



Nanoeletrocatalisadores para Células a Combustível do Tipo PEM (PEMFC) – Estado da Arte e Perspectivas de Aplicação

Pedro Henrique Pereira Balbino

Monografia em Engenharia Química.

Orientadora

Ana Maria Rocco, Prof^a. Dra.

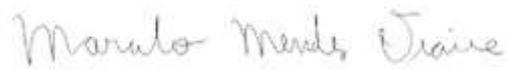
Agosto de 2022

NANOELETROCATALISADORES PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO PEM (PEMFC) – ESTADO DA ARTE E PERSPECTIVAS DE APLICAÇÃO

Pedro Henrique Pereira Balbino

Monografia em Engenharia Química submetida ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

Aprovado por:

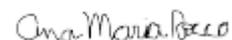


Marcelo Mendes Viana, Prof. Dr.



Julia Silva Menezes, Ma.

Orientado por:



Ana Maria Rocco, Prof^a. Dra.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Agosto de 2022

CIP - Catalogação na Publicação

B172n Balbino, Pedro Henrique Pereira
Nanoeletrocatalisadores para Células a
Combustível do Tipo PEM (PEMFC) - Estado da Arte e
Perspectivas de Aplicação / Pedro Henrique Pereira
Balbino. -- Rio de Janeiro, 2022.
94 f.

Orientadora: Ana Maria Rocco.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de
Química, Bacharel em Engenharia Química, 2022.

1. Nanoeletrocatalisadores. 2. PEMFC. 3. Células
a Combustível. 4. Nanotecnologia. 5. Prospecção
Tecnológica. I. Rocco, Ana Maria, orient. II. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos
pelo(a) autor(a), sob a responsabilidade de Miguel Romeu Amorim Neto - CRB-7/6283.

“O maior inimigo do conhecimento não é a ignorância,
é a ilusão do conhecimento.”

(Stephen Hawking)

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a minha família pelo suporte, importantíssimo para o cumprimento de mais uma etapa em minha vida.

À Prof^a. Ana Maria Rocco por ser minha guia e mentora durante todo esse processo, por seus ensinamentos e por me manter motivado nessa jornada.

A todos os meus amigos, professores e profissionais da UFRJ pelos ensinamentos e pela companhia durante toda a minha trajetória, que culminaram em mais um objetivo concluído.

Resumo da Monografia apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

NANOELECTROCATALISADORES PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO PEM (PEMFC) – ESTADO DA ARTE E PERSPECTIVAS DE APLICAÇÃO

Pedro Henrique Pereira Balbino

Agosto, 2022

Orientadora: Ana Maria Rocco, Prof^a. Dra.

Fontes limpas de energia, como as células a combustível, estão sendo cada vez mais estudadas e utilizadas para minimizar os impactos ambientais gerados pela grande emissão de dióxido de carbono (CO₂), gerada pela queima de combustíveis fósseis. As células a combustível de membrana polimérica (PEMFC) possuem aplicações desde veículos elétricos a estacionárias e têm como único subproduto a água, portanto, geram energia limpa. Dispõem de eletrocatalisadores no anodo e catodo, sendo aqueles à base de platina os utilizados comercialmente. Em função do metal nobre, os custos desse dispositivo eletroquímico são elevados, impedindo sua difusão no mercado. Neste trabalho definiu-se o Estado da Arte e as Perspectivas de Aplicação dos nanoelectrocatalisadores para PEMFC. O Estado da Arte é o estado mais atual do conhecimento em determinada área, ditado pela propriedade intelectual (não patentária) e as perspectivas de aplicação, ditadas pela propriedade industrial, mostram o que pode ser utilizado em um futuro próximo. Para tal finalidade realizou-se uma prospecção tecnológica envolvendo documentos patentários (propriedade industrial) e documentos não patentários (propriedade intelectual) dessa tecnologia, utilizando-se um método de análise em esferas graduais (Macro, Meso e Micro), fazendo um recorte temporal de 2011 a fevereiro de 2022 para a análise geral e de 2020 a fevereiro de 2022 para a análise Micro. As bases de dados escolhidas foram a *Web of Science (WoS)* e a *Derwent Innovations (DI)* da empresa *Clarivate Analytics*, empregando palavras-chave para restringir a busca em resultados relevantes. Verificou-se que as duas maiores potências econômicas mundiais, China e EUA, detêm o domínio das publicações e dos depósitos, ou seja, julgam importante o controle da propriedade intelectual e industrial dessa área do conhecimento. As universidades ainda detêm a maior parte da propriedade industrial, mostrando a necessidade de conhecimentos específicos e multidisciplinares, dificilmente encontrados em empresas, para o avanço atual dessa tecnologia. O Estado da Arte reside no uso de suportes alternativos, sendo os principais nanotubos de carbono e grafeno, e na funcionalização dos suportes para melhorar a dispersão das nanopartículas, controlar a sua distribuição de tamanho, diminuir o tamanho e aumentar a eletroatividade. As Perspectivas de Aplicação em um menor prazo baseiam-se no uso ligas bi/trimetálicas contendo metais menos nobres e Pt com suportes alternativos. Ainda são necessários estudos para o reaproveitamento da platina de células exauridas, importante preocupação com o aumento da produção desses dispositivos. Neste trabalho foi possível esclarecer as tendências de mercado em curto prazo e verificar quais tipos de nanoelectrocatalisadores são promissores para o aumento da eficiência e diminuição de custo das PEMFC para tornar essa tecnologia apta à produção e comercialização em larga escala.

