

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA

Jovani Della Flora Junior

**ESTRUTURAS MULTICAMADAS DE TI/TI-NB PARA APLICAÇÃO
EM ELETROLIZADORES PEM**

Santa Maria, RS
2019

Jovani Della Flora Junior

**ESTRUTURAS MULTICAMADAS DE TI/TI-NB PARA APLICAÇÃO EM
ELETROLIZADORES PEM**

Trabalho Final de Graduação apresentado ao
Curso de Graduação em Engenharia Mecânica
da Universidade Federal de Santa Maria
(UFSM. RS), como requisito parcial para
obtenção do grau de **Bacharel em
Engenharia Mecânica.**

Orientador: Prof^a. Dr^a. Natália De Freitas Daudt

Santa Maria, RS
2019

Jovani Della Flora Junior

**ESTRUTURAS MULTICAMADAS DE TI/TI-NB PARA APLICAÇÃO EM
ELETROLIZADORES PEM**

Trabalho Final de Graduação apresentado ao
Curso de Graduação em Engenharia Mecânica
da Universidade Federal de Santa Maria
(UFSM. RS), como requisito parcial para
obtenção do grau de **Bacharel em
Engenharia Mecânica.**

Aprovado em 04 de dezembro de 2019:

Prof^a. Dr^a. Natália De Freitas Daudt (UFSM)
(Presidente/Orientador)

Prof^a. Dr^a. Cristiane de Souza Javorsky (UFSM)

Prof. Dr. Inacio da Fontoura Limberger (UFSM)

Santa Maria, RS
2019

DEDICATÓRIA

Este trabalho é dedicado aos meus pais, Jovani Della Flora e Neiva Joana Della Flora, minhas irmãs Daiana Della Flora e Estéfany Della Flora, minha esposa Letícia Maciel Korsack que sempre me apoiaram e deram suporte sempre que precisei durante toda minha trajetória acadêmica.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a várias pessoas pela concretização deste trabalho, pelo auxílio, compreensão e dedicação e, de maneira especial, agradeço.

-À minha orientadora Prof^ª Natália De Freitas Daudt, pela oportunidade de realizar este trabalho, pela confiança, paciência e todos os ensinamentos enquanto estive no LASOMET.

-Ao professor Luís Otávio Bulhões à UFN pela realização dos ensaios eletroquímicos.

-Ao Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos (LMMM) do Centro de Ciências Naturais e Exatas da UFSM pelas análises de Difração de Raio X.

-Ao Professor Inácio da Fontoura Limberger, por todo apoio na execução dos experimentos.

-À Professora Cristiane Javorsky, ao Laboratório de Superfície do departamento de Física, pela utilização dos equipamentos.

-À CBMM, pelo fornecimento do pó de nióbio utilizado nos experimentos.

-Ao Núcleo de Automação e Processos de Fabricação (NAFA) pelo apoio na produção dos equipamentos.

-A todos os professores que tive durante a graduação, por toda dedicação e ensinamentos.

-Aos colegas de projeto por toda ajuda e apoio na preparação dos materiais e execução dos experimentos.

-A toda minha família, da qual sempre tive apoio e cobrança nos momentos necessários.

-A todos os colegas do curso e amigos, por todas as vivências, trocas de conhecimento e aprendizado pelos quais passamos.

-Aos meus amigos que dividiram apartamento e as dificuldades da vida de universitários, pela compreensão e momentos de distração.

*Sei perfeitamente como o tempo é precioso.
Aproveite o agora.*

(Stephen Hawking)

RESUMO

ESTRUTURAS MULTICAMADAS DE TI/TI-NB PARA APLICAÇÃO EM ELETROLIZADORES PEM

AUTOR: Jovani Della Flora Junior
ORIENTADORA: Natália De Freitas Daudt

Eletrolizadores do tipo PEM (*Proton Exchange Membrane*), são uma boa alternativa para o armazenamento da energia produzida em momentos de pico por fontes renováveis, tais como eólica e solar. Os eletrolizadores PEM convertem a energia excedente em hidrogênio que será posteriormente queimado ou utilizado para produzir energia elétrica em uma célula a combustível. Um dos grandes desafios para a aplicação em larga escala deste tipo de eletrolizador está relacionado à camada porosa de transporte de água, cargas elétricas e gás oxigênio produzido no processo, pois esta devido ao ambiente no qual atua precisa ter uma notória resistência à corrosão combinada a uma adequada permeabilidade, condutividade elétrica e resistência mecânica. O presente trabalho tem por objetivo investigar a adição de revestimentos a base de nióbio e titânio-nióbio em substratos de titânio poroso previamente sinterizados para aplicação em camadas porosas de transporte para eletrolizadores PEM. Os revestimentos foram obtidos a partir de *screen printing* de uma mistura de pós de nióbio e titânio com composição de 40 % em massa de Nb e 60 % em massa de Ti. Os filmes foram co-sinterizados em um reator de plasma em atmosfera inerte, e posteriormente caracterizados através de microscopia eletrônica de varredura para avaliação de sua microestrutura, difração de raio X para determinação de sua estrutura cristalina e através de ensaios eletroquímicos para verificação da resistência a corrosão das amostras. Nos os ensaios eletroquímicos, as amostras com o recobrimento da liga Ti40Nb, apresentaram melhores resultados, quando comparadas ao substrato de Ti sem recobrimento, mostrando-se promissor para o aumento da vida útil das camadas porosas de transporte e consequentemente do rendimento de eletrolizadores PEM.

Palavras-chave: Eletrolizador PEM, *screen printing*, chapas porosas de Ti, liga Ti-Nb, camada porosa de transporte.

ABSTRACT

TI / TI-NB AND TI / NB MULTI-LAYER STRUCTURES PRODUCTION FOR APPLICATION IN PEM ELECTROLIZERS

AUTHOR: Jovani Della Flora Junior

ADVISOR: Natália De Freitas Daudt

Proton Exchange Membrane (PEM) electrolyzers are a good alternative for storing energy produced by renewable sources such as wind and solar. PEM electrolyzers convert surplus energy into hydrogen that will later be burned or used to produce electricity in a fuel cell. Perhaps one of the major challenges for the large-scale application of PEM of electrolyser is related to the porous transport layer of water, electric charges and oxygen gas produced in the process. Due to the environment PEM eletrolizer, it must have a remarkable corrosion resistance combined with adequate permeability, electrical conductivity and strength. The present work aims to investigate the addition of niobium and titanium-niobium coatings on previously sintered porous titanium substrates for application as porous transport layers in PEM electrolyzers. The coatings were obtained by screen printing of a mixture of niobium and titanium powders with a composition of 40% weight of Nb and 60% weight of Ti. The films were co-sintered in plasma device under argon late, they was characterized by scanning electron microscopy to evaluate their microstructure, X-ray diffraction to determine their crystal structure and electrochemical tests to verify the corrosion resistance of the samples. The samples coated with the 60 Ti-Nb alloy showed an enhanced electrochemical performance compared to the uncoated Ti substrate. These results indicate that Ti coated with TiNb has the potential to increase durability of PTL and consequently the performance of PEM electrolyzers.

Key words: PEM electrolyzers, screen printing, porous titanium substrate, Ti-Nb alloy, porous transport layer.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Consumo mundial de energia.	13
Figura 2- Eletrolizador PEM.	18
Figura 3- Processo de <i>Screen-printing</i>	22
Figura 4- Funções da espátula durante o <i>screen-printing</i>	22
Figura 5- Sequência de operações para produção das amostras.	24
Figura 6- Equipamento de <i>screen printing</i>	25
Figura 7- Reator de plasma.	26
Figura 8- Chapas de inox.	27
Figura 9- Equipamento de difração de Raio X.	29
Figura 10- Célula eletrolítica.	30
Figura 11- Potenciostato.	30
Figura 12- MEV dos pós de (a) Ti, (b) Nb (antes da etapa de peneiramento) e (c) substrato de Ti esférico sinterizado.	32
Figura 13- Análise EDS (a) Ti, (b) NB.	32
Figura 14- Análise de Difração de Raio X do Titânio em pó.	33
Figura 15- Análise de Difração de Raio X do Nióbio em pó.	33
Figura 16- Análise de Difração de Raio X do substrato de Ti esférico sinterizado.	34
Figura 17- Amostras com camada depositada.	35
Figura 18- Imagem de MEV da seção transversal após a sinterização em plasma.	35
Figura 19- MEV da superfície da Camada sinterizada de Ti-40Nb.	36
Figura 20- Substrato e Camada sinterizada.	37
Figura 21- Ligação Ti-Nb (a) aumento de 6.500 vezes (b) aumento de 12.000 vezes.	37
Figura 22- difusão entre as partículas dos elementos.	38
Figura 23- Análise de EDS após sinterização.	39
Figura 24- DRX amostra com camada depositada (a) região de 20 a 60 ° e (b) destacando a região entre 37 e 39 °.	40
Figura 25- a) Amostras antes da sinterização b) Amostras após sinterização e ensaios eletroquímicos.	40
Figura 26- Primeira e terceira polarizações, amostra 1, 2 e 3.	41
Figura 27- Log da terceira polarizações, amostra 1, 2 e 3.	42
Figura 28- Substrato de Ti após ensaio de polarização.	43
Figura 29- Amostra 3 após ensaio de polarização.	44
Figura 30- análise de EDS Substrato de Ti.	45
Figura 31- análise de EDS amostra com deposição da liga Ti40Nb (amostra 15).	45
Figura 32- análise de EDS amostra com deposição da liga Ti40Nb (amostra 16).	46
Figura 33- DRX substrato de Ti após ensaio de polarização.	47
Figura 34- DRX substrato de Ti revestido com Ti40Nb, (a) amostra 2 e (b) amostra 3, após ensaio de polarização.	48

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PEM	Polymer Electrolyte Membrane
UFSM	Universidade Federal de Santa Maria
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva
DRX	Difração de Rraio X
ICCD	International Center for Diffraction Data
PTL	Porous Transport Layer
REO	Reação de Evolução do Oxigênio
REH	Reação de Evolução do Hidrogênio

LISTA DE SÍMBOLOS

O	Oxigênio
H	Hidrogênio
H ₂ O	Água
H ⁺	Cátion de hidrogênio
OH ⁻	Íon hidroxila
H ₂	Gás Hidrogênio
O ₂	Gás Oxigênio
Nb	Nióbio
Ti	Titânio
V	Volt
A	Corrente
cm ²	Centímetros quadrados
ΔG	Energia livre de Gibbs
ΔH	Entalpia
F	Constante de Faraday
C	Coulumb
V _{rev}	tensão reversível
V _{tn}	Tensão termo-neutra
Ti40Nb	Liga com 60% de titânio e 40% de nióbio
Ω	Ohm
η	Eficiência de Tensão
Z	Número de mols

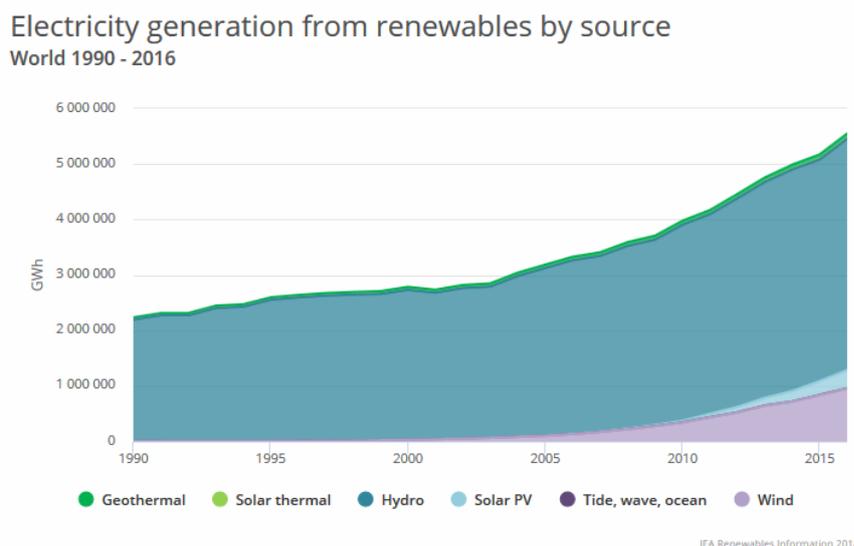
SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	JUSTIFICATIVA	15
1.2	OBJETIVOS	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	ELETRÓLISE DA ÁGUA	16
2.2	ELETROLIZADORES PEM	18
2.3	CAMADAS POROSAS DE TRANSPORTE	20
2.4	SCREEN-PRINTING	21
3	MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1	MATERIAIS	24
3.2	SCREEN PRINTING	24
3.2.1	Preparação da suspensão	25
3.2.2	Impressão	26
3.2.3	Sinterização	26
3.3	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	28
3.3.1	Microscopia Eletrônica de Varredura	28
3.3.2	Difração de Raios X	28
3.4	AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS	29
3.4.1	Curvas de polarização	31
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE TRABALHO	32
4.2	DEPOSIÇÃO POR SCREEN PRINTING	34
4.3	SINTERIZAÇÃO EM REATOR DE PLASMA	36
4.4	CURVAS DE POLARIZAÇÃO	41
4.5	AVALIAÇÃO DA MICROESTRUTURA E COMPOSIÇÃO APÓS ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	43
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	49
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	50
	REFERÊNCIAS	51

1 INTRODUÇÃO

Com o intuito de substituir a matriz energética fóssil, que ainda é dominante, as energias renováveis como solar e eólica apresentam uma alternativa ecologicamente amigável e demonstram um crescimento substancial, principalmente após o ano de 2010, como demonstrado na Figura 1. Porém, como toda inovação, estas tecnologias trazem consigo alguns desafios, um deles consequência do caráter intermitente, inerente a estas fontes de energia, são os picos de produção em determinados momentos e em outros uma produção nula. Como pode ser exemplificado pela produção de energia através de painéis fotovoltaicos, os quais produzem em sua capacidade máxima durante os momentos de alta insolação enquanto, durante a noite, sua produção é zerada. Outros fatores também podem ser citados, como a sazonalidades dos ventos que interferem na geração de turbinas eólicas, ou ainda como cita Mills (2009), a interferência das nuvens, dos dias parcialmente nublados, na energia fotovoltaica, que pode provocar alterações de cerca de 60% da capacidade instalada em segundos. Portanto, armazenar a energia obtida durante picos de produção das fontes renováveis, e, recuperar esta energia com certa agilidade, é um desafio que deve ser superado para que estas possam se estabelecer, propiciando assim a substituição da matriz energética fóssil.

