AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESTUDO E DESENVOLVIMENTO DE CONJUNTOS MEMBRANA-ELETRODOS (MEA) PARA CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ELETRÓLITO POLIMÉRICO CONDUTOR DE PRÓTONS (PEMFC) COM ELETROCATALISADORES À BASE DE PALÁDIO

RAFAEL NOGUEIRA BONIFÁCIO

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Marcelo Linardi
Coorientador:
Prof. Dr. Almir Oliveira Neto

São Paulo
2013

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

ESTUDO E DESENVOLVIMENTO DE CONJUNTOS MEMBRANA-ELETRODOS (MEA) PARA CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ELETRÓLITO POLIMÉRICO CONDUTOR DE PRÓTONS (PEMFC) COM ELETROCATALISADORES À BASE DE PALÁDIO

RAFAEL NOGUEIRA BONIFÁCIO

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Marcelo Linardi
Coorientador:
Prof. Dr. Almir Oliveira Neto

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2013

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho às pessoas que têm estado presentes em minha vida sempre que é necessário; à mulher guerreira, íntegra e altruísta que me gerou, **Claudinêda Serra Nogueira**, e à âncora da minha alma, o amigo fiel que tem estado comigo todos os dias, meu **Senhor e Salvador Jesus Cristo**.

AGRADECIMENTOS

- A Deus pela vida, pela disposição, pela força, pela inspiração, pelos recursos e por tudo que as palavras são incapazes de expressar.

- A minha amada mãe, Claudinêda Serra Nogueira, por seu cuidado e apoio, sempre incondicionais.

- Ao prof. Dr. Marcelo Linardi por sua dedicação, apoio e orientação em meus trabalhos de pós-graduação, por ter sido acessível mesmo diante de suas muitas atribuições, e pela confiança em minha capacidade profissional nesses anos de convívio.

- Ao prof. Dr. Almir Oliveira Neto por sua coorientação nesse trabalho, pela constante prontidão e pelas horas dedicadas.

- A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo apoio financeiro, mediante concessão de bolsa de estudos.

- Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pelo ensino, pelo uso de equipamentos e pela contribuição dos seus profissionais.

- A Celene Nogueira da Paixão pela cessão de um imóvel em localidade silenciosa e adequada para redação dessa tese.

- Ao Dr. Estevam Vitorio Spinacé pela prontidão em atender minhas demandas em laboratório e pela participação em bancas.

- A Dra. Elisabete Inácio Santiago pelo uso da bancada para experimentos pressurizados e pela participação em bancas.

- Ao Dr. Fabio Coral Fonseca pelo uso de equipamentos.

- Ao Dr. Edgar Ferrari Cunha por sua participação em bancas.

- A Dra. Christina Aparecida Leão Guedes de Oliveira Forbicini por seu apoio em análises e participação em bancas.

- Aos doutores Eliana Maria Arico, Eric Robalinho, Ivan Santos, João Guilherme Rocha Poço e Luciana Aparecida Farias por também aceitarem participar da defesa dessa tese.

- Aos profissionais de diversos laboratórios do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM), Dr. José Roberto Martinelli, Dra. Ivana Conte Cosentino, Dr. Lalgudi V. Ramanathan, MSc. Olandir V. Correa, Dra. Larissa Otubo, MSc. Flávia Rodrigues da Silva, MSc. Glauson Aparecido Ferreira Machado, e Sr. Nildemar Aparecido M. por análises e informações.

- Aos profissionais do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) por análises realizadas.

- A Dra. Luci Diva Brocardo Machado do Centro de Tecnologia das Radiações (CTR) pelo uso de equipamentos e apoio na realização de análises.

- Ao Instituto de Ciências Biológicas da USP, na pessoa do Sr. Edson Rocha de Oliveira, pelo acesso ao microscópio eletrônico de transmissão e pelo apoio na obtenção das imagens.

- Aos Mestres Mauro André Dresch e Roberta Alvarenga Isidoro pelo companheirismo ao longo dos anos e pelo auxílio na realização de experimento pressurizados.

- Aos Doutores Marcelo Marques Tusi e Rudi Crisafuri pelo auxílio no início deste trabalho.

- A Dra. Mônica Helena Marcon Teixeira Assumpção pela prontidão em participar da banca de meu seminário de área.

- A Sra. Eliana Godoy pelo apoio em assuntos administrativos.

- Aos amigos e colegas do IPEN pelo convívio e a todos que, mesmo não tendo sido mencionados nominalmente, contribuíram de alguma forma para a realização desse trabalho.

“Quem observa o vento nunca semeará e o que olha para as nuvens nunca segará. Assim como tu não sabes qual o caminho do vento,... Também não sabes o que fará Deus, que faz todas as coisas. Então, pela manhã, lança a tua sua semente...” Eclesiastes 11: 4-6.

ESTUDO E DESENVOLVIMENTO DE CONJUNTOS MEMBRANA-ELETRODOS (MEA) PARA CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ELETRÓLITO POLIMÉRICO CONDUTOR DE PRÓTONS (PEMFC) COM ELETROCATALISADORES À BASE DE PALÁDIO.

Rafael Nogueira Bonifácio

RESUMO

Sistemas de PEMFC são capazes de gerar energia elétrica com alta eficiência e baixa ou nenhuma emissão de poluentes, porém questões de custo e durabilidade impedem sua ampla comercialização. Nesse trabalho foi desenvolvido um MEA com eletrocatalisadores à base de paládio. Foram sintetizados e caracterizados eletrocatalisadores Pd/C, Pt/C e Ligas PdPt/C com diferentes razões entre metais e carbono. Foi realizado um estudo da razão entre ionômero de Nafion e eletrocatalisador para formação de triplas fases reacionais de máximos desempenhos, criado um modelo matemático para transpor esse ajuste para eletrocatalisadores com diferentes razões entre metal e suporte, considerando os aspectos volumétricos da camada catalisadora, e então realizado um estudo da espessura da camada catalisadora. Para as caracterizações foram utilizadas as técnicas de Difração de Raios-X, Microscopias Eletrônicas de Transmissão e de Varredura, Energia Dispersiva de Raios-X, Picnometria a Gás, Porosimetria por Intrusão de Mercúrio, Adsorção de Gás, segundo as equações de BET e BJH, Análise Termo Gravimétrica e feitas as determinações de diâmetros de partículas, de áreas de superfície específica e de parâmetros de rede. Todos os eletrocatalisadores foram usados no preparo de MEAs que foram avaliados em célula unitária de 5 cm^2 entre 25 e 100 °C a 1 atm; e a melhor composição foi avaliada também a 3 atm. No estudo dos metais para as reações, visando reduzir a platina aplicada aos eletrodos, sem perdas de desempenho, foram selecionados Pd/C para ânodos e PdPt/C 1:1 para cátodos. A estrutura de MEA desenvolvida utilizou 0,25 $mgPt.cm^{-2}$ e resultou em densidades de potência de até 550 $mW.cm^{-2}$ e potências de até 2,2 kWe por grama de platina. A estimativa realizada mostrou que houve uma redução de até 64,5 % nos custos em relação à estrutura de MEA previamente conhecida. Em função da temperatura e pressão de operação foram obtidos valores a partir de R$ 3.540,73 para o preparo de MEAs para cada quilowatt instalado. Com base em estudos recentes, concluiu-se que o custo do MEA desenvolvido é compatível às aplicações estacionárias de PEMFC.

STUDY AND DEVELOPMENT OF MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLIES FOR PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELL (PEMFC) WITH PALLADIUM BASED CATALYSTS

Rafael Nogueira Bonifácio

ABSTRACT

PEMFC systems are capable of generating electricity with high efficiency and low or no emissions, but durability and cost issues prevent its large commercialization. In this work MEA with palladium based catalysts were developed, Pd/C, Pt/C and alloys PdPt/C catalysts with different ratios between metals and carbon were synthesized and characterized. A study of the ratio between catalyst and Nafion Ionomer for formation of high performance triple-phase reaction was carried out, a mathematical model to implement this adjustment to catalysts with different relations between metal and support taking into account the volumetric aspects of the catalyst layer was developed and then a study of the catalyst layer thickness was performed. X-ray diffraction, Transmission and Scanning Electron Microscopy, X-ray Energy Dispersive, Gas Pycnometry, Mercury Intrusion Porosimetry, Gas adsorption according to the BET and BJH equations, and Thermo Gravimetric Analysis techniques were used for characterization and particle size, specific surface areas and lattice parameters determinations were also carried out. All catalysts were used on MEAs preparation and evaluated in 5 cm^2 single cell from 25 to 100 °C at 1 atm and the best composition was also evaluated at 3 atm. In the study of metals for reactions, to reduce the platinum applied to the electrodes without performance losses, Pd/C and PdPt/C 1:1 were selected for anodes and cathodes, respectively. The developed MEA structure used 0,25 $mgPt.cm^{-2}$, showing power densities up to 550 $mW.cm^{-2}$ and power of 2.2 kW_{net} per gram of platinum. The estimated costs showed that there was a reduction of up to 64.5 %, compared to the MEA structures previously known. Depending on the temperature and operating pressure, values from US$ 1,475.30 to prepare MEAs for each installed kilowatt were obtained. Taking into account recent studies, it was concluded that the cost of the developed MEA is compatible with PEMFC stationary application.

SUMÁRIO

Página

1. INTRODUÇÃO 27
2. OBJETIVO 29
3. REVISÃO DA LITERATURA 30
3.1 Células a combustível 30
3.2 Células a combustível com eletrólito polimérico condutor de prótons 33
3.3 Demandas tecnológicas à comercialização de PEMFC 39
3.4 Paládio em catálise para células a combustível 42
4 MATERIAIS E MÉTODOS 46
4.1 Tratamento químico da membrana Nafion 46
4.2 Preparo de eletrocatalisadores 46
4.3 Difração de Raios-X 48
4.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão 49
4.4.1 Determinação de diâmetro de partículas e de área de superfície específica 49
4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 50
4.6 Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) 50
4.7 Análise Termo Gravimétrica 50
4.8 Estudo da solução de ionômeros de Nafion 51
4.9 Preparo de eletrodos de difusão gasosa 51
4.9.1 Estudo da proporção entre eletrocatalisador e ionômero de Nafion 52
4.9.2 Estudo da espessura da camada catalisadora 53
4.10 Prensagem de MEAs 54
4.11 Avaliação do desempenho de MEAs em célula unitária 54
4.12 Estimativas de custos 57
4.13 Caracterizações adicionais 58
5 DESENVOLVIMENTOS E ANÁLISE DOS RESULTADOS 59
5.1 Experimentos iniciais 59
5.2 Estudo da estrutura e parâmetros de preparo de MEAs 68

5.2.1 Seleção da camada difusora de gases 68
5.2.2 Estudo da espessura da membrana 70
5.2.3 Estudo de parâmetros de prensagem 74
5.2.4 Estudo da proporção entre ionômero de Nafion e eletrocatalisador 79
5.2.5 Estudo da espessura da camada catalisadora 90
5.3 Estudos da formação de ligas PdPt/C para cátodos 132
5.4 Análises comparativas e estimativas de custos 147
6 CONCLUSÕES 167
7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS 169
8 TRABALHOS PUBLICADOS 170
8.1 Trabalhos publicados em periódicos 170
8.2 Pedidos de patentes 170
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 171
ANEXOS 182

LISTA DE FIGURAS

Página

FIGURA 1 - Representação de uma curva de polarização, onde η^A corresponde à polarização por ativação, η^R à polarização por queda ôhmica e η^C à polarização por transporte de massa 32

FIGURA 2 - Ilustração de um conjunto membrana-eletrodos e de seu funcionamento 33

FIGURA 3 - Estrutura química simplificada da membrana Nafion 35

FIGURA 4 - Características de uma película de tinta após secagem em função da razão entre o volume de partículas e de resina em sua composição 38

FIGURA 5 - Voltamograma cíclico de um eletrocatalisador Pd/C 45

FIGURA 6 - Estação de testes com célula unitária, garrafas para aquecimento e umidificação dos gases reagentes, controladores de vazão e pressão de gases, controladores de temperatura das garrafas e da célula unitária e computador para uso do *software* SCDinamica 55

FIGURA 7 - Curvas de polarização de MEAs com 0,4 e 0,6 $mgPt.cm^{-2}$ nos cátodos e 0,4 $mgPt.cm^{-2}$ nos ânodos. Membranas Nafion 115, GDLs MF15, ECs com 20 $\%_{Mm}$, eletrodos de 5 cm^2 com 35 % NM, operados com H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e 85 °C, e com O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e 80 °C, ambos saturados com água pura. Célula unitária a 70 °C 59

FIGURA 8 - Difratogramas de Raios-X de eletrocatalisadores Pd/C sintetizado e Pt/C comercial, ambos com 20 % de metal em massa 60

FIGURA 9 - Imagens do eletrocatalisador Pd/C, com 20 % de massa metálica, obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão e a respectiva distribuição de diâmetros de partículas 61

FIGURA 10 - Imagens do eletrocatalisador Pt/C comercial (BASF), com 20 % de massa metálica, obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão e a respectiva distribuição de diâmetros de partículas 62

FIGURA 11 - Curvas de polarização de um MEA com Pd/C 20 $\%_{Mm}$. Estrutura com Membranas Nafion 115, GDLs MF15, ECs com 20 $\%_{Mm}$, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mgPd.cm^{-2}$ e 35 % NM. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura..... 63

FIGURA 12 - Densidades de corrente a 500, 600, 700 e 800 mV de um mesmo MEA com Pd/C 20 $\%_{Mm}$ em ambos os eletrodos. Estrutura com Membrana Nafion 115, GDLs MF15, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mgPd.cm^{-2}$ e 35 % NM. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura..... 64

FIGURA 13 - Potenciais de circuito aberto de MEAs com Pt/Pt, Pd/Pd, Pt/Pd e Pd/Pt nos eletrodos (ânodo/cátodo). Estruturas com Membranas Nafion 115, GDLs MF15, ECs com 20 $\%_{Mm}$, com 0,4 $mg_{metal}.cm^{-2}$ de metal por cm² e 35 % NM. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura..... 65

FIGURA 14 - Densidades de corrente a 500 mV de MEAs com Pt/Pt, Pd/Pd, Pt/Pd e Pd/Pt nos eletrodos (ânodo/cátodo). Estruturas com Membranas Nafion 115, GDLs MF15, ECs com 20 $\%_{Mm}$, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mg_{metal}.cm^{-2}$ e 35 % NM. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura..... 66

FIGURA 15 - Curvas de polarização e de potência de MEAs com Pt/Pt, Pd/Pd, Pt/Pd e Pd/Pt nos eletrodos (ânodo/cátodo), nas temperaturas de maior desempenho. Estruturas com Membranas Nafion 115, GDLs MF15, ECs com 20 $\%_{Mm}$, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mg_{metal}.cm^{-2}$ e 35 % NM. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura..... 67

FIGURA 16 - Potenciais de circuito aberto de MEAs com Pd/C e as GDLs MF15 e EB30. Estruturas com Membranas Nafion 115, ECs com 20 $\%_{Mm}$, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mgPd.cm^{-2}$ e 35 % NM. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura..... 69

FIGURA 17 - Densidades de corrente a 500 mV de MEAs com Pd/C e as GDLs MF15 e EB30. Estruturas com Membranas Nafion 115, ECs com 20 $\%_{Mm}$, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mgPd.cm^{-2}$ e 35 % NM. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura 69

FIGURA 18 - Potenciais de circuito aberto de MEAs com Pd/C e as membranas Nafion 115, 211 e 212. Estruturas com GDLs MF15, ECs com 20 $\%_{Mm}$, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mgPd.cm^{-2}$ e 35 % NM. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura 71

FIGURA 19 - Densidades de corrente a 500 mV de MEAs com Pd/C e as membranas Nafion 115, 211 e 212. Estruturas com GDLs MF15, ECs com 20 $\%_{Mm}$, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mgPd.cm^{-2}$ e 35 % NM. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura 71

FIGURA 20 - Curvas de polarização de MEAs com Pd/C 20 $\%_{Mm}$ e as membranas Nafion 115, 211 e 212, nas temperaturas dos maiores desempenhos. Além de uma simulação do desempenho que poderia ser obtido com N211 se tivesse PCA semelhante aos das outras membranas. Estruturas com GDLs MF15, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mgPd.cm^{-2}$ e 35 % NM. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura 72

FIGURA 21 - Potenciais de circuito aberto de MEAs com Pd/C ou Pt/C usando membranas Nafion 115 e 211. Estruturas com GDLs MF15, ECs com 20 $\%_{Mm}$, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mg_{metal}.cm^{-2}$ e 35 % NM. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura 74

FIGURA 22 - Densidades decorrente obtidas a 500 mV de MEAs com Pd/C ou Pt/C usando membranas Nafion 115 e 211. Estruturas com GDLs MF15, ECs com 20 $\%_{Mm}$, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mg_{metal}.cm^{-2}$ e 35 % NM. Os dados das avaliações dos MEAs são iguais aos apresentados na FIG. 21 75

FIGURA 23 - Potenciais de circuito aberto de MEAs com Nafion 211 preparados com diversas condições de prensagem. Estruturas com GDLs MF15, ECs com 20 $\%_{Mm}$, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mg_{metal}.cm^{-2}$ e 35 % NM. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura 76

FIGURA 24 - Densidades de corrente a 500 mV de MEAs com Nafion 211 preparados com diversas condições de prensagem. Estruturas com GDLs MF15, ECs com 20 $\%_{Mm}$, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mg_{metal}.cm^{-2}$ e 35 % NM. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura 76

FIGURA 25 - Potenciais de circuito aberto de MEAs com membranas Nafion 211 ou 115 preparados com diversas condições de prensagem. Estruturas com GDLs MF15, ECs com 20 $\%_{Mm}$, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mg_{metal}.cm^{-2}$ e 35 % NM. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura 77

FIGURA 26 - Densidades de corrente a 500 mV de MEAs com membranas Nafion 211 ou 115 preparados com diversas condições de prensagem. Estruturas com GDLs MF15, ECs com 20 $\%_{Mm}$, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mg_{metal}.cm^{-2}$ e 35 % NM. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura 78

FIGURA 27 - Potenciais de circuito aberto de MEAs com Pd/C e valores entre 20 e 70 % NM, em comparação com os PCAs de MEAs com eletrodos Pt/Pt, Pd/Pt e Pt/Pd (ânodo/cátodo) e 35 % NM. Estruturas com Membranas Nafion 115, GDLs MF15, ECs com 20 $\%_{Mm}$, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mg_{metal}.cm^{-2}$. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 mL.min-1 a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 mL.min-1 a 1 atm, ambos saturados com água pura 80

FIGURA 28 - Densidades de corrente a 500 mV de MEAs com Pd/C 20 $\%_{Mm}$ e valores entre 20 e 70 % NM. Estruturas com Membranas Nafion 115, GDLs MF15, ECs com 20 $\%_{Mm}$, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mg_{metal}.cm^{-2}$. Os dados das avaliações dos MEAs são iguais aos apresentados na FIG. 27 80

FIGURA 29 - Potenciais de circuito aberto de MEAs com Pd/C e valores entre 55 e 64 % NM, em comparação com PCAs de MEAs com eletrodos Pt/Pt e Pd/Pt (ânodo/cátodo) e 35 % NM. Estruturas com Membranas Nafion 115, GDLs MF15, ECs com 20 $\%_{Mm}$, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mg_{metal}.cm^{-2}$. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura 81

FIGURA 30 - Densidades de corrente a 500 mV de MEAs com Pd/C 20 $\%_{Mm}$ e valores entre 55 e 64 % NM. Estruturas com Membranas Nafion 115, GDLs MF15, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mgPd.cm^{-2}$. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura 82

FIGURA 31 - Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura de MEAs com camadas catalisadoras usando EC Pd/C 20$\%_{Mm}$ e: (a) 56 % NM com aumento de 500 vezes (500x), (b) com 56 % NM com aumento de 3.000 vezes (3.000x), (c) com 57 % NM e 500x, (d) 57 % NM e 3.000x, (e) 58 % NM e 500x, (f) 58 % NM e 3.000x, (g) 59 % NM e 500x, e (h) 59 % NM e 3.000x 84

FIGURA 32 - Potenciais de circuito aberto de MEAs com Pd/Pt (ânodo/cátodo) e Pd/Pd com 59 % NM em comparação aos de MEAs com Pt/Pt, Pt/Pd, Pd/Pt e Pd/Pd usando 35 % NM. Estruturas com Membranas Nafion 115, GDLs MF15, ECs 20 $\%_{Mm}$, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mg_{metal}.cm^{-2}$. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura 87

FIGURA 33 - Densidades de corrente a 500 mV de MEAs com Pd/Pt (ânodo/cátodo) e Pd/Pd com 59 % NM em comparação aos de MEAs com Pt/Pt, Pt/Pd, Pd/Pt e Pd/Pd usando 35 % NM. Estruturas com Membranas Nafion 115, GDLs MF15, ECs 20 $\%_{Mm}$, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mg_{metal}.cm^{-2}$. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura 87

FIGURA 34 - Potenciais de circuito aberto de MEAs Pd/Pt (ânodo/cátodo) com 59 % NM e 0,4 $mg_{metal}.cm^{-2}$ em comparação ao de MEA com Pt/Pt com 35 % NM e 0,4/0,6 $mg_{metal}.cm^{-2}$, ambos com GDLs MF15 e ECs 20 $\%_{Mm}$; e aos PCAs de MEAs comerciais com 0,5 e 4,0 $mg_{metal}.cm^{-2}$ de eletrodo. Estruturas com Membranas Nafion 115 e eletrodos de 5 cm^2. Os dados das avaliações dos MEAs são iguais aos apresentados na FIG. 35 88

FIGURA 35 - Densidades de corrente a 500 mV de MEAs Pd/Pt (ânodo/cátodo) com 59 % NM e 0,4 $mg_{metal}.cm^{-2}$ em comparação ao de MEA com Pt/Pt com 35 % NM e 0,4/0,6 $mg_{metal}.cm^{-2}$, ambos com GDLs MF15 e ECs 20 $\%_{Mm}$; e as dC_{500mV} de MEAs comerciais com 0,5 e 4,0 $mg_{metal}.cm^{-2}$ de eletrodo. Estruturas com Membranas Nafion 115 e eletrodos de 5 cm^2. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura 89

FIGURA 36 - Difratogramas de Raios-X de eletrocatalisadores de paládio suportado em carbono com 10, 20, 30, 40, 50, e 60 % de massa metálica 90

FIGURA 37 (a) - Imagens do eletrocatalisador Pd/C, com 10 % de massa metálica, obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão e a respectiva distribuição de diâmetros de partículas 91

FIGURA 37 (b) - Imagens do eletrocatalisador Pd/C, com 30 % de massa metálica, obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão e a respectiva distribuição de diâmetros de partículas 91

FIGURA 37 (c) - Imagens do eletrocatalisador Pd/C, com 40 % de massa metálica, obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão e a respectiva distribuição de diâmetros de partículas 92

FIGURA 37 (d) - Imagens do eletrocatalisador Pd/C, com 50 % de massa metálica, obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão e a respectiva distribuição de diâmetros de partículas 92

FIGURA 37 (e) - Imagens do eletrocatalisador Pd/C, com 60 % de massa metálica, obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão e a respectiva distribuição de diâmetros de partículas 93

FIGURA 38 - Distribuições de diâmetros de partículas dos ECs Pd/C com massas metálicas de 10, 20, 30, 40, 50 e 60 % 93

FIGURA 39 - Potenciais de circuito aberto de MEAs com ECs Pd/C de 10 a 60 $\%_{Mm}$ e 59 % NM, e de MEAs com Pd/C 20 $\%_{Mm}$ usando 56 e 57 % NM. Estruturas com Membranas Nafion 115, GDLs MF15, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mgPd.cm^{-2}$. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura 97

FIGURA 40 - Densidades de corrente a 500 mV de MEAs com ECs Pd/C de 10 a 60 $\%_{Mm}$ e 59 % NM, e de MEAs com Pd/C 20 $\%_{Mm}$ usando 56 e 57 % NM. Estruturas com Membranas Nafion 115, GDLs MF15, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mgPd.cm^{-2}$. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura 97

FIGURA 41 - Curvas de polarização do MEA com Pd/C 30 $\%_{Mm}$ e 59 % NM. Estrutura com Membrana Nafion 115, GDLs MF15, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mgPd.cm^{-2}$. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura 98

FIGURA 42 - Densidades de corrente de MEAs a 500 mV (FIG. 39) divididas pelas áreas de superfície específicas dos ECs Pd/C de 10 a 60 $\%_{Mm}$ com e 59 % NM, e também do EC Pd/C 20 $\%_{Mm}$ usando 56 e 57 % NM. Estruturas com Membranas Nafion 115, GDLs MF15, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mgPd.cm^{-2}$ 99

FIGURA 43 - Potenciais de circuito aberto de MEAs com ECs Pd/C de 10, 30, 40, 50 e 60 $\%_{Mm}$ com massa de IN calculada em função de uma correlação baseada nos volumes dos ECs determinados por média ponderada entre metal e carbono, além dos PCAs de MEAs com Pd/C 20 $\%_{Mm}$ usando 56, 57 e 59 % NM. Estruturas com Membranas Nafion 115, GDLs MF15, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mgPd.cm^{-2}$. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura 102

FIGURA 44 - Densidades de corrente a 500 mV de MEAs com ECs Pd/C de 10, 30, 40, 50 e 60 $\%_{Mm}$ com massa de IN calculada em função de uma correlação baseada nos volumes dos ECs determinados por média ponderada entre metal e carbono, além das dC_{500mV} de MEAs com Pd/C 20 $\%_{Mm}$ usando 56, 57 e 59 % NM. Os dados das avaliações dos MEAs são iguais aos apresentados na FIG. 43 102

FIGURA 45 - Densidades de corrente obtidas a 500 mV (FIG. 44) divididas pelas áreas de superfície específicas dos ECs. Valores para MEAs com ECs Pd/C de 10, 30, 40 ,50 e 60 $\%_{Mm}$ com massa de IN calculada em função de uma correlação baseada nos volumes dos ECs determinados por média ponderada entre metal e carbono, além das dC_{500mV}/ASE de MEAs com Pd/C 20 $\%_{Mm}$ usando 56, 57 e 59 % NM. Estruturas com Membranas Nafion 115, GDLs MF15, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mgPd.cm^{-2}$ 103

FIGURA 46 - Potenciais de circuito aberto de MEAs com Pt/C sintetizado e valores entre 35 e 65 % NM nos cátodos e Pd/C com 59 % NM nos ânodos. Estruturas com Membranas Nafion 115, GDLs MF15, ECs com 20 $\%_{Mm}$, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mg_{metal}.cm^{-2}$. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura 105

FIGURA 47 - Densidades de corrente a 500 mV de MEAs com Pt/C sintetizado e valores entre 35 e 65 % NM nos cátodos e Pd/C com 59 % NM nos ânodos. Os demais dados da estrutura dos MEAs e os dos experimentos são iguais aos apresentados na FIG. 46 105

FIGURA 48 - Potenciais de circuito aberto de MEAs com Pt/C sintetizado e valores entre 55 e 62 % NM nos cátodos e Pd/C com 59 % NM nos ânodos. Estruturas com Membranas Nafion 115, GDLs MF15, ECs com 20 $\%_{Mm}$, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mg_{metal}.cm^{-2}$. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura 106

FIGURA 49 - Densidades de corrente a 500 mV de MEAs com Pt/C sintetizado e valores entre 55 e 62 % NM nos cátodos e Pd/C com 59 % NM nos ânodos. Os demais dados da estrutura dos MEAs e os dos experimentos são iguais aos apresentados na FIG. 48 106

FIGURA 50 - Potenciais de circuito aberto de MEAs com ECs Pd/C de 10, 30, 40, 50 e 60 $\%_{Mm}$ com massa de IN calculada em função de uma correlação baseada nos volumes dos ECs calculados pela soma dos volumes de metal e carbono, além dos PCAs de MEAs com Pd/C 20 $\%_{Mm}$ usando 56, 57 e 59 % NM. Estruturas com Membranas Nafion 115, GDLs MF15, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mgPd.cm^{-2}$. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura 112

FIGURA 51 - Densidades de corrente a 500 mV de MEAs com ECs Pd/C de 10, 30, 40, 50 e 60 $\%_{Mm}$ com massa de IN calculada em função de uma correlação baseada nos volumes dos ECs calculados pela soma dos volumes de metal e carbono, além das dC_{500mV} de MEAs com Pd/C 20 $\%_{Mm}$ usando 56, 57 e 59 % NM. Estruturas com Membranas Nafion 115, GDLs MF15, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mgPd.cm^{-2}$. Os dados dos experimentos são iguais aos apresentados na FIG. 50 112

FIGURA 52 - Densidades de corrente a 500 mV (FIG. 51) divididas pelas áreas de superfície específicas dos ECs. Valores para MEAs com ECs Pd/C de 10, 30, 40, 50 e 60 $\%_{Mm}$ com massa de IN calculada em função de uma correlação baseada nos volumes dos ECs calculados pela soma dos volumes de metal e carbono, além das dC_{500mV}/ASE de MEAs com Pd/C 20 $\%_{Mm}$ usando 56, 57 e 59 % NM. Estruturas com Membranas Nafion 115, GDLs MF15, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mgPd.cm^{-2}$ 113

FIGURA 53 - Representação gráfica dos volumes dos ECs Pd/C de 10 a 60 $\%_{Mm}$ envolvidos pelos respectivos volumes de IN que foram utilizados com a correlação em função da soma dos volumes dos ECs 114

FIGURA 54 - Ilustração da hipótese de contato entre as partículas de um EC com o consequente espalhamento do volume de ionômero de Nafion para regiões adjacentes às do contato 115

FIGURA 55 - Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura da camada catalisadora de um MEA com Pd/C 20 $\%_{Mm}$ e 56 % NM 116

FIGURA 56 - Ilustração dos raios interno e externo da camada de IN 117

FIGURA 57 - Ilustração de uma semiesfera e seus parâmetros de cálculo 118

FIGURA 58 - Representação da distribuição do volume de IN ao redor de uma partícula de EC após o contato desta com uma partícula adjacente 120

FIGURA 59 - Representação da distribuição do volume de IN ao redor de uma partícula de EC após o contato desta com duas partículas adjacentes 121

FIGURA 60 - Potenciais de circuito aberto de MEAs com ECs Pd/C de 10, 30, 40, 50 e 60 $\%_{Mm}$ com massa de IN calculada em função de um modelo volumétrico da estrutura da camada catalisadora, além dos PCAs de MEAs com Pd/C 20 $\%_{Mm}$ usando 56, 57 e 59 % NM. Os demais dados dos experimentos e da estrutura dos MEAs são iguais aos apresentados na FIG. 61 125

FIGURA 61 - Densidades de corrente a 500 mV de MEAs com ECs Pd/C de 10, 30, 40, 50 e 60 $\%_{Mm}$ com massa de IN calculada em função de um modelo volumétrico da estrutura da camada catalisadora, além das dC_{500mV} de MEAs com Pd/C 20 $\%_{Mm}$ usando 56, 57 e 59 % NM. Estrutura com Membranas Nafion 115, GDLs MF15, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mgPd.cm^{-2}$. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura 126

FIGURA 62 - Curvas de polarização de MEAs nas temperaturas dos maiores desempenhos. MEAs com ECs Pd/C de 10, 30, 40, 50, e 60 $\%_{Mm}$ com massa de IN calculada em função de um modelo volumétrico da estrutura da camada catalisadora, além das curvas de polarização de MEAs com Pd/C 20 $\%_{Mm}$ usando 56, 57 e 59 % NM. Estruturas com Membranas Nafion 115, GDLs MF15, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mgPd.cm^{-2}$. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura 126

FIGURA 63 - Densidades de corrente a 500 mV de MEA com Pd/C 50 $\%_{Mm}$ e massas de IN calculadas pelos 4 critérios estudados, além das dC_{500mV} de MEAs com Pd/C 20 $\%_{Mm}$ usando 56 e 57 % NM. Estruturas com Membranas Nafion 115, GDLs MF15, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mgPd.cm^{-2}$. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura 128

FIGURA 64 - Densidades de corrente a 500 mV (FIG. 61) divididas pelas áreas de superfície específicas dos ECs. Valores para MEAs com ECs Pd/C de 10, 30, 40, 50 e 60 $\%_{Mm}$ com massa de IN calculada em função de um modelo volumétrico da estrutura da camada catalisadora, além das dC_{500mV}/ASE de MEAs com Pd/C 20 $\%_{Mm}$ usando 56, 57 e 59 % NM. Estruturas com Membranas Nafion 115, GDLs MF15, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mgPd.cm^{-2}$ 129

FIGURA 65 - Relações entre os percentuais em massa de ionômero de Nafion e de Vulcan XC72 utilizados nos ECs pelos 4 critérios de correlação estudados. Melhores valores obtidos por modelagem matemática 131

FIGURA 66 - Relação entre as massas de ionômero de Nafion e os volumes dos ECs na camada catalisadora pelos 4 critérios de correlação estudados. Melhores valores obtidos por modelagem matemática 131

FIGURA 67 - Difratogramas de raios-X dos ECs Pd/C, Pt/C e das ligas PdPt/C sintetizados com 20 % de massa metálica 133

FIGURA 68 (a) - Imagens do eletrocatalisador PdPt/C com razão atômica 31:1 e 20 % de massa metálica, obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão e a respectiva distribuição de diâmetros de partículas 135

FIGURA 68 (b) - Imagens do eletrocatalisador PdPt/C com razão atômica 19:1 e 20 % de massa metálica, obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão e a respectiva distribuição de diâmetros de partículas 136

FIGURA 68 (c) - Imagens do eletrocatalisador PdPt/C com razão atômica 15:1 e 20 % de massa metálica, obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão e a respectiva distribuição de diâmetros de partículas 136

FIGURA 68 (d) - Imagens do eletrocatalisador PdPt/C com razão atômica 11:1 e 20 % de massa metálica, obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão e a respectiva distribuição de diâmetros de partículas 137

FIGURA 68 (e) - Imagens do eletrocatalisador PdPt/C com razão atômica 9:1 e 20 % de massa metálica, obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão e a respectiva distribuição de diâmetros de partículas 137

FIGURA 68 (f) - Imagens do eletrocatalisador PdPt/C com razão atômica 6:1 e 20 % de massa metálica, obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão e a respectiva distribuição de diâmetros de partículas 138

FIGURA 68 (g) - Imagens do eletrocatalisador PdPt/C com razão atômica 4:1 e 20 % de massa metálica, obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão e a respectiva distribuição de diâmetros de partículas 138

FIGURA 68 (h) - Imagens do eletrocatalisador PdPt/C com razão atômica 3:1 e 20 % de massa metálica, obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão e a respectiva distribuição de diâmetros de partículas 139

FIGURA 68 (i) - Imagens do eletrocatalisador PdPt/C com razão atômica 2:1 e 20 % de massa metálica, obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão e a respectiva distribuição de diâmetros de partículas 139

FIGURA 68 (j) - Imagens do eletrocatalisador PdPt/C com razão atômica 1:1 e 20 % de massa metálica, obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão e a respectiva distribuição de diâmetros de partículas 140

FIGURA 68 (k) - Imagens do eletrocatalisador Pt/C, com 20 % de massa metálica, obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão e a respectiva distribuição de diâmetros de partículas 140

FIGURA 69 - Distribuições de diâmetros de partículas dos ECs Pd/C, Pt/C e PdPt/C sintetizados com 20 % de massa metálica 141

FIGURA 70 - Potenciais de circuito aberto de MEAs com Pd/C, Pt/C e Ligas PdPt/C no cátodo e Pd/C no ânodo, ambos com 59 % NM. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. Membranas Nafion 115, GDLs MF15, ECs com 20 $\%_{Mm}$, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mg_{metal}.cm^{-2}$. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura 145

FIGURA 71 - Densidades de corrente a 500 mV de MEAs com Pd/C, Pt/C e Ligas PdPt/C no cátodo e Pd/C no ânodo, ambos com 59 % NM. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. Membranas Nafion 115, GDLs MF15, ECs com 20 $\%_{Mm}$, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mg_{metal}.cm^{-2}$. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura 145

FIGURA 72 - Densidades de corrente a 500 mV (FIG. 71) divididas pelas áreas de superfície específicas dos ECs. Membranas Nafion 115, GDLs MF15, ECs com 20 $\%_{Mm}$, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mg_{metal}.cm^{-2}$ e 59 % NM. Os demais dados dos experimentos e da estrutura dos MEAs são iguais aos apresentados na FIG. 71 146

FIGURA 73 - Potenciais de circuito aberto do MEA com Pd/C no ânodo e PdPt/C 1:1 no cátodo, ambos com 59 % NM e 0,4 $mg_{metal}.cm^{-2}$, em comparação aos do MEA com Pt/C, 35 % NM e 0,4/0,6 $mgPt.cm^{-2}$ (ânodo /cátodo), aos do MEA com inicial com Pd/Pd e 35 % NM, todos com GDLs MF15 e ECs 20 $\%_{Mm}$; e aos PCAs de MEAs comerciais com 0,5 e 4,0 $mgPt.cm^{-2}$ de eletrodo. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. Membranas Nafion 115, eletrodos de 5 cm^2. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura 148

FIGURA 74 - Densidades de corrente a 500 mV do MEA com Pd/C no ânodo e PdPt/C 1:1 no cátodo, ambos com 59 % NM e 0,4 $mg_{metal}.cm^{-2}$, em comparação as do MEA com Pt/C, 35 % NM e 0,4/0,6 $mgPt.cm^{-2}$ (ânodo /cátodo), aos do MEA com inicial com Pd/Pd e 35 % NM, todos com GDLs MF15 e ECs 20 $\%_{Mm}$; e as dC_{500mV} de MEAs comerciais com 0,5 e 4,0 $mgPt.cm^{-2}$ de eletrodo. Os demais dados dos experimentos e da estrutura dos MEAs são iguais aos apresentados na FIG. 73 148

FIGURA 75 - Curvas de polarização nas temperaturas dos maiores desempenho do MEA com Pd/C no ânodo e PdPt/C 1:1 no cátodo, ambos com 59 % NM e 0,4 $mg_{metal}.cm^{-2}$, do MEA com Pt/C, 35 % NM e 0,4/0,6 $mgPt.cm^{-2}$ (ânodo /cátodo), aos do MEA com inicial com Pd/Pd e 35 % NM, todos com GDLs MF15 e ECs 20 $\%_{Mm}$; e aos dos MEAs comerciais com 0,5 e 4,0 $mgPt.cm^{-2}$ de eletrodo. Membranas Nafion 115, eletrodos de 5 cm^2. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura 149

FIGURA 76 - Densidades de potência por grama de platina do MEA com Pd/C no ânodo e PdPt/C 1:1 no cátodo, ambos com 59 % NM e 0,4 $mg_{metal}.cm^{-2}$, em comparação as do MEA com Pt/C, 35 % NM e 0,4/0,6 $mgPt.cm^{-2}$ (ânodo /cátodo), ambos com GDLs MF15 e ECs 20 $\%_{Mm}$; e as de MEAs comerciais com 0,5 e 4,0 $mgPt.cm^{-2}$ de eletrodo. Valores calculados com base nos dados da FIG. 74 150

FIGURA 77 - Potencia por grama de platina (kWe.gPt^{-1}) do MEA com Pd/C no ânodo e PdPt/C 1:1 no cátodo, ambos com 59 % NM e 0,4 mg$_{metal}$.cm^{-2} a 1 e a 3 atm, em comparação as do MEA com Pt/C, 35 % NM e 0,4/0,6 mgPt.cm^{-2} (ânodo /cátodo) a 1 atm. MEA com GDLs MF15 e ECs 20 %$_{Mm}$; e kWe.gPt^{-1} MEAs comerciais com 0,5 e 4,0 mgPt.cm^{-2} de eletrodo. Todos com Membranas Nafion 115 e eletrodos de 5 cm^2. Valores calculados com base nos dados da FIG. 74 e na avaliação realizada a 3 atm 151

FIGURA 78 - Comparação de células unitárias. MEAs preparados com EC Pt/C 20 %$_{Mm}$ comercial, membrana Nafion 115 e camada difusora EB30, usando 0,4 mg de Pt por cm² em ânodos e 0,6 mgPt.cm^{-2} em cátodos. H_2 5.0 suprido a 65 °C, O_2 a 60 °C e células unitárias a 55 °C. Gases umidificados e supridos em excesso 153

FIGURA 79 - Densidades de corrente a 500 mV do MEA com Pd/C no ânodo e PdPt/C 1:1 no cátodo, ambos com 59 % NM e 0,4 mg$_{metal}$.cm^{-2} e GDL MF15 avaliados a 1 e a 3 atm, e dos MEAs com Pt/C, 35 % NM e 0,4/0,6 mgPt.cm^{-2} (ânodo /cátodo) e as GDLS EB30 e MF15 a 1 atm. ECs 20 %$_{Mm}$. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. Membranas Nafion 115, eletrodos de 5 cm^2. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 mL.min^{-1} a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 mL.min^{-1} a 1 atm, ambos saturados com água pura 154

LISTA DE TABELAS

Página

TABELA 1 - Estimativa de custo do Departamento norte-americano de Energia para produção de módulos de potência para geração estacionária com a tecnologia atual 40

TABELA 2 - Estimativa de custo do Departamento norte americano de Energia para produção de módulos de potência de 80 kWe para automóveis, custo por kWe, custo dos MEAs e a participação de membrana, GDL e camada catalisadora no total 40

TABELA 3 - Principais reagentes utilizados na síntese dos eletrocatalisadores de paládio suportado em carbono 47

TABELA 4 - Principais reagentes utilizados nas sínteses de eletrocatalisadores com ligas de paládio e platina suportadas em carbono 47

TABELA 5 - Preparo de camadas catalisadoras segundo os padrões estabelecidos no IPEN 52

TABELA 6 - Composição dos eletrodos para estudo da razão entre eletrocatalisador e ionômero de Nafion 53

TABELA 7 - Parâmetros de prensagem estudados para uso das membranas Nafion 221 e 115 54

TABELA 8 - Temperaturas utilizadas nas avaliações dos MEAs 56

TABELA 9 - Parâmetros de prensagens avaliados 79

TABELA 10 - Análise da composição dos ECs Pd/C de 10 a 60 % por EDX, diâmetros médios de partículas e áreas de superfície específicas calculadas 95

TABELA 11 - Cálculo das massas de ionômero de Nafion para preparo de camadas catalisadoras com os ECs Pd/C 10, 30, 40, 50 e 60 $\%_{Mm}$ a partir da correlação em massa da quantidade determinada experimentalmente para Pd/C 20 $\%_{Mm}$ 96

TABELA 12 - Volumes dos ECs determinado pela média ponderada de seus componentes 100

TABELA 13 - Cálculo das massas de ionômero de Nafion para preparo de camadas catalisadoras com os ECs Pd/C 10, 30, 40, 50 e 60 $\%_{Mm}$ realizado a partir da correlação pelo volume médio ponderado com base no valor determinado experimentalmente para Pd/C 20 $\%_{Mm}$ 101

TABELA 14 - Análise das relações entre os volumes dos eletrocatalisadores Pd/C e Pt/C, das relações volumétricas entre os metais e o carbono, e da aplicabilidade da soma dos volumes dos componente na correlação da quantidade de ionômero de Nafion na camada catalisadora 107

TABELA 15 - Análises do carbono Vulcan XC72, dos eletrocatalisadores Pd/C 20 $\%_{Mm}$ e Pt/C 20 $\%_{Mm}$ sintetizados e do Pt/C 20 $\%_{Mm}$ comercial por Picnometria a Gás, por Adsorção de Gás, segundo a equação de BET, e por Adsorção de Gás e Porosimetria por Intrusão de Mercúrio, segundo a equação de BJH 109

TABELA 16 - Cálculo do volume dos ECs nos eletrodos pelo critério de soma dos volumes dos componentes 111

TABELA 17 - Cálculo das massas de ionômero de Nafion para preparo de camadas catalisadoras com os ECs Pd/C 10, 30, 40, 50 e 60 $\%_{Mm}$ a partir da correlação pela soma dos volumes dos componentes com base no valor determinado experimentalmente para Pd/C 20 $\%_{Mm}$ 111

TABELA 18 - Correlação do volume de ionômero de Nafion na camada catalisadora por modelagem matemática, considerando-se 1 contato entre as partículas dos eletrocatalisadores 123

TABELA 19 - Correlação do volume de ionômero de Nafion na camada catalisadora por modelagem matemática, considerando-se 2 contatos entre as partículas dos eletrocatalisadores 123

TABELA 20 - Correlação do volume de ionômero de Nafion na camada catalisadora por modelagem matemática, considerando-se 3 contatos entre as partículas dos eletrocatalisadores 124

TABELA 21 - Correlação do volume de ionômero de Nafion na camada catalisadora por modelagem matemática, considerando-se 4 contatos entre as partículas dos eletrocatalisadores 124

TABELA 22 - Volume de ionômero de Nafion na camada catalisadora calculado por modelagem matemática, considerando-se 4 contatos entre as partículas dos eletrocatalisadores 125

TABELA 23 - Parâmetro de rede das ligas PdPt/C 134

TABELA 24 - Razão atômica nominais e razões atômicas em massa das ligas PdPt/C. Percentuais das ligas em massa, determinados por EDX, e razões entre metais e carbono determinados por Análise Termo Gravimétrica 134

TABELA 25 - Diâmetros de partículas, massas específicas e áreas de superfície específicas calculados para os eletrocatalisadores PdPt/C, Pd/C e Pt/C .. 143

TABELA 26 - Composições nominais das fases metálicas dos cátodos com ligas PdPt/C e os respectivos desvios médios em relação aos valores determinados por EDX 144

TABELA 27 - Cálculo do número de MEAs necessários a geração de 1 kWe 155

TABELA 28 - Custo do eletrocatalisador Pd/C 20 $\%_{Mm}$ 155

TABELA 29 - Custo do eletrocatalisador PdPt/C com razão atômica 1:1 e 20 $\%_{Mm}$. 156

TABELA 30 - Custo de importação do eletrocatalisador Pt/C comercial 157

TABELA 31 - Custo do ionômero de Nafion 158

TABELA 32 - Custo de eletrocatalisadores e ionômero de Nafion em MEAs para 1 kWe 159

TABELA 33 - Custo da membrana Nafion 115 160

TABELA 34 - Custo de importação da GDL comercial 160

TABELA 35 - Custo do tecido de carbono para GDL MF15 161

TABELA 36 - Custo do PTFE em solução 161

TABELA 37 - Custo de materiais do revestimento da GDL MF15 162

TABELA 38 - Custo de outros materiais 162

TABELA 39 - Custo hora dos principais equipamentos 163

TABELA 40 - Despesas com mão-de-obra 163

TABELA 41 - Custo dos MEAs para geração de 1 kWe e custos unitários 164

LISTAS DE ABREVIATURAS

ASE	Área de superfície específica
CaC	Célula a combustível
CC	Camada catalisadora
dC_{500mV}	Densidade de corrente no potencial de 500 mV
dC_{500mV}/ASE	Razão entre a densidade de corrente no potencial de 500 mV e a área de superfície específica de um eletrocatalisador
DCE	Dupla camada elétrica
DOE	Department of Energy (departamento norte americano de energia)
EB30	Camada difusora de gases adquirida da empresa *Electrochem*
EC	Eletrocatalisador
EDG	Eletrodo de difusão gasosa
EDX	Energia Dispersiva de Raios-X
GDL	*Gas Diffusion Layer*, camada difusora de gases
IN	Ionômero de Nafion
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
kWe	Quilowatt elétrico
$kWe.g_{Pt}^{-1}$	Quilowatt elétrico por grama de platina
MEA	*Membrane Electrode Assembly*, conjunto membrana-eletrodos
MF15	Camada difusora de gases produzida no IPEN
$mgPt.cm^{-2}$	Miligrama de platina aplicada por cm^2 de eletrodo
$mgPt.cm^{-2}_{MEA}$	Miligrama de platina aplicada por cm^2 de MEA
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MGP	Metais do grupo da platina
M_{Mat}	Modelo matemático
Padrão IPEN	Parâmetros de preparo de MEAs estabelecidos no IPEN
PCA	Potencial de circuito aberto
Pd/C	Eletrocatalisador de paládio suportado em carbono

PdPt/C	Eletrocatalisador com liga de paládio e platina suportada em carbono
PEMFC	Célula a combustível que utiliza membrana polimérica como eletrólito condutor de prótons
Pt/C	Eletrocatalisador de platina suportada em carbono
PTFE	Politetrafluoretileno
ROH	Reação de oxidação do hidrogênio
RRO	Reação de redução do oxigênio
TFRo	Tripla fase reacional otimizada
USD	Dólar americano
ρ_{D520}	Massa específica da solução de ionômero de Nafion D520
$\%IN_{m_S}$	Percentual de sólidos na massa da solução de ionômero de Nafion D520
$\%_{Mm}$	Percentual de metais na massa de um eletrocatalisador
% NM	Percentual de ionômero de Nafion em relação à massa da camada catalisadora

1. INTRODUÇÃO

Energia é um recurso mundialmente necessário e sua geração a partir de combustíveis fósseis tem prejudicado os ecossistemas, desde a extração até o consumo[1-3]. Essa realidade tem motivado a pesquisa e o desenvolvimento de novas formas de geração, as quais devem ser mais eficientes, menos poluentes, idealmente isentas de emissões, e apresentarem custos competitivos[1-7].

Dentre as tecnologias que vêm sendo estudadas para a geração de energia elétrica de modo sustentável[1], encontram-se os sistemas de célula a combustível (CaC), que são dispositivos que geram energia elétrica e térmica a partir de reações químicas entre combustíveis e oxidantes, com a formação de alguns produtos em função do combustível utilizado[5-13]. No caso da reação completa de hidrogênio com oxigênio, ou ar, ocorre unicamente a formação de moléculas de água[9], o que é ideal do ponto de vista ambiental. Porém, as CaCs precisam chegar a um grau de desenvolvimento que satisfaça aos requisitos da aplicação industrial, dentre eles a viabilidade econômica para cada possível aplicação[5-7].

As CaCs que utilizam membrana polimérica como eletrólito condutor de prótons (PEMFC), têm sido estudadas para a geração estacionaria de energia, para a alimentação de dispositivos portáteis e de motores elétricos em automóveis[5-15]. Cada uma dessas aplicações têm requisitos específicos, dentre eles a durabilidade e o volume dos sistemas[13-15]. Porém, a necessidade de reduzir custos é um requisito comum a todas elas e estimativas, considerando a produção de sistemas de PEMFC em larga escala, têm demonstrado que a

---

[1] Desenvolvimento sustentável é definido como aquele “que atende as demandas da geração atual sem comprometer a capacidade das gerações futuras atenderem suas próprias necessidades[16]”. Sabe-se que os metais utilizados, atualmente, nos eletrocatalisadores de PEMFC demandam processos de mineração, contudo, os sistemas de geração de energia que podem ser substituídos por essa tecnologia também demandam extração mineral, tornando esses impáctos ambientais semelhantes. Por outro lado, sistemas de célula a combustível (PEMFC) tem caráter sustentável devido à menor emissão de poluentes resultante de sua maior eficiência energética, devido à possibilidade de uso de combustível renováveis e, principalmente, devido à possibilidade de isenção de emissões, por meio do uso de hidrogênio não carbogênico.

catálise das reações representa a maior parte do custo por quilowatt de sistema instalado[5-8,14,15] e que isso ocorre devido ao uso de platina, metal de alto custo e mundialmente escasso[17-20], nos conjuntos membrana-eletrodos (MEAs). Por isso, pesquisas vêm sendo realizadas[5-7,14,15,21-24] buscando aumentar a eficiência dos sistemas[21], reduzir a massa de platina aplicada por cm² de MEA[22], ou substituí-la, ainda que parcialmente, por outros metais. Estratégias que visam diminuir a massa de platina aplicada por quilowatt de sistema instalado e por consequência seus custos.

Nesse trabalho foi realizada a diminuição da massa de platina aplicada diretamente aos eletrodos de PEMFC. Foram realizados estudos visando à substituição, sem perdas de desempenho, de platina por paládio em ânodos e cátodos. Foram realizados estudos da estrutura de MEAs com os eletrocatalisadores (ECs) à base de paládio, buscando-se as condições de máximo desempenho para estes. Dentre esses estudos, foram especialmente importantes o da relação entre eletrocatalisador (EC) e ionômero de Nafion (IN) nas camadas catalisadoras (CCs) e o da espessura dessas camadas. O estudo da espessura das CCs foi feito a partir do uso de ECs com diferentes razões entre paládio e carbono. Essa abordagem tornou necessário o desenvolvimento de um modelo matemático para determinar a quantidade de IN a ser utilizada com ECs distintos, a fim de preparar CCs de alto desempenho com cada um deles e então comparar seus desempenhos. Ao final do trabalho foi realizada uma detalhada estimativa de custos para verificar a contribuição econômica dessa pesquisa para a tecnologia de PEMFC. Todos os ECs sintetizados foram utilizados no preparo de conjuntos membrana-eletrodos (MEAs) e avaliados em célula a combustível unitária entre 25 e 100 °C, o que possibilitou a comparação dos melhores resultados independentemente das condições de temperatura e umidificação em que ocorreram.

2. OBJETIVO

O objetivo dessa pesquisa foi diminuir a massa de platina aplicada aos conjuntos membrana-eletrodos (MEAs) de célula a combustível, que utilizam membrana polimérica como eletrólito condutor de prótons (PEMFC), por meio do estudo e aplicação de eletrocatalisadores à base de paládio, em MEAs com estrutura adequada à máxima utilização desses, na eletrocatálise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio.

3. REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo foi realizada uma revisão bibliográfica sobre sistemas de células a combustível (CaCs), sua eficiência e polarizações, com detalhes sobre a CaC que utiliza membrana polimérica condutora de prótons como eletrólito (PEMFC); sobre seus componentes e funções; sobre as reações de redução do oxigênio e oxidação do hidrogênio; sobre as demandas tecnológicas de PEMFC, e sobre os princípios utilizados nesse trabalho para atendê-las, a saber; o uso de eletrocatalisadores à base de paládio em substituição aos de platina e o ajuste da tripla fase reacional dos eletrodos de PEMFC.

3.1 Células a combustível

Células a combustível (CaC) são dispositivos capazes de gerar energia elétrica a partir da realização de reações eletroquímicas de oxidação de um combustível e redução de um agente oxidante em seus eletrodos, ânodo e cátodo, respectivamente[11,25]. Essas reações ocorrem quando os eletrodos estão separados por um eletrólito, que permite o fluxo de íons, e conectados por um circuito externo ao eletrólito, que permite o fluxo de elétrons, resultando em trabalho elétrico útil e na liberação de calor[11]; de modo que uma parte da energia química liberada na reação ($\Delta\mathrm{H}$) não é convertida diretamente em energia elétrica ($T\Delta S$), conforme a equação 1, e a eficiência teórica de células a combustível (η) pode ser calculada pela equação 2.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad \text{(Eq.1)}$$

$$\eta_{teórico} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \qquad \text{(Eq.2)}$$

onde: ΔG é a variação da energia livre, ΔH é a variação da entalpia (a energia total da reação), T é a temperatura absoluta (K), ΔS é a variação da entropia associada à reação e $\eta_{teórico}$ é a eficiência máxima teórica da conversão de reagentes e energia elétrica.

Quando hidrogênio é o combustível e oxigênio o oxidante, tem-se a geração de energia com formação de água e liberação de calor, conforme as equações 3, 4 e 5[25]:

Ânodo:	$2\ H_2 \rightarrow 4\ H^+ + 4\ e^-$	E° = 0,000 V (Eq.3)
Cátodo:	$O_2 + 4\ H^+ + 4\ e^- \rightarrow 2\ H_2O$	E° = +1,229 V (Eq.4)
Reação global:	$2\ H_2 + O_2 \rightarrow 2\ H_2O$	E° = +1,229 V (Eq.5)

Nesse caso a eficiência teórica máxima a 25 °C ($\Delta H = -286{,}26\ kJ.mol^{-1}$ e $\Delta G = -237{,}53\ kJ.mol^{-1}$), calculada pela equação 2 é de 83 %[11]. Essa alta eficiência, resultante da combustão eletroquímica do combustível, torna as CaCs menos poluentes que outros sistemas, havendo a possibilidade de isenção de emissões, quando utilizado hidrogênio produzido por eletrólise da água[11]. Porém, além da perda associada ao produto da temperatura pela variação da entropia ($T\Delta S$), existem perdas associadas a cinética de eletrodos. No equilíbrio, ou seja, sem transferência de cargas (i = 0), o potencial (E°) da reação entre H_2 e O_2 a 25 °C é aproximadamente 1,23 V. Porém, à medida que o sistema é afastado do equilíbrio (i ≠ 0) mediante o escoamento de cargas, o potencial também se afasta do valor de equilíbrio (E ≠ E°), sendo, portanto, dependente da corrente que circula no sistema. Os processos que causam esses desvios, diminuindo o potencial em relação ao seu valor de equilíbrio, são conhecidos como polarizações eletródicas ou sobrepotenciais[11,25].

A barreira energética à transferência de elétrons na interface do eletrodo (região da dupla camada elétrica) é conhecida como polarização por ativação e governa o comportamento do sistema segundo a equação de Bluter-Volmer, quando a densidade de corrente é baixa, situação em que as demais polarizações são pequenas[11,25]. Com o aumento da densidade de corrente o retardamento do processo eletroquímico global passa a ocorrer também em função da limitação imposta pela condutividade do eletrólito. Esse processo governado pelas leis de condutância eletrolítica diminui o potencial de modo linear com o aumento da densidade de corrente, e é conhecido como polarização por queda ôhmica[11,25]. Em densidades de corrente elevadas, ocorre o esgotamento da espécie reagente na interface entre o eletrodo e o eletrólito e por isso o processo de difusão do reagente até a referida interface passa a ser

limitante da velocidade da reação. Essa situação, conhecida como polarização por transporte de massa, desvia ainda mais o sistema de seu potencial de equilíbrio[24]. Assim, por causa das leis que regem as polarizações de uma célula a combustível, a polarização global, resultante das individuais em cada densidade de corrente, é influenciada pelas características dos eletrodos, do eletrólito, dos reagentes, do meio reacional e pelas temperaturas e pressões utilizadas no sistema[11,25], podendo ser avaliadas por curvas de polarização. Nesse tipo de avaliação uma célula é submetida a solicitações de diversos valores de densidade de corrente, que resultam em variados valores de potencial, possibilitando a identificação dos tipos e intensidades de cada polarização, bem como a determinação da potência a cada potencial[11,25]. Na FIG. 1 é apresentada a representação de uma curva de polarização.

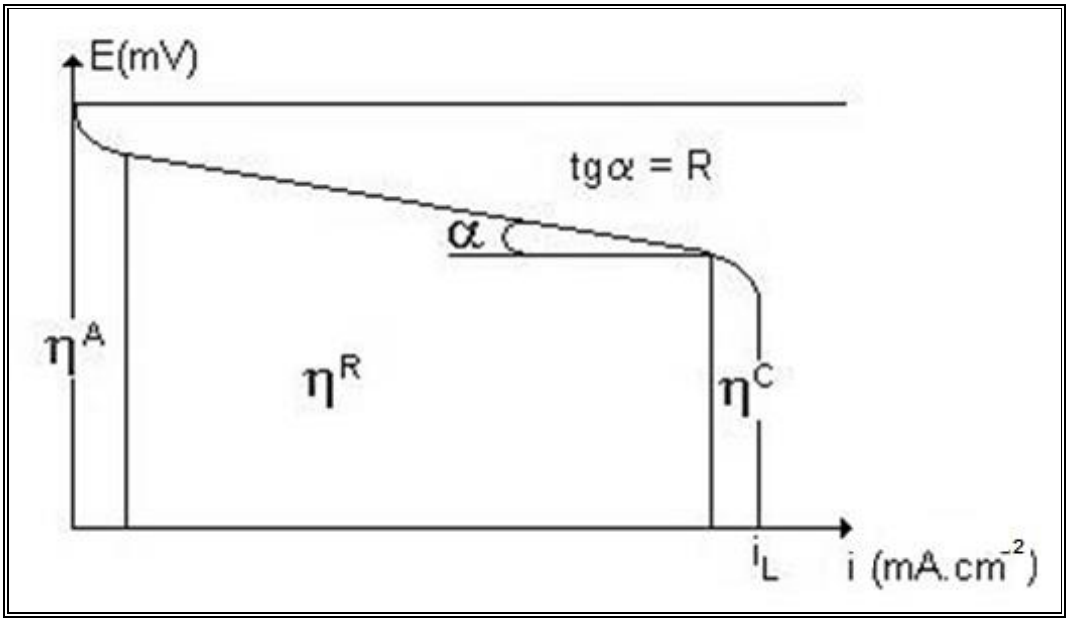


FIGURA 1 - Representação de uma curva de polarização, onde η^A corresponde à polarização por ativação, η^R à polarização por queda ôhmica e η^C à polarização por transporte de massa. Fonte – Linardi, 2010[11].

A partir da identificação das polarizações dominantes em determinadas condições de trabalho podem ser feitas modificações em eletrodos, eletrólito e na construção de interfaces para diminuí-las, tornado a eficiência real de células a combustível mais próximas aos valores teóricos[11,25]. A princípio, um eletrodo é uma estrutura que doa ou recebe elétrons, mas quando esse eletrodo modifica a velocidade de uma reação eletroquímica em função de características próprias, como seu material ou forma, sem ser consumido na reação global[11,25], tem-se o

fenômeno conhecido como eletrocatálise, do qual o eletrodo participa, em geral, provendo sítios para a adsorção de intermediários[11,25].

Nas células a combustível que utilizam membrana polimérica como eletrólito condutor de prótons (PEMFC), a possibilidade de diminuir polarizações e aumentar as velocidades das reações pelo aumento da temperatura e da pressão de operação são limitadas pelo eletrólito utilizado[9-11]. Por isso, tornou-se necessário o uso de eletrocatalisadores eficientes em suas reações, sendo o EC de platina suportado em carbono (Pt/C) o mais utilizado atualmente nas reações de oxidação do hidrogênio (ROH) e redução do oxigênio (RRO)[5-11].

3.2 Células a combustível com eletrólito polimérico condutor de prótons

A estrutura na qual ocorrem às reações de uma PEMFC é composta por uma membrana polimérica condutora de prótons faceada por dois eletrodos de difusão gasosa, ânodo e cátodo. Esse conjunto é denominado MEA, do inglês, *Membrane Electrode Assembly*, sendo formado pela união de camadas catalisadoras (CC) as superfícies da membrana e de camadas difusoras de gases, usualmente chamada de GDL (*Gas Diffusion Layer*), as superfícies externas das camadas catalisadoras[11]. Na FIG. 2 está representada a estrutura de um MEA, com seu eletrólito polimérico e seus eletrodos de difusão gasosa, ânodo e cátodo, com as respectivas camadas catalisadoras e camadas difusoras de gases, bem como uma ilustração de seu funcionamento com fluxos de prótons e elétrons.

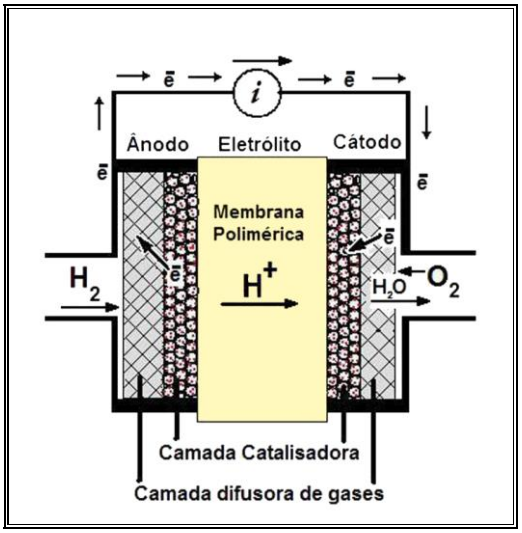


FIGURA 2 - Ilustração de um conjunto membrana-eletrodos e de seu funcionamento.
Fonte - BONIFÁCIO, 2010[26].

Conforme ilustrado na FIG. 2 cada molécula de hidrogênio permeia a camada difusora de gases do ânodo e entra em contato com o eletrocatalisador anódico, no qual ocorre sua adsorção na superfície de um dos sítios metálicos disponíveis para a reação (Eq. 6), seguida da ruptura dessa molécula de H_2 adsorvida (Eq. 7) e da liberação dos elétrons e dessorção dos prótons, formando água "protonada" (Eq. 8), os quais, respectivamente, percorrem o circuito externo e atravessam a membrana em direção ao cátodo[11,17].

$$H_2 \rightleftarrows H_{2_{ads}} \qquad \text{(Eq. 6)}$$

$$H_{2_{ads}} \rightleftarrows 2H_{ads} \qquad \text{(Eq. 7)}$$

$$H_{ads} + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + e^- \qquad \text{(Eq. 8)}$$

A alta capacidade da platina em realizar a ROH está relacionada, dentre outros fatores, ao equilíbrio que existe entre suas entalpias de adsorção e dessorção do hidrogênio e sua densidade de corrente de intercâmbio, sendo conhecidos metais que têm alta adsorção de H_2, mas lenta dessorção, comprometendo o desempenho global; e metais que têm baixas densidades de corrente de intercâmbio, resultando também em baixos desempenhos na eletrocatálise da ROH[11,17,25].

No lado catódico cada molécula de oxigênio permeia a camada difusora de gases, entra em contato com o eletrocatalisador, é adsorvida em sua superfície ativa e na presença dos prótons, que atravessaram a membrana, e dos elétrons, que percorreram o circuito externo, ocorre o término da reação global por um mecanismo no qual ocorre a transferência de 4 elétrons e formação direta de moléculas de água (Eq. 9), ou por um mecanismo indireto, pelo qual a reação é realizada em duas etapas de transferência de 2 elétrons (Eq. 10 e 11), com a consequente formação de peróxido de hidrogênio como produto intermediário.

$$O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \rightleftarrows 2\,H_2O \qquad \text{(Eq. 9)}$$

$$O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftarrows H_2O_2 \qquad \text{(Eq. 10)}$$

$$H_2O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftarrows 2\,H_2O \qquad \text{(Eq. 11)}$$

Embora a reação global seja bastante favorecida em função do aumento de temperatura, principalmente por seu efeito na cinética da RRO, o uso da membrana Nafion como eletrólito limita a operação de PEMFC a 100 °C

(a 1 atm)[8-11] porque essa membrana, desenvolvida pela empresa Dupont nos anos 60 e amplamente utilizada como eletrólito em PEMFC, precisa estar hidratada para que ocorra o fluxo de prótons através de sua estrutura. Na FIG. 3 é apresentada a estrutura química simplificada da membrana Nafion[9,11,27].

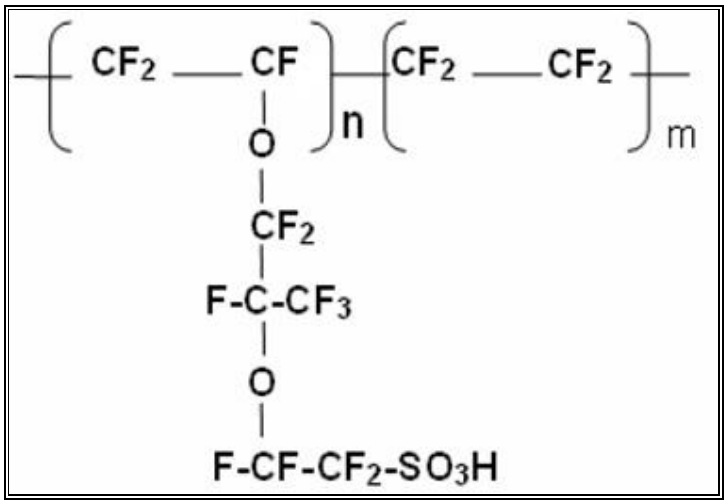


FIGURA 3 - Estrutura química simplificada da membrana Nafion.
Fonte - WENDT, 2002[9].

Conforme demonstrado na FIG. 3 a membrana Nafion é formada por uma matriz de politetrafluoretileno (PTFE) hidrofóbico, com ramificações que possuem um ácido sulfônico em sua extremidade. Essas terminações polares conferem a membrana um comportamento hidrofílico, possibilitando que durante a operação de uma PEMFC a água presente no ânodo migre para o cátodo juntamente com os prótons na forma de H_3O^+, fenômeno conhecido como arraste eletro-osmótico, e no sentido contrário ocorra difusão de água do cátodo para o ânodo, devido à maior concentração, fenômeno conhecido como retro-difusão ou *back-diffusion*, ambos interferindo no gerenciamento de água em uma PEMFC[28,29].

Reduzir a espessura da membrana é uma forma de obter um maior desempenho no transporte de prótons, com os benefícios de possibilitar-lhe rápida hidratação e facilitar o gerenciamento de água na célula, além de proporcionar uma redução direta de custos[5-7,28] (anexos 1 e 2). Em contrapartida, a redução da espessura da membrana causa redução em sua durabilidade, por tornar sua estrutura menos resistente aos processos que causam sua falha. Dentre eles pode-se citar o desgaste diante de ciclos de utilização

(*stress start/stop*), causado por fatores como o ataque químico de espécies $OH^{\bullet}$ e $HO_2^{\bullet}$, provenientes de reações incompletas no cátodo; o desgaste térmico em determinados pontos da membrana, causado por uma distribuição desigual de calor no MEA, os chamados pontos quentes (*hot spots*); e o desgaste decorrente do stress mecânico resultante da pressurização de combustível e oxidante[30,31].

Em relação aos eletrodos de difusão gasosa (EDG), as camadas difusoras de gases (GDL) têm a função de distribuir, uniformemente, sobre as camadas catalisadoras, os gases que a permeiam; têm também a função de conduzir os elétrons envolvidos nas reações entre as camadas catalisadoras e as placas distribuidoras dos gases[9,10,32,33]; e devem também atuar no ajuste da quantidade de água presente na CaC; pois, embora o Nafion necessite de hidratação para conduzir prótons, se ocorrer o acúmulo de água na CaC, a passagem dos gases reagentes é prejudicada ou até bloqueada, impedindo que as reações de PEMFC ocorram com eficiência[10,33-36]. Por isso a GDL deve ter porosidade e hidrofobicidade ajustadas para permitir a passagem e distribuição adequada dos gases umedecidos e expulsar por repulsão o excesso de água do MEA[10,33-36]. A GDL pode ser composta por papel ou tecido de carbono, sendo comum a adição de misturas de carbono com politetrafluoretileno (PTFE) para reduzir a porosidade e aumentar a hidrofobicidade de GDLs[10,11,33,35].

A camada catalisadora é uma estrutura porosa formada por sítios catalíticos em contato com material condutor de elétrons e com material condutor de prótons e, usualmente, é feita por uma mistura de eletrocatalisador (EC) e ionômeros (polímeros de baixo peso molecular) do material do eletrólito, em geral Nafion[10,11,35,36]. Nessa estrutura os poros são os espaços vazios resultantes da mistura entre determinadas quantidades de partículas de EC e de ionômero de Nafion (IN) e têm a função de facilitar o fluxo dos gases reagentes e do excesso de água[11]. O EC é uma estrutura na qual o metal adequado à catálise é disperso nanometricamente sobre o material suporte com a finalidade de aumentar a área de superfície disponível para as reações[8-11,25], devendo o material suporte ter uma estrutura que favoreça esse aumento da área de superfície específica (ASE) e conduza os elétrons envolvidos nas reações entre os sítios ativos (fase metálica) e as GDLs[9,10,32]. Os ionômeros de Nafion são usados para interligar os sítios ativos dos ECs às faces da membrana, possibilitando o fluxo dos prótons

por um caminho contínuo, além de manter as partículas de EC unidas umas às outras e às respectivas GDLs, possibilitando o transporte de elétrons.

Para realizar todos esses processos com alta eficiência devem ser desenvolvidos eletrocatalisadores específicos e eles devem ser aplicados em estruturas de camadas catalisadoras nas quais existam interfaces de máximo desempenho para as reações, as chamadas triplas fases reacionais otimizadas (TFRo)[9-11,21,37]. Nesse sentido, foi verificado que uma baixa quantidade de IN resulta em baixa condutividade protônica e uma alta quantidade resulta em limitação no transporte de massa[21], de modo que o uso da adequada quantidade de IN possibilita maior aproveitamento das nano partículas metálicas nas reações[21,38,39] e resulta no aumento de eficiência de MEAs[23].

Diversos critérios[21,23,37,40-43] têm sido utilizados para relacionar a quantidade de ionômero de Nafion adequada ao preparo de camadas catalisadoras. Dentre eles, podem ser citadas: uma razão de 0,8 mg de IN para cada miligrama do suporte de carbono (0,8 **:** 1,0)[23]; uma razão entre as massas de platina e de IN utilizadas nos eletrodos[21]; e o uso de relações percentuais entre a massa de IN e a massa total da camada catalisadora (% NM)[37,40-43], com valores entre 30 e 36 % NM sendo indicados como o melhor ajuste para o EC comercial Pt/C 20 $\%_{Mm}$. Porém, nesses estudos também foi verificado que o aumento da quantidade de EC no eletrodo e a mudança da razão entre metal e suporte modificam as relações que resultam nos maiores desempenhos[21,40-43], ou seja, relações em massa podem ser usadas para reproduzir um ajuste conhecido, mas não permitem o estudo de outras variáveis sem influenciar seus resultados.

