767
1L por 2L	0,2382	0,8183	0,7847	0,0370

Os valores apresentados na Tab. (20) mostram que nenhuma das duas variáveis analisadas nesta fase apresentou inter-relação com os valores obtidos, dando uma forte indicação que todas as variáveis de processo analisadas neste trabalho foram otimizadas para os valores limites estudados.

7. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

7.1. Conclusões

O novo método de produção de MEA's desenvolvido, onde os eletrodos foram produzidos pela aspensão (spray) da suspensão de uma tinta catalítica nas superfícies da membrana (eletrólito) seguido de prensagem a quente das camadas difusoras nos eletrodos produzidos, demonstrou ser um processo adequado, de etapas simples, obtendo-se MEA's com desempenhos satisfatórios de até 165 mA cm^{-2} a 600 mV, considerando-se uma carga de $0,2 \text{ mg cm}^{-2}$ catalisador para o ânodo e cátodo e de até 651 mA cm^{-2} a 600 mV para cargas de catalisadores de $0,4 \text{ mg cm}^{-2}$ para o ânodo e $0,6 \text{ mg cm}^{-2}$ para o cátodo, comparáveis a iguais MEA's disponíveis comercialmente, para as mesmas condições de operação. Este método inovador de produção foi denominado de **“Método híbrido de spray e prensagem a quente”**, com patente sob pedido de depósito em julho de 2003, de Linardi, M.; Baldo, W.R.; Bueno, S.A.A. e Saliba-Silva, A.M.

Este método tem o propósito de reduzir custos de fabricação, uma das principais barreiras na comercialização de células a combustível PEM, tendo em vista que possui apenas etapas simples no processo de produção, sem sacrificar o desempenho.

Os resultados dos experimentos realizados na 1ª fase mostraram que duas variáveis, das sete estudadas, demonstraram interferir no processo de fabricação dos MEA's. Estas variáveis foram a pressão do ar de spray e a distância do spray, sendo que apenas a pressão do ar de spray pode ser correlacionada com o desempenho dos MEA's produzidos. As demais variáveis de processo não interferiram significativamente nos resultados obtidos nesta fase dos experimentos.

Para realização dos experimentos da segunda fase foram escolhidas duas variáveis de processo: pressão do ar de spray, que demonstrou interferir nos resultados da análise da primeira fase e a temperatura de prensagem, que não interferiu, mas apresentou os menores valores “p”. A variável distância do spray

não foi estudada, devido não ter sido possível estabelecer uma variação da mesma com o desempenho dos MEA's produzidos.

A não correlação observada para algumas variáveis (e mesmo a dispersão de dados em algumas correlações) nos experimentos da primeira fase foi associada com a deficiência de contato elétrico ocasional entre a camada de difusão (papel Toray®) e o eletrodo, que foi comprovada por microscopia eletrônica de varredura. A utilização de tecido de carbono como camada de difusão, resolveu o problema de contato elétrico, possibilitando, não só um melhor desempenho dos MEA's produzidos, como uma melhor reprodutibilidade do processo.

Os resultados obtidos do valor "p" na segunda fase dos experimentos mostraram que nenhuma das duas variáveis analisadas interferiu no desempenho dos MEA's produzidos, podendo-se afirmar que as variáveis do processo de produção de MEA's estudadas foram otimizadas, nos intervalos escolhidos, objetivo deste trabalho.

7.2. Sugestões para trabalhos futuros

Como sugestão para trabalhos futuros pode-se citar o estudo da variação da composição da tinta catalítica e adição de formadores de poros, principalmente no cátodo, objetivando-se melhorar o desempenho dos MEA's obtidos pelo método desenvolvido.

Uma outra sugestão seria um estudo mais aprofundado dos diagramas de impedância eletroquímica obtidos, levando-se em consideração os efeitos de polarização nas diferentes condições experimentais.