Figura 1- Consumo mundial de energia.



Fonte: IEA.

A forma mais difundida para armazenar energia elétrica é através de baterias de chumbo ácido, Lítio e Níquel-Cádmio. Porém a maioria das baterias contém metais pesados como o chumbo, cujo manuseio inadequado pode causar contaminações ao solo (PANDEY, J.; PANDEY, U., 2009) ou a contaminação de pessoas, atingindo seus sistemas nervoso, sanguíneo entre outros (TONG; SCHIRNDING; PRAPAMONTOL, 2018). Além disso, as baterias em geral perdem eficiência com o tempo, não transformam 100% da energia e seu funcionamento é afetado pela temperatura. Uma alternativa a utilização de baterias é a produção de gás hidrogênio por meio da eletrólise da água e armazená-lo, para posterior consumo. O H₂ produzido durante os momentos de pico, pode ser convertido em energia elétrica em uma célula a combustível e quando necessário, suprir as demandas da rede de energia, ou utilizando o H₂ diretamente como combustível (BARBIR, 2005).

Por volta do ano de 1789 a eletrólise alcalina da água foi realizada pela primeira vez por Troostwijk e Diemann, obtendo como produto de tal reação duas partes de hidrogênio e uma parte de oxigênio, desde então este é o método de produção de hidrogênio que o produz com pureza mais elevada (CARMO *et al.*, 2013). Mais tarde, outras formas de eletrólise da água foram desenvolvidas, tais como, o eletrolizador do tipo membrana trocadora de prótons (PEM - Polymer Electrolyte Membrane) em 1960 o eletrolizador de óxido sólido em 1980, que trouxeram consigo algumas vantagens e desvantagens (CARMO *et al.*, 2013).

A eletrólise PEM apresenta algumas vantagens quando comparada aos demais tipos de eletrólises, como por exemplo, a alta eficiência dada pela utilização de elevadas densidades de corrente, manutenção da eficiência trabalhando em cargas parciais, e baixas temperaturas de operação (CARMO *et al.*, 2013). Além da possibilidade de integração com fontes renováveis de energia (BARBIR, 2005).

Logo as células eletrolíticas são promissoras para produção de hidrogênio sustentável, utilizado como portador de carga. Entretanto, um dos desafios para direcionar a eletrólise PEM ao mercado é a camada porosa de transporte que oxida durante o funcionamento do eletrolizador levando a uma perda de eficiência.

A camada porosa de transporte, que é o objeto deste estudo, é a parte responsável pelo transporte da água da placa bipolar até a camada catalítica e retorno das moléculas de O₂. Segundo Nie e Chen (2010), algumas das qualidades que devem estar presentes na camada porosa de transporte são: uma notória resistência à corrosão, devido à presença de oxigênio e o potencial elétrico nela aplicada; a camada também será responsável pela condução dos

elétrons que atuam nas reações, para tal, é necessário que apresente uma boa condutividade elétrica; assim como, deve providenciar suporte físico para a membrana polimérica e produzir a menor restrição possível para o escoamento dos gases.

Neste trabalho, foram desenvolvidas estruturas multicamadas através de uma combinação de ligas de Ti e Nb visando à aplicação em camadas porosas de transporte. A adição de uma camada de Ti-Nb sobre um substrato de Ti visa melhorar a resistência à corrosão e por consequência o desempenho e a vida útil dos eletrolizadores PEM.

1.1 JUSTIFICATIVA

A crescente demanda por energia, assim como, a busca pela substituição da matriz energética fóssil trás consigo alguns desafios, como o armazenamento da energia produzida por fontes renováveis. Uma das soluções empregadas é a produção do gás hidrogênio com o excesso de energia gerada nos momentos de pico de produção de energia.

Eletrolizadores PEM são citados na literatura como a melhor opção para produzir hidrogênio com um reduzido impacto ambiental. Logo, seu aprimoramento é fundamental para melhorar o desempenho e ampliar sua gama de aplicações, além de reduzir desperdícios de energia. Atualmente, as camadas porosas de transporte são confeccionadas, em sua maioria, por titânio revestido com platina. Neste trabalho, foi utilizado uma combinação de titânio e nióbio, o visando aumentar a resistência à corrosão das camadas. em relação ao titânio puro e reduzir custos de materiais em relação a Ti revestido com platina.

1.2 OBJETIVOS

Os principais objetivos desse estudo são:

- Desenvolver estruturas multicamadas a base de Nb e Ti para aplicação em camadas porosas de transporte para eletrolizadores PEM.
- Investigar o potencial da técnica de *screen printing* para produção de camadas porosas de transporte feitas a partir de Nb e Ti.
- Avaliar a microestrutura das camadas porosas produzidas.
- Testar as propriedades eletroquímicas.
- Aferir a resistência à corrosão.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ELETRÓLISE DA ÁGUA

O processo de eletrólise da água se dá pela separação dos átomos que compõem sua molécula. Como a molécula da água (H₂O) é composta por dois átomos de hidrogênio e um de oxigênio, sua separação promove o surgimento de duas partes de gás hidrogênio para cada parte de gás oxigênio como mostrado na equação (1). Em vista disso, sempre estão presentes as formas iônicas H⁺ e OH⁻ dissolvidas na água em uma determinada porcentagem e segue a reação de equilíbrio (2) (ZOULIAS *et al.*, 2004).

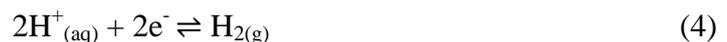


A dissociação da água não é um processo que ocorre espontaneamente, logo é necessário o fornecimento de energia para que este se desenvolva. No caso da eletrólise a energia é fornecida na forma de energia elétrica aplicada em eletrodos imersos na água a ser dissociada. Segundo Bockris; Conway; Yeager (1981) um eletrolizador produz um fluxo de bolhas de hidrogênio proveniente do cátodo, assim como de oxigênio vindo do ânodo, formadas pela decomposição da água com suas reações apresentadas a seguir.

Ânodo:



Cátodo



Conforme Zoulias *et al.* (2004), a quantidade de gases produzida na eletrólise é dependente da corrente aplicada nos eletrodos, quanto maior a corrente, ou seja, maior a densidade de corrente (A/cm²), maior a quantidade de gases produzidos no processo.

Para seu contínuo funcionamento, a célula necessita de um contínuo suprimento de água para suprir a parcela que é decomposta nos referidos gases. Esta água de reposição precisa ser deionizada para que impurezas como cloretos, cálcio e magnésio não se acumulem no sistema e tragam problemas ao seu funcionamento.

Como o eletrolizador é um dispositivo eletroquímico, este se comporta segundo as leis da termodinâmica, convertendo energia elétrica e calor em energia química. Como é um processo não espontâneo, sua energia livre de Gibbs adquire um valor maior que zero ($\Delta G > 0$), assim como uma entalpia maior que zero por ser um processo endotérmico ($\Delta H > 0$). O processo reverso a eletrólise pode ser encontrado nas células a combustíveis (URSUA; SANCHIS; GANDIA, 2012).

Para o processo de eletrólise ocorrer é necessário que uma tensão mínima seja aplicada entre os eletrodos, que é chamada de tensão reversível (V_{rev}). A tensão reversível, calculada através da equação 5 na qual, z é o número de mols de elétrons transferidos por mol de hidrogênio produzido e F é a constante de Faraday (96.485 C/mol) (URSUA; SANCHIS; GANDIA, 2012).

$$V_{rev} = \frac{\Delta G}{z * F} \quad (5)$$

Devido à energia térmica necessária para o processo, que deve ser suprida na forma de energia elétrica para um eletrolizador que atua em condições normais de temperatura e pressão, é necessária uma tensão mínima que supra esta demanda, também conhecida como tensão termo-neutra (V_{tn}), a qual é determinada pela equação 6 (URSUA; SANCHIS; GANDIA, 2012).

$$V_{tm} = \frac{\Delta H}{z * F} \quad (6)$$

Considerando a operação de um eletrolizador em condições de temperatura de 25° C e 1 atm os valores encontrados para as equações 5 e 6 são de respectivamente $V_{rev} = 1,229V$ e $V_{tm} = 1,481V$, sendo assim, para a maioria dos dispositivos eletrolizadores comerciais a tensão mínima de operação é de 1,481V, porém esta tensão sofre grande influência da pressão e temperatura em que este dispositivo irá operar (URSUA; SANCHIS; GANDIA, 2012).

A partir do valor de referência de 1,481V pode-se estimar a eficiência de tensão do eletrolizador como sendo a divisão do valor de referência pelo valor de tensão V no qual o dispositivo esta operando, conforme a equação 7 (BOCKRIS; CONWAY; YEAGER, 1981).

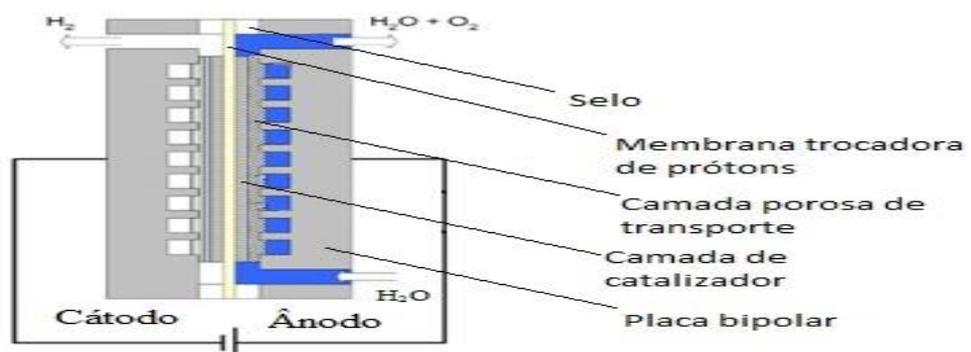
$$\eta = \frac{1,481}{V} * 100 \quad (7)$$

Uma tensão de operação do eletrolizador maior do que a tensão de referência é necessária devido às perdas inerentes ao sistema, tais como, a resistência elétrica dos componentes e perdas de calor para o ambiente.

2.2 ELETROLIZADORES PEM

O eletrolizador PEM foi desenvolvida pela Empresa *General Electric* nos anos setenta (NUTTALL; FICKETT; TITTERINGTON, 1975) e é composta pelas seguintes partes apresentadas na figura 2: placa bipolar, a qual é formada por uma placa com sulcos onde a água a ser eletrolisada flui; membrana trocadora de prótons (*Proton Exchange Membrane*), que é responsável pelo transporte dos íons H^+ do ânodo para o cátodo; camada de catalisador (*catalyst layer*) que auxilia nas reações químicas e a camada porosa de transporte de gás, elétrons e água (*porous transport layer*), também chamada de coletor de corrente, que permite o transporte da água até a camada de catalisador assim como a passagem dos gases e elétrons resultantes das reações.

Figura 2- Eletrolizador PEM.



Fonte: Electrolysis Hydrogenics, 2019 (Adaptado).