Em contrapartida, um ajuste entre partículas e polímeros é feito com sucesso na formulação de tintas, sendo atribuído à razão entre os volumes de partículas (pigmentos) e de resinas a obtenção de várias características na camada aplicada[44]. Dentre elas pode-se citar: aderência; grau de permeabilidade a gases; e a fixação das partículas na camada aplicada[44]. Na FIG. 4 é apresentado um diagrama que relaciona a mudança de características de um filme de tinta seco em função do aumento da concentração volumétrica de partículas.

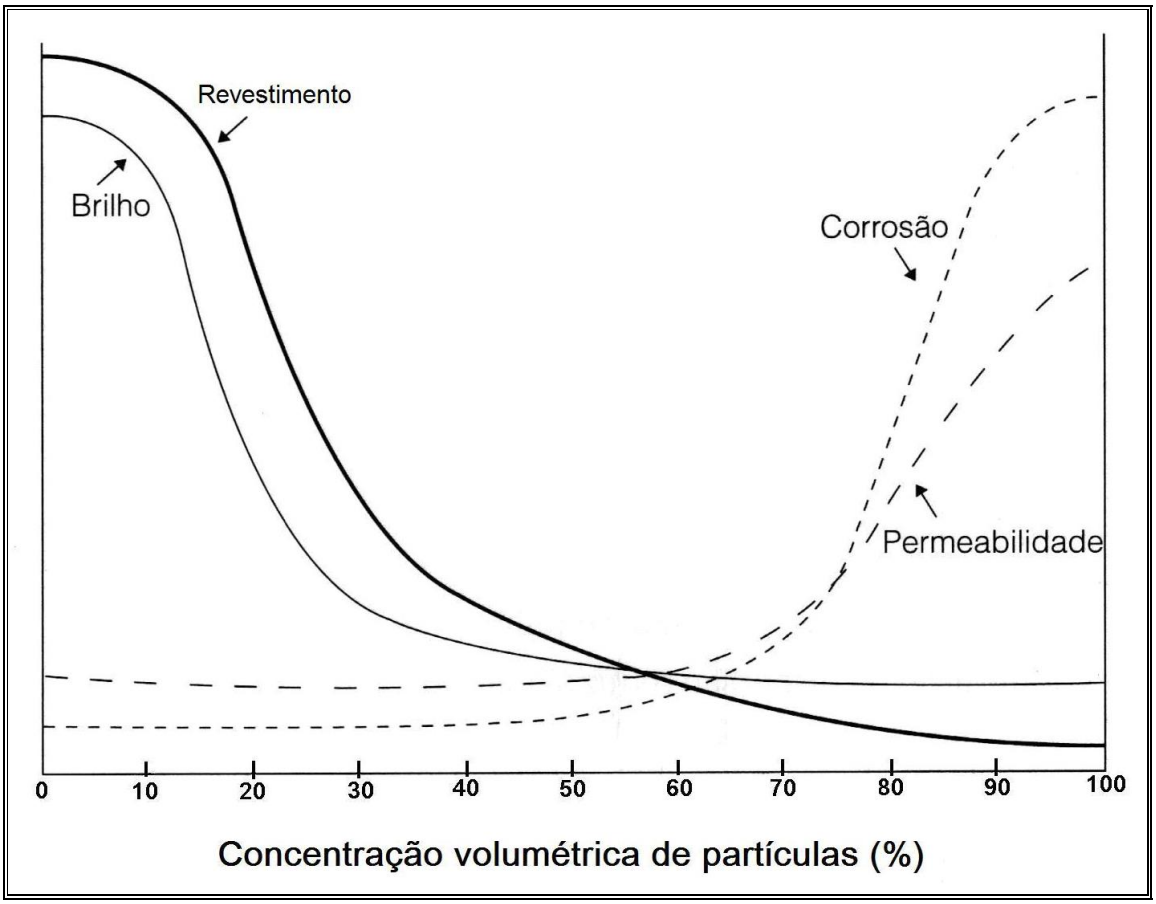


FIGURA 4 - Características de uma película de tinta após secagem em função da razão entre o volume de partículas e de resina em sua composição.
Adaptado de – KAIRALLA, 2005[44].

Conforme apresentado na FIG. 4, quando o volume das partículas é baixo em relação ao volume total da mistura, elas ficam totalmente envolvidas pela resina e a camada resultante é impermeável a gases. Por outro lado, quando o volume das partículas está acima de 60 % do volume total, a camada resultante passa a ser cada vez mais permeável[38,45]. Considerando que a permeabilidade a gases e a fixação das partículas são requisitos comuns aos filmes de tinta e a estrutura da camada catalisadora e, que as relações em massa mudam em função da razão entre metal e suporte e também em função da quantidade de EC aplicada[21,40-43]; é possivel que um critério volumétrico seja mais adequado para relacionar as quantidades de EC e IN do que as relações em massa que vêm sendo informadas na literatura[21,23,37,40-43]. Porém, existem diversos procedimentos de ensaios para determinar o volume específico de materiais partículados e seus resultados divergem em função da técnica utilizada[46-49], o que torna o estudo e aplicação de um desses critérios na avaliação de ECs, para o preparo de camadas catalisadoras, uma tarefa extensa e complexa.

Em relação ao eletrocatalisador, atualmente, o uso de platina suportada em partículas de carbono como Vulcan XC72 e Black Pearls é o estado da arte na catálise da ROH e da RRO[5-11,14,15,20]. Esse tipo de suporte para ancoragem da fase metálica vem sendo amplamente utilizado[9-11,22], devido à alta área superficial que possui para dispersão do metal catalítico, à condutividade elétrica[11,50], à grande estabilidade em meio ácido e alcalino (embora possa sofrer corrosão[22]) e à alta porosidade que favorece o fluxo de reagentes e produtos, sendo essa caracteristica especialmente importante a altas densidades de corrente, nas quais questões relacionadas ao gerenciamento de água tornam-se críticas, a ponto de limitarem o desempenho da reação[50].

3.3 Demandas tecnológicas a comercialização de PEMFC

Segundo o Departamento norte-americano de Energia (Department Of Energy - DOE), que tem estabelecido e avaliado metas para a comercialização de sistema de PEMFC para as aplicações automotivas e estacionárias, o custo e a durabilidade da tecnologia atual ainda impedem a sua ampla comercialização[5-7]. Por isso vêm sendo realizados estudos de materiais suportes[51-56], de métodos de síntese[57-61], das razões utilizadas entre metal e suporte[20,23,62], de formação de ligas metálicas[20,22,24,50,58,62-66] e de estruturas alternativas[67,68], com o intuito de aumentar a eficiência e a durabilidade dos sistemas e também de reduzir o uso de platina na catálise das reações[5,6,7,14,15,23,30,62].

Em relação à durabilidade as metas estabelecidas para as aplicações automotiva e estacionária são de 5.000 e 40.000 horas, respectivamente, e o estágio atual da tecnologia está próximo a 50 % desses valores[12], estando as principais causas de degradação relacionadas às condições de operação, ao gerenciamento de água e calor; e à deterioração de materiais[7].

Em relação ao custo, a meta estabelecida para a aplicação na geração estacionária de energia, com hidrogênio de reforma (H_2-CO), é de 1.500 USD.kWe^{-1}, para módulos de 5 kWe[12], e para a aplicação automotiva é de 30 USD.kWe^{-1}, para módulos de 80 kWe produzidos em uma escala de 500.000 unidades por ano[6]. Na TAB. 1 são apresentados os custos por quilowatt (kWe) de módulos de potência para aplicação estacionária e na TAB. 2 são apresentados os custos totais por quilowatt e os custos dos principais componentes dos MEAs para 80 kWe.

TABELA 1 - Estimativa de custo do Departamento norte-americano de Energia para produção de sistemas de PEMFC para geração estacionária com a tecnologia atual.

Sistemas de potência completos	Potência total			
	1 KWe	5 kWe	25 kWe	100 kWe
Produção anual	Custo por quilowatt (USD.kWe^{-1})			
100	11.963	3.917	1.723	1.081
1.000	9.311	3.111	1.403	907
10.000	7.891	2.633	1.148	717
50.000	7.179	2.350	1.009	635

Fonte - DOE, 2012[6].

TABELA 2 - Estimativa de custo do Departamento norte-americano de Energia para produção de módulos de potência de 80 kWe para automóveis, custo por kWe, custo dos MEAs e a participação de membrana, GDL e camada catalisadora no total[5].

Produção anual	1.000		80.000		500.000	
Custos	USD	%[1]	USD	%[1]	USD	%[1]
Módulo de 80 kWe	11.731,03		1.963,46		1.613,36	
Quilowatt instalado	146,64		24,54		20,17	
MEA para os 80 kWe	9.082,91	77,4	1.415,04	72,1[1]	1.103,35	68,4[1]
Camada catalisadora aplicada	1.452,68	12,4	764,76	38,9	759,85	47,1
GDL	2.137,41	18,2	214,76	10,9	82,09	5,1
Membrana	3.518,73	30,0	336,62	17,1	171,17	10,6

[1] Percentual em relação ao custo total do módulo.

Fonte - DOE, 2012[5].

A partir da comparação entre metas de custos e durabilidade com o desenvolvimento atual (TAB. 1 e 2)[5-7,12], ao longo dos anos, o DOE tem direcionado suas pesquisas e estabelecido alvos para viabilizar a redução de custos da tecnologia. Dentre esses alvos, o principal tem sido diminuir a massa de platina aplicada por quilowatt de sistema instalado.

Os estudos para essa diminuição têm buscado o aumento de eficiência dos MEAs por aprimoramentos em sua estrutura e forma de preparo; a diminuição direta da massa de platina aplicada por cm^2 de MEA (mgPt.cm$^{-2}_{MEA}$); e ainda a

substituição parcial da massa de platina pela de outros metais, mediante a formação de ligas eficientes na catálise das reações. Nesse sentido, em 2008[69] o DOE já mencionava o uso de metais do grupo de platina (MGP) na catálise das reações de PEMFC. Porém, suas publicações vêm expressando o desenvolvimento já realizado e as metas em miligrama de platina por cm^2 de MEA ($mgPt.cm^{-2}_{MEA}$) e em função da potência dos sistemas instalados ($kWe.gPt^{-1}$), de modo que os valores informados [5,6,12,15,69] podem referir-se à platina pura ou às ligas formadas com os metais do grupo da platina.

Nesse contexto, em 2008 eram obtidos 2,8 $kWe.gPt^{-1}$ com aplicação de 0,25 $mgPt.cm^{-2}_{MEA}$[15]; em 2012 foram obtidos 5,8 $kWe.gPt^{-1}$ com a aplicação de 0,196 $mgPt.cm^{-2}_{MEA}$; e a meta para 2017 é a obtenção de 8.0 $kWe.gPt^{-1}$, com uso de 0,125 $mgPt.cm^{-2}_{MEA}$[12].

Como comparação, em um trabalho realizado no IPEN em 2010[26,70], com uso de 1,0 $mgPt.cm^{-2}_{MEA}$, foram obtidas densidades de corrente equivalentes à potência de 0,44 $kWe.gPt^{-1}$, resultando em um custo de 7.744,14 USD para a produção dos MEAs para geração de 1 kWe, o que demanda o aumento de eficiência e a redução da massa de platina aplicada por kWe instalado da tecnologia nacional.

Além de reduzir custos, a diminuição da massa de platina aplicada por kWe instalado é importante em relação à longevidade das reservas naturais desse metal. Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral[71] a reserva mundial de metais do grupo da platina (Pt, Pd, Ru, Rh, Ir e Os) é de 66.000 toneladas e não são conhecidas as quantidades de cada um desses metais nessa reserva[71]. No território nacional, embora não haja produção, foram prospectadas reservas de platina que somam 5,58 toneladas. Considerando a geração de 5,8 $kWe.gPt^{-1}$[12], seriam necessários 13,8 g do metal em cada módulo de 80 kWe para aplicação automotiva de PEMFC e a reserva nacional seria suficiente para a produção de apenas 404.347 automóveis; o que equivale a apenas 11,8 % dos veículos leves vendidos no Brasil em 2011 (3.425.437)[72]. No cenário mundial, considerando que metade das 66.000 toneladas de MGP seja platina, o que é uma estimativa otimista, elas (33.000 toneladas de Pt) seriam suficientes para produção de 2,39 bilhões de automóveis; e atenderiam a demanda dos 22 principais produtores mundiais (60.952.614 veículos vendidos em 2011)[72] por apenas 39 anos.

Espera-se que a participação de sistemas de PEMFC no mercado automotivo comece pequena e aumente gradualmente[73] e que os investimentos que vêm sendo realizados em prospecção de platina resultem na descoberta de novas jazidas[71], ambos fatores que tendem a estender a longevidade das reservas mundiais desse metal. Por outro lado, a tecnologia de PEMFC não está restrita à aplicação em automóveis leves[11,23,24,58,63,74] e a platina possui outras aplicações que também demandam o consumo das reservas conhecidas[71].

Todos esses fatos indicam, claramente, a necessidade de diminuir a massa de platina aplicada na geração de energia por sistemas de PEMFC e a importância de substituí-la pela de outros metais ou ligas metálicas mais abundantes e com menores custos[20,38,62,64,65,75-78].

3.4 Paládio em catálise para células a combustível

Entre os anos de 2.002 e 2.012 eletrocatalisadores de paládio suportado em carbono (Pd/C) e suas ligas foram avaliados em CaCs alimentadas diretamente com álcool (DAFC) em meio alcalino e apresentaram resultados promissores[17,18,79-82], os quais, nos últimos anos (2010-2013), motivaram diversos estudos em meio ácido[38,50,58,62,63,66,74-76,78,83-86], dentre eles o de ECs para a ROH e para a RRO em PEMFC[38,50,58,62,63,66,74-76,83-85].

Do ponto de vista financeiro o uso de paládio mostrava-se bastante favorável em 2010, quando seu preço oscilava entre 20 e 35 % do valor da platina[17,58,67,74,75], sendo ainda favorável em 2013, por corresponder a 48 % do referido valor (anexos 3 e 4).

Em relação às reservas mundiais de paládio já prospectadas, segundo dados do Departamento Nacional de Produção Mineral[71] o paládio existente no planeta faz parte das 66.000 toneladas de metais do grupo da platina e, portanto, segundo os cálculos apresentados, é insuficiente para uma aplicação de PEMFC em larga escala por muitos anos. Porém, segundo outros estudos, existe paládio em abundância na crosta terrestre[22,24,75], com reservas até 50 vezes maiores que as de platina[17,18,65,75], as quais, segundo o mesmo padrão de cálculo e, desconsiderando as demais aplicações, possibilitariam a aplicação de PEMFC por até 1.960 anos, se a eficiência atual[12] for mantida com a substituição.

Em relação à atividade eletrocatalítica, ECs Pd/C vêm apresentando valores consideráveis na cinética da ROH[17,75], mesmo a baixas temperaturas[66]

e na presença de CO[24,58], bem como alguma atividade para a RRO[75,87]. Entretanto, esses valores foram inferiores aos obtidos com platina e suas ligas[58,67,75,76].

Devido a similaridade entre platina e paládio[17,76], tem sido aceito[17], que a ROH em paládio ocorre pelo mesmo mecanismo conhecido para a platina, (equações 6, 7 e 8)[11,17] e que a menor atividade verificada é resultante da menor densidade de corrente de intercâmbio do paládio em relação à da platina (10^{-10} e 10^{-9} mA.cm^{-2}, respectivamente)[67] e da forte adsorção do hidrogênio às partículas de paládio, que diminui a velocidade da reação por deixar a superfície do metal mais tempo indisponível para a repetição do processo[11,17,25]. Também foi verificado que paládio, além de adsorver hidrogênio em sua superfície, é capaz de absorvê-lo para dentro de sua estrutura cristalina[88] e que a adição de 5 a 10 % de platina eleva a atividade de Pd/C à obtida com platina pura na ROH[20,75].

No estudo eletroquímico da RRO há uma complexa combinação de transporte de massa e transferência de cargas e, devido à baixa difusão do oxigênio em meio ácido, esses estudos são, em geral, realizados em condições hidrodinâmicas[63]. Nesse contexto, foi verificado que a cinética dessa reação depende fortemente da orientação cristalográfica das superfícies das partículas de paládio[74] e que essa orientação altera suas propriedades elétricas e a energia de ligação do oxigênio à superfície[17]. Também foi verificado, em solução de ácido perclórico, que a densidade de corrente de intercâmbio da RRO com paládio policristalino é 2 x 10^{-11} A.cm^{-2}, enquanto a da platina é 2 x 10^{-10} A.cm^{-2}[17] e que, semelhantemente ao que ocorre na ROH, a forte adsorção de oxigênio sobre paládio em todos os meios estudados diminuiu a velocidade da reação por deixar sua superfície mais tempo indisponível para nova adsorção do O_2 e ruptura da ligação O-O[17].

Por outro lado, em um estudo da RRO com monocamadas de paládio verificou-se que acima de 300 mV a reação ocorre pelo mecanismo de 2 elétrons, resultando na formação de peróxido (H_2O_2) e, abaixo desse potencial, ocorre o mecanismo de 4 elétrons com a formação de água[65]. Ao término desse estudo concluiu-se que a atividade catalítica do paládio em monocamadas é pouco inferior à da platina e que o desempenho obtido por monocamada de paládio é superior ao obtido por partículas nanométricas[65]. Essas informações mostram a

forte influência das condições experimentais e da área de superfície exposta na cinética da RRO com paládio.

Diversos estudos de ligas PtPd/C vêm sendo realizados e têm apresentado aumento da atividade na ROH e na RRO[17,20,24,39,50,58,63,64,66,77,78,83] em relação ao Pd/C, havendo relatos de aumento de estabilidade[62,76], com obtenção de desempenho superior ao do Pt/C comercial nas mesma condições[62]. Verificou-se que ligas com maior teor de Pd tem menor perda de eficiência por contaminação com monóxido de carbono (envenenamento por CO)[75] e maior durabilidade em experimentos voltamétricos[22].

Em relação à síntese de ECs, sabe-se que os parâmetros utilizados têm influência direta no tamanho das partículas obtidas[22,66,74] e, por consequência, na área de superfície exposta para as reações e nos respectivos desempenhos[22,66,74]. No entanto, a síntese de ECs à base de paládio com obtenção de alto grau de dispersão sobre carbono não tem sido facilmente realizada devido à forte tendência de formação de hidróxidos de paládio ($PdOH_x$) durante o processo[89]. Porém, bons resultados vêm sendo obtidos pelo método de redução com boroidreto de sódio, com obtenção de partículas com tamanho médio entre 5 e 8 nm[74,82] e boa distribuição destas sobre o suporte, com baixa presença de aglomerados quando comparados a outros métodos[18,22,75].

Para aplicação de paládio em PEMFC, os ECs devem ser estáveis em meio ácido no intervalo de potenciais de operação[11,58,62,76]. Diversos estudos voltamétricos com varreduras a altos potenciais vêm relatando a ocorrência de processos de dissolução ou eletrodissolução de paládio[58,62,74,76,78], com a consequente redução da área ativa e do desempenho de eletrodos[62]. Também foi verificado, em um estudo com eletrodo de trabalho de paládio[76], que na varredura anódica a região de dupla camada elétrica, situou-se entre 400 e 650 mV, com início do processo de formação de óxidos acima dos 650 mV e redução dos mesmos, na varredura catódica, entre 900 e 550 mV. Na FIG. 5 é apresentado o voltamograma cíclico de um estudo realizado com paládio suportado em carbono (Pd/C)[74].

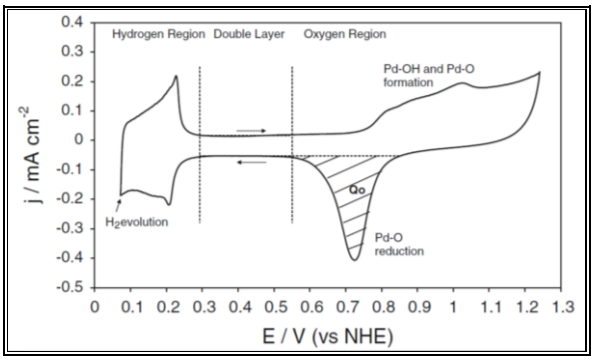


FIGURA 5 - Voltamograma cíclico de um eletrocatalisador Pd/C[74].

Segundo esse estudo, a região da dupla camada elétrica (DCE) do EC Pd/C situou-se entre 300 e 550 mV[74]. Em outros estudos foram observadas as DCEs de ligas PtPd/C (80:20 e 20:80) entre 400 e 520 mV[78], a da liga PdPt/C (25:85) entre 350 e 500 mV[62], a da liga PdPt/C (70:30) entre 450 e 560 mV[77] e também foi observada uma DCE entre 450 e 620 mV no estudo de uma monocamada de Pd[65]. Considerando-se esses dados e que o potencial de operação de PEMFC situa-se entre 500 e 700 mV[11], o potencial de 500 mV mostrou-se compatível com a operação prática de PEMFC e com a região de dupla camada elétrica de ECs à base de paládio.

As maiores degradações verificadas em ECs à base de paládio, quando comparados aos à base de platina[62,74,76,78], podem ser atribuidas ao fato do limite de solubilidade do paládio ser cinco ordens de grandeza maior que o da platina[17] e ao fato do potencial de dissolução do paládio em meio ácido ($Pd = 0{,}99 + log[Pd^{2+}]$) ser 200 mV menor que o da platina ($Pt = 1{,}19 + log[Pt^{2+}]$)[17]. Essas características tornam experimentos eletroquímicos, com varreduras em potenciais acima de 1.000 mV, mais severos para ECs de paládio que para ECs de platina[62,76] e permitem entender que, as dissoluções de ECs à base de paládio verificadas em PEMFC[18,66] podem ter ocorrido porque os potenciais de circuito aberto, geralmente obtidos de MEAs (900 a 1.100 mV)[11,39,76], superam, em alguns casos, o potencial de dissolução do paládio. De qualquer forma, as condições do meio reacional[58,63], os processos de difusão dos reagentes[17], a possibilidade de desprendimento e redeposição de espécies oxidadas nos experimentos voltamétricos[78] e ainda o fato deles serem, em geral, realizados a temperatura ambiente[18,58,62,66,74,76,78], fazem com que os resultados obtidos de MEAs com tripla fase reacional otimizada em PEMFC possam ser bastante diferentes.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os procedimentos experimentais, os materiais utilizados e os cálculos relacionados à execução de cada experimento.

4.1 Tratamento químico da membrana Nafion

As membranas poliméricas condutoras de prótons Nafion 115, Nafion 212 e Nafion 211 usadas nos experimentos, foram selecionadas dentre as disponíveis nos laboratório do IPEN. Para utilizá-las na produção de MEAs foi realizado um tratamento químico para retirar impurezas orgânicas e inorgânicas das mesmas, além de modificar suas estruturas da forma sódica (Na^+) para a ácida (H^+), trocando os íons Na^+ do final das ramificações do polímero por H^+[32,37].

Inicialmente pedaços das membranas, previamente cortados, foram imersos em um banho de peróxido de hidrogênio (3 % em volume diluído em água deionizada) para eliminar impurezas orgânicas. Em seguida foram realizadas três etapas de lavagem em água deionizada para remover resíduos orgânicos. Após essa lavagem as membranas foram submetidas a um banho em solução de ácido sulfúrico 0,5 $mol.L^{-1}$ para eliminar as impurezas metálicas e modificá-las da forma sódica (Na^+) para a ácida (H^+). Após a realização de mais três etapas de lavagem, para retirar resíduos metálicos e traços de ácido, as membranas foram armazenadas em água deionizada até o momento da utilização. Todas as etapas desse tratamento tiveram duração de uma hora e foram realizadas a 80 °C[32,37].

4.2 Preparo de eletrocatalisadores

Eletrocatalisadores (ECs) de paládio suportados em carbono foram preparados com razão metálica variando entre 10 e 60 % da massa total. ECs PdPt/C foram preparados com 20 % de massa metálica, seguindo as razões atômicas selecionadas. Foram produzidas amostras de 200 mg de cada EC com uso dos reagentes apresentados nas TAB. 3 e 4.

TABELA 3 - Principais reagentes utilizados na síntese dos eletrocatalisadores de paládio suportado em carbono.

Eletrocatalisador Pd/C Paládio em massa (%)	Solução $Pd(NO_3)_2 .2 H_2O$ (µL)	$NaBH_4$ (mg)	Carbono Vulcan XC72 (mg)
10	1.000	35,50	180,00
20	2.000	71,00	160,00
30	3.000	106,50	140,00
40	4.000	142,10	120,00
50	5.000	177,60	100,00
60	6.000	213,20	80,00

TABELA 4 - Principais reagentes utilizados nas sínteses de eletrocatalisadores com ligas de paládio e platina suportadas em carbono[1].

Ligas PdPt/C Razão atômica		Liga (% massa)		Solução $Pd(NO_3)_2 \cdot 2 H_2O$	Solução $H_2PtCl_6 \cdot 6 H_2O$	$NaBH_4$	Carbono
Pd	Pt	Pd	Pt	µL	µL	mg	mg
31	1	94,42	5,58	1.891	119	69,29	160,00
19	1	91,20	8,80	1.827	187	68,25	160,00
15	1	89,11	10,89	1.785	231	67,57	160,00
11	1	85,72	14,28	1.717	303	66,48	160,00
9	1	83,08	16,92	1.664	359	65,62	160,00
6	1	76,60	23,40	1.534	497	63,53	160,00
4	1	68,57	31,43	1.373	667	60,94	160,00
3	1	62,07	37,93	1.243	805	58,84	160,00
2	1	52,18	47,82	1.045	1.015	55,64	160,00
1	1	35,30	64,70	0.707	1.374	50,19	160,00

[1] Todas com 20 % de metal em massa.

O preparo dos ECs foi realizado em temperatura ambiente, a partir da mistura de 25 mL de isopropanol e 25 mL de água deionizada em um béquer (B1), o qual foi submetido à agitação magnética (250 rpm), recebendo em seguida a adição das soluções de paládio [$Pd(NO_3)_2 . H_2O$] e platina [$H_2PtCl_6 \cdot 6 H_2O$],

conforme as TAB. 3 ou 4, permanecendo sob agitação por 5 minutos. Após esse período foi adicionado o carbono, permanecendo em agitação por mais 5 minutos. Em seguida a mistura foi colocada em um desruptor de célula ultrassônico Unique (ultrassom de ponta), por mais 5 minutos, para quebra de agregados e maior homogeneização.

Em um segundo béquer (B2) foram adicionados 10 mL de solução 0,01 mol.L^{-1} de NaOH e o $NaBH_4$, essa mistura foi levemente agitada e adicionada ao B1. Esse precursor dos eletrocatalisadores (B1 + B2), foi submetido à agitação magnética por 30 minutos. Ao final desse período a agitação foi suspensa e aguardou-se a decantação do produto. Após o repouso foi feita a filtração da solução, seguida de etapas de lavagem para eliminação de resíduos dos reagentes. A ausência de coloração na água de lavagem indicou a redução dos metais sobre o suporte de carbono. Após a lavagem, o filtro contendo cada EC foi levado à estufa a 70 °C por 2 horas. Em seguida o EC foi transferido do filtro de papel para um almofariz onde foi macerado, para quebra de eventuais agregados de partículas, e guardado em porta amostras adequados.

4.3 Difração de Raios-X

As análises por Difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro de Raios-X da Rigaku, modelo Miniflex II com fonte de radiação de CuKα (λ = 0,154056 nm). Foram realizadas varreduras entre 20 e 90° em 2Θ com intervalos de 0,05° e tempo de leitura de 2 s. Os difratogramas obtidos foram utilizados para verificação dos picos característicos da estruturas cristalinas cubica de face centrada dos metais usados nos ECs e para o cálculo dos respectivos parâmetros de rede, segundo a lei de Bragg ajustada para o plano 220 (equação 12)[90].

$$a_{cfc} = \frac{\lambda\sqrt{2}}{sen\Theta} \qquad \text{(Eq. 12)}$$

onde: a é o parâmetro de rede da estrutura, λ é o comprimento de onda da radiação do cobre (0,154056 nm), e Θ é o ângulo correspondente a ponta do pico de difração do plano 220 em 2Θ.

4.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A obtenção de imagens dos ECs por Microscopia Eletrônica de Transmissão foi feita no Instituto de Ciências Biológicas da USP em um *Jeol 1010 Transmission Electron Microscope*, o qual estava ajustado para operar a 80 keV. O preparo de cada amostra foi feito pela adição de 1 mg de EC e 1 mL de isopropanol em tubo de ensaio, seguido da dispersão com uso de ultrassom por 10 min e então aplicação do disperso, por gotejamento, sobre telas de cobre.

4.4.1 Determinação de diâmetro de partícula e de área de superfície específica

A partir de imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão foi realizada a verificação do diâmetro de aproximadamente 600 partículas de cada EC. Para isso foi feito o uso do software Photoshop CS6, que mediante ampliação das imagens e seleção do diâmetro das partículas com o cursor, informou cada valor com precisão até 0,01 nm, em função da ampliação utilizada. A partir dos dados obtidos nas contagens foram calculados os diâmetros médios das partículas, feitos os gráficos de distribuição dos diâmetros e, com base nesses dados e nas massas específicas de cada metal ou liga, foram feitas as estimativas das áreas de superfície especificas (ASE) da fase metálica dos ECs, segundo a equação 13[61,91].

$$ASE = \frac{\sum_A \left(N_p \times 4\pi R^2\right)}{\rho \sum_V \left(N_p \times \frac{4}{3}\pi R^3\right)} \qquad \text{(Eq. 13)}$$

onde: $\sum_A$ é a somatória das áreas de superfície de todas as partículas consideradas na distribuição de diâmetros; R é o raio de cada partícula $\left(\frac{D}{2}\right)$; N_p é o número de partículas com cada raio R; $\sum_V$ é a somatória dos volumes de todas as partículas consideradas na distribuição de diâmetros, e ρ é a massa específica da fase metálica de cada EC, para a platina $\rho_{Pt} = 21{,}090$ g.cm^{-3}, para o paládio $\rho_{Pd} = 12{,}023$ g.cm^{-3}, ou o valor médio ponderado (ρ_{mp}) pelas massas e massas específicas de cada metal utilizado em cada liga PdPt/C, segundo a equação 14.

$$\rho_{mp} = \frac{\%_{mPt} \times \rho_{Pt} + \%_{mPd} \times \rho_{Pd}}{100} \qquad \text{(Eq. 14)}$$

onde: $\%_{mPt}$ é o percentual em massa de platina na liga e $\%_{mPd}$ é o percentual em massa de paládio na liga, ambos da TAB. 4.

4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A obtenção de imagens de sessões transversais de MEAs por Microscopia Eletrônica de Varredura foi feita em um *JEOL JEM-2100*. Embora esse equipamente trabalhe com feixes de até 200 keV, nas análises foram utilizados valores entre 5 a 20 keV, devido às interações e deformações que feixes mais intensos causaram nas amostras. O preparo de seções transversais de MEAs para análise foi feito por corte com tesoura, pois mesmo mediante congelamento com nitrogênio líquido a membrana Nafion e as GDLs não fraturaram. Então, procurou-se fazer as análises das amostras em regiões da camada catalisadora que fraturaram durante o corte.

4.6 Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

As análises de ECs por Energia Dispersiva de Raiox-X foram feitas no MEV *JEOL JEM-2100* e repetidas no MEV de bancada *Tabletop SEM TM3000 Hitachi*, para confirmação da composição dos ECs. O preparo das amostras para o JEOL foi feito a partir da aplicação de fita condutora sobre os porta-amostras, seguida da aplicação dos ECs sobre essa fita. O preparo das amostras para o *TM3000* foi feito a partir da aplicação de cerca de 1,0 mg dos ECs em um porta-amostra com orifício para pós. Foram realizadas de 3 a 5 análises e calculados os valores médios e os desvíos em relação a esses valores.

4.7 Análise Termo Gravimétrica

A quantificação da massa de carbono nas ligas PdPt/C foi feita por Análise Termo Gravimétrica em um *SDT-Q600* da *Thermal Analysis*. Os ECs foram secos em estufa por 12 horas a 80 °C, mantidos em dessecador por 2 horas, para ambientação, e então, amostras de 2 mg foram colocadas em cadinho de alumina e aquecidas da temperatura ambiente até 800 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C.min^{-1} em atmosfera de ar seco.

4.8 Estudo da solução de ionômeros de Nafion

Os ionômeros de Nafion utilizados nos experimentos foram obtidos da solução comercializada pela empresa *DuPont* com o código *"D520*". Amostras dessa solução foram colocadas em recipientes de volumes e massas conhecidos e esses recipientes foram colocados em estufa até total evaporação da fase líquida das amostras (48 horas). Após esse período, os recipientes foram colocados em dessecador para resfriamento até a temperatura ambiente e então foi feita a determinação do percentual de sólidos da solução, segundo a equação 15, e a determinação da massa específica da solução, segundo a equação 16. Em seguida, o volume de cada recipiente foi preenchido com água, e a diferença do volume inicial em relação ao volume de água necessário para preenchê-lo (adicionado com micropipeta) foi considerada como volume do ionômero, cuja massa já conhecida permitiu o cálculo de uma massa específica, segundo a equação 17.

$$\%IN_{m_S} = \frac{m_S \times 100}{m_0} \quad \text{(Eq.15)}$$

$$\rho_{D520} = \frac{m_S}{V_S} \quad \text{(Eq.16)}$$

$$\rho_{IN} = \frac{m_S}{V_S - V_{H_2O}} \quad \text{(Eq.17)}$$

onde: $\%IN_{m_S}$ é o percentual de sólidos na solução de Nafion avaliada; m_S é a massa dos sólidos; m_0 é a massa da solução; ρ_{D520} é a massa específica da solução de ionômero de Nafion avaliada; V_S é o volume da amostra; ρ_{IN} é a massa específica do ionômero de Nafion; V_{H_2O} é o volume de água adicionado com micropipeta para preencher cada frasco de volume conhecido.

4.9 Preparo de eletrodos de difusão gasosa

Eletrodos de difusão gasosa (EDGs) de 5 cm² foram preparados a partir da aplicação de camadas catalisadoras sobre camadas difusoras de gases (GDL). As GDLs utilizadas foram: a adquirida da empresa *ElectroChem (Electrode Backin* EC CC1 060T), composta por tecido de carbono com 30 % de PTFE em massa e trama com abertura de 0,8 mm entre os fios; e a produzida no IPEN (Patente: PI 1106530-3[92]), composta por tecido de carbono revestido com

3,0 mg.cm^{-2} de uma mistura de carbono com 15 % de PTFE em massa. Ao longo do trabalho, essas GDLs são citadas como EB30 e MF15, respectivamente.

As camadas catalisadoras (CC) foram preparadas pela mistura de ionômero de Nafion e eletrocatalisador em ultrassom por 30 minutos, seguida da aplicação sobre as GDLs, que, em geral, foi feita por pintura manual com pincel de 3 mm. Opcionalmente, houve um experimento no qual a aplicação da CC foi feita por pulverização (*spray*) sobre a membrana Nafion 115 com uso de aerógrafo[37]. Como regra geral, a massa de EC foi calculada a partir da massa de metal a ser aplicada por cm^2 de eletrodo e do percentual metálico na massa dos ECs (%$_{Mm}$), segundo as TAB. 3 e 4. Nos primeiros experimentos a quantidade de IN foi calculada como 35 % da massa da camada catalisadora (35 % NM), o que tem sido um padrão no IPEN[39,70,93-97]. Após os primeiros experimentos esse parâmetro tornou-se objeto de estudo. O uso de 0,4 mgPt.cm^{-2} em ânodos e de 0,6 mgPt.cm^{-2} em cátodos também são padrões estabelecidos no IPEN[39,70,93-97]. Na TAB. 5 são apresentadas as composições padrões de ânodo e cátodo no IPEN e as quantidades de reagentes utilizadas.

TABELA 5 - Preparo de camadas catalisadoras segundo os padrões estabelecidos no IPEN [39,70,93-97].

Eletrodo	Metal no eletrodo (mg.cm^{-2})	Metal no EC (%)	EC no eletrodo (mg.cm^{-2})	Ionômero de Nafion[2] no eletrodo (mg.cm^{-2})	Solução de IN utilizada[1] (µL)
Cátodo	0,6	20	3,0	1,615	161
Ânodo	0,4	20	2,0	1,077	107

[1] $\%IN_{m_S}$ (Eq.15) e ρ_{D520} (Eq.16) considerados nos cálculos.
[2] Uso de 35 % de IN[39,70,93-97].

4.9.1 Estudo da proporção entre eletrocatalisador e ionômero de Nafion

Foram preparados eletrodos para verificação da melhor proporção entre EC e IN. Inicia foram preparados MEAs com ânodos e cátodos usando Pd/C 20 %$_{Mm}$ e, em seguida, MEAs com ânodos usando Pd/C 20 %$_{Mm}$ e cátodos usando Pt/C 20 %$_{Mm}$. Primeiramente foram estudadas proporções com variação de 5 em 5 % NM e, posteriormente, de 1 em 1 % na faixa de valores próxima aos melhores desempenhos obtidos em célula unitária. Foram considerados como

melhores desempenhos os maiores valores de densidades de corrente reprodutíveis obtidos a 500 mV, independente da temperatura em que tenham ocorrido. As avaliações foram feitas conforme a seção 4.11. Na TAB. 6 são apresentadas as proporções entre EC e IN avaliadas.

TABELA 6 - Composição dos eletrodos para estudo da razão entre eletrocatalisador e ionômero de Nafion.

Eletrocatalisador (% em massa)	Ionômero de Nafion (% NM)	Massa de Metal ($mg.cm^{-2}$)	Massa de Eletrocatalisador ($mg.cm^{-2}$)	Massa de ionômero de Nafion ($mg.cm^{-2}$)
30	70	0,4	2,0	4,667
35	65	0,4	2,0	3,714
36	64	0,4	2,0	3,556
38	62	0,4	2,0	3,263
40	60	0,4	2,0	3,000
41	59	0,4	2,0	2,878
42	58	0,4	2,0	2,762
43	57	0,4	2,0	2,651
44	56	0,4	2,0	2,545
45	55	0,4	2,0	2,444
50	50	0,4	2,0	2,000
55	45	0,4	2,0	1,636
60	40	0,4	2,0	1,333
65	35	0,4	2,0	1,077
70	30	0,4	2,0	0,857

4.9.2 Estudo da espessura da camada catalisadora

Para avaliação da influência da espessura da camada catalisadora no desempenho de MEAs foi alterada a relação entre metal e carbono nos ECs. Foram preparados ECs Pd/C com 10, 20, 30, 40, 50, e 60 % de metal em massa ($\%_{Mm}$), afim de que, ao aplicar os 0,4 mg de paládio por cm^2 nos eletrodos, sua espessura fosse alterada. Porém, isso demandou novos ajustes da quantidade de ionômero de Nafion nas camadas catalisadoras e, então, foram

estudados critérios para transpor o ajuste realizado com Pd/C 20 $\%_{Mm}$ para os outros ECs, conforme apresentado na seção 5.2.5.

4.10 Prensagem de MEAs

O processo de prensagem estabelecido[39,93-97] no IPEN (Padrão IPEN) para MEAs de 5 cm^2 com o EC Pt/C 20 $\%_{Mm}$ comercial e a membrana Nafion 115, consiste de um aquecimento entre 105 e 125 °C, seguido da aplicação de 1.000 $kgf.cm^{-2}$ por 2 min. A partir desses parâmetros foi feito um estudo para obtenção de parâmetros de prensagem para MEAs com os ECs à base de paládio e uso das membranas Nafion 115 e 211. As condições avaliadas são apresentadas na TAB. 7.

TABELA 7 - Parâmetros de prensagem estudados para uso das membranas Nafion 221 e 115.

Membrana Nafion	Pré - aquecimento	Prensagem		
	Temperatura (°C)	Pressão ($Kgf.cm^{-2}$)	Temperatura (°C)	Tempo (s)
115	105 a 125	1.000	125	120
115	105 a 125	400	125	120
115	0[1]	600	125	150
115	0[2]	-	-	-
211	105 a 125	1.000	125	120
211	115 a 125	1.000	125	30
211	105 a 120	1.000	120	120
211	115 a 120	1.000	125	120
211	105 a 125	800	125	120
211	105 a 125	800	125	90
211	105 a 125	400	125	120
211	0[2]	-	-	-
212	105 a 125	1.000	125	120

[1] Não Houve aquecimento antes da aplicação de pressão.
[2] Não Houve prensagem, MEAs foram apenas montados em célula.

4.11 Avaliação do desempenho de MEAs em célula unitária

Todos os MEAs produzidos foram avaliados em bancada de teste nos laboratórios do Centro de Células a Combustível e Hidrogênio do IPEN. Foi utilizada uma célula unitária de 5 cm^2 produzida pela empresa Electrocell, bem como uma carga dinâmica CDR50A-2, associada ao software SCDinâmica

(também produzidos pela Electrocell), para obtenção das curvas de polarização. Em todos os experimentos os MEAs foram avaliados na mesma célula unitária, fechada com torque de 3 N.m. Essa célula foi posicionada sobre um suporte de madeira (material isolante) e, então, foram conectadas as resistências para aquecimento, os termopares para controle e os cabos para liga-la à carga dinâmica. A seguir foram efetuadas as conexões de fluxo de entrada e saída dos reagentes e foram abertas as válvulas para suprimento do sistema com hidrogênio 6.0 analítico e oxigênio 4.0 analítico, nos fluxos de 178 e 89 $mL.min^{-1}$, respectivamente, ambos com pressão de 1 atm na maioria dos experimentos, tendo sido realizados alguns experimentos a 3 atm.

Antes de entrarem na célula esses gases passaram por aquecimento em umidificadores (reservatórios com água deionizada e sistema de aquecimento). Cada umidificador possibilita a troca de calor entre a água e o gás e permite que uma determinada quantidade de vapor d'água seja arrastada para dentro da célula unitária em função da temperatura e do fluxo utilizados. Na FIG. 6 é apresenta uma fotografia da estação de testes utilizada, na qual podem ser vistos os umidificadores, o painel com os controladores de fluxo de gases, os controladores das temperaturas, o computador para utilização do *software* SCDinâmica e os sistemas auxiliares para sustentação dos componentes e saída do excesso de reagentes.

FIGURA 6 - Estação de testes com célula unitária, garrafas para aquecimento e umidificação dos gases reagentes, controladores de vazão e pressão de gases, controladores de temperatura das garrafas e da célula unitária e computador para uso do *software* SCDinamica.

Foram confeccionados até 4 MEAs com cada composição estudada e cada um desses MEAs foi avaliado de 2 a 3 vezes. Cada avaliação foi feita pela obtenção de 46 curvas de polarização, nas quais a temperatura do hidrogênio foi variada entre 25 e 100 °C, de 5 em 5 graus, as temperaturas do oxigênio foram estudadas entre valores 5 e 10 °C abaixo da temperatura do H_2 e as temperaturas da célula foram estudadas entre valores 10 e 15 °C abaixo da temperatura do H_2, conforme apresentado na TAB. 8. A realização de experimentos com o H_2 entre 80 e 90 °C, o O_2 entre 75 e 85 °C e a célula unitária entre 70 e 75 °C são padrões utilizados no IPEN[39,93-97].

TABELA 8 - Temperaturas utilizadas nas avaliações dos MEAs.

Curva	Temperaturas			Curva	Temperaturas		
	H_2	O_2	Célula unitária		H_2	O_2	Célula unitária
1	25	25	25	24	70	65	55
2	30	25	25	25	70	65	60
3	35	25	25	26	75	65	60
4	35	30	25	27	75	70	60
5	40	30	25	28	75	70	65
6	40	35	25	29	80	70	65
7	40	35	30	30	80	75	65
8	45	35	30	31	80	75	70
9	45	40	30	32	85	75	70
10	45	40	35	33	85	80	70
11	50	40	35	34	85	80	75
12	50	45	35	35	90	80	75
13	50	45	40	36	90	85	75
14	55	45	40	37	90	85	80
15	55	50	40	38	95	85	80
16	55	50	45	39	95	90	80
17	60	50	45	40	95	90	85
18	60	55	45	41	98	90	85
19	60	55	50	42	98	95	85
20	65	55	50	43	98	95	90
21	65	60	50	44	100	95	90
22	65	60	55	45	100	98	90
23	70	60	55	46	100	98	95

Cada curva de polarização foi obtida em intervalos de 10 a 20 minutos. Após cada avaliação de um MEA a carga dinâmica era desligada, aguardava-se a redução da temperatura da célula até próximo de 50 ºC e então era fechado o fluxo dos gáses.

Dentre os resultados obtidos de cada avaliação de cada MEA selecionou-se aquele em que foram obtidos os maiores desempenhos reprodutivos (sendo considerados reprodutivos valores com variações menores que 10 %). Os dados de curva de polarização, da avaliação selecionada, foram interpolados (interpolação linear) para a obtenção dos valores de densidades de corrente no potencial de 500 mV (o sistema utilizado registrou pontos em função da corrente e não do potencial). Esses valores foram usados para a elaboração de gráficos de densidade de corrente a 500 mV em função da temperatura. Também foram elaborados gráficos relacionando os potenciais de circuito aberto (PCA) e as respectivas temperaturas, com dados dos mesmos MEAs.

4.12 Estimativas de custos

As estimativas de custos realizadas a partir dos desempenhos obtidos foram baseadas nos custos de materiais, mão-de-obra, equipamentos e impostos de importação. Os custos de materiais foram cotados com fornecedores diretos ou com uma revenda especializada[2], as cotações que foram formalizadas encontram-se nos anexos do trabalho. O custo de mão-de-obra considerou um valor de R$ 25,00 por hora, relativos às despesas de contratação de um técnico (salário e encargos) e o número de horas necessárias à realização de cada tarefa, segundo dados obtidos em laboratório (neste trabalho).

O custo de equipamentos foi estimado por pesquisa *on-line* e a partir de cotações obtidas em um estudo anterior[26]. Os impostos de importação foram estimados em 60 % conforme o regime de tributação simplificada estabelecido no decreto 6.759/09, na portaria 156/99 do ministério da Fazenda e na Instrução normativa SRF N° 096, de 04/08/1999, segundo informação da Receita Federal do Brasil[98]. Em todo o trabalho foi considerado o câmbio do dólar americano a R$ 2,40 (23/08/2013).

---

[2] As cotações *on-line* foram realizadas no site da Sigma-Aldrich <http://www.sigmaaldrich.com/brazil.html>, em Agosto de 2013.

4.13 Caracterizações adicionais

O carbono Vulcan XC72, os ECs Pd/C 20 $\%_{Mm}$ e Pt/C 20 $\%_{Mm}$ sintetizados e o EC Pt/C 20 $\%_{Mm}$ comercial foram submetidos a análises adicionais no Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais do IPEN.

Nessas análises suas massas e volumes específicos foram determinados por Picnometria a Gás. Suas áreas de superficie específicas e diâmetros médios de poros foram determinados por adsorção de gás, segundo a equação de BET (Brunauer, Emmett e Teller). Também foram feitas determinações de diâmetros médios de poros por adsorção de gás e de áreas de superfície de poros e de volumes de poros por intrusão de mercúrio, segundo a equação de BJH (Barret, Joyner e Halenda)[99]. Para esses experimentos foram fornecidas amostras de 3,0 gramas.

5 DESENVOLVIMENTOS E ANÁLISE DOS RESULTADOS

Diante das informações apresentadas na revisão bibliográfica e do objetivo dessa pesquisa, neste capítulo, foram avaliados os materiais e os padrões de preparo de MEAs utilizados nos laboratórios do IPEN (Padrão IPEN)[39,93-97] e sua aplicabilidade aos ECs à base de paládio.

5.1 Experimentos iniciais

Na análise da solução de ionômero de Nafion D520 verificou-se um percentual de sólidos de 5,36 % e massas específicas de 0,922 g.cm^{-3} para a solução D520 e de 1,134 g.cm^{-3} para o ionômero sólido. Então foram produzidos MEAs com EC Pt/C comercial e 35 % de ionômero de Nafion em relação a massa da camada catalisadora (% NM). Os ânodos foram preparados com 0,4 mgPt.cm^{-2} e os cátodos foram preparados com duas composições, a padronizada no IPEN (0,6 mgPt.cm^{-2}[39,70,93-97,100]) e a reportada como limite mínimo[23] a eficiente realização da RRO em PEMFC (0,4 mgPt.cm^{-2}). Na FIG. 7 são apresentadas as curvas de polarização obtidas de MEAs preparados com 0,4 e 0,6 mgPt.cm^{-2} nos cátodos.

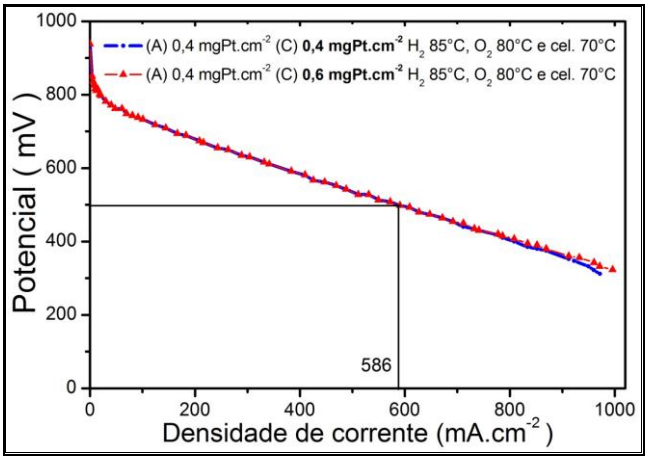


FIGURA 7 - Curvas de polarização de MEAs com 0,4 e 0,6 mgPt.cm^{-2} nos cátodos e 0,4 mgPt.cm^{-2} nos ânodos. Membranas Nafion 115, GDLs MF15, ECs com 20 %$_{Mm}$, eletrodos de 5 cm^2 com 35 % NM, operados com H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 mL.min^{-1} a 1 atm e 85 °C, e com O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 mL.min^{-1} a 1 atm e 80 °C, ambos saturados com água pura. Célula unitária a 70 °C.

Conforme demonstrado na FIG. 7 a diminuição da massa de platina aplicada aos cátodos de 0,6 para 0,4 mg.cm^{-2} não interferiu no desempenho dos MEAs avaliados. Assim, essa configuração com 0,8 mgPt.cm^{-2} de MEA, 0,4 mg.cm^{-2} em cada eletrodo, foi adotada como padrão para realização dos demais experimentos. A seguir foi realizada a síntese e caracterização do EC de paládio suportado em carbono Vulcan XC72 (anexo 5) com 20 % de metal em massa (%$_{Mm}$). Também foi caracterizado o EC Pt/C 20 %$_{Mm}$ comercial. Na FIG. 8 são apresentados os difratogramas de Raios-X dos dois ECs.

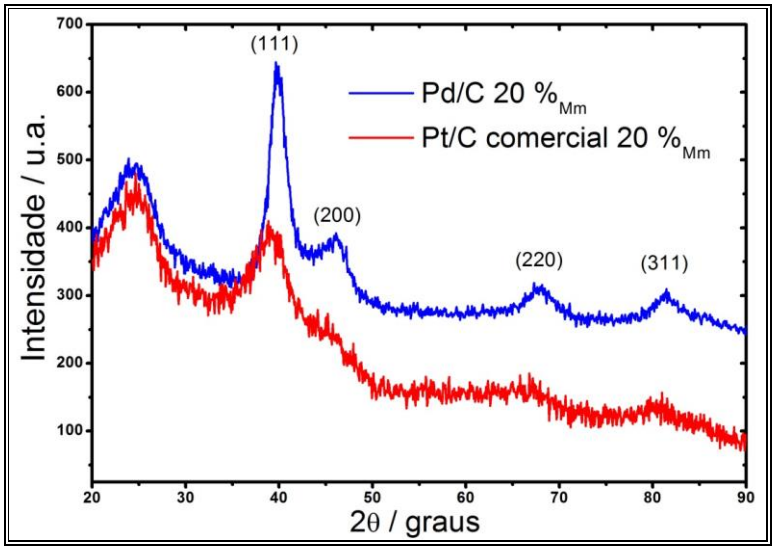


FIGURA 8 - Difratogramas de Raios-X de eletrocatalisadores Pd/C sintetizado e Pt/C comercial, ambos com 20 % de metal em massa.

Na análise por Difração de Raios-X dos ECs Pd/C 20%$_{Mm}$ e Pt/C 20%$_{Mm}$ comercial (FIG. 8) foram identificados os picos característicos da estrutura cubica de face centrada do paládio e da platina. Os valores obtidos para o paládio em 2θ foram 40,1º, 46,4º, 68,1º e 82,0º e os obtidos para platina foram 40º, 47º, 67º e 82º. Também foram identificados os picos correspondentes ao suporte de carbono em 2θ igual a 25°. A comparação dos picos dos dois ECs mostrou semelhança em relação ao carbono e diferenças de intensidade entre platina e paládio, o que foi atribuído ao menor diâmetro das partículas de platina no EC comercial ou a um maior grau de cristalinidade do eletrocatalisador de paládio.

Os parâmetros de rede cálculados a partir do plano 220 foram 0,3887 nm para Pd/C, que tem 0,3890 nm como valor de referência[75], e 0,3955 nm para o Pt/C, que tem 0,39206 nm como referência[101]. Na FIG. 9 são

apresentadas diversas imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão do EC Pd/C 20 $\%_{Mm}$ com o respectivo perfil de distribuição de diâmetros de partículas e o valor médio.

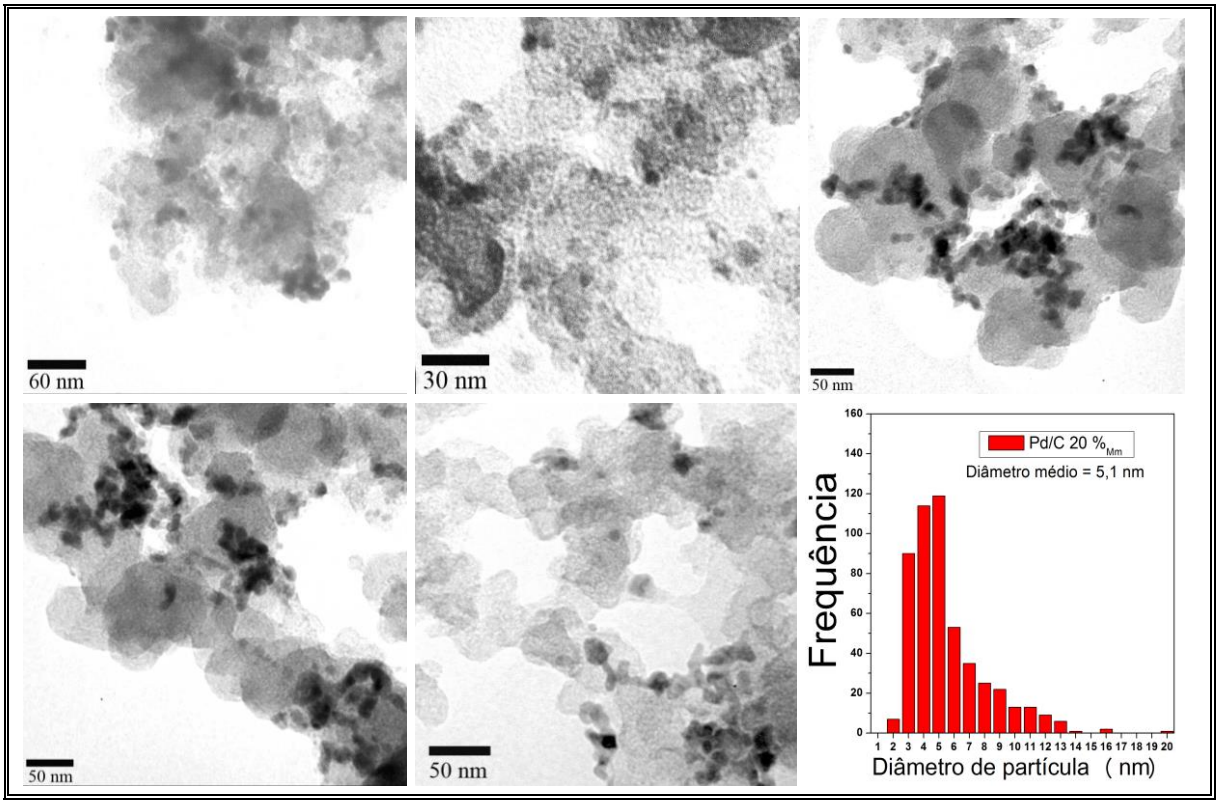


FIGURA 9 - Imagens do eletrocatalisador Pd/C, com 20 % de massa metálica, obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão e a respectiva distribuição de diâmetros de partículas.

Analisando a distribuição de diâmetros de partículas do EC Pd/C 20 $\%_{Mm}$, apresentada na FIG. 9, verificou-se que a maioria das partículas formadas tiveram diâmetros entre 3 e 5 nm e que houve também a formação de aglomerados; os quais estão bastante evidentes nas imagens e são característicos de sínteses com paládio[18,22,89]. O diâmetro médio obtido pela contagem de 600 partículas foi de 5,1 nm, o perfil de distribuição obtido foi utilizado no cálculo[91] da área de superfície específica (ASE) de paládio (conforme seção 4.4.1), resultando em um valor de 58,1 $m^2.g^{-1}$. A análise por Energia Dispersiva de Raios-X resultou em massa metálica de 19,8 ± 1,4 %, similar à nominal (20 %). Com essas características esse EC foi considerado adequado para continuidade desse estudo. Na FIG. 10 são apresentadas imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão do EC Pt/C comercial (BASF) e sua respectiva distribuição de diâmetros de partículas.

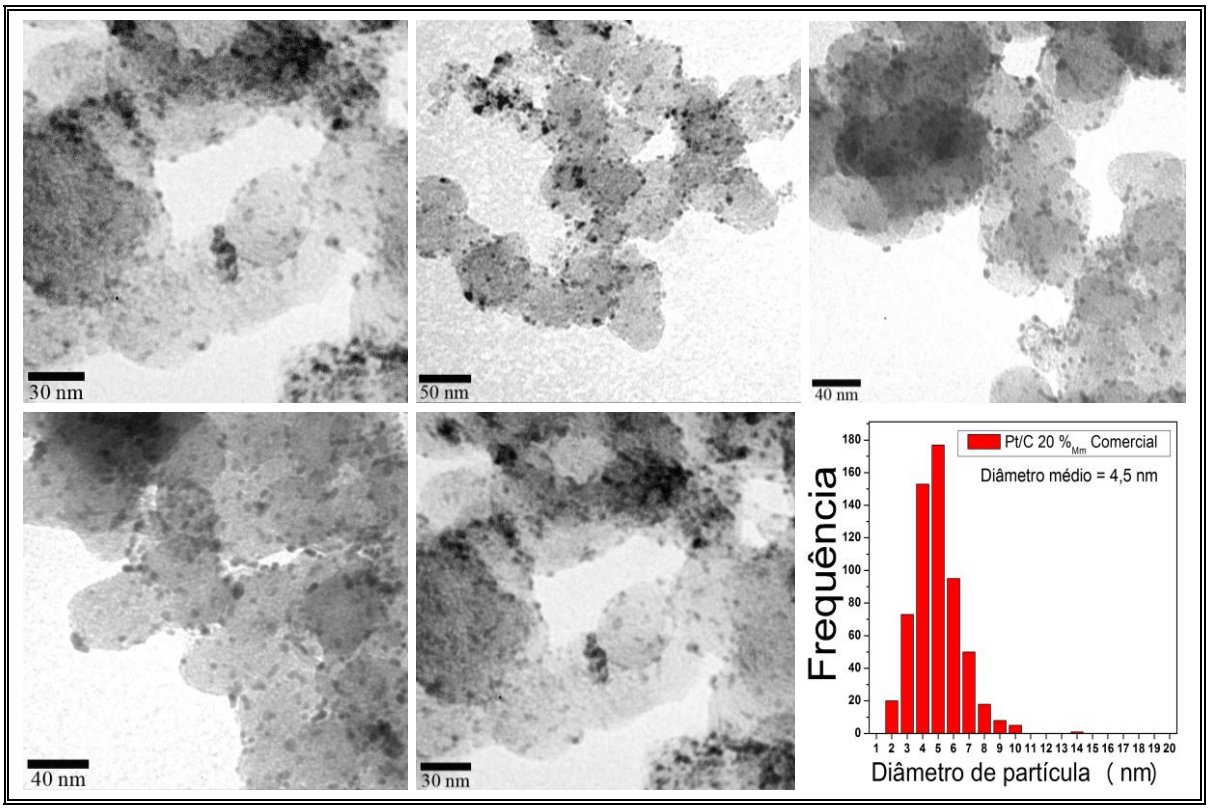


FIGURA 10 - Imagens do eletrocatalisador Pt/C comercial (BASF), com 20 % de massa metálica, obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão e a respectiva distribuição de diâmetros de partículas.

Analisando-se a FIG. 10, observou-se que as partículas de platina do EC comercial avaliado possuiam menores diâmetros e estavam mais dispersas sobre seu suporte que as de Pd/C (FIG. 9). O diâmetro médio calculado foi de 4,5 nm e a ASE calculada[91] foi de 48,1 $m^2.g^{-1}$, valor inferior ao obtido para Pd/C 20 $\%_{Mm}$ devido à diferença entre as massas específicas dos dois metais (Pt = 21,09 e Pd = 12,023 $g.cm^{-3}$), que tornam a massa de nano partículas de platina maior que as de paládio com mesmo volume (método de cálculo na pág. 49).

Foi verificado na literatura que muitos ECs com alto desempenho em voltametria cíclica tiveram baixo desempenho em célula a combustível e vice-versa[23], sendo conhecido que as condições do meio e as temperaturas de trabalho interferem nesses resultados[14,23,25]. Então, decidiu-se suprimir as análises voltamétricas e utilizar os ECs caracterizados no preparo de MEAs com membrana Nafion 115 (N115), segundo o Padrão IPEN[39,70,93-97], avaliando-os em célula unitária entre 25 e 100 °C, para obtenção de dados úteis ao dimensionamento de MEAs para as diversas aplicações de PEMFC. Porém, essa decisão tornou necessário o desenvolvimento de um critério que permitisse

comparar o desempenho de diversos MEAs nesse intervalo de temperaturas. Na FIG. 11 são apresentadas as melhores curvas de polarização, reprodutivas, obtidas de um mesmo MEA com Pd/C 20 $\%_{Mm}$, preparado segundo o Padrão IPEN.

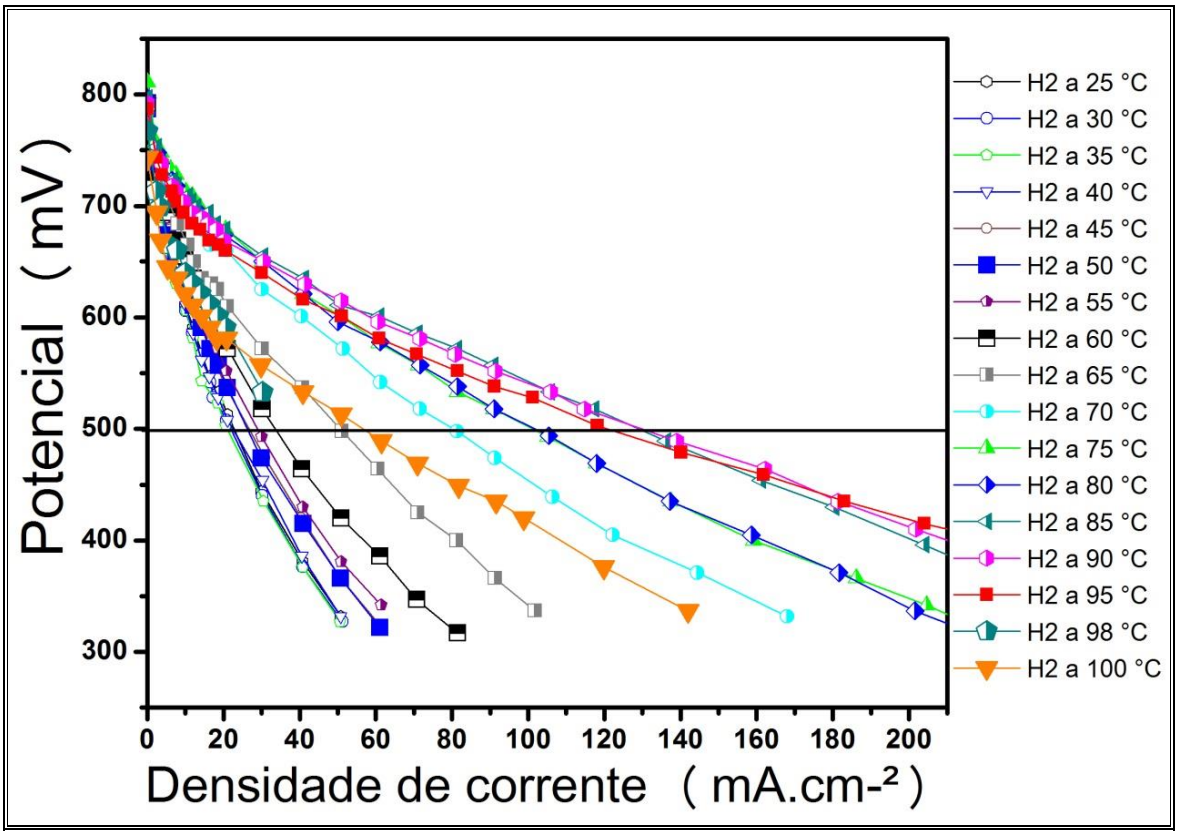


FIGURA 11 - Curvas de polarização de um MEA com Pd/C 20 $\%_{Mm}$. Estrutura com Membranas Nafion 115, GDLs MF15, ECs com 20 $\%_{Mm}$, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mgPd.cm^{-2}$ e 35 % NM. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura.

Analisando-se a FIG. 11, verificou-se que, apesar das cinéticas das reações serem favorecidas com o aumento de temperatura, acima de 90 °C os desempenhos começaram a diminuir. Desmontando a célula foi verificado que isso ocorreu em função do acúmulo de água em seus canais de fluxo de gases e também no MEA (encharcamento), o que provavelmente ocorreu devido ao fato do sistema de aquecimento dos gases não ter controle sobre a quantidade de vapor d'água que é conduzida (arrastada) para dentro da célula unitária. Também

foi observado que o formato dos canais de fluxo da célula unitária utilizada (serpentiado) não favoreceu o escoamento do excesso de água.

Considerando-se as proporcionalidades verificadas nas curvas de polarização entre 25 e 90 °C, optou-se por sistematizar a análise dos dados obtidos de cada MEA, comparando-se as densidades de corrente obtidas entre 25 e 100 °C em apenas um potencial. Na FIG. 12 são apresentadas as densidades de corrente do com MEA Pd/C 20 $\%_{Mm}$ (o mesmo da FIG. 11) nos potenciais de 800, 700, 600 e 500 mV.

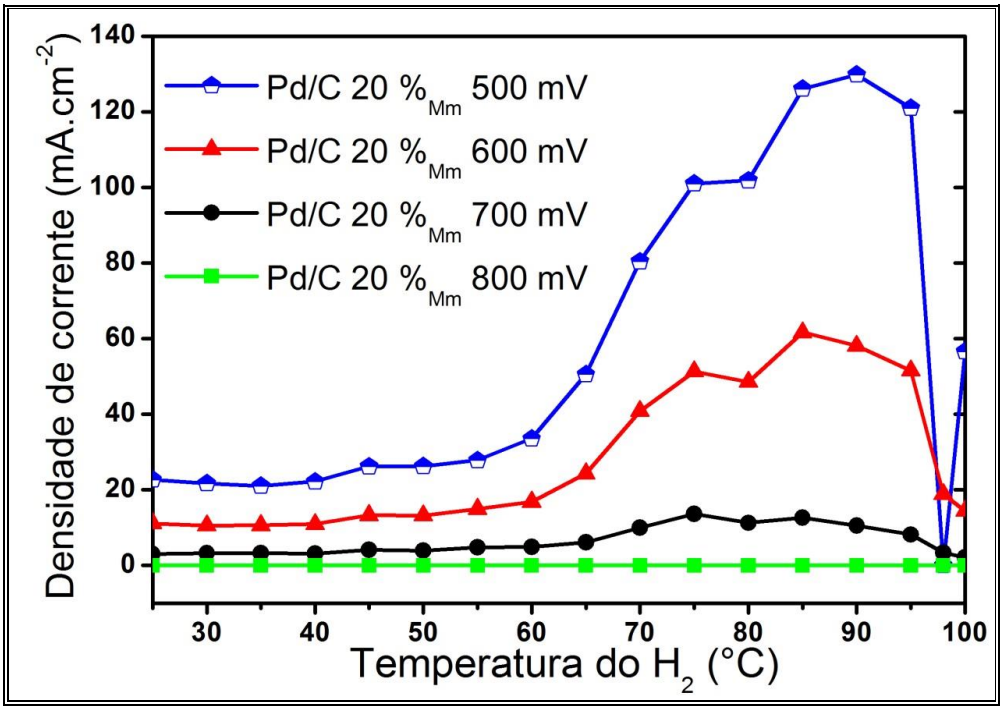


FIGURA 12 - Densidades de corrente a 500, 600, 700 e 800 mV de um mesmo MEA com Pd/C 20 $\%_{Mm}$ em ambos os eletrodos. Estrutura com Membrana Nafion 115, GDLs MF15, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mgPd.cm^{-2}$ e 35 % NM. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura.

Verificou-se, na FIG. 12, que os aumentos de densidades de corrente, em função do aumento das temperaturas, e as diminuições destas, devido ao acúmulo de água na célula unitária, ocorreram de modo proporcional nos quatro potenciais do MEA com Pd/C 20 $\%_{Mm}$ comparados, o que demonstrou que a análise das densidades de corrente obtidas em temperaturas entre 25 e 100 °C em um dado potencial poderia representar o desempenho de MEAs em outros potenciais de interesse. Então, considerando-se que o potencial de 500 mV situa-

se na região da dupla camada elétrica de ECs à base de paládio e no intervalo de operação de sistemas PEMFC, ele foi selecionado para comparação das densidades de corrente (dCs) dos MEAs.

A seguir foram preparados MEAs com eletrodos usando os ECs Pt/C comercial e Pd/C nas combinações Pt/Pt, Pt/Pd, Pd/Pt e Pd/Pd (ânodo/cátodo). Esses MEAs foram avaliados para verificação dos desempenhos desses ECs nas reações de oxidação do hidrogênio (ROH) e de redução do oxigênio (RRO). Então, considerando-se que o potencial de circuito aberto (PCA) dos MEAs é o ponto de partida para a ocorrência das polarizações, que diminuem o potencial à medida que a densidade de corrente aumenta, sua análise em função da temperatura passou a ser feita em conjunto com a das densidades de corrente a 500 mV (dC_{500mV}). Nas FIG. 13 e 14 são apresentados respectivamente os potenciais de circuito aberto e as dC_{500mV} dos MEAs com Pt/Pt, Pd/Pd, Pt/Pd e Pd/Pt preparados segundo o Padrão IPEN.

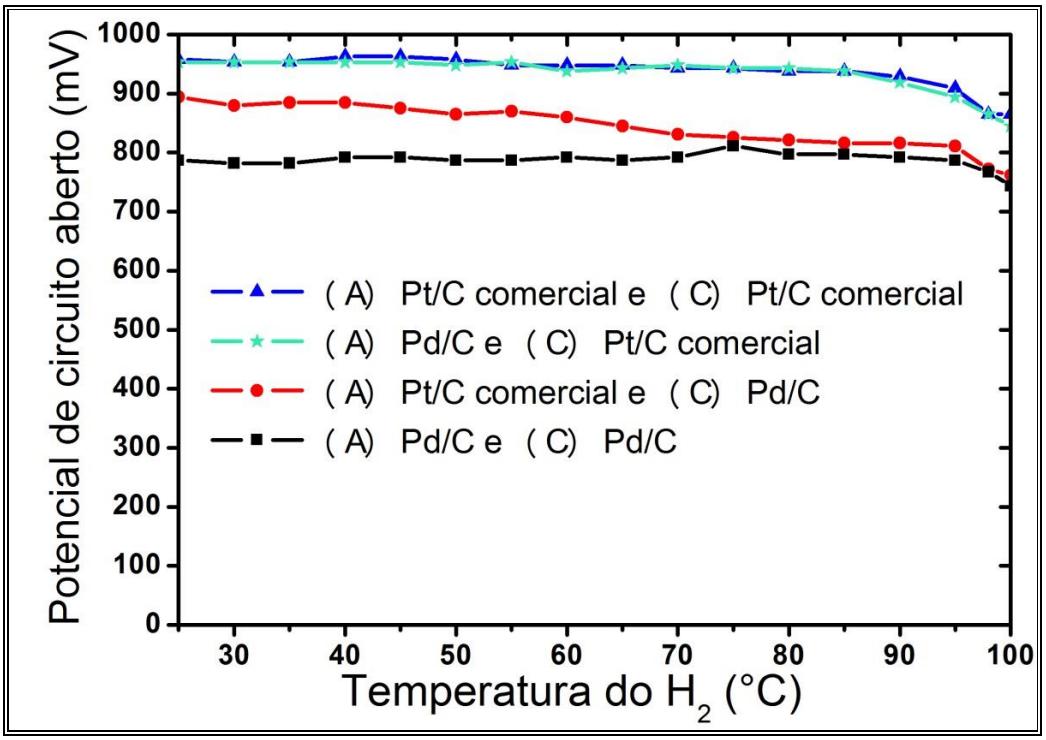


FIGURA 13 - Potenciais de circuito aberto de MEAs com Pt/Pt, Pd/Pd, Pt/Pd e Pd/Pt nos eletrodos (ânodo/cátodo). Estruturas com Membranas Nafion 115, GDLs MF15, ECs com 20 $\%_{Mm}$, com 0,4 $mg_{metal}.cm^{-2}$ de metal por cm² e 35 % NM. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura.