ÍNDICE

1 Introdução.....	1
2 Objetivo.....	4
3 Revisão Bibliográfica.....	4
3.1 Veículos Elétricos.....	4
3.2 Células a Combustível.....	9
3.2.1 CaC de Óxido Sólido (SOFC).....	10
3.2.2 CaC de Carbonato Fundido (MCFC).....	11
3.2.3 CaC de Ácido Fosfórico (PAFC).....	12
3.2.4 CaC Alcalina (AFC).....	13
3.2.5 CaC de Membrana Polimérica (PEMFC).....	15
3.3 Nanocatálise.....	21
3.3.1 Catalisadores.....	21
3.3.2 Nanotecnologia.....	23
3.3.3 Nanocatalisadores.....	28
3.3.4 Nanocatalisadores para PEMFC.....	30
4 Metodologia.....	31
4.1 Mapeamento de documentos não patentários.....	32
4.2 Mapeamento de documentos patentários.....	33

4.3 Tratamento dos dados.....	33
4.4 Resumo da pesquisa.....	34
5 Resultados e Discussão.....	34
5.1 Análise Macro.....	35
5.1.1 Documentos não patentários.....	35
5.1.2 Documentos patentários.....	38
5.2 Análise Meso.....	42
5.3 Análise Micro: Estado da Arte.....	44
5.3.1 Síntese.....	45
5.3.2 Eletroquímica.....	57
5.3.3 Caracterização.....	60
5.3.4 PEMFC.....	61
5.3.5 Conclusão da definição do Estado da Arte.....	62
5.4 Análise Micro: Perspectivas de Aplicação.....	63
6 Conclusão.....	70
7 Referências Bibliográficas.....	72

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Modelo de uma célula a combustível do tipo PEM (PEMFC) (Adaptado de DAUD, 2017)...	16
Figura 2. Efeito dos catalisadores na energia de ativação de uma reação (Adaptado de RIBEIRO; SOUZA, 2011).....	22
Figura 3. Influência do tamanho de partícula na taxa específica de reação, para reações sensíveis e insensíveis à estrutura (Adaptado de ZULIANI; IVARS; LUQUE, 2018).....	23
Figura 4. Representação esquemática de exemplos de nano-objetos. A: Nanopartícula (3 dimensões externas na nanoescala). B: Nanofibra (2 dimensões externas na nanoescala). C: Nanoplaca (1 dimensão externa na nanoescala) (Adaptado de ISO, 2015).....	25
Figura 5. Representação esquemática de exemplos de aglomerados (Adaptado de ISO, 2015).....	27
Figura 6. Representação esquemática de exemplos de agregados (Adaptado de ISO, 2015).....	27
Figura 7. Diversos tipos de documentos não patentários sobre nanoeletrocatalisadores para CaC do tipo PEM, no intervalo estipulado (desenvolvimento próprio).....	35
Figura 8. Evolução anual do número de artigos publicados, dentro do prazo estipulado (desenvolvimento próprio).....	36
Figura 9. Número de artigos publicados por países com mais de 10 trabalhos sobre nanoeletrocatalisadores para PEMFC, no intervalo de tempo prospectado (desenvolvimento próprio).....	37
Figura 10. Número de artigos sobre nanoeletrocatalisadores para CaC do tipo PEMFC distribuídos entre as afiliações, com 8 ou mais publicações, dentro do prazo estipulado (desenvolvimento próprio).....	38
.	
Figura 11. Distribuição dos tipos de dispositivos encontrados nos documentos patentários (onde: PEMFC = <i>Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell</i> , AFC = <i>Alkaline Fuel Cell</i> , SOFC = <i>Solid Oxide Fuel Cell</i> , FAFC = <i>Formic Acid Fuel Cell</i> e PAFC = <i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i>) (desenvolvimento próprio).....	39
Figura 12. Evolução anual do número de patentes registradas, no intervalo de tempo prospectado (desenvolvimento próprio).....	40
Figura 13. Distribuição das patentes depositadas pelos 25 maiores depositantes na área de nanoeletrocatalisadores para PEMFC, no intervalo de tempo prospectado (desenvolvimento próprio).....	41
Figura 14. Distribuição dos artigos entre as taxonomias escolhidas (desenvolvimento próprio).....	43

Figura 15. Distribuição das patentes entre as taxonomias escolhidas (desenvolvimento próprio).....	44
Figura 16. Diagrama das categorias Meso e Micro.....	45

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Resumo da metodologia de pesquisa. Recorte temporal de 2011 até 2022.....	34
Tabela 2. Glossário das taxonomias selecionadas.....	42
Tabela 3. Patentes de 2020 a 2022 resultantes da pesquisa.....	63

LISTA DE ABREVIATURAS

AFC	Alkaline Fuel Cell
AST	Teste de Stress Acelerado
BP	Black Pearl
CaC	Células a Combustível
CB	Carbon Black
CNF	Nanofibras de Carbono
CNH	Carbon Nanohorns
CNT	Nanotubos de Carbono
CP	Carbon Paper
CV	Voltametria Cíclica
CVD	Deposição Química a Vapor
CVEMAR	China Vehicle Environmental Management Annual Report
DI	Derwent Innovation
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell
DOE	Departamento de Energia dos EUA
EDX	Energy-dispersive X-ray Spectroscopy
FCNT	Nanotubos de Carbono Funcionalizados
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
GDC	Gadolinium doped Ceria
GDL	Gas Diffusion Layer
GHG	Greenhouse Gases
HOR	Hydrogen Oxidation Reaction
ICP-MS	Espectrômetro de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado
ISO	International Organization for Standardization
LSV	Voltametria de Varredura Linear
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell
MEA	Membrane Electrode Assembly
NP	Nanopartícula
ORR	Oxygen Reduction Reaction
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell
PBI	Polibenzimidazol

PEMFC	Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell
PFSA	Ácido Perfluorossulfônico
rGO	Óxido de Grafeno Reduzido
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
TEM	Transmission Electron Microscopy
TGA	Thermogravimetric Analysis
WoS	Web of Science
XAS	Espectroscopia de Absorção de Raios-X
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	Difração de Raios-X
YSZ	Yttria-Stabilised Zirconia

1. Introdução

Combustíveis fósseis são a fonte dominante de energia por todo planeta e são responsáveis pelo aumento significativo do dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera terrestre, o que gera impactos ambientais tanto de curto quanto de longo prazo (CIOCA et al., 2015; ALIAS et al., 2020). Segundo a *World Energy Resources Report* 2016, estima-se que as emissões de CO_2 em 2050 serão de aproximadamente 565-886 bilhões de toneladas. Fontes de energias alternativas, como células a combustível (CaC), podem reduzir essas quantidades de CO_2 (SHAHEEN; LIPMAN, 2007; ALIAS et al., 2020). Além disso, o hidrogênio (H_2), considerado um vetor energético e principal agente redutor usado nas CaC, tem uma densidade de energia maior que os combustíveis comuns como a gasolina, diesel, metanol e etanol (HOU; YANG; ZHANG, 2020), mostrando ser fundamental quando se trata de energias renováveis.

Um grande desafio de formas de energia renováveis recai na necessidade fundamental do armazenamento da energia gerada de forma a sempre manter o equilíbrio geração-consumo (RAHMAN et al., 2020; WU et al., 2021)., já que há variação da geração dependendo da variação da fonte (vento para eólica, sol para solar etc.). Como o H_2 tem uma alta densidade energética, as CaC a hidrogênio se mostram ótimas para aplicações tanto estacionárias quanto móveis (BRANDON; KURBAN, 2017; WU et al., 2021).

Energias renováveis têm a vantagem de participar de sistemas de geração de energia distribuída, ou seja, a energia elétrica é gerada no local que será consumida, aumentando a eficiência, evitando perdas em longas linhas de transmissão e diversificando a matriz energética das diversas regiões.

As CaC são dispositivos eletroquímicos que consistem em: (i) um anodo, onde ocorre a oxidação do combustível (agente redutor); (ii) um catodo, onde ocorre a redução de oxigênio (agente oxidante), ar entre outros, dependendo do tipo de célula e (iii) um eletrólito para passagem dos íons envolvidos nas reações (DU; POLLET, 2014). As células a combustível convertem a energia química presente no

combustível inserido em energia elétrica de forma direta e, portanto, possuem eficiências maiores quando comparadas com a queima de combustíveis fósseis em veículos com motores a combustão (OJEMAYE; OKOH, 2021).

Existem diversos tipos de células a combustível e elas, geralmente, são classificadas pelo eletrólito que possuem, como, CaC Alcalina (*Alkaline Fuel Cell, AFC*), CaC de Ácido Fosfórico (*Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC*), CaC de Carbonato Fundido (*Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC*), CaC de Óxido Sólido (*Solid Oxide Fuel Cell, SOFC*) e a CaC de Membrana Polimérica (*Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell* ou *Proton Exchange Membrane, PEMFC*), e às vezes pelo tipo de combustível que utilizam, sendo o caso da CaC de Metanol Direto (*Direct Methanol Fuel Cell, DMFC*) na qual o metanol é o combustível utilizado.

As PEMFC utilizam como combustível o hidrogênio (H_2) e sua reação eletroquímica com o oxigênio (O_2) para gerar energia elétrica. O H_2 reage no anodo liberando seus elétrons, gerando a corrente elétrica enquanto os prótons H^+ atravessam a membrana polimérica e reagem no catodo gerando água. Esse tipo de célula a combustível tem como vantagens a alta eficiência, alta densidade energética e temperatura de operação baixa (GAGLIARDI et al., 2020).

As membranas nesse tipo de célula devem ser pensadas de modo que o material empregado deve transportar apenas os íons provenientes das reações eletroquímicas que ocorrem nos eletrodos (BAKANGURA et al., 2016) e nunca os elétrons, para garantir a geração de energia da célula. Por isso, as membranas utilizadas nesse dispositivo (por exemplo, Nafion[®], Flemion, Aciplex) devem possuir propriedades bem específicas e seus custos acabam se tornando um dos desafios da disseminação dessa tecnologia (BAKANGURA et al., 2016).

Para o funcionamento das células a combustível é imprescindível a presença de catalisadores que atuam nas reações de oxirredução do sistema, chamados de eletrocatalisadores. Esses catalisadores atuam na diminuição da barreira energética das reações, aceleram a cinética das mesmas e podem ainda selecionar caminhos mais eficientes para essas reações (SUN et al., 2021). Atualmente, o estado da arte dos eletrocatalisadores para as células a combustível do tipo PEM (*Proton Exchange Membrane*) são à base de platina (Pt), o qual representa a maior parte dos custos de um sistema de células combustíveis (*fuel cell stack*) (LIU Jie et al., 2019).

Com o propósito de se tornar uma tecnologia difundida no mercado de energia é necessário que as PEMFC apresentem um bom custo-benefício, isto é, sejam altamente confiáveis e duradouras (IOROI et al., 2019) ao mesmo tempo que tenham um preço acessível o suficiente para serem viáveis em todas as escalas.

Por conta do grande custo dos eletrocatalisadores de platina, buscam-se desenvolver alternativas mais viáveis para o emprego mais amplo das CaC. Uma das alternativas para a diminuição do emprego de platina nos eletrocatalisadores é a abordagem com catalisadores com mais metais em liga com a platina, formando os catalisadores bi ou trimetálicos (DORJGOTOV et al., 2017). Outra possibilidade se dá com o estudo de suportes diferentes que aumentem a eficiência dos eletrocatalisadores, necessitando assim de menos platina para alcançar o objetivo energético (VOLOCHAEV et al., 2019). Também existem estudos sobre a possibilidade de se trabalhar com as duas alternativas simultaneamente, ou seja, utilizar catalisadores bi ou trimetálicos com suportes diversos além dos tradicionais a base de carbono (DAO et al., 2020).