Segundo Carmo *et al.* (2013), devido aos seus aspectos construtivos e principalmente à membrana trocadora de prótons, as células eletrolíticas PEM podem operar com elevadas densidades de corrente chegando a valores superiores a 2 A/cm² o que reduz os custos operacionais e o custo total de implementação deste eletrolizador, dado ao fato de que, quanto maior é a densidade de corrente mais hidrogênio é produzido. Além disso, a eficiência do eletrolizador se mantém em praticamente toda a faixa de operação e o eletrolizador apresenta uma rápida resposta a alterações de carga.

Outro aspecto positivo em relação às células eletrolíticas PEM diz respeito à alta pressão de operação que pode ser aplicada, podendo chegar a valores de 350 bar em eletrolizadores comerciais, o que trás a vantagem de entregar o hidrogênio produzido já a uma elevada pressão, reduzindo assim os esforços posteriores de eventuais pressurizações. A alta pressão de trabalho aumenta a vida útil da membrana trocadora de prótons evitando sua desidratação e preservando sua integridade, porém, aumenta também o transporte de hidrogênio para o lado do ânodo onde o oxigênio é produzido, e para manter a segurança deve-se manter a quantidade de hidrogênio dissolvido no oxigênio no máximo em 4% em volume (MILLET *et al.*, 2010). Além disso, a sua configuração apresenta um tamanho compacto, o que permite seu fácil acoplamento a fontes renováveis de energia (MEDINA; SANTARELLI, 2010).

Como a membrana trocadora de prótons impõem um regime ácido no eletrolizador é necessário o uso de materiais nobres para suportar o ambiente corrosivo causado pela eletrólise, com valores de PH baixos de aproximadamente 2, principalmente quando submetidos a uma tensão próxima de 2 V e densidades de corrente elevadas. Somente metais nobres como platina, irídio e rutênio são capazes de tolerar situações extremas como esta e manter o funcionamento da célula (CARMO *et al.*, 2013). Em especial cita-se o irídio pelo seu alto custo e por ser um metal raro, cerca de 40 vezes mais raro que o ouro e 10 vezes mais raro do que a platina (MITCHELL; KEAYS, 1981).

As reações de evolução do hidrogênio (REH) se desenvolvem no cátodo, e elementos nobres precisam ser utilizados para garantir a eficiência da reação. Segundo Miles e Thomason (1976), os elementos com melhores desempenhos em ordem decrescente são Pd > Pt > Rh > Ir > Re > Os > Ru > Ni , sendo que catalizadores de Pt são os mais usados (CARMO *et al.*, 2013). Já para as reações de evolução do oxigênio (REO) que se desenvolve no ânodo os elementos com melhores desempenhos catalítico em ordem decrescente, segundo

Miles e Thomason (1976), são $\text{Ir} \approx \text{Ru} > \text{Pd} > \text{Rh} > \text{Pt} > \text{Au} > \text{Nb}$. Sendo que, misturas de RuO_2 com IrO_2 em pequenas proporções (cerca de 20% de IrO_2) são catalizadores mais utilizados no ânodo. Uma vez que pequenas quantidades de IrO_2 estabilizam o RuO_2 fazendo com que as taxas de corrosão caiam a valores de cerca de 4% do que o valor apresentado pelo RuO_2 quando aplicado sozinho (KÖTZ; STUCKI, 1986).

2.3 CAMADAS POROSAS DE TRANSPORTE

O foco de estudo, do presente trabalho, são as camadas porosas de transporte de eletrolizadores PEM, mais especificamente a camada posicionada na parte anódica do eletrolizador, a qual é responsável pelo transporte da água, cargas elétricas e gás oxigênio produzido no processo. Segundo Carmo *et al.* (2013), requisitos como a estrutura, tamanhos, formatos e distribuição dos poros, bem como, capacidade de conduzir corrente e resistência do material a corrosão, são fatores chave para o desenvolvimento e otimização das camadas porosas de transporte.

As camadas porosas de transporte disponíveis comercialmente para eletrolizadores PEM, geralmente são confeccionadas de titânio sinterizado a partir de pós com partículas esféricas, e para melhor seu desempenho, elas são normalmente revestidas com filme fino de platina, o que eleva seu custo (CARMO *et al.*, 2013).

O tamanho do poro é um fator de suma importância para as camadas porosas de transporte. Visto que a água deve ser suprida para a camada catalítica e o oxigênio deve ser removido, sempre em contracorrente, um tamanho de poro grande facilita o transporte de massa, porém reduz os contatos entre as partículas do material, aumentando a resistência elétrica da camada. Já um tamanho de poro pequeno diminui a resistência elétrica da camada, mas em contra partida aumenta a resistência ao transporte de massa. Sendo assim, é necessário um tamanho de poro ótimo que reduza ao mínimo, as resistências, tanto elétrica quanto ao transporte de massa (LETTENMEIER *et al.*, 2017).

Para Grigoriev *et al.* (2009), a micro estrutura das camadas porosas de transporte possuem uma função essencial na eficiência geral do eletrolizador e os parâmetros otimizados para sua construção são descritos no quadro 1.

Quadro 1- Parâmetros otimizados para a camada porosa de transporte.

Espessura	Porosidade	Tamanho do poro	Tamanho da partícula	Permeabilidade do gás	Resistência elétrica específica
0,8 mm-2 mm	20%-50%	5 μm - 30 μm	25 μm - 250 μm	1 . 10 ⁻¹³ m ² - 1 . 10 ⁻¹¹ m ²	5 m Ω . cm - 10 m Ω

Fonte: Grigoriev *et al.* (2009) (adaptado).

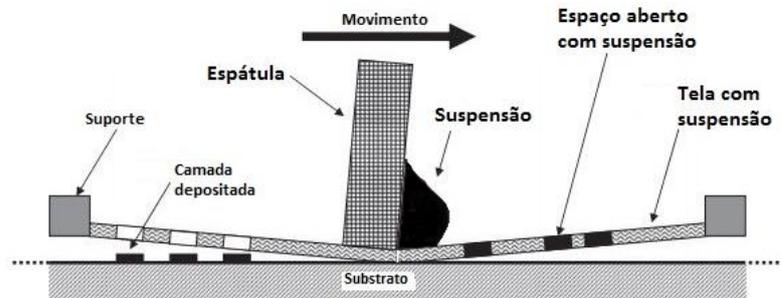
OJONG *et al.*, (2017) mostrou que camadas porosas de transporte com espessuras inferiores a 0,5 mm ampliam a performance do eletrolizador, dado ao fato de que facilitam o transporte de massa através da camada, porém, dado a sua reduzida espessura, suas propriedades mecânicas acabam por se reduzir, podendo acarretar no rompimento da mesma durante a operação do eletrolizador.

2.4 SCREEN-PRINTING

A técnica de deposição de material por *screen-printing*, muito utilizada na produção de células fotovoltaicas, consiste na utilização de uma tela formada por fios de nylon ou aço, com tamanho de aberturas definido e dependente do diâmetro do fio e quantidade destes, são classificadas pelo seu *mesh*, que é o número de aberturas por polegada linear.

Durante a realização da técnica, é colocado sobre a tela uma porção de uma suspensão que contém o material que se deseja depositar, logo após passa-se um rodo ou espátula sobre a mesma, o que pressiona a suspensão e a faz passar pelas aberturas, promovendo o assentamento de finas camadas do material sobre o substrato (SANZ *et al.*, 1999). A figura 3 ilustra este processo.

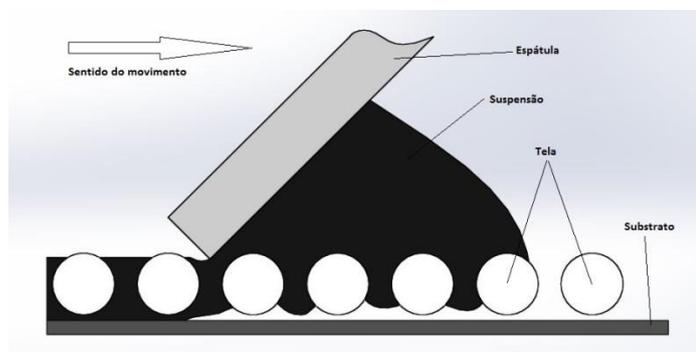
Figura 3- Processo de *Screen-printing*.



Fonte: Krebs (2009) (Adaptado).

Segundo Sanz *et al.* (1999), durante o processo de deposição a espátula possui duas funções: forçar a tela para entrar em contato com o substrato e, empurrar a suspensão para passar pelas aberturas da tela e remover a suspensão remanescente, que é sua função principal como demonstrado na Figura 4.

Figura 4- Funções da espátula durante o *screen-printing*



Fonte: Sanz *et al.* (1999) (Adaptado).

A quantidade de material depositado e a espessura da camada dependem do *mesh* da tela, diâmetro dos fios e seu trançado, pois, estes parâmetros determinam o tamanho dos espaços vazios da tela. Espaços estes que são preenchidos pela suspensão que posteriormente é depositada no substrato; além disso, a espessura depende das propriedades reológicas da suspensão e da distância entre o substrato e a tela. Vale salientar que, qualquer alteração na tela que varie seu volume causa alteração na quantidade de material depositado (SANZ *et al.*, 1999).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento deste trabalho foram estudadas três amostras, a primeira amostra: uma chapa de titânio puro, com partículas esféricas sinterizado, utilizado como referência; a segunda amostra: chapa de titânio puro com a deposição de uma camada de nióbio puro e a terceira amostra: chapa de titânio puro com a deposição da liga de Ti40Nb conforme o quadro 2.

Quadro 2- Composição das amostras estudadas.

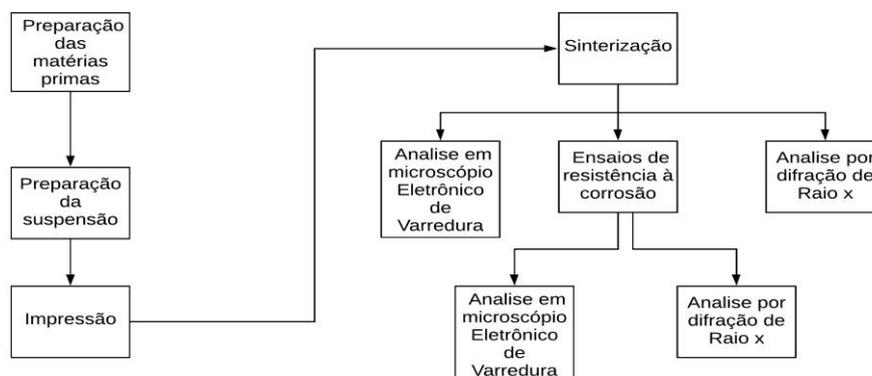
Amostra	Substrato	Sinterização do substrato	Revestimento	Co-sinterização
Ti	Titânio	850 °C vácuo	-	-
Ti/Nb	Titânio	850 °C vácuo	Nb	Plasma
Ti/Ti40Nb	Titânio	850 °C vácuo	Ti40Nb	Plasma

Fonte: Autor.

Os substratos de titânio foram fabricados previamente através do processo *tape casting* seguido por sinterização. Os revestimentos de Nb e Ti40Nb foram obtidos através da técnica de *screen printing* em um equipamento construído na UFSM, na sequência as amostras foram sinterizadas e caracterizadas.

Para a realização do trabalho foram produzidas 4 amostras. A amostra 1, o substrato de Ti puro, a amostra 2 e 3, o substrato de Ti revestido com a liga Ti40Nb e a amostra 4, o substrato de Ti revestido com Nb puro. A sequência de operações, realizadas para a produção das amostras estudadas, seguem o fluxograma da Figura 5.

Figura 5- Sequência de operações para produção das amostras.



Fonte: Autor.