E, finalmente, um estudo de aumento de escala do método desenvolvido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. FEELS, I. Clean and secure energy for the twenty-first century. **Journal of Power and Energy**, v. 216, p. 291-294, 2002. Part A.
2. LINDEN, D., **Handbook of Batteries and Fuel Cells**. New York, N.Y.: McGraw-Hill Book Company, 1984.
3. WENDT, H.; GÖTZ, M. Brennstoffzellentechnik. **Chemie in unserer Zeit**, vol. 6, p. 301-309, 1997.
4. WENDT, H.; ROHLAND, B. Electricity generation by fuel cells. **Kerntechnik**, p. 161-166, 1991.
5. WILLIAMS, R.H. "The clean machine". **Technology Review**, p. 20-30, abr., 1994.
6. CLEANER CARS, **Automotive Engineering Review**, out. 1994; fev.1997; jun. 1997.
7. NEGRO, M.L.M. Mass production of hydrogen in Brazil. In: IV CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANEJAMENTO ENERGÉTICO, set. 17-19, 2003, Itajubá, MG.
8. PETERSON, J.A (Ed.). **Micropower: The next electrical era**. Washington Worldwatchpaper 151, p. 25, Worldwatchpaper Institut, jul., 2000.
9. APPLEBY, J. A. The Electrochemical engine for vehicles. **Scientific American**, jul. 1999.
10. WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de Células a Combustível. **Química Nova**, 23 (4), p.538-546, 2000.
11. GOTTESFELD, S.; ZAWODZINSKI, T.A. **Advances in electrochemical science and engineering**. Weinheim, Germany. Wiley-VCH., 1997.
12. U.S. DEPARTMENT OF ENERGY OFFICE OF FOSSIL ENERGY NATIONAL, ENERGY TECHNOLOGY LABORATORY. **Fuel Cell Handbook (Fifth Edition)**. Morgantown, West Virginia. EG&G Services Parsons, Inc., 2000.
13. FISCHER, A. **Untersuchungen zur Technologie der Membranbrennstoffzelle**. 1996. Tese (Doutorado) – Technischen Hochschule Darmstadt.

14. SCHMIDT, A. **Angewandte Elektrochemie**, Weinheim, Germany. Verlag Chemie, 1976.
15. WENDT, H.; RAUSCH, S.; BORUCINSKI, **Advances In Catalyses**, 40, 1994.
16. WEAST R. C.; SELBY S. M. **Handbook of chemistry and Physics: 48th Ed.** Ohio, The Chemical Rubber Co., 1967.
17. PAGANIN, V. A. **Desenvolvimento e Caracterização de Eletrodos de Difusão de Gás para Células a Combustível contendo Nafion como Eletrólito**. 1997.Tese (Doutorado) – IQSC, São Carlos.
18. RAISTRICK ET AL.; Diaphragms, Separators and Ion Exchange Membranes. **The Electrochemical Society**, p.172, 1986.
19. DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT. Fischer, A.; Wendt, H.; Zuber, R. **Gas diffusion electrode for membrane fuel cells and method of its production**. US Pat. 5.861.222, 19 jan. 1999.
20. THE DOW CHEMICAL COMPANY. Robert D. Mussel. **Electrode ink for membrane electrode assembly**. US Pat. 5.869.416, 9 fev. 1999.
21. JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY. Frost, J. C.; Gayscone, J. M.; Hards, G. A.; Wilkinson, D. P.; Prater, K. B. **Manufacture of electrodes**. US Pat. 5.871.860, 16 fev. 1999.
22. MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY. Debe, M. K.; Poirier, R. J.; Wackerfuss, M. K.; Ziegler, R. J. **Membrane electrode assembly**. US Pat. 5.879.828, 9 mar. 1999.
23. THE DOW CHEMICAL COMPANY. Mussel, R. D.; Regh, T. J. **Active layer for membrane electrode assembly**. US Pat. 5.882.810, 16 mar. 1999.
24. INTERNATIONAL FUEL CELLS CORPORATION. Robert R. Fredley. **Porous support layer for an electrochemical cell**. WO Pat. 99/56335, 4 nov. 1999.
25. MAGNET-MOTOR GESELLSCHAFT FÜR MAGNETMOTORISCHE TECHNIK GMBH. Koschany, A.; Lucas, C.; Schwesinger, T. **Gas diffusion electrode for polymer electrolyte membrane fuel cells**. US Pat. 5.998.057, 7 dez. 1999.