Em ambos os casos, a nanotecnologia é uma área que tem muito a oferecer para o setor energético, já que os efeitos conquistados com a redução do tamanho da partícula e o controle da distribuição de tamanho das mesmas são extremamente favoráveis ao desempenho dos eletrocatalisadores nas células a combustível. Os nanocatalisadores vem se mostrando como excelentes alternativas aos catalisadores convencionais por conta de sua robustez, estabilidade e, principalmente, sua extraordinária área superficial (NARAYAN; MEIYAZHAGAN; VAJTAI, 2019).

Em vista das contribuições da nanotecnologia no que diz respeito ao desenvolvimento de nanoeletrocatalisadores para as células a combustível do tipo PEM (PEMFC), é importante verificar como se encontra a ciência e a tecnologia nessa área do setor energético tão significativa para um futuro mais sustentável.

2. Objetivo

Considerando as vantagens e contribuições da nanotecnologia para o avanço das células a combustível como um dispositivo de conversão de energia limpa renovável, este trabalho visa fazer uma prospecção tecnológica acerca dos artigos e patentes que tratam do desenvolvimento de nanoelectrocatalisadores para a célula combustível do tipo PEM (PEMFC).

3. Revisão Bibliográfica

3.1 Veículos Elétricos

As emissões de gases do efeito estufa (GHG, *Greenhouse Gases*) produzidos pela queima de combustíveis fósseis é um dos motivos pelo qual deseja-se implementar fontes de energia renováveis, substituindo os tão difundidos combustíveis fósseis. Um dos grandes setores responsáveis pela emissão dos GHG é o setor de transporte, responsável por 25% do total das emissões na Europa, em 2017 (ARBELÁEZ VÉLEZ; PLEPYS, 2021). Outro fator bastante prejudicial dos veículos tradicionais é a poluição do ar causada pela emissão dos gases de exaustão do motor, principalmente em cidades com uma alta densidade populacional (LI; KHAJEPOUR; SONG, 2019). Segundo o CVEMAR (*China Vehicle Environmental Management Annual Report*) de 2018, as emissões veiculares são a principal fonte de material particulado fino (MP 2.5) presentes no ar, contribuindo com 52,1% em Shenzhen e 45% em Pequim, ambas na China (LI; KHAJEPOUR; SONG, 2019).

Visando a descarbonização do setor, alternativas aos veículos com motores a combustão convencionais vêm sendo estudadas e implementadas na forma de veículos elétricos (LOCHNER et al., 2020). A indústria automobilística já entendeu a grande necessidade de mudança e está no processo de desenvolvimento dessa

tecnologia, com grandes investimentos (HUA; THOMAS; SHULTIS, 2021). Existem dois tipos de veículos elétricos, diferenciando-se na fonte de energia elétrica implementada: Os veículos movidos a bateria e os veículos movidos com células a combustível (LOCHNER et al., 2020).

Os veículos elétricos dispõem de diversas tecnologias, sendo o fruto da contribuição de diversas áreas da engenharia como a mecânica, elétrica, eletrônica e química (CHAN, 1993; SHARMA; PANWAR; TRIPATHI, 2020). Esse tipo de veículo consiste em três sistemas principais: (i) um motor elétrico; (ii) um conversor de energia e (iii) uma fonte de energia elétrica (SHARMA; PANWAR; TRIPATHI, 2020).

As baterias são uma das mais difundidas formas de armazenamento de energia do mundo, convertendo a energia química armazenada em energia elétrica (LI; KHAJEPOUR; SONG, 2019). Atualmente existem três tipos principais que se adequam ao setor de transporte: chumbo-ácido, baseadas em níquel e baseadas em lítio (LI; KHAJEPOUR; SONG, 2019).

As baterias de chumbo-ácido são os dispositivos eletroquímicos recarregáveis mais antigos para aplicações domésticas e comerciais (LI; KHAJEPOUR; SONG, 2019). Apesar de algumas vantagens como baixo custo (60-200\$/kWh) e alta eficiência energética (63%-90%), sua produção e descarte geram problemas ambientais, tornando esses dispositivos indesejáveis para o propósito considerado (CHEN et al., 2009; HADJIPASCHALIS; POULLIKKAS; EFTHIMIOU, 2009; ANEKE; WANG, 2016; LI; KHAJEPOUR; SONG, 2019).

Existem quatro tipos de baterias baseadas em níquel: baterias de ferro-níquel, níquel cádmio (NiCd), níquel-hidreto metálico (NiMH) e níquel-zinco (NiZn) (LI; KHAJEPOUR; SONG, 2019). Cada tipo tem suas vantagens e desvantagens, umas sendo ambientalmente seguras como a NiZn e outras sendo perigosas como a NiCd (LI; KHAJEPOUR; SONG, 2019). Entretanto, de forma geral, as baterias baseadas em níquel são superiores as de chumbo-ácido no que se refere a uma maior densidade energética e um maior ciclo de vida, porém com um custo maior (100-300\$/kWh) e uma menor eficiência energética (menor que 80%) (HADJIPASCHALIS; POULLIKKAS; EFTHIMIOU, 2009; TIE; TAN, 2013; LI; KHAJEPOUR; SONG, 2019).

A categoria mais promissora e popular de baterias são as baseadas em Lítio, devido a suas diversas vantagens como alta densidade energética, baixo peso e não causam problemas ambientais (LI; KHAJEPOUR; SONG, 2019). Possuem quatro tipos principais: íon-Lítio, polímero de lítio, lítio-enxofre e fosfato de ferro-lítio (LI; KHAJEPOUR; SONG, 2019). A bateria de íon-Lítio é a que vale destacar pelas suas vantagens como alta densidade energética (até 250 Wh/kg), alta densidade de potência (de 0,5 até 2 kW/kg), alta eficiência energética (90-100%) e um bom ciclo de vida com custo moderado (LI; KHAJEPOUR; SONG, 2019).