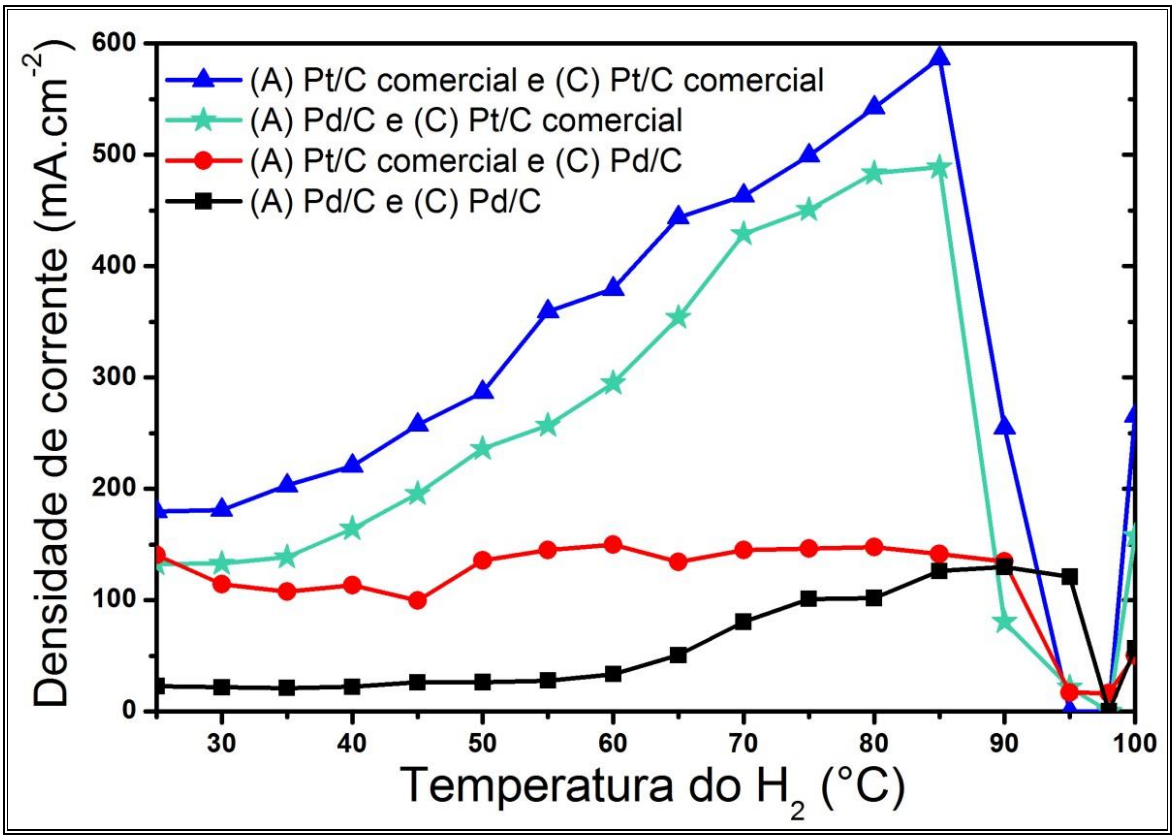


FIGURA 14 - Densidades de corrente a 500 mV de MEAs com Pt/Pt, Pd/Pd, Pt/Pd e Pd/Pt nos eletrodos (ânodo/cátodo). Estruturas com Membranas Nafion 115, GDLs MF15, ECs com 20 $\%_{Mm}$, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mg_{metal}.cm^{-2}$ e 35 % NM. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura.

Analisando-se a FIG. 13, verificou-se que os PCAs de MEAs com Pt/C no cátodo foram semelhantes, independentemente do uso de Pt/C ou Pd/C nos ânodos, mas resultaram (FIG. 14) em densidades de corrente distintas no potencial de 500 mV. Verificou-se também que as dC_{500mV} obtidas com Pt/Pt foram superiores às obtidas com Pd/Pt nas mesmas temperaturas, com valores que chegaram a 586 $mA.cm^{-2}$ a 85 °C, e que um aumento de 15 °C tornaria os desempenhos semelhantes.

Analisando-se a FIG. 13 também foi visto que, como esperado, o uso de Pd/C no cátodo resultou em PCAs inferiores aos obtidos com Pt/C em ambos os eletrodos (Pt/Pt), tendo sido obtidos valores da ordem de 800 mV com Pd/Pd entre 25 e 90 ºC, e valores da ordem de 900 mV com Pt/Pd a 25 °C, com diminuição em função do aumento de temperatura, podendo esta diminuição estar associada à baixa atividade do paládio na RRO e à limitação imposta por

essa reação na cinética de ativação global, segundo o domínio da equação de Butler-Volmer. Na FIG. 14 verificou-se que as máximas densidades de corrente obtidas de MEAs com Pd/C no cátodo ficaram entre 20 e 25 % do valor obtido com Pt/Pt, o que é compatível com o mencionado em algumas publicações[46,58,74]. Na FIG. 15 são apresentadas as curvas de polarização e de potência de MEA com Pt/Pt, Pd/Pd, Pt/Pd e Pd/Pt nas temperaturas de maior desempenho.

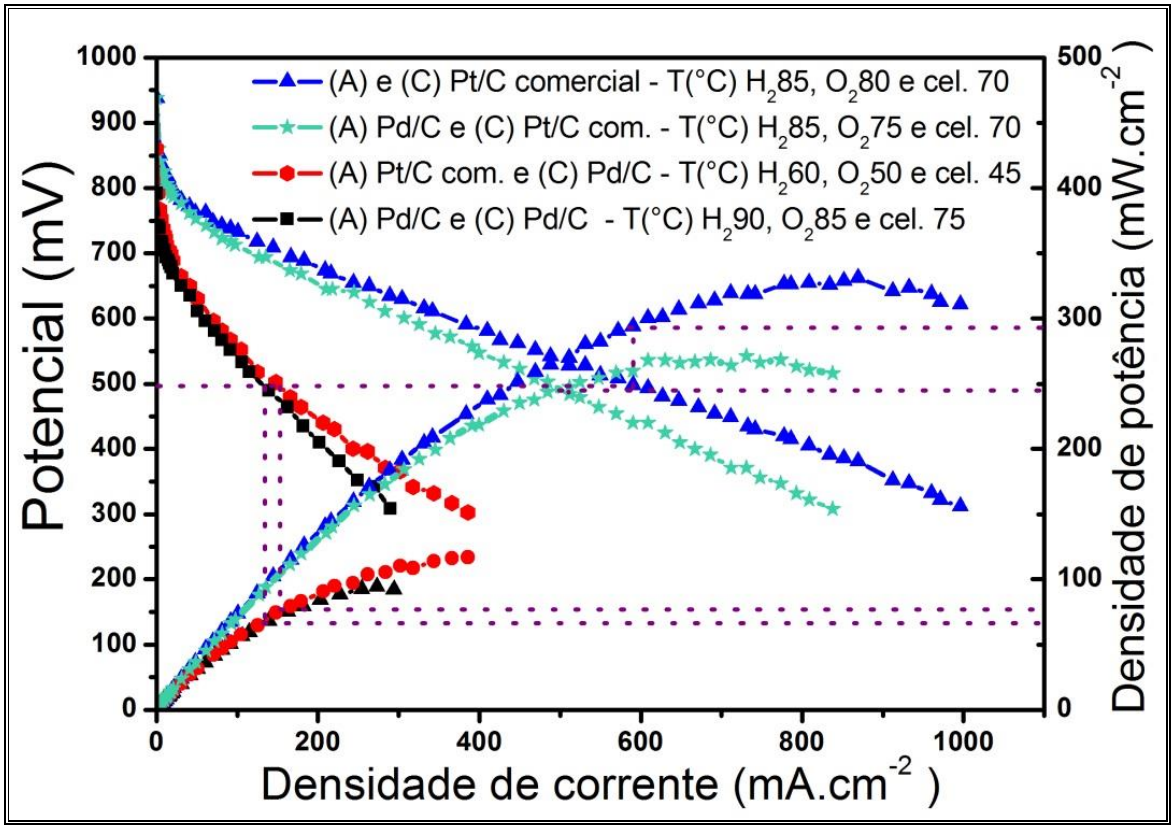


FIGURA 15 - Curvas de polarização e de potência de MEAs com Pt/Pt, Pd/Pd, Pt/Pd e Pd/Pt nos eletrodos (ânodo/cátodo), nas temperaturas de maior desempenho. Estruturas com Membranas Nafion 115, GDLs MF15, ECs com 20 $\%_{Mm}$, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mg_{metal}.cm^{-2}$ e 35 % NM. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura.

Analisando-se as curvas de polarização e potência da FIG. 15, verificou-se que à medida que a densidade de corrente aumentou, a queda ôhmica de MEAs com Pd/C no ânodo (Pd/Pt) aumentou em relação à de MEAs com Pt/C (Pt/Pt), chegando às diferenças observadas a 500 mV. Este fato significa que se MEAs com paládio no ânodo puderem ser utilizados em potenciais acima dos 500 mV sua eficiência na ROH tornar-se-á mais próxima a de MEAs com Pt/C em ambos os eletrodos.

Os experimentos iniciais permitiram que fossem estabelecidos critérios (PCA e dC_{500mV}) para comparar o grande número de resultados obtidos dos experimentos em célula a combustível unitária entre 25 e 100 °C e possibilitaram a verificação do desempenho do EC Pd/C 20 $\%_{Mm}$ em ânodos e cátodos preparados segundo o padrão IPEN.

5.2 Estudo da estrutura e parâmetros de preparo de MEAs

Considerando-se que os desempenhos de ECs distintos são afetados de maneiras diferentes pelas condições experimentais e que o máximo desempenho de um EC deve ser obtido para que sejam feitas comparações[23], após os experimentos iniciais, decidiu-se estudar, detalhadamente, os parâmetros da estrutura e da forma de preparo de MEAs com ECs Pd/C, estudos estes, fundamentais para a aplicação desta tecnologia em PEMFC.

5.2.1 Seleção da camada difusora de gases

Na avaliação de MEAs em célula unitária foi verificado que o sistema de aquecimento dos gases inseriu água continuamente na célula, devido ao “arraste” do vapor d’água, formado nos aquecedores, pelo fluxo dos gases. Então, considerando que um gerenciamento de água adequado é necessário nas aplicações de PEMFC e representa um custo significativo no valor do quilowatt de sistema instalado[5-7,15] e considerando que esse controle é feito, em parte, pela camada difusora de gases, mais especificamente pelo material hidrofóbico utilizado em sua composição (em geral politetrafluoretileno - PTFE), foi iniciado um estudo para verificar qual das GDLs disponíveis no IPEN seria mais adequada à estrutura de MEAs com ECs à base de paládio. Foram preparados MEAs com Pd/C 20 $\%_{Mm}$ em cátodos e ânodos, segundo o Padrão IPEN[39,70,93-97], com aplicação da camada catalisadora (CC) sobre as GDLs EB30 e MF15 por pintura manual. Porém, a abertura da trama do EB30 não possibilitou uma distribuição uniforme da CC aplicada. Então, para contornar esse problema, buscando-se a obtenção de uma estrutura mais uniforme e coesa, foi feita a aplicação da CC sobre a membrana Nafion 115 por pulverização (*spray*), com posterior prensagem ao EB30. Nas FIG. 16 e 17 são apresentados, respectivamente, os PCAs e as densidades de corrente obtidas no potencial de 500 mV (dC_{500mV}) dos MEAs preparados das três formas descritas.

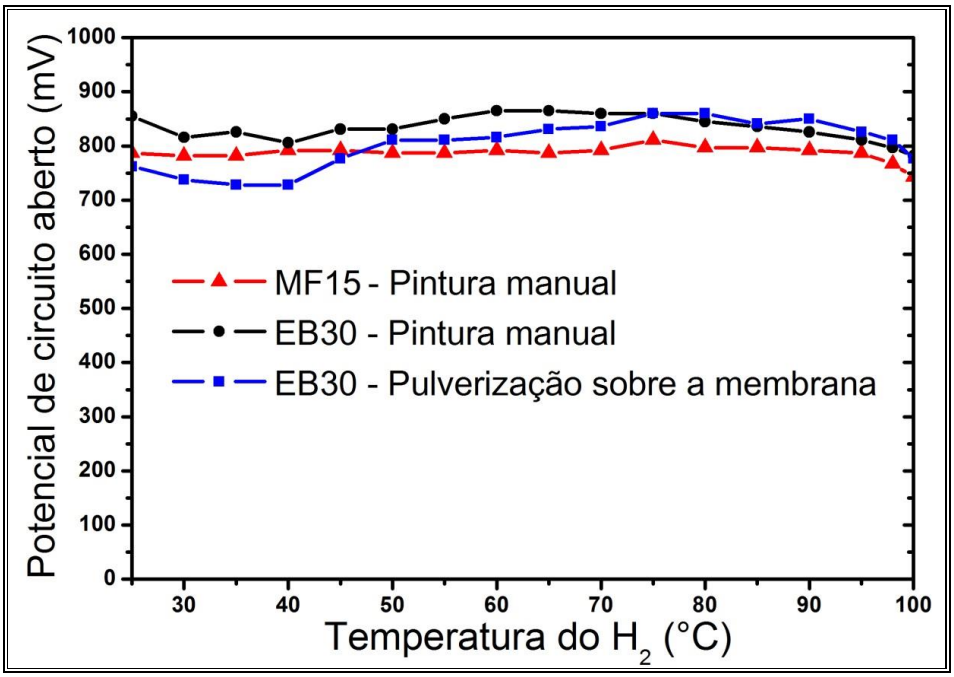


FIGURA 16 - Potenciais de circuito aberto de MEAs com Pd/C e as GDLs MF15 e EB30. Estruturas com Membranas Nafion 115, ECs com 20 $\%_{Mm}$, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mgPd.cm^{-2}$ e 35 % NM. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura.

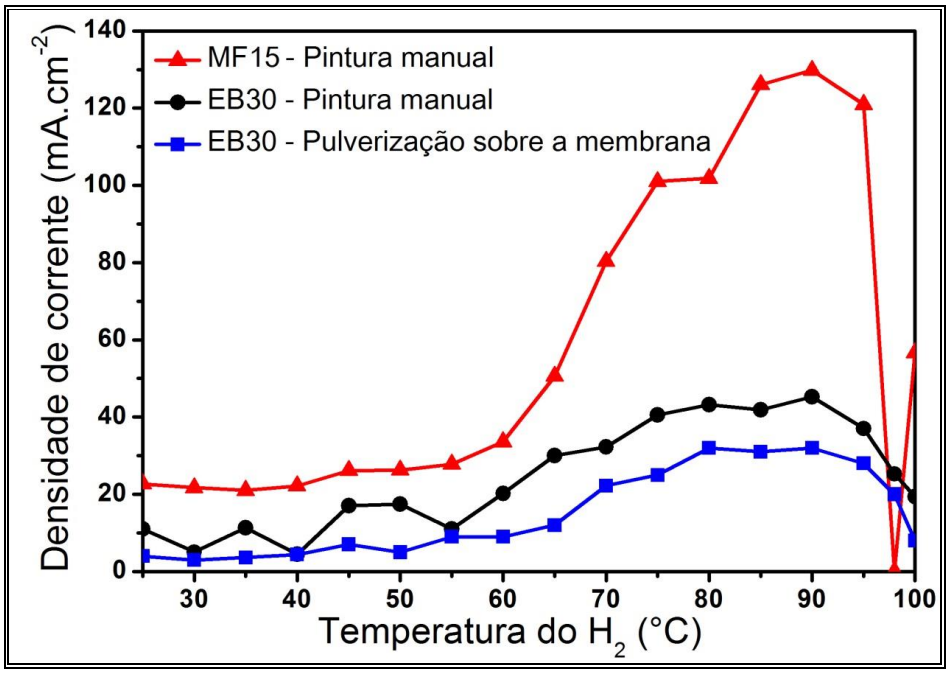


FIGURA 17 - Densidades de corrente a 500 mV de MEAs com Pd/C e as GDLs MF15 e EB30. Estruturas com Membranas Nafion 115, ECs com 20 $\%_{Mm}$, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mgPd.cm^{-2}$ e 35 % NM. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura.

Analisando-se a FIG. 16, foi verificado que os PCAs de MEAs preparados com EB30 tiveram valores e oscilações maiores que os obtidos com MF15. Porém, no potencial de 500 mV (FIG. 17), verificou-se que MEAs com MF15 resultaram em maiores densidades de corrente em todas as temperaturas avaliadas. Na FIG. 17 também foi observado que o processo de aplicação da CC sobre a membrana por *spray*, com posterior prensagem ao EB30, não foi eficiente. Uma possível explicação seria o fato de que a membrana inchou ao receber a aplicação da mistura de EC e IN, devido ao contato com os solventes da solução D520 e retornou às dimensões originais após secagem, processo que deve ter causado trincas nas CCs aplicadas. Outra possível causa seria a fratura das CCs durante o processo de prensagem ao EB30, desprendendo-se parcialmente da membrana ou perdendo contato com essas GDLs. Diante desses resultados, a camada difusora MF15 foi selecionada para uso na estrutura de MEAs com EC à base de paládio.

5.2.2 Estudo da espessura da membrana

Na seleção de uma membrana mais adequada para PEMFC existe um compromisso entre desempenho e durabilidade, pois quanto menor a espessura da membrana, menor é sua resistividade [11,24], resultando em maiores densidades de corrente e, por outro lado, quanto maior a espessura, maior a durabilidade, tanto em horas de trabalho como em resistência a pressurização[5,6,11]. Considerando-se que o requisito de durabilidade é diferente para cada aplicação de PEMFC[5-7], as membranas Nafion que possuem espessura de 127,0; 50,0 e 25,4 µm, N115, N212 e N211, respectivamente, foram usadas no preparo de MEAs com Pd/C 20 $\%_{Mm}$ e a GDL MF15, segundo o Padrão IPEN. Nas FIG. 18 e 19 são apresentados os PCAs e dC_{500mV} desses MEAs.

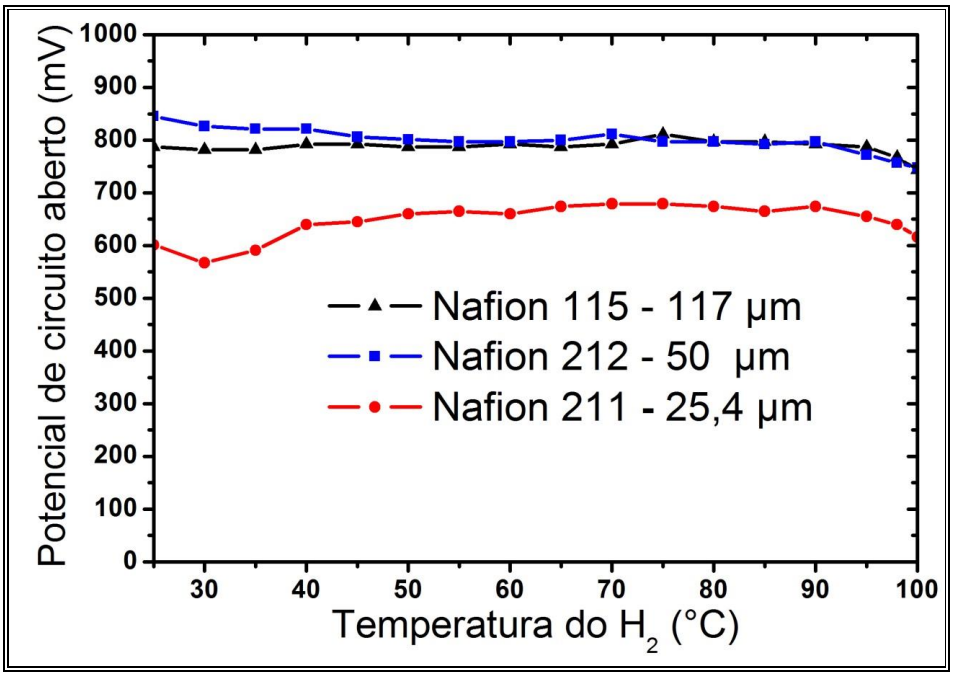


FIGURA 18 - Potenciais de circuito aberto de MEAs com Pd/C e as membranas Nafion 115, 211 e 212. Estruturas com GDLs MF15, ECs com 20 $\%_{Mm}$, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mgPd.cm^{-2}$ e 35 % NM. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura.

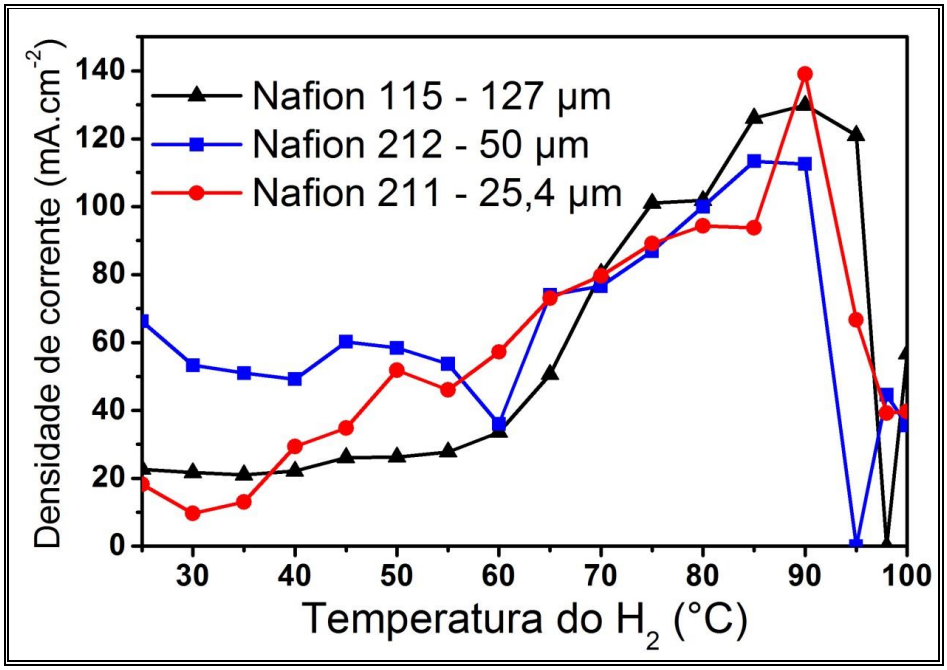


FIGURA 19 - Densidades de corrente a 500 mV de MEAs com Pd/C e as membranas Nafion 115, 211 e 212. Estruturas com GDLs MF15, ECs com 20 $\%_{Mm}$, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mgPd.cm^{-2}$ e 35 % NM. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura.

Analisando-se a FIG. 18, verificou-se que MEAs com N115 e N212 resultaram em valores de PCA semelhantes entre si e superiores aos obtidos com N211 em aproximadamente 120 mV, na maioria das temperaturas estudadas. Na FIG. 19 verificaram-se dC_{500mV} semelhantes com as três membranas, com alternância daquela que apresentou os maiores valores em função da temperatura. A principio, as membranas de menores espessuras deveriam apresentar melhores resultados, tanto em PCA, quanto em dC_{500mV}[11,25]. Porém, é possível que a diminuição da espessura da membrana tenha modificado a influência das GDLs de cátodo e ânodo no gerenciamento de água dos MEAs, já que essas ficaram mais próximas entre si. Na FIG. 20 são apresentadas as curvas de polarização dos MEAs com membranas N211, N212 e N115 em suas temperaturas de maiores densidades de corrente e uma simulação dos valores que poderiam ter sido obtidos com N211 se seu PCA tivesse sido semelhante aos de N115 e N212.

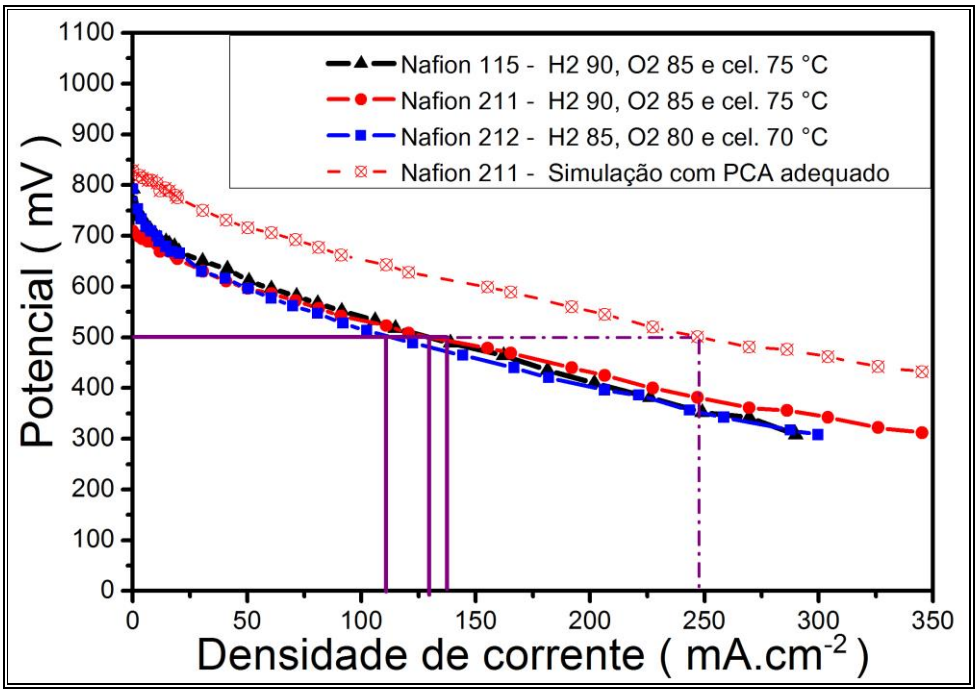


FIGURA 20 - Curvas de polarização de MEAs com Pd/C 20 $\%_{Mm}$ e as membranas Nafion 115, 211 e 212, nas temperaturas dos maiores desempenhos. Além de uma simulação do desempenho que poderia ser obtido com N211 se tivesse PCA semelhante aos das outras membranas. Estruturas com GDLs MF15, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mgPd.cm^{-2}$ e 35 % NM. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura.

Analisando-se a FIG. 20, percebeu-se que a membrana N211, de menor espessura, realmente resultou em menor polarização por queda ôhmica,

pois apesar do menor PCA, sua densidade de corrente foi semelhante às de N115 e N212 no potencial de 500 mV e superou-as abaixo deste potencial. Para simular o desempenho que poderia ser obtido com N211 se seu PCA fosse semelhante aos das outras membranas, desprezando-se quaisquer outros fatores, foram adicionados 120 mV aos potenciais da curva de polarização original, obtendo-se a curva tracejada, que indicou que poderiam ter sido obtidas densidades de corrente muito superiores a 500 mV com um PCA adequado.

Ao se comparar as melhores curvas de polarização obtidas com N115 e N212, verificaram-se valores de densidades de corrente semelhantes entre 700 e 400 mV e iguais abaixo desse potencial. O fato de ocorrer maior formação de água a altas densidades de corrente (baixos potenciais) reforçou a hipótese da proximidade entre as GDLs ter influenciado o gerenciamento de água das membranas de menor espessura (N211 e N212).

Por outro lado, o processo de prensagem consiste na aplicação de uma "carga térmica" ao MEA com o aquecimento que é feito até temperaturas próximas à temperatura de transição vítrea (Tg) do Nafion[102], seguido da aplicação de uma determinada pressão por um determinado tempo. Nesse processo, durante o aquecimento, ocorre o amolecimento das cadeias poliméricas da membrana e também do ionômero presenta nas CCs, possibilitando interações entre elas quando é aplicada a pressão e os eletrodos penetram parcialmente no volume da membrana[103-105]. Então, considerando-se que menores porções de um mesmo material (membrana) necessitam de uma “carga térmica” menor para a obtenção dos mesmos efeitos (amolecimento / interações superficiais)[105]. Considerando-se que o processo de prensagem padronizado no IPEN é amplamente utilizado para membrana Nafion 115[39,93-97]. Considerando-se que o desempenho de um MEA depende da adequada formação de interfaces entre os eletrodos e a membrana[104,37] e considerando-se os piores resultados obtidos com as membranas de menor espessura. Concluiu-se que os parâmetros do processo de prensagem Padrão IPEN[39,93-97] resultaram em “cargas térmicas” excessivas as membranas N211 e N212, com consequente formação de interfaces inadequadas à eficiente condução de prótons.

Considerou-se, também, possível que a prensagem Padrão IPEN[39,93-97] não tenha sido a melhor condição para MEAs preparados com membranas Nafion 115. De modo que, tornou-se necessário estudar parâmetros de

prensagem para MEAs com ECs à base de paládio e cada uma das membranas avaliadas. Porém, considerando-se que são esperadas maiores durabilidades de membranas mais espessas e menores polarizações por queda ôhmica das menos espessas, decidiu-se realizar experimentos na busca dos parâmetros de prensagem mais adequados para MEAs com as membranas N115 (117 µm) e N211 (25,4 µm) e não fazê-lo com Nafion 212 (50 µm), por serem esperados resultados intermediários.

5.2.3 Estudo de parâmetros de prensagem

O estudo de parâmetros de prensagem foi realizado a partir de modificações nas variáveis do processo padrão IPEN[39,93-97] (TAB. 7). Nas FIG. 21 e 22 são apresentados os PCAs e as dC_{500mV} de MEAs preparados com esse processo e com as membranas N115 e N211 e eletrodos usando Pd/C 20 $\%_{Mm}$ ou Pt/C 20 $\%_{Mm}$ comercial nas CCs.

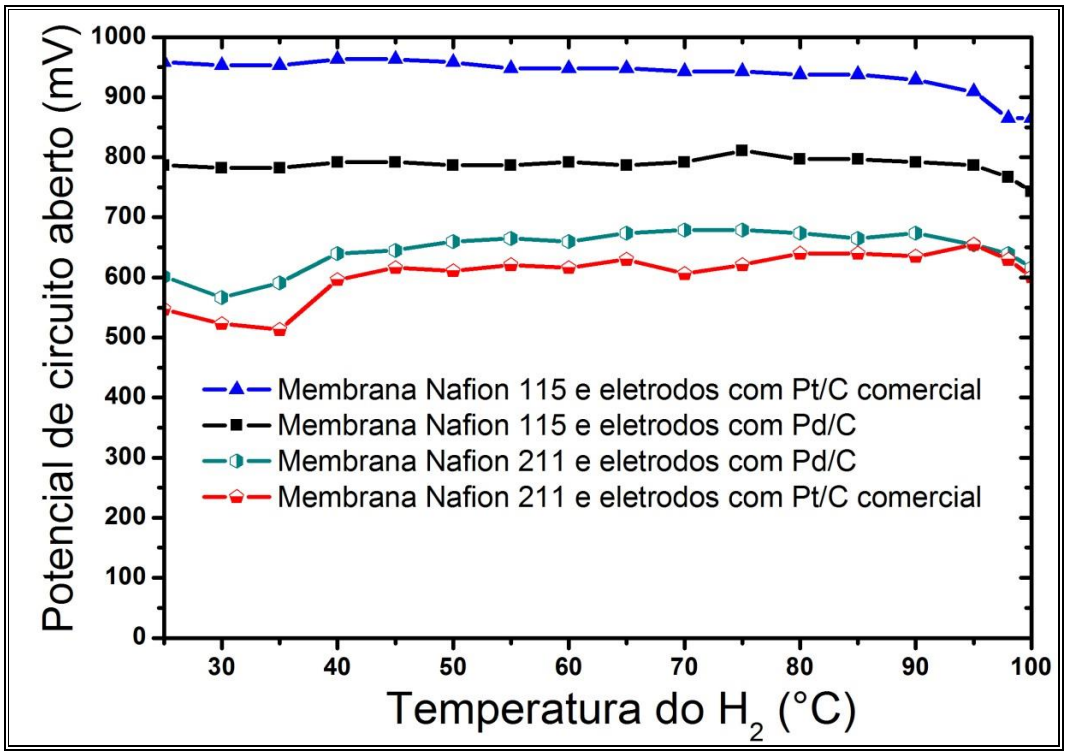


FIGURA 21 - Potenciais de circuito aberto de MEAs com Pd/C ou Pt/C usando membranas Nafion 115 e 211. Estruturas com GDLs MF15, ECs com 20 $\%_{Mm}$, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mg_{metal}.cm^{-2}$ e 35 % NM. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura.

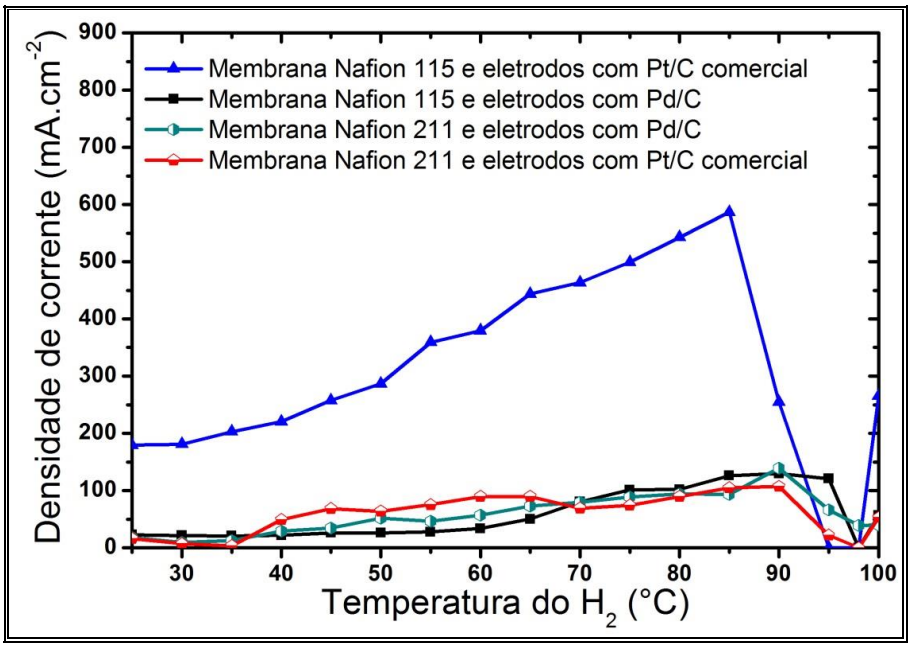


FIGURA 22 - Densidades decorrente obtidas a 500 mV de MEAs com Pd/C ou Pt/C usando membranas Nafion 115 e 211. Estruturas com GDLs MF15, ECs com 20 $\%_{Mm}$, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mg_{metal}.cm^{-2}$ e 35 % NM. Os dados das avaliações dos MEAs são iguais aos apresentados na FIG. 21.

Analisando-se a FIG. 21, verificou-se que os valores de PCAs obtidos de MEAs preparados com a membrana N211 foram semelhantes nas temperaturas estudadas, independentemente do uso de Pt/C ou de Pd/C e ficaram bastante abaixo dos obtidos com Nafion 115. No potencial de 500 mV (Fig. 22) foi verificado que as densidades de corrente obtidas com N211 e os dois ECs foram tão baixas quanto às obtidas com Pd/C e a membrana N115, o que mostrou que o sobrepotencial resultante de um processo de prensagem inadequado (Padrão IPEN para N211) foi mais prejudicial ao desempenho de MEAs que o uso de um eletrocatalisador mais ou menos ativo para as reações (RRO e ROH).

A partir de então foram realizados experimentos alterando pressão, tempo sob pressão, temperatura de prensagem e o intervalo de temperaturas do aquecimento prévio a aplicação da pressão. Como essas variáveis se inter-relacionam, foram estudadas em conjunto e os parâmetros avaliados (TAB. 7) foram definidos visando reduzir a carga térmica aplicada aos MEAs pelo processo de prensagem estabelecidos no IPEN para MEAs com eletrodos de 5 cm^2 e membrana Nafion 115[39,93-97]. Nas FIG. 23 e 24 são apresentados, respectivamente, os melhores PCAs e dC_{500mV}, obtidos com os parâmetros de prensagem analisados e os obtidos com N211 e EC Pt/C, para comparação.

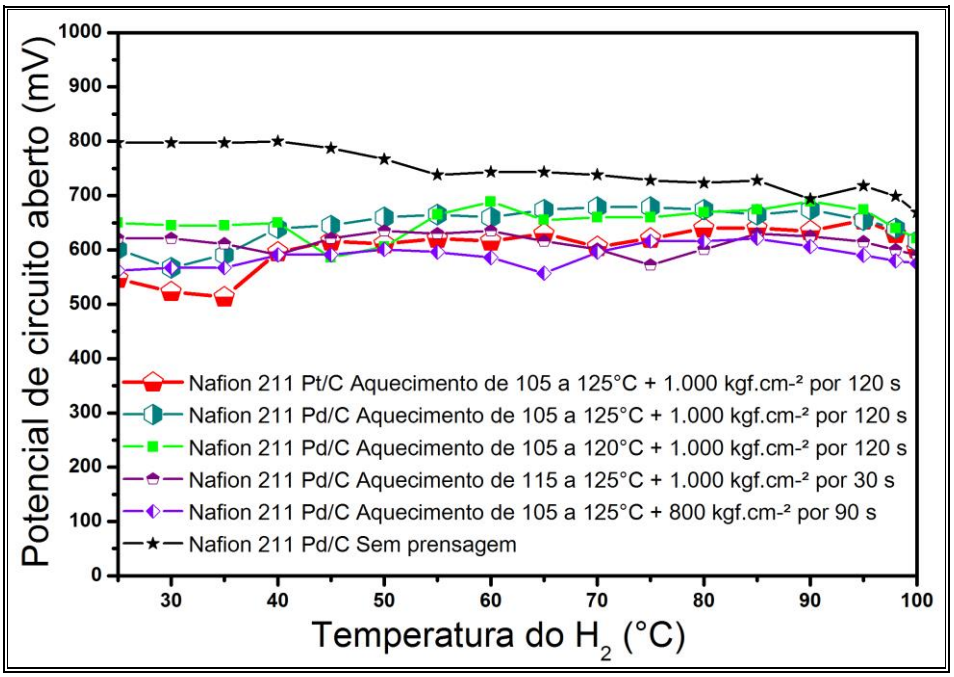


FIGURA 23 - Potenciais de circuito aberto de MEAs com Nafion 211 preparados com diversas condições de prensagem. Estruturas com GDLs MF15, ECs com 20 $\%_{Mm}$, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mg_{metal}.cm^{-2}$ e 35 % NM. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura.

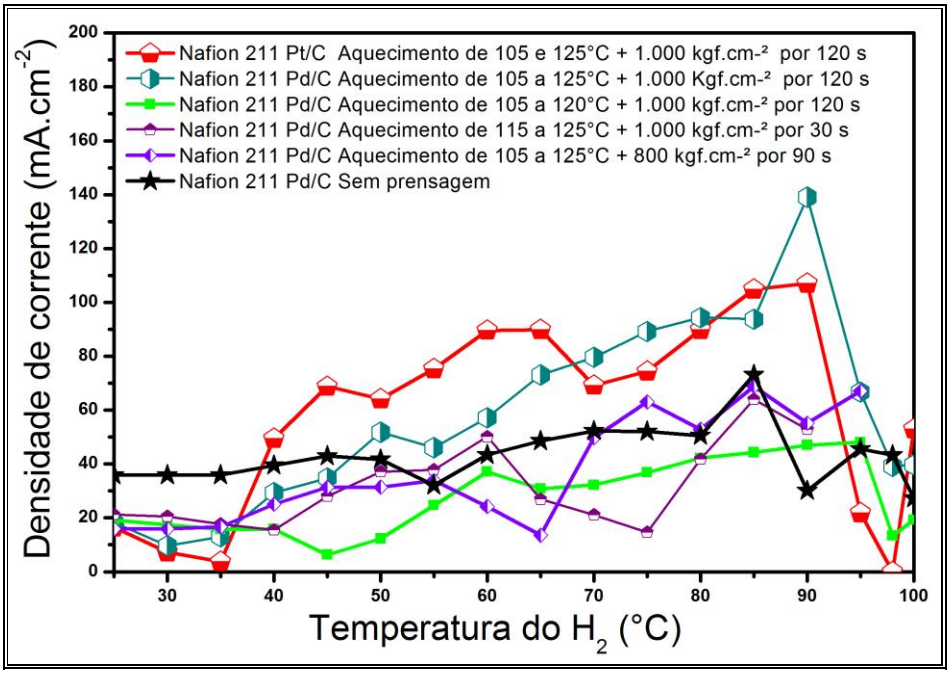


FIGURA 24 - Densidades de corrente a 500 mV de MEAs com Nafion 211 preparados com diversas condições de prensagem. Estruturas com GDLs MF15, ECs com 20 $\%_{Mm}$, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mg_{metal}.cm^{-2}$ e 35 % NM. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura.

Analisando-se a FIG. 23, foi verificado que apenas a montagem do MEA sem prensagem resultou em PCA significativamente superior ao obtido com a condição Padrão IPEN. Analisando-se a FIG. 24, foi verificado que, dentre os MEAs com Pd/C, a condição de prensagem padrão foi a que resultou nas maiores dC_{500mV} acima de 45 °C, e que, dentre as outras, os melhores resultados foram obtidos com uso do MEA sem prensagem (sem formação de interfaces). Assim, concluiu-se que as interfaces formadas com os outros parâmetros de prensagem ficaram inadequadas ao fluxo de prótons. Nas FIG. 25 e 26 são apresentados os PCAs de dC_{500mV} de alguns parâmetros de prensagem avaliados para Nafion 115 com Pd/C e com Pt/C, para comparação.

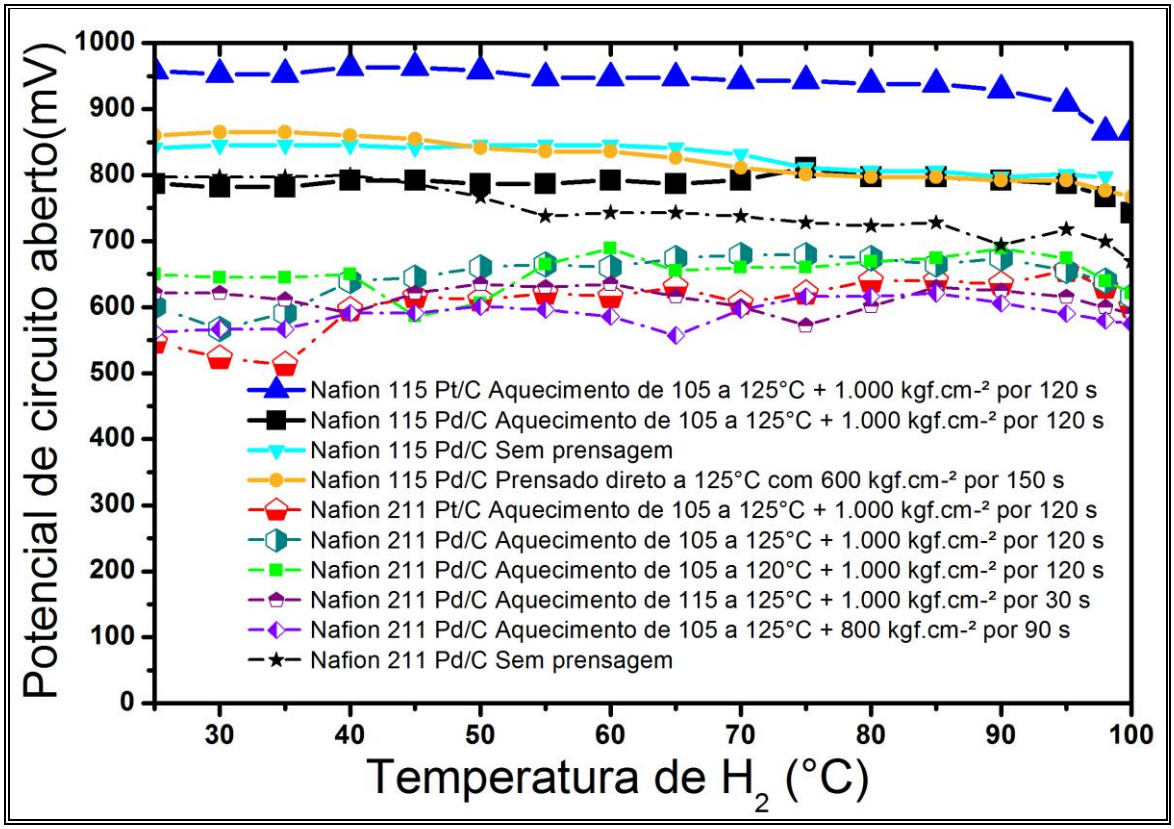


FIGURA 25 - Potenciais de circuito aberto de MEAs com membranas Nafion 211 ou 115 preparados com diversas condições de prensagem. Estruturas com GDLs MF15, ECs com 20 $\%_{Mm}$, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mg_{metal}.cm^{-2}$ e 35 % NM. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura.

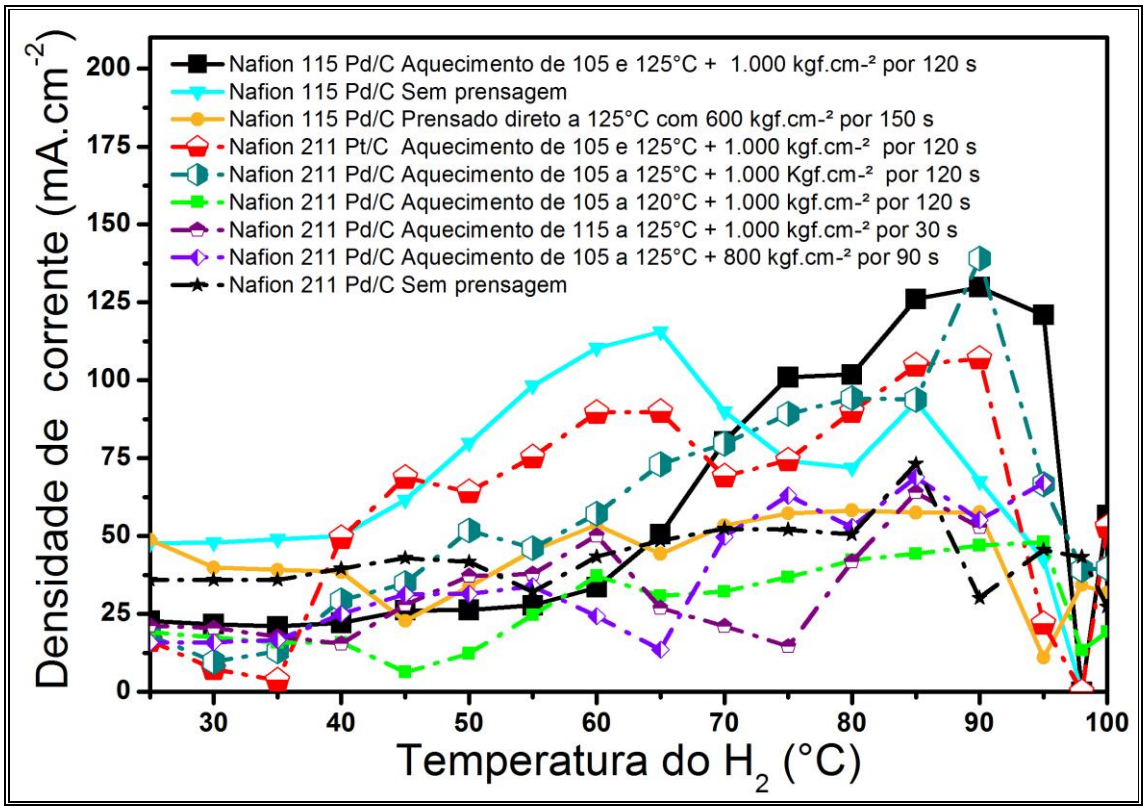


FIGURA 26 - Densidades de corrente a 500 mV de MEAs com membranas Nafion 211 ou 115 preparados com diversas condições de prensagem. Estruturas com GDLs MF15, ECs com 20 $\%_{Mm}$, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mg_{metal}.cm^{-2}$ e 35 % NM. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura.

Analisando-se a FIG. 25, verificou-se que todos os MEAs preparados com Pd/C e N115 tiveram PCAs superiores aos obtidos com N211 e que MEAs sem prensagem (curva azul clara) ou prensados com 600 $kgf.cm^{-2}$ a 125 °C por 150 s (curva laranja) tiveram PCAs similares aos obtidos com o Padrão IPEN. Na FIG. 26 verificou-se que até 70 °C as maiores dC_{500mV} foram obtidas com MEAs montados sem prensagem e que, acima dessa temperatura, foram obtidas com o Padrão IPEN (o pico com N211 a 90 °C foi desconsiderado porque valores pontuais demandam controles mais precisos e caros nas aplicações). Na TAB. 9 são apresentas todas as condições de prensagem estudadas, incluindo as que resultaram em MEAs que não funcionaram, indicadas com (*).

TABELA 9 - Parâmetros de prensagens avaliados.

Membrana Nafion	Pré - aquecimento (°C)	Pressão (Kgf.cm-²)	Tempo (s)
115	105 a 125	1.000	120
115*	105 a 125	400	120
115	0[1]	600	150
115	0[1]	0[1]	0[1]
211	105 a 125	1.000	120
211	115 a 125	1.000	30
211*	115 a 120	1.000	120
211*	105 a 125	800	120
211	105 a 125	800	90
211*	105 a 125	400	120
211	105 a 120	1.000	120
211	0[1]	0[1]	0[1]

[1] MEA montado sem pré-aquecimento ou sem prensagem.
***** O MEA nem funcionou.

Diante dos dados obtidos e da complexidade verificada nesse estudo, concluiu-se ser necessário o desenvolvimento de processos eficientes de aplicação da camada catalisadora sobre membranas para eliminação da etapa de prensagem no preparo de MEAs, o que fica como sugestão para trabalhos futuros, por não ser o foco deste estudo.

Por não ter sido obtida uma condição de prensagem adequada para N211, nem uma condição melhor para Nafion 115, o processo de prensagem Padrão IPEN[39,93-97] e o uso de N115 foram confirmados como os mais adequados para a continuidade do desenvolvimento de MEAs com ECs à base de paládio.

5.2.4 Estudo da proporção entre ionômero de Nafion e eletrocatalisador

Foi verificado na literatura que valores entre 30 a 36 % de IN em relação à massa total da camada catalisadora (% NM) são os mais adequados ao preparo de MEAs com o EC Pt/C comercial com 20 % de massa metálica ($\%_{Mm}$) e que mudanças na composição ou quantidade do EC utilizado interferem nesse ajuste[21,23,40-43]. Então, decidiu-se verificar a quantidade de IN adequada ao preparo de CCs, desta vez, com ECs Pd/C 20 $\%_{Mm}$. Nas FIG. 27 e 28 são apresentados, respectivamente, os PCAs e dC_{500mV} de MEAs preparados com Pd/C e valores entre 20 e 70 % NM nas CCs.

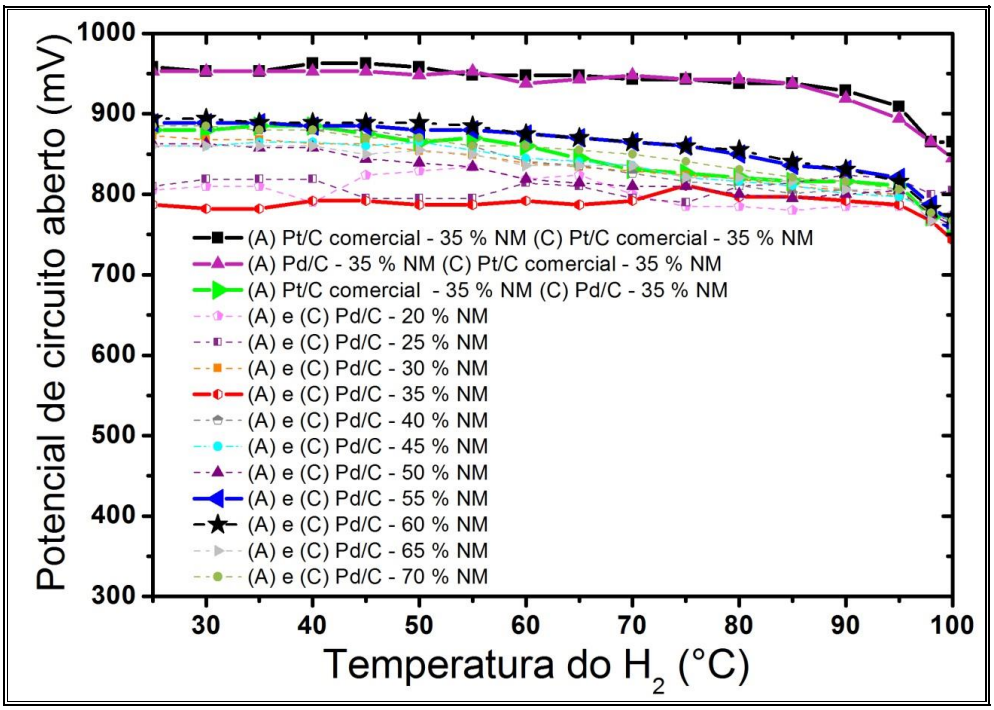


FIGURA 27 - Potenciais de circuito aberto de MEAs com Pd/C e valores entre 20 e 70 % NM, em comparação com os PCAs de MEAs com eletrodos Pt/Pt, Pd/Pt e Pt/Pd (ânodo/cátodo) e 35 % NM. Estruturas com Membranas Nafion 115, GDLs MF15, ECs com 20 $\%_{Mm}$, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mg_{metal}.cm^{-2}$. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 mL.min-1 a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 mL.min-1 a 1 atm, ambos saturados com água pura.

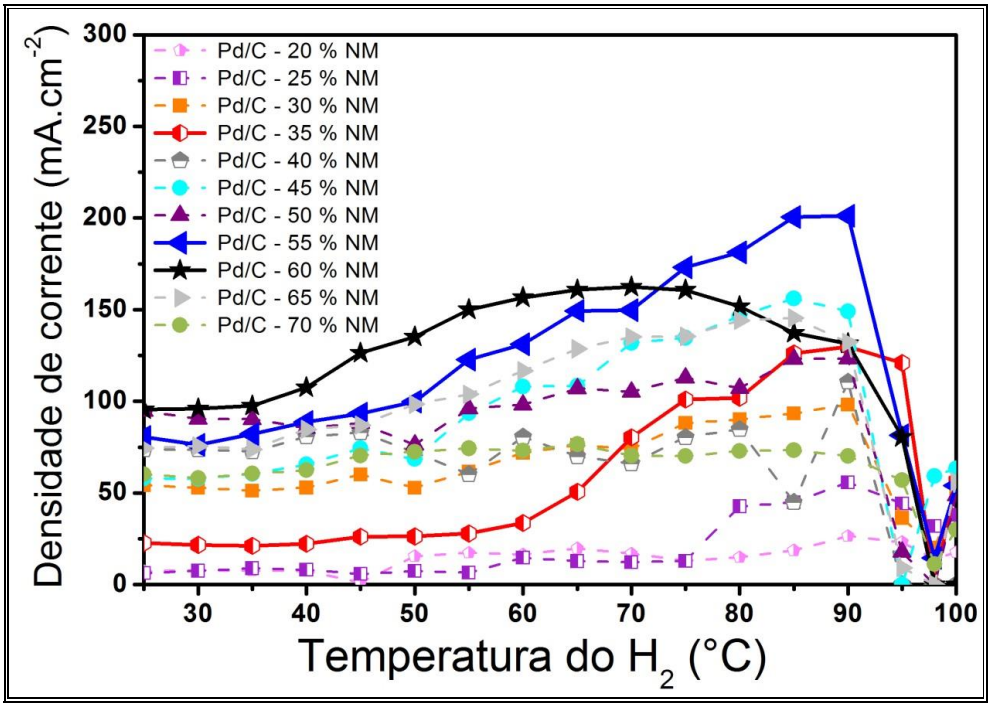


FIGURA 28 - Densidades de corrente a 500 mV de MEAs com Pd/C 20 $\%_{Mm}$ e valores entre 20 e 70 % NM. Estruturas com Membranas Nafion 115, GDLs MF15, ECs com 20 $\%_{Mm}$, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mg_{metal}.cm^{-2}$. Os dados das avaliações dos MEAs são iguais aos apresentados na FIG. 27.

Analisando-se a FIG. 27, verificou-se que o aumento da quantidade de IN nos eletrodos resultou no aumento dos PCAs até o intervalo entre 55 e 60 % NM e que os valores, nesse intervalo, ficaram cerca de 80 mV abaixo dos obtidos com Pt/C em cátodos. Também foi verificado que não houve uma relação direta entre o aumento do % NM e o aumento dos PCAs dos MEAs com Pd/C (Pd/Pd), o que pode estar relacionado à influência de fatores como parâmetros de prensagem e a características da GDL utilizada, como hidrofobicidade e volume de poros. No potencial de 500 mV (FIG. 28) foram verificados resultados semelhantes, com as maiores densidades de corrente sendo obtidas de MEAs usando 55 e 60 % NM, porém, percebeu-se uma mudança no perfil das curvas de densidade de corrente em função da temperatura obtidas com esses percentuais. Então, com o objetivo de entender esse comportamento e encontrar um possível ponto de máximo desempenho foram realizados experimentos com variações de 1 % entre 55 e 60 % NM. Também foram avaliados MEAs com 62 e 64 % NM em caráter complementar. Nas FIG. 29 e 30 são apresentados, respectivamente, os PCAs e dC_{500mV} desses MEAs.

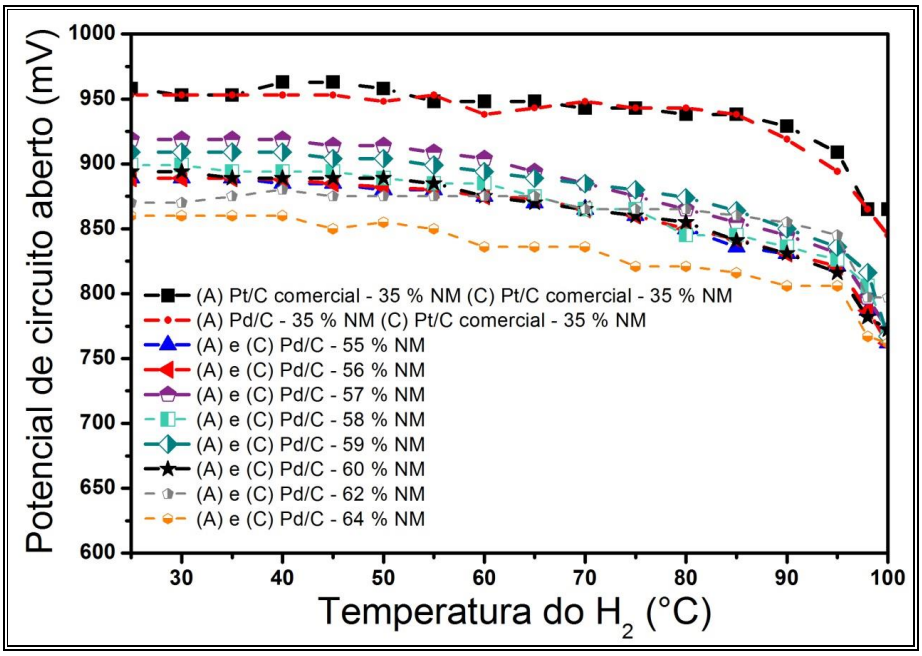


FIGURA 29 - Potenciais de circuito aberto de MEAs com Pd/C e valores entre 55 e 64 % NM, em comparação com PCAs de MEAs com eletrodos Pt/Pt e Pd/Pt (ânodo/cátodo) e 35 % NM. Estruturas com Membranas Nafion 115, GDLs MF15, ECs com 20 $\%_{Mm}$, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mg_{metal}.cm^{-2}$. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura.

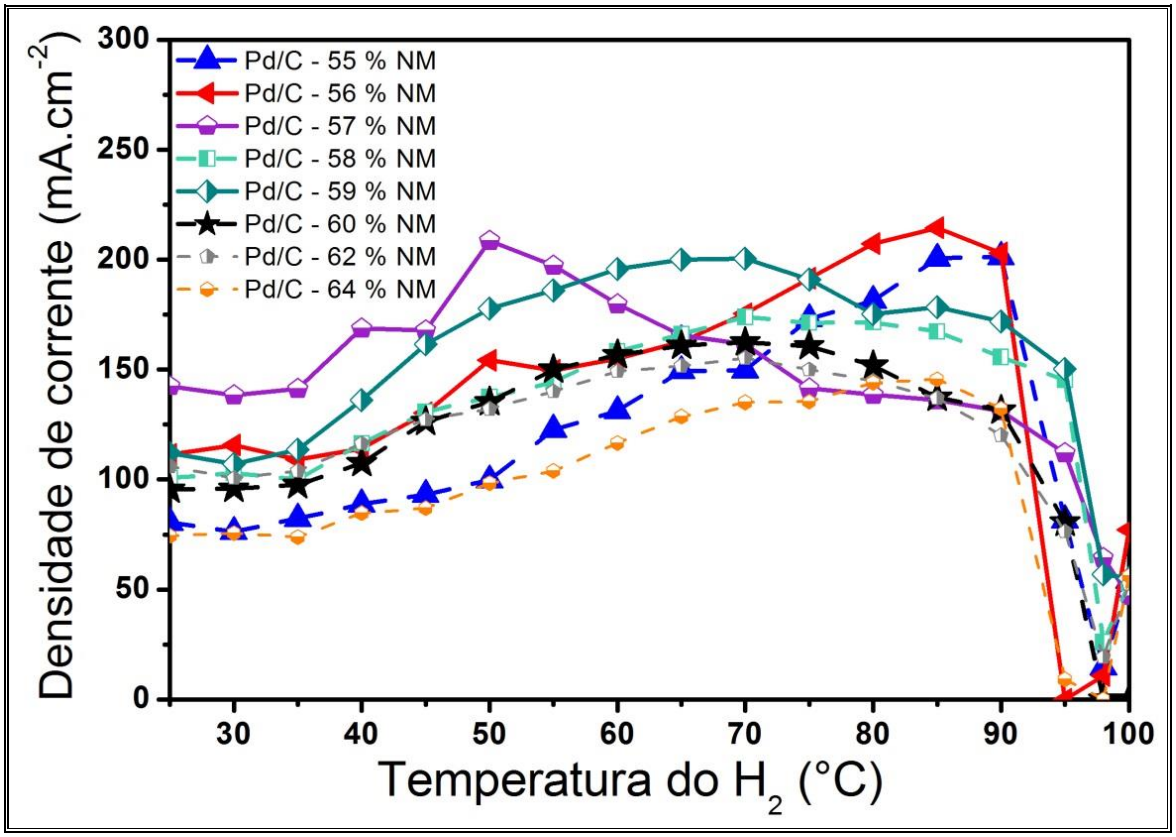


FIGURA 30 - Densidades de corrente a 500 mV de MEAs com Pd/C 20 $\%_{Mm}$ e valores entre 55 e 64 % NM. Estruturas com Membranas Nafion 115, GDLs MF15, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mgPd.cm^{-2}$. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura.

Analisando-se a FIG. 29, verificou-se que os maiores valores de PCAs até 70 °C ocorreram com uso de 57 % NM e acima dessa temperatura com uso de 59 % NM. No potencial de 500 mV (FIG. 30), verificou-se que as densidades de corrente obtidas com valores entre 56 e 59 % NM foram superiores às obtidas fora desse intervalo e que ocorreram três pontos de máximo desempenho, um a 50 °C com 57 % NM, um a 70 °C com 59 % NM, e outro a 85 °C com 56 % NM. Esses resultados permitiram concluir que o ajuste da quantidade de ionômero de Nafion na CC diminuiu o sobrepotencial de ativação dos MEAs; que as relações entre as quantidades do EC Pd/C 20 $\%_{Mm}$ e as de ionômeros de Nafion, que resultaram na formação de triplas fases reacionais de máximo desempenho, situaram-se entre 56 e 59 % NM e que esses valores foram influenciados pelas temperaturas de operação utilizadas.

Analisando-se esses resultados, observou-se que dois dentre os três pontos de máxima densidade de corrente encontrados não estão no intervalo entre 80 e 100 °C comumente utilizados na avaliação de MEAs[20,58,62,75,104] e que, neste intervalo, ocorreram grandes alterações das densidades de corrente obtidas em função da composição dos MEAs e do acúmulo de água na célula. Observou-se também que cada relação entre EC e IN estudada com uso do mesmo EC (Pd/C 20 $\%_{Mm}$) resultou em densidades de corrente diferentes a 25 °C. Esses resultados demonstraram que a quantidade de IN na camada catalisadora e as condições de operação dos MEAs explicam, pelo menos em parte, as divergências observadas[23] entre os resultados obtidos em PEMFC e em experimentos voltamétricos. Esses resultados demonstraram também a importância estudar ECs em maiores intervalos de temperaturas.

Embora encontradas as condições de máximo desempenho, pareceu importante conhecer o motivo da transição de perfil verificada nas dC_{500mV} em função da temperatura. Então, continuando a análise da FIG. 30 verificou-se que a mudança no perfil das curvas ocorreu entre 57 e 58 % NM, com a formação de "picos" de máxima densidade de corrente até 57 % NM, nos quais pequenas alterações de temperaturas resultaram em grandes mudanças dos valores de densidades de corrente obtidos, e de "bandas" a partir de 58 % NM, nas quais pequenas mudanças de temperaturas resultaram em pequenas variações dos valores de densidade de corrente.

Verificou-se, também (FIG. 30), que o aumento do percentual de IN na CC entre 55 e 57 % NM reduz a temperatura em que os "picos" ocorreram de 90 ºC para 50 ºC e que essa tendência não foi válida para as "bandas" obtidas entre 58 e 60 % NM, pois, ao invés de apresentarem temperaturas de máximo desempenho abaixo de 50 ºC (seguindo a tendência dos picos) apresentam-nas a 70 ºC. Observou-se ainda que as dC_{500mV} obtidas com 59 % NM foram bastante superiores às obtidas com 58 e 60 % NM, então, descartada a possibilidade de erro experimental pelas repetições dos experimentos, buscou-se compreender os detalhes observados por meio da análise das microestruturas formadas. Na FIG. 31 são apresentadas imagens das seções transversais dos MEAs com 56, 57, 58 e 59 % NM, obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura.

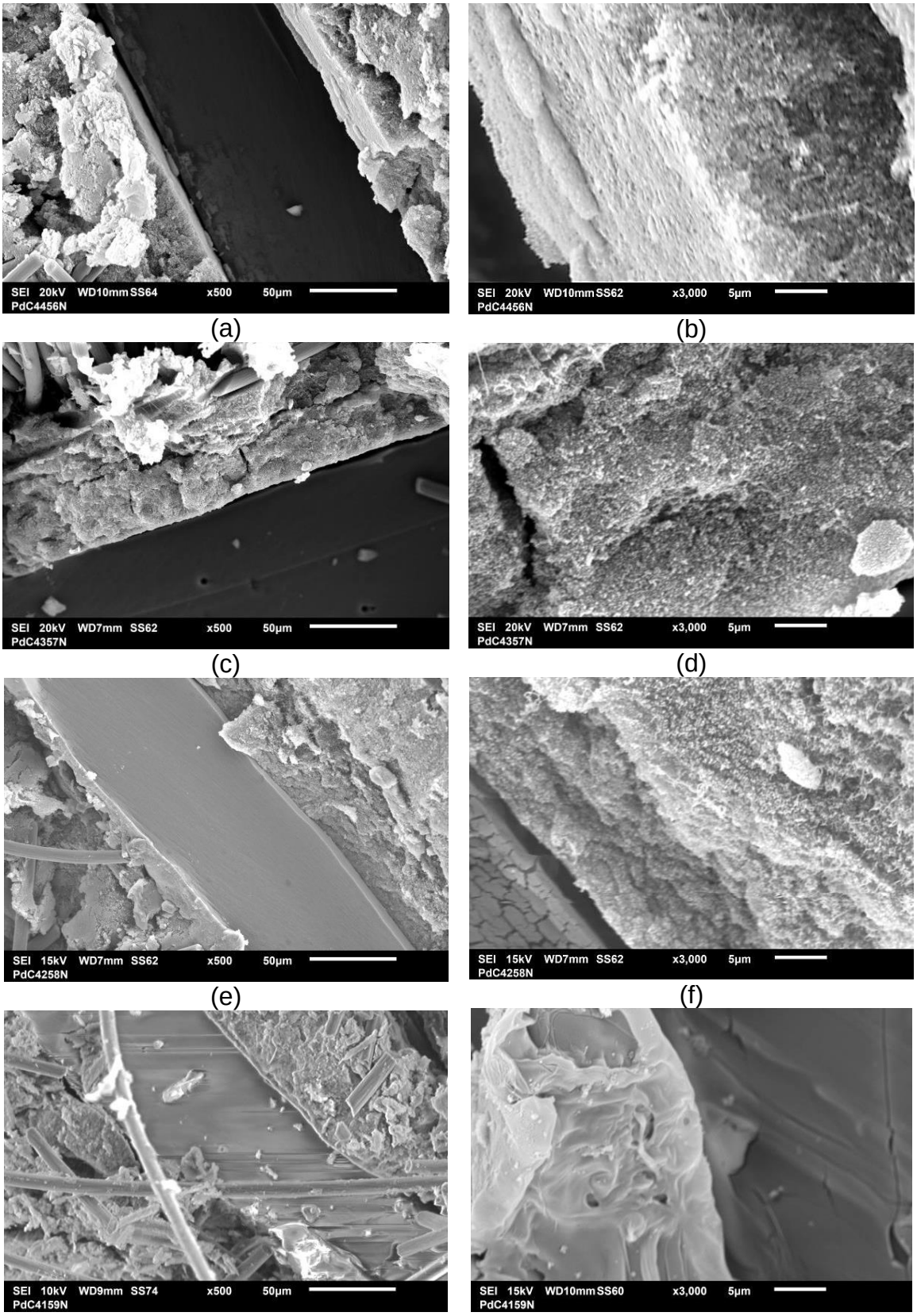


FIGURA 31 - Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura de MEAs com camadas catalisadoras usando EC Pd/C 20%$_{Mm}$ e: (a) 56 % NM com aumento de 500 vezes (500x), (b) com 56 % NM com aumento de 3.000 vezes (3.000x), (c) com 57 % NM e 500x, (d) 57 % NM e 3.000x, (e) 58 % NM e 500x, (f) 58 % NM e 3.000x, (g) 59 % NM e 500x, e (h) 59 % NM e 3.000x.

Duas dificuldades foram encontradas na obtenção de imagens de MEV com alta qualidade. A primeira foi a flexibilidade das membranas Nafion e das GDLs que, mesmo mediante congelamento com nitrogênio líquido, não fraturaram, obrigando o preparo das amostras a ser feito por corte dos MEAs com tesoura. Por isso, as imagens foram obtidas de partes das CCs que fraturaram durante o corte. A segunda foi a destruição causada nas membranas Nafion e nas CCs pelos feixes de elétrons com intensidades acima de 20 keV, limitando a possibilidade de análise das amostras as imagens obtidas com aumentos de no máximo 3.000 vezes.

Dentro do que foi possível observar, verificou-se que o aumento da massa de Nafion em relação à de EC causou a diminuição dos poros das CCs, como esperado, sendo essa diminuição perceptível de 56 para 57 % NM (FIG. 31 (a), (b), (c) e (d)), acentuada de 57 % NM para 58 % NM (FIG. 31 (e) e (f)), e culminando na ausência de poros visíveis com 59 % NM (FIG. 31 (g) e (h)).

Considerando-se que o aumento de temperatura aumenta a velocidade das reações, aumenta a quantidade de água formada com as reações por segundo, aumenta a quantidade de água que o sistema de aquecimento dos gases “arrasta”, por segundo, para dentro da célula e considerando também que o acúmulo de água no MEA inibe o acesso dos gases reagentes aos sítios ativos do EC, limitando as velocidades das reações, concluiu-se que as temperaturas em que ocorreram as maiores densidades de corrente com 56, 57 e 59 % NM corresponderam a pontos de equilíbrio entre o benefício do aumento de temperatura na cinética das reações e a limitação imposta a elas pelo acúmulo de água nas CCs, inibindo o fluxo dos gases; e que este fato ocorreu em diferentes temperaturas em função das características das estruturas formadas.

Seguindo essa lógica, compreendeu-se que os picos de densidades de corrente de MEAs entre 55 e 57 % NM diminuíram de 90 para 50 °C por causa da diminuição no volume dos poros. Assim, pôde-se entender que a “banda” obtida com 59 % NM teve suas densidades de corrente menos influenciadas pelas mudanças de temperatura porque a estrutura formada, que não apresentou porosidade visível (FIG. 31 “g” e “h”), impediu o acúmulo de água nas CCs, em todas as temperaturas estudadas, por não haver espaços (volume de poros)

disponíveis para a ocorrência de um mecanismo de acúmulo de água seguido de escoamento. Este fato, provavelmente, forçou o fluxo dos gases reagentes e da água a ocorrer de forma contínua e gradual, por um mecanismo análogo a um regime laminar, sendo possível também que a porosidade do carbono Vulcan XC72 tenha contribuído com esse mecanismo de transporte[50]. Contudo, esse mecanismo não foi o mais eficiente abaixo de 57 °C, quando algum acúmulo de água pode contribuir com a umidificação da membrana, e nem entre 76 a 91 °C, em que a estrutura mais porosa (56 % NM) foi mais eficiente para o fluxo dos gases.

