



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 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 cm² 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 cm² 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

Gracias por visitar este Libro Electrónico

Puedes leer la versión completa de este libro electrónico en diferentes formatos:

- HTML(Gratis / Disponible a todos los usuarios)
- PDF / TXT(Disponible a miembros V.I.P. Los miembros con una membresía básica pueden acceder hasta 5 libros electrónicos en formato PDF/TXT durante el mes.)
- Epub y Mobipocket (Exclusivos para miembros V.I.P.)

Para descargar este libro completo, tan solo seleccione el formato deseado, abajo:

