

## USO DE EMULSIFICANTE ELETRÓLITO NA PREPARAÇÃO DE GDLS E GDES PARA CÉLULA A COMBUSTÍVEL TIPO PEMFC

E. S. Marczynski\*<sup>1</sup>, M. A. de Freitas<sup>1</sup>, E. I. Santiago<sup>2</sup>, M. M. C. Forte<sup>1</sup>

Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) - Escola de Engenharia -  
\*Departamento de Materiais (DEMAT) - Laboratório de Materiais Poliméricos (LaPol) – Av. Bento  
Gonçalves, 9500, CEP 91509-900 – Porto Alegre/RS – [elainesirlei@hotmail.com](mailto:elainesirlei@hotmail.com)

<sup>1</sup>Laboratório de Materiais Poliméricos/UFRGS

<sup>2</sup>Centro de Célula a Combustível e Hidrogênio/USP

### RESUMO

*A conversão direta de energia química em energia elétrica por células a combustíveis (FCs) intensificou pesquisas científico-tecnológicas nos últimos anos, por ser uma alternativa viável de produção de energia sustentável, as quais podem, no futuro, substituir motores a combustão e carregar aparelhos eletro-eletrônicos. Neste trabalho foi avaliado o uso de um polímero eletrólito como emulsificante, (poli(estireno-indeno) (SPSInd) e polindeno (SPInd) sulfonados, respectivamente, na preparação das emulsões das camadas de difusão gasosa (GDL) e catalítica (GDE), a base de carbono ativo. As GDLs e GDEs foram avaliadas quanto à estabilidade térmica por termogravimetria (TGA), morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV), e desempenho através de curvas de polarização obtidas em protótipo de PEMFC. O uso do emulsificante SPSInd favoreceu a homogeneização e estabilização da emulsão da GDE, e a deposição desta no tecido de carbono utilizado como suporte. A presença do SPInd na composição da GDE modificou o desempenho da célula a combustível, sendo potencialmente promissor o uso deste polímero eletrólito na preparação de GDEs.*

*Palavras-chave: camada de difusão gasosa, camada catalítica, polímero eletrólito, PEM, célula a combustível.*

### INTRODUÇÃO

As células a combustível (FC - do inglês Fuel Cell) representam uma alternativa promissora para geração de eletricidade, de forma sustentável, em substituição às fontes energéticas a base de derivados de petróleo, bem como para uso em diversas aplicações tecnológicas. As FCs se caracterizam por baixas emissões de gases poluentes, além de apresentarem elevada eficiência na conversão de energia química em elétrica de forma direta <sup>(1-3)</sup>.

Há diferentes tipos de FCs, sendo classificadas, principalmente, quanto ao tipo de eletrólito e temperatura de operação. Dentre os tipos de FCs, a célula de membrana eletrólito polimérica (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) (PEMFC) destaca-se por operar em baixa e média temperatura (80-130 °C), por apresentar elevada densidade de potência e alta estabilidade, ser compacta, leve, e de operação simples <sup>(1-4)</sup>. O principal componente da PEMFC é o conjunto eletrodo-membrana-eletrólito (MEA – *Membrane Electrode Assembly*), composto pela camada catalítica anódica, eletrólito polimérico, e camada catalítica catódica. Justaposta aos eletrodos, na interface oposta ao eletrólito polimérico, tem-se a camada de difusão de gasosa (GDL - *Gas Diffusion Layer*) responsável pela dispersão homogênea do combustível e do oxigênio em toda a interface com o eletrodo. Os eletrodos ou a camada eletrocatalítica (GDE - *Gas Diffusion Electrode*) contêm carbono ativo responsável pela saída dos elétrons em direção ao circuito externo, e entrada em direção à interface eletrodo-eletrólito polimérico.

Atualmente, a principal membrana eletrólito usada em uma PEMFC é a membrana Nafion<sup>®</sup> (DuPont), a base do copolímero (tetrafluoretileno-perfluoretersulfonado) com radicais laterais de terminação sulfônica. A membrana eletrolítica além de promover o transporte de prótons na célula atua como barreira ao combustível. O combustível padrão utilizado nas FCs é o hidrogênio (H<sub>2</sub>), tendo também como gás reagente o oxigênio (O<sub>2</sub>). O H<sub>2</sub> é cataliticamente oxidado no ânodo gerando prótons e elétrons. Os elétrons fluem do ânodo para o cátodo, por meio de um circuito externo produzindo a corrente elétrica, com consequente redução catalítica do O<sub>2</sub> no cátodo e produção de íons oxigênio (O<sup>-2</sup>). Os íons H<sup>+</sup> atravessam a membrana eletrolítica do ânodo para o cátodo, onde combinam com os íons O<sup>-2</sup> com formação de água e liberação de calor <sup>(2-5)</sup>.

A emulsão catalítica para preparação dos eletrodos é formada pelo catalisador de platina suportado em carbono ativo (Pt/C) em uma solução aquosa de Nafion. Além de fixar as partículas do catalisador o polímero eletrólito tem a função de conduzir os prótons (H<sup>+</sup>) gerados na superfície do catalisador até a interface da membrana trocadora de prótons ou eletrólito. A camada catalítica pode ser depositada em ambos os lados da membrana eletrólito, ou em um dos lados da GDL, com formação de uma camada catalítica <sup>(2,5-7)</sup>.

Neste trabalho foi avaliado o uso de um polímero eletrólito como emulsificante, nas emulsões da GDL e GDE, com o objetivo de se obter uma melhor dispersão das partículas de carbono e do catalisador, bem como uma maior estabilidade das emulsões durante a preparação das mesmas. As GDLs foram preparadas pela deposição da emulsão em suporte de tecido de carbono (TC), e as camadas catalíticas, ou eletrodos, por meio da deposição da emulsão catalítica na superfície de duas GDLs, obtendo-se duas GDEs. Além de influenciar na estabilidade das emulsões, o polímero eletrólito poderá ter efeito na condução protônica, favorecendo no desempenho da célula a combustível.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

### Materiais

Os materiais utilizados na preparação das GDLs e GDEs foram copolímero estireno-indeno (Mn = 1200 Dalton; Tg = 120 °C) (Braskem); polindeno, sintetizado no Lapol<sup>(9)</sup>; carbono Vulcan XC-72R (Cabot); catalisador Pt/C (80:20, p/p) (Sigma Aldrich); solução alcoólica de PTFE 60% (TE-306) (DuPont); membrana Nafion-117 (DuPont); tecido de carbono Panex 30 (Zoltek).

### Preparação das camadas de difusão gasosa e catalítica

O copolímero de estireno-indeno (SPSInd) e o polindeno (SPInd), foram sulfonados de acordo com os métodos descritos na literatura<sup>(8,10)</sup>, obtendo grau de sulfonação de 30% para ambos materiais.

A GDL foi preparada pela deposição da emulsão composta de carbono ativo e solução de Teflon ou PTFE (85:15 p/p) em ambas as faces do TC usado como substrato. A emulsão aquosa de carbono/Teflon foi preparada sem e com adição de 1, 3 e 5% de SPSInd (p/p em relação aos componentes não voláteis), denominadas respectivamente GDL, GDL1%, GDL3% e GDL5%. O tecido de carbono impregnado com a emulsão foi calcinado por 30 min a 280 °C e por igual tempo a 330 °C, para evaporação do solvente e formação da camada difusora. A massa seca depositada em cada face do tecido de carbono foi de aproximadamente 3 mg/cm<sup>2</sup>.

A GDE foi preparada pela deposição quantitativa de emulsão do eletrocatalisador Pt/C (80:20) em solução de Nafion 5%, sem e com 15, 30 e 50% de SPInd (p/p em relação aos componentes não voláteis), sendo denominadas

respectivamente GDE, GDE15%, GDE30% e GDE50%. Tal emulsão foi depositada em uma das faces das GDLs, com carga de platina de  $0,4 \text{ mg/cm}^2$  em ambos eletrodos (ânodo e catodo).

Os conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo (MEA) com área geométrica de  $5,0 \text{ cm}^2$  foram obtidos pela prensagem da membrana Nafion-117 entre dois GDEs com  $250 \text{ kgf/cm}^2$  por 2min a  $125 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### Caracterização dos componentes

A análise das características térmica, química e morfológica dos componentes teve como objetivo detectar a presença dos polímeros eletrólitos antes e após o tratamento térmico das GDLs e GDEs. Os MEAs obtidos a partir de GDLs e GDEs preparados sem e com polímero eletrólito ou emulsificante foram testados em protótipo de célula a combustível.

### Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica e composição das GDLs sem e com SPSInd foi avaliado em uma balança termogravimétrica (TA Instruments, modelo TGA 2050) na faixa de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . Inicialmente em atmosfera de nitrogênio e a partir de  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  em atmosfera de ar sintético. A taxa de aquecimento foi de  $20 \text{ }^\circ\text{C/min}$  e a massa da amostra de aproximadamente 10 mg.

### Espectroscopia de espalhamento Raman

A composição química das GDLs foi avaliada por espectroscopia Raman em um espectrômetro Jobin Yvon Horiba, marca LabRam, com laser He-Ne ( $632,8 \text{ nm}$ ) com potência de 0,6 mW. A faixa analisada foi de  $500$  a  $1300 \text{ cm}^{-1}$ , com tempo de aquisição de 120 s e 4 acumulações.

### Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

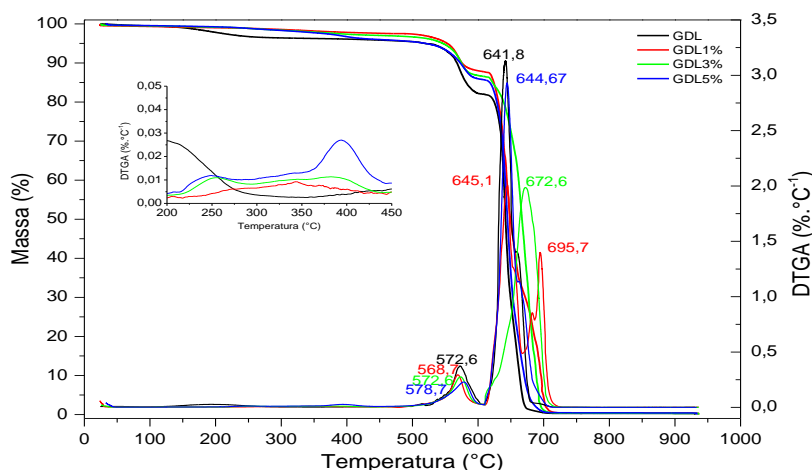
A morfologia das GDLs foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura usando o microscópio eletrônico de bancada (Hitachi, modelo TM3000, 15 kV) do Laboratório de Design e Seleção de Materiais (LdSM). Foram obtidas imagens com diferentes magnitudes para avaliação do recobrimento do tecido de carbono pela camada difusora.

### Ensaio em célula unitária PEMFC alimentada com $\text{H}_2$

A célula unitária é constituída por duas placas com canais de difusão gasosa em paralelo, com área geométrica de  $5\text{cm}^2$ , confeccionada em grafite. Inicialmente os MEAs foram polarizados por 2h a 700mV de tensão na temperatura de  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , alimentando hidrogênio no ânodo e oxigênio no cátodo para posterior obtenção das curvas Tensão (V) versus corrente (A). Tal procedimento ativa os sítios catalíticos do catalisador de platina, favorecendo as reações eletroquímicas envolvidas. A célula operou a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  sob pressão de  $\text{H}_2/\text{O}_2$  de 1 atm (vazão de  $\text{H}_2/\text{O}_2$  gases mantida em 350 mL/min).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A **Fig. 1** apresenta os termogramas de TGA das emulsões aquosa de carbono/Teflon 60% sem e com 1, 3 e 5% de SPSInd na sua composição, que foram utilizados na produção de GDLs.



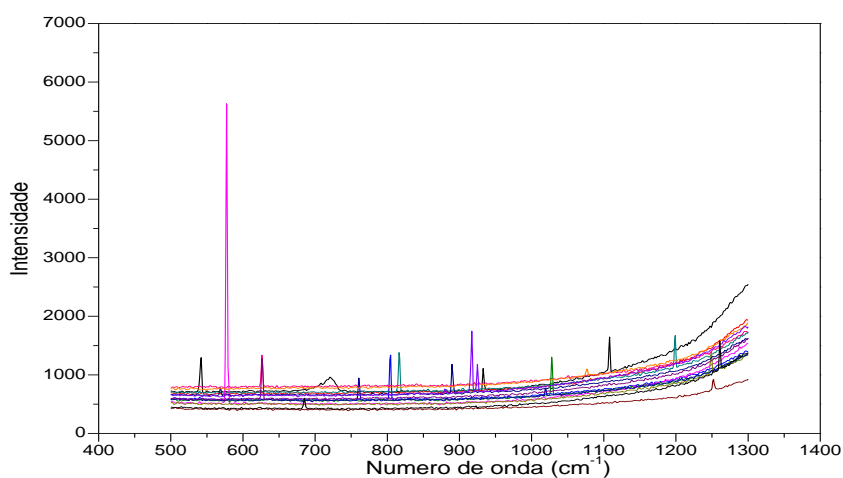
**Fig. 1.** Termograma de TGA das emulsões sem e com 1% (GDL1%), 3% (GDL3%) e 5% (GDL5%) de SPSInd.