Se tratando de sustentabilidade, a energia proveniente do hidrogênio é uma das mais populares devido as suas características. É uma substância armazenável, possível de se transportar e limpa (ANEKE; WANG, 2016; LI; KHAJEPOUR; SONG, 2019). Por isso, uma das abordagens para carros elétricos é a utilização de células a combustível como fonte de geração de energia elétrica, já que ao passar pelo processo de oxidação na célula gera energia elétrica e calor, tendo como subproduto apenas a água (LI; KHAJEPOUR; SONG, 2019). A eficiência de conversão de energia de uma célula a combustível pode chegar a 70%, enquanto seria por volta de 30% queimando esse mesmo hidrogênio em um motor a combustão (SERRANO; RUS; GARCÍA-MARTÍNEZ, 2009; LI; KHAJEPOUR; SONG, 2019).

Uma das formas de gerar o hidrogênio é pelo processo de eletrólise da água, possuindo uma eficiência de 60% (ANEKE; WANG, 2016; LI; KHAJEPOUR; SONG, 2019). Esse método é ambientalmente correto, entretanto consome muita energia elétrica, fazendo com que os custos sejam elevados (LI; KHAJEPOUR; SONG, 2019). Para gerar a eletricidade necessária é possível utilizar fontes de energia limpas como solar, geotérmica e eólica (LI; KHAJEPOUR; SONG, 2019), formando um ciclo sustentável. Atualmente o hidrogênio é gerado pelo processo de reforma do gás natural, pois possui uma maior eficiência (85%) e é mais barata (SERVICE, 2004; LI; KHAJEPOUR; SONG, 2019). Entretanto esse método tem como subproduto adicional o CO₂, gerando então um GHG (SERVICE, 2004; LI; KHAJEPOUR; SONG, 2019). Um processo promissor é a produção de hidrogênio de forma direta pela divisão fotocatalítica da água (*photocatalytic water splitting*) utilizando nanotecnologia, porém essa tecnologia ainda está na fase de pesquisa (SERRANO; RUS; GARCÍA-MARTÍNEZ, 2009; LI; KHAJEPOUR; SONG, 2019).

Para armazenar o hidrogênio existem diversos métodos. O mais usado é a compressão do hidrogênio a alta pressão (geralmente 7000 vezes a pressão atmosférica) em tanques (LI; KHAJEPOUR; SONG, 2019). Outro procedimento é utilizar um sistema criogênico a -253°C para liquefazer essa substância, entretanto esse processo equivale a 30% da energia armazenada no hidrogênio (LI; KHAJEPOUR; SONG, 2019). Além disso é possível armazenar o hidrogênio em superfícies ou utilizando materiais para absorvê-lo, porém esse processo traz muitas desvantagens como necessidade de alta temperatura ou pressão, dificuldade do reciclo dos materiais e demora para liberar esse hidrogênio (SERVICE, 2004; TIE; TAN, 2013; GUNEY; TEPE, 2017; LI; KHAJEPOUR; SONG, 2019).

O processo de geração de energia elétrica por célula a combustível é confiável, gera pouco barulho, é altamente eficiente e não gera poluição (LI; KHAJEPOUR; SONG, 2019). Dentre os tipos de células a combustível as MCFC e SOFC são normalmente utilizadas em geração de energia distribuída e usina elétricas devido a sua alta temperatura de operação ($600-1000^{\circ}\text{C}$) (LI; KHAJEPOUR; SONG, 2019). Já as DMFC, AFC, PAFC e PEMFC são também empregadas no setor de transporte, pois suas temperaturas de operação são baixas ou moderadas (LI; KHAJEPOUR; SONG, 2019). Quando se compara as células a combustível, a PEMFC tem a maior densidade de potência além de outras vantagens como baixa temperatura de operação, longo tempo de vida útil e resposta rápida (LI; KHAJEPOUR; SONG, 2019). Portanto, as células a combustível do tipo PEMFC são as mais interessantes células para operar em um veículo (TIE; TAN, 2013; HANNAN et al., 2017; LI; KHAJEPOUR; SONG, 2019; LOCHNER et al., 2020). Em virtude de uma melhor economia de escala e da expansão do mercado, o custo das células a combustível vem caindo (LI; KHAJEPOUR; SONG, 2019), tornando a tecnologia cada vez mais atrativa.

Muitos modelos empíricos para PEMFC são decorrentes da equação de Nernst (LI; KHAJEPOUR; SONG, 2019). A tensão ideal gerada por uma única célula a combustível pode ser descrita pela seguinte equação (HANNAN; AZIDIN; MOHAMED, 2014; LI; KHAJEPOUR; SONG, 2019):

$$E_{cél} = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2} \sqrt{P_{O_2}}}{P_{H_2O}}$$

Onde E_0 é a tensão de circuito aberto a pressão padrão, R é a constante universal dos gases, F é a constante de Faraday, T é a temperatura de operação em escala absoluta e P_{H_2} , P_{O_2} e P_{H_2O} são as pressões parciais de hidrogênio, oxigênio e água, respectivamente (LI; KHAJEPOUR; SONG, 2019).

Entretanto, a tensão real é menor do que a tensão ideal devido a uma série de fatores que causam perda de potência como perdas na ativação da célula, perdas resistivas, perdas na corrente interna e perdas por efeito de concentração (LI; KHAJEPOUR; SONG, 2019). Com isso, a tensão resultante em um *stack* de células a combustível pode ser descrita por (ANDREA et al., 2006; HANNAN; AZIDIN; MOHAMED, 2014; LI; KHAJEPOUR; SONG, 2019):

$$V_{CaC} = N \left(E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2} \left(\frac{P_{O_2}}{P_{pad}} \right)^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}} \right) - V_P \right)$$

Onde N é o número de células no *stack*, P_{pad} é a pressão padrão e V_P são as perdas de tensão (LI; KHAJEPOUR; SONG, 2019).