Diante dessas considerações concluiu-se que o volume de poros formado com 58 % NM foi insuficiente à vazão adequada da água formada durante a operação da célula, quando comparado com 57 % NM, e foi maior que o adequado para impedir o acúmulo de água nas CCs e resultar em um fluxo contínuo e gradual, de reagentes e produtos, como suposto a respeito da estrutura com 59 % NM. Já a diminuição dos valores de densidade de corrente a partir de 60 % NM pode ter ocorrido por limitação excessiva ao fluxo dos gases e da água e, também, por afastamento entre as partículas do EC, diminuindo a condutividade do eletrodo, o que em ambos os casos pode significar uma quantidade excessiva de IN.

Considerando-se que o acúmulo de água nos MEAs com 56, 57 e 59 % NM foi identificado como fator limitante das densidades de corrente obtidas em algumas temperaturas, a substituição parcial da quantidade de IN utilizada por polímeros hidrofóbicos, como PTFE, pode resultar na obtenção de CCs ainda mais eficientes para MEAs com Pd/C 20 $\%_{Mm}$, sendo indicada como sugestão para trabalhos futuros.

Considerando-se que MEAs com 59 % NM tiveram menores variações das densidades de corrente em função das mudanças de temperatura e que isso pode resultar em simplificações nos controles em módulos de potência, contribuindo com a redução desses custos em sistemas de PEMFC, essa relação entre EC e IN foi selecionada para continuação dos experimentos. Nas FIG. 32 e 33 são apresentados, respectivamente, os PCAs e dC_{500mV} de MEAs com Pt/Pt, Pt/Pd, Pd/Pt e Pd/Pd usando-se 35 % NM e as obtidas com Pd/Pt e Pd/Pd usando-se 59 % NM.

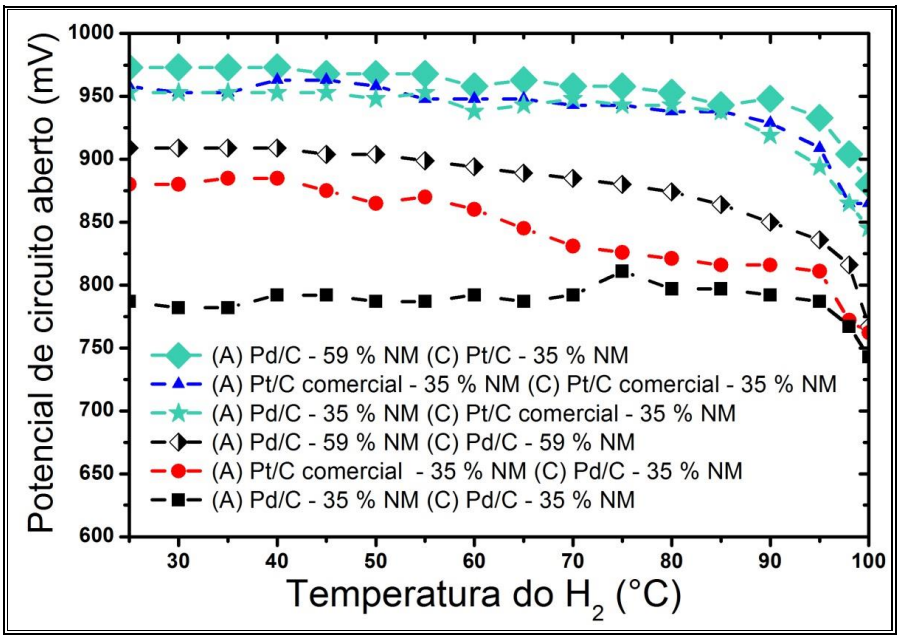


FIGURA 32 - Potenciais de circuito aberto de MEAs com Pd/Pt (ânodo/cátodo) e Pd/Pd com 59 % NM em comparação aos de MEAs com Pt/Pt, Pt/Pd, Pd/Pt e Pd/Pd usando 35 % NM. Estruturas com Membranas Nafion 115, GDLs MF15, ECs 20 $\%_{Mm}$, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mg_{metal}.cm^{-2}$. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura.

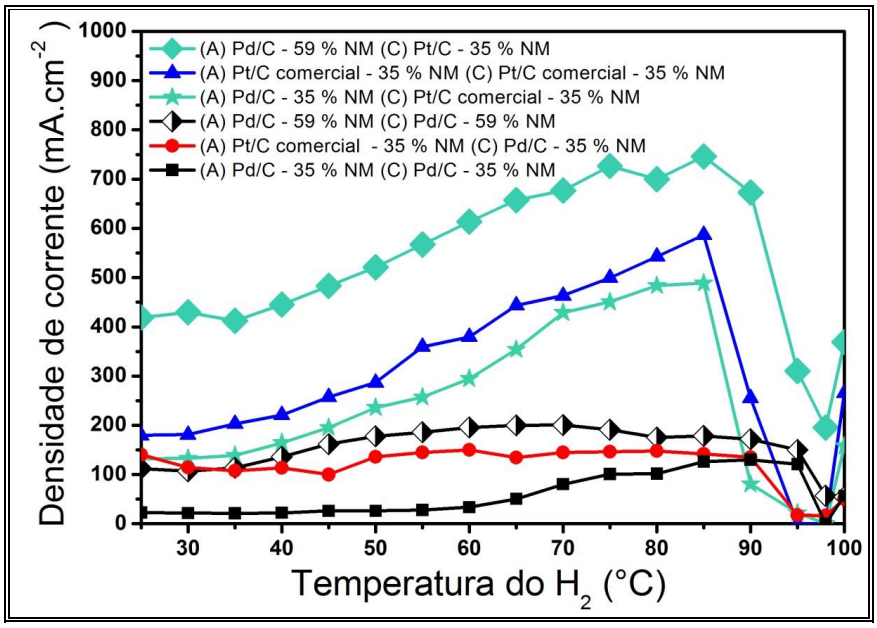


FIGURA 33 - Densidades de corrente a 500 mV de MEAs com Pd/Pt (ânodo/cátodo) e Pd/Pd com 59 % NM em comparação aos de MEAs com Pt/Pt, Pt/Pd, Pd/Pt e Pd/Pd usando 35 % NM. Estruturas com Membranas Nafion 115, GDLs MF15, ECs 20 $\%_{Mm}$, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mg_{metal}.cm^{-2}$. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura.

Analisando-se a FIG. 32, verificou-se que, em MEAs utilizando o cátodo padrão (Pt/C 20 $\%_{Mm}$ comercial e 35 % NM), o aumento da massa de IN de 35 para 59 % nos ânodos, com Pd/C 20 $\%_{Mm}$, não resultou em aumentos significativos nos PCAs. Porém, no potencial de 500 mV (FIG. 33), resultou em densidades de corrente maiores em todas as temperaturas avaliadas, com valores de 745 e 418 $mA.cm^{-2}$ a 85 e 25 °C, respectivamente. Verificou-se também que esses valores superaram os obtidos com MEAs Padrão IPEN (Pt/Pt e 35 % NM) em 27 e 133 %, respectivamente, nas referidas temperaturas. Contudo, uma vez que não se espera que o desempenho de Pd/C 20 $\%_{Mm}$ supere o de Pt/C 20 $\%_{Mm}$ na catálise das reações (ROH e RRO), concluiu-se que o uso de 35 % NM (1,077 $mg.cm^{-2}$) no preparo de camadas catalisadoras com o Pt/C 20 $\%_{Mm}$ comercial (0,4 $mgPt.cm^{-2}$), não é a melhor formulação (% NM) para eletrodos com esse eletrocatalisador, nas condições (GDL, célula de teste, umidificadores...) utilizadas nos experimentos. Então, por ser inviável realizar esse ajuste (% NM) para um EC que se pretende substituir, optou-se pela compra de MEAs comerciais com EC Pt/C, para uso como padrão de comparação. Nas FIG. 34 e 35 são apresentados, respectivamente, os PCAs e dC_{500mV} de MEAs com Pd/C 20 $\%_{Mm}$ no ânodo e Pt/C 20 $\%_{Mm}$ no cátodo (0,4 $mg_{metal}.cm^{-2}$ em cada eletrodo), de MEAs comerciais com 0,5 e 4,0 $mgPt.cm^{-2}$ por eletrodo e do MEA Padrão IPEN com 0,4 $mgPt.cm^{-2}$ no ânodo e 0,6 $mgPt.cm^{-2}$ no cátodo.

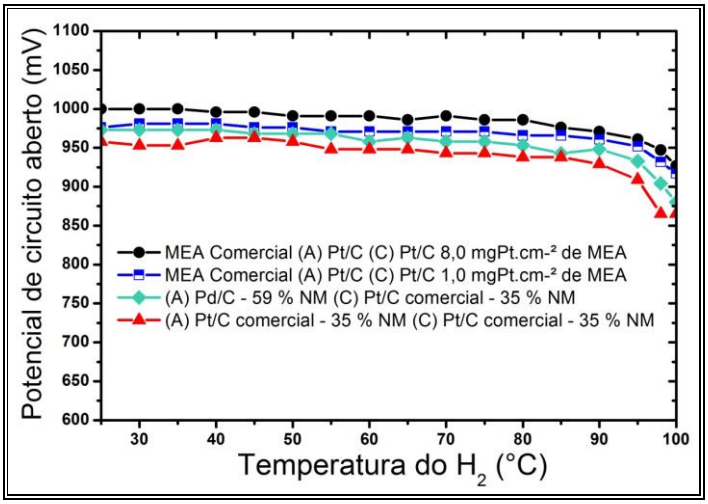


FIGURA 34 - Potenciais de circuito aberto de MEAs Pd/Pt (ânodo/cátodo) com 59 % NM e 0,4 $mg_{metal}.cm^{-2}$ em comparação ao de MEA com Pt/Pt com 35 % NM e 0,4/0,6 $mg_{metal}.cm^{-2}$, ambos com GDLs MF15 e ECs 20 $\%_{Mm}$; e aos PCAs de MEAs comerciais com 0,5 e 4,0 $mg_{metal}.cm^{-2}$ de eletrodo. Estruturas com Membranas Nafion 115 e eletrodos de 5 cm^2. Os dados das avaliações dos MEAs são iguais aos apresentados na FIG. 35.

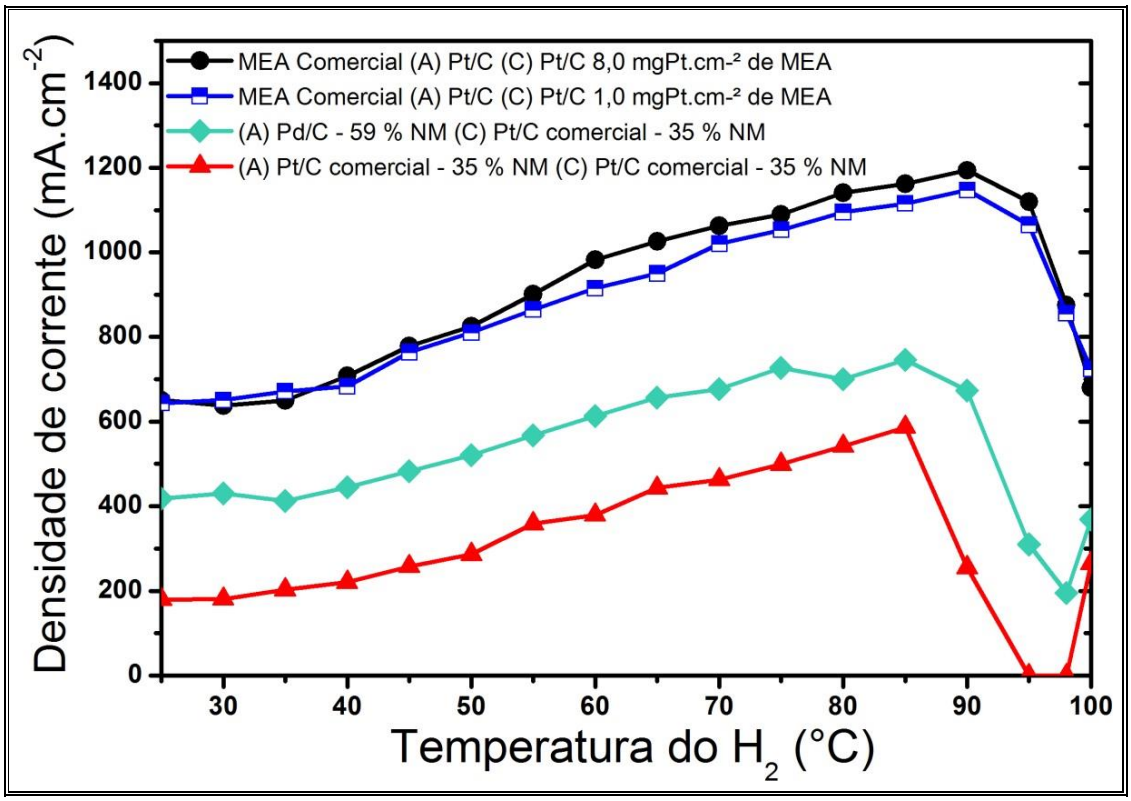


FIGURA 35 - Densidades de corrente a 500 mV de MEAs Pd/Pt (ânodo/cátodo) com 59 % NM e 0,4 $mg_{metal}.cm^{-2}$ em comparação ao de MEA com Pt/Pt com 35 % NM e 0,4/0,6 $mg_{metal}.cm^{-2}$, ambos com GDLs MF15 e ECs 20 $\%_{Mm}$; e as dC_{500mV} de MEAs comerciais com 0,5 e 4,0 $mg_{metal}.cm^{-2}$ de eletrodo. Estruturas com Membranas Nafion 115 e eletrodos de 5 cm^2. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura.

Analisando-se a FIG. 34, verificou-se que os PCAs do MEA com ânodo usando Pd/C e 59 % NM e cátodo com Pt/C comercial e 35 % NM (Pd/Pt 59/35) são bastante próximos aos do MEA comercial com 1,0 $mgPt.cm^{-2}$. Porém, no potencial de 500 mV (FIG. 35) foi verificada uma diferença significativa entre as densidades de corrente obtidas, com os MEAs comerciais apresentando valores cerca de 40 % superiores aos obtidos com Pd/Pt 59/35 nas temperaturas de maior desempenho. Dentre as características que interferem no desempenho de MEAs, sabe-se que os MEAs comerciais têm a mesma membrana (Nafion 115) e usam platina suportada em carbono como EC (porque foram opções da compra). Sabe-se que as massas de platina foram maiores porque não houve MEA comercial com 0,4 $mgPt.cm^{-2}$ em cada eletrodo disponível para compra e verificou-se que a espessura dos eletrodos dos MEAs comerciais era de 236 µm, enquanto a de MEAs com Pd/C 20 $\%_{Mm}$ e 59 % NM sobre MF15 foi de 347 µm.

5.2.5 Estudo da espessura da camada catalisadora

Embora o EC amplamente utilizado em pesquisa tenha 20 % de massa metálica ($\%_{Mm}$)[5-11,33,40-43,62], Gasteiger e col.[23] relata que ECs com valores entre 40 e 60 $\%_{Mm}$ resultam em CCs mais eficientes. Por isso, realizou-se o estudo da espessura da CC modificando a razão entre paládio e carbono em ECs, para que, ao aplicar a massa de 0,4 mg de paládio por cm^2, as espessuras das CCs fossem diferentes em função dos percentuais de carbono presentes em cada EC. Então, foram preparados e caracterizados ECs Pd/C com 10, 30, 40, 50 e 60 $\%_{Mm}$. Na FIG. 36 são apresentados os difratogramas de Raios-X dos ECs Pd/C sintetizados.

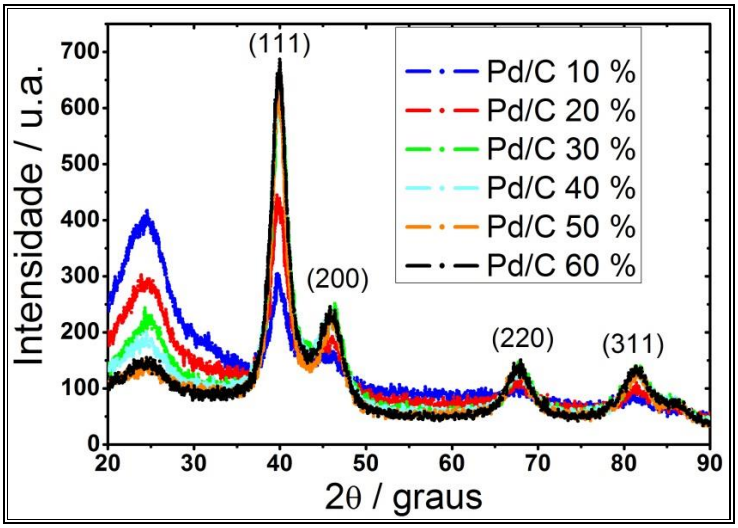


FIGURA 36 - Difratogramas de Raios-X de eletrocatalisadores de paládio suportado em carbono com 10, 20, 30, 40, 50, e 60 % de massa metálica.

Analisando-se a FIG. 36, verificou-se que os picos dos ECs nos difratogramas apresentaram os valores de 40,1º, 46,4º, 68,1º e 82,0º em 2θ, os quais correspondem aos planos (111), (200), (220) e (311), característicos da estrutura cúbica de face centrada, além do pico largo próximo a 25º em 2θ, correspondente ao suporte de carbono (Vulcan XC72). O parâmetro de rede obtido para os ECs (planos 220) foi o mesmo obtido para Pd/C 20 $\%_{Mm}$, 0,3887 nm. Na FIG. 37 de (a) a (e) são apresentadas as imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão dos ECs Pd/C com 10, 30, 40, 50 e 60 $\%_{Mm}$ e suas respectivas distribuições de diâmetros de partículas. Na FIG 38 são apresentadas as distribuições de diâmetros de partículas dos ECs Pd/C com massa metálica entre 10 a 60 % em uma mesma escala.

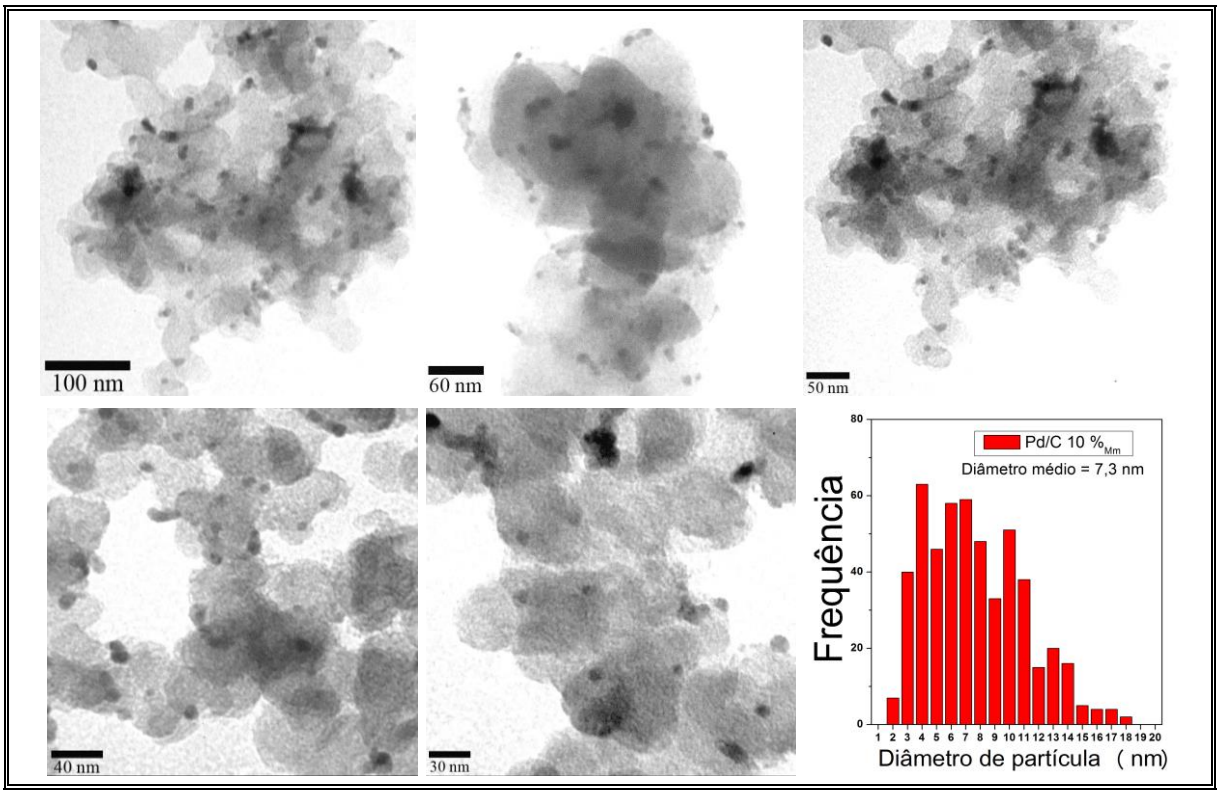


FIGURA 37 (a) - Imagens do eletrocatalisador Pd/C, com 10 % de massa metálica, obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão e a respectiva distribuição de diâmetros de partículas.

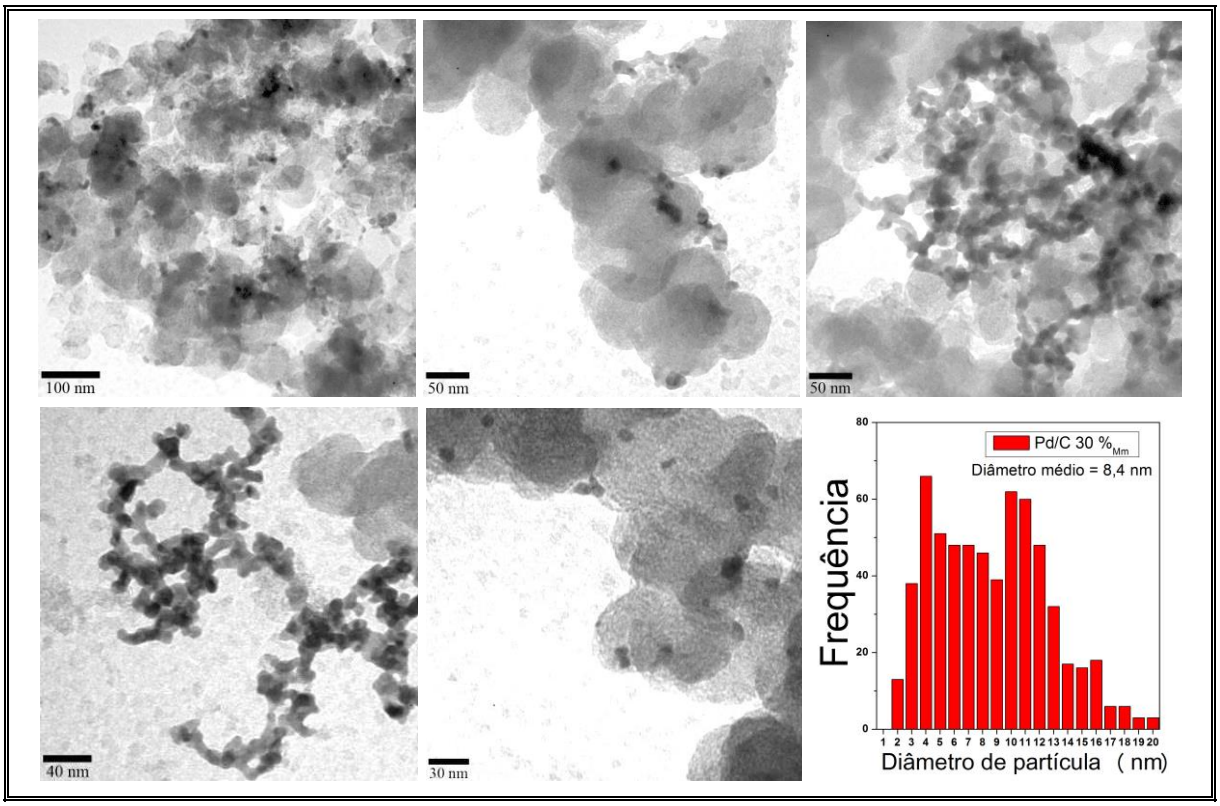


FIGURA 37 (b) - Imagens do eletrocatalisador Pd/C, com 30 % de massa metálica, obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão e a respectiva distribuição de diâmetros de partículas.

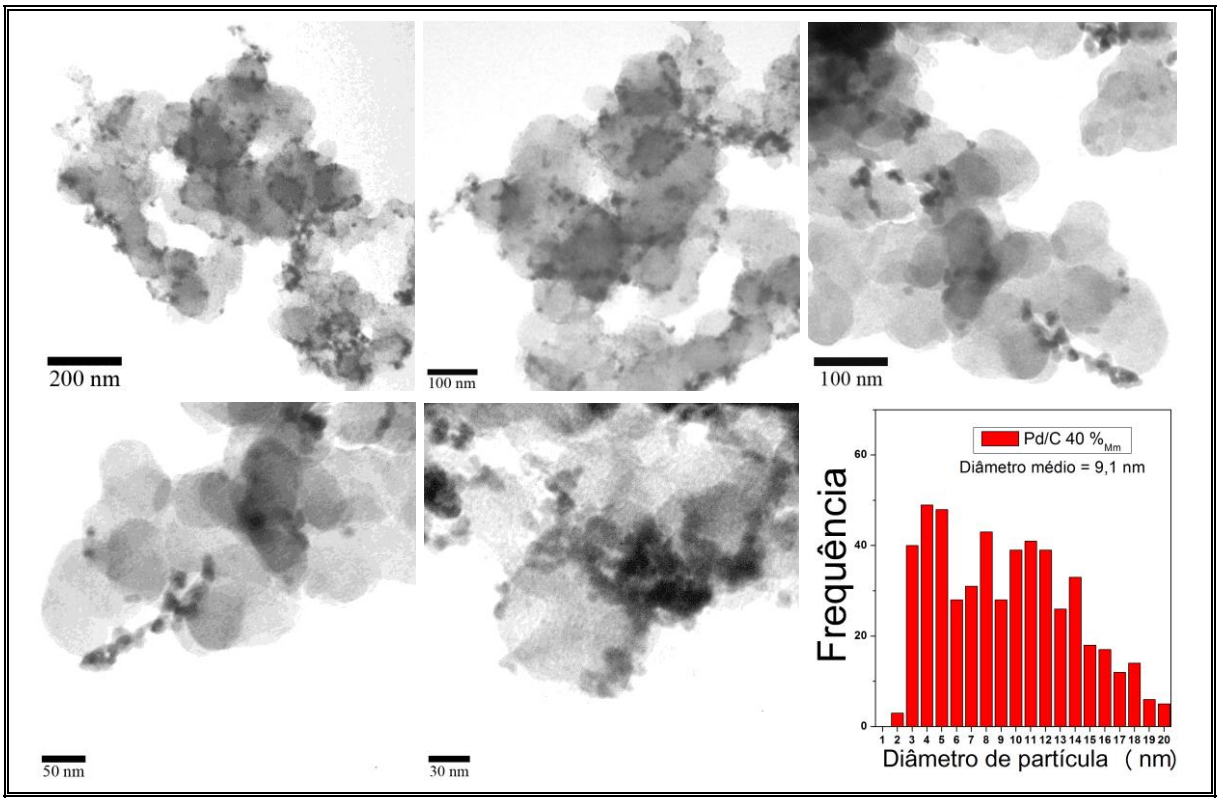


FIGURA 37 (c) - Imagens do eletrocatalisador Pd/C, com 40 % de massa metálica, obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão e a respectiva distribuição de diâmetros de partículas.

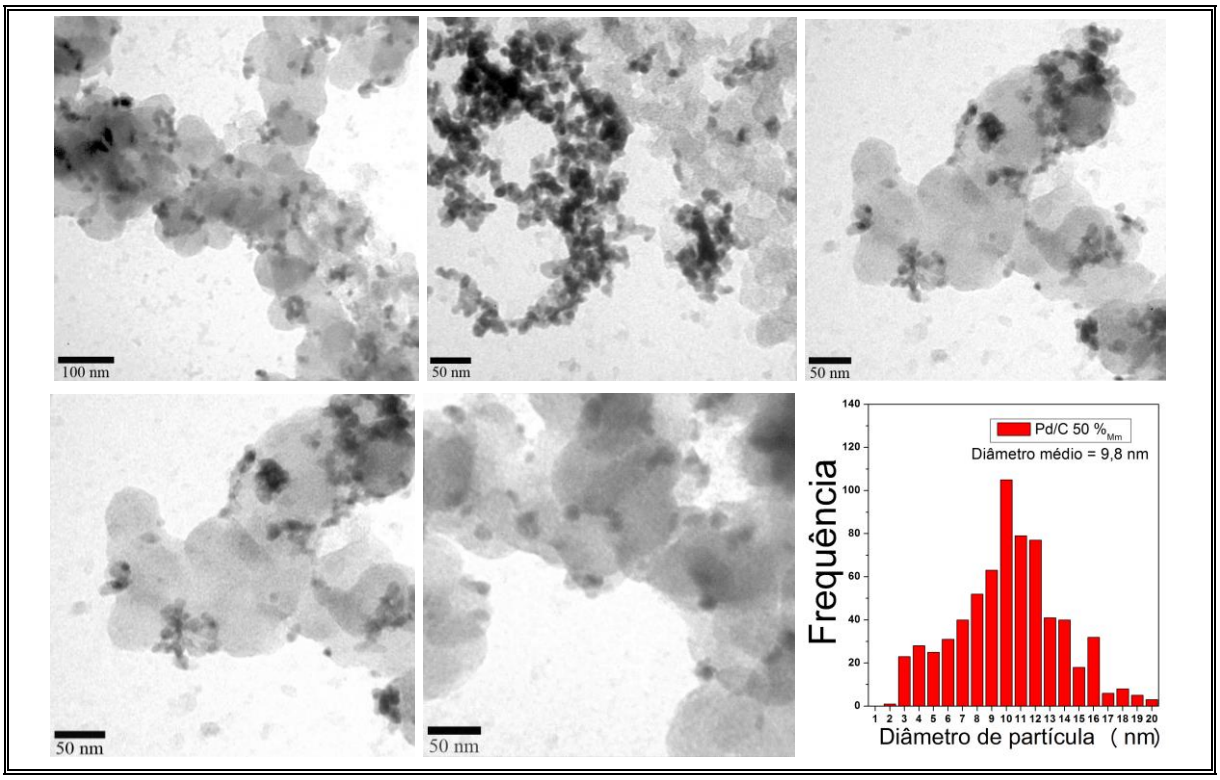


FIGURA 37 (d) - Imagens do eletrocatalisador Pd/C, com 50 % de massa metálica, obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão e a respectiva distribuição de diâmetros de partículas.

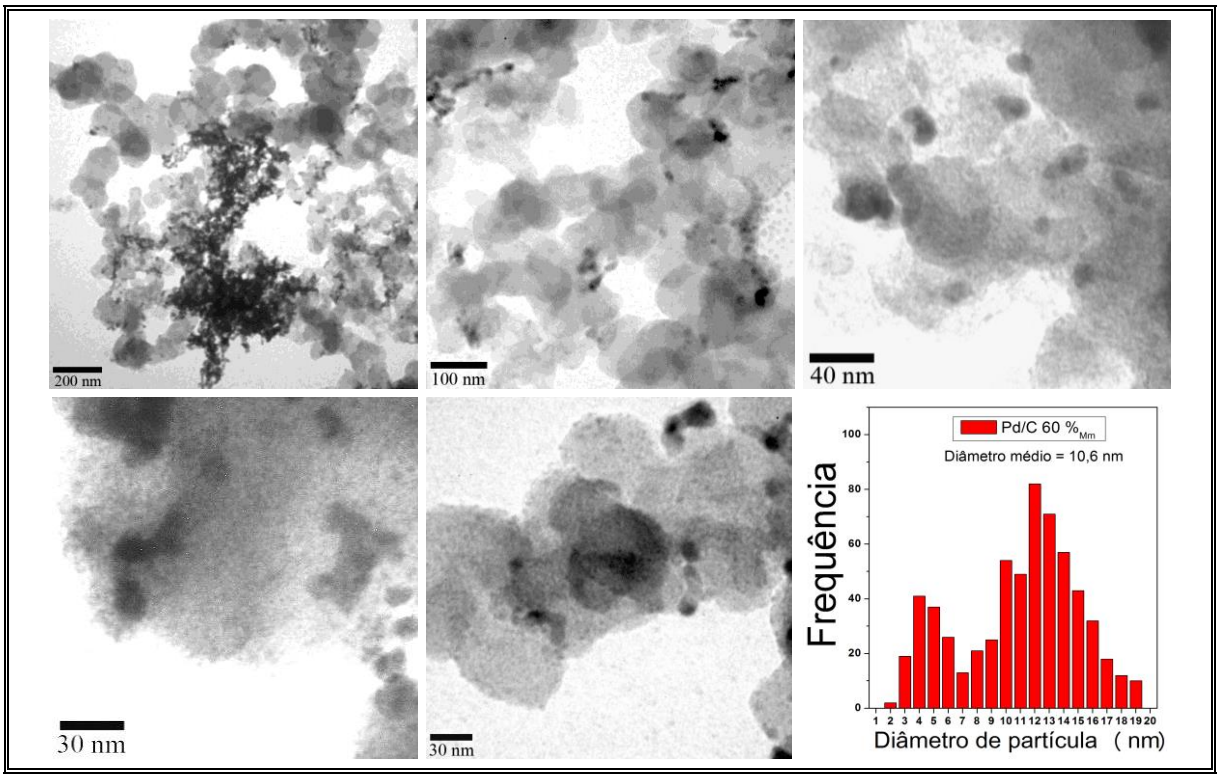


FIGURA 37 (e) - Imagens do eletrocatalisador Pd/C, com 60 % de massa metálica, obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão e a respectiva distribuição de diâmetros de partículas.

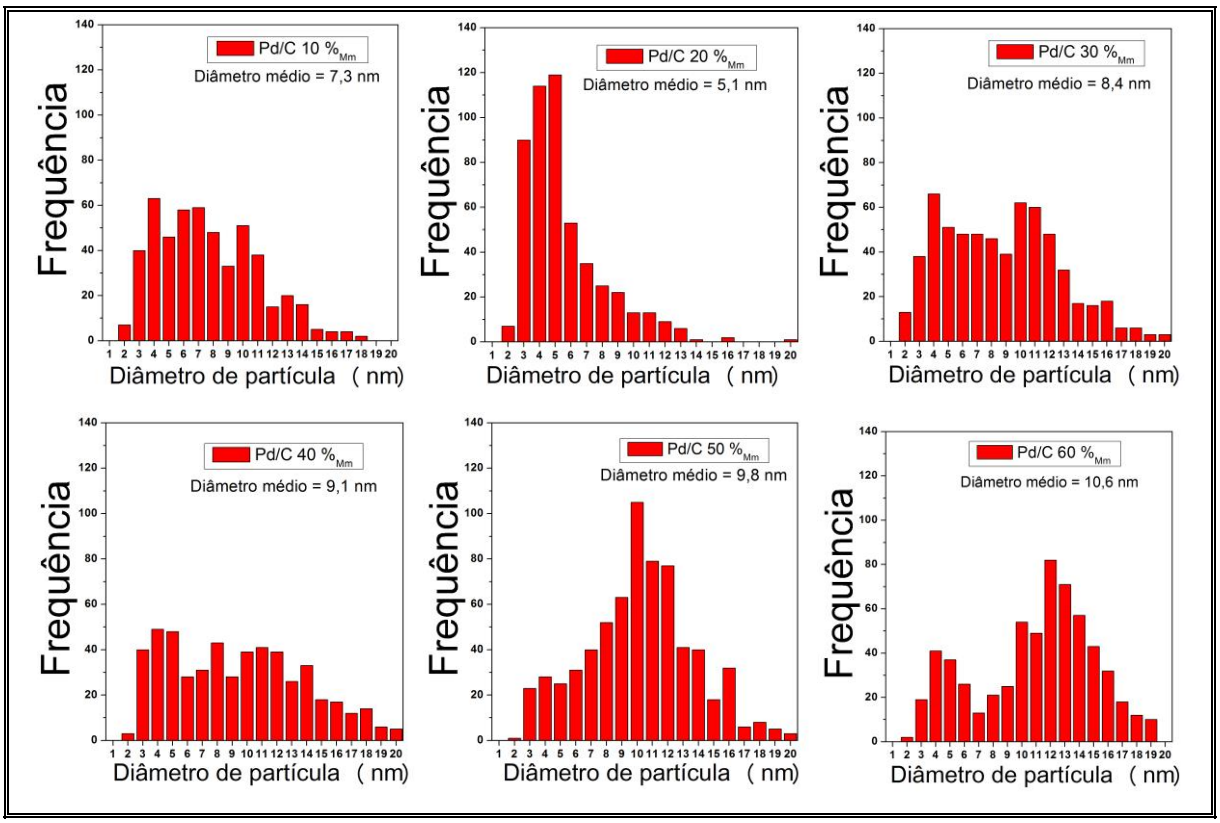


FIGURA 38 - Distribuições de diâmetros de partículas dos ECs Pd/C com massas metálicas de 10, 20, 30, 40, 50 e 60 %.

Sabe-se que em todo processo de nucleação de partículas o crescimento dos primeiros núcleos é um processo termodinamicamente favorecido em detrimento da formação de outros núcleos[90], resultando em um menor número de partículas de maior tamanho. Então, para promover a formação de um maior número de partículas com menores tamanhos e, consequentemente, aumentar a área de superfície específica dos ECs, as massas de boroidreto de sódio utilizadas em todas as sínteses foram calculadas em quantidades 5 vezes acima da estequiometria de cada reação e foram adicionadas em etapa única[106].

Analisando-se a FIG. 38, observou-se que esses procedimentos resultaram em partículas com diâmetro médio de 5,1 nm e estreita distribuição para Pd/C 20 $\%_{Mm}$. Porém, para os outros ECs, resultaram em maiores diâmetros médios com largos intervalos de distribuição e formações de aglomerados. Estes resultados já eram esperados para os ECs Pd/C com 30, 40, 50 e 60 $\%_{Mm}$, devido às maiores concentrações de íons metálicos e menores áreas superficiais de suporte disponíveis para o crescimento das partículas nessas sínteses; mas era inesperado na síntese de Pd/C 10 $\%_{Mm}$ pelos mesmos motivos. Analisando-se as imagens da FIG. 37(a) e (b), verificou-se que os ECs Pd/C com 10 e 20 $\%_{Mm}$ tiveram partículas de 2 e 3 nm, porém a distribuição de diâmetros de partículas do EC Pd/C 10 $\%_{Mm}$ não foi tão estreita como a do Pd/C 20 $\%_{Mm}$ e isso resultou no maior diâmetro médio obtido. Considerando-se que a tendência à formação de aglomerados é uma característica do paládio[18,22,75], independentemente do método de síntese utilizado ou das relações entre metal e suporte, o melhor resultado obtido com Pd/C 20 $\%_{Mm}$ foi atribuído ao conjunto de variáveis de síntese utilizado. Provavelmente, a mudança do percentual de suporte de 80 para 90 % em massa não resultou em maior dispersão das partículas metálicas, sobre o suporte, devido à relação entre as velocidades de nucleação e de crescimento dos núcleos formados. Assim, a modificação dessa relação, por meio da realização de sínteses em menores temperaturas[90], pode resultar na obtenção de menores diâmetros de partículas para ECs à base de paládio. Essa investigação poderá ser realizada em trabalhos futuros.

Na TAB. 10 são apresentados os percentuais de metal em massa dos ECs Pd/C de 10 a 60 $\%_{Mm}$ obtidos por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), os

diâmetros médios de partículas e as estimativas de áreas de superfícies específicas do paládio[91].

TABELA 10 - Análise da composição dos ECs Pd/C de 10 a 60 % por EDX, diâmetros médios de partículas e áreas de superfície específicas calculadas.

Percentual em massa valor nominal (% Pd)	Percentual em massa valor experimental obtido por EDX (% Pd)	Diâmetro médio de partícula (nm)	Área de superfície específica ($m^2.g^{-1}$)
10,00	9,7 ± 0,3	7,3	47,7
20,00	19,9 ± 1,4	5,1	58,1
30,00	29,9 ± 0,3	8,4	39,6
40,00	39,9 ± 0,2	9,1	37,0
50,00	50,0 ± 1,6	9,8	40,0
60,00	59,6 ± 3,5	10,6	36,4

Analisando-se a TAB. 10, verificou-se que as composições dos ECs foram bastante próximas às razões nominais. Comparando-se as áreas de superfície específicas estimadas, observou-se que Pd/C 20 $\%_{Mm}$ obteve o maior valor, seguido de Pd/C 10 $\%_{Mm}$. Os valores obtidos para os outros ECs foram similares entre si. Após as caracterizações, no momento de preparar os eletrodos com os ECs Pd/C com 10, 30, 40, 50 e 60 $\%_{Mm}$ para avaliações em célula unitária, devido à influência que a adequada quantidade de ionômero de Nafion teve no PCA e dC_{500mV} de MEAs com Pd/C 20 $\%_{Mm}$, questionou-se qual seria a quantidade adequada para cada um dos novos ECs. Então, considerando-se que a realização de cinco novos estudos de razões entre EC e IN demandaria muito tempo e teria pouca utilidade no preparo de camadas catalisadoras com outros tipos de ECs, optou-se pelo estudo de um critério para correlacionar as características do EC Pd/C 20 $\%_{Mm}$ às dos outros cinco ECs Pd/C e, então, calcular as quantidades de IN a serem usadas no preparo das CCs em função desse critério. Após a avaliação de quatro critérios de correlação foi identificado um, cujos MEAs apresentaram maiores densidades de corrente a 500 mV e uma relação lógica entre as espessuras das CCs e os desempenhos obtidos. Nesse estudo, além da modificação das espessuras das CCs pela razão entre metal e carbono, houve modificações dessas espessuras em função das quantidades de

IN, resultantes de cada critério considerado. Da mesma forma, houve influência dessas espessuras nas distâncias entre as GDLs de cada MEA, interferindo no gerenciamento d'água das membranas e houve, ainda, influência das áreas de superfície específicas de cada EC (TAB. 10) nos resultados obtidos. Considerou-se, também, a possibilidade de dissolução do paládio[58,62,74,76,78] nos experimentos em célula, que não foram reprodutivos, como será analisado posteriormente. Diante de todos esses fatores, a análise dos resultados foi feita por comparação com os PCAs e densidades de corrente a 500 mV obtidos de MEAs com Pd/C 20 $\%_{Mm}$.

O primeiro critério avaliado foi o referencial da literatura[21,40-43], ou seja, determinar a quantidade de IN em função de massa do EC usada na CC. Na TAB. 11 são apresentadas as quantidades de paládio e de carbono utilizadas no preparo de MEAs com os ECs Pd/C com massa metálica de 10 a 60 %, a massa desses ECs aplicadas por cm^2 de eletrodo e as massas de IN correspondentes aos 59 % NM.

TABELA 11 - Cálculo das massas de ionômero de Nafion para preparo de camadas catalisadoras com os ECs Pd/C 10, 30, 40, 50 e 60 $\%_{Mm}$ a partir da correlação em massa da quantidade determinada experimentalmente para Pd/C 20 $\%_{Mm}$.

Paládio		Carbono		EC Pd/C	Ionômero de Nafion		Espessura da camada catalisadora[1]
(mg.cm-²)	(%)	(%)	(mg.cm-²)	(mg.cm²)	(% NM)	(mg.cm²)	(µm)
0,4	10	90	3,600	4,000	59,0	**5,756**	187,5
* **0,4**	**20**	**80**	**1,600**	**2,000**	**59,0**	**2,878**	86,3
0,4	30	70	0,933	1,333	59,0	**1,919**	52,6
0,4	40	60	0,600	1,000	59,0	**1,439**	35,7
0,4	50	50	0,400	0,800	59,0	**1,151**	25,6
0,4	60	40	0,267	0,667	59,0	**0,959**	18,9

[1] Espessura calculada a partir da soma dos volumes de Pd, C e IN em função das massas e massas específicas conhecidas, respectivamente 12,023; 0,264 e 1,134 $g.cm^{-3}$. * Referência de cálculo.

Nas FIG. 39 e 40 são apresentados, respectivamente, os PCAs e as dC_{500mV} de MEAs preparados com Pd/C de 10 a 60 $\%_{Mm}$ com 59 % NM e também

os valores relativos aos MEAs com Pd/C 20 %$_{Mm}$ e 56 ou 57 % NM, para comparação.

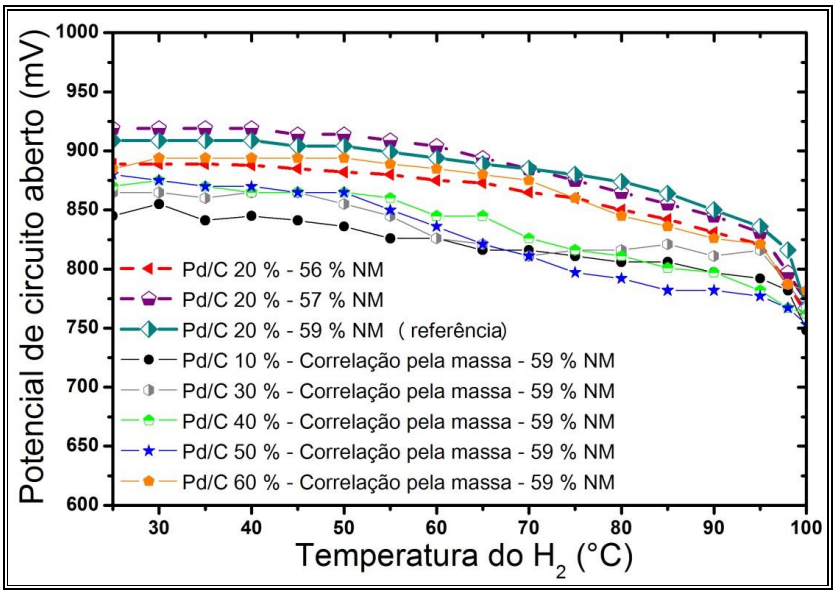


FIGURA 39 - Potenciais de circuito aberto de MEAs com ECs Pd/C de 10 a 60 %$_{Mm}$ e 59 % NM, e de MEAs com Pd/C 20 %$_{Mm}$ usando 56 e 57 % NM. Estruturas com Membranas Nafion 115, GDLs MF15, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 mgPd.cm^{-2}. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 mL.min^{-1} a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 mL.min^{-1} a 1 atm, ambos saturados com água pura.

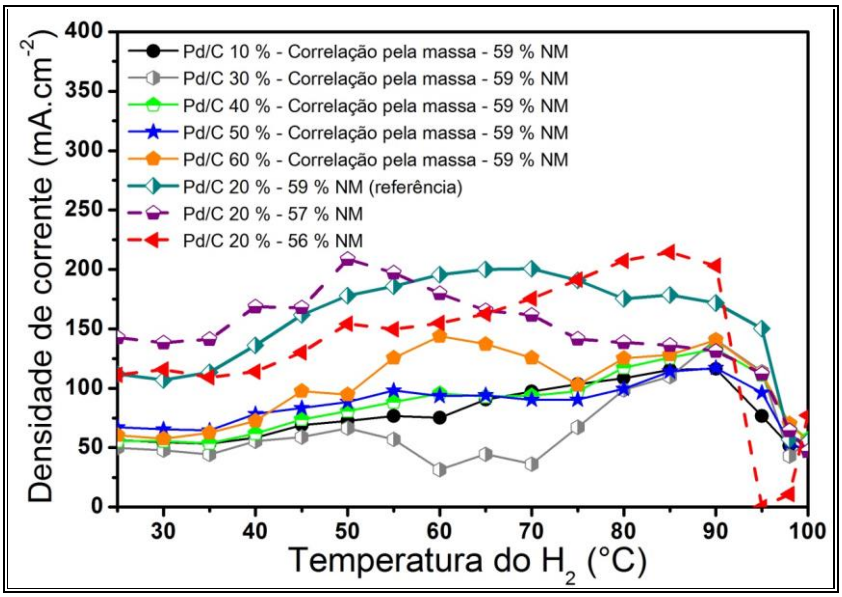


FIGURA 40 - Densidades de corrente a 500 mV de MEAs com ECs Pd/C de 10 a 60 %$_{Mm}$ e 59 % NM, e de MEAs com Pd/C 20 %$_{Mm}$ usando 56 e 57 % NM. Estruturas com Membranas Nafion 115, GDLs MF15, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 mgPd.cm^{-2}. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 mL.min^{-1} a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 mL.min^{-1} a 1 atm, ambos saturados com água pura.

Analisando-se a FIG. 39, verificou-se que os PCAs obtidos de MEAs com Pd/C 60 $\%_{Mm}$ foram os únicos que se aproximaram dos obtidos com Pd/C 20 $\%_{Mm}$ nas respectivas temperaturas. Verificou-se, também, que todos os PCAs diminuiram em função do aumento de temperatura e que dentre eles, os de MEAs com Pd/C 30 $\%_{Mm}$ diminuíram até 70 °C e, a partir dessa temperatura, foram praticamente constantes. No potencial de 500 mV (FIG. 40), foram observados resultados coerentes com os dos PCAs. As densidades de corrente dos MEAs com Pd/C 60 $\%_{Mm}$ foram maiores e, em geral, mais próximas às de Pd/C 20 $\%_{Mm}$ que as dos outros MEAs. Já as dC_{500mV} de MEAs com Pd/C 30 $\%_{Mm}$ foram as menores entre 25 e 85 °C e tiveram variações incomuns no intervalo entre 50 e 80 °C.

Em MEAs com Pd/C 20 $\%_{Mm}$ na camada catalisadora (FIG. 27 a 31) esses comportamentos (oscilações nos PCAs e dC_{500mV}) foram verificados e atribuídos a condições de equilíbrio entre as estruturas das camadas catalisadoras e as temperaturas de operação, com os consequentes fluxos de água, reagentes e graus de hidratações da membrana N115. Para melhor avaliação das oscilações verificadas nas dC_{500mV} do MEA com Pd/C 30 $\%_{Mm}$, suas curvas de polarização obtidas entre 50 e 80 °C são apresentadas na FIG. 41.

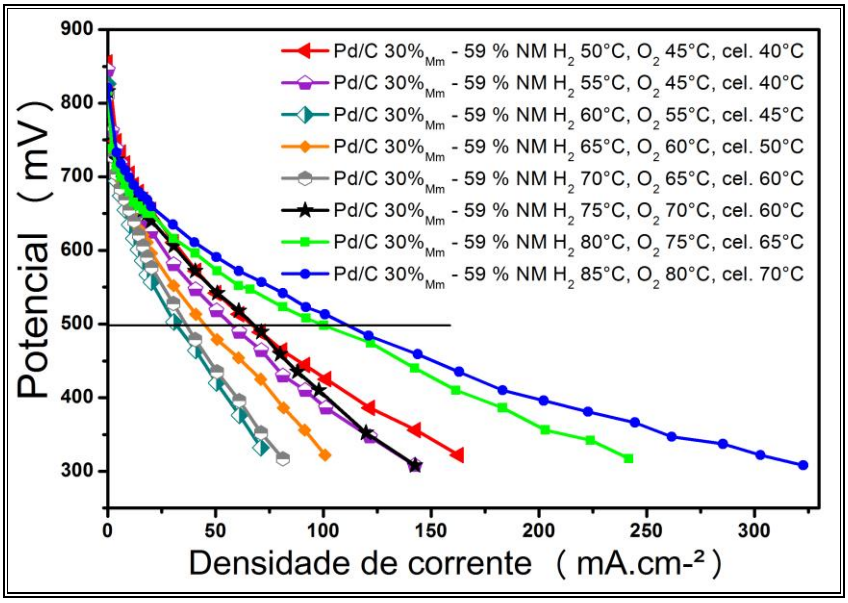


FIGURA 41 - Curvas de polarização do MEA com Pd/C 30 $\%_{Mm}$ e 59 % NM. Estrutura com Membrana Nafion 115, GDLs MF15, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mgPd.cm^{-2}$. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura.

Analisando-se as curvas de polarização da FIG. 41, observou-se que elas tiveram diferentes perfis em função das temperaturas de operação utilizadas e que, em algumas delas, houve diminuição da polarização global com o aumento das densidades de corrente a baixos potenciais. Considerando-se que, a altas densidades de corrente houve maior formação de água e que, nessa situação, o desempenho do MEA foi favorecido, concluiu-se que as oscilações verificadas nos PCAs e nas densidades de corrente a 500 mV tiveram grande influência da quantidade de água presente nos MEAs nestes potenciais e temperaturas. Concluiu-se também que MEAs com camadas catalisadoras menos espessas são mais susceptíveis a alterações de desempenho em função do gerenciamento de água. Concluiu-se, ainda, que o uso de 59 % NM não foi adequado para Pd/C 30 $\%_{Mm}$ com a GDL MF15 abaixo de 80 °C. Diante dessas conclusões, análises pormenorizadas de oscilações semelhantes não serão mais apresentadas.

Voltando à análise do conjunto de MEAs preparados com 59 % NM, e considerando-se que a área de superfície especifica (ASE) do paládio em cada EC interferiu nas dC_{500mV} obtidas dos MEAs com cada um deles, para simular a proporcionalidade que poderia existir entre os resultados se todos os ECs tivessem a mesma ASE, na FIG. 42 são apresentadas essas dC_{500mV} divididas pelas respectivas áreas de superfície específicas dos ECs (dC_{500mV}/ASE).

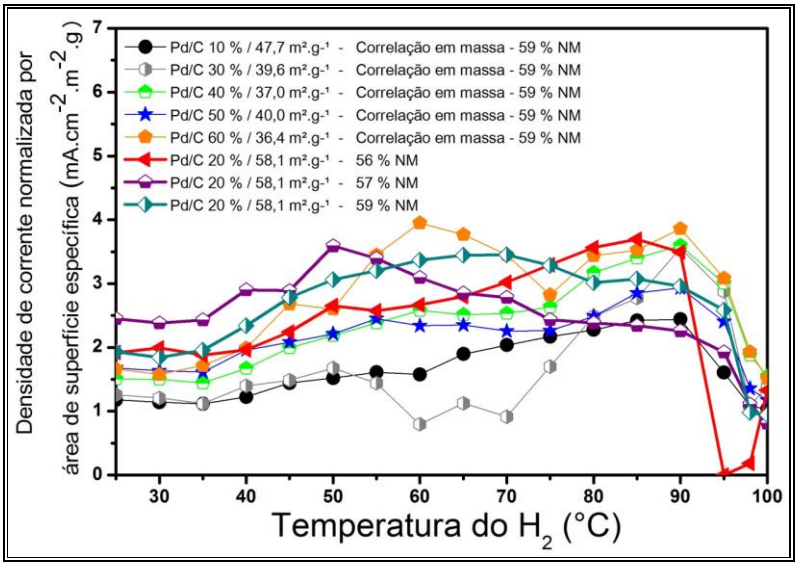


FIGURA 42 - Densidades de corrente de MEAs a 500 mV (FIG. 39) divididas pelas áreas de superfície específicas dos ECs Pd/C de 10 a 60 $\%_{Mm}$ com e 59 % NM, e também do EC Pd/C 20 $\%_{Mm}$ usando 56 e 57 % NM. Estruturas com Membranas Nafion 115, GDLs MF15, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mgPd.cm^{-2}$.

Dividindo-se as densidades de corrente dos MEAs com Pd/C de 10 a 60 $\%_{Mm}$ pelas respectivas áreas de superfícies específicas (dC_{500mV}/ASE), FIG. 42, verificou-se que os valores obtidos tornaram-se mais próximos aos de Pd/C 20$\%_{Mm}$. Porém a sequência dos maiores resultados foi Pd/C 60, 20, 40, 30, 50 e 10 $\%_{Mm}$, ou seja, não houve uma relação lógica entre os desempenhos (dC_{500mV}/ASE) e as espessuras.

O segundo critério de correlação estudado foi o volume dos ECs, cálculado a partir de uma massa específica $\left(V = \frac{m}{\rho}\right)$. Com essa massa específica sendo determinada pela média ponderada entre as massas e massas específicas de metal e carbono utilizadas em cada um deles, o que foi chamado de volume específico médio ponderado $\left(V_{mp_{EC}}\right)$, e calculado segundo a equação 18.

$$V_{mp_{EC}} = \frac{m_{EC}}{\rho_{metal_{EC}} \times \%m_{metal_{EC}} + \rho_{suporte_{EC}} \times \%m_{suporte_{EC}}} \quad \text{(Eq.18)}$$

onde: m_{EC} é a massa do EC no eletrodo, $\rho_{metal_{EC}}$ é a massa específica do metal, $\%m_{metal_{EC}}$ é o percentual metálico na massa no EC, $\rho_{suporte_{EC}}$ é a massa específica do suporte do EC, no caso (0,264 g.cm^{-3}) e $\%m_{suporte_{EC}}$é o percentual em massa do suporte no EC.

Na TAB. 12 são apresentados os cálculos realizados e os volumes específicos médios ponderados obtidos para os ECs Pd/C de 10 a 60 $\%_{Mm}$.

TABELA 12 - Volumes dos ECs determinado pela média ponderada de seus componentes.

Metal			Carbono			Massa específica média ponderada do EC	Volume específico médio ponderado	EC no eletrodo	
(%)		(g.cm^{-3})	(%)		(g.cm^{-3})	(g.cm^{-3})	(cm^3.g^{-1})	(mg.cm^{-2})	(mm^3.cm^{-2})
Pd/C 10	x	12,023 +	90	x	0,264	1,4399	0,694	4,000	2,778
Pd/C 20*	x	12,023 +	**80**	x	0,264	2,6158	0,382	**2,000**	0,765
Pd/C 30	x	12,023 +	70	x	0,264	3,7917	0,264	1,333	0,352
Pd/C 40	x	12,023 +	60	x	0,264	4,9676	0,201	1,000	0,201
Pd/C 50	x	12,023 +	50	x	0,264	6,1435	0,163	0,800	0,130
Pd/C 60	x	12,023 +	40	x	0,264	7,3194	0,137	0,667	0,091

***** Referência de cálculo.

A partir dos volumes dos ECs apresentados na TAB. 12, da massa específica do ionômero de Nafion e da massa de IN utilizada com Pd/C 20 $\%_{Mm}$ e 2,878 $mg.cm^{-2}$ (59 % NM) foram feitas as correlações para Pd/C 10, 30, 40, 50 e 60 $\%_{Mm}$, conforme apresentado na TAB. 13.

TABELA 13 - Cálculo das massas de ionômero de Nafion para preparo de camadas catalisadoras com os ECs Pd/C 10, 30, 40, 50 e 60 $\%_{Mm}$ realizado a partir da correlação pelo volume médio ponderado com base no valor determinado experimentalmente para Pd/C 20 $\%_{Mm}$.

EC	Massa específica média ponderada do EC	EC no eletrodo	Volume do EC no eletrodo	Ionômero de Nafion no eletrodo		
($\%_{Mm}$)	($g.cm^{-3}$)	($mg.cm^{-2}$)	($mm^3.cm^{-2}$)	($mm^3.cm^{-2}$)	($mg.cm^{-2}$)	% (NM)
Pd/C 10	1,4399	4,000	2,778	9,220	10,456	72,3
Pd/C 20 *	2,616	**2,000**	0,765	**2,538**	**2,878**	59,0
Pd/C 30	3,792	1,333	0,352	1,167	1,324	49,8
Pd/C 40	4,968	1,000	0,201	0,668	0,758	43,1
Pd/C 50	6,144	0,800	0,130	0,432	0,490	38,0
Pd/C 60	7,319	0,667	0,091	0,302	0,343	34,0

***** Referência de cálculo.

Nas FIG. 43, 44 e 45 são apresentados, respectivamente, os PCAs, dC_{500mV} e dC_{500mV}/ASE dos MEAs com Pd/C 10, 30, 40, 50 e 60 $\%_{Mm}$ preparados a partir das quantidades de EC e IN apresentadas nas TAB. 12 e 13.

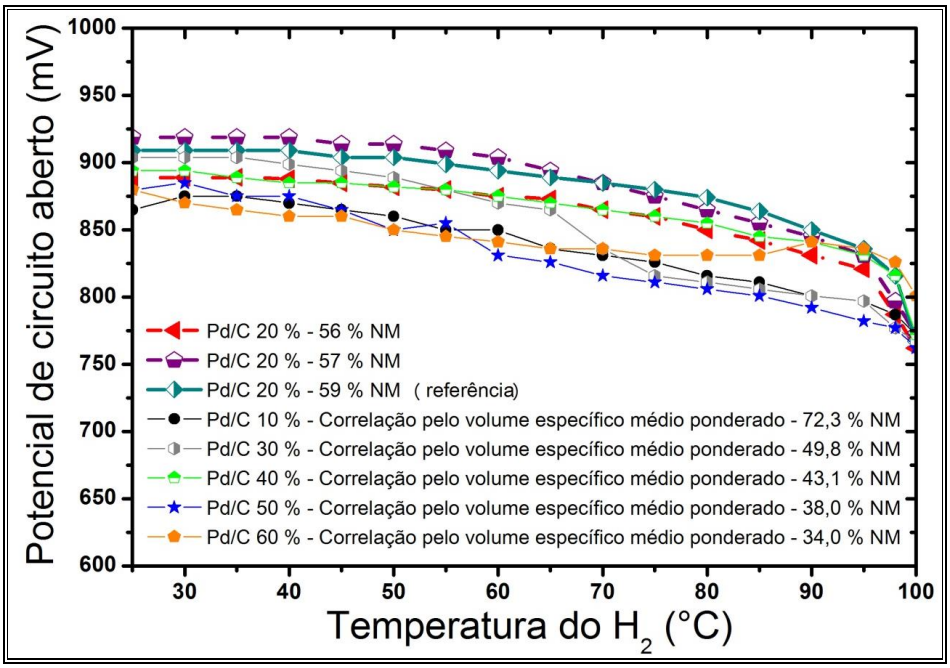


FIGURA 43 - Potenciais de circuito aberto de MEAs com ECs Pd/C de 10, 30, 40, 50 e 60 $\%_{Mm}$ com massa de IN calculada em função de uma correlação baseada nos volumes dos ECs determinados por média ponderada entre metal e carbono, além dos PCAs de MEAs com Pd/C 20 $\%_{Mm}$ usando 56, 57 e 59 % NM. Estruturas com Membranas Nafion 115, GDLs MF15, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mgPd.cm^{-2}$. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura.

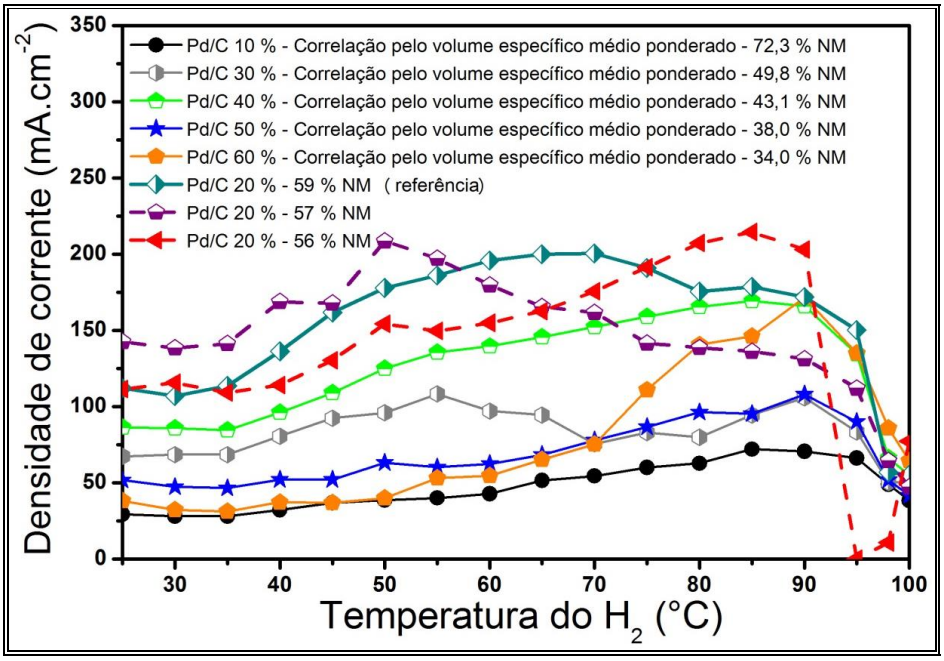


FIGURA 44 - Densidades de corrente a 500 mV de MEAs com ECs Pd/C de 10, 30, 40, 50 e 60 $\%_{Mm}$ com massa de IN calculada em função de uma correlação baseada nos volumes dos ECs determinados por média ponderada entre metal e carbono, além das dC_{500mV} de MEAs com Pd/C 20 $\%_{Mm}$ usando 56, 57 e 59 % NM. Os dados das avaliações dos MEAs são iguais aos apresentados na FIG. 43.

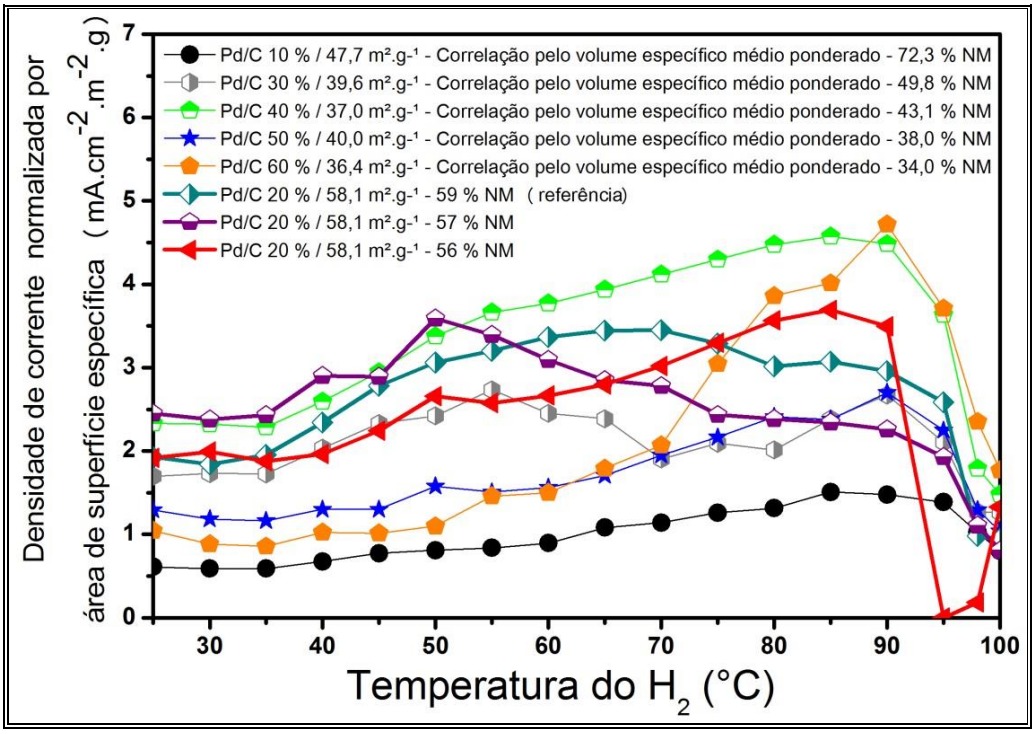


FIGURA 45 - Densidades de corrente obtidas a 500 mV (FIG. 44) divididas pelas áreas de superfície específicas dos ECs. Valores para MEAs com ECs Pd/C de 10, 30, 40 ,50 e 60 $\%_{Mm}$ com massa de IN calculada em função de uma correlação baseada nos volumes dos ECs determinados por média ponderada entre metal e carbono, além das dC_{500mV}/ASE de MEAs com Pd/C 20 $\%_{Mm}$ usando 56, 57 e 59 % NM. Estruturas com Membranas Nafion 115, GDLs MF15, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mgPd.cm^{-2}$.

Analisando-se os PCAs de MEAs com Pd/C 30 $\%_{Mm}$, apresentados na FIG. 45, verificou-se que eles foram os mais próximos aos obtidos com Pd/C 20 $\%_{Mm}$ até 50 °C e que acima dessa temperatura ocorreram oscilações e quedas. Verificou-se também que os PCAs de MEAs com Pd/C 40 $\%_{Mm}$ foram mais constantes e se tornaram maiores que os demais a partir de 60 °C e que os outros PCAs tiveram oscilações semelhantes às já discutidas (FIG. 39 a 42). No potencial de 500 mV (FIG. 44), verificou-se que as densidades de corrente obtidas dos MEAs com Pd/C 40 $\%_{Mm}$ foram as mais próximas ao padrão (Pd/C 20 $\%_{Mm}$) entre 25 e 90 °C e que as dC_{500mV} obtidas de MEAs com Pd/C 60 $\%_{Mm}$ aumentaram, intensamente, acima de 70 °C. Esse aumento mostrou-se fortemente influenciado pelo gerenciamento de água no MEA, à semelhança das análises anteriores (Fig. 41) e, a 90 °C igualou o resultado de Pd/C 60 $\%_{Mm}$ ao padrão (Pd/C 20 $\%_{Mm}$).

Analisando-se as simulações apresentadas na FIG. 45 (dC_{500mV}/ASE), observou-se que, se os ECs tivessem a mesma área de superfície específicas, os valores que poderiam ser obtidos do MEA com Pd/C 40 $\%_{Mm}$ seriam semelhantes

aos do MEA com Pd/C 20 $\%_{Mm}$ até 50 °C e os ultrapassariam acima dessa temperatura. Observou-se, também, que o pico de desempenho obtido do MEA com Pd/C 60 $\%_{Mm}$ seria semelhante ao obtido com Pd/C 40 $\%_{Mm}$ a 90 °C e que esses seriam aproximadamente 20 % superiores ao obtido com Pd/C 20 $\%_{Mm}$. Contudo, a ordem dos maiores valores de dC_{500mV}/ASE dos MEAs foi Pd/C 60, 40, 20, 30, 50 e 10 $\%_{Mm}$.

Comparando-se as densidades de corrente obtidas pelos dois critérios de correlação, verificou-se que MEAs com Pd/C 60 e 40 $\%_{Mm}$ apresentaram maiores desempenhos pelo critério do volume específico médio ponderado, MEAs com Pd/C 50 $\%_{Mm}$ apresentaram valores similares pelos dois critérios e MEAs com Pd/C 10 e 30 $\%_{Mm}$ apresentaram maiores valores pela correlação em massa.

A partir de uma análise geral dos resultados obtidos pelos dois critérios (FIG. 39 a FIG. 45), concluiu-se que a correlação pelo volume médio ponderado foi mais eficiente que pela massa. Porém, as oscilações observadas e os piores resultados obtidos com Pd/C 10 e 30 $\%_{Mm}$ demonstraram que esse critério ainda não era adequado.

Diante dessa conclusão, decidiu-se estudar a relação entre EC e IN para um EC Pt/C 20 $\%_{Mm}$, a fim de obter informações que possibilitassem o desenvolvimento de um novo critério de correlação, e optou-se pela síntese desse EC para evitar quaisquer outras interferências.

Assim, um EC Pt/C 20 $\%_{Mm}$ foi sintetizado, caracterizado (seção 5.3) e usado no preparo de cátodos com valores entre 35 e 65 % NM. Foram preparados ânodos com Pd/C 20 $\%_{Mm}$ e 59 % NM e esses eletrodos foram usados no preparo de MEAs. Nas FIG. 46 e 47 são apresentados, respectivamente, os PCAs e as dC_{500mV} desses MEAs.

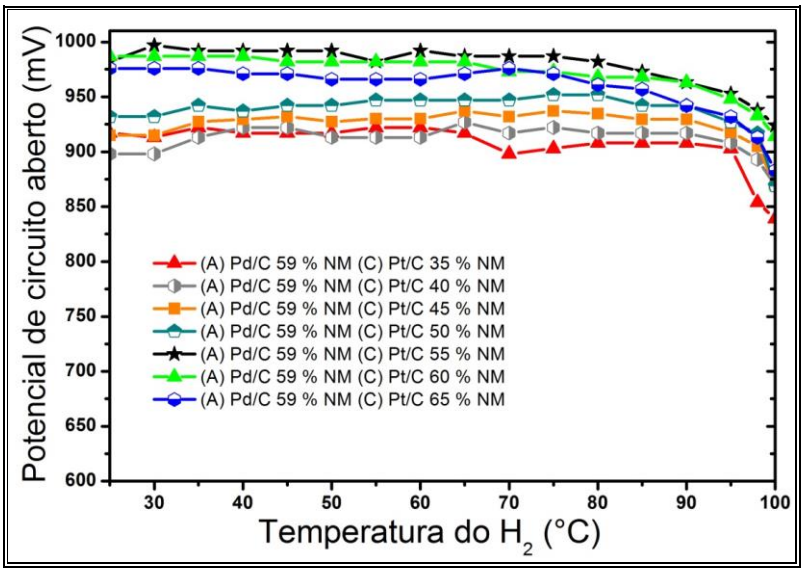


FIGURA 46 - Potenciais de circuito aberto de MEAs com Pt/C sintetizado e valores entre 35 e 65 % NM nos cátodos e Pd/C com 59 % NM nos ânodos. Estruturas com Membranas Nafion 115, GDLs MF15, ECs com 20 $\%_{Mm,}$ eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mg_{metal}.cm^{-2}$. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura.