3.1 MATERIAIS

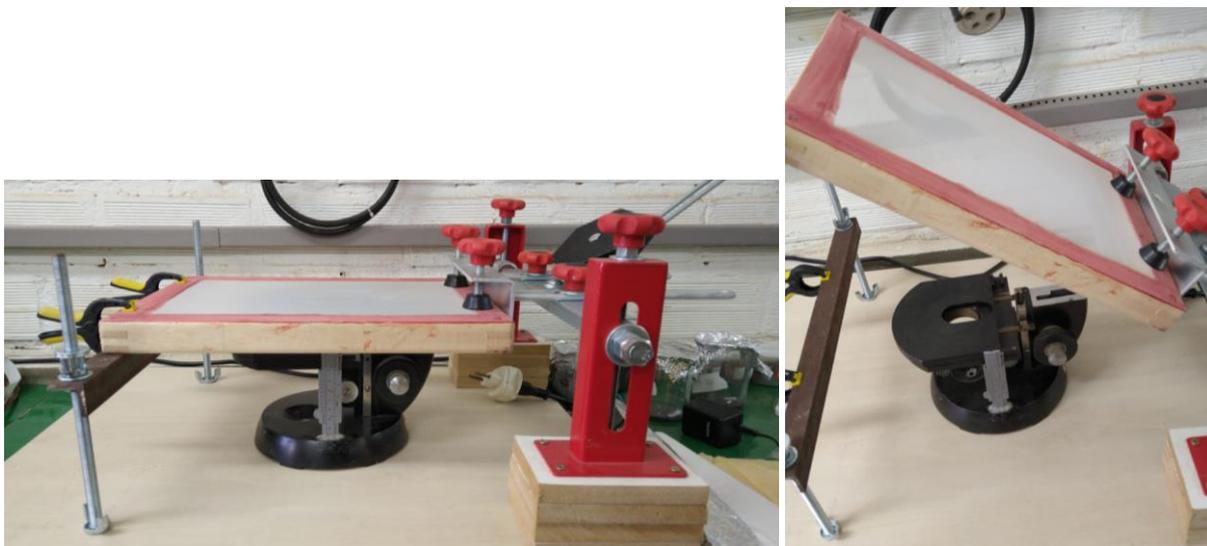
Como material de partida foram utilizados pó de titânio com 300 mesh fornecido pela empresa AlfaAeser e pó de nióbio fornecido pela empresa CBMM. Para preparação da suspensão para o *screen printing* foram utilizados os seguintes reagentes ciclo-hexanol (Sigma Aldrich), etilcelulose (Colorcon). Como substrato para o *screen printing* foram utilizados chapas porosas de titânio produzidos previamente no *Forschungszentrum Jülich* por *tape casting* de uma suspensão de titânio de partículas esféricas ou aciculares seguida por sinterização em alto vácuo a 850 °C. Detalhes da fabricação destes substratos podem ser encontrados na literatura (HACKEMÜLLER *et al.*, 2019).

A preparação dos materiais iniciou pela separação mecânica do nióbio em pó metálico, por meio de peneiras. Neste trabalho, foi utilizada somente a porção de material com tamanho de partícula menor do que 0,06 mm.

3.2 SCREEN PRINTING

O equipamento de *screen printing* é composto por uma tela presa em um sistema basculante em uma das extremidades e apoiada em outra para manter a tela paralela à base do equipamento, o porta-amostra é constituído por uma base com regulagem de altura para possibilitar a aproximação ou o afastamento da amostra à tela. Na figura 6 pode-se observar o equipamento.

Figura 6- Equipamento de *screen printing*.



Fonte: Autor.

Para realizar a deposição de material, baixa-se a tela e com presilhas é realizada sua fixação no apoio, a amostra é fixa no porta-amostra e sua distância em relação a parte inferior da tela é ajustada. Deposita-se a suspensão sobre a tela e com a espátula esta é espalhada, formando uma camada uniforme sobre a amostra.

O equipamento foi construído pelo autor e encontra-se disponível no Laboratório de Soldagem e Microscopia Eletrônica (LASOMET) do departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Maria.

3.2.1 Preparação da suspensão

A suspensão utilizada para fabricação dos revestimentos de Ti-Nb, por *screen-printing*, é composta por uma parte líquida e outra de pó, a composição dos pós é de 60% em massa de titânio e 40% em massa de nióbio. A parte líquida é constituída por 94% em massa de ciclo-hexanol e 6% em massa de etilcelulose CP5. A proporção de líquidos/sólidos na suspensão foi de aproximadamente 75% em volume de líquidos e 25% de pós. Sendo que, para produzir 30 ml de suspensão foram utilizados 20,02 g de titânio; 13,34 g de nióbio; 0,926 g de etilcelulose e 14,505 g de ciclo-hexanol. A suspensão para a preparação de amostras com deposição de nióbio puro foi preparada da mesma forma, porém, sem a adição de titânio.

3.2.2 Impressão

Previamente a impressão, as chapas de titânio foram cortadas em pedaços de aproximadamente 1x5 cm e limpas em uma solução de álcool isopropílico em ultrassom por 30 minutos e então secas a 60 °C com jato de ar quente.

De posse da suspensão preparada e das chapas de titânio limpas, estas foram presas ao porta-amostra do equipamento de *screen printing*, a tela presa ao apoio, a distância da amostra à tela foi ajustada. Após este procedimento verteu-se a solução sobre a tela e com a espátula esta foi espalhada de modo uniforme sobre as amostras, depositando assim, uma fina e uniforme camada de material. Na sequência, as amostras foram secas e preparadas para a sinterização.

3.2.3 Sinterização

A sinterização foi realizada em um reator de plasma, figura 7, que se encontra no laboratório de Superfícies do Departamento de Física. Para tal, as amostras com a camada depositada, foram sobrepostas com outro pedaço da chapa de Ti puro, a fim de evitar contaminação com material do forno. Então posicionadas entre duas chapas de aço inox, de formato aproximadamente quadrado com os cantos perfurados, figura 8, estas chapas foram presas uma a outra por parafusos M10, no intuito de comprimir a camada depositada contra a chapa base e assim facilitar o processo de sinterização e evitar o abaulamento das chapas durante a sinterização.

Figura 7- Reator de plasma.



Fonte: Autor.

Figura 8- Chapas de inox.



Fonte: Autor.

Após posicionadas as amostras e as chapas firmemente apertadas uma contra a outra, estas foram posicionadas no reator, procedeu-se a evacuação deste, para remover tanto quanto possível o oxigênio presente dentro do mesmo. Após o nível de vácuo se estabilizar a fonte foi ativada, e o gás argônio liberado no interior da câmara do reator para garantir uma atmosfera inerte, a pressão do gás utilizada foi de 6×10^{-2} mBar, na sequência a tensão foi elevada gradativamente para limpar as peças no plasma, até atingir os valores máximos de corrente de 0,492 A e tensão 850 V. Após alcançar estes valores, as amostras foram mantidas durante três horas no processo, ao findar o tempo a fonte foi desligada para que o reator esfriasse, porém, manteve-se a atmosfera inerte até que o mesmo atingiu a temperatura ambiente.

Ao fim da sinterização, observou-se que os filmes de nióbio puro não foram sinterizados, acredita-se que a temperatura atingida no reator não foi suficiente alta para promover a sinterização do Nb, sendo que, esta temperatura é de aproximadamente 1500° C. Assim, o pó de nióbio não aderiu às chapas base, inviabilizando prosseguir com os experimentos nestas amostras. Entretanto, as amostras com revestimento da liga de Ti-Nb, obtiveram uma sinterização inicial do filme de Ti40Nb sendo adequadas para dar sequência ao trabalho.

3.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Para a caracterização microestrutural das amostras foram realizadas imagens através do Microscópio Eletrônico de Varredura, para verificação da microestrutura formada após a sinterização das amostras, assim como avaliar a porosidade obtida no material. E para verificar a composição das fases formadas utilizou-se a análise de Difração de Raio X.

3.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

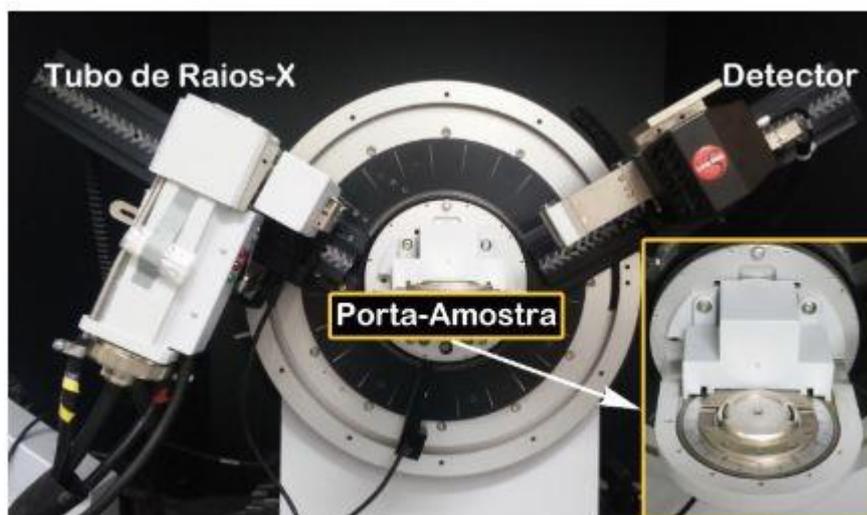
Um microscópio eletrônico de varredura produz um feixe de elétrons de alta energia, que é direcionado para a amostra a ser analisada, estes elétrons interagem com a superfície da amostra e produzem uma grande gama de sinais que são captados por detectores e por fim produzem a imagem da superfície da amostra. Para realizar as imagens das amostras antes e após a sinterização foi utilizado um MEV do modelo JEOL JSM 6360 (Jeol, USA) e acoplado a este esta o sistema de EDS NEDS da Bruker instalado no Laboratório de Microscopia Eletrônica do departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Maria.

3.3.2 Difração de Raios X

A técnica de análise por difração de raios X permite determinar as fases cristalinas presentes nos materiais. Sendo assim, por meio do posicionamento dos picos de intensidade presentes no difratograma é possível obter informações a respeito de composição da estrutura cristalina (Cullity, 1978).

As análises de difração de Raio X, foram realizadas no Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos do Centro de Ciências Naturais e Exatas da UFSM. O equipamento utilizado foi um Bruker D8-Advance (figura 9), com detector linear de estado sólido, mostrado na figura. O equipamento conta com goniômetro na configuração Bragg-Brentano (θ - 2θ), tubo de raios X com alvo de cobre (radiação cobre $k\alpha$) (SCHNEIDER, 2017).

Figura 9- Equipamento de difração de Raio X.



Fonte: (SCHNEIDER, 2017).

3.4 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS

As propriedades eletroquímicas das amostras foram testadas no laboratório do PPGNano da Universidade Franciscana na cidade de Santa Maria, Rio Grande do Sul, para tal foi realizado o ensaio de polarização em uma célula eletroquímica composta por um eletrodo de trabalho (amostra a ser ensaiada) um contra eletrodo de Platina (Pt) e um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl). Para a realização dos testes, todos os eletrodos foram submersos em um eletrólito, composto por ácido fosfórico em concentração de 0,1 molar. A utilização deste ácido foi selecionada por ele simular o ambiente encontrado em eletrolizadores do tipo PEM. A figura 10 apresenta a célula eletroquímica e seus componentes.

Figura 10- Célula eletrolítica.



Fonte: (ARNEMANN, 2019).

Para aplicar a tensão e a corrente aos eletrodos na realização dos testes e para coleta de dados foi utilizado um potenciostato PGSTAT302 da Metrohm Autolab, apresentado na figura 11.

Figura 11- Potenciostato.



Fonte: Autor.

3.4.1 Curvas de polarização

As curvas de polarização foram obtidas através do ensaio de mesmo nome que teve por objetivo determinar o comportamento do material ensaiado frente às alterações de tensão aplicadas. Por meio de um gráfico de Corrente x Tensão, é avaliada o nível de corrente que o material conduz em diferentes potenciais. Para este ensaio, o valor de corrente apresentado por um material é influenciado pelo nível de passivação do mesmo. De modo que, quanto maior o valor de corrente apresentado para um determinado potencial, menor é a passivação do mesmo, logo, menor é sua resistência à passagem de corrente.

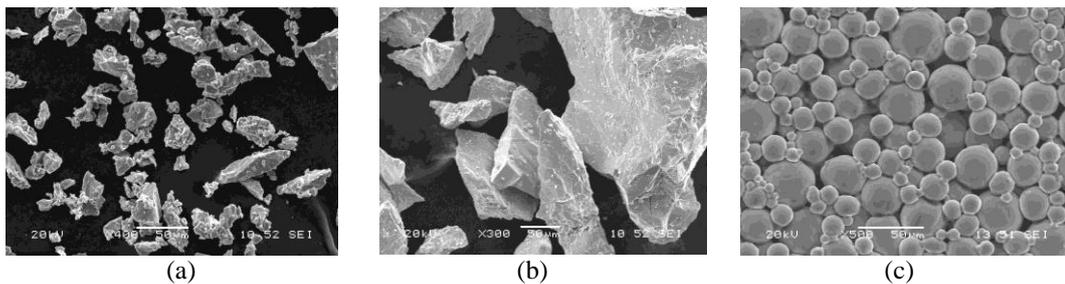
Para este estudo, foi realizado o ensaio de polarização variando-se a tensão fornecida de 0 a 2 Volts a uma taxa de variação de 5mV por segundo, que é a faixa de tensão a qual normalmente um eletrolizador PEM é submetido. O ensaio foi repetido três vezes para cada amostra e as curvas de cada ensaio plotadas em um mesmo gráfico.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE TRABALHO

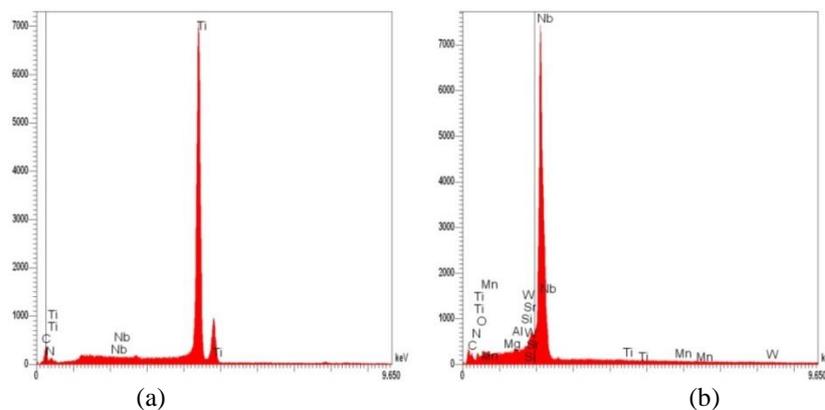
Primeiramente, a morfologia e tamanho dos pós metálicos e do substrato de Ti foram investigados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (Figura 12), realizando as imagens do material que foi utilizado, na sequência, a composição química foi analisada por Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDS) (figura 13), e por último as fases presentes foram determinadas por difração de Rraio X (DRX) (Figuras 14, 15 e16), para apurar a natureza do material de trabalho.