No detalhe, na região da curva DTG entre  $200\text{ }^\circ\text{C}$  e  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , a perda de massa é devido à decomposição do emulsificante, ocorrendo degradação dos grupos ácidos sulfônicos a  $260\text{ }^\circ\text{C}$ , e da cadeia do copolímero a  $394\text{ }^\circ\text{C}$ , com rearranjo e recombinação de anéis aromáticos<sup>(9-12)</sup>. Quanto maior o teor do copolímero SPSInd na emulsão maior a perda de massa nestas temperaturas. Os eventos em torno de  $570\text{ }^\circ\text{C}$  são relativos à degradação do PTFE, o teor relativo deste decresce à medida que teor de copolímero na composição aumenta.

Os eventos entre  $600$  a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  é devido à oxidação das cadeias hidrocarbônicas e do negro de fumo em atmosfera oxidante (ar sintético), ocorrendo oxidação total das amostras e teor de resíduo insignificante.

Uma vez que a GDL é tratada termicamente no máximo a 330 °C, durante este tratamento há somente a degradação dos grupos sulfônicos, e não há decomposição da cadeia do copolímero SPSInd a qual ocorre a 394 °C. Portanto é possível que na camada de difusão gasosa, além do carbono ativo haja carbono oriundo da carbonização do emulsificante <sup>(10-12)</sup>.

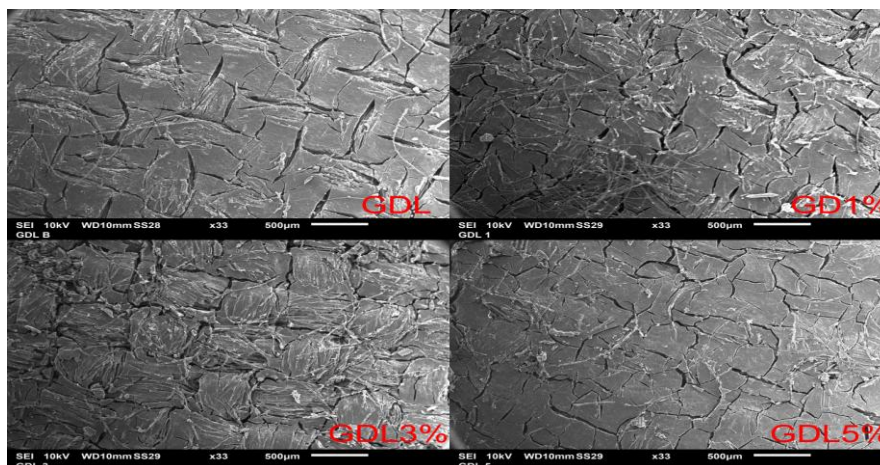
A emulsão da GDL com 5% do copolímero (GDL5%) após tratamento térmico foi analisada na forma de pó por espectroscopia de espalhamento Raman para análise da sua composição. Foram avaliados 15 pontos, a fim de se obter homogeneidade dos resultados, cujo espectro é mostrado na **Fig. 2**.



**Fig. 2.** Espectro de Raman da solução da GDL com 5% de SPSInd.

Os picos referentes aos estiramentos C-S alifático (630-790  $\text{cm}^{-1}$ ) e C=S (1000-1250  $\text{cm}^{-1}$ ) não foram detectados no espectro, o que mostra que os grupos sulfônicos do emulsificante decompõem durante o tratamento térmico da GDL <sup>(10,12)</sup>. A evidência da presença de carbono no espectro ocorre em alto número de onda referente ao estiramento C-C, cujo pico inicia 1300  $\text{cm}^{-1}$ , com máximo em 1800  $\text{cm}^{-1}$  fora da faixa avaliada no gráfico <sup>(13)</sup>.