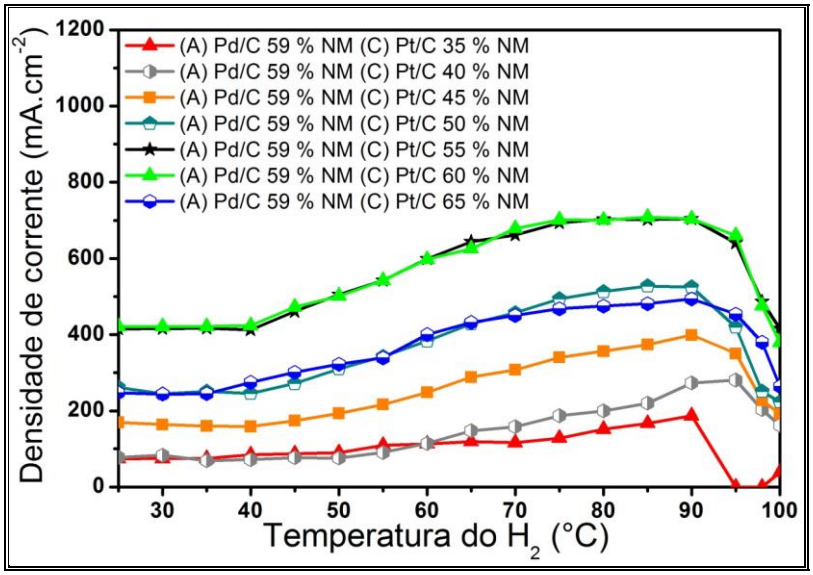


FIGURA 47 - Densidades de corrente a 500 mV de MEAs com Pt/C sintetizado e valores entre 35 e 65 % NM nos cátodos e Pd/C com 59 % NM nos ânodos. Os demais dados da estrutura dos MEAs e os dos experimentos são iguais aos apresentados na FIG. 46.

Nas FIG. 46 e 47 verificou-se que, semelhantemente ao estudo com Pd/C 20 $\%_{Mm}$ em ambos os eletrodos, MEAs com cátodos usando Pt/C 20$\%_{Mm}$ sintetizado e valores entre 55 e 60 % NM foram os que resultaram nas maiores densidades de corrente. Então, esse intervalo foi avaliado de 1 em 1 %. Também

foram avaliados MEAs com 61 e 62 % NM nos cátodos, em caráter complementar. Na FIG. 48 e 49 são apresentados, respectivamente, os PCAs e dC_{500mV} obtidos.

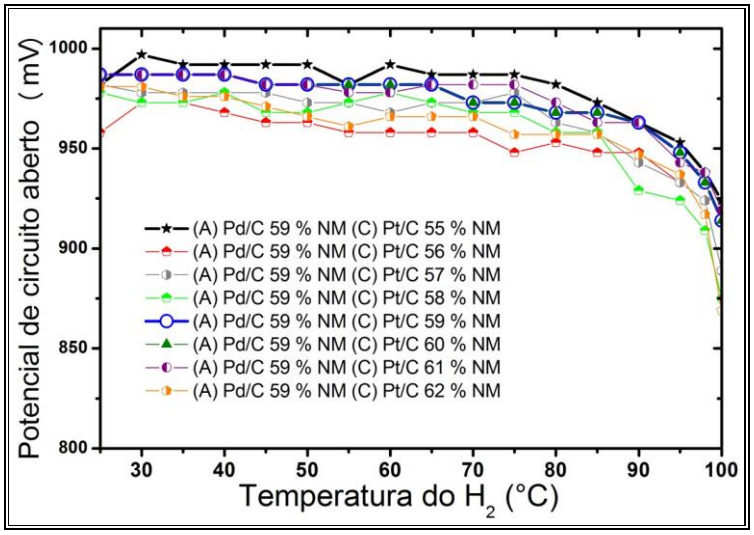


FIGURA 48 - Potenciais de circuito aberto de MEAs com Pt/C sintetizado e valores entre 55 e 62 % NM nos cátodos e Pd/C com 59 % NM nos ânodos. Estruturas com Membranas Nafion 115, GDLs MF15, ECs com 20 $\%_{Mm,}$ eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mg_{metal}.cm^{-2}$. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura.

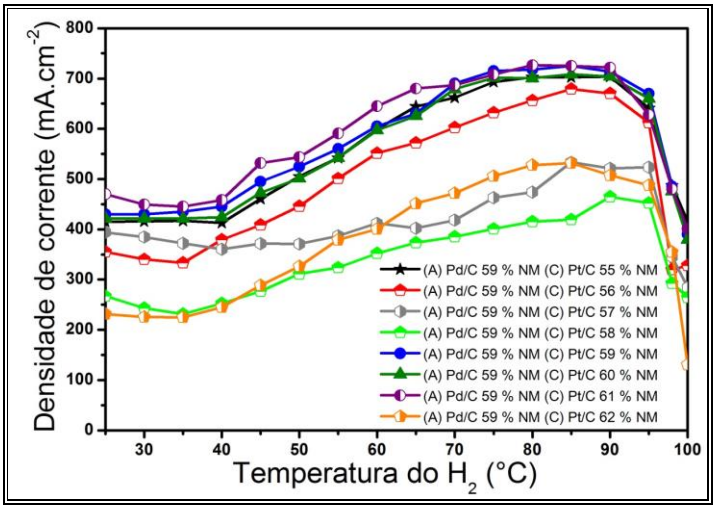


FIGURA 49 - Densidades de corrente a 500 mV de MEAs com Pt/C sintetizado e valores entre 55 e 62 % NM nos cátodos e Pd/C com 59 % NM nos ânodos. Os demais dados da estrutura dos MEAs e os dos experimentos são iguais aos apresentados na FIG. 48.

Na analise da FIG. 48 verificou-se que os maiores PCAs em todas as temperaturas avaliadas foram obtidos de MEAs com 55, 59 e 61 % NM nos cátodos e, no potencial de 500 mV (FIG. 49), verificou-se que as maiores

densidades de corrente foram obtidas de MEAs contendo entre 59 e 61 % NM, não tendo ocorrido divergências significativas entre eles. Verificou-se também que MEAs com 57 e 58 % NM tiveram desempenhos inferiores aos demais, principalmente a altas temperaturas. Esses menores desempenhos foram atribuidos à ocorrência de transições nas estruturas de poros e no mecamismo de escoamento de água em suas camadas catalisadoras, semelhantemente, ao observado no estudo com Pd/C 20 $\%_{Mm}$ em ambos os eletrodos (FIG. 30 e 31). Então, diante da similaridade dos resultados encontrados, adotou-se 59 % NM como padrão para esse EC. Então, considerando-se que o uso da mesma quantidade de IN (2,878 $mg.cm^{-2}$ ou 6,094 $mm^3.cm^{-2}$) resultou em altas dC_{500mV} para ECs distintos, concluiu-se que a mudança do metal aplicado não interferiu no ajuste da quantidade de IN adequada ao preparo de MEAs com ECs contendo 80 % de Vulcan XC72 em massa. Analisando-se esses resultados (TAB. 14), verificou-se que a soma dos volumes dos componentes dos ECs poderia ser um critério adequado para a correlação da quantidade de IN a ser utilizada para Pd/C com 10, 30, 40, 50 e 60 $\%_{Mm}$.

TABELA 14 - Análise das relações entre os volumes dos eletrocatalisadores Pd/C e Pt/C, das relações volumétricas entre os metais e o carbono, e da aplicabilidade da soma dos volumes dos componente na correlação da quantidade de ionômero de Nafion na camada catalisadora.

Volume dos componentes dos ECs		Pd	Pt	C
Massa no EC	(%)	20	20	80
Massa no eletrodo	($mg.cm^{-2}$)	0,4	0,4	1,6
Massa específica do metal	($g.cm^{-3}$)	12,023	21,09	0,264
Volume no eletrodo	($mm^3.cm^{-2}$)	0,033	0,019	6,061
Quantidade de IN proporcional à soma dos volumes		Pd/C	Pt/C	
Volume do EC	($mm^3.cm^{-2}$)	6,094	6,080	
Massa de IN na CC	($mg.cm^{-2}$)	2,878	2,871[1]	
Massa específica do IN	($g.cm^{-3}$)	1,134	1,134	
Volume do IN no eletrodo	($mm^3.cm^{-2}$)	2,538	2,532[1]	
Percentual de IN em massa na CC	(% NM)	59,00	58,94	
Parcela do metal no volume dos ECs	(%)	0,54	0,31	
Parcela do carbono no volume dos ECs	(%)	99,46	99,69	

[1] Referente aos 59 % NM obtidos para Pd/C 20 $\%_{Mm}$

Calculando-se a quantidade de IN para o Pt/C 20 $\%_{Mm}$ sintetizado a partir dos dados conhecidos para Pd/C 20 $\%_{Mm}$ (TAB. 14), verificou-se que o volume do suporte foi majoritário no volume de ECs com 20 % de massa metálica e que isso ocorreu devido à grande diferença existente entre a massa específica do carbono e as dos metais utilizados. Então, decidiu-se continuar o estudo da espessura da CC correlacionando as razões entre EC e IN a partir dos volumes dos ECs, determinados pela soma dos volumes dos seus componentes nas quantidades usadas em cada eletrodo.

Antes, porém, se questionou: por que a literatura indica valores entre 30 e 36 % NM como mais adequados para o EC comercial Pt/C 20 $\%_{Mm}$, se as duas séries de experimentos (FIG. 30 e 49) com ECs sintetizados com 20 % de massa metálica e o mesmo suporte (anexos 5 e 6) resultaram em 59 % NM?

Considerando-se que o volume do suporte é majoritário em relação ao volume dos ECs sintetizados (TAB. 14), suspeitou-se que o suporte Vulcan XC72 utilizado nesse trabalho (anexo 5) poderia não ser o mesmo material indicado como suporte do EC Pt/C 20 $\%_{Mm}$ comercial (anexo 6). Na impossibilidade de realizar a análise macroscópica[99-102] dos suportes por não ter amostra do Vulcan XC72 utilizado no EC comercial, amostras dos ECs Pd/C 20 $\%_{Mm}$ e Pt/C 20 $\%_{Mm}$ sintetizados, do carbono Vulcan XC72 utilizado nas sínteses e do Pt/C 20 $\%_{Mm}$ comercial foram analisadas por Picnometria a Gás, por Adsorção de Gás, segundo as equações de BET e BJH, e por Porosimetria por Intrusão de Mercúrio, segundo a equação de BJH, e os resultados das análises são apresentados na TAB. 15.

TABELA 15 - Análises do carbono Vulcan XC72, dos eletrocatalisadores Pd/C 20 $\%_{Mm}$ e Pt/C 20 $\%_{Mm}$ sintetizados e do Pt/C 20 $\%_{Mm}$ comercial por Picnometria a Gás, por Adsorção de Gás, segundo a equação de BET, e por Adsorção de Gás e Porosimetria por Intrusão de Mercúrio, segundo a equação de BJH.

Propriedade	Carbono Vulcan XC72	Pd/C 20 $\%_{Mm}$ sintetizado	Pt/C 20 $\%_{Mm}$ sintetizado	Pt/C 20 $\%_{Mm}$ comercial
Massa específica por picnometria a gás ($g.cm^{-3}$)	2,511	2,884	3,101	4,015
Volume específico picnometria a gas ($cm^3.g^{-1}$)	0,398	0,347	0,323	0,249
Área de superfície específica por BET ($m^2.g^{-1}$)	163,47	167,78	152,27	146,67
Diâmetro médio de poros por BET (nm)	9,940	9,444	8,226	7,712
Área superficial dos poros entre 1,7 e 300 nm, BJH ($m^2.g^{-1}$)	110,76	124,57	96,46	89,95
Volume de poros entre 1,7 e 300 nm por BJH ($cm^3.g^{-1}$)	0,397	0,379	0,288	0,260
Diâmetro médio de poros, BJH (nm)	14,347	12,186	11,952	11,572

Na análise realizada (TAB. 15) o volume específico do Pt/C comercial foi aproximadamente 30 % menor que o do Pt/C sintetizado. Considerando-se que o volume das partículas metálicas é formado em função do parâmetro de rede de cada metal, e portanto, não pode ter variado entre o EC comercial e o sintetizado, e considerando-se que esse volume metálico é pouco significativo no volume total dos ECs (TAB. 14), concluiu-se que o Vulcan XC72 utilizado no EC comercial é diferente do Vulcan XC72 comercial *in natura* (utilizado nas sínteses).

Essa diferença verificada nos volumes dos ECs Pt/C e atribuida ao volume do suporte, provavelmente, resulta de tratamentos térmicos realizados para tornar os carbonos, e por consequência os ECs, mais densos e duráveis[107-109]. De modo que, supor que o EC comercial, ou seu suporte, tenha passado por um tratamento térmico justifica os menores valores obtidos para volumes, áreas e diâmetros de poros, área de superfície específica e volume específico. Além de justificar os bons resultados obtidos com o Pt/C 20 $\%_{Mm}$ comercial usando menores quantidades de IN (valores entre 30 e 36 % NM[21,40-43]). Diante dessa

análise e das relações entre EC e IN verificadas experimentalmente, pode-se afirmar que quando ECs sintetizados com o Vulcan XC72 comercial *in natura* (o disponível no laboratório do IPEN) são comparados ao EC comercial, ambos utilizando valores entre 30 e 36 % NM, o desempenho dos ECs sintetizados é prejudicado na comparação.

As diferenças observadas entre os valores de volume específico, área de superfície específica e de área, diâmetro e volume de poros obtidos para os ECs Pt/C e Pd/C sintetizados não foram totalmente compreendidas, podendo, em parte, ser atribuídas ao maior volume específico do paládio em relação ao da platina, e ao menor diâmetro médio de partículas, verificado experimentalmente (5,1 nm para Pd/C em oposição aos 7,2 nm de Pt/C), os quais resultaram na formação de um maior número de partículas de Pd/C, com consequente aumento da superfície exposta.

Em relação ao Vulcan XC72, a diferença entre a massa específica de 2,511 $g.cm^{-3}$ determinada por picnometria a gás e o valor de 0,264 $g.cm^{-3}$ mencionado em sua ficha técnica (anexo 5) ocorreu em função das características das análises. Na picnometria a gás foram excluídas do volume da amostra as regiões permeadas pelo gás e em análises de caráter macroscópico como densidade aparente e *tap density*, dentre outras, são incluídos no volume do material os espaços dos poros e os espaços vazios resultantes da maior ou menor acomodação das partículas do material, conforme cada norma de ensaio[46-49].

Após a análise comparativa entre ECs sintetizados, o EC comercial e o material suporte, foram calculados os volumes dos 0,4 mg de paládio usados por cm^2 de eletrodo e os volumes das diversas quantidades de carbono decorrentes do uso de cada percentual de metal em massa, conforme verificado na análise da TAB. 14, e as somas desses volumes foram usadas na correlação da quantidade de IN em relação ao valor conhecido para Pd/C 20 $\%_{Mm.}$ Os cálculos são apresentados nas TAB. 16 e 17.

TABELA 16 - Cálculo do volume dos ECs nos eletrodos pelo critério de soma dos volumes dos componentes.

Paládio					Carbono					Volume do EC no eletrodo (Pd+C)
(%)	(mg.cm-²)	(g.cm-³)		(mm³.cm-²)	(%)	(mg.cm-²)	(g.cm-³)		(mm³.cm-²)	(mm³.cm-²)
10	0,4	÷ 12,023	=	0,03327	90	3,60	÷ 0,264	=	13,636	13,670
20 *	0,4	÷ 12,023	=	0,03327	80	1,60	÷ 0,264	=	6,061	6,094
30	0,4	÷ 12,023	=	0,03327	70	0,93	÷ 0,264	=	3,535	3,569
40	0,4	÷ 12,023	=	0,03327	60	0,60	÷ 0,264	=	2,273	2,306
50	0,4	÷ 12,023	=	0,03327	50	0,40	÷ 0,264	=	1,515	1,548
60	0,4	÷ 12,023	=	0,03327	40	0,27	÷ 0,264	=	1,010	1,043

***** Referência de cálculo.

TABELA17- Cálculo das massas de ionômero de Nafion para preparo de camadas catalisadoras com os ECs Pd/C 10, 30, 40, 50 e 60 $\%_{Mm}$ a partir da correlação pela soma dos volumes dos componentes com base no valor determinado experimentalmente para Pd/C 20 $\%_{Mm}$.

EC Pd/C	Volume do EC no eletrodo	IN no eletrodo		Espessura da camada catalisadora (valor calculado)
(% Pd)	(mm³.cm-²)	(mg.cm-²)	(mm³.cm-²)	(µm)
10	13,670	6,456	5,693	193,6
20	6,094	**2,878**	**2,538**	86,3
30	3,569	1,685	1,486	50,5
40	2,306	1,089	0,960	32,7
50	1,548	0,731	0,645	21,9
60	1,043	0,493	0,435	14,8

***** Referência de cálculo.

A partir dos dados da TABELA 16 e 17 foram preparados os eletrodos e MEAs que foram avaliados em célula unitária. Nas FIG. 50 e 51 são apresentados, respectivamente, os PCAs e as dC_{500mV}.

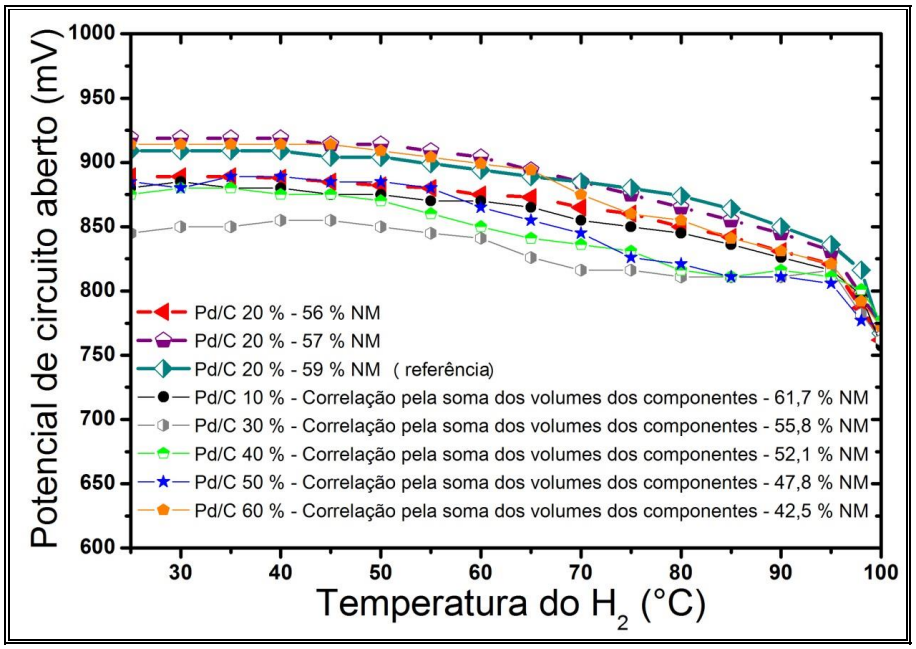


FIGURA 50 - Potenciais de circuito aberto de MEAs com ECs Pd/C de 10, 30, 40, 50 e 60 $\%_{Mm}$ com massa de IN calculada em função de uma correlação baseada nos volumes dos ECs calculados pela soma dos volumes de metal e carbono, além dos PCAs de MEAs com Pd/C 20 $\%_{Mm}$ usando 56, 57 e 59 % NM. Estruturas com Membranas Nafion 115, GDLs MF15, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mgPd.cm^{-2}$. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura.

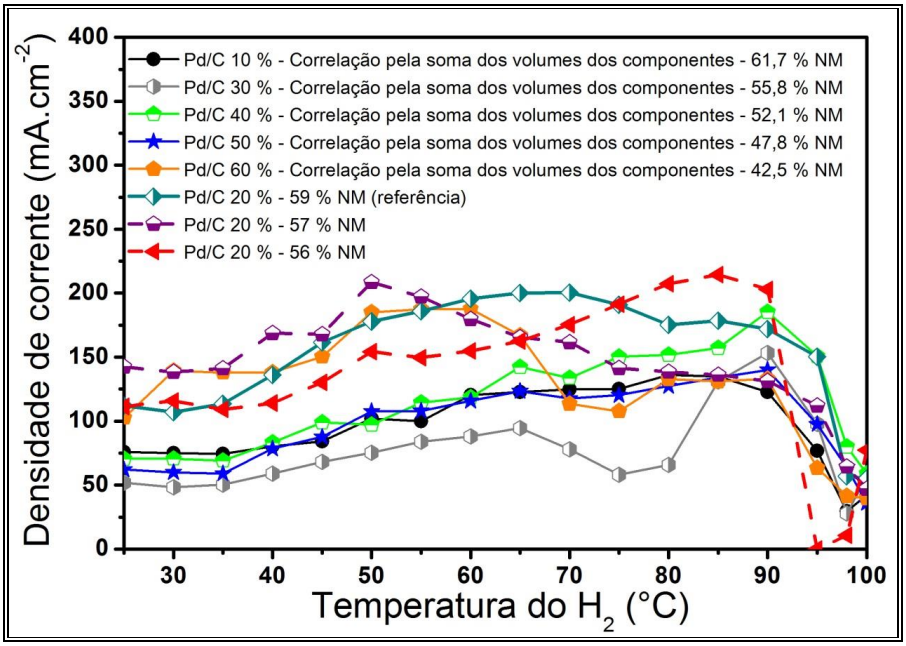


FIGURA 51 - Densidades de corrente a 500 mV de MEAs com ECs Pd/C de 10, 30, 40, 50 e 60 $\%_{Mm}$ com massa de IN calculada em função de uma correlação baseada nos volumes dos ECs calculados pela soma dos volumes de metal e carbono, além das dC_{500mV} de MEAs com Pd/C 20 $\%_{Mm}$ usando 56, 57 e 59 % NM. Estruturas com Membranas Nafion 115, GDLs MF15, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mgPd.cm^{-2}$. Os dados dos experimentos são iguais aos apresentados na FIG. 50.

Analisando-se a FIG. 50, verificou-se que os PCAs de MEAs com Pd/C 60 $\%_{Mm}$ foram muito semelhantes aos de Pd/C 20 $\%_{Mm}$ até 65 °C e começaram a diminuir a partir dessa temperatura, o que também foi observado para Pd/C 50, 40 e 30 $\%_{Mm}$. Além disso, os PCAs de MEAs com Pd/C 10 $\%_{Mm}$, apesar de o menor valor, mostraram-se mais estáveis. No potencial de 500 mV, MEAs com Pd/C 60 $\%_{Mm}$ tiveram densidades de corrente semelhantes às de Pd/C 20 $\%_{Mm}$ entre 25 e 60 °C e seguiram a tendência dos PCAs acima dessa temperatura, com diminuições dos valores. MEAs com Pd/C 50, 40 e 10 $\%_{Mm}$ apresentaram aumento das densidades de corrente obtidas em função da temperatura, sem grandes oscilações nos perfis das curvas e MEAs com Pd/C 30 $\%_{Mm}$ tiveram queda das dC_{500mV}, entre 65 e 85 °C, seguindo a tendência observada em seus PCAs. Na FIG. 52 são apresentas as dC_{500mV}/ASE.

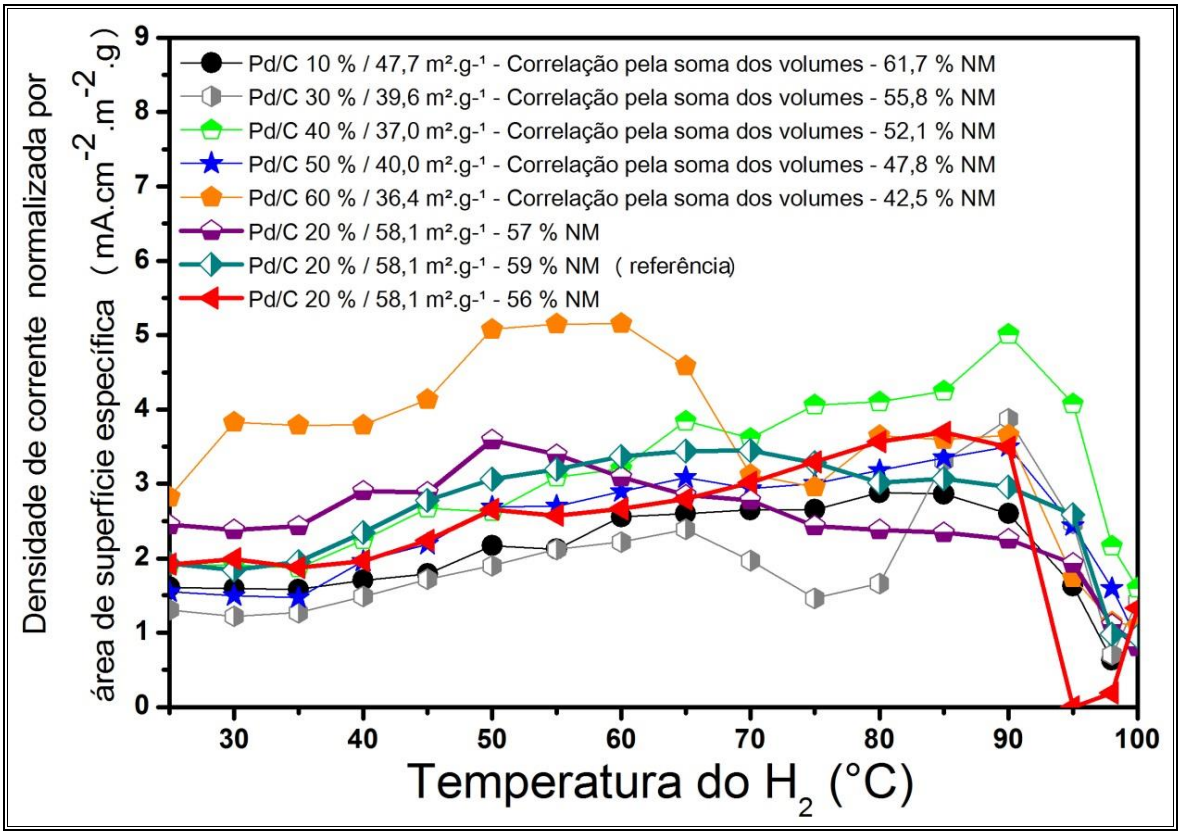


FIGURA 52 - Densidades de corrente a 500 mV (FIG. 51) divididas pelas áreas de superfície específicas dos ECs. Valores para MEAs com ECs Pd/C de 10, 30, 40, 50 e 60 $\%_{Mm}$ com massa de IN calculada em função de uma correlação baseada nos volumes dos ECs calculados pela soma dos volumes de metal e carbono, além das dC_{500mV}/ASE de MEAs com Pd/C 20 $\%_{Mm}$ usando 56, 57 e 59 % NM. Estruturas com Membranas Nafion 115, GDLs MF15, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mgPd.cm^{-2}$.

Na análise da FIG. 52 observou-se que os valores máximos de dC/ASE de MEAs com Pd/C 10, 30 e 50 $\%_{Mm}$ tornaram-se mais próximos aos do padrão (Pd/C 20 $\%_{Mm}$). Observou-se, também, que MEAs com Pd/C 60 $\%_{Mm}$ e Pd/C 40 $\%_{Mm}$ ultrapassaram-no em até 40 %, superando os resultados obtidos com os critérios anteriores. Observou-se, ainda, que a ordem dos maiores valores de dC/ASE desses MEAs foi Pd/C 60, 40, 30, 20, 50 e 10 $\%_{Mm}$, com três MEAs superando o preparado com Pd/C 20 $\%_{Mm}$ e 59 % NM, segundo esse critério (dC/ASE). Então, diante dos melhores resultados obtidos com a correlação pela soma dos volumes dos componentes dos ECs, decidiu-se aprimorar esse critério. Para isso, iniciaram-se análises visando considerar a estrutura da CC, além das relações volumétricas entre EC e IN, no cálculo do volume de IN adequado ao preparo de MEAs com os ECs Pd/C 10, 30, 40, 50 e 60 $\%_{Mm}$. Na FIG. 53 é apresentada a representação gráfica dos volumes dos ECs Pd/C de 10 a 60 $\%_{Mm}$ (esferas pretas), calculados pelo critério de soma dos volumes dos componentes dos ECs (o terceiro critério), envoltos pelos respectivos volumes de ionômero de Nafion (esferas circunscritas azuis).

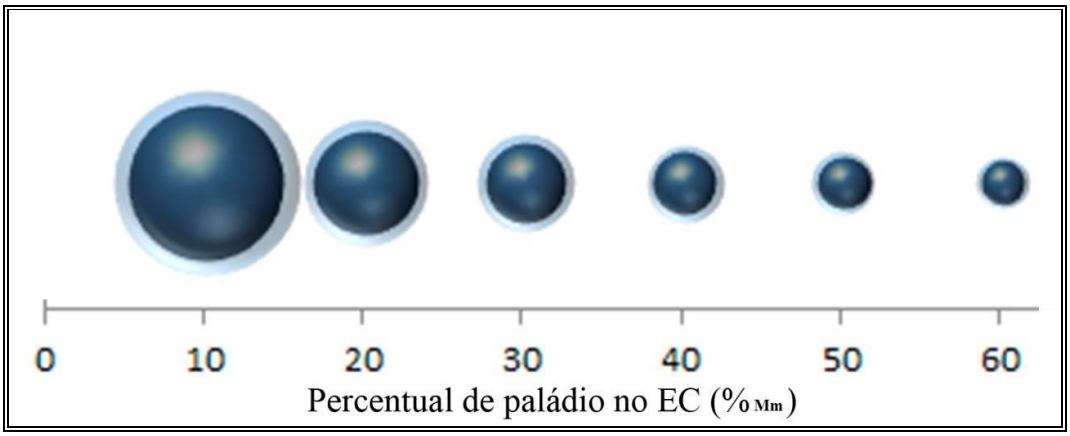


FIGURA 53 - Representação gráfica dos volumes dos ECs Pd/C de 10 a 60 $\%_{Mm}$ envolvidos pelos respectivos volumes de IN que foram utilizados com a correlação em função da soma dos volumes dos ECs.

Analisando-se as imagens da FIG. 53, inicialmente, houve a impressão de que a espessura da “camada de IN” em volta de cada volume de EC diminuiu em função do aumento do percentual de paládio neles. Porém, houve proporcionalidade, porque a razão entre os volumes de EC e IN foi 2,401 : 1 em todos os casos (TAB. 17). Então, assumindo-se a hipótese de partículas esféricas, observou-se que, se o volume de Pd/C 10 $\%_{Mm}$ e seu respectivo volume

de IN, usados em um eletrodo, fossem divididos em porções menores, se tornariam iguais aos outros.

Seguindo esse raciocínio, assumiu-se que, continuando essa divisão até individualizar as partículas de EC, o volume de IN ao redor de cada uma delas também poderia ser representado pela FIG. 53 e resultaria em uma espessura ao redor das mesmas.

Então, considerando-se que, durante o preparo dos eletrodos, as partículas de um eletrocatalisador precisam tocar-se e permanecerem em contato para que haja condutividade elétrica na camada catalisadora, decidiu-se considerar a influência desses contatos no cálculo dos volumes de IN para o preparo de MEAs com os ECs Pd/C 10, 30, 40, 50, e 60 $\%_{Mm}$, por meio de um critério de correlação que simulasse a estrutura da camada catalisadora.

Partindo do modelo meramente volumétrico, segundo o qual as partículas de EC não se tocam (FIG. 53), assumiu-se que cada vez que uma partícula de EC entrou em contato com outra, necessariamente, ocorreu um deslocamento do volume de ionômero de Nafion da região do contato para regiões adjacentes da área superficial de cada partícula desse EC, conforme ilustrado na FIG. 54.

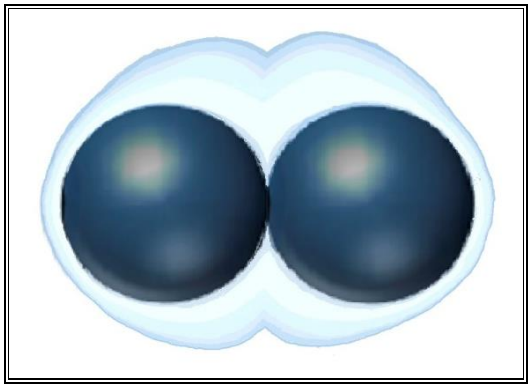


FIGURA 54 - Ilustração da hipótese de contato entre as partículas de um EC com o consequente espalhamento do volume de ionômero de Nafion para regiões adjacentes às do contato.

Supondo-se que, após cada contato entre duas partículas de EC, o volume de IN deslocado se redistribuiu uniformemente nas superfícies das partículas dos ECs em áreas adjacentes às dos contatos, assumiu-se que a espessura da camada de IN ao redor de cada partícula de EC aumentou em função do número de contatos ocorridos, até resultar nas estruturas das camadas

catalisadoras dos MEAs avaliados. Então, para se considerar os contatos entre as partículas dos ECs no cálculo dos volumes de IN, para MEAs com os EC Pd/C 10, 30, 40, 50 e 60 $\%_{Mm}$, questionou-se quantos contatos ocorreram em MEAs com Pd/C 20$\%_{Mm}$ e 59 % NM e qual a espessura da camada de IN resultante desse número de contatos. Na FIG. 55 é apresentada uma imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura de um MEA com Pd/C 20 $\%_{Mm}$ e 56 % NM (estruturas com 59 % NM não tiveram porosidade aparente).

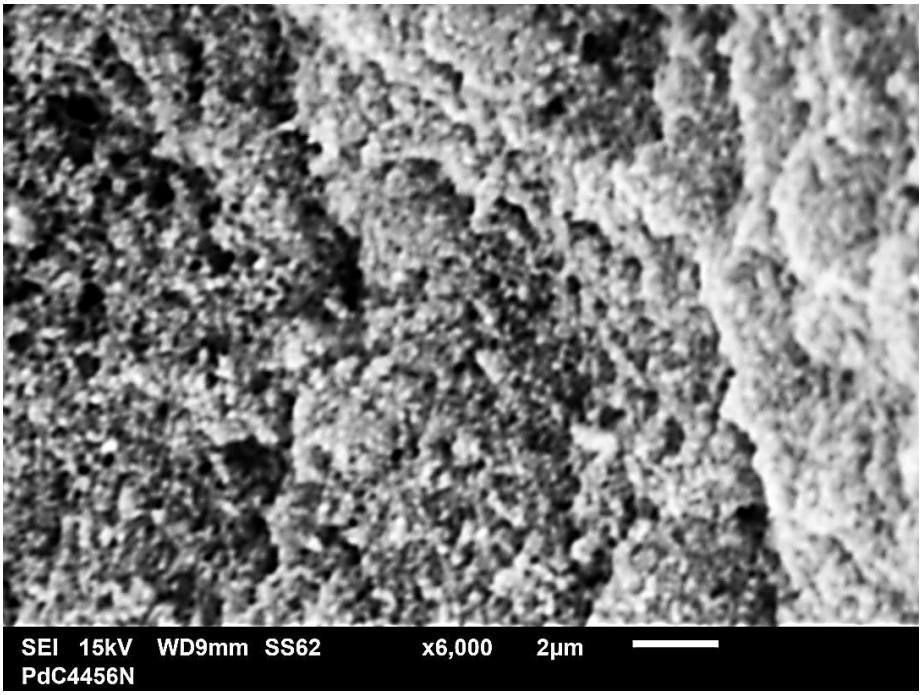


FIGURA 55 - Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura da camada catalisadora de um MEA com Pd/C 20 $\%_{Mm}$ e 56 % NM.

Analisando-se imagens de MEV como a apresentada na FIG. 55, verificou-se que os contatos entre as partículas de EC, envoltas pelo volume de IN, formaram uma estrutura tridimensional, o que demanda um mínimo de 4 contatos e, por outro lado, verificou-se também que não ocorreu um empacotamento denso, como o de uma estrutura cúbica de corpo centrado[90], o que, necessariamente, torna o número de contatos menor que 8. Considerando-se que a estrutura verificada na FIG. 55 é irregular e não permitiu a visualização de um número exato de pontos de contato entre as partículas, adotou-se 4 pontos de contatos como padrão representativo da estrutura da camada catalisadora, para correlacionar os volumes de IN utilizados em MEAs com Pd/C 20 $\%_{Mm}$ e 59 % NM (2,538 $mm^3.cm^{-2}$ em cada eletrodo) nos cálculos dos volumes de IN para MEAs

com os ECs Pd/C 10, 30, 40, 50 e 60 $\%_{Mm}$ e, então, iniciou-se o desenvolvimento do modelo de cálculo.

Considerando-se que na estrutura sem contatos, a espessura da camada de IN pode ser determinada pela diferença entre os raios internos e externos dessa camada, conforme ilustrado na FIG. 56, obteve-se a equação 19.

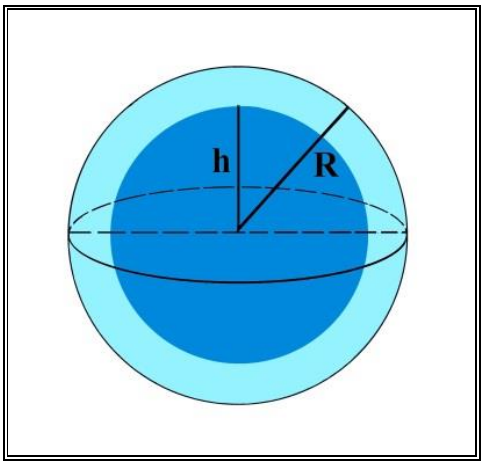


FIGURA 56 - Ilustração dos raios interno e externo da camada de IN.

$$e = R - h \qquad \text{(Eq. 19)}$$

onde: “R” é raio externo da camada de IN calculado a partir do volume total (soma dos volumes de EC e IN), e “h” é o raio relativo ao volume do EC, coincidente com o raio interno da camada de IN, ambos calculados a partir da equação 20.

$$\text{R ou r} = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}} \qquad \text{(Eq. 20)}$$

Sabendo-se[110-111] que, o volume de uma semiesfera $\left(\frac{V_{esf}}{2}\right)$, e de suas secções, é dado pela integral da área de uma circunferência em função de uma altura “h”, limitada ao valor do raio “R”, (h ≤ R), conforme ilustrado na FIG. 57 e expresso na equação 21.

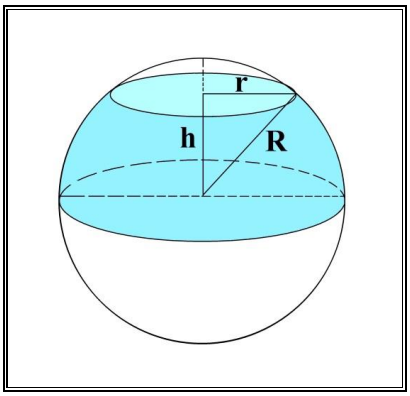


FIGURA 57 - Ilustração de uma semiesfera e seus parâmetros de cálculo.

$$\frac{V_{esf}}{2} = \int_0^R \pi r^2 dh \qquad \text{(Eq. 21)}$$

Resolveu-se a integral do volume da semi-esfera (equação 21), genericamente, em função da altura h.

$$\frac{V_{esf}}{2} = \int_0^R \pi r^2 dh \qquad \text{(Eq. 21)}$$

$$R^2 = h^2 + r^2, \text{ logo } r^2 = R^2 - h^2 \qquad \text{(Eq. 21.1)}$$

$$\frac{V_{esf}}{2} = \pi \int_0^R (R^2 - h^2) dh \qquad \text{(Eq. 21.2)}$$

$$\frac{V_{esf}}{2} = \pi \int_0^R R^2 dh - \pi \int_0^R h^2 dh \qquad \text{(Eq. 21.3)}$$

$$\frac{V_{esf}}{2} = \pi R^2 [h]_0^R - \pi \left[\frac{h^3}{3}\right]_0^R \qquad \text{(Eq. 21.4)}$$

Sabendo-se que, quanto h = R, tem-se a semiesfera completa[110-111], resolveu-se a equação 21.4 com os limites de integração variando da altura 0 a R, e obteve-se a equação 21.7.

$$\frac{V_{esf}}{2} = \pi R^2 [h]_0^R - \pi \left[\frac{h^3}{3}\right]_0^R \qquad \text{(Eq. 21.4)}$$

$$\frac{V_{esf}}{2} = \pi R^2 R - \pi \frac{R^3}{3} \qquad \text{(Eq. 21.5)}$$

$$\frac{V_{esf}}{2} = \pi R^3 - \pi \frac{R^3}{3} \qquad \text{(Eq. 21.6)}$$

$$V_{semiesfera} = \frac{2}{3}\pi R^3 \qquad \text{(Eq.21.7)}$$

Sabendo-se também[110-111] que, quando h < R, tem-se a semiesfera seccionada na altura h, conforme a FIG. 57, resolveu-se a equação 21.4 com os limites de integração variando da altura 0 a h; e obteve-se a equação 21.9.

$$\frac{V_{esf}}{2} = \pi R^2 [h]_0^R - \pi \left[\frac{h^3}{3}\right]_0^R \qquad \text{(Eq. 21.4)}$$

$$\frac{V_{esf_{sec}}}{2} = \pi R^2 [h]_0^h - \pi \left[\frac{h^3}{3}\right]_0^h \qquad \text{(Eq. 21.8)}$$

$$\frac{V_{esf_{sec}}}{2} = \pi R^2 h - \pi \frac{h^3}{3} \qquad \text{(Eq. 21.9)}$$

Sabendo-se ainda[110-111] que, o volume da parte seccionada (calota esférica) é dado pela resolução da equação 21.4 nos limites complementares aos usados na obtenção da equação 21.9, ou seja, com a altura “h” variando de h até R, resolveu-se a equação 21.4 nesses limites e obteve-se a equação 21.13.

$$\frac{V_{esf}}{2} = \pi R^2 [h]_0^R - \pi \left[\frac{h^3}{3}\right]_0^R \qquad \text{(Eq. 21.4)}$$

$$V_{calota} = \pi R^2 [h]_h^R - \pi \left[\frac{h^3}{3}\right]_h^R \qquad \text{(Eq. 21.10)}$$

$$V_{calota} = \pi R^2 R - \pi \frac{R^3}{3} - \left[\pi R^2 h - \pi \frac{h^3}{3}\right] \qquad \text{(Eq. 21.11)}$$

$$V_{calota} = \pi R^3 - \pi \frac{R^3}{3} - \pi R^2 h + \pi \frac{h^3}{3} \qquad \text{(Eq. 21.12)}$$

$$V_{calota} = \frac{2}{3}\pi R^3 - \pi R^2 h + \pi \frac{h^3}{3} \qquad \text{(Eq. 21.13)}$$

Em seguida, iniciou-se a aplicação das equações 19, 20, 21.7, 21.9 e 21.13 nos cálculos das espessuras das camadas de IN ao redor das partículas de EC, em função de cada contato considerado. Na FIG. 58 é apresentado um modelo representativo de uma partícula de EC involta pelo volume de IN após 1 contato desta com outra partícula de EC.

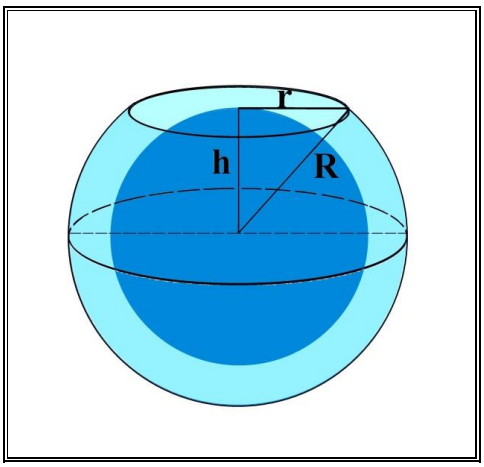


FIGURA 58 - Representação da distribuição do volume de IN ao redor de uma partícula de EC após o contato desta com uma partícula adjacente.

Ao igualar-se a altura “h” da secção da semiesfera ao raio relativo ao volume do EC (FIG. 58), observou-se que a distribuição do volume total conhecido (EC+IN), considerando um contato, poderia ser realizada pela soma das Eq 21.7 e 21.9, que representam, respectivamente, o volume de uma semiesfera completa e o de uma semiesfera seccionada na altura “h”. Assim, obteve-se a equação 22, que foi utilizada para distribuir uniformemente o volume de IN, na região fora do contato, possibilitando o cálculo do raio externo da camada de IN após 1 contato, ou seja, o raio total 1 (R_{T1}).

$$V_{total} = \pi R_{\mathrm{T1}}^2 . R_{EC} - \frac{\pi}{3} R_{EC}^3 + \frac{2}{3}\pi R_{\mathrm{T1}}^3 \qquad \text{(Eq. 22)}$$

onde: V_{total} é a soma dos volumes de EC e ionômero de Nafion (TAB. 17), R_{EC} é o raio relativo ao volume do eletrocatalisador obtido pela equação 20 com os dados da TAB. 17, e R_{T1} é o raio externo da camada de IN, aumentado por um contato entre as partículas do EC.

Na FIG. 59 é apresentado um modelo representativo de uma partícula de EC involta por seu volume de IN após 2 contatos com partículas adjacentes.

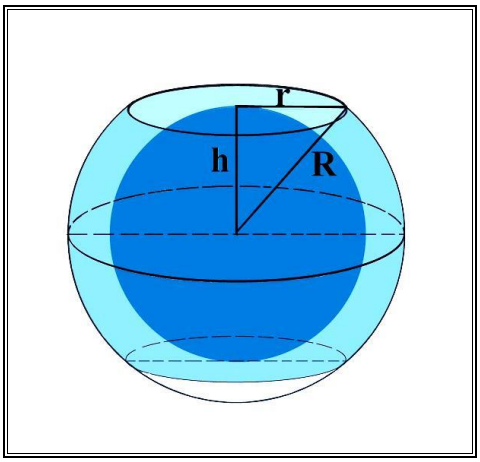


FIGURA 59 - Representação da distribuição do volume de IN ao redor de uma partícula de EC após o contato desta com duas partículas adjacentes.

Semelhantemente ao caso anterior, ao igualar-se a altura “h” de secção da semiesfera ao raio relativo ao volume do EC (R_{EC}), observou-se que a distribuição do volume total conhecido (EC + IN), considerando dois contatos, poderia ser realizada pela soma de duas semiesferas seccionadas na altura “h” (Eq. 21.9). Assim, obteve-se a equação 23, que foi usada para distribuir o volume de IN, uniformemente, na região fora dos dois contatos, possibilitando a determinação do raio externo da camada de IN após dois contatos, ou seja, o raio total 2 (R_{T2}).

$$V_{total} = 2\left[\pi R_{T2}^{2}.R_{EC} - \frac{\pi}{3}R_{EC}^{3}\right] \qquad \text{(Eq. 23)}$$

onde: V_{total} é a soma dos volumes de EC e ionômero de Nafion (TAB. 17), R_{EC} é o raio relativo ao volume do eletrocatalisador obtido pela equação 20 a partir dos dados da TAB. 17, e R_{T2} é o raio externo da camada de IN, aumentado pelo contato de cada partícula de EC com duas outras.

Como demonstrado, o cálculo de um ou dois contatos entre partículas de ECs, resultando nos raios totais 1 e 2, e por consequência, nas espessuras da camada de IN com 1 ou 2 aumentos, pôde ser realizado diretamente pelas equações 22 e 23. Porém, a modelagem por cálculo integral não possibilita a determinação do terceiro e do quarto contato de forma direta. Então,

considerando-se que o raio total aumentou em função do deslocamento do volume de uma calota esférica de IN para as regiões onde não houve contatos, realizou-se o cálculo do volume da terceira calota esférica, com uso da equação 21.13, e esse volume foi somado ao volume conhecido (EC + IN). Então, o novo volume total foi utilizado para determinar o raio com três aumentos (R_{T3}), pela equação 20.

Em seguida repetiu-se esse procedimento, usando-se como volume inicial o obtido para R_{T3}, e obteve-se o raio total com 4 aumentos por deslocamento de IN (R_{T4}). Porém, realizando-se os cálculos dos dois primeiros contatos (R_{T1} e R_{T2}) por esse "método indireto" (R_{T1ind} e R_{T2ind}), foram obtidos valores com uma variação de - 0,016 e - 0,055 %, respectivamente, em relação aos raios obtidos diretamente pelas equações 22 e 23. Então, os valores de R_{T1} e R_{T2} (Eq. 22 e 23) foram usados no cálculo de fatores de correção (FC), para R_{T1ind} e R_{T2ind}, e assumindo-se uma progressão linear do erro, foram criados fatores de correção para R_{T3} e R_{T4}, conforme apresentado na equações 24, 25, 26 e 27.

$$FC_1 = \frac{R_{T1}}{R_{T1ind}} \qquad \text{(Eq. 24)}$$

$$FC_2 = \frac{R_{T2}}{R_{T2ind}} \qquad \text{(Eq. 25)}$$

$$FC_3 = FC_2 + (FC_2 - FC_1) \qquad \text{(Eq. 26)}$$

$$FC_4 = FC_3 + (FC_3 - FC_2) \qquad \text{(Eq. 27)}$$

Os fatores de correção das equações 24, 25, 26 e 27 foram multiplicados pelos respectivos raios totais obtidos pelo método indireto, igualando R_{T1ind} a R_{T1} e R_{T2ind} a R_{T2}, e foram usados para determinar R_{T3} e R_{T4}. Com o equacionamento descrito, a partir dos dados das TAB. 16 e 17 foram calculados os volumes de IN para os ECs Pd/C 10, 30, 40, 50, e 60 $\%_{Mm.}$ O método utilizado foi obter a espessura da camada de IN do MEA com Pd/C 20 % NM e 59 % NM no quarto contato e fazer inferência numérica da quantidade de IN a ser usada com os outros ECs até obter-se a mesma espessura no quarto contato para cada um deles. Nas TAB. 18, 19, 20, e 21 são

apresentados respectivamente os dados obtidos para 1, 2, 3 e 4 contatos pelo modelo matemático (M_{Mat}) desenvolvido.

TABELA 18 - Correlação do volume de ionômero de Nafion na camada catalisadora por modelagem matemática, considerando-se 1 contato entre as partículas dos eletrocatalisadores.

Pd/C	Volume EC + IN	Raio relativo ao volume do EC	Volume da 1ª calota esférica	Fator de correção para R_{T1ind}	Raio total 1 em região fora do contato	Espessura da camada de IN após 1 contato
$\%_{Pd}$	cm^3*	cm*	cm^3*	adm.	cm*	cm*
10	0,090078	0,253637	0,000507	1,000087	0,278629	0,02499
20	0,043158	0,193757	0,000374	1,000168	0,218264	0,02451
30	0,026730	0,162104	0,000305	1,000257	0,186234	0,02413
40	0,018177	0,140146	0,000258	1,000358	0,163935	0,02379
50	0,012843	0,122722	0,000220	1,000481	0,146173	0,02345
60	0,009142	0,107590	0,000188	1,000638	0,130679	0,02309

***** As unidades cm^3 e cm são resultantes da análise dimensional do modelo matemático, que utilizou grandezas macroscópicas para definir um ajuste microscópico, e por isso seus resultados não tem relação com o sistema internacional de medidas.

TABELA 19 - Correlação do volume de ionômero de Nafion na camada catalisadora por modelagem matemática, considerando-se 2 contatos entre as partículas dos eletrocatalisadores.

Pd/C	Volume EC + IN	Raio relativo ao volume do EC	Volume da 2ª calota esférica	Fator de correção para R_{T2ind}	Raio total 2 em região fora do contato	Espessura da camada de IN após 2 contatos
$\%_{Pd}$	cm^3*	cm*	cm^3*	adm.	cm*	cm*
10	0,090078	0,253637	0,000530	1,000280	0,279226	0,02559
20	0,043158	0,193757	0,000396	1,000553	0,219009	0,02525
30	0,026730	0,162104	0,000326	1,000855	0,187091	0,02499
40	0,018177	0,140146	0,000277	1,001207	0,164893	0,02475
50	0,012843	0,122722	0,000239	1,001640	0,147229	0,02451
60	0,009142	0,107590	0,000206	1,002204	0,131839	0,02425

***** As unidades cm^3 e cm são resultantes da análise dimensional do modelo matemático, que utilizou grandezas macroscópicas para definir um ajuste microscópico, e por isso seus resultados não tem relação com o sistema internacional de medidas.

TABELA 20 - Correlação do volume de ionômero de Nafion na camada catalisadora por modelagem matemática, considerando-se 3 contatos entre as partículas dos eletrocatalisadores.

Pd/C	Volume da 3ª calota esférica	Volume EC + IN + as 3 calótas esféricas	Raio relativo ao volume do EC	Fator de correção para R_{T3}	Raio total 3 em região fora do contato	Espessura da camada de IN após 3 contatos
$\%_{Pd}$	cm³*	cm³*	cm*	adm.	cm*	cm*
10	0,000557	0,091672	0,253637	1,000472	0,279847	0,02621
20	0,000422	0,044351	0,193757	1,000937	0,219792	0,02603
30	0,000351	0,027712	0,162104	1,001452	0,187999	0,02590
40	0,000301	0,019013	0,140146	1,002056	0,165914	0,02577
50	0,000262	0,013565	0,122722	1,002800	0,148363	0,02564
60	0,000229	0,009764	0,107590	1,003770	0,133092	0,02550

***** As unidades cm^3 e cm são resultantes da análise dimensional do modelo matemático, que utilizou grandezas macroscópicas para definir um ajuste microscópico, e por isso seus resultados não tem relação com o sistema internacional de medidas.

TABELA 21 - Correlação do volume de ionômero de Nafion na camada catalisadora por modelagem matemática, considerando-se 4 contatos entre as partículas dos eletrocatalisadores.

Pd/C	Volume da 4ª calota esférica	Volume EC + IN + as 4 calótas esféricas	Raio relativo ao volume do EC	Fator de correção para R_{T4}	Raio total 4 em região fora do contato	Espessura da camada de IN após 4 contatos
$\%_{Pd}$	cm³*	cm³*	cm*	adm.	cm*	cm*
10	0,000585	0,092257	0,253637	1,000665	0,280496	**0,026859**
**20	0,000450	0,044800	0,193757	1,001322	0,220617	**0,026859**
30	0,000378	0,028090	0,162104	1,002050	0,188963	**0,026859**
40	0,000328	0,019342	0,140146	1,002905	0,167004	**0,026859**
50	0,000289	0,013854	0,122722	1,003959	0,149581	**0,026859**
60	0,000255	0,010019	0,107590	1,005335	0,134448	**0,026859**

***** As unidades cm^3 e cm são resultantes da análise dimensional do modelo matemático, que utilizou grandezas macroscópicas para definir um ajuste microscópico, e por isso seus resultados não tem relação com o sistema internacional de medidas.
****** Referência de cálculo.

Os volumes e massas de ionômero de Nafion que resultaram na espessura da camada de IN de 0,026859 cm*, pelo M_{Mat} desenvolvido considerando quatro contatos, são apresentadas na TAB. 22.

TABELA 22 - Volume de ionômero de Nafion na camada catalisadora calculado por modelagem matemática, considerando-se 4 contatos entre as partículas dos eletrocatalisadores.

Paládio		Carbono		EC	Ionômero de Nafion			Espessura da camada catalisadora[1]
(mg.cm-²)	(%)	(%)	(mg.cm-²)	(mg.cm²)	(mg.cm²)	(cm³.cm-²)	(% NM)	(µm)
0,4	10	90	3,600	4,000	4,929	0,004346	55,20	180,2
0,4	*** 20**	**80**	**1,600**	**2,000**	**2,878**	0,002538	**59,00**	86,3
0,4	30	70	0,933	1,333	2,016	0,001778	60,19	53,5
0,4	40	60	0,600	1,000	1,508	0,001329	60,12	36,4
0,4	50	50	0,400	0,800	1,157	0,001020	59,12	25,7
0,4	60	40	0,267	0,667	0,890	0,000785	57,18	18,3

[1] Valor calculado. ***** Referência de cálculo.

Com as quantidades de IN calculadas pelo M_{Mat} (TAB. 22), foram preparados MEAs com Pd/C 10, 30, 40, 50 e 60 $\%_{Mm}$. Nas FIG. 60 e 61 são apresentados, respectivamente, os PCAs e as dC_{500mV}, em comparação aos de Pd/C 20$\%_{Mm}$ e na FIG. 62 as curvas de polarização desses MEAs nas temperaturas dos maiores desempenhos.

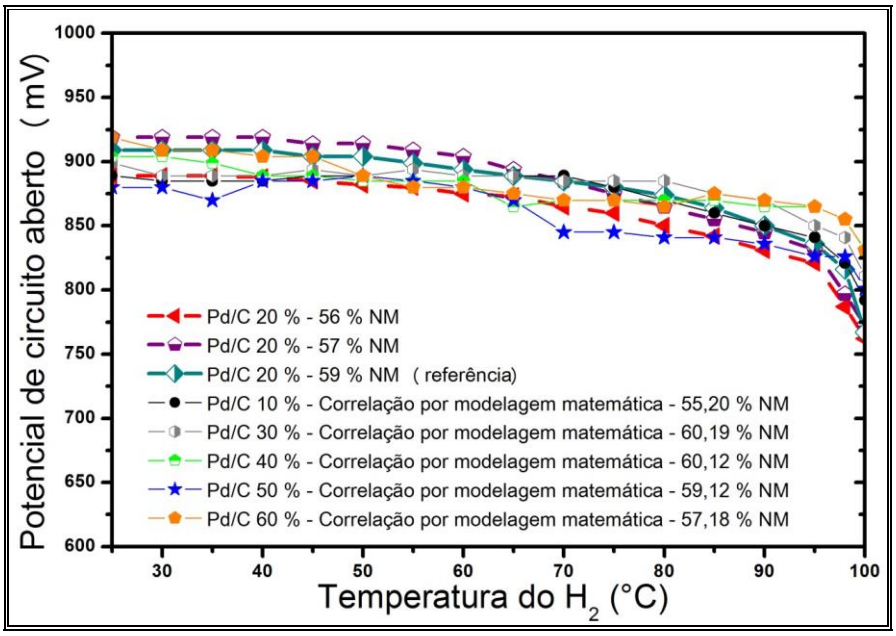


FIGURA 60 - Potenciais de circuito aberto de MEAs com ECs Pd/C de 10, 30, 40, 50 e 60 $\%_{Mm}$ com massa de IN calculada em função de um modelo volumétrico da estrutura da camada catalisadora, além dos PCAs de MEAs com Pd/C 20 $\%_{Mm}$ usando 56, 57 e 59 % NM. Os demais dados dos experimentos e da estrutura dos MEAs são iguais aos apresentados na FIG. 61.

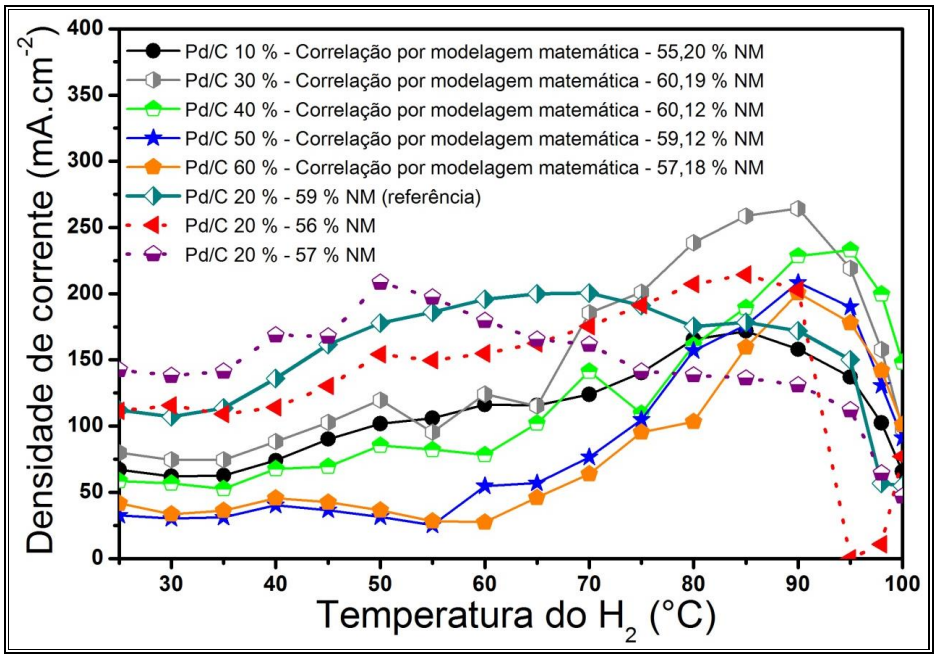


FIGURA 61 - Densidades de corrente a 500 mV de MEAs com ECs Pd/C de 10, 30, 40, 50 e 60 $\%_{Mm}$ com massa de IN calculada em função de um modelo volumétrico da estrutura da camada catalisadora, além das dC_{500mV} de MEAs com Pd/C 20 $\%_{Mm}$ usando 56, 57 e 59 % NM. Estrutura com Membranas Nafion 115, GDLs MF15, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mgPd.cm^{-2}$. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura.

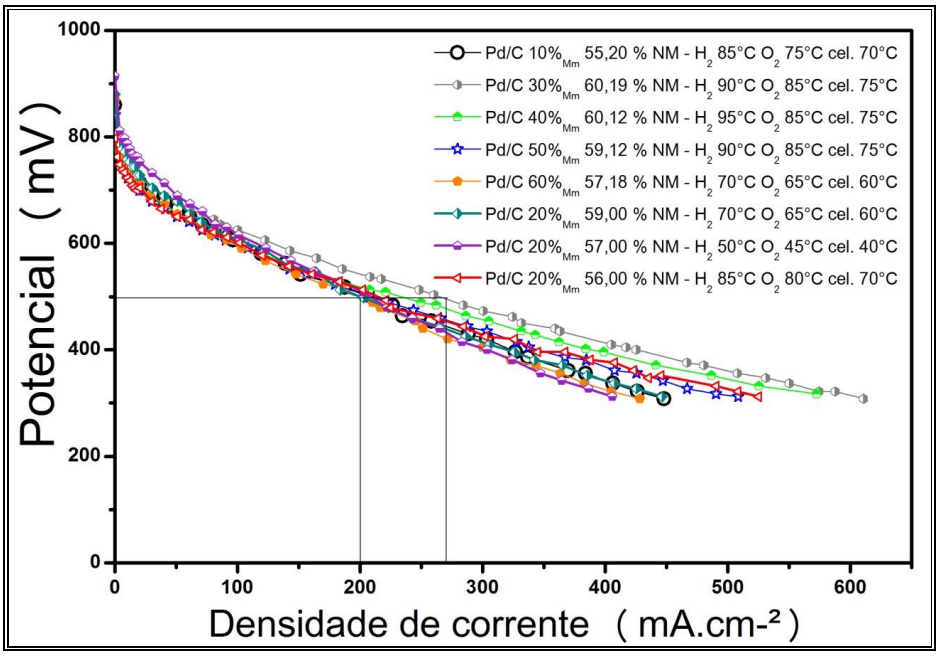


FIGURA 62 - Curvas de polarização de MEAs nas temperaturas dos maiores desempenhos. MEAs com ECs Pd/C de 10, 30, 40, 50, e 60 $\%_{Mm}$ com massa de IN calculada em função de um modelo volumétrico da estrutura da camada catalisadora, além das curvas de polarização de MEAs com Pd/C 20 $\%_{Mm}$ usando 56, 57 e 59 % NM. Estruturas com Membranas Nafion 115, GDLs MF15, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mgPd.cm^{-2}$. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura.

Na análise da FIG. 60 verificou-se que os PCAs obtidos dos MEAs com os ECs Pd/C 10, 30, 40, 50 e 60 $\%_{Mm}$ foram superiores aos de Pd/C 20 $\%_{Mm}$ com 56 % NM em quase todas as temperaturas avaliadas, estando, portanto, mais próximos aos do padrão (Pd/C 20 $\%_{Mm}$ com 59 % NM) que os obtidos com os outros critérios estudados. Acima de 65 °C verificou-se que os PCAs de MEAs com Pd/C 10 $\%_{Mm}$ foram iguais aos do padrão (Pd/C 20 $\%_{Mm}$) e, também, que os PCAs de MEAs com Pd/C 30, 40 e 60 $\%_{Mm}$ chegaram a superá-los. No potencial de 500 mV (FIG. 61) foram obtidas densidades de corrente para MEAs com Pd/C 30 e 40 $\%_{Mm}$ superiores às obtidas com Pd/C 20 $\%_{Mm}$ em até 23 % (Pd/C 30 $\%_{Mm}$), o que não ocorreu com nenhum dos outros critérios estudados. Nas curvas de polarização da FIG. 62, verificou-se que o maior desempenho obtido com Pd/C 30 $\%_{Mm}$ a 500 mV (FIG. 61) ocorreu em toda a região de queda ôhmica, enquanto o MEA com Pd/C 40 $\%_{Mm}$, que teve um PCA semelhante (FIG. 60), teve um sobrepotencial maior na região de ativação, com recuperação ao longo da curva de polarização, chegando a 500 mV com densidades de corrente bastante próximas as de Pd/C 30 $\%_{Mm}$. Verificou-se também que os perfis de todas as curvas não apresentaram polarização por transporte de massa até 300 mV.

Diante desses resultados concluiu-se que a correlação da quantidade de ionômero de Nafion na camada catalisadora por modelagem matemática, considerando relações volumétricas e 4 contatos entre as partículas dos ECs, foi o critério mais eficiente dentre os estudados. Concluiu-se também que, para MEAs preparados com uso de membrana Nafion 115 e GDL MF15, o percentual entre paládio e carbono Vulcan XC72 (*in natura*) de ser selecionado em função da temperatura de operação. Segundo os resultados, é indicado o uso das espessuras obtidas (TAB. 22) com Pd/C 20 $\%_{Mm}$ para aplicações entre 25 e 70 °C; com Pd/C 30 $\%_{Mm}$ para aplicações entre 75 e 90 °C; e com Pd/C 40 $\%_{Mm}$ para aplicações entre 95 e 100 °C.

Na TAB. 22 e nas FIG. 60, 61 e 62 verificou-se que MEAs com Pd/C 50 $\%_{Mm}$ usaram 59,12 % NM, valor muito similar aos 59,0 % NM da correlação em massa, porém resultaram em densidades de corrente consideravelmente superiores acima de 70 °C. Na FIG. 63 são apresentadas as dC_{500mV} de MEAs com Pd/C 50 $\%_{Mm}$ com os 4 critérios de correlação estudados.

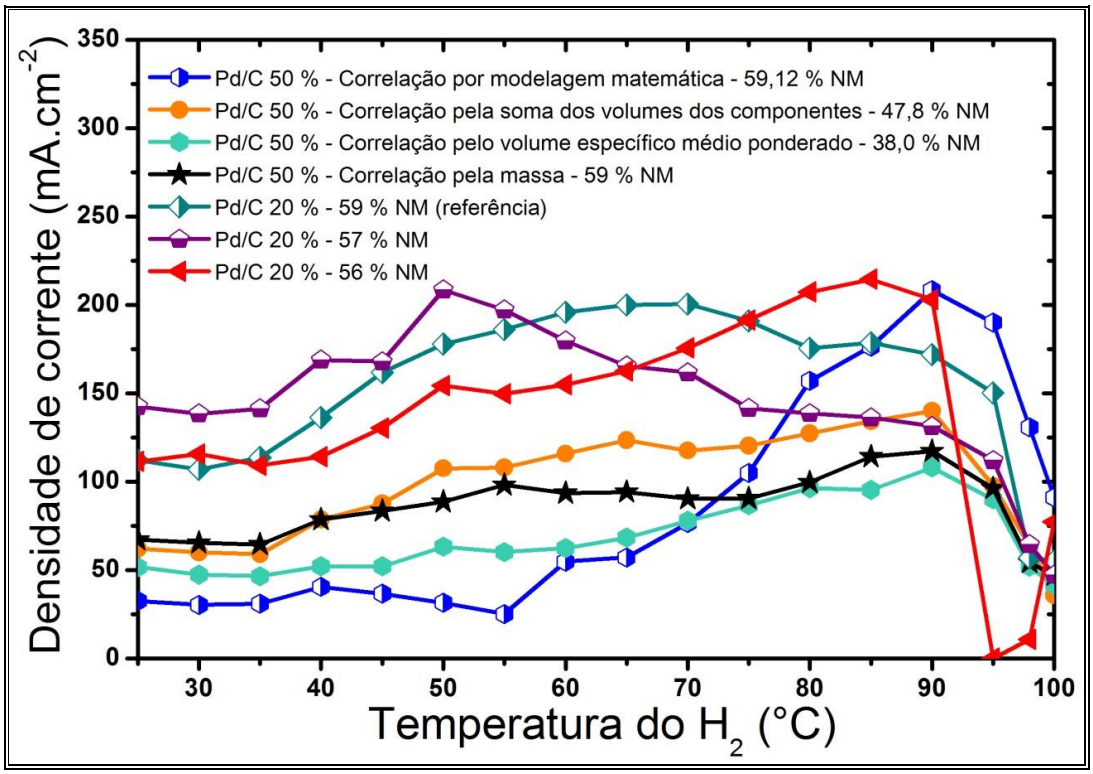


FIGURA 63 - Densidades de corrente a 500 mV de MEA com Pd/C 50 $\%_{Mm}$ e massas de IN calculadas pelos 4 critérios estudados, além das dC_{500mV} de MEAs com Pd/C 20 $\%_{Mm}$ usando 56 e 57 % NM. Estruturas com Membranas Nafion 115, GDLs MF15, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mgPd.cm^{-2}$. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura.

Ao analisar a FIG. 63 verificou-se que MEAs com Pd/C 50 $\%_{Mm}$ usando 59,00 % NM resultaram em densidades de corrente a 500 mV (dC_{500mV}) superiores às obtidas com 59,12 % NM até 70 °C e que, acima dessa temperatura, houve inversão desse comportamento. A princípio tais diferenças de dC_{500mV} para Pd/C 50 $\%_{Mm}$ em função de uma variação de 0,12 % NM não eram esperadas. Porém, considerando que, no ajuste do percentual de IN para o EC Pd/C 20 $\%_{Mm}$ (FIG. 30), foram verificadas diferenças de dC_{500mV} semelhantes entre MEAs com 58 e 59 % NM, em função das diferentes microestruturas formadas (FIG. 31), e considerando que, ao longo desse estudo, CCs com menores espessas mostraram-se mais susceptíveis a variações de desempenho em função de encharcamento ou ressecamento da membrana. Compreendeu-se que, entre 59,00 e 59,12 % NM, pode ter ocorrido mudanças nas microestruturas formadas e nos mecanismos de transporte de gases e reagentes capazes de causar a inversão de desempenhos (dC_{500mV}) verificada na FIG. 63 a 70 °C.

Por outro lado, em todos os experimentos realizados com Pd/C 50 e 60 $\%_{Mm}$ houve reprodutibilidade no sentido de que novos MEAs preparados com as mesmas composições apresentaram os mesmos resultados, porém um mesmo MEA não apresentou resultados similares ao ser avaliado por 2 ou 3 dias consecutivos, o que indicou uma acentuada fragilidade de camadas catalisadoras com menos de 25 µm (TAB. 22), nas condições de operação utilizadas, e mostrou a possibilidade dessas degradações terem ocorrido durante a realização dos experimentos considerados. Essa provável degradação explicaria porque as densidades de corrente de MEAs com Pd/C 50 e 60 $\%_{Mm}$ não superaram as de MEAs com Pd/C 30 e 40 $\%_{Mm}$ em temperaturas acima de 90 °C, nas quais menores espessuras (TAB. 22) deveriam favorecer o gerenciamento de água pela proximidade entre a membrana e as GDLs. Na FIG. 64 são apresentadas as dC_{500mV}/ASE obtidas dos MEAs com Pd/C de 10 a 60 $\%_{Mm}$ e quantidades de ionômero de Nafion resultantes da correlação pelo modelo matemático (M_{mat}).