Figura 12- MEV dos pós de (a) Ti, (b) Nb (antes da etapa de peneiramento) e (c) substrato de Ti esférico sinterizado.



Fonte: Autor.

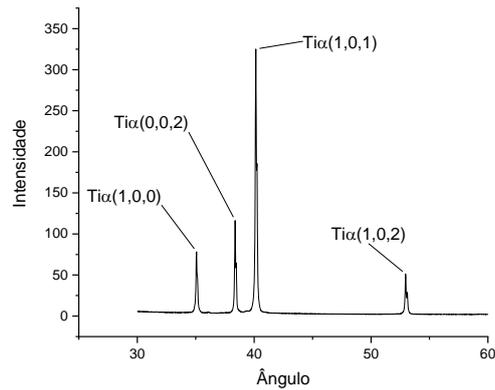
Figura 13- Análise EDS (a) Ti, (b) NB.



Fonte: Autor.

Os picos característicos aos planos (1,0,0), (0,0,2), (1,0,1) e (1,0,2) são apresentados no gráfico da figura 14, caracterizando a fase α do Ti com estrutura cristalina hexagonal de acordo com a carta 01-089-2762 da ICDD.

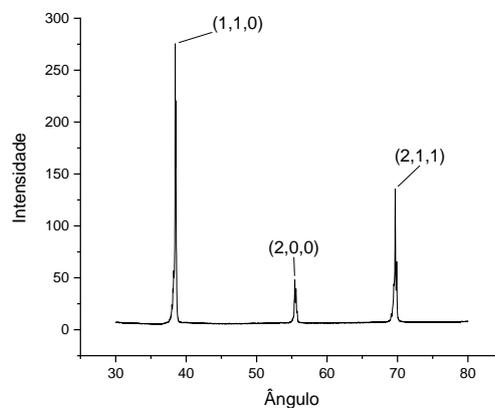
Figura 14- Análise de Difração de Raio X do Titânio em pó.



Fonte: Autor.

Os picos característicos aos planos (1,1,0) (2,0,0) (2,1,1) são apresentados no gráfico da figura 15, caracterizando o Nb com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado de acordo com a carta 00-034-0370 da ICDD.

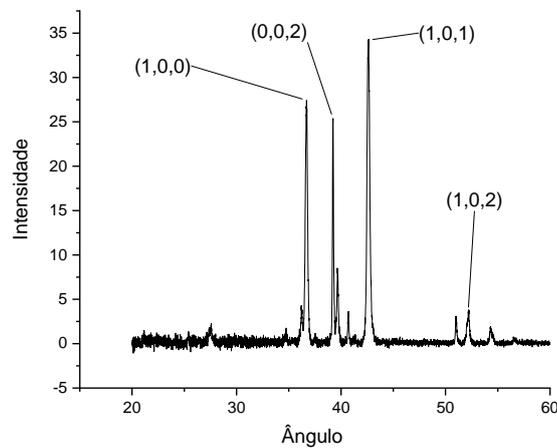
Figura 15- Análise de Difração de Raio X do Nióbio em pó.



Fonte: Autor.

Os picos característicos aos planos (1,0,0), (0,0,2), (1,0,1) e (1,0,2) são apresentados no gráfico da figura 16, e são característicos do Ti com estrutura cristalina hexagonal de acordo com a carta 01-089-2762 da ICDD, porém, os picos defasados aproximadamente 1 grau devido ao posicionamento da amostra no porta-amostra do equipamento de Difração de Raio X. Além disso, assume-se que há algumas distorções pela presença de tensões residuais causadas pela sinterização.

Figura 16- Análise de Difração de Raio X do substrato de Ti esférico sinterizado.

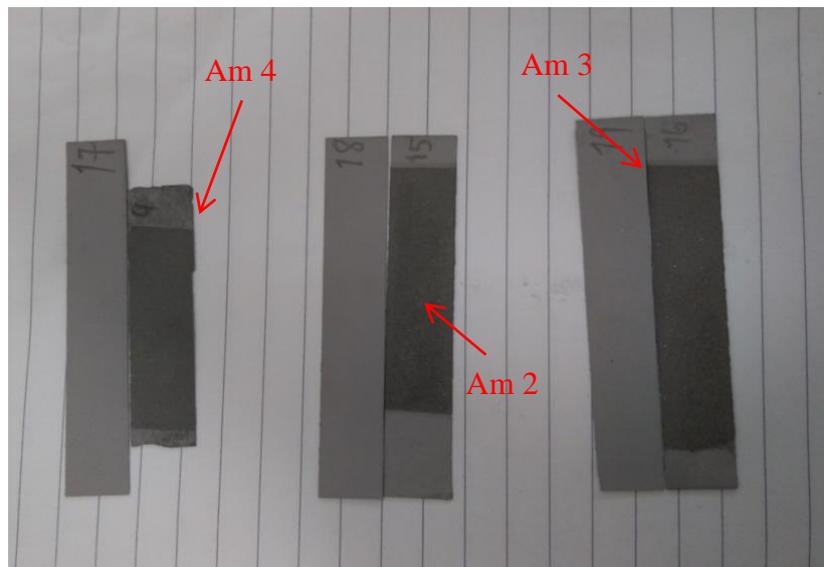


Fonte: Autor.

4.2 DEPOSIÇÃO POR *SCREEN PRINTING*

A primeira análise realizada nas amostras foi em relação à deposição das camadas de recobrimento por *screen printing*, primeiramente uma análise visual preliminar para aferir a qualidade e homogeneidade da deposição, a figura 17 apresenta algumas amostras instantes depois de realizada a deposição da suspensão, na qual tais características podem ser observadas.

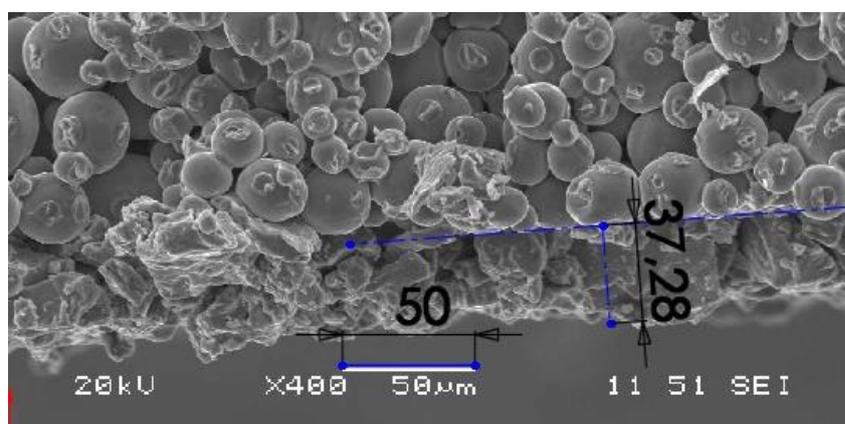
Figura 17- Amostras com e sem camada depositada.



Fonte: Autor.

A figura 18 mostra a secção transversal da chapa base revestida com a camada de Ti40Nb. Analisando a imagem pode-se observar que a espessura da camada depositada é de aproximadamente 40 μm o que é aproximadamente o mesmo valor que o diâmetro das partículas de titânio e nióbio depositadas, indicando que a camada depositada é formada por uma camada única de partículas.

Figura 18- Imagem de MEV da secção transversal após a sinterização em plasma.

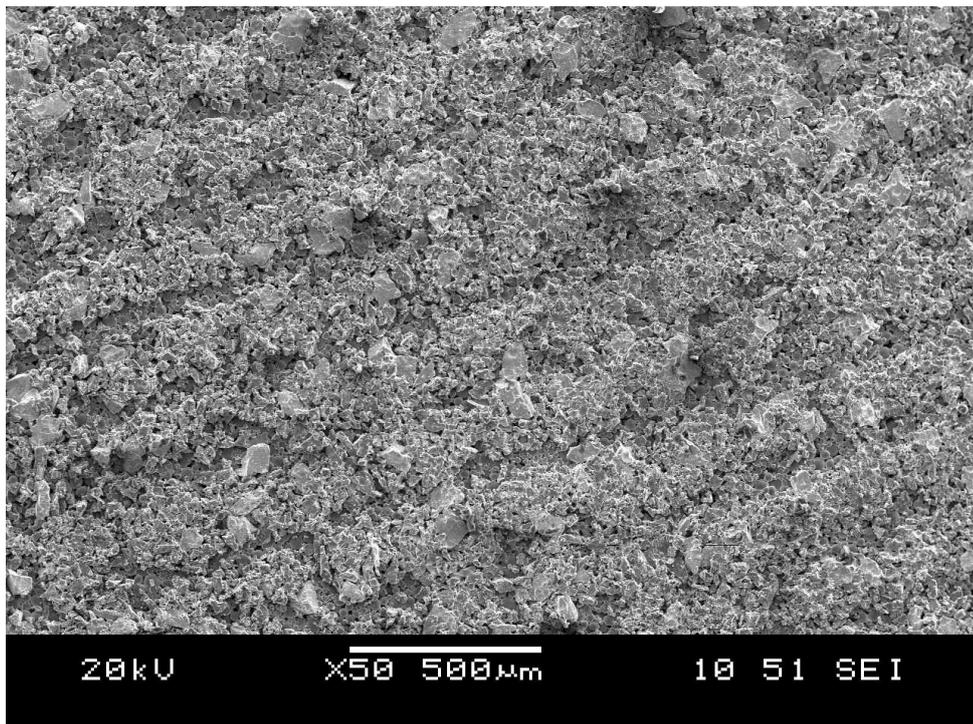


Fonte: Autor.

4.3 SINTERIZAÇÃO EM REATOR DE PLASMA

A sinterização da camada depositada, realizada em um reator de plasma, foi avaliada por meio da análise das imagens obtidas no MEV. Primeiramente, em imagens com menor aumento verificou-se a homogeneidade da camada depositada (figura 19).

Figura 19- MEV da superfície da Camada sinterizada de Ti-40Nb.

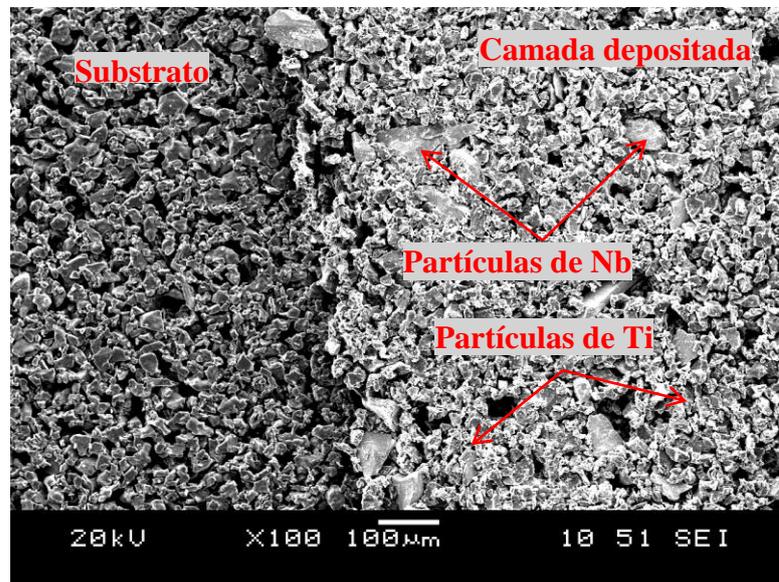


Fonte: Autor.

As marcas aparentes na imagem da figura 19 são devido ao contato entre a tela e o substrato durante o processo de deposição por *screen printing*.

A figura 20 nos possibilita ver a diferença entre o substrato e a camada depositada.