O uso do copolímero estireno-indeno sulfonado como emulsificante na emulsão da camada difusora teve efeito significativo na estabilização da emulsão de carbono. A mudança na composição da emulsão causou variação em sua viscosidade, o que facilitou o seu manuseio e deposição no substrato. No entanto, devido a menor viscosidade da emulsão não houve um bom recobrimento das fibras do tecido de carbono, como pode ser observado nas micrografias de MEV das GDLs com diferentes concentrações do emulsificante eletrólito, mostradas na **Fig. 3**.



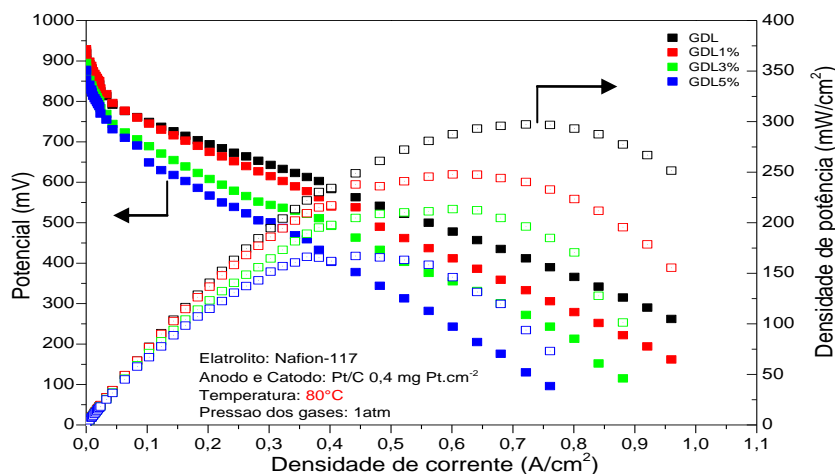
**Fig. 3.** Micrografias das GDLs sem (GDL) e com adição de 1%, 3%, e 5% de emulsificante SPInd (GDL1%, GDL3%, GDL5%).

A cobertura do tecido de carbono pela emulsão de carbono nas 4 amostras mostra a existência de sulcos ou ranhuras, independente do uso ou não do emulsificante na preparação destas. Observa-se que nas preparadas com o emulsificante há também a presença de fibras expostas não revestidas pela emulsão difusora. A GDL5% se assemelha mais a GDL de referência, já que nesta houve uma segunda deposição da emulsão. Nas amostras GDL1% e GDL3% a cobertura irregular do tecido de carbono pode ser atribuída a baixa viscosidade da emulsão de carbono/PTFE/emulsificante, ocorrendo passagem desta entre a malha do tecido, e deposição no substrato no lado oposto do mesmo, em vez da deposição na face superior do tecido <sup>(8)</sup>.

A **Fig. 4** apresenta as curvas de polarização e densidade de potência, obtidas a 80 °C, utilizando MEAs preparados com membrana Nafion-117 e com GDE obtidos a partir das GDLs sem e com emulsificante (GDL1%, GDL3%, GDL5%). Para avaliar o efeito das GDLs no desempenho da célula, não foi utilizado SPInd na emulsão da camada catalítica. O melhor desempenho foi observado com a GDL preparada sem emulsificante, e este diminui com o aumento na camada difusora.

Na região até aproximadamente 0,1 A/cm<sup>2</sup>, há perdas associadas a polarização por ativação, relativa aos processos cinéticos que ocorrem nos eletrocatalizadores, intrinsicamente ligadas aos mecanismos de reações heterogêneas. Por meio das curvas de polarização é possível observar que a GDL sem emulsificante apresentou queda por ativação inferior as demais GDLs, que teve aumento em função do

percentual do emulsificante, ou seja, o uso do emulsificante não trouxe benefícios energéticos nos testes de polarização.