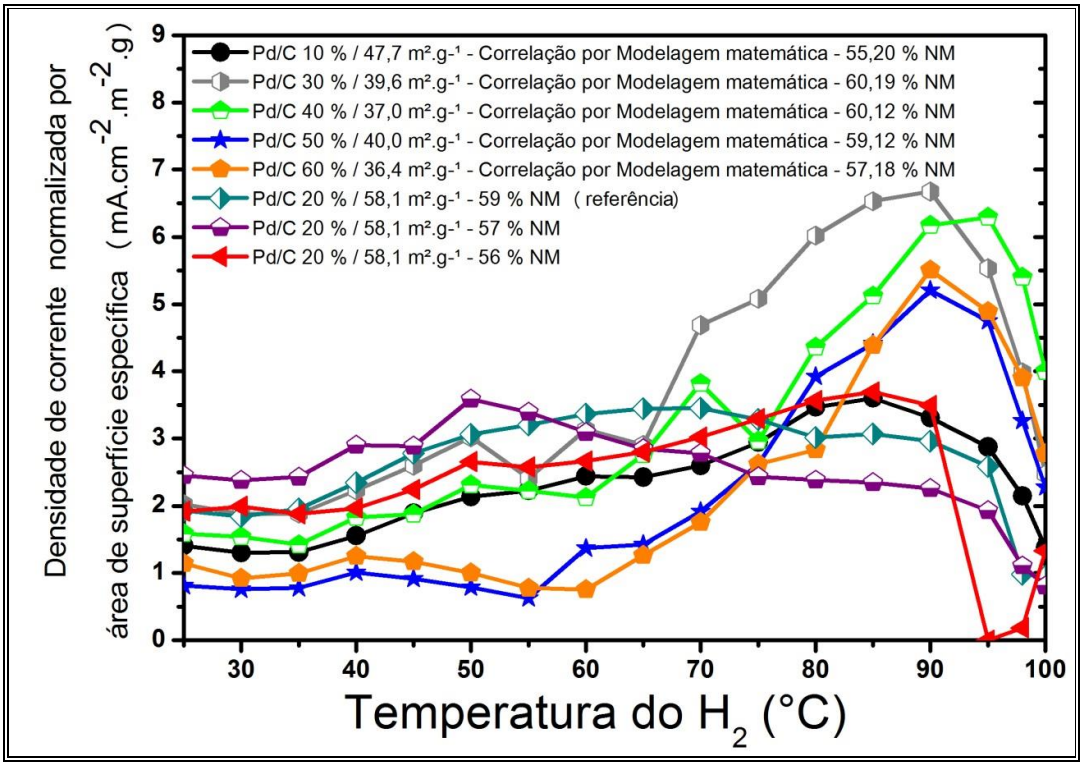


FIGURA 64 - Densidades de corrente a 500 mV (FIG. 61) divididas pelas áreas de superfície específicas dos ECs. Valores para MEAs com ECs Pd/C de 10, 30, 40, 50 e 60 $\%_{Mm}$ com massa de IN calculada em função de um modelo volumétrico da estrutura da camada catalisadora, além das dC_{500mV}/ASE de MEAs com Pd/C 20 $\%_{Mm}$ usando 56, 57 e 59 % NM. Estruturas com Membranas Nafion 115, GDLs MF15, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mgPd.cm^{-2}$.

A partir da análise da FIG. 64 (dC_{500mV}/ASE) verificou-se que, se todos os ECs tivessem a mesma área de superfície específica, o maior desempenho obtido com Pd/C 30 $\%_{Mm}$ superaria em 80 % o obtido com Pd/C 20$\%_{Mm}$. Verificou-se, também, que o máximo desempenho dos MEAs aumentaria em função do percentual de paládio de 10 até 30 $\%_{Mm}$ e diminuiria acima desse percentual. Essa relação lógica demonstrou um efeito significativo da espessura da CC e que, mediante o desenvolvimento de ECs que resultem em CCs com espessura em torno de 50 µm (TAB. 22) e tenham alta área de superfície específica, serão obtidos MEAs com desempenho significativamente maiores.

Pela análise das FIG. 61 e 64, verificou-se também que MEAs com espessuras reduzidas (Pd/C 30, 40, 50 e 60 $\%_{Mm}$) tiveram aumentos significativos nos valores de dC_{500mV} e dC_{500mV}/ASE acima de 70 °C, os quais foram seguidos das quedas que comumente ocorrem acima de 90 ou 95 °C, em função do acúmulo de água na célula. Então, com base nos resultados discutidos anteriormente, assumiu-se que essas melhoras entre 70 e 90 °C (ou 95 °C) ocorreram em função da umidificação que o equilíbrio entre as características dos MEAs e as condições de operação proporcionaram às membranas e, concluiu-se que as oscilações de densidade de corrente verificadas abaixo de 70 °C foram influenciadas pela umidificação inadequada da membrana. Esse problema pode ser corrigido a partir do desenvolvimento de GDLs com menor quantidade de PTFE, resultando em um aumento do desempenho de MEAs com Pd/C 30 $\%_{Mm}$ entre 25 e 100 °C. Assim, sugere-se para trabalhos futuros a continuidade desta investigação.

Diante da complexidade do cálculo da quantidade de IN pelo critério de correlação desenvolvido, para sistematizar os resultados obtidos e contribuir com trabalhos futuros, a FIG. 65 apresenta as relações entre os percentuais em massa de ionômero de Nafion e do Vulcan XC72, utilizados nos ECs, com os 4 critérios de correlação estudados e a FIG. 66 apresenta as relações entre os volumes dos ECs e as massas de IN, obtidas pelos 4 critérios estudados.

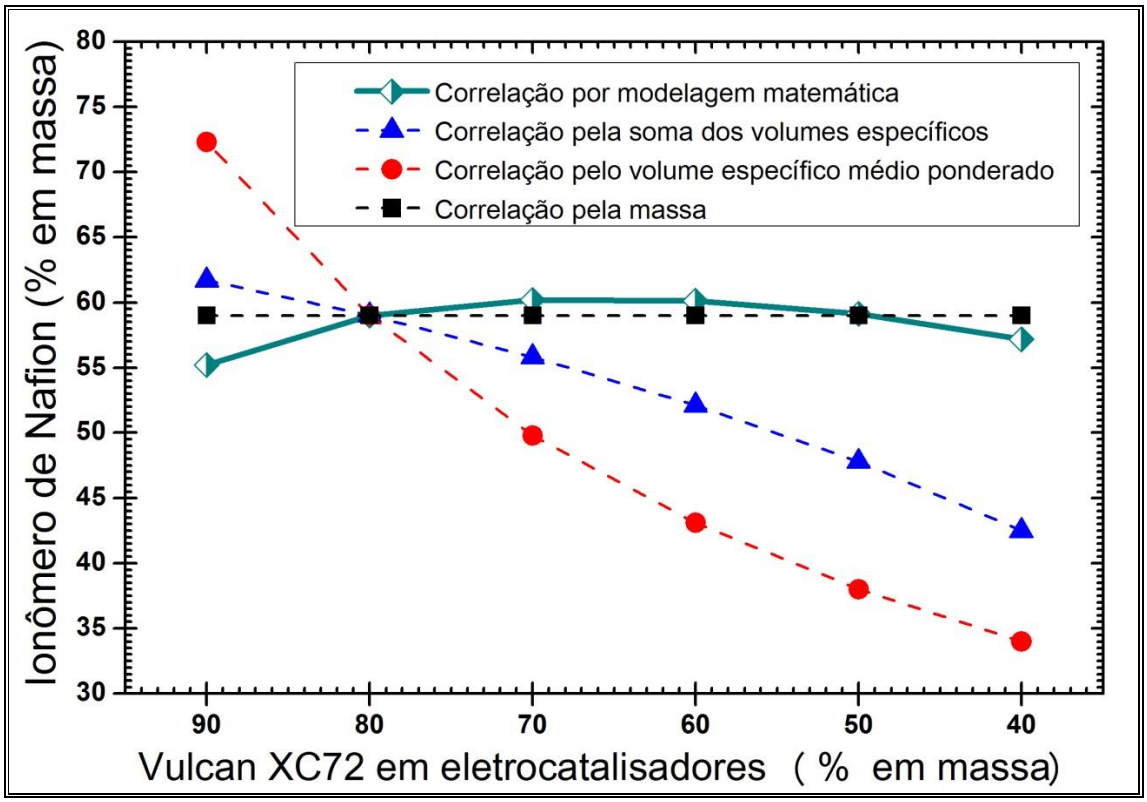


FIGURA 65 - Relações entre os percentuais em massa de ionômero de Nafion e de Vulcan XC72 utilizados nos ECs pelos 4 critérios de correlação estudados. Melhores valores obtidos por modelagem matemática.

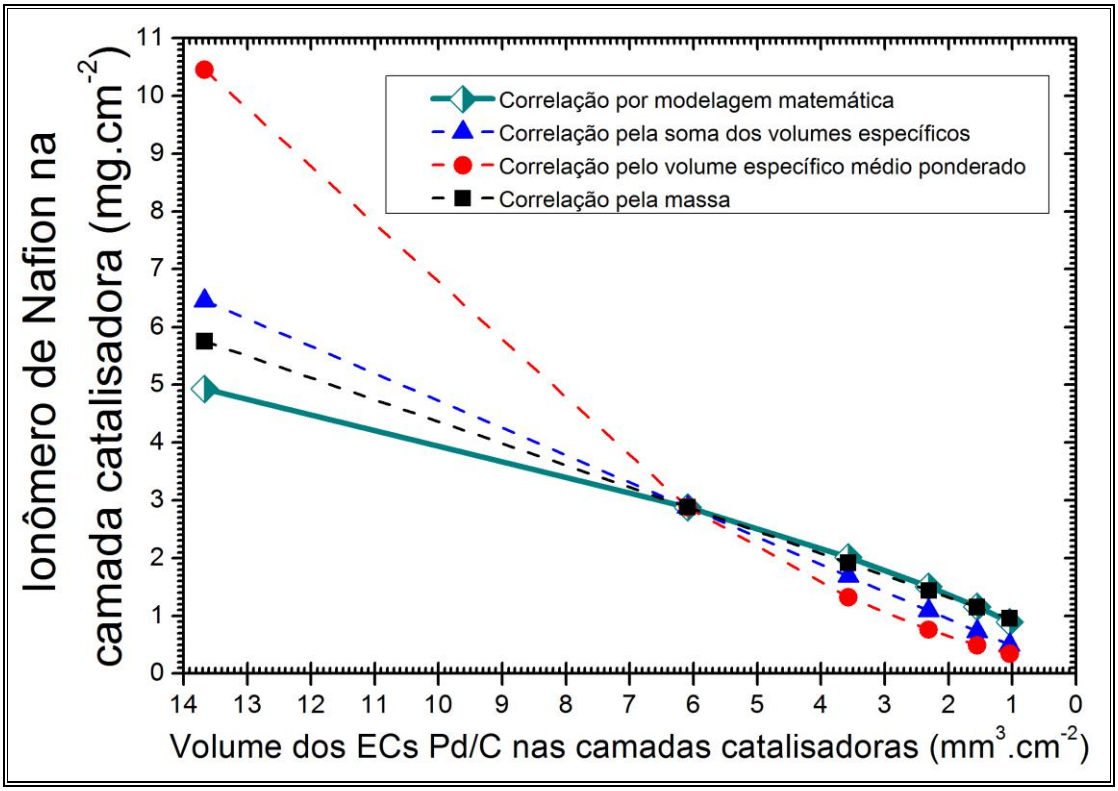


FIGURA 66 - Relação entre as massas de ionômero de Nafion e os volumes dos ECs na camada catalisadora pelos 4 critérios de correlação estudados. Melhores valores obtidos por modelagem matemática.

Com base nos resultados obtidos entre 25 e 100 °C pelos critérios de correlação estudados e nas relações apresentadas nas FIG. 65 e 66 podem ser obtidas aproximações das quantidades de ionômero de Nafion adequadas ao preparo de MEAs com ECs de variadas composições para diferentes temperaturas de operação. A validação dessas relações para ECs com outros materiais suportes deve ser realizada em trabalhos futuros.

Diante dos resultados obtidos com as condições de síntese conhecidas, considerando que Vulcan XC72 é o material suporte do EC em estudo e que seu uso apresentou maiores densidades de corrente entre 25 e 70 °C com menores oscilações em função das mudanças de temperatura com Pd/C 20 $\%_{Mm}$ e Pt/C 20 $\%_{Mm}$, usando 59 % NM, o preparo de CC com ECs usando 20 % de massa metálica e 59 % NM foi adotada para a continuidade dos experimentos.

5.3 Estudos da formação de ligas PdPt/C para cátodos

Após definida a composição do ânodo otimizada, com EC Pd/C 20 $\%_{Mm}$ e 59 % NM, foi iniciado o estudo de ligas metálicas à base de paládio, visando a obtenção, em cátodos, de desempenhos semelhantes aos obtidos com o EC Pt/C 20 $\%_{Mm}$ sintetizado. Para isso, foram produzidos ECs com precursores de paládio e platina, objetivando a formação de ligas destes metais sobre o carbono Vulcan XC72 (PdPt/C). Na FIG. 67 são apresentados os difratogramas de raios-X dos ECs Pd/C, Pt/C e das ligas PdPt/C sintetizadas, todos com 20 $\%_{Mm}$.

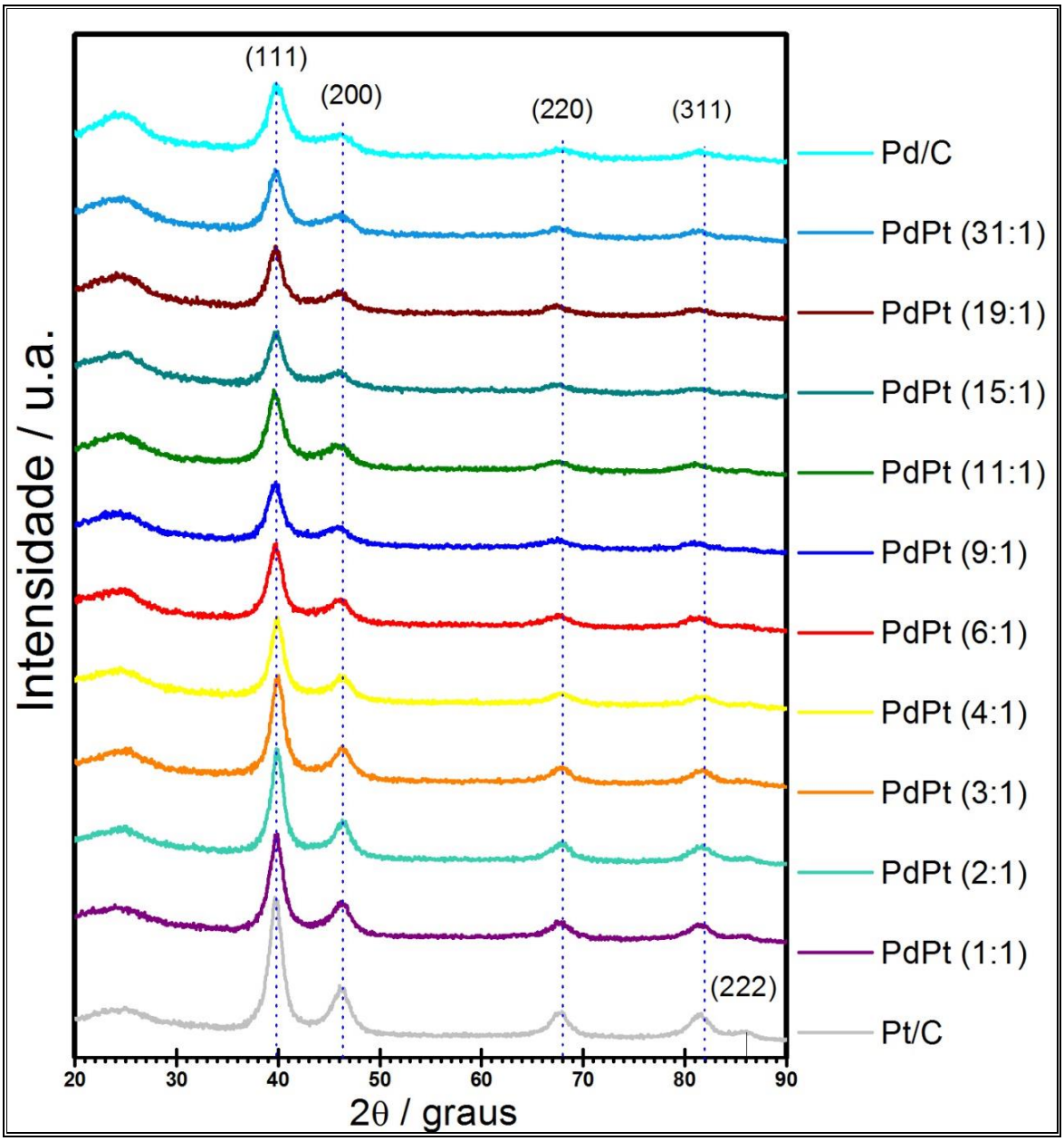


FIGURA 67 - Difratogramas de Raios-X dos ECs Pd/C, Pt/C e das ligas PdPt/C sintetizados com 20 % de massa metálica.

Pela análise dos difratogramas da FIG. 67, verificou-se a presença de um pico largo em 2θ próximo a 25º, correspondente ao suporte de carbono e de picos correspondentes aos planos (111), (200), (220) e (311) da estrutura cubicas de face centrada dos metais. Como os valores de 2θ obtidos para paládio e platina são muito próximos (40,10º, 46,40º, 68,1º e 82,0º para o paládio e 40º, 47º, 67º e 82º para a platina), os parâmetros de rede dos ECs foram calculados para confirmar a formação de ligas. Os valores são apresentados na TAB. 23.

TABELA 23 - Parâmetro de rede das ligas PdPt/C.

Liga	Parâmetro de rede (nm)
PdPt 31:1	0,3934
PdPt 19:1	0,3930
PdPt 15:1	0,3907
PdPt 11:1	0,3912
PdPt 9:1	0,3919
PdPt 6:1	0,3926
PdPt 4:1	0,3889
PdPt 3:1	0,3905
PdPt 2:1	0,3899
PdPt 1:1	0,3921

A diferença entre os parâmetros de rede obtidos confirmou que houve a formação de ligas nos ECs e a ausência de uma progressividade entre seus valores, em função do aumento da proporção de platina na mistura, confirmou que as ligas foram formadas em diferentes graus, que não foram avaliados. Na TAB. 24 são apresentadas as razões atômicas nominais, os valores obtidos por EDX e os percentuais de metais e carbono em massa, determinados por termogravimetria.

TABELA 24 - Razão atômica nominais e razões atômicas em massa das ligas PdPt/C. Percentuais das ligas em massa, determinados por EDX, e razões entre metais e carbono determinados por Análise Termo Gravimétrica.

Razão atômica Nominal		Percentual atômico Nominal		Percentual atômico analisado por EDX			Análise Termogravimétrica		
Pd	Pt	Pd (%)	Pt (%)	Pd (%)	Pt (%)	Desvio médio (%)	Carbono (%)	Metal (%)	Desvio médio (%)
31	1	96,88	3,13	96,40	3,60	3,42	77,82	22,18	1,32
19	1	95,00	5,00	94,77	5,23	0,58	85,25	14,75	3,31
15	1	93,75	6,25	93,21	6,79	1,65	75,68	24,32	3,06
11	1	91,67	8,33	89,76	10,24	0,42	82,38	17,62	5,71
9	1	90,00	10,00	87,15	12,85	0,70	75,68	24,32	4,10
6	1	85,71	14,29	82,67	17,33	0,08	75,75	24,25	3,07
4	1	80,00	20,00	78,22	21,78	0,13	77,29	22,71	2,58
3	1	75,00	25,00	73,33	26,67	0,12	77,25	22,75	2,63
2	1	66,67	33,33	67,37	32,63	0,06	76,60	23,40	4,23
1	1	50,00	50,00	51,10	48,90	2,38	74,55	25,45	1,54

A partir dos dados da TAB. 24 verificou-se que as composições das ligas foram semelhantes aos valores nominais, com desvios entre 0,06 e 3,4 % em relação às razões entre os metais e desvios de 1,32 a 5,71 % em relação às razões entre metais e carbono. Na FIG. 68 de (a) a (k) são apresentadas imagens dos ECs PdPt/C e Pt/C obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão.

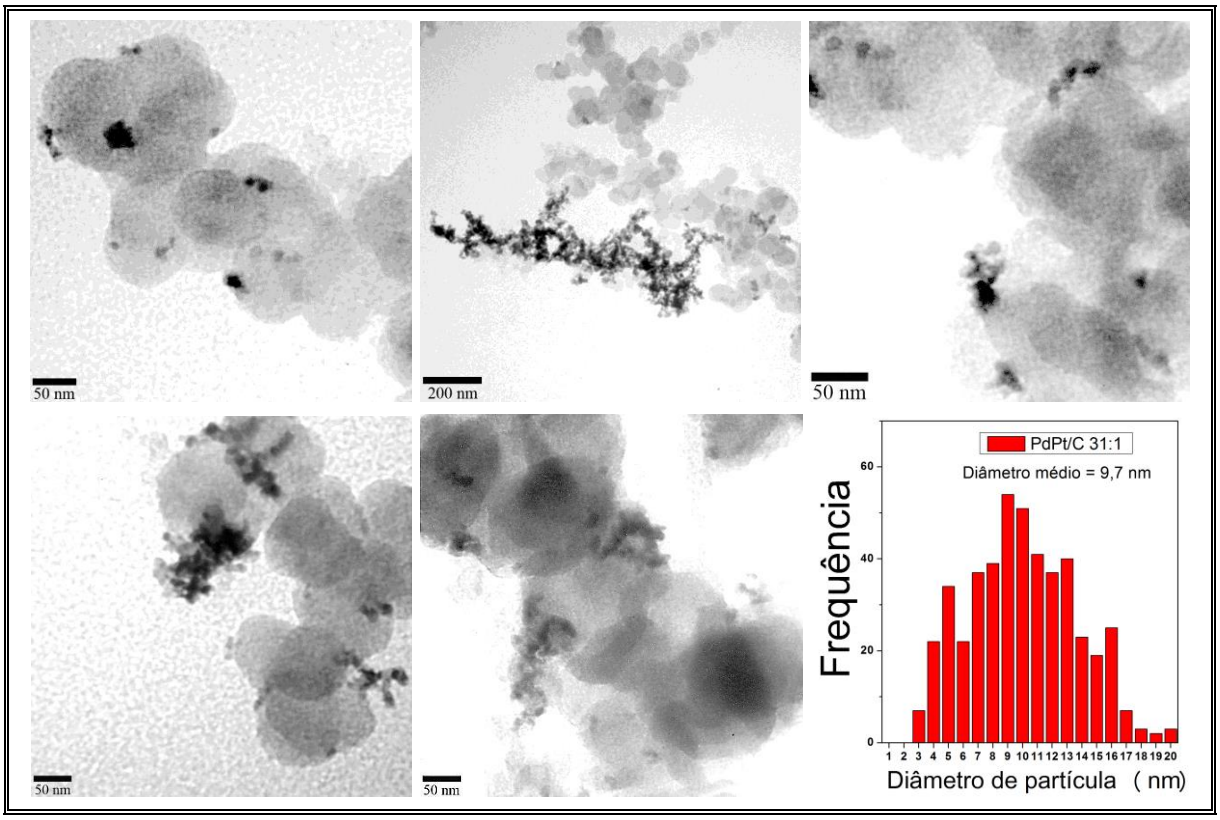


FIGURA 68 (a) - Imagens do eletrocatalisador PdPt/C com razão atômica 31:1 e 20 % de massa metálica, obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão e a respectiva distribuição de diâmetros de partículas.

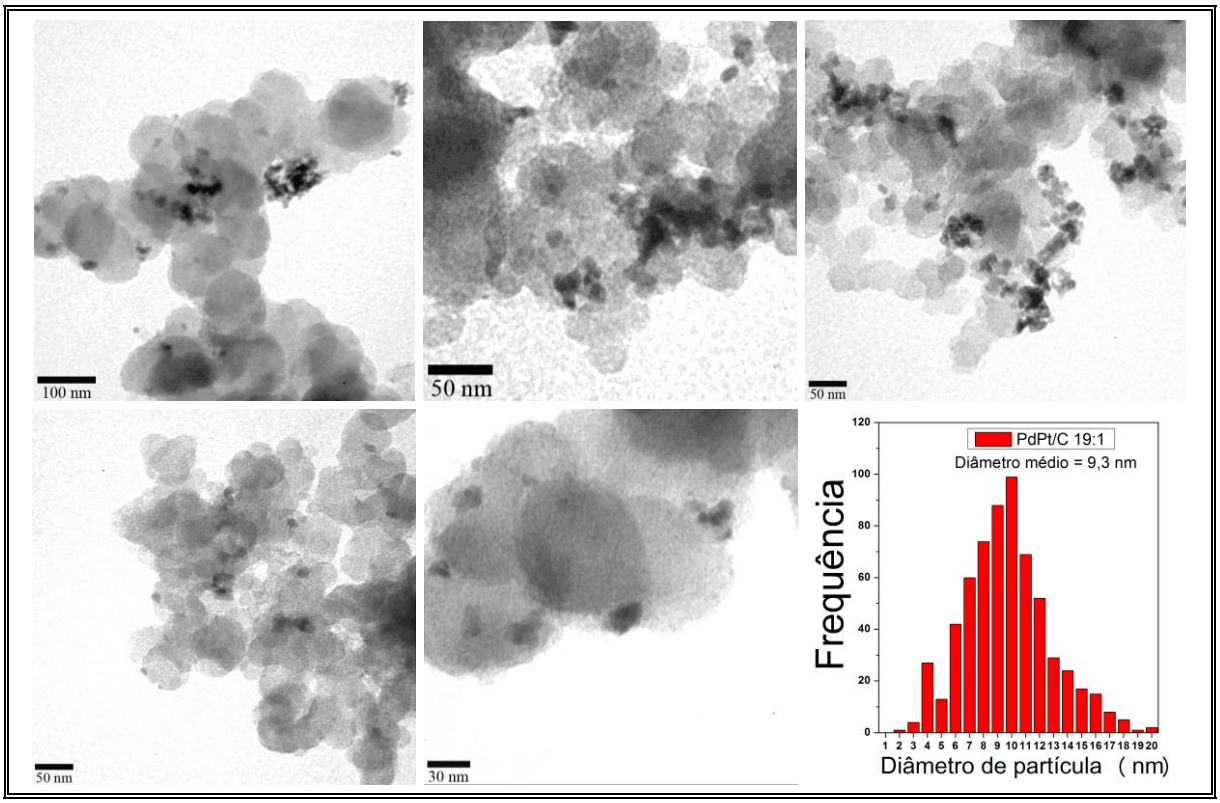


FIGURA 68 (b) - Imagens do eletrocatalisador PdPt/C com razão atômica 19:1 e 20 % de massa metálica, obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão e a respectiva distribuição de diâmetros de partículas.

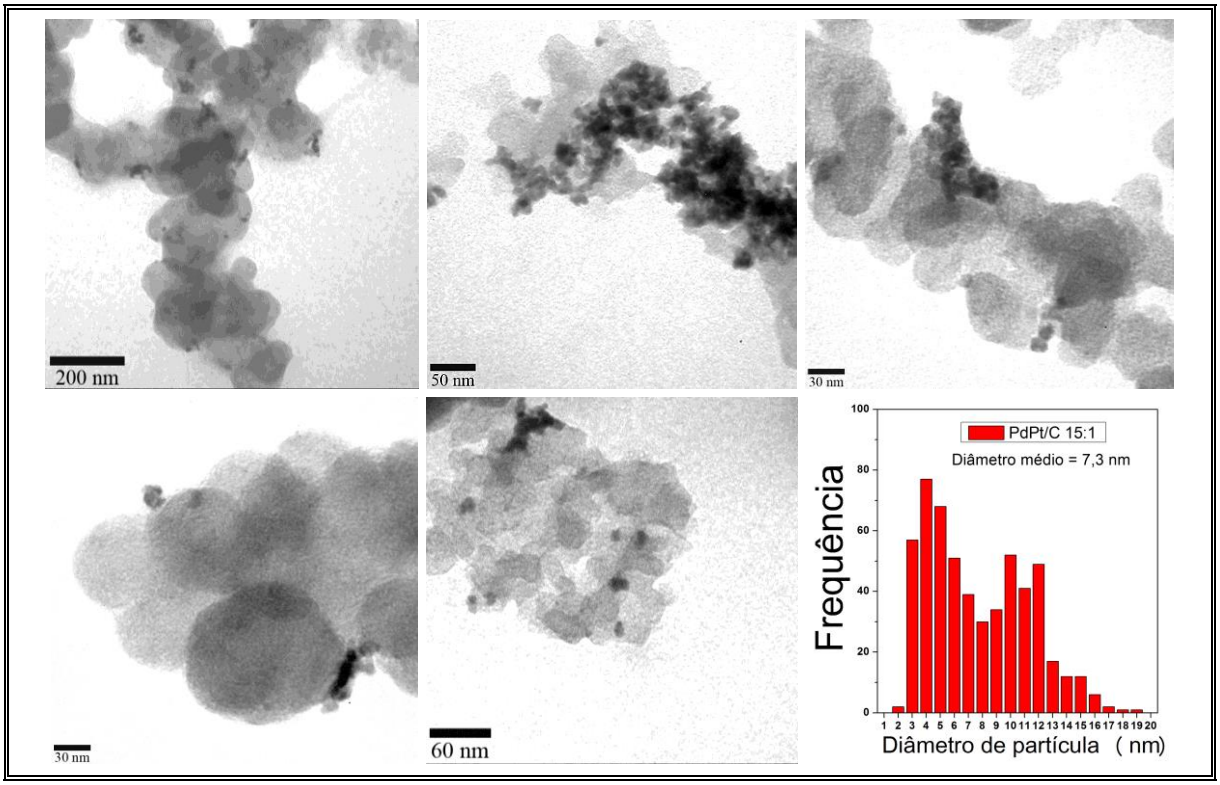


FIGURA 68 (c) - Imagens do eletrocatalisador PdPt/C com razão atômica 15:1 e 20 % de massa metálica, obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão e a respectiva distribuição de diâmetros de partículas.

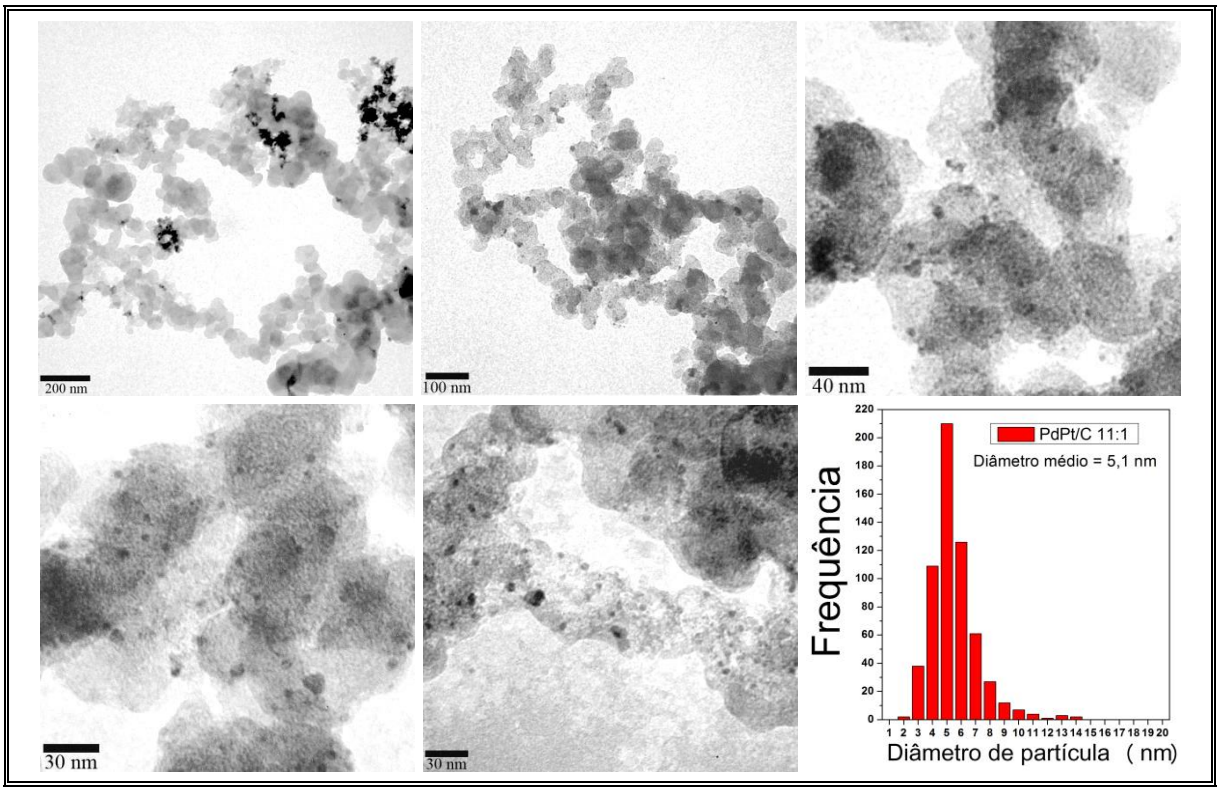


FIGURA 68 (d) - Imagens do eletrocatalisador PdPt/C com razão atômica 11:1 e 20 % de massa metálica, obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão e a respectiva distribuição de diâmetros de partículas.

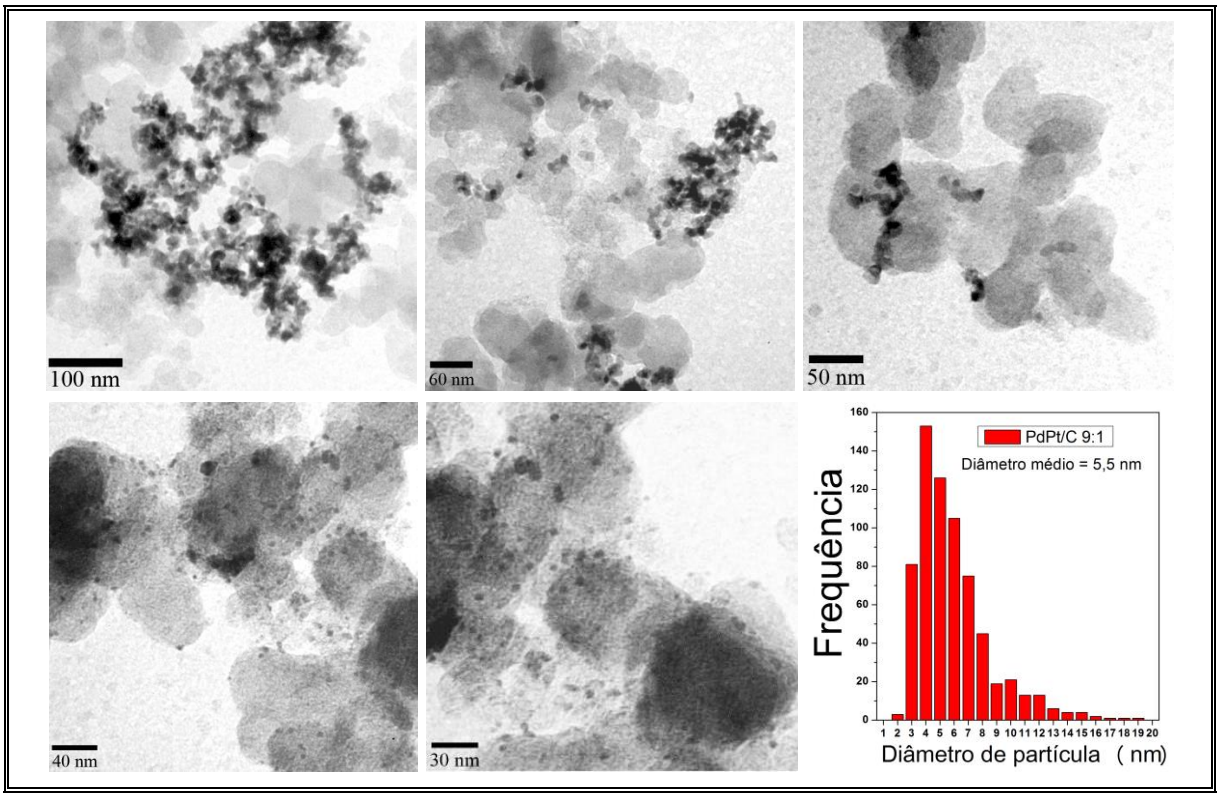


FIGURA 68 (e) - Imagens do eletrocatalisador PdPt/C com razão atômica 9:1 e 20 % de massa metálica, obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão e a respectiva distribuição de diâmetros de partículas.

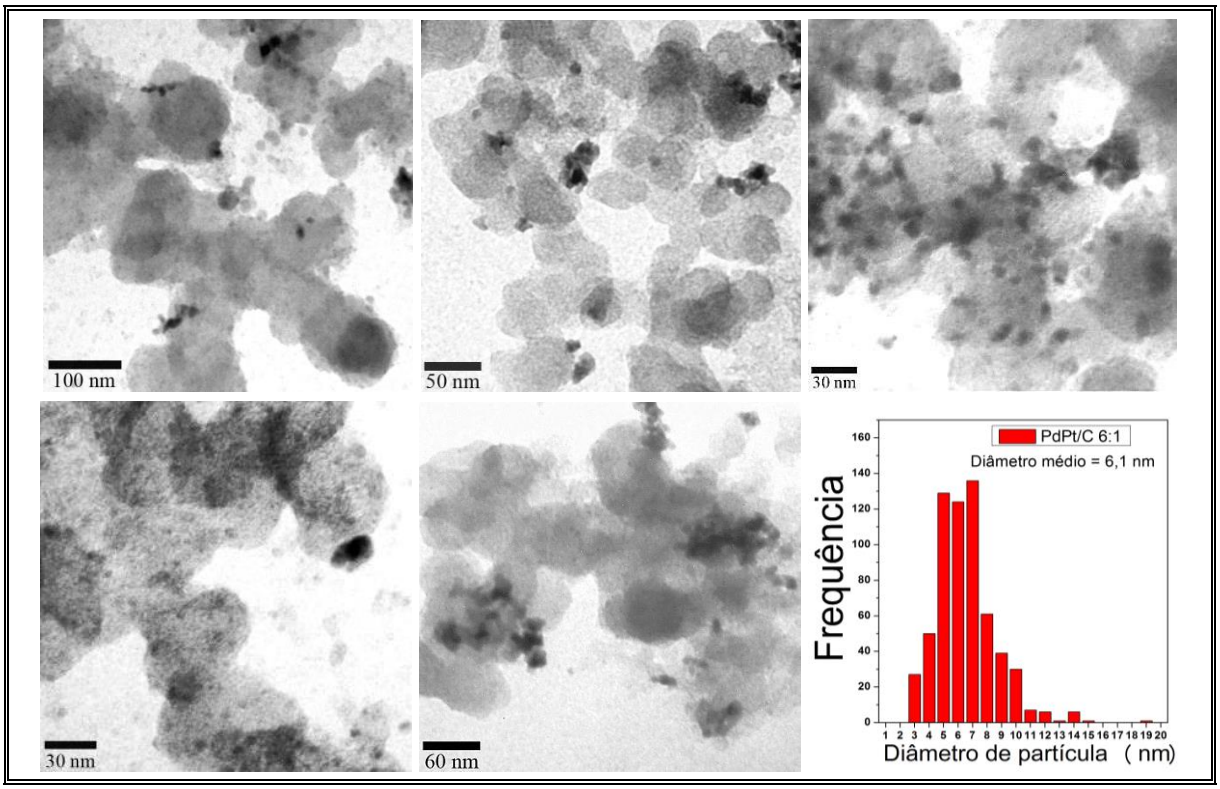


FIGURA 68 (f) - Imagens do eletrocatalisador PdPt/C com razão atômica 6:1 e 20 % de massa metálica, obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão e a respectiva distribuição de diâmetros de partículas.

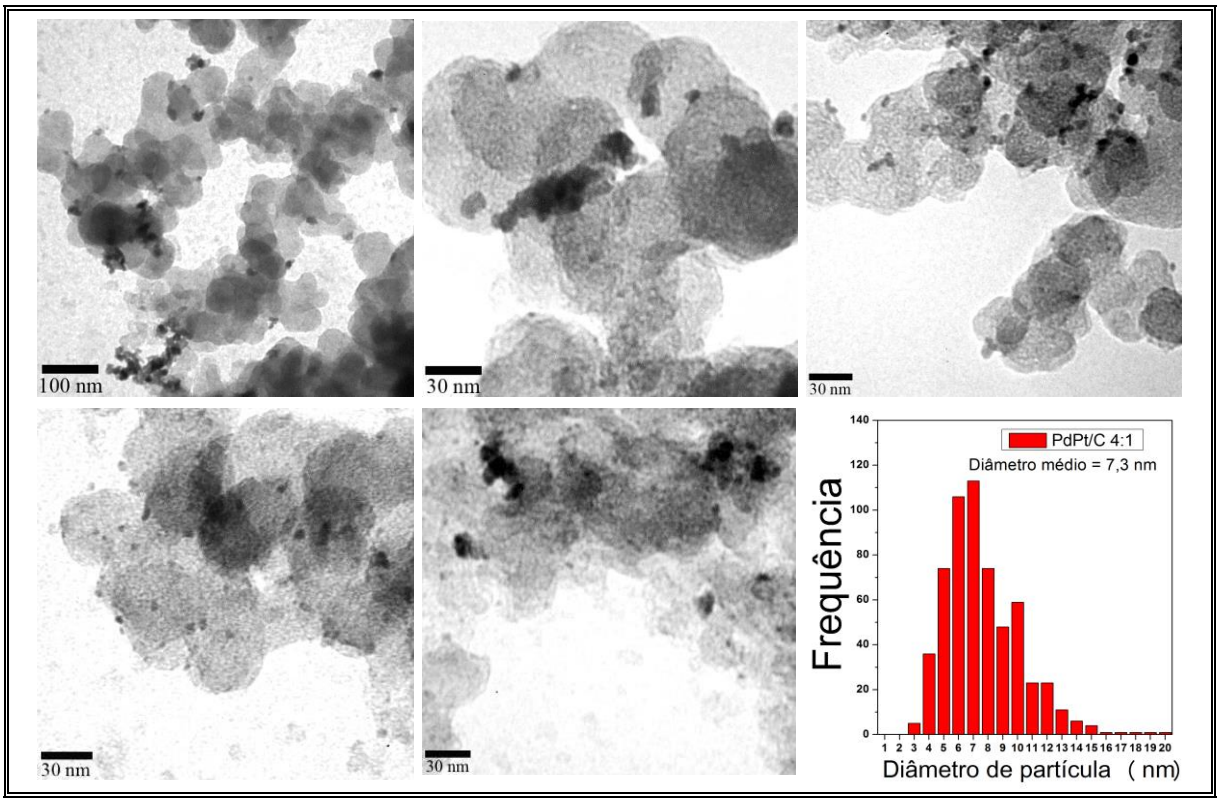


FIGURA 68 (g) - Imagens do eletrocatalisador PdPt/C com razão atômica 4:1 e 20 % de massa metálica, obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão e a respectiva distribuição de diâmetros de partículas.

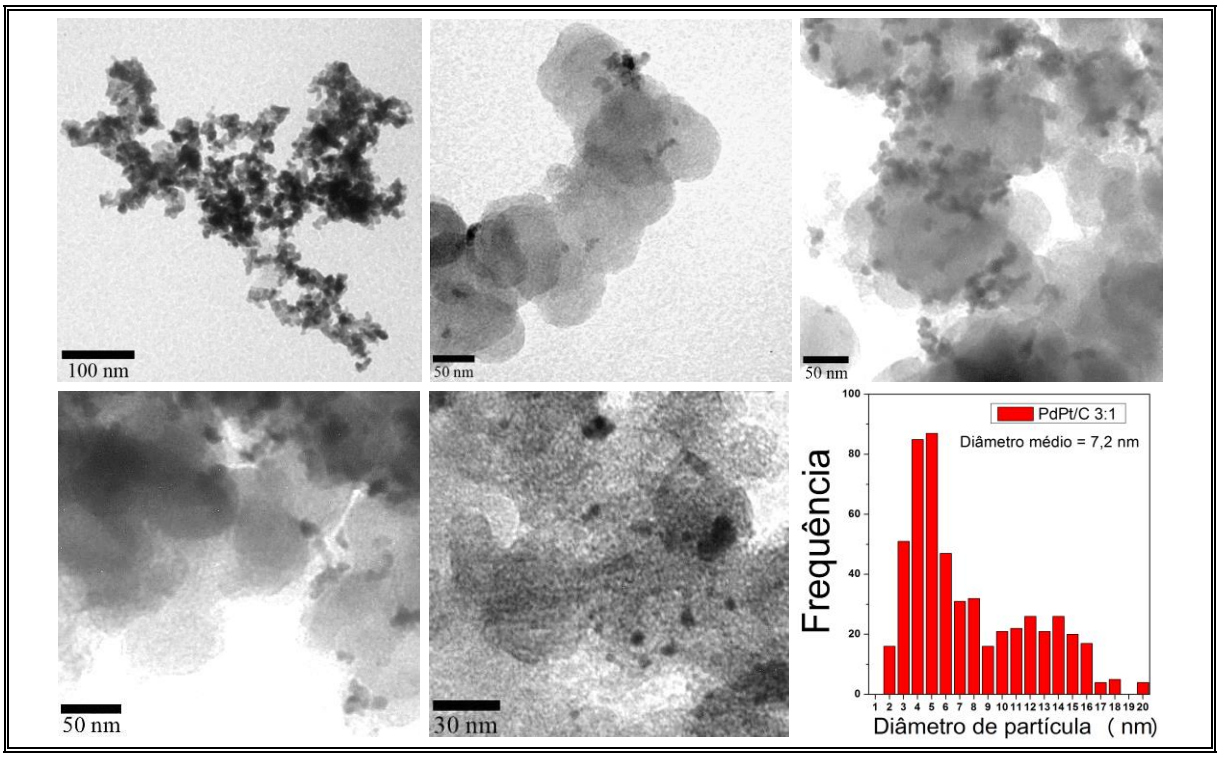


FIGURA 68 (h) - Imagens do eletrocatalisador PdPt/C com razão atômica 3:1 e 20 % de massa metálica, obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão e a respectiva distribuição de diâmetros de partículas.

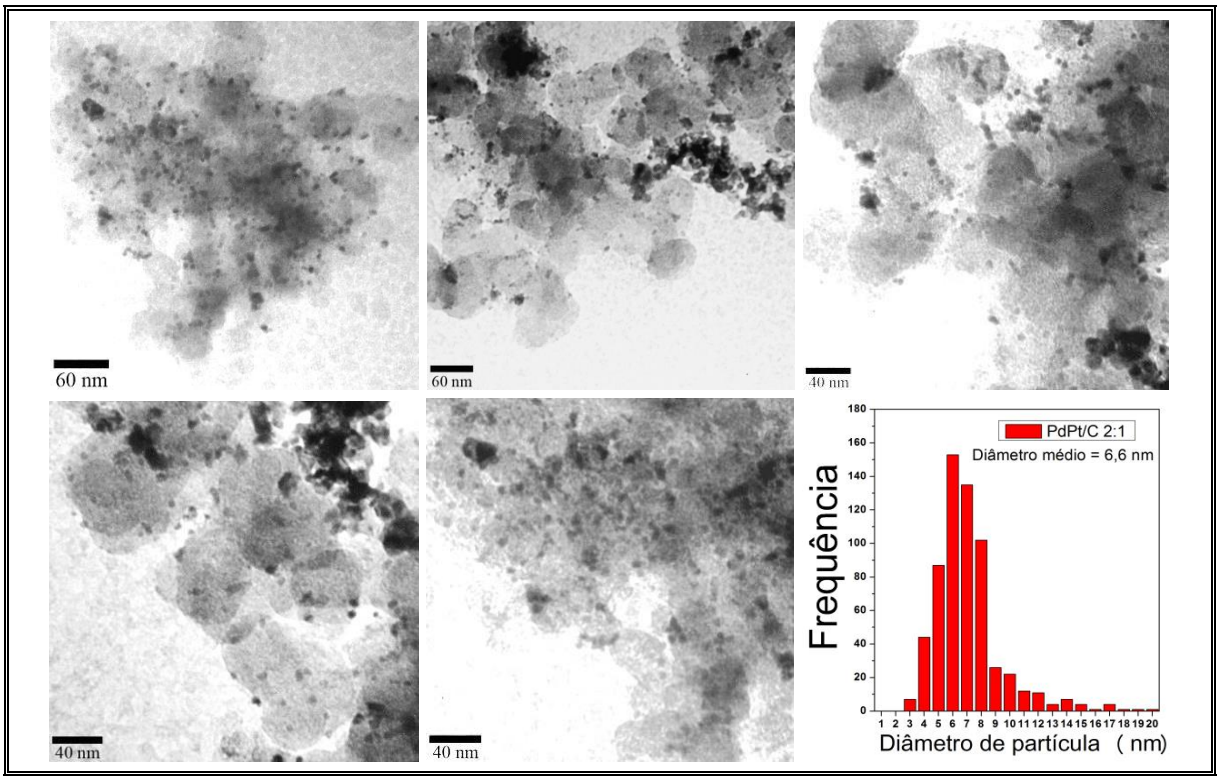


FIGURA 68 (i) - Imagens do eletrocatalisador PdPt/C com razão atômica 2:1 e 20 % de massa metálica, obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão e a respectiva distribuição de diâmetros de partículas.

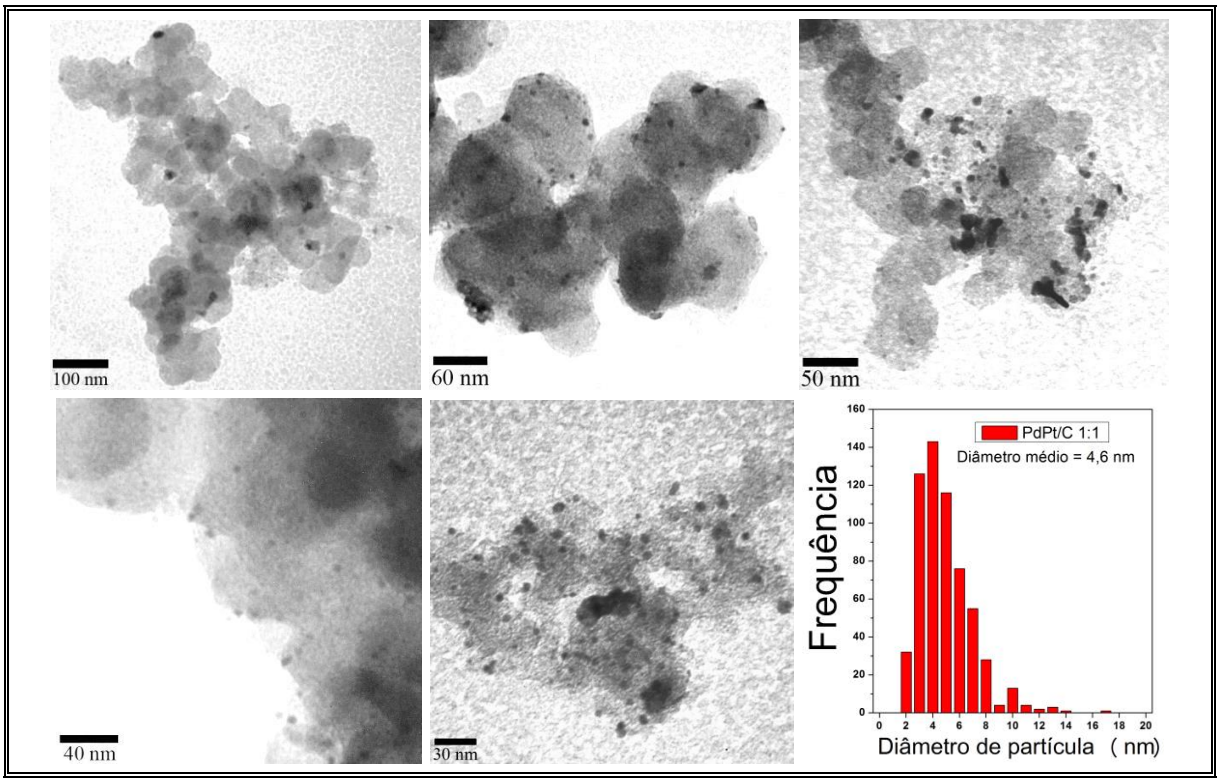


FIGURA 68 (j) - Imagens do eletrocatalisador PdPt/C com razão atômica 1:1 e 20 % de massa metálica, obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão e a respectiva distribuição de diâmetros de partículas.

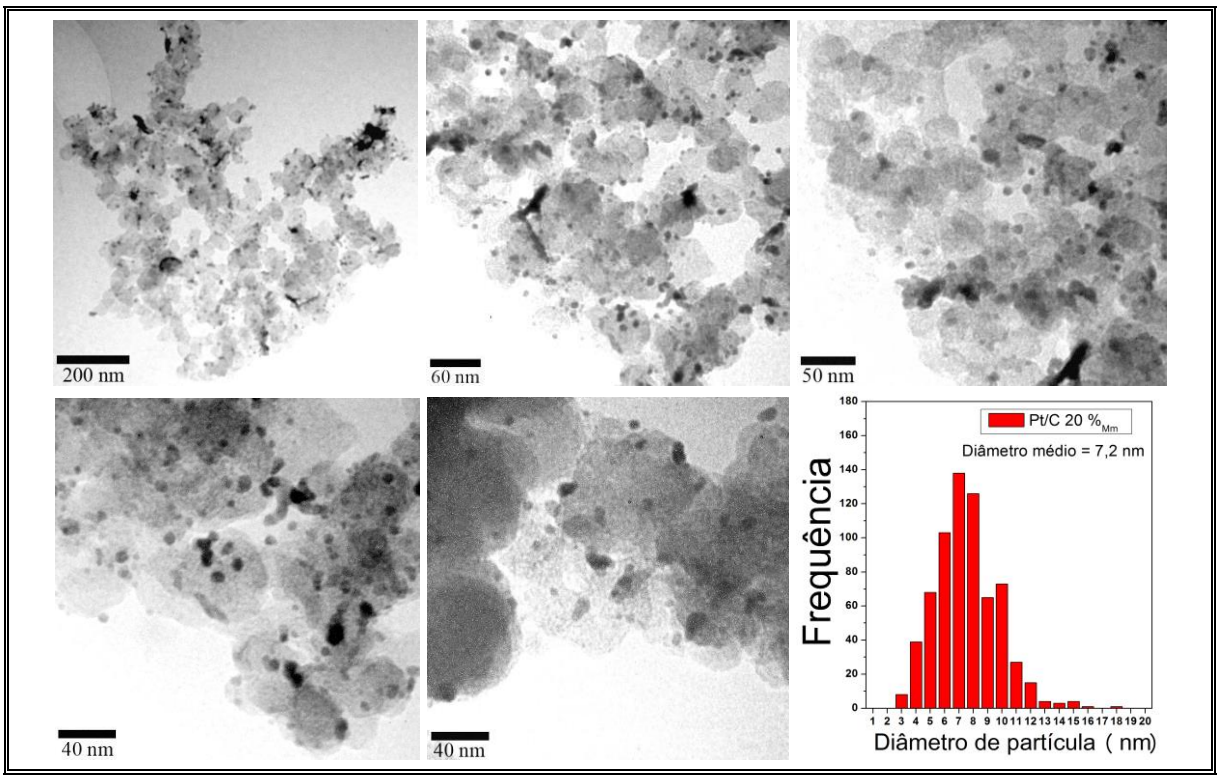


FIGURA 68 (k) - Imagens do eletrocatalisador Pt/C, com 20 % de massa metálica, obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão e a respectiva distribuição de diâmetros de partículas.

Na FIG. 69 são apresentas juntas as distribuições de diâmetros de partículas dos ECs Pd/C e Pt/C, e das ligas PdPt/C.

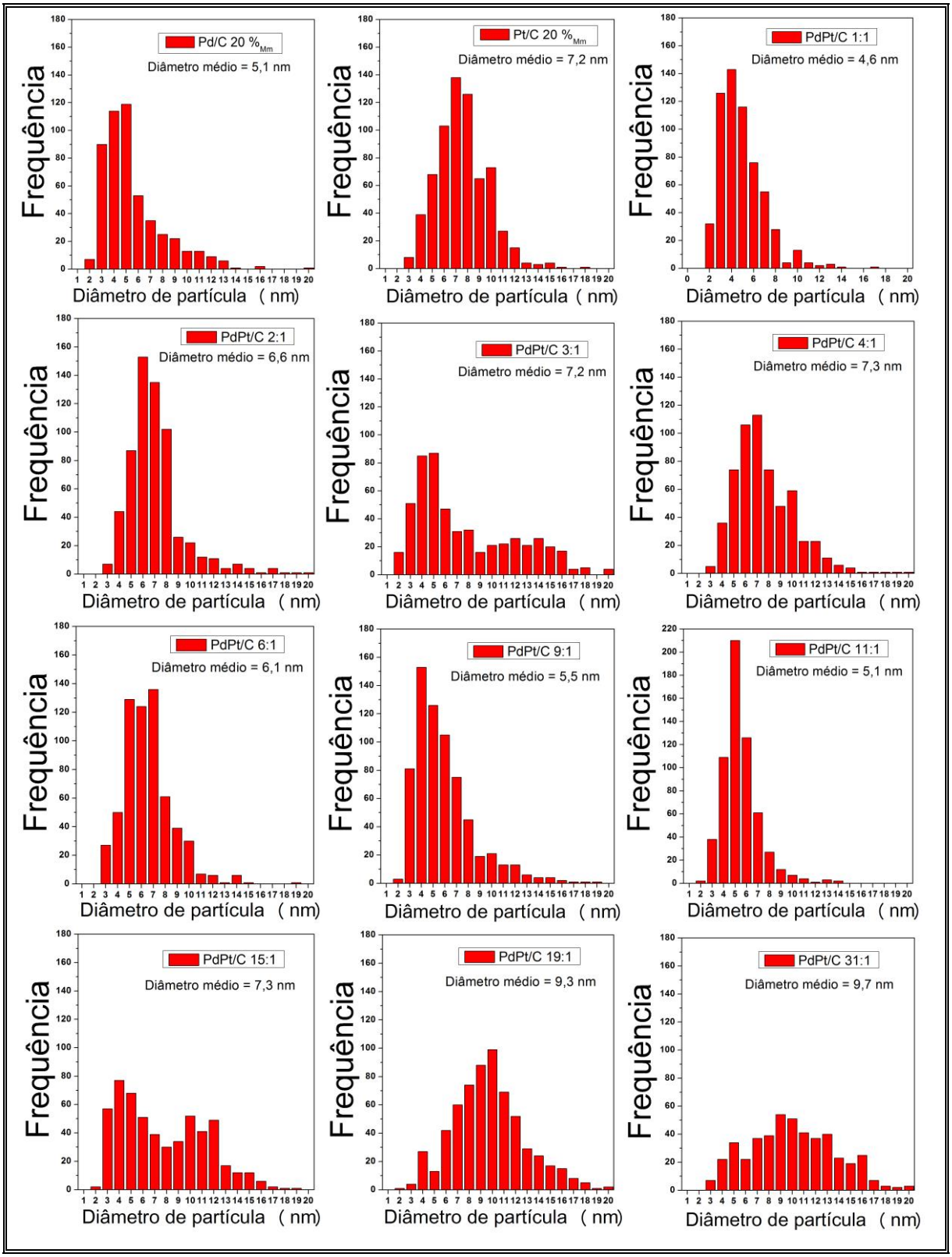


FIGURA 69 - Distribuições de diâmetros de partículas dos ECs Pd/C, Pt/C e PdPt/C sintetizados com 20 % de massa metálica.

Analisando-se as imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão e as respectivas distribuições de diâmetros de partículas compiladas, verificou-se que as distribuições das partículas metálicas sobre o material suporte foram irregulares, principalmente nos ECs com maior percentual de paládio em relação à platina, que tiveram maiores intervalos de distribuição de diâmetros de partículas e maiores formações de aglomerados. Verificou-se também que as ligas PdPt 1:1 e PdPt 2:1 tiveram perfis de distribuição de diâmetros de partículas semelhantes ao do EC Pt/C 20 $\%_{Mm}$ com diâmetros médios de 4,6 e 6,6 nm, respectivamente. Esses resultados, em conjunto com as análises anteriores, permitiu concluir que a síntese de ligas PdPt/C pelo método da redução com boroidreto de sódio apresentou bons resultados na formação das ligas com razões atômicas PdPt 1:1 e 2:1.

Acima dessas razões atômicas o aumento da proporção de paládio nas ligas teve resultados divergentes. Houve estreita distribuição do diâmetro de partículas nas ligas PdPt 4:1, 6:1, 9:1 e 11:1 com o valor médio diminuindo de 7,3 até 5,1 nm, enquanto para PdPt 3:1, 15:1, 19:1 e 31:1 a distribuição de diâmetros de partículas foi mais grosseira, com maior presença de aglomerados e oscilações do valor médio entre 7,2 e 9,7 nm. Considerando-se que todas as ligas foram sintetizadas no mesmo dia, com os mesmos reagentes e sobre os mesmos procedimentos de síntese, esses resultados foram atribuídos as diferentes proporções entre os íons de Pt e Pd utilizados em cada síntese e as interações eletrônicas decorrentes dos arranjos formados. Considerou-se, também, possivel que os diferentes resultados obtidos tenham ocorrido em função das velocidades de redução dos íons de Pt e Pd nas sínteses. Essas velocidades podem ter levado a formação irregular de ligas e ter aumentado à exposição de um dos metais nas superficies das partículas. Contudo, não foi possível realizar análises que resultassem na obtenção de maiores informações sobre o comportamento observado. Na TAB. 25 são apresentados os diâmetros médios de partículas, as massas específicas médias de cada liga ou metal e as áreas de superfície específicas estimadas a partir das distribuições de diâmetros de partículas[61,91].

TABELA 25 - Diâmetros de partículas, massas específicas e áreas de superfície específicas calculados para os eletrocatalisadores PdPt/C, Pd/C e Pt/C.

Razão atômica		Diâmetro médio de partícula	Massa específica média ponderada*	Área de superfície específica
Pd	Pt	nm	$g.cm^{-3}$	$m^2.g^{-1}$
31	1	9,7	12,306	37,5
19	1	9,3	12,476	39,9
15	1	7,3	12,590	42,8
11	1	5,1	12,779	68,0
9	1	5,5	12,930	52,1
6	1	6,1	13,318	53,3
4	1	7,3	13,836	41,4
3	1	7,2	14,290	32,0
2	1	6,6	15,045	41,0
1	1	4,6	16,557	36,8
Pd/C 20 %		5,1	12,023**	**58,1**
Pt/C 20 %		7,2	21,090**	32,2
Pt/C BASF 20 %		4,5	21,090**	48,1

* Valores calculados a partir da Eq. 14 apresentada na seção 4.4.1.
** Valores de referência usados nos cálculos para as ligas.

Analisando-se os dados da TAB. 25, verificou-se que os ECs com distribuições de diâmetro de partículas mais estreitas e menor valor médio, foram os que resultaram em maiores áreas de superfície específica, como esperado, com o valor obtido para PdPt 11:1, maior que os obtidos para os ECs Pd/C, Pt/C e PdPt 1:1. Depois de caracterizados, os ECs foram usados no preparo de MEAs.

Na TAB. 26 são apresentadas as massas metálicas aplicadas por centímetro quadrado de eletrodo. Os percentuais nominais de paládio e platina e os desvios médios desses percentuais em relação aos valores obtidos na análise por EDX (TAB. 24).

TABELA 26 - Composições nominais das fases metálicas dos cátodos com ligas PdPt/C e os respectivos desvios médios em relação aos valores determinados por EDX.

Razão atômica Nominal		Massa metálica por eletrodo	Massa de cada metal por cátodo ($mg.cm^{-2}$)		
Pd	Pt	$mg.cm^{-2}$	Pd	Pt	Desvio Médio %
31	1	0,4	0,37	0,03	0,16
19	1	0,4	0,36	0,04	0,08
15	1	0,4	0,35	0,05	0,18
11	1	0,4	0,33	0,07	0,6
9	1	0,4	0,31	0,09	0,87
6	1	0,4	0,29	0,11	0,87
4	1	0,4	0,26	0,14	0,47
3	1	0,4	0,24	0,16	0,41
2	1	0,4	0,21	0,19	0,16
1	1	0,4	0,15	0,25	0,20

Ao analisar a composição das ligas verificou-se que as variações avaliadas por EDX resultaram em diferenças menores que 1 %, em relação aos valores nominais (TAB. 26). As ligas sintetizadas foram usadas no preparo de cátodos com 0,4 $mg_{metal}.cm^{-2}$ e foram preparados ânodos com Pd/C, ambos com 59 % NM. Nas FIG. 70 e 71 são apresentados, respectivamente, os PCAs e as densidades de corrente obtidas a 500 mV dos MEAs, preparados com as ligas no cátodo.

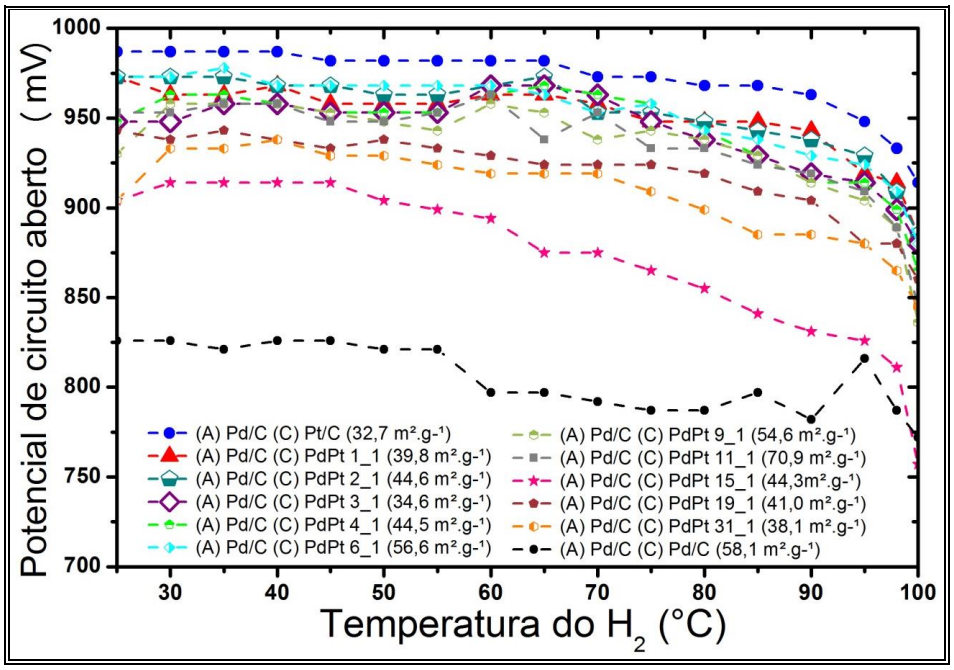


FIGURA 70 - Potenciais de circuito aberto de MEAs com Pd/C, Pt/C e Ligas PdPt/C no cátodo e Pd/C no ânodo, ambos com 59 % NM. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. Membranas Nafion 115, GDLs MF15, ECs com 20 $\%_{Mm}$, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mg_{metal}.cm^{-2}$. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura.

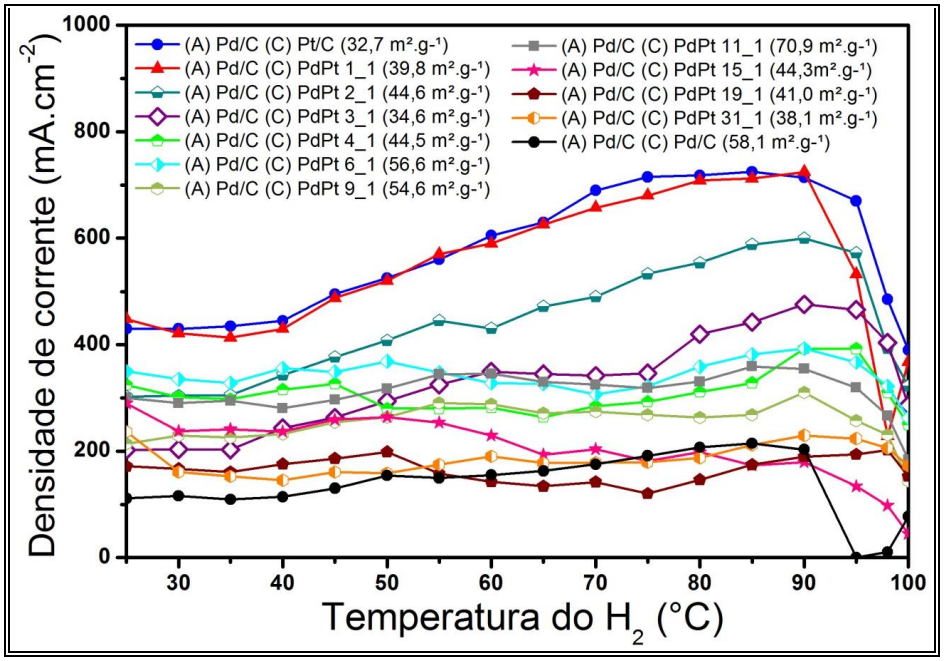


FIGURA 71 - Densidades de corrente a 500 mV de MEAs com Pd/C, Pt/C e Ligas PdPt/C no cátodo e Pd/C no ânodo, ambos com 59 % NM. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. Membranas Nafion 115, GDLs MF15, ECs com 20 $\%_{Mm}$, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mg_{metal}.cm^{-2}$. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura.

Analisando-se a FIG. 70, verificou-se que todos os PCAs obtidos com as ligas PdPt/C ficaram entre os valores dos obtidos com Pt/C e Pd/C, conforme esperado. Verificou-se, também, que a ordem dos maiores valores não seguiu nem a ordem da maior quantidade de platina na liga, nem a das maiores áreas de superfície especificas. Presume-se que esses dois fatores e, ainda, a maior ou menor exposição de platina nas superfícies das ligas, tenham interferido nesses resultados. Esses fatores em conjunto explicam alguns resultados inesperados no potencial de 500 mV (FIG. 71), dentre eles o fato das densidades de corrente verificadas para as ligas PdPt 6:1 terem superado as obtidas de PdPt 4:1 entre 25 e 90 °C.

Na análise da FIG. 71 verificou-se, também, que as maiores dC_{500mV} foram obtidas com a liga PdPt 1:1, com valores semelhantes aos obtidos com o Pt/C sintetizado. Considerando-se o baixo desempenho verificado com Pd/C na RRO (curva preta) e, que um valor médio entre os obtidos com Pt/C e Pd/C a 90 °C seria 464 $mA.cm^{-2}$, é bastante provável que além dos fatores mencionados, os 722 $mA.cm^{-2}$ obtidos a 90 °C com a liga PdPt 1:1, resultem de interações entre as camadas eletrônicas dos dois metais na catálise da RRO (efeito eletrônico). Na FIG. 72 são apresentadas simulações das proporções que poderiam existir entre as densidades de corrente desses ECs no potencial de 500 mV, se todos tivessem a mesma área de superfície específica ($dC_{500}mV/ASE$).

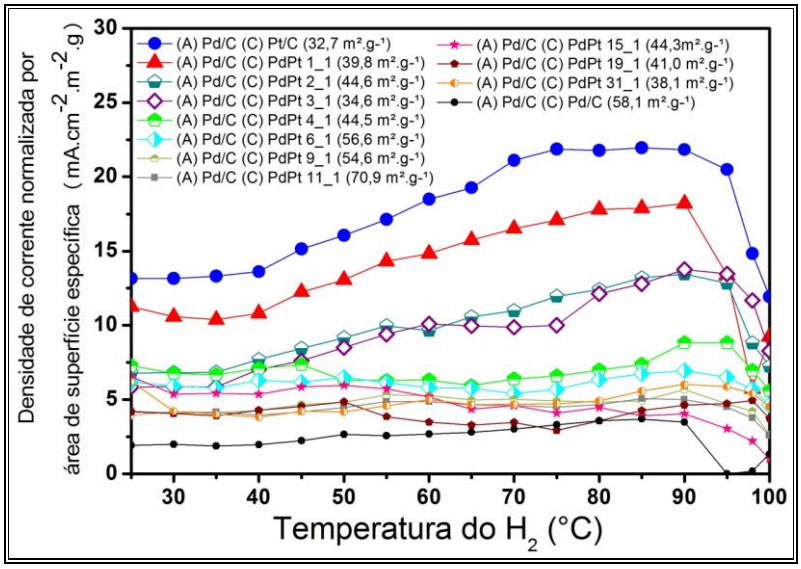


FIGURA 72 - Densidades de corrente a 500 mV (FIG. 71) divididas pelas áreas de superfície específicas dos ECs. Membranas Nafion 115, GDLs MF15, ECs com 20 $\%_{Mm}$, eletrodos de 5 cm^2 com 0,4 $mg_{metal}.cm^{-2}$ e 59 % NM. Os demais dados dos experimentos e da estrutura dos MEAs são iguais aos apresentados na FIG. 71.

Ao analisar a FIG. 72, verificou-se que se todos os ECs tivessem a mesma área de superfície especifica, as ligas PdPt 2:1 e 3:1 teriam desempenhos semelhantes entre si e cerca de 27 % abaixo dos obtidos com PdPt 1:1 a 90 °C, e que esta liga continuaria tendo a maior eficiência na cinética da RRO dentre as avaliadas. Também foi verificado (FIG. 72) que a relação entre a diminuição da massa de platina e dos desempenhos em célula foi mais coerente e, que as ligas com razão de paládio acima de 80 % (4:1 em diante), não tiveram aumentos significativos de desempenho em função do aumento de temperatura. Esse resultado caracterizou o predomínio do paládio na cinética da RRO, conforme pôde ser verificado na própria FIG. 72 (curva preta). Considerando-se todas as análises realizadas, concluiu-se que a liga PdPt 1:1 foi, dentre as estudadas, a mais adequada para aplicação em cátodos de PEMFC com oxigênio. A avaliação de ligas PdPt/C com ar deverá ser realizada em trabalhos futuros.