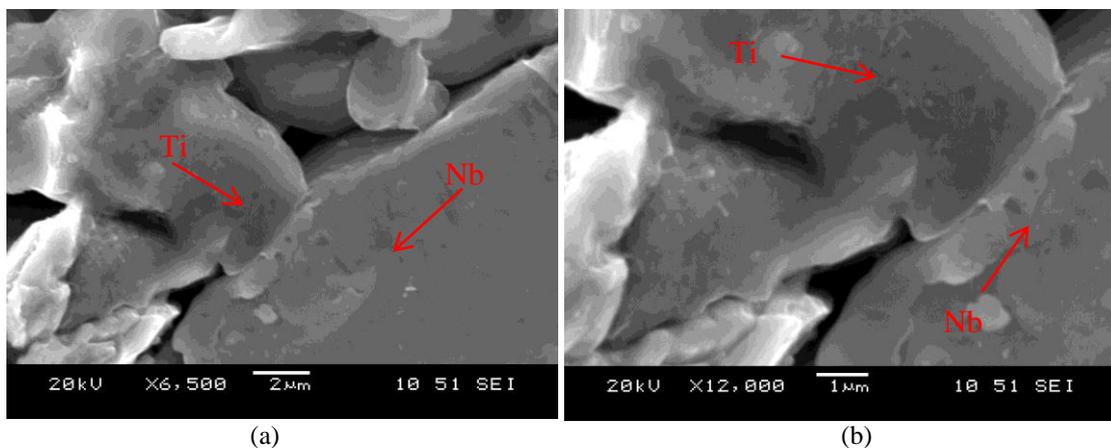
Figura 20- Substrato e Camada sinterizada.



Fonte: Autor.

O objetivo da sinterização é a ligação entre as partículas de Ti e Nb depositadas e a ligação destas entre si e com o substrato de Ti, para que as camadas porosas possam cumprir satisfatoriamente sua função. Na figura 21, é possível observar a ligação entre duas destas partículas, e, levando-se em consideração o tamanho e o formato das mesmas pode-se afirmar que uma é de Ti (partícula menor) e a outra de Nb (partícula maior).

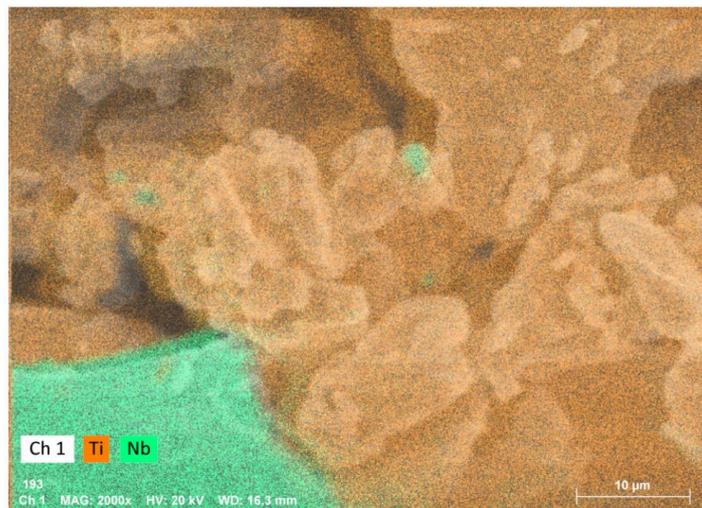
Figura 21- Ligação Ti-Nb (a) aumento de 6.500 vezes (b) aumento de 12.000 vezes.



Fonte: Autor.

Para avaliar a difusão entre os componentes da liga foi realizado o mapa de EDS, apresentado na figura 22. No qual os pontos em verde representam o Nb e os laranjas o Ti. Percebe-se que na interface entre os dois componentes ocorreu uma leve interdifusão, entre as partículas de um elemento no outro. A interdifusão é necessária para que haja sinterização.

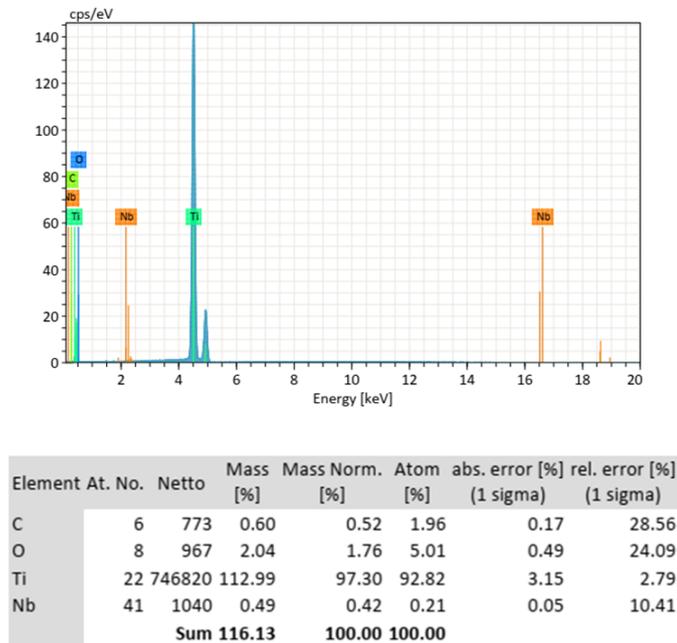
Figura 22- Mapa de EDS para Ti-Nb na amostra 3.



Fonte: Autor.

A figura 23 exibe a composição da amostra, obtida através da análise de EDS realizada antes do ensaio eletroquímico. O resultado de EDS confirma a presença de Nb e Ti na camada de revestimento e indica que não houve uma contaminação significativa por oxigênio durante a sinterização por plasma.

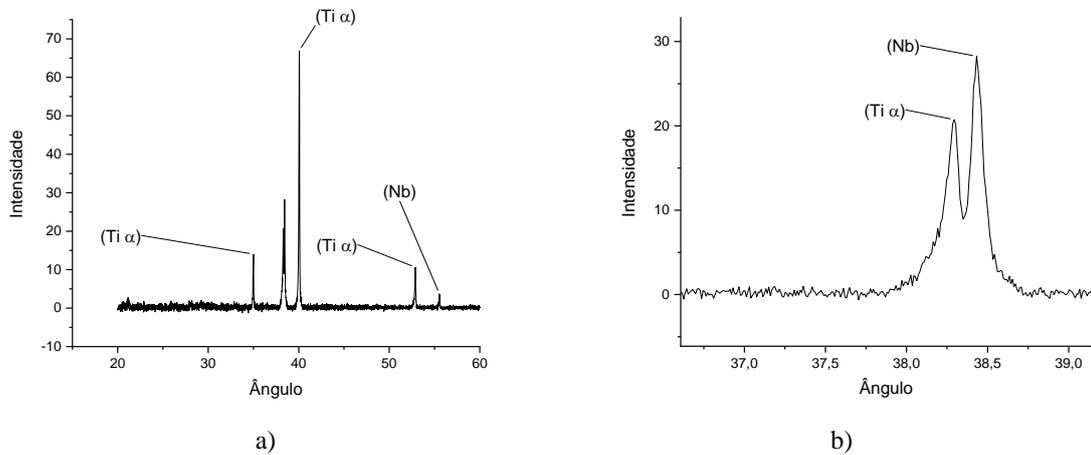
Figura 23- Análise de EDS após sinterização amostra 3.



Fonte: Autor.

A estrutura cristalina das amostras também foi avaliada, por meio de DRX, na figura 24, apresenta-se uma destas análises na qual se destacam os picos das estruturas cristalinas encontradas, a figura 24 b resalta os picos de Ti e Nb. A partir dos resultados de DRX (figura 24) observou-se que o titânio e o nióbio encontram-se em fases distintas $Ti\alpha$ e Nb (ccc) não havendo a formação da fase β em concentrações que pudesse ser detectada por DRX.

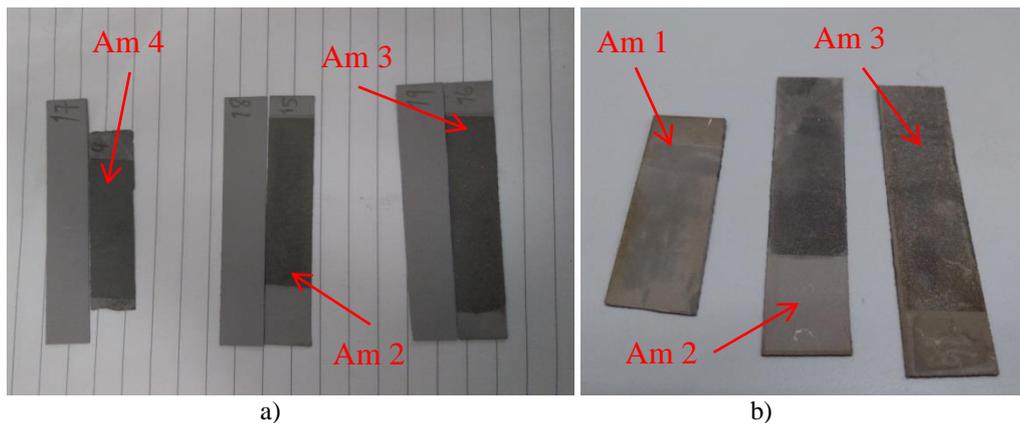
Figura 24- DRX amostra com camada depositada (a) região de 20 a 60 ° e (b) destacando a região entre 37 e 39 °.



Fonte: Autor.

Por fim, é possível realizar uma comparação entre as amostras, antes da sinterização e após a sinterização na figura 25.

Figura 25- a) Amostras antes da sinterização b) Amostras após sinterização e ensaios eletroquímicos.



Fonte: Autor.

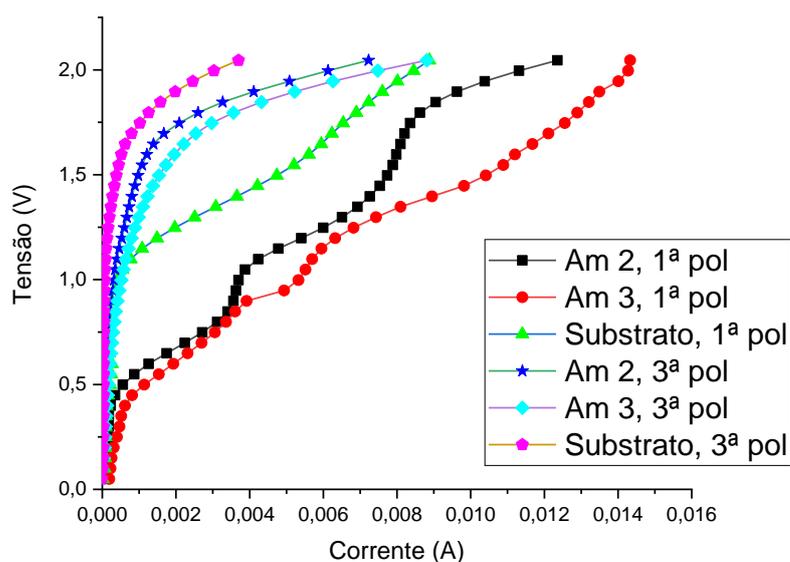
Como observado na figura 25, as amostras não sofreram deformações plásticas durante a sinterização, o que é benéfico para a aplicação pretendida. Pois, no momento da montagem nos eletrolizadores estas se encontrarão planas e não sofrerão deformações quando

comprimidas contra a placa bipolar, desta forma, espera-se evitar a introdução de tensões residuais causadas pela deformação plástica. Sendo assim, com menos tensões internas nas camadas porosas de transporte e provavelmente uma maior resistência mecânica, a pressão da água a ser eletrolisada vá ser aumentada, o que aumentará a eficiência do processo e a vida útil do eletrolizador.

4.4 CURVAS DE POLARIZAÇÃO

O ensaio de polarização foi feito no substrato de Ti (amostra de referência) e em duas amostras de Ti revestidas com Ti40Nb (amostra 2 e 3), a figura 26 apresenta estes resultados.

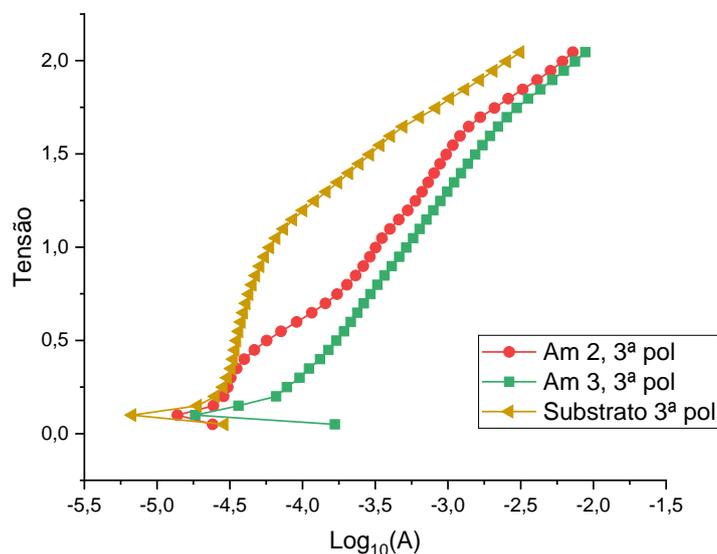
Figura 26- Primeira e terceira polarizações, amostra 1, 2 e 3.