26. DE NORA S.P.A. Ramunni, E.; Kienberger, M. **Gas-diffusion electrodes for polymeric membrane fuel cell**. US Pat. 6.017.650, 25 jan. 2000.
27. 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY. Debe, K.; Pham, T. N.; Steinbach, A. J. **Membrane electrode assembly and method of its manufacture**. US Pat. 6.042.959, 28 mar. 2000.
28. JAPAN GORE-TEX, INC. Hiroshi Kato. **Ion exchange and electrode assembly for an electrochemical cell**. US Pat. 6.054.230, 25 abr. 2000.
29. MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL COMPANY. Uchida, M.; Fukuoka, Y.; Sugawara, Y.; Eda, N. **Solid polymer type fuel cell and method for manufacturing the same**. US Pat. 6.060.187, 9 maio 2000.
30. INTERNATIONAL FUEL CELLS, LLC. Krasij, M.; Breault, R. D. **Improved membrane electrode assembly for PEM fuel cell**. WO Pat. 00/26975, 11 maio 2000.
31. CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY. Kindler, A.; Yen, S. **HSPES membrane electrode assembly**. US Pat. 6.136.463, 24 out. 2000.
32. MICROCOATING TECHNOLOGIES INC. Andrew T. Hunt. **Materials and processes for providing fuel cells and active membranes**. WO Pat. 00/72391, 30 nov. 2000.
33. JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED CO. Ball, S. C.; Cooper, S. J.; Hards, G. A. **Gas diffusion substrate and electrode**. WO Pat. 00/79628, 28 dez. 2000.
34. CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY. Narayanan, S. R.; Nakamura, B. J.; Chun, W.; Ruiz, R. P.; Valdez, T. I. **Sputter-deposited fuel cell membranes and electrodes**. US Pat. 6.171.721, 9 jan. 2001.
35. STICHTING ENERGIEONDERZOEK CENTRUM NEDERLAND. De Heer, M. P.; De Bruijn, F. A. **Production of low-temperature fuel cell electrodes**. WO Pat. 01/71840, 27 set. 2001.
36. 3M INNOVATIVE PROPERTIES CO. Hamrock, S. J.; Lewin, J. L.; Mao, S. S. **Membrane electrode assembly having annealed polymer electrolyte membrane**. WO Pat. 01/80336, 25 out 2001.
37. STONEHART ASSOCIATES INC.; TANAKA KIKINZOKU KOGYO KK; M. WATANABE. Tomoyuki Tada. **Process for forming a catalyst layer on an electrode by spray-drying**. US Pat. 5.843.519, 6 dez. 1998.

38. 3M INNOVATIVE PROPERTIES CO. Debe, M. K.; Larson, J. M.; Balsimo, W. V.; Steinbach, A. J.; Ziegler, R. J. **Membrane electrode assemblies**. US Pat. 6.183.668, 6 fev. 2001.
39. JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY. Gayscone, J. M.; Hards, G. A.; Hogarth, M. P.; Ralph, T. R. **Process for preparing a solid polymer electrolyte membrane**. WO Pat. 00/24074, 27 abr. 2000.
40. CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY. Narayanan, S. R.; Jefferies-Nakamura, B.; Chun, W.; Ruiz, R. P.; Valdez, T. **Sputter-deposited fuel cell membranes and electrodes**. WO Pat. 99/16137, 28 dez. 2000.
41. GORE ENTERPRISE HOLDINGS, INC. Cavalca, C.; Arps, J. H.; Murthy, M. **Fuel cell membrane electrode assemblies with improved power outputs and poison resistance**. WO Pat. 00/79630, 28 dez. 2000.
42. GORE ENTERPRISE HOLDINGS, INC. Carlos A. Cavalca. **Fuel cell membrane electrode assemblies with improved power outputs**. Patent Number: WO 00/30201, 25 maio 2000.
43. MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING CO. Debe, M. K.; Larson, J. M.; Balsimo, W. V.; Steinbach, A. J.; Ziegler, R. J. **Membrane electrode assemblies**. US Pat. 5.910.378, 8 jun 1999.
44. CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY. Andrew Kindler. **A method of forming a membrane electrode assembly and its use in a fuel cell**. WO Pat. 99/39840, 12 ago. 1999.
45. CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY. Narayanan, S. R.; Atti, T.; Prakash, S.; Olah, G.; Smart, M. C. **Improved membrane electrode assembly for a fuel cell**. WO Pat. 00/45448, 3 ago. 2000.
46. GORE ENTERPRISE HOLDINGS. Cavalca, A. C.; Arps, J. H.; Murthy, M. **Fuel cell membrane electrode with improved power outputs and poison resistance**. US Pat. 6.300.000, 9 out. 2000.
47. DE MELO, H. G., 2003, Apostila de curso de Impedância, Instituto de Química da USP, São Paulo.
48. MACDONALD, J.R. **Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems**, Wiley Interscience Publications, 1987.

49. PARTHASARATHY, A.; DAVÉ, B.; SRINIVASAN S.; APPLEBY, A. J; MARTIN, C. R. The platinum microelectrode/Nafion interface: An electrochemical impedance spectroscopy analysis of oxygen reduction kinetics and Nafion characteristics. **Journal of Electrochemical Society**, v. 139, p. 1634-1640, 1992.
50. SPRINGER, T. E.; ZAWODZINSKI, T. A., WILSON, M. S.; GOTTESFELD S. Characterization of polymer electrolyte fuel cells using AC impedance spectroscopy. **Journal of Electrochemical Society**, v. 143, p. 587-599, 1996.