5.4 Análises comparativas e estimativas de custos

O uso do EC Pd/C 20 $\%_{Mm}$ e 59 % NM em ânodos e o uso da liga PdPt/C com razão atômica 1:1, 20 % de massa metálica e com 59 % NM em cátodos, resultou na aplicação de 0,25 mg de platina por cm^2 de MEA ($mgPt.cm^{-2}_{MEA}$). Essa diminuição no uso de platina corresponde a 93,3 % da diferença entre o valor previamente utilizado no IPEN (1,0 $mg.cm^{-2}$) e o valor que o DOE afirmou ser o estado da arte em 2012 (0,196 $mgPt.cm^{-2}_{MEA}$)[5]. Nas FIG. 73 e 74 são apresentados, respectivamente, os PCAs e dC_{500mV}, do MEA desenvolvido com Pd/C no ânodo e PdPt/C 1:1 no cátodo, dos MEAs comerciais, do MEA preparado segundo o Padrão IPEN e do MEA com Pd/C antes dos aprimoramento em sua estrutura. Na FIG. 75 são apresentas as respectivas curvas de polarização, nas temperaturas de maior desempenho.

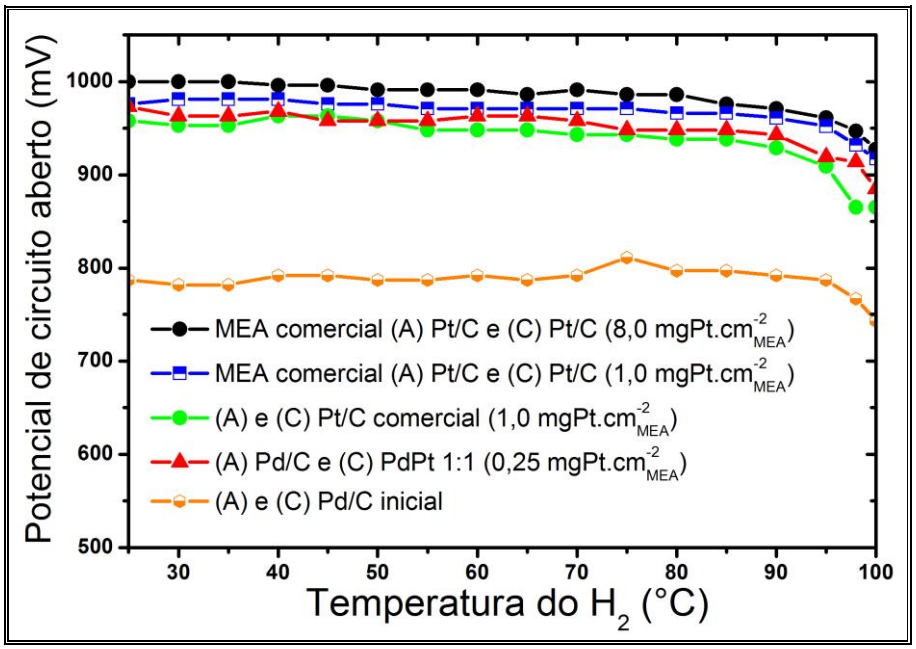


FIGURA 73 - Potenciais de circuito aberto do MEA com Pd/C no ânodo e PdPt/C 1:1 no cátodo, ambos com 59 % NM e 0,4 $mg_{metal}.cm^{-2}$, em comparação aos do MEA com Pt/C, 35 % NM e 0,4/0,6 $mgPt.cm^{-2}$ (ânodo /cátodo), aos do MEA com inicial com Pd/Pd e 35 % NM, todos com GDLs MF15 e ECs 20 $\%_{Mm}$; e aos PCAs de MEAs comerciais com 0,5 e 4,0 $mgPt.cm^{-2}$ de eletrodo. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. Membranas Nafion 115, eletrodos de 5 cm^2. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura.

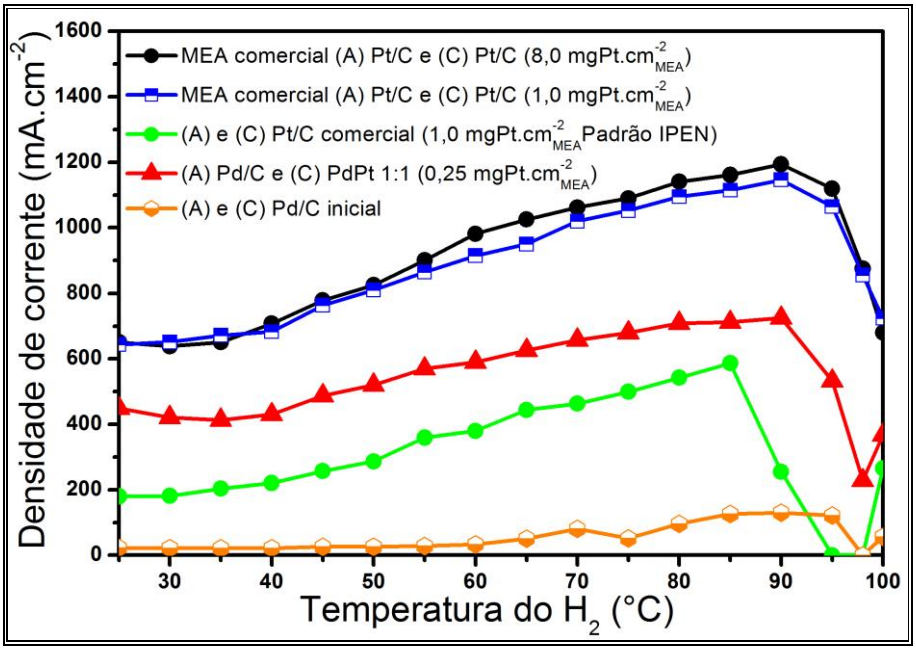


FIGURA 74 - Densidades de corrente a 500 mV do MEA com Pd/C no ânodo e PdPt/C 1:1 no cátodo, ambos com 59 % NM e 0,4 $mg_{metal}.cm^{-2}$, em comparação as do MEA com Pt/C, 35 % NM e 0,4/0,6 $mgPt.cm^{-2}$ (ânodo /cátodo), aos do MEA com inicial com Pd/Pd e 35 % NM, todos com GDLs MF15 e ECs 20 $\%_{Mm}$; e as dC_{500mV} de MEAs comerciais com 0,5 e 4,0 $mgPt.cm^{-2}$ de eletrodo. Os demais dados dos experimentos e da estrutura dos MEAs são iguais aos apresentados na FIG. 73.

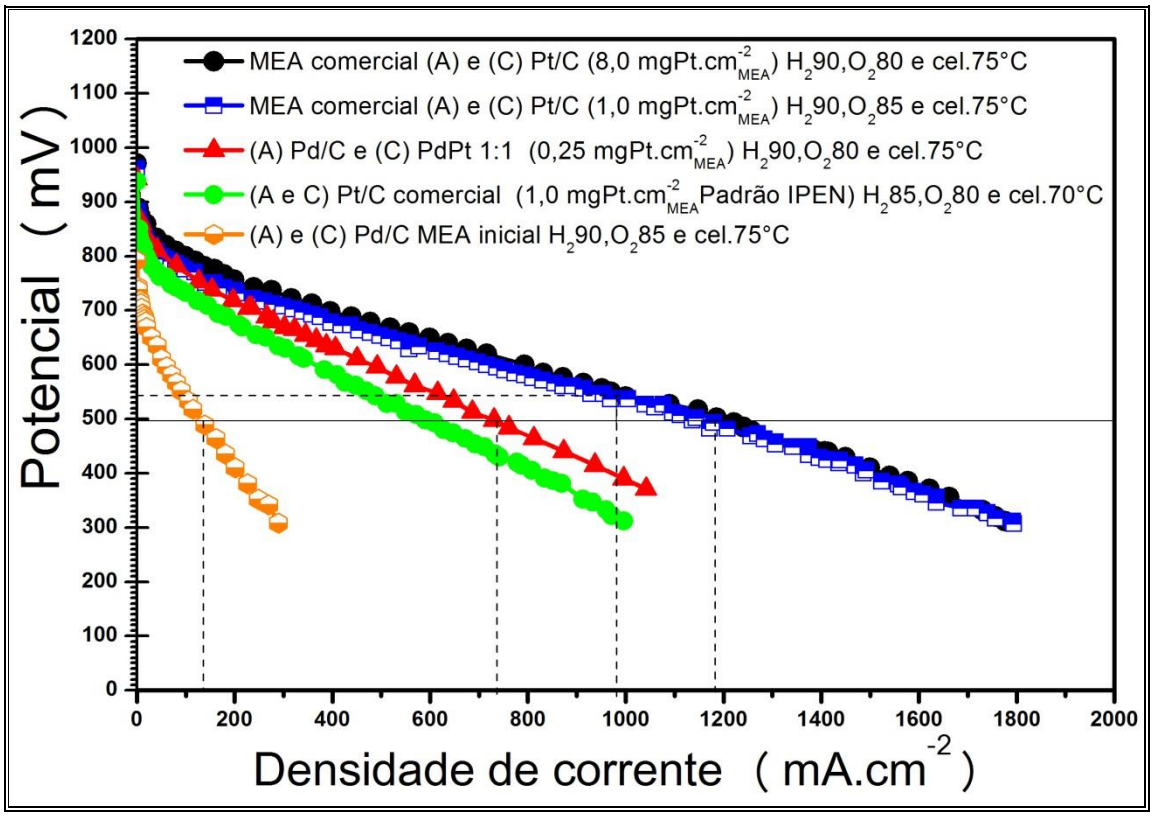


FIGURA 75 - Curvas de polarização nas temperaturas dos maiores desempenho do MEA com Pd/C no ânodo e PdPt/C 1:1 no cátodo, ambos com 59 % NM e 0,4 $mg_{metal}.cm^{-2}$, do MEA com Pt/C, 35 % NM e 0,4/0,6 $mgPt.cm^{-2}$ (ânodo /cátodo), aos do MEA com inicial com Pd/Pd e 35 % NM, todos com GDLs MF15 e ECs 20 $\%_{Mm}$; e aos dos MEAs comerciais com 0,5 e 4,0 $mgPt.cm^{-2}$ de eletrodo. Membranas Nafion 115, eletrodos de 5 cm^2. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura.

Os PCAs dos MEAs comerciais (FIG. 73) foram de 20 a 40 mV superiores aos obtidos dos MEAs preparados no IPEN, o que correspondeu a até 200 $mA.cm^{-2}$ a 500 mV, ou 43 % da diferença existente entre o MEA desenvolvido e o MEA comercial com 8,0 $mgPt.cm^{-2}$, como pode ser observado na FIG. 75. Ao analisar a FIG. 74, verificou-se que o desempenho do MEA desenvolvido, com 0,25 $mgPt.cm^{-2}$, foi cerca de 5,2 vezes maior que o obtido com Pd/C 20 $\%_{Mm}$, segundo o padrão de preparo de MEAs inicialmente utilizado, e superou o desempenho do MEA preparado com 1,0 $mgPt.cm^{-2}$ (Padrão IPEN) em percentuais que vão de 27 até 133 % em função da temperatura de trabalho. Esses resultados demonstraram, mais uma vez, a importância de estudos relacionados ao preparo de MEAs e da avaliação em temperaturas compatíveis com as de cada aplicação. A partir das densidades de corrente obtidas a 500 mV (FIG. 74) e das massas de platina utilizadas em cada um dos MEAs foram

calculadas as respectivas densidade de potência por grama de platina apresentadas na FIG. 76.

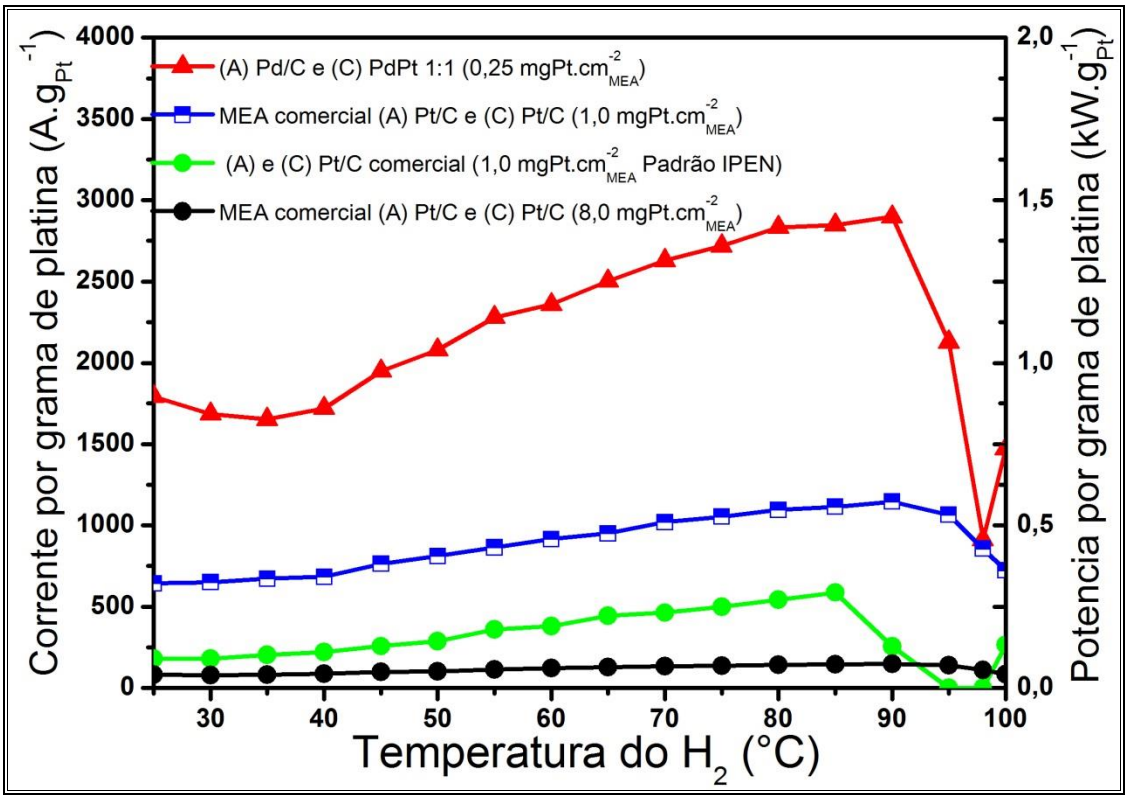


FIGURA 76 - Densidades de potência por grama de platina do MEA com Pd/C no ânodo e PdPt/C 1:1 no cátodo, ambos com 59 % NM e 0,4 mg$_{metal}$.cm^{-2}, em comparação as do MEA com Pt/C, 35 % NM e 0,4/0,6 mgPt.cm^{-2} (ânodo /cátodo), ambos com GDLs MF15 e ECs 20 %$_{Mm}$; e as de MEAs comerciais com 0,5 e 4,0 mgPt.cm^{-2} de eletrodo. Valores calculados com base nos dados da FIG. 74.

Analisando-se a FIG. 76, verificou-se que, nas temperaturas de máximo desempenho, a potência por grama de platina (kWe.g$_{Pt}^{-1}$) obtida de MEAs com Pd/C no ânodo e PdPt/C 1:1 no cátodo foi cerca de 5 vezes maior que a obtida de MEAs preparados segundo a composição previamente conhecida no IPEN, atingindo-se, plenamente, o objetivo dessa pesquisa que foi “diminuir a massa de platina aplicada aos MEAs de PEMFC, por meio do estudo e aplicação de ECs à base de paládio, em MEAs com estrutura adequada à máxima utilização desses, na eletrocatálise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio".

Verificou-se também que, segundo esse critério (kWe.g$_{Pt}^{-1}$), o desempenho obtido foi superior aos dos MEAs comerciais avaliados no intervalo de temperaturas entre 25 e 95 °C e que, acima dessa temperatura, houve a

conhecida queda de desempenho em função do acúmulo de água na célula. Contudo, os 0,25 mgPt.cm^{-2} utilizados no MEA desenvolvido são complementados por 0,55 mg de paládio por cm^2 e, em função do estudo da estrutura do MEA, houve aumento da massa de ionômero de Nafion utilizada por cm^2, de modo que uma estimativa de custo fez-se necessária para quantificar a contribuição do desenvolvimento realizado na redução do custo de MEAs por quilowatt instalado.

Examinando-se as metas de redução do uso de platina estabelecida pelo DOE em 2009[15], foi verificado que a potência de 5,0 quilowatts por grama de platina deveria ser obtida em experimentos realizados em célula unitária pressurizada. Então, o MEA desenvolvido foi avaliado em célula unitária a 3 atm e o resultado obtido é apresentado na FIG. 77 juntamente com os anteriores para comparação.

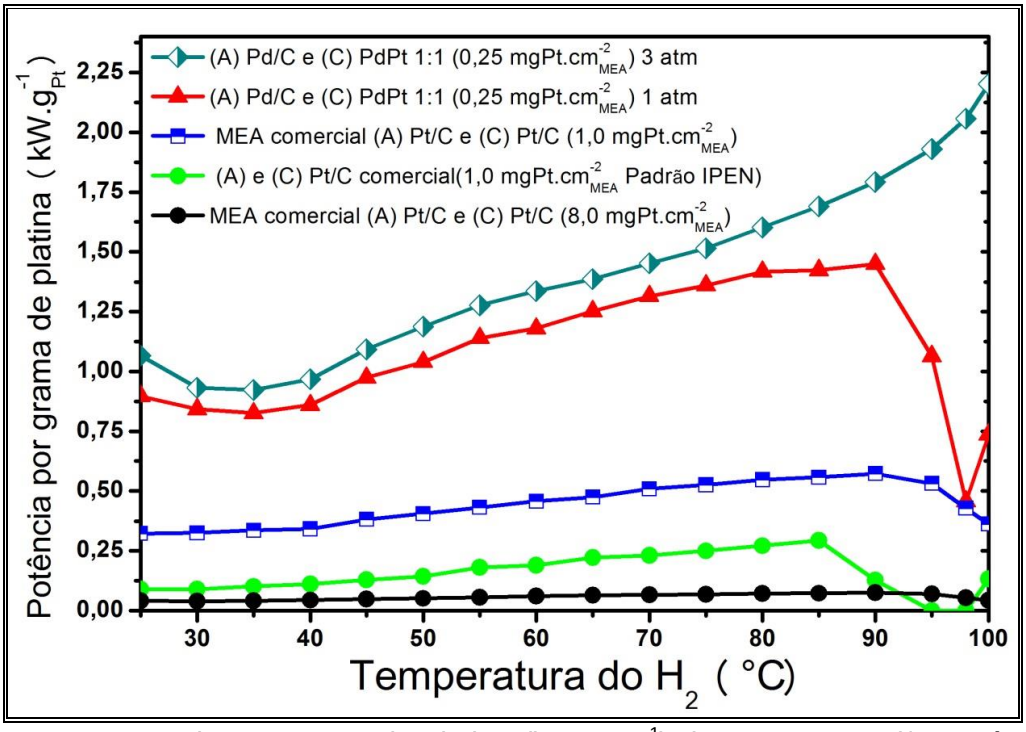


FIGURA 77 - Potencia por grama de platina (kWe.gPt^{-1}) do MEA com Pd/C no ânodo e PdPt/C 1:1 no cátodo, ambos com 59 % NM e 0,4 mg$_{metal}$.cm^{-2} a 1 e a 3 atm, em comparação as do MEA com Pt/C, 35 % NM e 0,4/0,6 mgPt.cm^{-2} (ânodo /cátodo) a 1 atm. MEA com GDLs MF15 e ECs 20 %$_{Mm}$; e kWe.gPt^{-1} MEAs comerciais com 0,5 e 4,0 mgPt.cm^{-2} de eletrodo. Todos com Membranas Nafion 115 e eletrodos de 5 cm^2. Valores calculados com base nos dados da FIG. 74 e na avaliação realizada a 3 atm.

Analisando-se a FIG. 77, observou-se a ocorrência de um pico de 2,2 kWe.g$_{Pt}^{-1}$ para o MEA desenvolvido na avaliação a 100 °C e 3 atm (absoluta), valor que foi 52 % superior ao obtido com o mesmo MEA a 90 °C e 1 atm

(1,45 kWe.g_{Pt}^{-1}). Observou-se também que esta diferença ocorreu porque, ao ser avaliado a 3 atm, o MEA desenvolvido não apresentou a queda de desempenho que ocorreu a 1 atm. Considerando que isso ocorreu porque os gases reagentes continuaram chegando aos sítios reacionais quando ocorreu o conhecido acúmulo de água na célula e, considerando-se que não houve alteração na composição ou no preparo dos MEAs avaliados, concluiu-se que são necessárias modificações nas células unitárias e/ou nos umidificadores que evitem o acúmulo de água, quando o sistema está trabalhando a 1 atm e acima de 80 °C.

Na análise da FIG. 77 verificou-se também que abaixo de 80 °C o aumento de potência por grama de platina obtido com a pressurização foi da ordem de 10 %. Então, considerando que o uso de compressores em módulos de potência têm custos de instalação e demandam o consumo de parte da energia gerada, é necessário avaliar a viabilidade de utilizá-los em sistemas de PEMFC com o MEA desenvolvido, nas condições de trabalho de cada aplicação.

A obtenção de 5,0 kWe.g_{Pt}^{-1} divulgada pelo DOE como meta em 2009[13] foi informada como realizada em 2012[5-7], com a obtenção de 984 mW.cm^{-2}, usando MEAs com membrana Nafion de 25 µm e 0,196 mgPt.cm^{-2} a 87 °C e 2,5 atm. O valor obtido com o MEA desenvolvido, com membrana Nafion de 127 µm e 0,25 mgPt.cm^{-2}, em condição semelhante (85 °C e 3 atm), correspondeu a 1,7 kWe.g_{Pt}^{-1}, ou 33,6 % do estado da arte considerado no estudo norte-americano. Sabe-se, porém, que parte significativa dessa diferença pode ser eliminada com o uso de membrana de 25 µm e dos outros aprimoramentos que já foram indicados como sugestões para trabalhos futuros.

A partir da verificação da influência da temperatura e da pressão nas densidades de potência por grama de platina obtidas do MEA desenvolvido, decidiu-se fazer a estimativa do custo de MEAs para geração de 1,0 kWe, considerando-se as densidades de potência obtidas a 25 °C e 1,0 atm; a 65 °C e 1,0 atm; a 80 °C e 1,0 atm; e a 100 °C e 3 atm. Também foram estimados os custos atuais dos MEAs resultantes de desenvolvimentos realizados anteriormente no IPEN[26,111], com uso de EC Pt/C comercial, 35 % NM, membrana Nafion 115 e as GDLs EB30 e MF15, para avaliar a redução de custo obtida com a presente pesquisa. Em um desses trabalhos foi feita uma estimativa de custos com base em densidades de potência obtidas de uma célula unitária de

248 cm²[26]. Considerando-se que são esperadas menores densidades de potência de MEAs de maiores dimensões, foi preparado um MEA de 5 cm² com a mesma composição do utilizado na estimativa de custo anterior (Pt/C comercial, 35 % NM, EB30 e N115)[26], para quantificar a perda que deveria ser considerada nos cálculos. Na FIG. 78 é apresentada a comparação entre as curvas de polarização em célula unitária de 5 e de 248 cm^2.

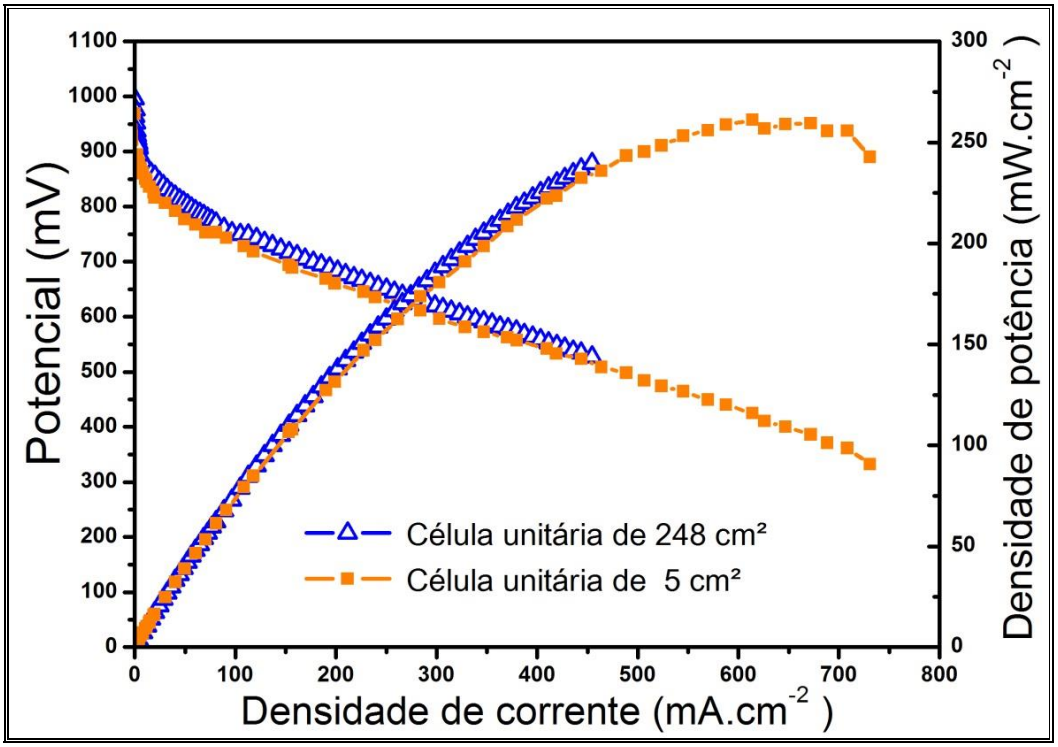


FIGURA 78 - Comparação de células unitárias. MEAs preparados com EC Pt/C 20 $\%_{Mm}$ comercial, membrana Nafion 115 e camada difusora EB30, usando 0,4 mg de Pt por cm² em ânodos e 0,6 $mgPt.cm^{-2}$ em cátodos. H_2 5.0 suprido a 65 °C, O_2 a 60 °C e células unitárias a 55 °C. Gases umidificados e supridos em excesso.

Na FIG. 78, observou-se que, ao contrário do esperado, as densidades de corrente obtidas na célula unitária de 5 cm² foram um pouco menores que as obtidas na célula unitária de 248 cm^2, o que pode ser atribuído aos formatos dos canais de fluxo de cada célula unitária, dentre outros fatores. Diante desse resultado, decidiu-se desprezar essa diferença e realizar a estimativa de custo considerando as densidades de corrente obtidas na célula de 5 cm^2 e realizar os cálculos com base em MEAs com eletrodos de 248 cm^2 (15,3 x 16,2 cm). Na FIG. 79 são apresentadas as densidades de corrente a 500 mV dos MEAs considerados na estimativa de custo.

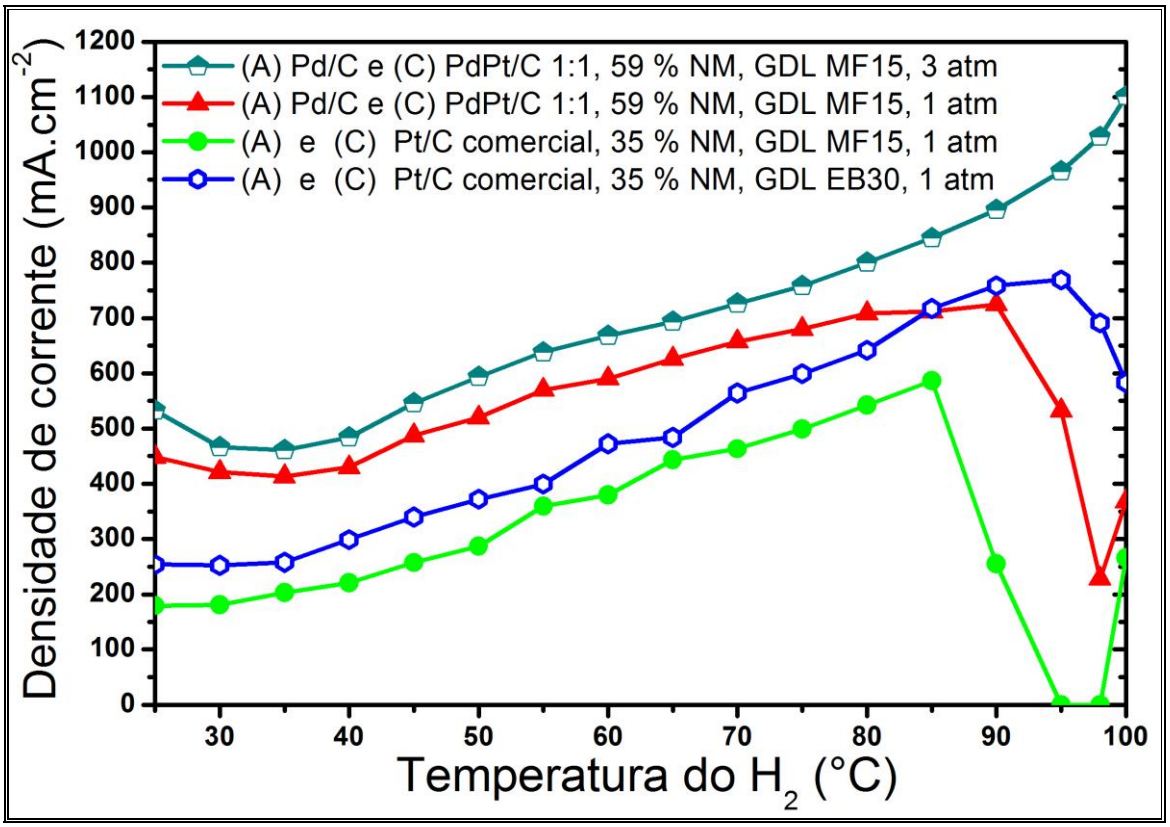


FIGURA 79 - Densidades de corrente a 500 mV do MEA com Pd/C no ânodo e PdPt/C 1:1 no cátodo, ambos com 59 % NM e 0,4 $mg_{metal}.cm^{-2}$ e GDL MF15 avaliados a 1 e a 3 atm, e dos MEAs com Pt/C, 35 % NM e 0,4/0,6 $mgPt.cm^{-2}$ (ânodo /cátodo) e as GDLS EB30 e MF15 a 1 atm. ECs 20 $\%_{Mm}$. Avaliações com variação da temperatura do H_2 entre 25 e 100 ºC e com as temperaturas do O_2 e da célula unitária sendo estudadas entre 5 e 15 °C abaixo dessa, conforme TAB. 8. Membranas Nafion 115, eletrodos de 5 cm^2. H_2 com pureza 5.0, suprido com vazão de 160 $mL.min^{-1}$ a 1 atm e O_2 com pureza 4.0, suprido com vazão de 80 $mL.min^{-1}$ a 1 atm, ambos saturados com água pura.

Analisando-se a FIG. 79, verificou-se que as densidades de corrente obtidas do MEA com Pt/C comercial e EB30 (trabalho anterior[26]) foram menores que as do MEA desenvolvido até 80 °C, se igualaram a 85 °C, e tornaram-se superiores acima dessa temperatura. Esse comportamento, provavelmente, ocorreu em função do maior espaçamento entre os fios da GDL comercial, que não reteve a quantidade de água necessária ao bom desempenho a baixas temperaturas e foi mais eficiente em eliminar excessos de água acima de 85 °C. Com essas informações iniciou-se a estimativa de custos. Na TAB. 27 são apresentados os cálculos do número de MEAs de 248 cm^2 necessários a geração de 1 kWe elétrico em cada condição de trabalho considerada.

TABELA 27 - Cálculo do número de MEAs necessários a geração de 1 kWe.

MEA	Desenvolvido				Padrão IPEN		
GDL	MF15	MF15	MF15	MF15	MF15	EB30	EB30
Temperatura (°C)	100	85	65	25	85	85	65
Pressão (atm)	3	1	1	1	1	1	1
Densidade de corrente (mA.cm-²)	1.101,3	724,6	626,0	448,3	568,7	717,2	483,7
Potencial de operação (mV)	500	500	500	500	500	500	500
Densidade de potencia (mW.cm-²)	550,7	362,3	313,0	224,2	284,4	358,6	241,9
Área dos eletrodos do MEA (cm²)	248	248	248	248	248	248	248
Potencia por MEA[1] (W.cm²)	136,6	89,8	77,6	55,6	70,5	88,9	60,0
Potência requerida (kWe)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Número de MEAs calculado	7,3	11,1	12,9	18,0	14,2	11,2	16,7
Número de MEAs considerado	8,0	12,0	13,0	18,0	15,0	12,0	17,0

[1] MEA de 248 cm²

A partir dos dados da TAB. 27, observou-se que o número de MEAs para geração de 1 kWe aumentou até 125 % (de 8 para 18), em função das condições de operação utilizadas, e foi cerca de 20 % menor para o MEA desenvolvido, em relação ao MEA com EC comercial e EB 30 nas mesmas condições de operação. Na TAB. 28 são apresentados os custos do EC Pd/C 20 $\%_{Mm}$ considerando o preparo de 10 gramas.

TABELA 28 - Custo do eletrocatalisador Pd/C 20 $\%_{Mm}$.

Custo do EC Pd/C (base de cálculo 10 g)					
Reagente	Quantidade	Un.	Valores		Custo (R$)
Carbono[1,2]	8,00	g	0,01	R$.g¹	0,07
Paládio[1]	2,00				
Nitrato de Paládio[1]	5,01	g	256,80	R$.g-¹	1.285,80
Boroidreto de sódio[1]	3,56	g	2,78	R$.g-¹	9,89
Isopropanol	250,00	mL	16,50	R$.L-¹	4,13
Hidróxido de sódio 0,1M[1]	10,00	mL	87,00	R$.L-¹	0,87
Mão de obra	20	h	25,00	R$.h-¹	500,00
Total				R$	1.800,75
Preço por grama				R$	180,08

[1] Reagentes cotados no mercado nacional custo de entrega (Anexos 7 a 9).
[2] Dólar a R$ 2,40.

Na TAB. 29 são apresentados os custos do EC PdPt/C 1:1 considerando o preparo de 10 gramas.

TABELA 29 - Custo do eletrocatalisador PdPt/C com razão atômica 1:1 e 20 $\%_{Mm}$.

Custo do EC PdPt/C (base de cálculo 10 g)					
Reagente	Quantidade	Un.	Valores		Custo (R$)
Carbono[1,2]	8	g	0,01	R$.g-¹	0,07
Paládio[1]	0,706	g			
Nitrato de Paládio[1]	1,77	g	256,80	R$.g-¹	454,54
Platina[1]	1,294	g			
Ácido cloro platínico[1]	3,43	g	194,16	R$.g-¹	665,97
Boroidreto de sódio[1]	2,509	g	2,78	R$.g-¹	6,98
Isopropanol	250	mL	16,50	R$.L-¹	4,125
Hidróxido de sódio 0,1M[1]	10	mL	87,00	R$.L-¹	0,87
Mão de obra	20	h	25,00	R$.h-¹	500
		Total		R$	1.632,55
		Preço por grama		R$	163,25

[1] Reagentes cotados no mercado nacional com custo de entrega (anexos 7 a 9).
[2] Dólar a R$ 2,40.

Comparando-se as TAB. 28 e 29, verificou-se que o custo do nitrato de paládio tornou o custo do EC Pd/C maior que o da liga PdPt/C 1:1. Considerando-se que nessa data (29/08/2013) o grama de platina e de paládio foram negociados à R$ 152,62 (anexo 3) e R$ 74,13 (anexo 4), respectivamente, ficou evidente que as etapas de processamento e revenda têm grande influência no custo dos reagentes que foram utilizados nas sínteses. Assim, concluiu-se que devem ser adicionados aos estudos de ECs, processos, por meio dos quais, os metais nobres possam ser adquiridos em espécie e usados nas sínteses. O que é coerente com o fato do DOE considerar em sua estimativa um custo por *onça troy* de platina[5-7] (atualmente 1.100 USD, ou 35,37 USD por grama), e contribuirá com a redução de custos necessária à tecnologia nacional de PEMFC, ficando assim como mais uma sugestão para trabalhos futuros.

Na análise dos dados das TAB. 28 e 29 verificou-se, também, que o custo de mão-de-obra foi muito significativo. Isso ocorreu porque foi considerada a síntese de 500 mg de EC por batelada com 1 hora de duração, levando a

conclusão de que é necessário o desenvolvimento de métodos de produção de EC em escala industrial para que o tempo de processo, e por consequência o custo de mão-de-obra, sejam reduzidos a valores adequados.

Como não foi possível obter o benefício da economia de escala no custo dos ECs sintetizados, pelos motivos expostos, o custo de importação do EC comercial (TAB. 30) foi determinado a partir da mesma base de cálculo (10 g), para comparação com o do EC sintetizado, e também a partir da quantidade necessária a cada aplicação, para determinação do custo final dessa estimativa.

TABELA 30 - Custo de importação do eletrocatalisador Pt/C comercial (anexo 10).

MEA	Base de cálculo	Padrão IPEN		
GDL		MF15	EB30	EB30
Temperatura (°C)		85	85	65
Pressão (atm)		1	1	1
Quantidade (g)	10	21,08[1]	17,36[1]	24,80[1]
Custo do EC comercial (USD.g-¹)	63,00	63,00	63,00	63,00
Frete (USD)	304,74	304,74	304,74	304,74
Total para envio (UDS)	934,74	1.632,78	1.398,42	1.867,14
Total do envio[2] (R$)	2.243,38	3.918,67	3.356,21	4.481,14
Valor com 60 % de impostos[98] (R$)	3.589,40	6.269,88	5.369,93	7.169,82
Custo (R$.g^{-1})	358,94	297,43	309,33	289,11

[1] Cálculos apresentados na TAB. 32. [2] Dólar a R$ 2,40.

Comparando-se os dados das TAB. 28, 29 e 30, na mesma base de cálculo (10 g), verificou-se que o custo por grama dos ECs Pd/C e PdPt/C 1:1 foram respectivamente 49,8 e 54,5 % menores que o do EC comercial. Essas diferenças são válidas nessa estimativa de custos por serem os valores que seriam praticados na produção dos MEAs para 1 kWe. Mas poderiam ser maiores, mediante produção em escala e se os ECs comerciais tivessem sido cotados por uma revenda com todos os tributos, despesas de transporte, custos e lucros dos

intermediários, como aconteceu com os reagentes usados nas sínteses (anexos 7 a 9). Considerando-se o preparo de MEAs com os ECs sintetizados (0,8 $mg.cm^{-2}$), em comparação ao padrão previamente conhecido (1,0 $mgPt.cm^{-2}_{MEA}$), verificou-se uma redução de custos média de 61,7 % e, além dessa redução direta do custo por cm^2 de MEA, houve redução de custo pelo aumento de eficiência dos MEAs, como será verificado ao final dessa estimativa. Na TAB. 31 é apresentado o custo do ionômero de Nafion.

TABELA 31 - Custo do ionômero de Nafion (anexos 1 e 11).

Solução de ionômero de Nafion (USD/L)	350,00
Volume do galão (L)	4,00
Frete (USD)	34,17
Total (USD)	1.434,17
Total[1] (R$)	3.442,01
Total com 60 % de impostos[98](R$)	5.507,21
Custo por litro (R$)	1.376,80
Massa específica da solução[2] ($g.cm^3$)	0,92
Teor de sólidos (%)	5,00
Massa de ionômero por litro (g)	46,12
Custo do ionômero de Nafion (R$/g)	29,85

[1] Dólar a R$ 2,40; [2] Determinado em laboratório.

A partir dos dados das TAB. 27, 28, 29, 30 e 31 foram calculadas as quantidades e custos dos ECs e dos ionômeros de Nafion necessários ao preparo dos MEAs para geração de 1 kWe (TAB. 32).

TABELA 32 - Custo de eletrocatalisadores e ionômero de Nafion em MEAs para 1 kWe.

MEA	Desenvolvido				Padrão IPEN		
GDL	MF15	MF15	MF15	MF15	MF15	EB30	EB30
Temperatura (°C)	100	85	65	25	85	85	65
Pressão (atm)	3	1	1	1	1	1	1
MEAs para 1 kWe	8	12	13	18	15	12	17
Área de cada eletrodo (cm^2)	248	248	248	248	248	248	248
Área dos eletrodos[1] (cm^2)	1.984	2.976	3.224	4.464	3.720	2.976	4.216
Ânodo (mg de metal.cm^{-2})	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
Cánodo (mg de metal.cm^{-2})	0,40	0,40	0,40	0,40	0,60	0,60	0,60
Composição do EC ($\%_{Mm}$)	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
EC para ânodos (mg.cm^{-2})	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
EC para cátodo (mg.cm^{-2})	2,00	2,00	2,00	2,00	3,00	3,00	3,00
EC para os ânodos (g)	3,97	5,95	6,45	8,93	7,44	5,95	8,43
EC para os cátodos (g)	3,97	5,95	6,45	8,93	11,16	8,93	12,65
EC para o ânodo (R$)[4]	715	1.072	1.161	1.608	2.213	1.841	2.438
EC para o cátodo (R$)[4]	648	972	1.053	1.458	3.319	2.762	3.657
Ionômero de Nafion (g)	11,42[2]	17,13[2]	18,56[2]	25,70[2]	10,02[3]	8,01[3]	11,35[3]
Ionômero de Nafion (R$)	340,92	511,38	553,99	767,07	298,99	239,19	338,85
EC + IN (R$)[4]	1.703	2.555	2.768	3.832	5.831	4.842	6.433

[1] Área de todos os ânodos ou de todos os cátodos necessários.
[2] 59 % NM; [3] 35 % NM. [4] Centavos suprimidos.

Comparando-se a soma dos custos de EC e IN da TAB. 32, verificou-se que o uso de 59 % NM no MEA desenvolvido, em oposição aos 35 % NM utilizados na composição previamente conhecida, foi compensado pelas menores quantidades e valores dos ECs sintetizados, resultando em reduções de custos de CC por cm^{-2} de MEA de 47,2 e 57,0 % a 85 e 65 °C, respectivamente. Na TAB. 33 é apresentado o custo de importação da membrana Nafion 115, na TAB. 34 o custo de importação da GDL comercial e nas TAB. 35, 36 e 37 os custos dos materiais diretos da GDLs MF15.

TABELA 33 - Custo da membrana Nafion 115 (anexo 1).

Membrana Nafion	
Largura do eletrodo (cm)	16,2
Comprimento do eletrodo (cm)	15,3
Bordas da membrana (cm)	1,9
Largura da membrana (cm)	20
Comprimento da membrana (cm)	19,1
Largura da membrana comercial (cm)	100
Comprimento da membrana comercial[2] (m)	80
Aproveitamento do corte	2.090
Custo da membrana (USD.m-²)	750,00
Transporte(Anexo12) (USD)	114,17
Total para envio (UDS)	60.114,17
Total do envio (R$)[1]	144.274,01
Valor com 60 % de impostos[98](R$)	230.838,41
Custo por Membrana (R$)	110,45

[1] Dólar a R$ 2,40; 2 Compra de 100 m^2.

TABELA 34 - Custo de importação da GDL comercial (anexo 13).

Tecido de carbono com 30 % PTFE	
Tecido 20 x 20 cm (USD.un-¹)	50,00
Quantidade (un)	100
Frete (USD)	290,81
Custo total (USD)	5.290,81
Custo total[1] (R$)	12.697,94
Custo total com 60 % de impostos[98] (R$)	20.316,71
Custo unitário (R$)	203,17

[1] Dólar a R$ 2,40

TABELA 35 - Custo do tecido de carbono para GDL MF15 (anexos 14 e 15).

Largura (cm)	16,2
Comprimento (cm)	15,3
Borda para processo de produção (cm)	1,9
Largura com bordas (cm)	20,0
Comprimento com bordas (cm)	19,1
Largura do tecido de carbono (cm)	83,8
Comprimento do tecido de carbono (m)	77,7
Aproveitamento (eletrodos.rolo-¹)	1.624
Custo do tecido(Anexo 14) (USD.m^{-1})	38,34
Transporte(Anexo 15)] (USD)	90,00
Total para envio (UDS)	3.069,78
Total do envio (R$)[1]	7.367,48
Valor com 60 % de impostos[98](R$)	11.787,97
Custo do tecido por eletrodo (R$)	7,26

[1] Dólar a R$ 2,40

TABELA 36 - Custo do PTFE em solução.

Custo da solução(Anexo 16) (R$)	816
Volume (mL)	500
Massa específica(Anexo 17) (g.cm^{-3})	1,51
Massa da solução (g)	755
Teor de sólidos (%)	60
Massa do polímero (g)	453
Custo do PTFE (R$.$g^{-1}$)	1,80

TABELA 37 - Custo de materiais do revestimento da GDL MF15.

Revestimento (mg.cm-²)	3,0
Área do eletrodo (cm²)	248
Massa de carbono (mg)	632,4
PTFE no eletrodo (%)	15
Massa de PTFE (mg)	111,60
Custo do carbono(Anexo 7) (R$)[1]	0,01
Custo do PTFE (R$)	0,20
Custo total por eletrodo (R$)	0,21

[1] Dólar a R$ 2,40

Somando-se os custos das TAB. 35, 36 e 37, verificou-se que os materiais diretos da GDL MF15, desenvolvida no IPEN, somam R$ 9,27 por eletrodo de 16,2 x 15,3 cm, em oposição aos R$ 203,17 do eletrodo comercial importado (TAB. 34), uma diferença de 95,4 %. Porém, os custos de produção e o menor desempenho da MF15 em relação ao EB30, ambos com o EC comercial e 35 % NM, como verificado na FIG. 79, reduzem a vantagem econômica de seu uso, conforme apresentado na TAB. 41. De modo que o desenvolvimento de métodos de produção de MF15 em escala e seu uso em MEAs com tripla fase reacional otimizada, podem contribuir, significativamente, para uma redução de custos mais drástica. Nas TAB. 38, 39 e 40 são apresentados, respectivamente, os custos de outros materiais utilizados no preparo de MEAs, os custos hora dos equipamentos e os custos de mão-de-obra.

TABELA 38 - Custo de outros materiais.

Eletrodo		MF15		EB30	
Outros materiais	R$/L	mL	R$	mL	R$
Ácido sulfúrico(Anexo 8)	203,00	102,4	20,79	83,1	16,87
Ácido nítrico	48,00	250	12,00	0	0,00
Peróxido de hidrogênio	152,00	100	15,20	100	15,20
Etileno glicol(Anexo 8)	129,00	500	64,50	165	21,29
1-heptanol	183,20	25	4,58	8,7	1,59
Total		117,07		54,95	

TABELA 39 - Custo hora dos principais equipamentos.

Equipamentos	Preço	Tempo de depreciação (anos)	Custo mensal (R$)
Máquina de impressão a tela	8.000,00	20	33,33
Balança	3.000,00	10	25,00
Estufa	3.400,00	10	28,33
Dispersor	3.300,00	10	27,50
Misturador com aquecimento	3.300,00	10	27,50
		Custo mensal R$	141,67
Horas do mês[1]	176	Custo hora ($R\$.h^{-1}$)	0,81

[1] 22 dias de com 8 horas trabalhadas.

TABELA 40 - Despesas com mão-de-obra[1].

Mão-de-obra	Tempo (h)	Custo (R$)
Tratamento das membranas	2	50,00
Preparo da camada difusora	2	50,00
Aplicação da camada difusora (por eletrodo)	1	25,00
Preparo da tinta	3	75,00
Impressão de camada catalisadora	0,05	1,25
Prensagem de MEAs	0,5	12,50
MEA com GDL MF15		
Horas fixas	7	175,00
Horas variáveis (por MEA)	2,60	65,00
MEAs com GDL EB30		
Horas fixas	5	125,00
Horas variáveis (por MEA)	0,6	15,00

[1] Com excessão do custo de preparo de ECs apresentado nas TAB. 28 e 29.

Com base nos dados das TAB. 27 até TAB. 40 foi preparada a TAB. 41, que contém os custos de materiais e mão-de-obra para preparo dos MEAs para geração de 1 kWe e simulações desses valores considerando incentivos fiscais (IF) e o fracionamento do custo de mão-de-obra, mediante uma produção em escala.

TABELA 41 - Custo dos MEAs para geração de 1 kWe e custos unitários[3].

MEA	Desenvolvido				Padrão IPEN		
GDL	MF15	MF15	MF15	MF15	MF15	EB30	EB30
Temperatura (°C)	100	85	65	25	85	85	65
Pressão (atm)	3	1	1	1	1	1	1
MEAs para 1 kWe	8	12	13	18	15	12	17
EC para o ânodo (R$)[4]	715	1.072	1.161	1.608	2.213	1.841	2.438
EC para o cátodo (R$)[4]	648	972	1.053	1.458	3.319	2.762	3.657
Ionômero de Nafion (R$)[4]	341	511	554	767	299	239	339
Membranas (R$)[4]	884	1.325	1.436	1.988	1.657	1.325	1.878
Tecido de carbono (R$)[4]	116	174	189	261	218	4.876	6.908
Revestimento MF15	3,30	4,96	5,37	7,43	0,00	0,00	0,00
Outros materiais	117	117	117	117	117	55	55
Mão-de-obra[4]	695	955	1.020	1.345	1.150	305	380
Equipamentos	22,38	30,75	32,84	43,30	37,03	9,82	12,23
MEAs para 1 kWe (R$)[4]	3.541	5.162	5.568	7.595	9.010	11.413	15.666
MEAs para 1 kWe sem impostos[1] (R$)[4]	3.038	4.408	4.751	6.463	6.120	7.272	9.959
MEAs para 1 kWe sem impostos[1] nem mão-de-obra (R$)	1.946	2.858	3.086	4.226	4.970	6.967	9.579
MEAs para 1 kWe sem impostos[1] (USD)[4]	1.266	1.837	1.979	2.693	2.550	3.030	4.149
Custo por MEA (R$)[3]	442,59	430,19	428,28	421,92	600,65	951,10	921,51
Custo por MEA sem impostos[1] (R$)[3]	379,75	367,34	365,44	359,07	408,01	605,99	585,81
Custo por MEA sem impostos[1] nem mão-de-obra (R$)[3]	243,27	238,16	237,37	234,75	331,34	580,57	563,46
Custo por MEA sem impostos[1] (USD)[3]	158,23	153,06	152,26	149,61	170,00	252,50	244,09

[1] Impostos de importação calculados em 60 %[98]; [2] Dólar a R$ 2,40;
[3] O custo por MEA tem varrições devido aos arredondamentos realizados na estimativa, em especial o relacionado ao número de MEAs (TAB. 27), devendo ser considerado o menor valor. [4] Centavos suprimidos.

Analisando-se os dados da TAB. 41, verificou-se que o custo de MEAs para geração de 1 kWe depende da temperatura da aplicação. Comparando-se os valores obtidos a 85 °C, em função do número de MEAs necessários para

geração de 1 kWe com EC comercial (Pt/C 20 $\%_{Mm}$) e as GDLs EB30 e MF15, R$ 11.413,15 e R$ 9.009,82, respectivamente, verificou-se que o uso da camada difusora produzida no IPEN resultou em uma redução de custos de 21,1 %. Comparando-se esses valores com o obtido após o uso dos ECs Pd/C e PdPt/C 1:1 com tripla fase reacional otimizada, verificou-se uma redução de custo total de 54,8 % em relação ao MEA com EC e GDL comerciais.

Analisando-se os resultados obtidos a 65 °C, a redução de custos em relação ao MEA com EC e GDL comerciais foi de 64,5 %. Essa variação ocorreu em função das diferentes densidades de potência dos MEAs nas temperaturas, como foi visto na FIG. 79. Já o custo de MEAs para 1 kWe a 25 °C, embora menor que o de MEAs com EC e GDL comerciais, foi 36,4 % e 47,1 % maior que os obtidos a 65 °C e a 85 °C, respectivamente. O que demonstrou que o gerenciamento térmico de módulos de potência mediante uso de aquecedores, como aconteceu na célula unitária, mesmo consumindo parte da energia gerada pode ser economicamente viável. Assim, um estudo relacionando à influência de temperatura e pressão na potência e durabilidade de MEAs, e por fim nos custos por quilowatt instalado, deve ser realizado em trabalhos futuros.

Em relação aos estudos do DOE[5-7], segundo a TAB. 2, o custo de MEAs para módulos de 80 kWe, produzidos em uma escala de 1.000 unidades por ano, representou 77,4 % do custo total dos módulos. Nesse contexto, valores entre R$ 3.540,73 e R$ 5.567,62 por kWe, que correspondem, respectivamente, a 1.475,30 USD e 2.319,84 USD por kWe (R$ 2,40/USD), são incompatíveis com a meta de 30,00 $USD.kWe^{-1}$ para aplicação automotiva de PEMFC, mas são bastante compatíveis com a meta da aplicação estacionária para 2017, que é de 1.500,00 $USD.kWe^{-1}$ para módulos de 5 kWe; e com o custo do estado da arte apresentado no estudo norte americano (TAB. 1), que têm valores entre 19.585,00 e 11.750 USD para módulos de 5 kWe produzidos nas escalas de 100 e 50.000 módulos por ano, respectivamente.

Por meio dos custos calculados sem os 60 % de impostos de importação[98], verificou-se que se as matérias-primas usadas na produção de MEAs obtivessem incentivos fiscais, os custos poderiam ser reduzidos em até 14,6 %. Considerando os incentivos fiscais e o fracionamento do custo de mão-de-obra em uma produção em escala (valores sem impostos, nem custo de

mão-de-obra), seria obtida uma redução, adicional, de até 44,6 % no custo dos MEAs para geração de 1 kWe, resultado em valores entre R$ 1,946,19 e R$ 3.085,87, ou 810,91 e 1.285,77 USD, respectivamente.

Considerando-se todas as análises realizadas, pode-se concluir que os MEAs à base de paládio desenvolvidos nesse trabalho têm custo por kWe instalado compatível com o referencial norte americano (DOE) da aplicação estacionária.

O levantamento do custo total de sistemas de potência, a realização de estudos de viabilidade econômica no mercado nacional de energia e estudos de durabilidade ainda devem ser realizados para efetiva comercialização da tecnologia de PEMFC.

6 CONCLUSÕES

Os dados obtidos a partir das técnicas de Difração de Raios-X, Energia Dispersiva de Raios-X, Análise Termo Gravimétrica e Microscopia Eletrônica de Transmissão, e seus respectivos cálculos e análises, confirmaram a obtenção de ECs (Pd/C 20 $\%_{Mm}$ e da liga PdPt/C 20 $\%_{Mm}$ com razão atômica 1:1) com características adequadas a aplicação proposta, permitindo concluir que o método da redução com boroidreto de sódio resultou em ECs com caracteristicas adequadas à aplicação em PEMFC.

As análises por Picnometria a Gás, por adsorção de gás, segundo as equações de BET e de BJH e a análise por intrusão de mercúrio, segundo a equação de BJH, confirmaram a existência de diferenças entre os ECs sistetizados e o comercial e permitiram concluir que a principal causa dessas diferenças está relacionada aos materiais utilizados como suporte.

O ajuste da quantidade de ionômero de Nafion na camada catalisadora resultou na formação de triplas fases reacionais de alto desempenho para os ECs sintetizados e diminuiu o sobrepotencial de ativação dos MEAs.

As análises das seções transversais de MEAs, a partir de imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura, permitiram concluir que houve uma transição na microestrutura formada com o EC Pd/C 20 $\%_{Mm}$ e valores entre 56 e 59 % NM.

O uso de 59 % NM foi eficiente no preparo de camadas catalisadoras com os ECs Pd/C 20 $\%_{Mm}$ e PdPt/C 20 $\%_{Mm}$, com razão atômica 1:1, para ânodo e cátodo, respectivamente, de MEAs com Membrana Nafion 115 e GDL MF15.

O custo decorrente da aplicação de maior quantidade de IN por cm^2 de eletrodo foi compensado pelo menor custo dos ECs produzidos e pelas maiores densidades de corrente obtidas e resultou em reduções de até 57,0 % no custo global de camadas catalisadoras, por centímetro quadrado de MEA.

O uso de ECs à base de paládio em MEAs com camada catalisadora otimizada, nas reações de PEMFC, com hidrogênio e oxigênio, resultou na

redução da massa de platina aplicada por cm^2 de MEA de 1,00 para 0,25 mg. As potências obtidas por grama de platina, em condições de operação adequadas, superaram as obtidas com a estrutura de MEA previamente conhecida e também as obtidas com MEAs comerciais.

A mudança do volume de suporte utilizado, em função das proporções entre metal e carbono, interferiu no ajuste da quantidade de IN na camada catalisadora; e a correlação feita pelo modelo matemático, que considerou relações volumétricas e 4 contatos entre as partículas de EC na estrutura da camada catalisadora, foi o critério mais eficiente dentre os estudados.

Camadas catalisadoras com espessuras entre 36 e 87 μm, obtidas com ECs usando entre 20 e 40 % de massa metálica, foram as que resultaram nas maiores densidades de corrente entre 25 e 100 °C.

A utilização da camada difusora de gases desenvolvida no IPEN (MF15) mostrou-se adequada, entre 25 e 90 °C a 1 atm, para MEAs usando ECs com 20 % de massa metálica e tripla fase reacional otimizada.

A redução do custo de MEAs por kWe instalado, obtida nesse trabalho, foi de até 64,5 % em relação ao custo com EC e GDLs comerciais na estrutura de MEA previamente conhecida.

O número de MEAs necessários para geração de cada kWe muda em função das condições de operação do sistema. As potências obtidas por grama de platina, em condições de operação adequadas, superaram as obtidas com a estrutura de MEA previamente conhecida e também as obtidas com MEAs comerciais.

Os MEAs à base de paládio desenvolvidos nesse trabalho têm custo por kWe instalado compatível com o referencial norte-americano (DOE) da aplicação estacionária e com a meta estabelecida para 2017.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a eficiência de ligas PdPt/C na reação de redução do ar;
- Desenvolver ECs à base de paládio que resultem em camadas catalisadoras com espessura próximas a 50 µm e tenham alta área de superfície específica;
- Estudar a durabilidade de ECs e de MEAs por meio de testes de longa duração em potenciais fixos.
- Desenvolver um processo para produção de ECs à base de paládio com menores tamanhos de partículas e em escala;
- Estudar o método adequado de determinação do volume específico do carbono Vulcan XC72 para o modelo matemático desenvolvido e avaliar sua aplicabilidade no cálculo da razão entre EC e IN para outros materiais suportes;
- Desenvolver um método para produção da GDL MF15 em escala;
- Desenvolver um processo eficiente de aplicação da camada catalisadora sobre a membrana e utilizá-lo no desenvolvimento de MEAs com membranas de 25,4 e 50 µm;
- Substituir parcialmente o IN utilizado em camadas catalisadoras com ECs à base de paládio, com 20 % de massa metalica, por polímeros hidrofóbicos como PTFE;
- Desenvolver GDLs com menor hidrofobicidade para uso em MEAs com camadas catalisadoras com espessuras entre 36 e 54 µm;
- Desenvolver células unitárias e umidificadores que evitem o acúmulo de água em MEAs durante a operação de PEMFC;
- Estudar a viabilidade do uso de compressores e aquecedores em módulos de potência com o MEA desenvolvido, relacionando a influência de temperatura e pressão na potência e durabilidade de MEAs e no custo por quilowatt instalado;
- Estudar a viabilidade econômica da aplicação estacionária de PEMFC no mercado nacional de energia elétrica.

8 TRABALHOS PUBLICADOS

8.1 Trabalhos publicados em periódicos.

BONIFÁCIO, R. N.; NETO, A. O.; LINARDI, High Performance Carbon Supported Palladium Catalyst in Anodes of Proton Exchange Membrane Fuel Cell. ***Int. J. Electrochem. Sci.***, v. 8, p. 159-167, 2013.

BONIFÁCIO, R. N.; NETO, A. O.; LINARDI, M. Current Density Maximization in Palladium-Based Gas Diffusion Electrode in Proton Exchange Membrane Fuel Cell. ***Int. J. Electrochem. Sci.***, v. 8, p. 5621-5634, 2013.

8.2 Pedidos de patentes

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES. BONIFÁCIO, R. N.; NETO, A. O.; LINARDI, M. ***Anodo para geração de energia elétrica por células a combustível contendo paládio nanoestruturado e outros componentes.*** Pedido de patente 27 fev. 2013.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES. BONIFÁCIO, R. N.; NETO, A. O.; LINARDI, M. ***Cátodo para geração de energia elétrica por células a combustível contendo liga nanoestruturada de paládio e platina dentre outros componentes.*** Pedido de patente 31 jul. 2013.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 TOLMASQUIM, M. T.; GUERREIRO, A. G. Balanço energético nacional 2012. Empresa de Pesquisa Energética. Ministério de Minas e Energia. Disponível Em: <https://ben.epe.gov.br/downloads/Resultados_Pre_BEN_2012.pdf>. Acesso em: 10 ago 2013.

2 KOUNETAS, K.; MOURTOS, I.; TSEKOURAS, K.; Is energy intensity important for the productivity growth of EET adopters? *Energy Econ*., v. 34, p. 930-941, 2012.

3 AUSUBEL, J.H. Energy and Environment: The Light Path. ***J. Energy Sys. and Policy***, v. 15, p. 181-188, 1991.

4 SUGANTHI, L.; SAMUEL. A. A. Energy models for demand forecasting - A review. ***Renewable and Sustainable Energy Reviews***. v. 16, p. 1223-1240, 2012.

5 JAMES, B. D.; SPISAK, A. B. Mass Production Cost Estimation of Direct H2 PEM Fuel Cell Systems for Transportation Applications: 2012 Update. October 18, 2012. Disponível em: <http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/sa_fc_sys_tem_cost_analysis_2012.pdf>. Acesso em: 10 ago 2013.

6 JAMES, B. D. Fuel Cell Transportation Cost Analysis, Preliminary Results. Strategic Analysis, Inc. 17 May 2012. Disponível em:<http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review12/fc018_james_2012_o.pdf>. Acesso em: 10 ago 2013.

7 WEI, M.; MCKONE, T. A Total Cost of Ownership Model for Design and Manufacturing Optimization of Fuel Cells in Stationary and Emerging Market Applications. Lawrence Berkeley National Laboratory. Department of Energy Annual Merit Review for Fuel Cell Research. Arlington, Virginia, May 14, 2013. Disponível em: <http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review13/fc098_wei_2013_o.pdf>. Acesso em: 10 ago 2013.

8 LINARDI, M.; Hidrogênio e Células a Combustível. ***Economía e energia***. n. 66, p. 11-12, 2008.

9 WENDT, H.; LINARDI, M.; ARICÓ, E.; Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. ***Quím. Nova***., v. 25, n. 3, p. 470-476, 2002.

10 WENDT, H. ; GÖTZ, M.; LINARDI, M.; Tecnologia de células a combustível. ***Quím. Nova*.,** v. 23, n. 4, 2000.

11 M. LINARDI, ***Introdução à ciência e tecnologia de células a combustível***. 1.ed. São Paulo, S.P.; Artliber, 2010.

12 U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. Multi-Year Research, Development and Demonstration Plan. Technology Validation, 2012. Fuel Cell Technologies Program. Energy Efficiency & Renewable Energy. Disponível em: <http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/pdfs/tech_valid.pdf>. Acesso em: 03 set 2013.

13 EG&G Technical Services, Inc. Fuel Cell Handabook Seventh Edition. U.S. Department of Energy. Office of Fossil Energy. National Energy Technology Laboratory. Morgantown, November, 2004. Diponível em: <http://www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/fuelcells/seca/pubs/FCHandbook7.pdf> Acesso em: 08/08/2013.

14 COHEN, E. B. Hydrogen and Fuel Cells in Transportation – the Future is Arriving. American Honda Motor Co., Inc. June 12, 2009. Disponível em: <http://www.hydrogen.energy.gov/12jun09_cohen>. Acesso em: 05 out 2010.

15 PAPAGEORGOPOULOS, D. 2009. DOE Hydrogen Program Vehicle Technologies Program Merit Review and Peer Evaluation Meeting. May, 2009. <http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review09/fc_0_papageorgopoulos.pdf>. Acesso em: 09 out 2013.

16 United Nations. General Assembly. Report of the World Commission on Environment and Development. 96th plenary meeting. 11 December 1987. Disponível em: <http://www.un.org/documents/ga/res/42/ares42-187.htm>. Acesso em: 9/12/2013.

17 SHAO, M. Palladium-based electrocatalysts for hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions. ***J. Power Sources*,** n. 196, p. 2433-2444, 2011.

18 BIANCHINI, C.; SHEN, P. K. Palladium-Based Electrocatalysts for Alcohol Oxidation in Half Cells and in Direct Alcohol Fuel Cells. ***Chem. Rev.***, n.109, p. 4183-4206, 2009.

19 ANTOLINI, E. Palladium in fuel cell catalysis. ***Energy Environ. Sci.***, n. 2, p. 915-931, 2009.

20 CHO, Y,; Choi, B.; Cho, Y.; Park, H. Sung, Y. Pd based PdPt (19:1)/C electrocatalyst as an electrode in PEM fuel cell. ***Electrochem. Commun.***, v. 9, p. 378-381, 2007.

21 SASIKUMAR, G.; IHM, J.W. .; RYU, H. Dependence of optimum Nafion content in catalyst layer on platinum loading. ***J. Power Sources***. v. 132, p. 11-17, 2004.

22 BAYRAKÇEKEN, A.; CANGUL, B.; ZHANG, L. C..; AINDOW, M.; ERKEY. C. PtPd/BP2000 electrocatalysts prepared by sequential supercritical carbon dioxide deposition. ***Int. J. Hydrogen Energy,*** v. 35, p. 11669-11680, 2010.

23 GASTEIGER, H.; A. KOCHA, S. S.; SOMPALLI, B.; WAGNER, F. T. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. ***Appl. Catal., B.*** v. 56, p. 9-35, 2005.

24 ALCAIDE, F.; ÁLVAREZ, G.; CABOT, P. L.; MIGUEL, O.; QUEREJETA, A. Performance of carbon-supported PtPd as catalyst for hydrogen oxidation in the anodes of proton exchange membrane fuel cells. ***Int. J. Hydrogen Energy.*** n. 35, p. 11634-11641, 2010.

25 TICIANELLI, E. A; GONZALEZ, E. R. ***Eletroquímica, princípios e aplicações*.** 2.ed. São Paulo, S.P.; Edusp, 2005.

26 BONIFÁCIO, R. N. ***Desenvolvimento de processo de produção de conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo para células a combustível baseadas no uso de membrana polimérica condutora de prótons (pemfc) por impressão a tela.*** 2010. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

27 EISENBERG, A.; YEAGER, H., Perfluorinated Ionomer Membranes. ***ACS Symp. Ser.***, v. 180, p. 487, 1982.

28 ZAWODZLNSKI, A. T.; SPRINGER, T.E.; URLBE, F.; GOTTESFELD, S. Characterization of polymer electrolytes for fuel cell applications. ***Solid State Ionics***, v. 60, p. 199-211, 1993.

29 YAN, Q.; TOGHIANI, H.; WU,J. Investigation of water transport through membrane in a PEM fuel cell by water balance experiments. ***J. Power Sources***, v. 158, p 316-325, 2006.

30 SHENGSHENG, Z.; XIAOZI, Y.; HAIJIANG, W.; WALTER, M.; HONG, Z.; JUN, S.; SHAOHONG, W.; JIUJUN, Z. A review of accelerated stress tests of MEA durability in PEM fuel cells. ***Int. J. Hydrogen Energy,*** v. 34, p. 388-404, 2009.

31 TIMPANARO, A.; CARVALHO, E.; LANDI, G. Estudo das células a combustível, suas aplicações e propriedades. Disponível em:<http://www.if.usp.br/anaisgrad/volume01/p15.pdf>. Acesso em: 26/06/2009.

32 GENERAL MOTORS CORPORATION. S. SWATHIRAJAN; Y. M. MILKHAIL. ***Method of making membrane electrode assemblies for electrochemical cells and assemblies made thereby*.** US Pat. 5.316.871, 6 ago. 1994.

33 STAMICARBON. M. Alfensar. ***Porous electrode.*** US Pat. 4.091.176, 23 mai. 1978.

34 OKADA , T. Theory for water management in membranes for polymer electrolyte fuel cells. Part 1. The effect of impurity ions at the anode side on the membrane performances. ***J. Electroanal. Chem.***, v. 465, p. 1-17, 1999.

35 JAPAN STORAGE BATTERY CO. TOTSUKA, K. ***Gas diffusion electrode, method for manufacturing the same, and fuel cell with such electrode.*** US Pat. 6.391.487, 13 jan. 2000, 21 maio 2002.

36 UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY. I. Raistrick. ***Electrode assembly for use in a solid polymer electrolyte fuel cell.*** US Pat. 4.876.115, 3 mar. 1998.

37 ANDRADE, A. B. ***Desenvolvimento de conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo para células a combustível a membrana trocadora de prótons (PEMFC) por impressão à tela.*** 2009. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

38 REGO, R.; OLIVEIRA, M. C.; ALCAIDE, F.; ALVAREZ, G. Development of a carbon paper supported Pd catalyst for PEMFC application. ***Int. J. Hydrogen Energy***, v. 37, p. 7192-7199, 2012.

39 BONIFÁCIO, R. N.; NETO, A. O.; LINARDI, M. Current Density Maximization in Palladium-Based Gas Diffusion Electrode in Proton Exchange Membrane Fuel Cell. ***Int. J. Electrochem. Sci.***, v. 8, p. 5621-5634, 2013.

40 ANTOLINI, E; GIORGI, L.; POZIO, A.; PASSALACQUA, E. Influence of Nafion loading in the catalyst layer of gas-diffusion electrodes for PEFC***.*** ***J. Power Sources***, v. 77, p. 136, 1999.

41 PASSALACQUA, E.; LUFRANO, F.; SQUADRITO, G.; PATTI, A.; GIORGI, L. Nafion content in the catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells: effects on structure and performance. ***Electrochim. Acta****,* v 46, p. 799, 2001.

42 GAMBURZEV, S.; APPLEBY, A. Recent progress in performance improvement of the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) ***J. Power Sources***, v. 107, p. 5, 2002.

43 QI, Z.; KAUFMAN, A. Low Pt loading high performance cathodes for PEM fuel cells. ***J. Power Sources***, v. 113, p. 37, 2003.

44 KAIRALLA, R.B; MACHADO, J.R. Princípios de formulação. Em: ***Tintas e Vernizes, Ciência e Tecnologia***. Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas. 3.ed. São Paulo, S.P.; Edgard Blucher, 2005. p. 524-567.

45 SHARMA, S.; POLLET, B. G. Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts—A review. ***J. Power Sources***, v. 208, p. 96-119, 2012.

46 BUCZEK, B. Measurement of the apparent density of porous particles by a powder characteristics tester. ***Adv. Powder Technol.***, v. 2, n. 4, p. 315-319, 1991.

47 AVNIMELECH, Y.; RITVO, G.; MEIJER, L. E.; KOCHBA, M. Water content, organic carbon and dry bulk density in flooded sediments. ***Aquacult. Eng.***, v. 25, p. 25-33, 2001.

48 WISSLER M**.** Review Graphite and carbon powders for electrochemical applications. ***J. Power Sources***, v. 156, p. 142-150, 2006.

49 BUCZER, B.; GELDART, D.; Determination of the density of porous particles using very fine dense powders. ***Powder Technol.***, v. 45, p. 173-176, 1986.

50 FIÇICILAR, B.; BAYRAKÇEKEN, A.; EROGLU, I. Effect of Pd loading in Pd-Pt bimetallic catalysts doped into hollow core mesoporous shell carbon on performance of proton exchange membrane fuel cells. **J. Power Sources**, v. 193, p. 17-23, 2009.

51 M. WANG, F. XU, J. XIE, Enhanced carbon corrosion resistance for FEFC Pt/C catalysts using steam-etched carbon blacks as a catalyst support. ***Electrochim. Acta***, v. 63, p. 295-301, 2012.

52 KIM, S. H.; LEE, T. K.; JUNG, J. H.; PARK, J. N. ; KIM, J. B.; HUR. S. H. Catalytic performance of acid-treated multi-walled carbon nanotube-supported platinum catalyst for PEM fuel cells. ***Mater. Res. Bull***. v. 47, p. 2760-2764, 2012.

53 E. ANTOLINI, E.R. GONZALEZ. Ceramic materials as supports for low-temperature fuel cell catalysts. ***Solid State Ionics***. v. 180, p. 746-763, 2009.

54 LEE, M.K.V.D,; DILLEN, A.J.V.; GEUS, J.W.; JONG, K.P.; BITTER, J.H. Catalytic growth of macroscopic carbon nanofiber bodies with high bulk density and high mechanical strength. ***Carbon***. v. 44, p. 629-637, 2006.

55 HENRIQUE, R.S.; DE SOUZA, R.F.B.; SILVA, J.C.M.; AYOUB, J. M. S.; PIASENTIN, R.M.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E.V.; SANTOS, M.C.; NETO, A.O. Preparation of Pt/C-In2O3.SnO2 Electrocatalysts by Borohydride Reduction Process for Ethanol Electro-Oxidation. **Int. J. Electrochem. Sci.**, v. 7, p. 2036-2046, 2012.

56 KUNG, H.H.; KO, E. I. Preparation of oxide catalyst and catalyst supports – a review of recent advances. ***Chem. Eng. J.***, v. 64, p. 203-214, 1996.

57 ESMAEILIFAR, A.; ROWSHANZAMIR, S.; EIKANI, M.H.; GHAZANFARI, E. Synthesis methods of low-Pt-loading electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cell systems. A Review. ***Energy***, v. 35, p. 3941-3957, 2010.