Fonte: Autor

A figura 27 apresenta o gráfico depois de calculado o logaritmo de base 10 da corrente referente aos resultados do ensaio de polarização. Nele pode ser observado o potencial de corrosão das amostras com deposição da liga Ti40Nb e do substrato.

Figura 27- Log da terceira polarizações, amostra 1, 2 e 3.



Fonte: Autor.

Logo, pela análise das curvas de polarização, observa-se que as amostras com a deposição da liga Ti40Nb (amostra 2 e 3) obtiveram um melhor desempenho no ensaio quando comparadas com o substrato sem recobrimento, sofrendo uma menor passivação e, por consequência, apresentam uma menor resistência à passagem da corrente elétrica. A partir das figuras 26 e 27, nota-se que amostras revestidas com a liga apresentam uma maior resistência à polarização e conseqüentemente à corrosão. Estes resultam vão de encontro com resultados obtidos por Metikos&-Hukovic et al. que mostram que a presença de nióbio em ligas de titânio levam a formação de um óxido mais estequiométrico e com maior resistência a corrosão na superfície ligas de Ti.

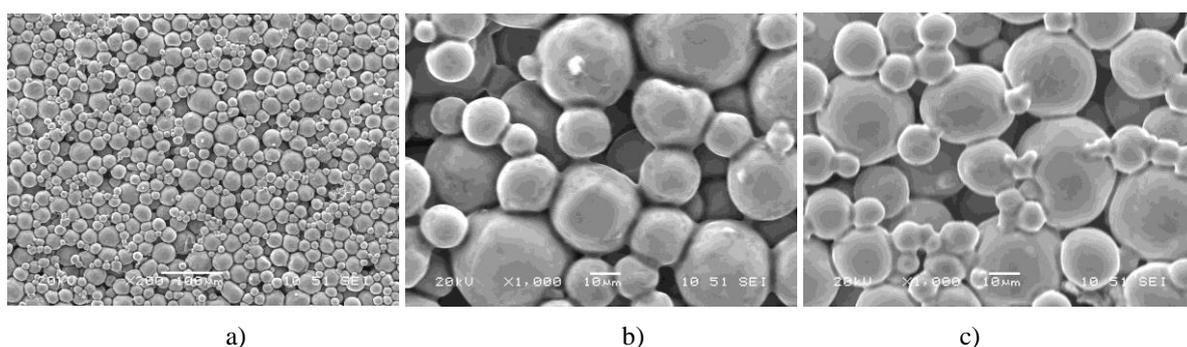
Apesar da formação de um óxido mais estequiométrico o que poderia diminuir a condutividade elétrica, observou-se um menor sobre potencial, o que se atribui a provável formação de uma camada de óxido mais fina na superfície uma vez que o óxido formado tem maior resistência à corrosão. Estes resultados corroboram com os resultados obtidos por Letenmeier et al., os quais indicaram que a utilização de filmes de Nb obtidos por aspersão em vácuo aumentam a proteção contra à corrosão de camadas porosas de transporte ao mesmo tempo que melhoram sua condutividade .

4.5 AVALIAÇÃO DA MICROESTRUTURA E COMPOSIÇÃO APÓS ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Após a realização dos ensaios de polarização foram realizadas imagens no MEV para avaliação da aparência das amostras, assim como, reconhecimento de padrões característicos da ocorrência de corrosão, as figuras 28, 29 e 30, apresentam estas imagens.

A figura 28 nos mostra, no caso do substrato de Ti, as marcas de corrosão causadas nas partículas pelo ensaio eletroquímico, estas marcas também foram observadas, em maior escala, no trabalho de ARNEMANN (2019), que realizou ensaios semelhantes neste mesmo material.

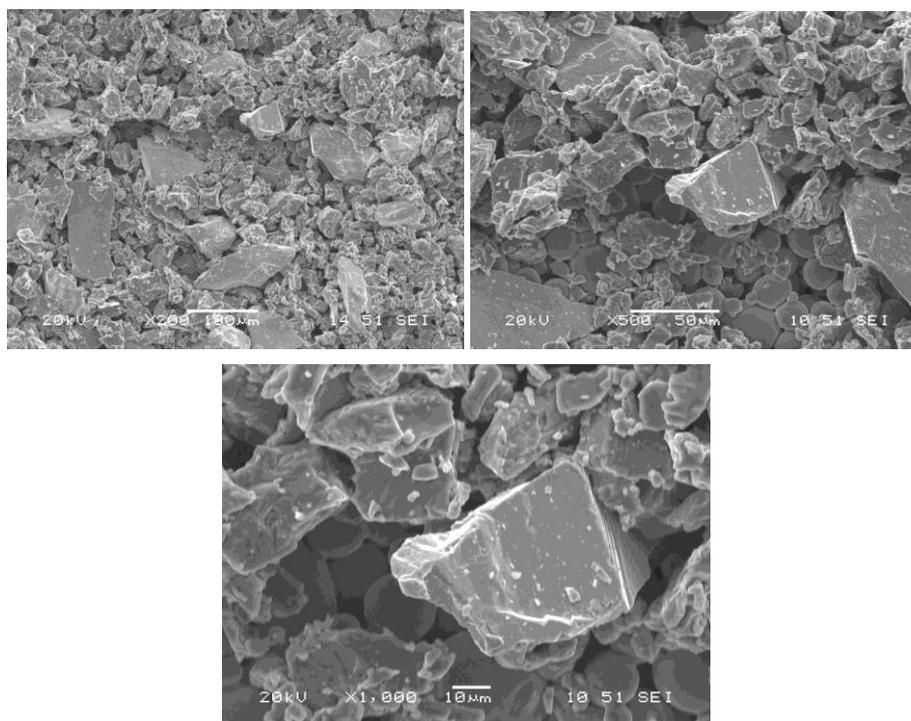
Figura 28- Substrato de Ti após ensaio de polarização.



Fonte: Autor.

A imagem 29, da mesma forma, apresentam marcas de corrosão tanto nas partículas esféricas do substrato quanto nas partículas depositadas, porém esta ocorreu de forma branda e atacou principalmente as partículas depositadas.

Figura 29- Amostra 3 após ensaio de polarização.

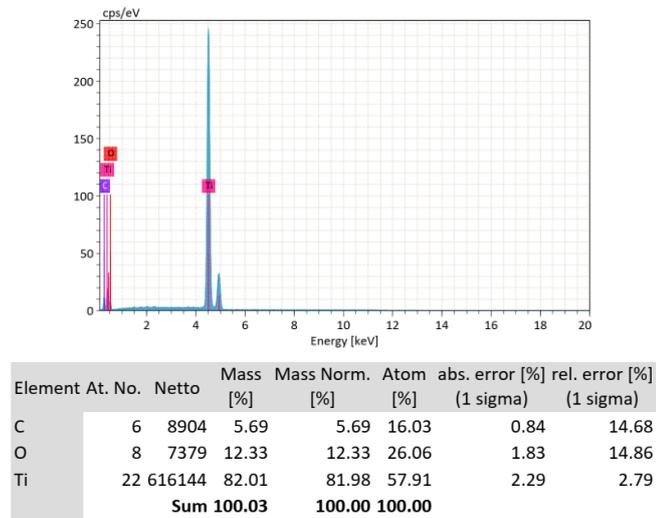


Fonte: Autor.

Juntamente com as imagens do MEV foram realizadas análises de EDS, que estão apresentadas nas figuras 30, 31 e 32.

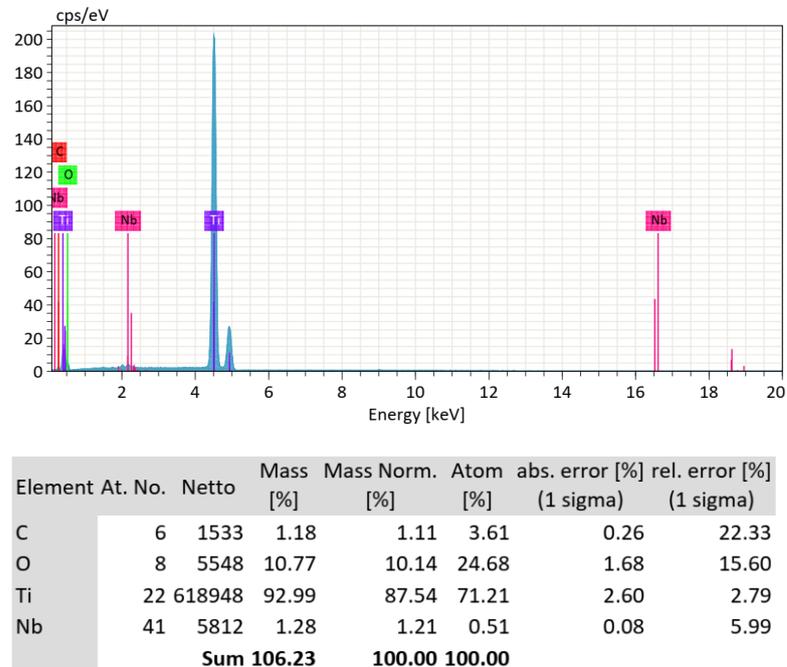
Com os resultados das análises de EDS é possível ressaltar que a quantidade de oxigênio aumentou consideravelmente, quando comparados com as amostras após sinterização (figura 23), tanto para o substrato puro quanto para o substrato revestido com a liga Ti40Nb, como já era esperado. Uma vez que tanto as amostras de Ti puro como as revestidas tiveram a formação de uma camada de óxido na sua superfície, pode-se concluir que o óxido misto de Ti e Nb melhora a proteção contra corrosão enquanto mantém sua condutividade.

Figura 30- análise de EDS Substrato de Ti (amostra 1).



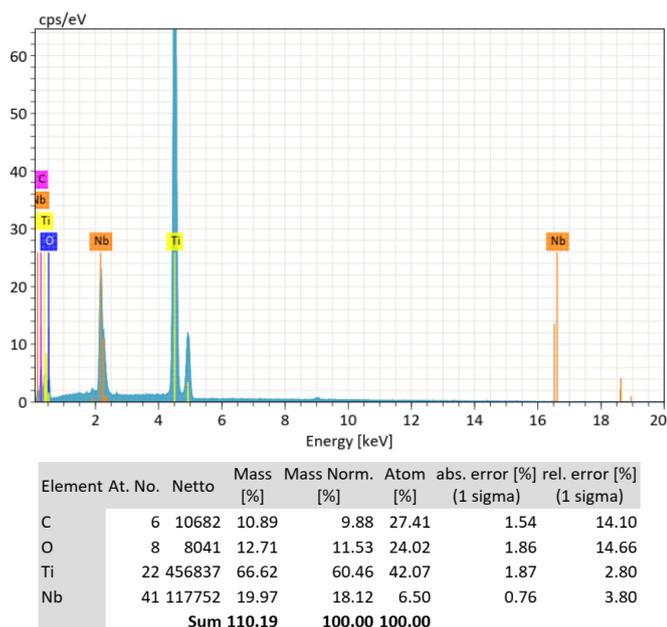
Fonte: Autor.

Figura 31- análise de EDS amostra com deposição da liga Ti40Nb (amostra 2).



Fonte: Autor.

Figura 32- análise de EDS amostra com deposição da liga Ti40Nb (amostra 3).

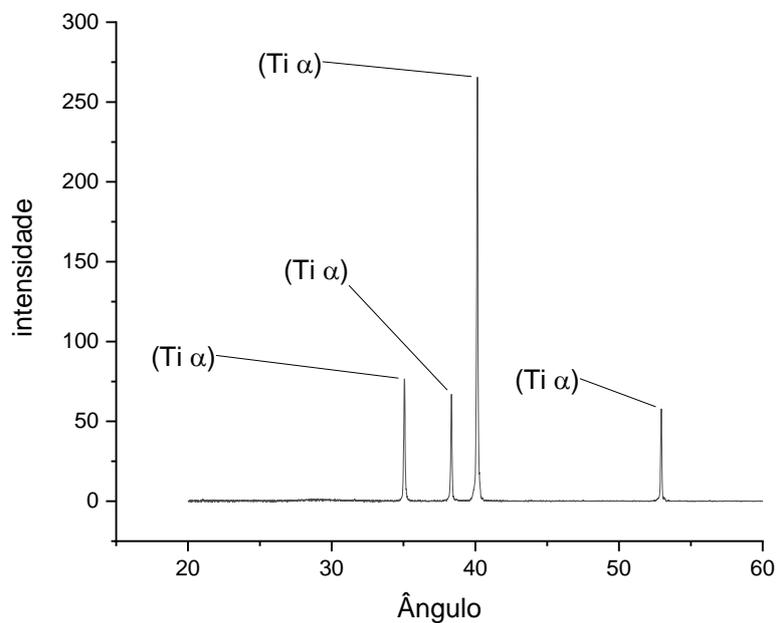


Fonte: Autor.