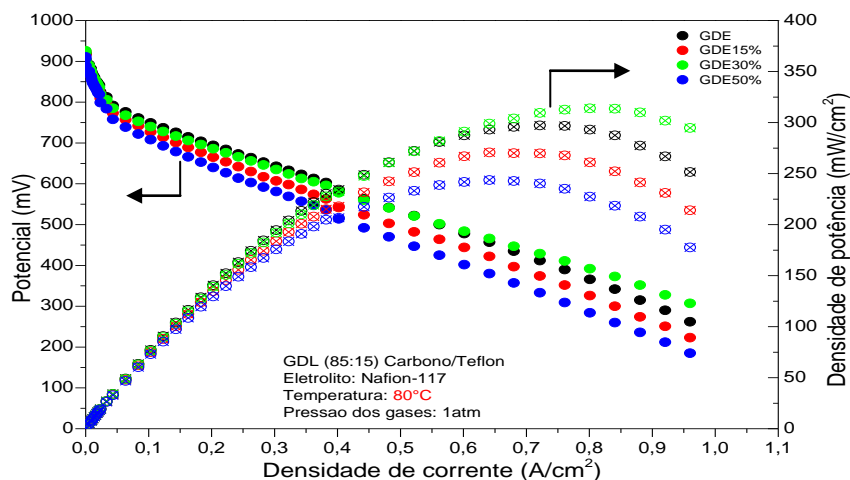
**Fig. 4.** Curvas de polarização potência vs densidade de corrente a 80 °C utilizando MEAs preparados com GDL(■), GDL1%(■), GDL3%(■) e GDL5%(■).

Observa-se que as curvas de polarização obtidas com GDLs preparadas com emulsificante apresentaram queda de potência acentuada que pode ser consequência do mau recobrimento do suporte de TC. Um recobrimento não uniforme prejudicaria o acesso e distribuição dos gases reagentes ao longo da camada catalítica. Quanto maior o teor de SPSInd na GDL, menor o desempenho apresentado pela FC, melhor visualizado nas curvas de potência (eixo direita). O MEA preparado com GDL sem emulsificante apresentou potência máxima superior de 297 Mw/cm<sup>2</sup>, enquanto o MEA preparado com GDL1%, GDL 3% e GDL5%, apresentaram 248, 213,5 e 167 mW/cm<sup>2</sup> respectivamente.

A **Fig. 5** apresenta curvas de polarização e densidade de potência, obtidas na temperatura de 80 °C, utilizando MEAs preparados com membrana Nafion-117, e com GDEs sem (GDE) em diferentes quantidades de SPInd na emulsão catalítica (GDE15%, GDE30%, GDE50%), usando GDLs sem emulsificante. Novamente, os melhores resultados de polarização foram obtidos para o MEA sem adição de polímero, entretanto a amostra com 30% do SPInd (GDE30%), apresentou o melhor resultado, equiparando-se ao desempenho obtido pelo MEA sem adição do polímero sulfonado.

A curva de densidade potência versus densidade de corrente fornece potência máxima gerada pela célula, sendo esta superior para o GDE30% na ordem de 313 mW/cm<sup>2</sup>, contra 297,22 mW/cm<sup>2</sup> para o GDE referência ou sem SPInd.





**Fig. 5.** Curvas de polarização de potência vs densidade de corrente a 80°C utilizando MEAs preparados com GDE(●),GDE15%(●), GDE30%(●) e GDE50%(●).

Na camada catalítica, as macromoléculas do polímero eletrólito fluorado (solução Nafion) envolvem as partículas de Pt/C fixando o catalisador num filme, tornando efetivo o transporte de prótons até o eletrólito polimérico ou membrana Nafion. Nas GDEs preparadas com o SPInd, parte do polímero eletrólito fluorado é substituído por este conforme o percentual usado. Nas GDEs com 30% de SPInd (GDE30%), além da quantidade de grupos sulfônicos do filme eletrólito fluorado, há os grupos sulfônicos do SPInd que podem influenciar no grau de hidratação da camada bem como no transporte de  $H^+$ . O desempenho da FC com o MEA preparado com a GDE30% foi superior ao preparado com a GDE15%, e ambos superiores ao preparado com GDE50%. Observou-se que o MEA obtido com GDE50% não apresentou um filme estável, devido a pouca quantidade do polímero eletrólito fluorado (solução de Nafion) para fixação e recobrimento da camada catalítica, já que o SPInd apresenta menor massa molar e maior transição vítrea, sendo esta quantidade prejudicial. Novos GDEs deverão ser testados utilizando-se quantidades adicionais aquela prevista para o polímero eletrólito fluorado.

## CONCLUSÕES

A adição de copolímero SPSInd na emulsão difusora foi benéfico na dispersão da emulsão e tamanho das partículas de carbono, porém não apresentou bons resultados quanto ao recobrimento do tecido de carbono, possivelmente devido a menor viscosidade da emulsão, ocasionando um arraste da mesma. O uso de teores de até 30% de SPInd na emulsão catalítica apresentou melhor desempenho, porém

a quantidade desta deve ser otimizada, devido a menor massa molar do SPInd comparado polímero eletrólito fluorado. O uso de SPInd na preparação da camada catalítica mostrou ser promissor, no entanto o teor a ser não deve impactar em redução da massa do polímero eletrólito fluorado em relação a massa do catalisador.