Grandes empresas fabricantes de automóveis já começaram a produção de uma série de veículos elétricos baseados em células a combustível, como a Honda, a Hyundai e a Toyota (SHIN; HWANG; CHOI, 2019; STAFFELL et al., 2019; LOCHNER et al., 2020). Além disso o grupo BMW anunciou que em 2022 irá testar uma frota de veículos elétricos a célula a combustível (LOCHNER et al., 2020).

Entretanto, para se ter uma verdadeira redução de emissões de GHG e da poluição do ar é preciso de uma matriz energética sustentável, pois a produção de eletricidade (para carregar as baterias) e a produção de hidrogênio (para alimentar as células a combustível) precisam ser limpas para esse balanço ser sustentável (YAZDANIE et al., 2016; LI; KHAJEPOUR; SONG, 2019).

3.2 Células a Combustível

William Grove, um químico e físico do século XIX, é apontado como o inventor da célula a combustível em 1839. Esse cientista conduziu diversos experimentos nos quais provou que é possível produzir corrente elétrica a partir de reações eletroquímicas entre o hidrogênio e o oxigênio utilizando um catalisador de platina (JAISWAL et al., 2019). O termo “célula a combustível” foi usado pela primeira vez em 1889 por Charles Langer e Ludwig Mond que testaram esses dispositivos utilizando gás de carvão como agente redutor (JAISWAL et al., 2019).

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos que transformam a energia química do agente redutor empregado em energia elétrica. São compostas por dois eletrodos: um anodo onde ocorre a oxidação do vetor energético, geralmente hidrogênio, e um catodo onde ocorre a redução de um agente oxidante, normalmente o oxigênio. Estes eletrodos são separados por um eletrólito sólido, responsável por possibilitar a passagem dos íons envolvidos nas reações eletroquímicas.

Diferentemente das baterias, nas quais a energia armazenada nelas acaba ao passar de um certo tempo de uso e precisam ser descartadas ou recarregadas por uma fonte externa, as células a combustível continuam funcionando por muito mais tempo desde que seja fornecido o agente redutor, comumente chamado de combustível (JAISWAL et al., 2019).

O fato dessas células não envolverem reações de combustão é vantagem muito importante para a tecnologia, pois gera energia limpa e eficiente (já que seu único subproduto é a água) sendo extremamente benéfico para o meio ambiente (JAISWAL et al., 2019), o que é cada vez mais uma necessidade para o desenvolvimento científico-tecnológico.

As células a combustível possuem uma grande faixa de aplicação, podendo ser usadas como fontes energéticas desde pequenos dispositivos até grandes estações de geração de energia (RAVICHANDRAN et al., 2021).

Como anteriormente escrito, existem diversos tipos de células a combustível (CaC) diferenciadas no nome pela natureza do eletrólito utilizado. Utilizam materiais,

eletrólito ou combustível diferente. Alguns dos tipos mais usados de CaC serão melhor descritos nos itens a seguir.

3.2.1 CaC de Óxido Sólido (SOFC)

As SOFC suportam outros tipos de combustíveis além do hidrogênio como gás natural, biodiesel, etanol e metano (MINH, 2004; HOSSAIN et al., 2017). Esse tipo de CaC constitui-se de dois eletrodos porosos e tem como eletrólito na sua estrutura material cerâmico ou óxido sólido (como por exemplo a *Yttria-Stabilised Zirconia*, YSZ ou a *Gadolinium doped Ceria*, GDC), ou seja, um eletrólito denso (ABDALLA et al., 2018). Esse material conduz os íons oxigênio (O⁻), gerando a corrente elétrica. Essa célula a combustível opera a altas temperaturas (700-1000 °C) pois é nessa faixa que os óxidos utilizados como eletrólito se tornam bons condutores do íon oxigênio (HOSSAIN et al., 2017).

A diversidade de combustíveis somada à alta eficiência de conversão para geração de energia limpa torna esse tipo de célula relevante atualmente. Entretanto, sua operação em alta temperatura demanda manutenção constante e altos custos de produção (SINGHAL, 2000; YOKOKAWA et al., 2001; HOSSAIN et al., 2017), pois os materiais utilizados na confecção da célula devem ser estáveis e eficientes a essas temperaturas.

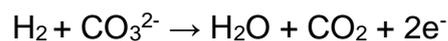
Com isso, os estudos relacionados a SOFC concentram-se em meios de reduzir essas limitações que perduram há muitos anos (SUNTIVICH et al., 2011; ABDALLA et al., 2018). Pesquisas mostraram que trabalhar com essa CaC a temperaturas intermediárias (400-700°C), melhorou o desempenho e ajudou na comercialização dessa tecnologia, porém trouxe a necessidade de se aplicar materiais que viabilizam essa operação (ABDALLA et al., 2018).

O avanço dessa tecnologia está relacionado com a inserção da nanotecnologia no estudo desse tipo de CaC, já que o desempenho desse dispositivo depende, principalmente, dos materiais usados na sua estrutura e seu desempenho na temperatura de operação (ABDALLA et al., 2018).

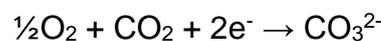
3.2.2 CaC de Carbonato Fundido (MCFC)

A célula a combustível de carbonato fundido é um dispositivo eletroquímico composto por dois eletrodos (anodo para oxidação do combustível e catodo para redução da corrente de oxigênio e CO₂) e um eletrólito formado por uma mistura de carbonatos de lítio e potássio/sódio fundidos numa matriz porosa de material cerâmico (WANG et al., 2020).