Através das análises de DRX apresentadas nas figuras 33 e 34, foi avaliada a composição apresentada pelas amostras 1, 2 e 3 respectivamente, após a realização dos ensaios eletroquímicos.

Os picos apresentados no gráfico da figura 33 são característicos do Ti α com estrutura cristalina hexagonal (carta 01-089-2762), sem a presença de picos característicos de óxido, provavelmente durante os testes eletroquímicos foi formada uma camada de óxidos finas que não foi perceptível através da análise de difração Raio X. Entretanto, filmes de óxidos mesmo que com poucas camadas atômicas tem um efeito significativo na condutividade elétrica de substratos metálicos.

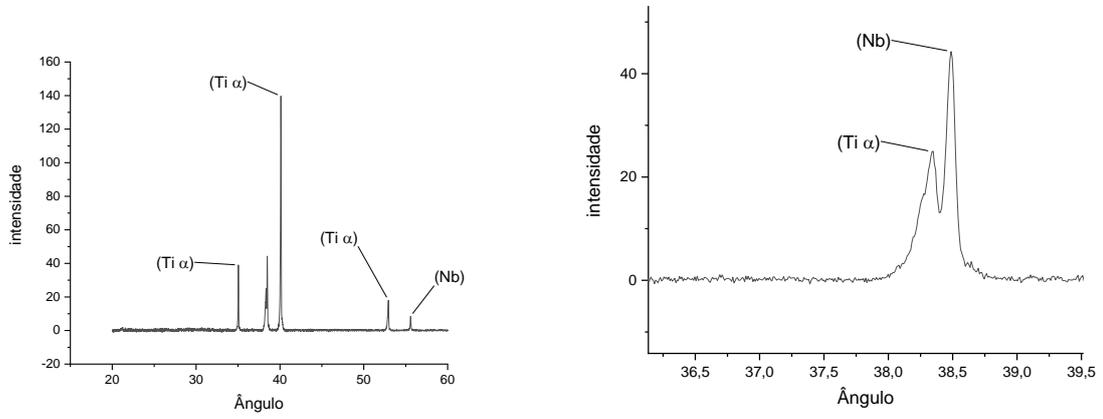
Figura 33- DRX substrato de Ti após ensaio de polarização (amostra 1).



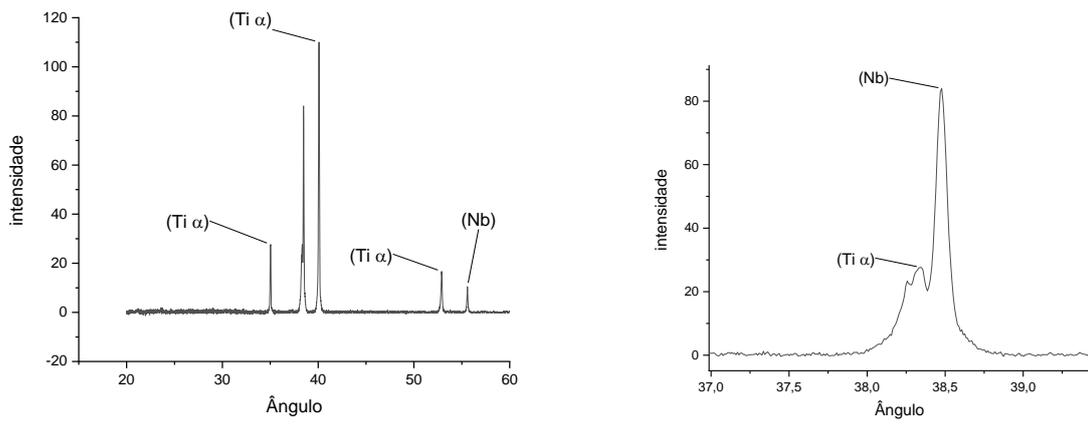
Fonte: Autor.

Os picos apresentados neste gráfico são característicos do Ti α com estrutura cristalina hexagonal do Nb. Nestas amostras também não foi possível detectar a formação de uma camada de óxidos, o que como descrito para substrato de Ti, está relacionado a espessura fina da camada.

Figura 34- DRX substrato de Ti revestido com Ti40Nb, (a) amostra 2 e (b) amostra 3, após ensaio de polarização.



a)



b)

Fonte: Autor.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente trabalho, foram produzidas amostras, por meio da técnica de *screen printing*, para aplicação em camadas porosas de transporte utilizadas em eletrolizadores PEM. As amostras foram testadas em relação às propriedades necessárias para seu bom funcionamento em camadas porosas de transporte, tais como resistência à corrosão e microestrutura. Foi demonstrado que o processo de *screen printing* é eficaz para a deposição de camadas de revestimento de Ti-Nb, produzindo camadas homogêneas e com espessura na ordem de 50 μm , além de ser um método de fácil execução, de baixo custo de implantação e com grande possibilidade de automação.

As amostras foram produzidas com a deposição da liga Ti40Nb sobre um substrato de Ti puro sinterizado a partir de partículas esféricas ou aciculares, e co-sinterizadas em reator de plasma, com as amostras comprimidas entre chapas de aço inoxidável, este método, por sua vez, também teve sua eficiência comprovada, produzindo as amostras com um baixo nível de utilização de consumíveis, tais como gases para a atmosfera inerte, baixa utilização de energia elétrica e de simples aplicação. Ainda assim, produzindo amostras de boa qualidade e sem deformações, o que pode melhorar o desempenho dos eletrolizadores dado ao fato de que no momento da montagem estas estão alinhadas e não apresentam tensões residuais devido à deformação mecânica.

A resistência à corrosão das amostras revestidas com Ti40Nb foi testada, em ensaios de polarização, para tal, foi avaliado o nível de corrente elétrica transmitido através das amostras e comparado os resultados. Concluiu-se que as amostras revestidas com a liga apresentaram níveis de corrente elétrica mais elevados, para uma mesma tensão, do que os observados para o substrato puro nas mesmas condições, sendo assim, as amostras com a liga depositada possuem uma maior condutividade elétrica decorrente da formação de uma camada de óxido mais finos e com menos resistividade o que corrobora com as imagens do MEV.

Logo, os resultados obtidos neste estudo indicam que a utilização deste recobrimento de Ti40Nb em camadas porosas de transporte pode aumentar a vida útil de eletrolizadores do tipo PEM, por reduzir a ação corrosiva nas camadas porosas de transporte, assim como aumentar sua eficiência energética, por reduzir as perdas causadas pela resistência elétrica. Sendo uma alternativa aos revestimentos de platina.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Automatização do processo de *screen printing*.
- Avaliação das propriedades reológicas da suspensão utilizada.
- Variação e avaliação dos parâmetros utilizados para a sinterização.
- Avaliação da porosidade obtida.
- Teste da resistência mecânica.
- Avaliar o desempenho dessas camadas em um eletrolizador PEM.
- Utilizar liga pré-ligadas.

REFERÊNCIAS

- ARNEMANN, E. R. **Desenvolvimento de coletores de corrente à base de Ti/NbN para eletrólise PEM da água**. 2019. 44p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2019.
- BARBIR, F. **PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources**. *Solar Energy*, 2005. v. 78, n. 5, p. 661–669.
- BOCKRIS, J. O.; CONWAY, B. E.; YEAGER, E. *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*. Volume 2: **Electrochemical Processing**. New York: Plenum Press, 1981.
- CARMO, M. *et al.* A comprehensive review on PEM water electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2013. v. 38, n. 12, p. 4901–4934.
- Electrolysis | Hydrogenics. [S.l.], 2019. Disponível em: <<https://www.hydrogenics.com/technology-resources/hydrogen-technology/electrolysis/>>. Acesso em: 28 abr. 2019.
- CULLITY, B. D. **Elements of x-ray diffraction second edition**. by Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Massachusetts, p. 99-106, 1978.
- GRIGORIEV, S. A. *et al.* Optimization of porous current collectors for PEM water electrolyzers. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2009. v. 34, n. 11, p. 4968–4973.
- HACKEMÜLLER, F. J. *et al.* Manufacturing of Large-Scale Titanium-Based Porous Transport Layers for Polymer Electrolyte Membrane Electrolysis by Tape Casting. **Advanced Engineering Materials**, 2019. v. 21, n. 6, p. 1–10.
- IEA. **Statistics Global energy data at your fingertips**. [S.l.], [s.d.]. Disponível em: <<https://www.iea.org/statistics/?country=WORLD&year=2016&category=Renewables&indicator=RenewGenBySource&mode=chart&dataTable=RENEWABLES>>. Acesso em: 22 ago. 2019.
- KÖTZ, R.; STUCKI, S. Stabilization of RuO₂, By IrO₂, for anodic oxygen evolution in acid media. **Biochemical Pharmacology**, 1986. v. 28, n. 24, p. 3611–3615.
- KREBS, F. C. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, 2009. v. 93, n. 4, p. 394–412.
- LEITE, G. S., SANDIM, H. R. Z., CINTHO, O. M. Sinterização do Nióbio: efeito da granulometria dos pós. *Tecnol. Metal. Mater. Min.*, vol.8, n2, p.132-137, 2011.
- LETTENMEIER, P. *et al.* Comprehensive investigation of novel pore-graded gas diffusion layers for high-performance and cost-effective proton exchange membrane electrolyzers. **Energy and Environmental Science**, v. 10, n. 12, p. 2521–2533, 2017.

LETTENMEIER, P. et al., Low-Cost and Durable Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Electrolyzers, **Scientific Reports**, vol. 7, p. 44035, 2017.

MEDINA, P.; SANTARELLI, M. Analysis of water transport in a high pressure PEM electrolyzer. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2010. v. 35, n. 11, p. 5173–5186.

MILES, M. H.; THOMASON, M. A. Periodic Variations of Overvoltages for Water Electrolysis in Acid Solutions from Cyclic Voltammetric Studies. **Journal of The Electrochemical Society**, 1976. v. 123, n. 10, p. 1459.

MILLET, P. *et al.* PEM water electrolyzers: From electrocatalysis to stack development. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2010. v. 35, n. 10, p. 5043–5052.

MILLS, A. *et al.* Understanding Variability and Uncertainty of Photovoltaics for Integration with the Electric Power System. **The Electricity Journal**, 2009. p. 18.

MITCHELL, R. H.; KEAYS, R. R. Abundance and distribution of gold, palladium and iridium in some spinel and garnet lherzolites: implications for the nature and origin of precious metal-rich intergranular components in the upper mantle. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 1981. v. 45, n. 12.

METIKOŠ-HUKOVIĆ, M., KWOKAL, A., PILJAC, J., The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium-based implants in physiological solution, **Biomaterials**, vol. 24, p. 3765–3775, 2003.

NIE, J.; CHEN, Y. Numerical modeling of three-dimensional two-phase gas-liquid flow in the flow field plate of a PEM electrolysis cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2010. v. 35, n. 8, p. 3183–3197.

NUTTALL, L. J.; FICKETT, A. P.; TITTERINGTON, W. A. **Hydrogen generation by solid polymer electrolyte water electrolysis**. New York: Hydrogen Energy, 1975. p. 24–40.

OJONG, E. T. *et al.* Development of an experimentally validated semi-empirical fully-coupled performance model of a PEM electrolysis cell with a 3-D structured porous transport layer. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2017. v. 42, n. 41, p. 25831–25847.

OKAMOTO, H. (Ed.). **Desk handbook: phase diagrams for binary alloys**. ASM international, 2000.

PANDEY, J.; PANDEY, U. Accumulation of heavy metals in dietary vegetables and cultivated soil horizon in organic farming system in relation to atmospheric deposition in a seasonally dry tropical region of India. **Environmental Monitoring and Assessment**, 2009. v. 148, n. 1–4, p. 61–74.

SANZ, V. *et al.* Influência da Serigrafia sobre a Variação de Tonalidade de Revestimentos Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, 1999. v. 4, n. 1–6, p. 19–26.

SCHNEIDER, A. D. **Formação de testuras cristalográficas em filmes finos de NbN**. 2017.

63p. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2017.

TONG, S.; SCHIRNDING, Y. E. Von; PRAPAMONTOL, T. Environmental lead exposure. **Environment and Health**, 2018. v. 23, n. 3, p. 112–118.

URSUA, A.; SANCHIS, P.; GANDIA, L. M. Hydrogen Production from Water Electrolysis : Current Status and Future Trends. **Proceedings of the IEEE**, 2012. v. 100, n. 2.

ZOULIAS, E. *et al.* A review on water rlectrolysis. **Tejst**, 2004. v. 4, p. 41–59.