## REFERÊNCIAS

1. WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologias de células a combustível. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 538-546, 2000.
2. WANG, Y., CHEN, S. K., MISHLER, J., CHO, C. S., DROHER, C. X. ADROHER, X. C.; A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, Applications, and needs on fundamental research. **Applied Energy**, v.88, p.981-1007, 2011.
3. SHARAF, Z.; ORHAN, M. F. An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.32, p. 810-853, 2014.
4. SILVA, B.B.R.; SOARES.; SOARES, J.B.; Malfatti, C.F.; FORTE, M.M.C. Benzimidazole effect on the performance of polyelectrolyte membranes based on sulfonated hydrocarbon resin. **Journal of Membrane Science**, v. 374, p. 12-19, 2011
5. CIUREANU, M.; MIKHAILENKO, S. D.; KALIAGUINE, S. PEM fuel cells as membrane reactors: kinetic analysis by impedance spectroscopy. **Catalysis Today**, v. 82, p. 195-206, 2003.
6. KREUER, K. D.; PADDISON, S. J.; SPOHR, E.; SCHUSTER, M. Transport in proton conductors for fuel-cells applications: Simulations, elementary reactions, and phenomenology. **Chemical Reviews**, v. 104, p. 4637-4678, 2004.
7. SHAO, Y.; YIN, G.; GAO, Y. *Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell.* **Journal of Power Sources**, v. 171, p. 558-566, 2007.
8. MILLINGTON, B.; DU, S.; POLLET, B.G. The effect of materials on proton exchange membrane fuel cell electrode performance. **Journal of Power Sources**, v. 196, p. 9013-9017, 2011.
9. BECKER, C.M., BIAGINI, A.B.; FORTE, M.M.C.; AMICO, S.C.; VARGAS, J.V.C. Sulfonation and Characterization of Styrene-Indene Copolymers for the Development of Proton Conducting Polymer Membranes. **Polímeros**, v.22, p. 395-400, 2012.
10. BRUM, F. J.; LAUX, F. N.; FORTE, M. M. C. Synthesis of Hydrocarbon Polymers by Cationic Polymerization and Their Thermal Properties. **Designed Monomers and Polymers**, v. 16, p. 291-301, 2013.
11. MA, J., WANG, S., PENG, J., YUAN, J., YU, C., LI, J., JU, X., ZHAY, M.; Covalently incorporating a cationic charged layer into Nafion membrane by radiation-induced graft copolymerization to reduce vanadium ion crossover. **European Polymer Journal**, in press, 2013.
12. BRUM, F. J. B.; ZANATTA, F.G.; MARCZYNSKI, E.S.; FORTE, M. M. C.; POLETT, B. Synthesis and characterisation of a new sulphonated hydrocarbon polymer for application as a solid proton-conducting electrolyte. **Solid State Ionics**, v.263 p. 62-70, 2014.
13. HORIBA. Raman data and analysis – Raman Bands, Disponível em : <http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/Raman/bands.pdf> acesso em: 09 de Abril de 2014.

## **The use of electrolyte emulsifiers on the preparation of GDLs and GDEs for PEM fuel cells**

### **ABSTRACT**

*The direct conversion of chemical energy into electrical energy by fuel cells (FCs) intensified scientific and technological researches nowadays. The FCs are a viable alternative for sustainable energy production, which may, in the future, replace combustion engines and be able to load electronic devices. This study evaluated the use of two polymers electrolytes (sulphonated poly (styrene-indene – SPSInd; and sulphonated polyindene - SPInd) as emulsifiers in active carbon based emulsions, used in the preparation of gas diffusion layer (GDL) and catalytic layer (GDE), respectively. The GDLs and GDEs were evaluated by thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), and performance using a prototype of PEMFC. The use of SPSInd enhanced the homogenization of the layers of carbon fabric used as support. The use of SPInd increased the performance of the fuel cell, becoming potentially promising for use in the preparation of GDEs.*

*Keywords: gas diffusion layer, catalyst layer, polymer electrolyte, PEM, fuel cell.*