58 ZHAO, J.; SARKAR, A.; MANTHIRAM, A. Synthesis and characterization of Pd-Ni nanoalloy electrocatalysts for oxygen reduction reaction in fuel cells. ***Electrochim. Acta***, v. 55, p. 1756-1765, 2010.

59 COUTANCEAU, C.; BRIMAUD, S.; LAMY, C.; LÉGER, J. M. Review of different methods for developing nanoelectrocatalysts for the oxidation of organic compounds. ***Electrochim. Acta***, v. 53, p. 6865-6880, 2008.

60 SPINACÉ, E.V.; NETO, A.O.; FRANCO, E.G.; LINARDI, M. Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana Trocadora de prótons. ***Quim. Nova***, v. 27, n. 4, p. 648-654, 2004.

61 SALGADO, J. R. C.; GONZALEZ, E. R. Correlação entre a atividade catalítica e o tamanho de partículas de Pt/C preparados por diferentes métodos. ***Ecl. Quím.*** v. 28, n. 2, p. 77-86, 2003**.**

62 ZHOU, Z.; SHAO, Z.; QIN, X.; CHEN, X.; WEI, Z.; YI, B. Durability study of Pt–Pd/C as PEMFC cathode catalyst. ***Int. J. Hydrogen Energy***, v. 35, p. 1719-1726, 2010.

63 SALVADOR, J. J. P.; MARTÍNEZ, C.; LÓPEZ, ORTÍZ, A. L.; FERIA, O. S. Low Pt content on the Pd45Pt5Sn50 cathode catalyst for PEM fuel cells. ***J.Power Sources***, v. 195, p. 3374-3379, 2010.

64 MOUGENOT, M.; CAILLARD, A.; BRAULT, P.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C. High Performance plasma sputtered PdPt fuel cell electrodes with ultra low loading. ***Int. J. Hydrogen Energy***, v. 36, p. 8429-8434, 2011.

65 SAVADOGO, O.; LEE, K.; OISHI, K.; MITSUSHIMA, S.; KAMIYA, N.; OTA, K. I. New palladium alloys catalyst for the oxygen reduction reaction in an acid medium. ***Electrochem. Commun.***, v. 6, p. 105-109, 2004.

66 LOPES, P. P.; TICIANELLI, E. A.; VARELA, H. Potential oscillations in a proton exchange membrane fuel cell with a Pd–Pt/C anode. ***J. Power Sources***, v. 196, p. 84-89, 2011.

67 LI, W.; HALDAR, P. Supportless PdFe nanorods as highly active electrocatalyst for proton exchange membrane fuel cell. ***Electrochem. Commun.***, v. 11, p. 1195-1198, 2009.

68 HUANG, S.; GANESAN, P.; POPOV. B. N. Development of conducting polypyrrole as corrosion-resistant catalyst support for polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) application. ***Appl. Catal., B.***, v. 93, p. 75-81, 2009.

69 JAMES, B.; KALINOSKI, J. Mass-production cost estimation of automotive fuel cell systems. DOE H_2 Program Review, May 21, 2009. Disponível em:<http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review09/fc_30_james.pdf>. Acesso em: 11 nov 2013.

70 BONIFÁCIO, R. N. ; PASCHOAL, J. O. A.; LINARDI, M.; CUENCA, R. Catalyst layer optimization by surface tension control during ink formulation of membrane electrode assemblies in proton exchange membrane fuel cell. ***J. Power Sources***, v. 196, p. 4680-4685, 2011.

71 DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL Sumário Mineral 2011 – Vol 31. Ministério de Minas e Energia. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/conteudo.asp?IDSecao=68&IDPagina=1990>. Acesso em: 20 jul 2012.

72 FENABRAVE. O desempenho da distribuição automotiva no Brasil. Anuário 2011. Disponível em:<http://www.fenabrave.org.br/principal/pub/Image/20120425110423 ANUARIO2011.pdf>. Acesso em: 20 jul 2012.

73 THE NATIONAL HYDROGEN ASSOCIATION, The Energy Evolution, an analysis of alternative vehicles and fuels to 2100. mai. 2009. Disponível em: <http://www.hydrogenassociation.org/general/taskForce/evolutionReport.pdf>. Acesso em: 16 jul 2009.

74 ALVAREZ, G. F.; MAMLOUK, M.; KUMAR, S.M.S.; SCOTT, K. Preparation and characterisation of carbon-supported palladium nanoparticles for oxygen reduction in low temperature PEM fuel cells. **J. Appl. Electrochem.**, v. 41, p. 925-937, 2011.

75 ANTOLINI, E.; ZIGNANI, S. C.; SANTOS, F. S.; GONZALEZ, E. R. Palladium based electrodes: A way to reduce platinum content in polymer electrolyte membrane fuel cells. ***Electrochim. Acta***, v. 56, p. 2299-2305, 2011.

76 SHRESTHA, B. R.; NISHIKATA, A.; TSURU, T. Channel flow double electrode study on palladium dissolution during potential cycling in sulfuric acid solution. ***Electrochim. Acta***, v. 70, p. 42-49, 2012.

77 GARCIA, A. C.; PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A. CO tolerance of PdPt/C and PdPtRu/C anodes for PEMFC. ***Electrochim. Acta***, v. 53, p. 4309-4315, 2008.

78 GULLON, J. S.; MONTIEL, V.; ALDAZ, A.; CLAVILIER, J. Electrochemical and electrocatalytic behaviour of platinum–palladium nanoparticle alloys. ***Electrochem. Commun.*** v. 4, p. 716-721, 2002.

79 KSAR, F.; RAMOS, L.; KEITA, B.; NADJO, L.; BEAUNIER, P.; REMITA, H. Bimetallic Palladium-Gold Nanostructures application in Ethanol Oxidation. ***Chem. Mater.***, v. 21, p. 3677-3683, 2009.

80 CUI, G.; SONG, S.; SHEN, P. K.; KOWAL, A.; BIANCHINI, C. First-Principles Considerations on Catalytic Activity of Pd toward Ethanol Oxidation. ***J. Phys. Chem. C.***, v. 113, p. 15639-15642, 2009.

81 LIANG, Z.X.; ZHAO, T.S.; XU, J.B.; ZHU, L.D. Mechanism study of the ethanol oxidation reaction on palladiumin alkaline media. ***Electrochim. Acta***, v. 54, p. 2203-2208, 2009.

82 BRANDALISE, M.; TUSI, M. M,; PIASENTIN, R. M.; SANTOS, M. C.; SPINACÉ, E. V.; NETO, A. O. Synthesis of PdAu/C and PdAuBi/C Electrocatalysts by Borohydride Reduction Method for Ethylene Glycol Electro-oxidation in Alkaline Medium. ***Int. J. Electrochem. Sci.***, v. 7, p. 9609-9621, 2012.

83 WU, Y.; LIAO, S.; LIANG, Z.; YANG, L.; WANG, R. High-performance core–shell PdPt@Pt/C catalysts via decorating PdPt alloy cores with Pt. ***J. Power Sources***, v. 194, p. 805-810, 2009.

84 MUSTAIN, W. E.; KEPLER, K.; PRAKASH, J. Investigations of carbon-supported CoPd3 catalysts as oxygen cathodes in PEM fuel cells. ***Electrochem. Commun.***, v. 8, p. 406-410, 2006.

85 JUKK, K.; ALEXEYEVA, N.; JOHANS, C.; KONTTURI, K.; TAMMEVESKI, K. Oxygen reduction on Pd nanoparticle/multi-walled carbon nanotube composites. ***J. Electroanal. Chem.***, v. 666, p. 67-75, 2012.

86 SEROVA, A.; NEDOSEYKINAB, T.; SHVACHKOB, O.; KWAKA, C. Effect of precursor nature on the performance of palladium cobalt electrocatalysts for direct methanol fuel cells. ***J. Power Sources***, v 195, p. 175-180, 2010.

87 CHANG, S. H.; SU, W. N.; YEH, M. H.; PAN, C. J.; YU, K. L.; LIU, D. G. ; LEE, J. F.; HWANG, B.J. Structural and Electronic Effects of Carbon-Supported PtxPd1_x Nanoparticles on the Electrocatalytic Activity of the Oxygen-Reduction Reaction and on Methanol Tolerance. ***Chem. Eur. J.***, v. 16, p. 11064-11071, 2010.

88 ÂNGELO, A. C. D.; SOUZA, A. R.; MORGON, N. H.; SAMBRANO, J. R. Estudo da adsorção de hidrogênio e sulfeto na superfície de paládio: aspectos experimentais (eletroquímica) e teóricos (*ab initio* e teoria do funcional da densidade). ***Quim. Nova***, v. 24, n. 4, p. 473-479, 2001.

89 LI, H.; SUN, G.; JIANG, Q.; ZHU, M.; SUN, S.; XIN, Q. Synthesis of highly dispersed Pd/C electro-catalyst with high activity for formic acid oxidation. ***Electrochem. Commun.***, v. 9, p. 1410-1415, 2007.

90 CALLISTER JÚNIOR, W. D. ***Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução***. 7.ed., Rio de Janeiro. R.J.; L.T.C., 2007.

91 KIM, D. S.; ZEID, E. F. A.; KIM, Y. T. Additive treatment effect of TiO_2 as supports for Pt-based electrocatalysts on oxygen reduction reaction activity. ***Electrochim. Acta***, v. 55, p. 3628-3633, 2010.

92 INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES. M. LINARDI; E. I. SANTIAGO; R. N. BONIFÁCIO; G. DOUBEK; M. A. DRESCH. ***Eletrodo difusor de fluidos.*** BR PI Pat. 1106530-3. 15 jul. 2011.

93 NANDENHA, J. ***Desenvolvimento de novos sistemas de eletrocatalisadores nano-dispersos 20%Pt-(2%Pt-$Ce_{0,9}W_{0,1}O_2$)/C Tolerantes ao monóxido de carbono (CO) para ânodos de PEMFC.*** 2011. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

94 ISIDORO, R. A. ***Desempenho de membranas híbridas Nafion-TiO_2 e eletrocatalisadores de PtSn/C em células a combustível do tipo PEM alimentadas com etanol e com H_2/CO em alta temperatura.*** 2010. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

95 MATOS, B. R. ***Preparação e caracterização de eletrolitos compósitos Nafion- TiO_2 para aplicação em células a combustível de membrana de troca protônica.*** 2008. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

96 DRESCH, M. A. ***Síntese e caracterização eletroquímica de membranas híbridas Nafion-SiO_2 para aplicação como eletrólito polimérico em células a combustível tipo PEM.*** 2009. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

97 DA SILVA, D. F. ***Preparação de eletrocatalisadores PtRu/C e PtSn/C utilizando feixe de elétrons para aplicação como anodo na oxidação direta de metanol e etanol em células a combustível de baixa temperatura.*** 2009. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

98 RECEITA FEDERAL, Regime tributário simplificado. Importação de Bens Via Remessa Postal ou Encomenda Aérea Internacional, Inclusive para Remessa de Compras Realizadas Via Internet-RTS. Disponível em: <http://www.receita.fazenda.gov.br/aduana/rts.htm>. Acesso em: 16 set 2013.

99 TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. ***Quím. Nova***., v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

100 ANDRADE, A.B; BEJORANO, M. L. M; CUNHA, E,F; ROBALINHO, E; LINARDI, M; Fabrication of High Precision PEMFC Membrane Electrode Assemblies by Sieve Printing Method. ***J. Fuel Cell Sci. Technol.***, v. 6, p. 1, 2009.

101 ANTOLINI, E.; COLMATI, F.; GONZALEZ, E.R. Ethanol oxidation on carbon supported (PtSn)alloy/SnO_2 and (PtSnPd)alloy/SnO_2 catalysts with a fixed Pt/SnO_2 atomic ratio: Effect of the alloy phase characteristics. ***J. Power Sources***, v. 193, p. 555-561, 2009.

102 SPERNJAK, D.; FAIRWEATHER, J.; MUKUNDAN, R.; ROCKWARD, T.; BORUP, R. L. Influence of the microporous layer on carbon corrosion in the catalyst layer of a polymer electrolyte membrane fuel cell. ***J. Power Sources***, v. 214, p. 386-398, 2012.

103 YAZDANPOUR, M.; ESMAEILIFAR, A.; ROWSHANZAMIR, S. Effects of hot pressing conditions on the performance of Nafion membranes coated by ink-jet printing of Pt/MWCNTs electrocatalyst for PEMFCs. ***Int. J. Hydrogen Energy***, v. 37, p. 11290-11298, 2012.

104 FREY, T; LINARDI, M; Effects of membrane electrode assembly preparation on the polymer electrolyte membrane fuel cell performance. ***Electrochim. Acta***, v. 50, p. 99-105, 2004.

105 CANEVAROLO JUNIOR, S. V. Análise térmica dinâmico-mecânica. Em: ***Técnicas de caracterização de polímeros***. São Paulo, S.P.; ArtLiber, 2007. p. 263-285.

106 BRANDALISE, M. ***Preparação e caracterização de eletrocatalisadores PtRu/C, PtBi/C, PtRuBi/C para eletro-oxidação direta de etanol em células a combustível tipo PEM utilizando a metodologia da redução via boroidreto de sódio.*** 2010. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

107 HUANG C.; LIU, S.; HWANG, W. Chelating agent assisted heat treatment of carbon supported cobalt oxide nanoparticle for use as cathode catalyst of polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC). ***Energy***, v. 36, p. 4410-4414, 2011.

108 HASSAN, A.; CARRERAS, A.; TRINCAVELLI, J.; TICIANELLI, E. A.; Effect of heat treatment on the activity and stability of carbon supported PtMo alloy electrocatalysts for hydrogen oxidation in PEMFCs. ***J. Power Sources***, v. 247, p. 712-720, 2014.

109 ZHANG, L.; LEE, K.; ZHANG, J. The effect of heat treatment on nanoparticle size and ORR activity for carbon-supported Pd–Co alloy electrocatalysts. ***Electrochim. Acta***, v. 52, p. 3088-3094, 2007.

110 THOMAS JÚNIOR, J. G. B. ***Cálculo. Volume 1***. 11. ed. São Paulo, S.P.; Pearson Education do Brasil Ltda, 2012.

111 STEWART, J. ***Cálculo Volume 1 - Tradução da 7ª edição norte-americana. Versão métrica internacional.*** Cengage learning, São Paulo, 2013.

ANEXOS

Anexo 1 - Cotação de membrana Nafion 115 e solução de ionômeros D520

Dear Rafael
Tks for contact us, find attached prices as reference

Nafion 115	750 $/m2
Dispersion D520	350 $/lt

Membrane electrodes assemblies you need to contact Denora brasil at:

Décio Barros
South America Regional Manager
Chlor Alkali Business Unit
De Nora do Brasil Ltda
Tel. +55 15 2101-4499
Fax. +55 15 2101-4451
Mobile +55 15 8121-4441
E-mail: decio.barros@denora.com
web site: www.denora.com

rgds

Ernesto A. Prince U.
DC&F / FPS - Nafion* LA
Phone: 58 212 3008461
Cel: 58 424 4379975
Mail: ernesto.prince@dupont.com

-----Original Message-----
From: DuPont Building Innovations
[mailto:DIMC2@nanotes1.email.dupont.com]
Sent: Thursday, August 29, 2013 10:20 AM
To: AULICK, LESLEY A
Subject: Web Inquiry - Fuel Cells - Rafael Bonifácio, IPEN USP SP

This is an inquiry from a visitor to the Fuel Cells website.

LEAD INFORMATION
Market Segment:
Application: Backup Power
Product(s): PFSA Extruded Membranes
Type of Project:
Subject of Your Inquiry: Price Request Your Question: Dear sirs

I am a researcher at Nuclear and Energy Research Institute of São Paulo University, Brazil. And I'm evaluating the cost of membrane electrode assemblies and their components for a project, so I need the price of some items.

100 m² of Nafion 115 membrane
26 liters of solution Nafion D520 and
Membrane electrodes assemblies with 15,3x16,2 cm using 0,4 mg of platinum per cm²
and Nafion 115 membrane to 50 kWe.

Thank you

Rafael Nogueira Bonifácio

CONTACT INFORMATION
Name: Rafael Bonifácio
Company: IPEN USP SP
Address: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Avenida Professor Lineu Prestes 2242 Cidade Universitária São Paulo Brazil cep 05508-000 São Paulo, NY 05508-000 Brazil
Country: Brazil
Phone: 5511979842057
E-Mail: rbonifacio@ipen.br
Opt In (1=Yes/0=No): 1

This communication is for use by the intended recipient and contains information that may be Privileged, confidential or copyrighted under applicable law. If you are not the intended recipient, you are hereby formally notified that any use, copying or distribution of this e-mail, in whole or in part, is strictly prohibited. Please notify the sender by return e-mail and delete this e-mail from your system. Unless explicitly and conspicuously designated as "E-Contract Intended", this e-mail does not constitute a contract offer, a contract amendment, or an acceptance of a contract offer. This e-mail does not constitute a consent to the use of sender's contact information for direct marketing purposes or for transfers of data to third parties.

The dupont.com<http://dupont.com/> web address will continue in use for a transitional period for communications sent or received on behalf of DuPont Performance Coatings., which is not affiliated in any way with the DuPont Company.

Francais Deutsch Italiano Espanol Portugues Japanese Chinese Korean

http://www.DuPont.com/corp/email_disclaimer.html

Anexo 2 - Cotação de membrana Nafion 211 e 212

Dear Rafael
Tks for contact us, find attached prices as reference

FILMS	US$/SM
NAF211	400
NAF212	550

rgds

Ernesto A. Prince U.
DC&F / FPS - Nafion* LA
Phone: 58 212 3008461
Cel: 58 424 4379975
Mail: ernesto.prince@dupont.com

-----Original Message-----
From: rbonifacio@ipen.br [mailto:rbonifacio@ipen.br]
Sent: martes, 03 de septiembre de 2013 09:11 a.m.
To: Prince, Ernesto
Subject: Re: Web Inquiry - Fuel Cells - Rafael Bonifácio, IPEN USP SP

Dear Ernesto,

What is the price per square meter of Nafion membrane of 25 micrometers? Nafion 211 or other

rgds

Rafael

Citando ERNESTO.PRINCE@dupont.com:

CONTACT INFORMATION
Name: Rafael Bonifácio
Company: IPEN USP SP
Address: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Avenida Professor Lineu Prestes 2242 Cidade Universitária São Paulo Brazil cep 05508-000 São Paulo, NY 05508-000 Brazil
Country: Brazil
Phone: 5511979842057
E-Mail: rbonifacio@ipen.br
Opt In (1=Yes/0=No): 1

This communication is for use by the intended recipient and contains information that may be Privileged, confidential or copyrighted under applicable law. If you are not the intended recipient, you are hereby formally notified that any use, copying or distribution of this e-mail, in whole or in part, is strictly prohibited. Please notify the sender by return e-mail and delete this e-mail from your system. Unless explicitly and conspicuously designated as "E-Contract Intended", this e-mail does not constitute a contract offer, a contract amendment, or an acceptance of a contract offer. This e-mail does not constitute a consent to the

use of sender's contact information for direct marketing purposes or for
transfers of data to third parties.

The dupont.com<http://dupont.com/> web address will continue in use for a
transitional period for communications sent or received on behalf of DuPont
Performance Coatings., which is not affiliated in any way with the DuPont Company.

Francais Deutsch Italiano Espanol Portugues Japanese Chinese Korean

http://www.DuPont.com/corp/email_disclaimer.html
contract amendment, or an acceptance of a contract offer. This e-mail
does not constitute a consent to the use of sender's contact
information for direct marketing purposes or for transfers of data to third parties.

The dupont.com<http://dupont.com/> web address will continue in use
for a transitional period for communications sent or received on
behalf of DuPont Performance Coatings., which is not affiliated in any
way with the DuPont Company.

Francais Deutsch Italiano Espanol Portugues Japanese Chinese
Korean

http://www.DuPont.com/corp/email_disclaimer.html

This communication is for use by the intended recipient and contains
information that may be Privileged, confidential or copyrighted under
applicable law. If you are not the intended recipient, you are hereby
formally notified that any use, copying or distribution of this e-mail,
in whole or in part, is strictly prohibited. Please notify the sender by
return e-mail and delete this e-mail from your system. Unless explicitly
and conspicuously designated as "E-Contract Intended", this e-mail does
not constitute a contract offer, a contract amendment, or an acceptance
of a contract offer. This e-mail does not constitute a consent to the
use of sender's contact information for direct marketing purposes or for
transfers of data to third parties.

The dupont.com<http://dupont.com/> web address will continue in use for a
transitional period for communications sent or received on behalf of DuPont
Performance Coatings., which is not affiliated in any way with the DuPont Company.

Francais Deutsch Italiano Espanol Portugues Japanese Chinese Korean

http://www.DuPont.com/corp/email_disclaimer.html

Anexo 3 - Cotação de platina

29/08/13 Cotação da Platina

ADVFN br.advfn.com 29/08/2013 19:03:18

Forum | Monitor | Cotação | Gráfico | Book | Notícias | Plataforma | Portfólio | Rankings | Auditório | Bolsas

Produtos ADVFN

Cadastro Gratis | Login | Mais Populares | Educacional | Análise e Pesquisa | Ferramentas | Buscar Ativos

Destaques ADVFN: Especial PIB | Invista em Imóveis | Universidade dos Traders | Revista ADVFN 3.0 | Momentum | Eike Batista

GRÁTIS BOVESPA COM TEMPO-REAL CADASTRE-SE CLIQUE AQUI ADVFN no seu

Commodities
- Energia
  - Petróleo
  - Óleo
  - Gás Natural
  - Gasolina
  - Querosene
  - Carvão
  - Etanol
  - Eletricidade
  - Propano
- Metais Preciosos
  - Ouro
  - Prata
  - Paládio
  - Platina
- Metais Básicos
  - Cobre
  - Alumínio
- Softs
  - Cacau
  - Café (Arábica)
  - Café (Robusta)
  - Algodão
  - Açúcar Branco
- Agropecuária
  - Trigo
  - Milho
  - Soja
  - Colza
  - Bezerro
  - Boi Gordo
- Outros
  - Borracha Natural

PLATINA

A platina é um elemento químico metálico precioso que, quando puro, apresenta uma coloração branca acinzentada opaca, baixa maleabilidade e alta ductibilidade. Este metal é resistente à corrosão e se dissolve na maioria dos ácidos. Estas propriedades qualificam a **platina** como o **principal metal de transição** e, assim como os demais elementos de seu grupo, um **elemento vital para a indústria.** Os povos andinos descobriram a **platina** e a utilizavam como substituto da prata.

Na natureza, a platina pode ser encontrada isoladamente (como grãos arredondados ou achatados denominados pepitas de platina) em sua forma nativa ou associada à outros metais como o titânio, o ósmio, o irídio, o paládio e o ródio. Na forma combinada é encontrada principalmente no **mineral sperrilita.**

A commodity platina é empregada principalmente na fabricação de eletrodos, como matéria prima em joalherias e em diversas aplicações na medicina. Este elemento também é largamente utilizado como catalisador em reações químicas. A **indústria de jóias** responde por 51% da demanda total por esta commodity, enquanto que a **indústria automobilística** (29%) e a **indústria petroquímica** (13%) respondem pelo restante. A sua utilização na **indústria de computação e de eletrônica *high-tech*** também é destacada, já que é platina é um excelente condutor de eletricidade, que não corrói e possui baixa reatividade com outros metais. Estes últimos setores respondem por 7% da demanda global deste **metal de transição.**

Encontrada principalmente em areias de rios e em jazidas da Alemanha Oriental. As maiores reservas mundiais de platina estão na Rússia (rios do montes Urais), África do Sul (Transvaal), Colômbia (rios Atrato e San Juan), Canadá, Sumatra e Borneo. Em menor quantidade, esta **commodity** é encontrada nos Estados Unidos (Califórnia) e no Brasil (Minas Gerais). Os maiores produtores mundiais são Portugal e Bangladesh.

A platina é um dos metais mais escassos do planeta. A produção mundial desta commodity é de aproximadamente 5 milhões de onças troys anuais. Devido a sua escassez (baixa oferta), a **platina** é mais valiosa do que o ouro e a prata, embora não seja tão cobiçada (baixa demanda). **Contratos futuros de platina** são negociados principalmente na **Bolsa de Mercadorias de Nova Iorque** (NYMEX) e na **Bolsa de Mercadorias de Tóquio** (TOCOM).

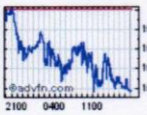
COTAÇÃO PLATINA (FUTURO)

New York Mercantile Exchange

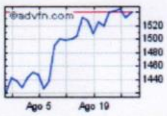
Platina NYMEX

Ex	ULT	VAB	MAX	MIN	Vol	Op Int.
Out 2013	1519.4	-20.7 ↓	1540.5	1518.9	687	59074

Intraday



1 mês



Ex	ULT	VAB	MAX	MIN	Vol	Op Int.
Set 2013	1539.2	0.0				
Out 2013	1519.4	-20.7	1540.5	1518.9	687	59074
Out 2013	1519.4	-20.7	1540.5	1518.9	687	59074
Jan 2014	1525.6	-17.5	1538.0	1523.5	553	7357
Abr 2014	1545.1	0.0				181
Jul 2014	1537.4	0.0				

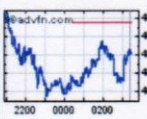
COTAÇÃO PLATINA (DIA) (FUTURO)

The Tokyo Commodity Exchange TOCOM

Platina (dia) TOKYO COMMODITIES EXCHANGE

Ex	ULT	VAB	MAX	MIN	Vol	Op Int.
Ago 2014	4841.0	-17.0 ↓	4864.0	4817.0	6196	5105

Intraday



1 mês

Ex	ULT	VAB	MAX	MIN	Vol	Op Int.
Dez 2013	4828.0	-22.0	4845.0	4805.0	74	7449
Dez 2013	4828.0	-22.0	4845.0	4805.0	74	7449
Fev 2014	4827.0	-16.0	4847.0	4802.0	106	5424
Abr 2014	4837.0	-6.0	4852.0	4806.0	240	7871
Jun 2014	4836.0	-15.0	4857.0	4810.0	3452	19340
Ago 2014	4841.0	-17.0	4864.0	4817.0	6196	5105

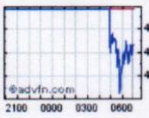
br.advfn.com/commodities/platina.html 1/2

COTAÇÃO PLATINA (NOITE) (FUTURO)

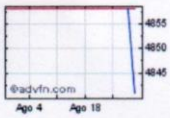
Platina (noite) TOKYO COMMODITIES EXCHANGE (NIGHT)

Ex	ULT	VAB	MAX	MIN	Vol	Op Int.
Ago 2014	4841.0	-17.0 ↓	4870.0	4823.0	3730	

Intraday



1 mês



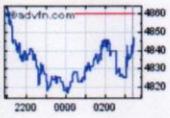
Ex	ULT	VAB	MAX	MIN	Vol	Op Int.
Dez 2013	4834.0	-18.0	4834.0	4816.0	6	
Fev 2014	4807.0	25.0	4807.0	4807.0	3	
Abr 2014	4824.0	-31.0	4850.0	4815.0	87	
Jun 2014	4832.0	-22.0	4865.0	4817.0	1181	
Ago 2014	4841.0	-17.0	4870.0	4823.0	3730	
Ago 2014	4841.0	-17.0	4870.0	4823.0	3730	

COTAÇÃO PLATINA MINI (DIA) (FUTURO)

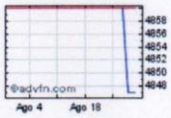
Platina Mini (dia) TOKYO COMMODITIES EXCHANGE

Ex	ULT	VAB	MAX	MIN	Vol	Op Int.
Ago 2014	4847.0	-13.0 ↓	4863.0	4817.0	473	339

Intraday



1 mês



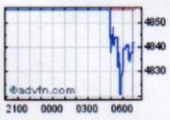
Ex	ULT	VAB	MAX	MIN	Vol	Op Int.
Out 2013	4810.0	2.0	4810.0	4810.0	1	72
Dez 2013	4819.0	-31.0	4843.0	4819.0	5	529
Dez 2013	4819.0	-31.0	4843.0	4819.0	5	529
Fev 2014	4813.0	2.0	4813.0	4813.0	1	307
Jun 2014	4839.0	-15.0	4859.0	4810.0	97	1900
Ago 2014	4847.0	-13.0	4863.0	4817.0	473	339

COTAÇÃO PLATINA MINI (NOITE) (FUTURO)

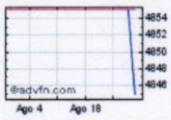
Platina Mini (noite) TOKYO COMMODITIES EXCHANGE (NIGHT)

Ex	ULT	VAB	MAX	MIN	Vol	Op Int.
Ago 2014	4845.0	-10.0 ↓	4868.0	4821.0	515	

Intraday



1 mês



Ex	ULT	VAB	MAX	MIN	Vol	Op Int.
Out 2013	4845.0	-5.0	4845.0	4845.0	2	
Dez 2013	4845.0	36.0	4845.0	4845.0	1	
Fev 2014	4827.0	-26.0	4834.0	4827.0	2	
Jun 2014	4834.0	-18.0	4860.0	4780.0	62	
Ago 2014	4845.0	-10.0	4868.0	4821.0	515	
Ago 2014	4845.0	-10.0	4868.0	4821.0	515	

PLATINA PREÇO SPOT

O preço à vista de uma mercadoria pode ser considerado o preço atual do mercado para uma entrega rápida das mercadorias.

Normalmente é calculado pela média dos preços de venda dos principais fornecedores internacionais.

O preço à vista da platina é definida em Euro para "oz troy", onde uma oz troy equivale a cerca de 31,10 gramas.

Platina (Spot Price) (€/oz)

Último	Diferença
1 519,75	-13.50

Performance	
7 dia(s)	1,18
4 semana(s)	6,43
3 meses	4,45
6 meses	-4,03
1 ano	0,38

Cotações da NYSE e AMEX têm defasagem de no mínimo 20 minutos.
Quaisquer outras cotações têm defasagem de no mínimo 15 minutos quando não especificado.
Em caso de dúvidas por favor entre em contato o suporte: suporte@advfn.com.br ou (11) 4196 6600.

Ao acessar os serviços da ADVFN você estará de acordo com os Termos e Condições
Avisos ao Usuário Copyright © 1999 - 2013 Copyright Políticas de Privacidade Cookie Políticas de Privacidade

1 site:2 br pm pxptusdoztsparray130829 19:03

Anexo 4 - Cotação de paládio

ADVFN br.advfn.com 29/08/2013 19:02:24 Produtos ADVFN
Forum | Monitor | Cotação | Gráfico | Book | Notícias | Plataforma | Portfólio | Rankings | Auditório | Bolsas
nightcall ÀS 21H00 ABRIR AUDITÓRIO Auditório ADVFN
DOMINGO ÀS 21H00 SEGUNDA ÀS 21H00 TERÇA ÀS 21H00 QUARTA ÀS 21H00 QUINTA ÀS 21H00
Cadastro Gratis | Login | Mais Populares | Educacional | Análise e Pesquisa | Ferramentas | Buscar Ativos
Destaques ADVFN: Elke Batista | Momentum | Revista ADVFN 3.0 | Universidade dos Traders | Invista em Imóveis | Especial PIB
GRÁTIS BOVESPA COM TEMPO-REAL CADASTRE-SE CLIQUE AQUI ADVFN no seu

Commodities
- Energia
  - Petróleo
  - Óleo
  - Gás Natural
  - Gasolina
  - Querosene
  - Carvão
  - Etanol
  - Eletricidade
  - Propano
- Metais Preciosos
  - Ouro
  - Prata
  - Paládio
  - Platina
- Metais Básicos
  - Cobre
  - Alumínio
- Softs
  - Cacau
  - Café (Arábica)
  - Café (Robusta)
  - Algodão
  - Açúcar Branco
- Agropecuária
  - Trigo
  - Milho
  - Soja
  - Colza
  - Bezerro
  - Boi Gordo
- Outros
  - Borracha Natural

PALÁDIO

O **paládio** é um metal branco prateado parecido com a **platina** que não oxida-se com o ar. Dentre os elementos químicos do grupo da platina, o paládio é o metal de menor densidade e menor ponto de fusão. É macio e dúctil quando aquecido, aumentando consideravelmente sua dureza e resistência quando trabalhado à frio.

Esta commodity é, normalmente, extraída juntamente com a platina. O paládio também pode ser encontrado durante a mineração de níquel. Os **principais países produtores de paládio** são a Rússia, a África do Sul, os Estados Unidos e o Brasil. **A Rússia é responsável pelo suprimento de 67% da produção mundial de paládio**, enquanto que a África do Sul e a América do Norte são, respectivamente, responsáveis por 23% e 8% desta commodity metálica. **Estima-se que a produção global de paládio seja em torno de oito milhões de onças.**

Esta commodity pode ser aplicada na **indústria elétrica** (fabricação de contatos para sistemas eletromecânicos), na **indústria automobilística** (catalizadores), na **indústria química e farmacêutica** (catalisador de reações de hidrogenação) e na **indústria petrolífera** (catálise de fracções de petróleo destilado). O elemento também se aplica em algumas ligas usadas em **odontologia**. Em **joalherias**, o paládio é endurecido com uma pequena fracção de rutênio ou ródio, além de poder ser usado como descolorizante do ouro, dando origem ao chamado *ouro branco*.

A utilização de paládio para a fabricação de catalizadores automotivos responde por 63% da demanda mundial pela commodity. Quanto às demais aplicações, 21% é empregado no setor eletrônico, 12% na odontologia e apenas 4% é destinado para joalherias.

Contratos futuros de paládio são negociados principalmente na **Bolsa de Mercadorias de Nova Iorque** (NYMEX) e na **Bolsa de Mercadorias de Tóquio** (TOCOM).

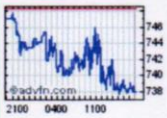
COTAÇÃO PALÁDIO (FUTURO)

New York Mercantile Exchange

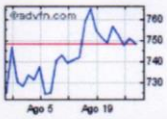
Paládio NYMEX

Ex	ULT	VAB	MAX	MIN	Vol	Op Int.
Dez 2013	738.0	-10.25 ↓	747.8	738.1	917	34329

Intraday



1 mês



Ex	ULT	VAB	MAX	MIN	Vol	Op Int.
Set 2013	736.3	-9.75	744.45	736.1	348	1959
Out 2013	746.95	0.0				
Dez 2013	738.0	-10.25	747.8	738.1	917	34329
Dez 2013	738.0	-10.25	747.8	738.1	917	34329
Mar 2014	741.35	-8.15	740.0	740.0	13	596
Jun 2014	741.6	-8.15	746.05	741.9	6	74

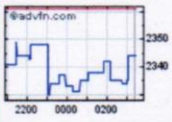
COTAÇÃO PALÁDIO (DIA) (FUTURO)

The Tokyo Commodity Exchange TOCOM

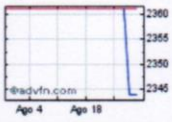
Paládio (dia) TOKYO COMMODITIES EXCHANGE

Ex	ULT	VAB	MAX	MIN	Vol	Op Int.
Ago 2014	2344.0	-17.0 ↓	2350.0	2330.0	86	93

Intraday



1 mês



Ex	ULT	VAB	MAX	MIN	Vol	Op Int.
Out 2013	2340.0	7.0			1	98
Fev 2014	2335.0	-34.0	2335.0	2334.0	2	319
Fev 2014	2335.0	-34.0	2335.0	2334.0	2	319
Abr 2014	2342.0	6.0	2342.0	2333.0	4	324
Jun 2014	2343.0	-13.0	2352.0	2329.0	56	680
Ago 2014	2344.0	-17.0	2350.0	2330.0	86	93

COTAÇÃO PALÁDIO (NOITE) (FUTURO)

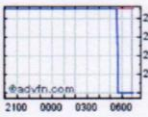
The Tokyo Commodity Exchange TOCOM

29/08/13 Cotação do Paládio

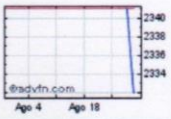
Paládio (noite) TOKYO COMMODITIES EXCHANGE (NIGHT)

Ex	ULT	VAB	MAX	MIN	Vol	Op Int.
Ago 2014	2332.0	-9.0 ↓	2352.0	2332.0	16	

Intraday



1 mês



Ex	ULT	VAB	MAX	MIN	Vol	Op Int.
Out 2013	2340.0	0.0				
Dez 2013	2341.0	0.0				
Fev 2014	2361.0	0.0				
Jun 2014	2328.0	8.0	2335.0	2328.0	4	
Ago 2014	2332.0	-9.0	2352.0	2332.0	16	
Ago 2014	2332.0	-9.0	2352.0	2332.0	16	

PALÁDIO PREÇO SPOT

O preço à vista de uma mercadoria pode ser considerado o preço atual do mercado para uma entrega rápida das mercadorias.

Normalmente é calculado pela média dos preços de venda dos principais fornecedores internacionais.

O preço à vista do palladium é definida em Euro para "oz troy", onde uma oz troy equivale a cerca de 31,10 gramas.

Paládio (Spot Price) (€/oz)

Último	Diferença
736,62	-8.88

Performance:	
7 dia(s)	-0,25
4 semana(s)	1,81
3 meses	-1,85
6 meses	1,39
1 ano	16,72

Cotações da NYSE e AMEX têm defasagem de no mínimo 20 minutos.
Quaisquer outras cotações têm defasagem de no mínimo 15 minutos quando não especificado.
Em caso de dúvidas por favor entre em contato o suporte: suporte@advfn.com.br ou (11) 4196 6600.

Ao acessar os serviços da ADVFN você estará de acordo com os Termos e Condições
Avisos ao Usuário Copyright © 1999 - 2013 Copyright Políticas de Privacidade Cookie Políticas de Privacidade

1 site:2 br pm pxpdusdozlsp130829 18:58

Anexo 5 - Ficha técnica do carbono Vulcan XC72

CONDUCTIVE BLACK

CABOT
creating what matters

VULCAN® XC72

VULCAN® XC72 is the industry standard with proven performance for conductivity in ESD and power cable semicon applications.

Major Applications

VULCAN XC72 is designed with the power cable industry's cable life expectancy of 30 years in mind. The product's low sulfur and low ash content improves cable life expectancy to help minimize costly replacement of failed in-ground cable.

VULCAN XC72 has, for many years, been the industry standard imparting electrical conductivity in plastics. It is widely used in plastic compounds for electrostatic discharge products.

Performance Features

- Excellent conductivity
- Good chemical and physical cleanliness
- Good processability

Power cable semicon applications – optimized for

- Conductivity
- Surface Smoothness
- Low Sulphur
- Low Ionic contamination
- Ease of Dispersion

Electrostatic Discharge (ESD) Protection Application – optimized for

- Conductivity
- Surface Smoothness
- Mechanical Properties
- Chemical cleanliness

Typical Applications

Medium Voltage Power Cable:

- Fully-bonded Conductor Shield
- Fully-bonded Insulation Shield

Electrostatic Discharge (ESD) Protection Products:

- Packaging for ESD sensitive devices and components
  - IC Carrier Tape
  - IC Trays
  - IC Boxes
  - IC Pouches
- Safety packaging for hazardous goods
- Safety applications in explosive areas

Other Applications

In addition to the applications listed above, this product is used widely in the field of Magnetic Media because of its excellent electrical conductivity. It is also used in Catalyst Supports and as a pigment component of General Dispersions and in Toners.

VULCAN XC 72 is available in either pelleted or fluffy form (VULCAN XC72R). Please note, the VULCAN XC72R has other applications for this pigment including: Adhesives and Sealants and Toners, where it provides pigmentation in addition to electrical conductivity.

MSDS

Material Safety Data Sheets are available from all Regional Sales Offices. The location of the nearest Sales Office can be found on next page.

Cabot Corporation
www.cabot-corp.com

VULCAN® XC72

CONDUCTIVE BLACK

CABOT
creating what matters

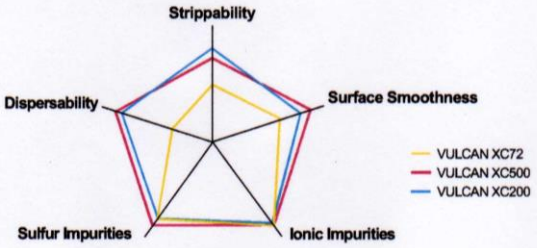
Typical Properties

Property	Value	Test Method
Iodine number (mg/g)	253	ASTM D-1510
OAN (cc/100g)	174	ASTM D-2414
325 Mesh residue (ppm)	<25	ASTM D-1514
Moisture as packed (%)	<1.0	ASTM D-1509
Density (kg/m³)	264	

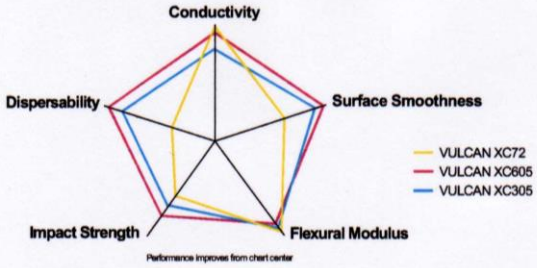
Standard Packaging Options

Bag	15 kg paper	25 lb paper or poly
IBC		950 lb

Semicon-Strippable Shield



Electrostatic Discharge (ESD)



Notice and Disclaimer. The data and conclusions contained herein are based on work believed to be reliable; however, Cabot cannot and does not guarantee that similar results and/or conclusions will be obtained by others. This information is provided as a convenience and for informational purposes only. No guarantee or warranty as to this information, or any product to which it relates, is given or implied. CABOT DISCLAIMS ALL WARRANTIES EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE AS TO (i) SUCH INFORMATION, (ii) ANY PRODUCT OR (iii) INTELLECTUAL PROPERTY INFRINGEMENT. In no event is Cabot responsible for, and Cabot does not accept and hereby disclaims liability for, any damages, whatsoever in connection with the use of or reliance on this information or any product to which it relates.

NORTH AMERICA
Cabot Corporation
157 Concord Road
PO Box 7001
Billerica, MA USA 01821
Tel: +1 978 663 3455
Fax: +1 978 670 7035

SOUTH AMERICA
Cabot Brasil Ind. Com. Ltda
Av. Joao Castadi, 88-Moema
04517-050-Sao Paulo-SP
Brazil
Tel: +55 11 5091 8300
Fax: +55 11 5042 6037

MIDDLE EAST/AFRICA
Cabot Specialty Chem. Inc.
Jebel Ali Free Zone
PO Box 17894
Dubai
United Arab Emirates
Tel: +971 4 8871 800
Fax: +971 4 8871 801

EUROPE
Cabot
Interleuvenlaan 15 I
B - 3001 Leuven
Belgium
Tel: +32 16 39 24 00
Fax: +32 16 39 24 44

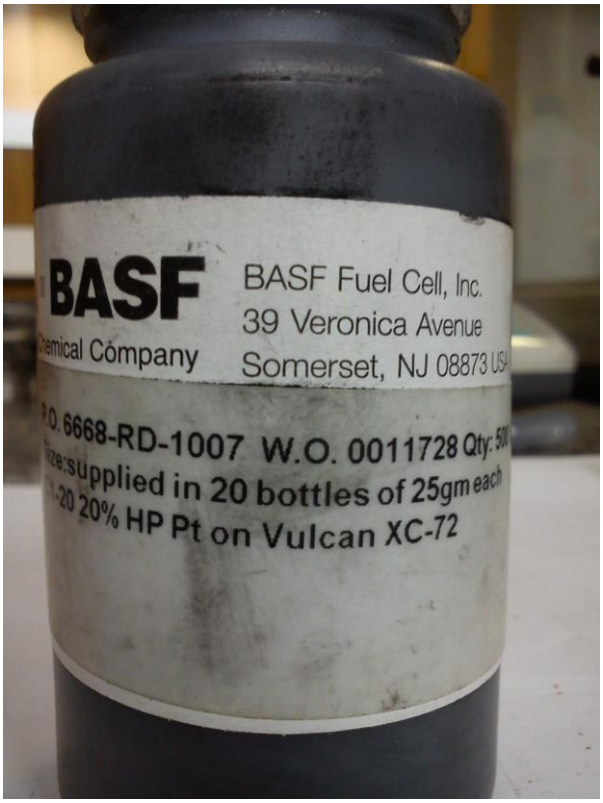
ASIA PACIFIC
Cabot Speciality Chemicals, Inc.
Level 21,
MNI Tower 2
11, Jalan Pinang
50450 Kuala Lumpur
Malaysia
Tel: +60 3 2164 8352
Fax: +60 3 2162 0253

CHINA
Cabot Speciality Chemicals, Inc.
Shanghai Rep. Office
558 Shuangbai Road
Shanghai 201108
China
Tel: +86 21 6434 7766
Fax: +86 21 6434 5532

©2004 Cabot Corporation - All rights reserved worldwide. BLACK PEARLS®, CSX™, ELFTEX®, MOGUL®, MONARCH®, REGAL® and VULCAN® are trademarks of Cabot Corporation

09/04

Anexo 6 - Eletrocatalisador comercial de platina suportado em carbono Vulcan XC72



Anexo 7 - Custo do carbono Vulcan XC72

Bom dia Rafael!

Segue nossa proposta comercial sobre os itens cotados via site:

* Vulcan XC72 - sacos de 15 kg - US$ 20,69 kg

* Vulcan XC72 R - sacos de 5 kg - US$ 24,16 kg

Icms de 18% inclusos
Cif- SP (entrega acima de R$ 700,00)

Atenciosamente,

Margareth Ap. Pereira Soares
margareth.soares@bbquimica.com.br
(11) 3612-9917 / (11) 4547-9917

Anexo 8 - Cotação de reagentes. Contém valores para nitrato de paládio dihidratado, ácido cloro platínico, ácido sulfúrico e hidróxido de sódio, dentre outros

SIGMA-ALDRICH

Sigma-Aldrich Brasil Ltda.
CGC No. 68.337.658/0001-27
Av. Das Nações Unidas 23.043
CEP 04795-100 São Paulo, SP, Brasil
Tel. (11) 3732-3100
Fax (11) 5522-9895

COTAÇÃO

A(0)
RAFAEL NOGUEIRA BONIFACIO
USP
AV PROF LINEU PRESTES 2242
05508-000 SAO PAULO - SP
BRAZIL

CPF: **26394135895**

Número de cliente: **35566474**
NUM.COTAÇÃO: 8202720204
Data/período: 05.07.2013/05.07.2013-04.08.2013

Página: 1 / 3

Fax No: 1130914520
E-mail: SIGMA@BIOGENESELAB.COM.BR

AT:
Ref. Cotação de preços nº :8202720204
Conforme sua solicitação, segue abaixo a nossa cotação de preços, em Reais, para os produtos relacionados:

Produto/Unidade Marca	Observações	Órgão Controlador	Quantitade	Preço Unitário	Preço Total
000010	38210-1EA	POL. FEDERAL	EA	R$/EA	R$
FLUKA	Carrier-pass air OK	POL. FEDERAL	1	87,00	87,00
SOLUÇÃO PADRÃO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO 0,1MOL					
000020	34956-2.5L	AG. NAC. DE PETRÓLEO	EA	R$/EA	R$
SIAL	Carrier-cargo air	AG. NAC. DE PETRÓLEO	1	380,00	380,00
PENTANO					
000030	320501-1L	POL. FEDERAL	EA	R$/EA	R$
SIAL	Carrier-pass air OK	POL. FEDERAL	1	45,00	45,00
ÁCIDO SULFÚRICO 95-98% REAGENTE ACS					
000040	262587-50ML	POL. FEDERAL	EA	R$/EA	R$
ALDRICH	Carrier-pass air OK	POL. FEDERAL	1	2.205,00	2.205,00
SOLUÇÃO DE ÁCIDO CLOROPLATÍNICO 8% EM PESO EM SOLUÇÃO AQUOSA					
000050	76070-5G	POL. FEDERAL	EA	R$/EA	R$
ALDRICH	Carrier-pass air OK	POL. FEDERAL	1	1.284,00	1.284,00
NITRATO DE PALÁDIO(II) DIHIDRATADO					
000060	293237-6X1L	POL. FEDERAL	EA	R$/EA	R$
SIAL	Postable items	POL. FEDERAL	1	1.252,00	1.252,00
ETILENOGLICOL , GRAU ESPECTROFOTOMÉTRICO					
000070	205591-5G	CNEN	EA	R$/EA	R$
ALDRICH	Carrier-cargo air	CNEN	1	1.403,00	1.403,00
TETRADEUTEROBORATO DE SÓDIO 98% DE ÁTOMOS D					

Continua na página seguinte 6.656,00

SIGMA-ALDRICH

Sigma-Aldrich Brasil Ltda.
CGC No. 68.337.658/0001-27
Av. Das Nações Unidas 23.043
CEP 04795-100 São Paulo, SP, Brasil
Tel. (11) 3732-3100
Fax (11) 5522-9895

COTAÇÃO

Número de cliente: **35566474**
NUM.COTAÇÃO: 8202720204
Data/período: 05.07.2013/05.07.2013-04.08.2013
Página: 2 / 3

Produto/Unidade Marca	Observações	Órgão Controlador	Quantitade	Preço Unitário	Preço Total
.....Brought Forward				6.656,00	
000080	S8045-1KG	DECEX	EA	R$/EA	R$
SIAL	Carrier-pass air OK	DECEX	1	484,00	484,00
HIDRÓXIDO DE SÓDIO SIGMAULTRA ANIDRO EM PELLETS, >=98%					

TOTAL R$ 7.140,00

Antes da confirmação da compra, por favor, verifique se os produtos cotados estão de acordo com as suas exigências. Os produtos não cotados não fazem parte de nossa linha ou foram descontinuados.

Condições de Pagamento: 25 dias líquidos
Prazo de entrega Geral: 30 - 45 dias
Prazo de entrega de Produtos Controlados pelo Ministério da Saúde/Agricultura: 60-75 dias
Prazo de entrega de Produtos Controlados por outros órgãos: 45-60 dias

Validade desta proposta: 30 dias
Item(s) com entrega Imediata: 10,40,80,

Frete até o destino pago por : Sigma-Aldrich Brasil Ltda

Somente será aceito o cancelamento de seu pedido, no prazo máximo de 24hs após a confirmação da sua ordem de compra
Por favor, informar no ato da confirmação se os Srs. desejam receber a entrega total ou parcial dos materiais. Caso não seja informada a entrega poderá ser parcial. **Aceita Entrega Parcial?: (X)SIM ( )NÃO**

A confirmação do seu pedido e outras informações serão mais rápidas se o número de nossa cotação de preços for mencionado. A Sigma-Aldrich se coloca ao seu inteiro dispor para quaisquer outros esclarecimentos necessários.

Atenciosamente

As suas cotações e confirmações de pedido também podem ser feitas através do nosso site: www.sigma-aldrich.com.br. Se os dados para faturamento diferem dos dados acima, favor preencher as seguintes informações:

Anexo 9 - Contação de boroidreto de sódio

SIGMA-ALDRICH

Sigma-Aldrich Brasil Ltda.
CGC No. 68.337.658/0001-27
Av. Das Nações Unidas 23.043
CEP 04795-100 São Paulo, SP, Brasil
Tel. (11) 3732-3100
Fax (11) 5522-9895

COTAÇÃO

A(0)
RAFAEL NOGUEIRA BONIFACIO
USP
AV PROF LINEU PRESTES 2242
05508-000 SAO PAULO - SP
BRAZIL

CPF: **26394135895**

Número de cliente:	**35566474**
NUM.COTAÇÃO:	8202789084
Data/período:	29.08.2013/29.08.2013-28.09.2013
Página:	1 / 2
Fax No:	1130914520
E-mail:	SIGMA@BIOGENESELAB.COM.BR

AT:
Ref. Cotação de preços nº :8202789084
Conforme sua solicitação, segue abaixo a nossa cotação de preços, em Reais, para os produtos relacionados:

Produto/Unidade Marca	Observações	Órgão Controlador	Quantitade	Preço Unitário	Preço Total
000010	206083-25G		EA	R$/EA	R$
SIAL	Carrier-pass air OK		1	4.854,00	4.854,00
HEXACLOROPLATINATO(IV) DE HIDROGÊNIO HIDRATADO GRAU ACS					
000020	71320-500G	P.F.-LIM>5L/KG	EA	R$/EA	R$
ALDRICH	Carrier-cargo air	P.F.-LIM>5L/KG	1	1.391,00	1.391,00
BOROHIDRETO DE SÓDIO					

TOTAL R$ 6.245,00

Antes da confirmação da compra, por favor, verifique se os produtos cotados estão de acordo com as suas exigências. Os produtos não cotados não fazem parte de nossa linha ou foram descontinuados.

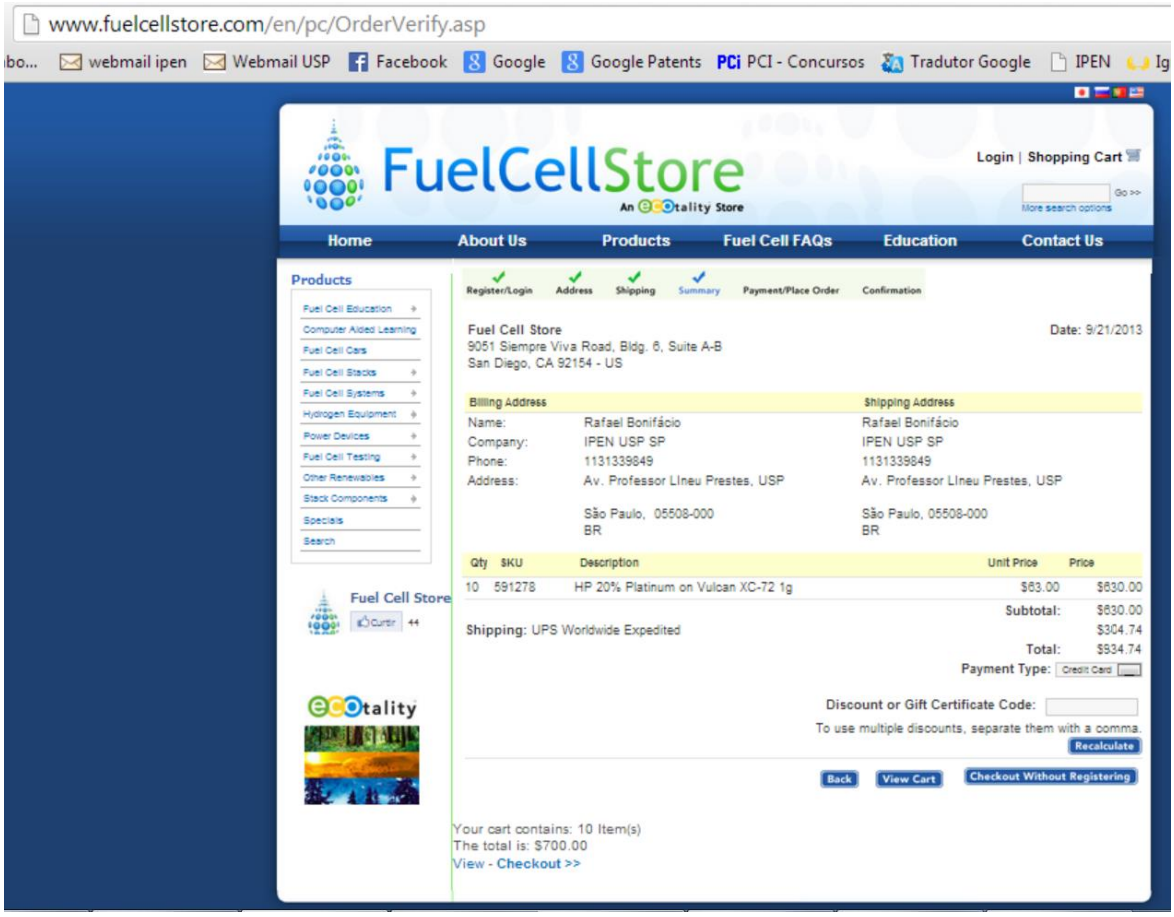
Condições de Pagamento: 25 dias líquidos
Prazo de entrega Geral: 30 - 45 dias
Prazo de entrega de Produtos Controlados pelo Ministério da Saúde/Agricultura: 60-75 dias
Prazo de entrega de Produtos Controlados por outros órgãos: 45-60 dias

Validade desta proposta: 30 dias
Item(s) com entrega Imediata:

Frete até o destino pago por : Sigma-Aldrich Brasil Ltda

Somente será aceito o cancelamento de seu pedido, no prazo máximo de 24hs após a confirmação da sua ordem de compra
Por favor, informar no ato da confirmação se os Srs. desejam receber a entrega total ou parcial dos materiais. Caso não seja informada a entrega

Anexo 10 - Cotação do eletrocatalisador Pt/C comercial



Anexo 11 - Custo do frete de 4 litros de solução de ionômeros de Nafion D520

30/08/13 Preços e prazos:: Correios

CORREIOS

Home
Fale com os Correios

Tipo de remessa: Mercadoria
Localidade de origem: São Paulo - SP
Localidade de destino: LOS ANGELES - CA - ESTADOS UNIDOS
Peso real: 3700 gramas

Modalidades	Prazo (Dias Úteis)[1]	Preço (R$)	Seguro Automático(R$) Apenas para objetos registrados	Peso Máximo (Kg)
EMS	2 a 3	154,00	200,00	Peso máximo 30
Econômico	12 a 18	82,00	100,00	Peso máximo 20
Leve Internacional	O peso máximo permitido pelo país é 2 Kg			
Sedex Mundi	Serviço não disponível			

[1] Prazo garantido somente para SEDEX Mundi. As outras modalidades são apenas prazos estimados.

As remessas internacionais estão sujeitas à retenção pela aduana do país de destino para verificação de conteúdo ou aplicação de tributos de importação, de acordo com a legislação de cada país. Os atrasos decorrentes desse tipo específico de procedimento não foram considerados nos prazos aqui apresentados.

No caso de emissão da DSE pela ECT o prazo deve ser acrescido de mais um dia.

* Para a modalidade EMS consulte as localidades atendidas aqui

O preço desta pesquisa é meramente informativo, devendo ser confirmado no ato da postagem

[Voltar]

Política de Privacidade e notas legais - © Copyright 2007 Correios - Todos os direitos reservados

www.correios.com.br/internacional/cfm/precos/resultado.cfm?flush=true 1/1

Anexo 12 - Custo do frete de 100 m^2 de membrana Nafion 115

30/08/13 Preços e prazos:: Correios

CORREIOS

Home
Fale com os Correios

Tipo de remessa: Mercadoria
Localidade de origem: São Paulo - SP
Localidade de destino: LOS ANGELES - CA - ESTADOS UNIDOS
Peso real: 5000 gramas

Modalidades	Prazo (Dias Úteis)[1]	Preço (R$)	Seguro Automático(R$) Apenas para objetos registrados	Peso Máximo (Kg)
EMS	2 a 3	181,00	200,00	Peso máximo 30
Econômico	12 a 18	94,00	100,00	Peso máximo 20
Leve Internacional	O peso máximo permitido pelo país é 2 Kg			
Sedex Mundi	Serviço não disponível			

[1] Prazo garantido somente para SEDEX Mundi. As outras modalidades são apenas prazos estimados.

As remessas internacionais estão sujeitas à retenção pela aduana do país de destino para verificação de conteúdo ou aplicação de tributos de importação, de acordo com a legislação de cada país. Os atrasos decorrentes desse tipo específico de procedimento não foram considerados nos prazos aqui apresentados.

No caso de emissão da DSE pela ECT o prazo deve ser acrescido de mais um dia.

* Para a modalidade EMS consulte as localidades atendidas aqui

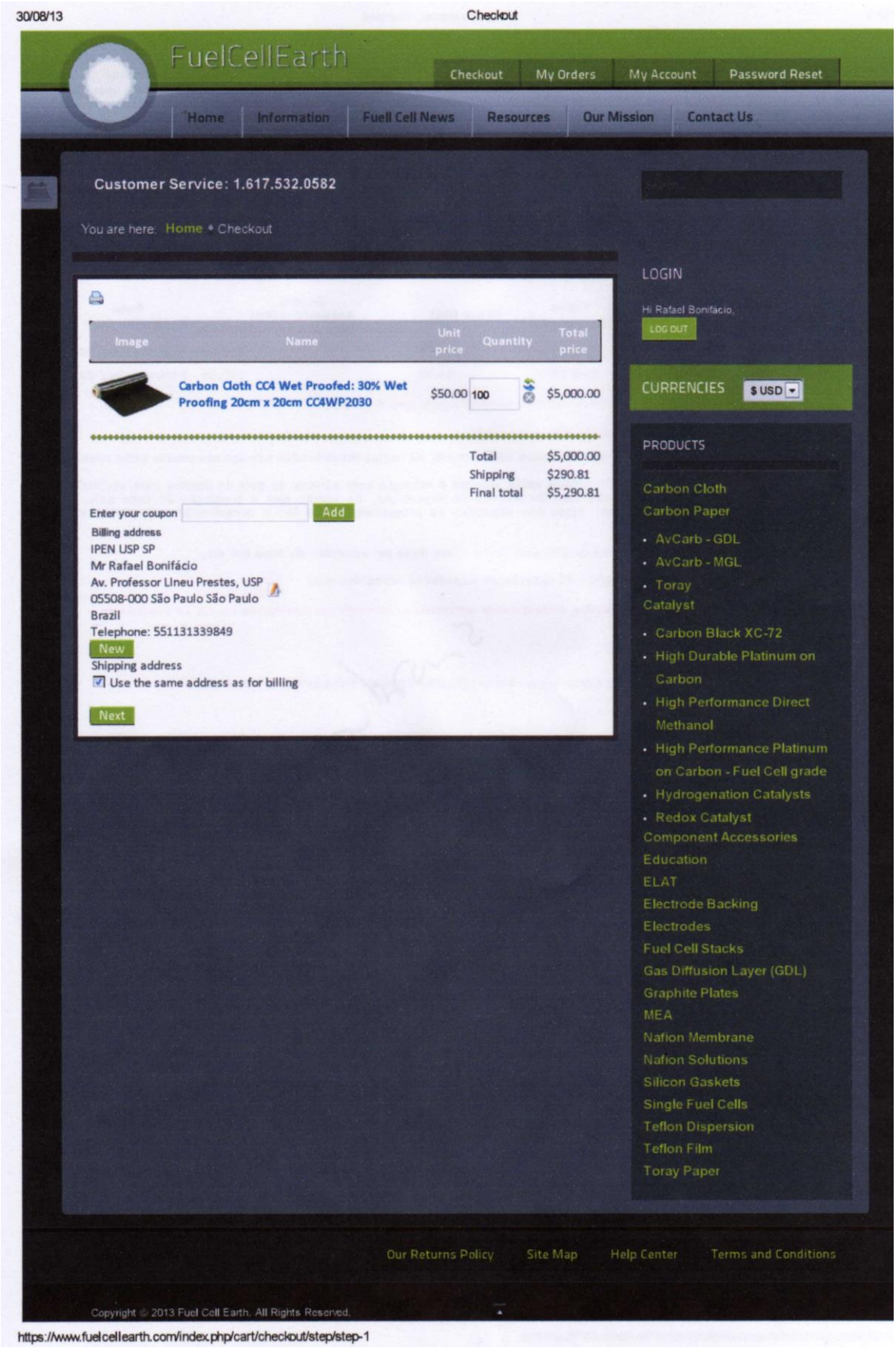
O preço desta pesquisa é meramente informativo, devendo ser confirmado no ato da postagem

[Voltar]

Política de Privacidade e notas legais - © Copyright 2007 Correios - Todos os direitos reservados

www.correios.com.br/internacional/cfm/precos/resultado.cfm?flush=true 1/1

Anexo 13 - Custo de importação da GDL comercial



Anexo 14 - Custo do tecido de carbono para produção da GDL MF15

ZOLTEK

PRICE QUOTATION

TO:		
Nuclear Energy and Research Institute Country: Brasil	Date	8/28/2013
	Quote No.	PD13288
	Inquiry Contact	Rafael Nogueira Bonifacio

We are pleased to quote as follows:

INCO TERMS	Payment Terms	Estimated Shipping Date
XWORKS	Net 30 Subject to approval	Stock 1 week

Quantity	Description	Price
85 linear yards estimated per roll. **(Minimum order one roll)** Estimated weight with packaging is 25 pounds 13" x 13" x 38"	Panex 30 Fabric PW03 PX30FBPW03	$35.06 per linear yard
Roll length may vary+-	Freight customers responsibility	Estimated total per roll is $2805.00 **Plus freight.**

ABOVE PRICES ARE GOOD FOR 30 DAYS.
SALE IS SUBJECT TO CONDITIONS ON SECOND PAGE.

By Paul Dyer

MF-001a

Zoltek Corporation, 3101 McKelvey Rd., St. Louis, MO 63044
Tel 314-291-5110 Fax 314-291-8536
Visit our website at www.zoltek.com
Send inquires for product and pricing to sales@zoltek.com

Anexo 15 - Cotação do frete do tecido de carbono para camada difusora de gases MF15

29/08/13 Preços e prazos:: Correios

CORREIOS

Home
Fale com os Correios

Tipo de remessa: Mercadoria
Localidade de origem: São Paulo - SP
Localidade de destino: SAINT LOUIS - MO - ESTADOS UNIDOS
Peso real: 11400 gramas

Modalidades	Prazo (Dias Úteis)[1]	Preço (R$)	Seguro Automático(R$) Apenas para objetos registrados	Peso Máximo (Kg)
EMS	2 a 3	272,00	200,00	Peso máximo 30
Econômico	12 a 18	178,00	100,00	Peso máximo 20
Leve Internacional	O peso máximo permitido pelo país é 2 Kg			
Sedex Mundi	Serviço não disponível			

[1] Prazo garantido somente para SEDEX Mundi. As outras modalidades são apenas prazos estimados.

As remessas internacionais estão sujeitas à retenção pela aduana do país de destino para verificação de conteúdo ou aplicação de tributos de importação, de acordo com a legislação de cada país. Os atrasos decorrentes desse tipo específico de procedimento não foram considerados nos prazos aqui apresentados.

No caso de emissão da DSE pela ECT o prazo deve ser acrescido de mais um dia.

* Para a modalidade EMS consulte as localidades atendidas aqui

O preço desta pesquisa é meramente informativo, devendo ser confirmado no ato da postagem

[Voltar]

Política de Privacidade e notas legais - © Copyright 2007 Correios - Todos os direitos reservados

www.correios.com.br/internacional/cfm/precos/resultado.cfm?flush=true 1/1

Anexo 16 - Custo da solução de politetrafluoretileno (PTFE)

SIGMA-ALDRICH

Sigma-Aldrich Brasil Ltda.
CGC No. 68.337.658/0001-27
Av. Das Nações Unidas 23.043
CEP 04795-100 São Paulo, SP, Brasil
Tel. (11) 3732-3100
Fax (11) 5522-9895

COTAÇÃO

A(0)
RAFAEL NOGUEIRA BONIFACIO
USP
AV PROF LINEU PRESTES 2242
05508-000 SAO PAULO - SP
BRAZIL

CPF: **26394135895**

Número de cliente: **35566474**
NUM.COTAÇÃO: 8202789071
Data/período: 29.08.2013/29.08.2013-28.09.2013

Página: 1 / 2

Fax No: 1130914520
E-mail: SIGMA@BIOGENESELAB.COM.BR

AT:
Ref. Cotação de preços nº :8202789071
Conforme sua solicitação, segue abaixo a nossa cotação de preços, em Reais, para os produtos relacionados:

Produto/Unidade Marca	Observações	Órgão Controlador	Quantitade	Preço Unitário	Preço Total
000010	665800-500ML		EA	R$/EA	R$
ALDRICH	Postable items		1	816,00	816,00
POLITETRAFLUORETILENO					

TOTAL R$ 816,00

Antes da confirmação da compra, por favor, verifique se os produtos cotados estão de acordo com as suas exigências. Os produtos não cotados não fazem parte de nossa linha ou foram descontinuados.

Condições de Pagamento: 25 dias líquidos
Prazo de entrega Geral: 30 - 45 dias
Prazo de entrega de Produtos Controlados pelo Ministério da Saúde/Agricultura: 60-75 dias
Prazo de entrega de Produtos Controlados por outros órgãos: 45-60 dias

Validade desta proposta: 30 dias
Item(s) com entrega Imediata:

Frete até o destino pago por : Sigma-Aldrich Brasil Ltda

Somente será aceito o cancelamento de seu pedido, no prazo máximo de 24hs após a confirmação da sua ordém de compra
Por favor, informar no ato da confirmação se os Srs. desejam receber a entrega total ou parcial dos materiais. Caso não seja informada a entrega poderá ser parcial. **Aceita Entrega Parcial?: (X)SIM ( )NÃO**

A confirmação do seu pedido e outras informações serão mais rápidas se o número de nossa cotação de preços for mencionado. A Sigma-Aldrich se coloca ao seu inteiro dispor para quaisquer outros esclarecimentos necessários.

www.sigma-aldrich.com
Accelerating Customers' success through Leadership in **Life Science, High Technology** and **Service.**

Anexo 17 - Propriedades da solução de politetrafluoretileno (PTFE)

Typical Property Data for DuPont™ Teflon® PTFE DISP 30 Fluoroplastic Resin

Property Test	Test Method		Unit	Typical Value
Solids Content (% PTFE by weight)	ASTM D 4441	ISO 12086	%	60
Density of Dispersion (at 60% solids)	ASTM D 4441	ISO 12086	g/cm³	1.51
Surfactant Content on PTFE solids	ASTM D 4441	ISO 12086	%	6
Dispersion Particle Size, average diameter	DuPont	ISO 13321	µm	0.220
pH of Dispersion	ASTM E 70	ISO 976		10
Standard Specific Gravity of Sintered Resin	ASTM D 4441	ISO 12086		2.220
Brookfield Viscosity (at 25°C)	ASTM D 2196	ISO 2555	mPa·s	25

Note: PTFE DISP 30 meets the requirements of ASTM D 4441-04, type II, grade 6, class A.
Typical properties are not suitable for specification purposes.

High-speed stirring, pumping, or any other violent agitation must be avoided to minimize sheared particles or coagulation and to minimize foaming. Ideally, the dispersion should be conveyed by gravity from storage to processing stations.

Storage and handling areas should be clean. Keep dispersion drums closed and clean to avoid both contamination and coagulation by drying at the liquid surface. High processing temperatures will cause even very small foreign particles to become visible or to make defects in finished products. Good housekeeping and careful handling are essential.

Packaging

DISP 30 is packaged in 30 and 114-L (8 and 30 gal) non-returnable drums and 1000-L (264-gal) recyclable containers. Contact the local DuPont sales office for package sizes available in your specific geographic area.

This product is manufactured with technology that meets the goals of the U.S. Environmental Protection Agency (EPA) 2010/15 PFOA stewardship program. See www.fluoropolymers.dupont.com for more details.

for more information, visit
www.teflon.com/industrial

for sales and technical support contacts, visit
www.teflon.com/industrialglobalsupport

CAUTION: Do not use DuPont materials in medical applications involving permanent implantation in the human body or contact with bodily fluids or tissues unless the material has been provided from DuPont under a written contract that is consistent with DuPont policy regarding medical applications and expressly acknowledges the contemplated use. For further information, please contact your DuPont representative. You may also visit www.teflon.com/industrial to download a copy of the "DuPont POLICY Regarding Medical Applications" H-50103-3 and "DuPont CAUTION Regarding Medical Applications" H-50102-3.

For medical emergencies, spills, or other critical situations, call 1.800.441.7515 within the United States. For those outside of the United States, call 1.302.774.1000.

The information set forth herein is furnished free of charge and is based on technical data that DuPont believes to be reliable. It is intended for use by persons having technical skill, at their own discretion and risk. The handling precaution information contained herein is given with the understanding that those using it will satisfy themselves that their particular conditions of use present no health or safety hazards. Because conditions of product use are outside our control, DuPont makes no warranties, express or implied, and assumes no liability in connection with any use of this information. As with any material, evaluation of any compound under end-use conditions prior to specification is essential. Nothing herein is to be taken as a license to operate under or a recommendation to infringe any patents.

NO PART OF THIS MATERIAL MAY BE REPRODUCED, STORED IN A RETRIEVAL SYSTEM OR TRANSMITTED IN ANY FORM OR BY ANY MEANS ELECTRONIC, MECHANICAL, PHOTOCOPYING, RECORDING OR OTHERWISE WITHOUT THE PRIOR WRITTEN PERMISSION OF DUPONT.

HOW TO USE THE DUPONT™ TEFLON® BRAND NAME WITH YOUR PRODUCT

Teflon® is a registered trademark of DuPont for its brand of fluoroplastic resins, coatings, films and dispersions. The Teflon® brand name is licensed by DuPont in association with approved applications. Without a trademark license, customers may not identify their product with the Teflon® brand name as DuPont does not sell such offerings with the Teflon® trademark. Unlicensed customers may refer to the DuPont product offering with only the DuPont name and product code number descriptor as DuPont sells its product offerings. There are no fair use rights or exhaustion of rights to use the Teflon® trademark from buying from DuPont, a DuPont customer or a distributor without a trademark license from DuPont.

If you are interested in applying for a trademark licensing agreement for the DuPont™ Teflon® brand, please contact DuPont at (800) 207-0756 in the U.S., or call (302) 996-7906 (outside of the U.S.).

Copyright © 2013 DuPont. All rights reserved. The DuPont Oval Logo, DuPont™, The miracles of science™, Kevlar®, Nomex® and Teflon® are registered trademarks or trademarks of DuPont or its affiliates.

K-25654 4/13

The miracles of science™