Ao alimentar o anodo com o combustível, geralmente hidrogênio, ocorre a reação deste com os íons carbonatos do sistema produzindo gás carbônico e elétrons (WANG et al., 2020):



Concomitantemente, uma corrente de oxigênio e CO₂ é fornecida ao catodo e ocorre a reação abaixo, gerando os íons carbonato que participam da reação do anodo (WANG et al., 2020):



A reação global do sistema é descrita como:



Esse tipo de célula a combustível faz parte da categoria de células que operam a alta temperatura, por volta de 550-650°C (CHEN; YUH, 2017). Operando nessa faixa, além do aumento da velocidade da cinética das reações envolvidas e a facilidade de uso do calor residual, possuem a vantagem de poder utilizar em sua estrutura materiais de construção comerciais, como o aço inoxidável (CHEN; YUH, 2017).

Por se tratar de um dispositivo que opera a altas temperaturas há a possibilidade de se trabalhar com combustíveis diversos, como o gás natural e a biomassa, pois é possível realizar a reforma desses combustíveis internamente, gerando o hidrogênio (ARSHAD et al., 2019). Além disso, facilita a captura de CO₂, diminuindo a emissão de carbono (EVELOY, 2019; WANG et al., 2020). Com isso se gera a vantagem de

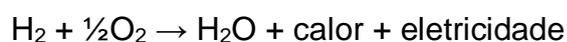
se poder usar gases de exaustão para alimentar o catodo em plantas à base de combustíveis fósseis, fazendo a captura de CO₂ que antes iria para a atmosfera (WANG et al., 2020).

Como mostrado, essa tecnologia é capaz de contribuir para a redução de emissão de CO₂ em usinas de geração de energia elétrica (WANG et al., 2020). Entretanto, para aplicá-la em sistemas integrados comerciais ainda é necessário desenvolvimento de certos pontos para diminuir a complexidade envolvida, os custos de fabricação e do consumo de energia para os dispositivos com captura de CO₂ (WANG et al., 2020).

3.2.3 CaC de Ácido Fosfórico (PAFC)

Essa categoria de CaC tem como eletrólito, como o nome sugere, uma matriz de ácido fosfórico onde ocorre a troca dos prótons gerados na reação de oxidação do hidrogênio (LU et al., 2019). Essa reação acontece no anodo simultaneamente a uma reação de redução do oxigênio no catodo, gerando energia elétrica, calor residual e água (GUO et al., 2021). Além disso, utiliza a platina como catalisador das reações eletroquímicas e opera numa faixa de temperatura de 120-200°C (CARRETTE; FRIEDRICH; STIMMING, 2001; LU et al., 2019).

A reação global do sistema é descrita por (GUO et al., 2021):



Com o dispositivo operando a temperaturas maiores que 150 °C há um menor envenenamento do catalisador por CO e há um aumento da eficiência catalítica (LU et al., 2019). Essas características trazem as vantagens de se empregar menos platina nos catalisadores e tolerar maiores concentrações de CO no meio (YANG et al., 2001; LU et al., 2019), e, portanto, possibilitam a aplicação do agente redutor hidrogênio mais barato, provenientes de fontes menos puras (como a reforma de metanol, por exemplo) , e, mesmo assim, mantendo o alto desempenho da célula (CHENG et al., 2007; OH et al., 2012; ZULIANI; TACCANI, 2012; AUTHAYANUN et al., 2013; LU et al., 2019).

Um dos componentes mais importantes da estrutura de uma célula a combustível de ácido fosfórico é a matriz que irá conter esse ácido que forma o eletrólito do dispositivo, já que interfere diretamente na eficiência da transferência dos íons (LU et al., 2019). No passado o material mais usado nessa matriz era o carbetto de silício (SiC) pela sua boa estabilidade química, mecânica e térmica (LU et al., 2019). Entretanto, os poros da matriz formada não eram pequenos o suficiente para impedir o vazamento do ácido fosfórico no decorrer da operação e os pesquisadores partiram para uma abordagem nanotecnológica para resolver esse problema, inserindo nanopartículas de óxido de titânio ou sílica e zircônia (NEERGAT; SHUKLA, 2001; LU et al., 2019;). Essa abordagem conseguiu diminuir o vazamento do ácido fosfórico, porém resultou em perdas na condutividade protônica em alguns casos (LU et al., 2019).

Atualmente, a abordagem desse tipo de célula mudou e, por causa do sucesso da comercialização das membranas (principalmente para PEMFC), os pesquisadores passaram a estudar membranas para aplicações na PAFC (LU et al., 2019). Uma delas são membranas de polibenzimidazol (PBI), que possuem uma excelente estabilidade química, mecânica e térmica (LU et al., 2019). Essa membrana sozinha não transfere íons, porém pode ser dopada com ácido fosfórico e passa a ser condutora de prótons, podendo assim ser usada nesses dispositivos eletroquímicos (LU et al., 2019). Essa é a abordagem que pesquisadores que buscam desenvolver essa tecnologia utilizam: o desenvolvimento de membranas que quando dopadas com ácido fosfórico possuem uma alta eficiência para aplicação em células a combustível (LU et al., 2019; LIU et al., 2021).

3.2.4 CaC Alcalina (AFC)

Uma das primeiras tecnologias da categoria, a AFC foi desenvolvida em especial para uso de programas espaciais da NASA como as missões do projeto APOLLO entre os anos 60 e 80 (WAGNER; KOHNKE, 2020). Como toda CaC é baseada nas reações eletroquímicas de oxirredução para gerar energia e calor residual (FERRIDAY; MIDDLETON, 2021). Esse tipo de dispositivo se encontra no grupo das

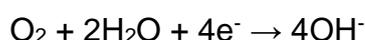
células que operam a baixa temperatura, operando com temperaturas menores que 100 °C (DU; POLLET, 2014; FERRIDAY; MIDDLETON, 2021).

Estruturalmente, é composta por um anodo, onde ocorre a oxidação do gás hidrogênio, um catodo, onde ocorre a redução do oxigênio, geralmente proveniente do ar, e um eletrólito líquido composto por uma solução de hidróxido de potássio (KOH) (FERRIDAY; MIDDLETON, 2021).

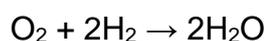
O gás hidrogênio é fornecido ao anodo no qual ocorre a reação das moléculas de H₂ com o íon hidróxido (OH⁻) do eletrólito formando água e liberando os elétrons (FERRIDAY; MIDDLETON, 2021) que geram a corrente elétrica no circuito.



O oxigênio é disponibilizado ao catodo por uma fonte úmida, como o ar purificado ou até oxigênio puro, no qual acontece a reação de redução desse O₂ formando íons hidróxido, que se difundem pelo eletrólito participando da reação mencionada acima (FERRIDAY; MIDDLETON, 2021).



A reação global do sistema é apresentada a seguir, já balanceada:



Em relação aos catalisadores podem ser usados tanto platina (Pt) quanto paládio (Pd) nos dois eletrodos, mas também pode ser usado Níquel Raney no anodo e prata (Ag) ou óxido de manganês (MnO₂) no catodo (FERRIDAY; MIDDLETON, 2021). A nanotecnologia pode ser empregada nessa seção da célula para diminuir a quantidade de metais nobres empregadas e aumentar a eficiência dos eletrocatalisadores envolvidos, onde já foi visto que nanofios formados por diversas ligas de PtM (sendo M = Fe, Co, Cu, Ru, Au) possuem uma melhor performance quando comparado com os eletrocatalisadores de Pt/C (SCOFIELD et al., 2016; FERRIDAY; MIDDLETON, 2021).

Essa tecnologia utilizando uma solução líquida como eletrólito já é tradicional e, portanto, se trata de uma tecnologia madura (FERRIDAY; MIDDLETON, 2021), sem muitas perspectivas de avanço e desenvolvimento. Entretanto, pesquisadores atualmente estudam uma outra via para esse tipo de dispositivo, utilizando

membranas poliméricas de troca aniônica como eletrólito alcalino (WAGNER; KOHNKE, 2020; FERRIDAY; MIDDLETON, 2021).

A nova abordagem estudada está em um nível inicial do desenvolvimento e ainda esbarra em muitos desafios, como estabilidade das membranas e comportamento dos catalisadores. Portanto, ainda precisam avançar consideravelmente para poder competir com os dispositivos de membrana de troca protônica, as PEMFC (FERRIDAY; MIDDLETON, 2021), muito mais desenvolvidas e difundidas na sociedade.

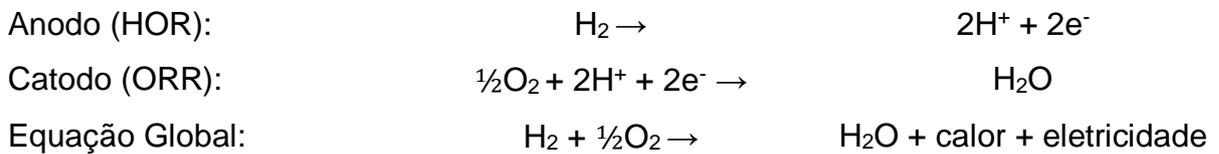
3.2.5 CaC de Membrana Polimérica (PEMFC)

As células a combustível de membrana polimérica são dispositivos eletroquímicos formados por dois eletrodos porosos, um anodo onde ocorre a oxidação hidrogênio (H_2), e um catodo onde ocorre a redução do oxigênio, e um eletrólito polimérico para transferência dos íons gerados nas reações eletroquímicas. O H_2 é um vetor energético chamado na literatura específica de combustível, em analogia aos combustíveis usados nos motores à combustão. É, entretanto, um agente redutor, já que a reação no anodo é de oxidação e não combustão. Esses dispositivos convertem a energia química presente no vetor energético em energia elétrica de forma direta, a partir das reações eletroquímicas que ocorrem na célula, possuindo assim uma maior eficiência comparada com a queima de combustíveis em motores tradicionais (OJEMAYE; OKOH, 2021).

Por conta de alguns desafios que o uso do hidrogênio implica, como os diversos requisitos necessários para seu armazenamento de forma segura (ZENITH; NA; KREWER, 2015; ALIAS et al., 2020), as células DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*) se mostram como uma opção de células com membrana para aplicações portáteis (DAUD et al., 2017; ALIAS et al., 2020), já que o metanol se encontra no estado líquido e, portanto, é mais fácil de manusear e armazenar, além de ter uma alta densidade energética e ser ambientalmente favorável (KULIKOVSKY, 2008; YUAN et al., 2013; SCHULZE LOHOFF et al., 2016; ALIAS et al., 2020).

Os dispositivos a base de metanol são estruturados de forma semelhante às PEMFC, sendo formados por um anodo para oxidação do metanol, um catodo para redução do oxigênio e um eletrólito polimérico (membrana) para passagem dos íons. Entretanto, as membranas desse tipo de dispositivo eletroquímico devem ser pensadas de forma diferente, pois devem impedir também a passagem do metanol pelo interior da célula (ALIAS et al., 2020).

As reações eletroquímicas envolvidas no processo de geração de energia das PEMFC estão descritas a seguir (KAVADIAS; TZELEPIS, 2020; TZELEPIS et al., 2021):



Onde, HOR significa *Hydrogen Oxidation Reaction* (Reação de oxidação do hidrogênio) e ORR significa *Oxygen Reduction Reaction* (Reação de redução do oxigênio). A Figura 1 mostra um esquema com o funcionamento de uma PEMFC.

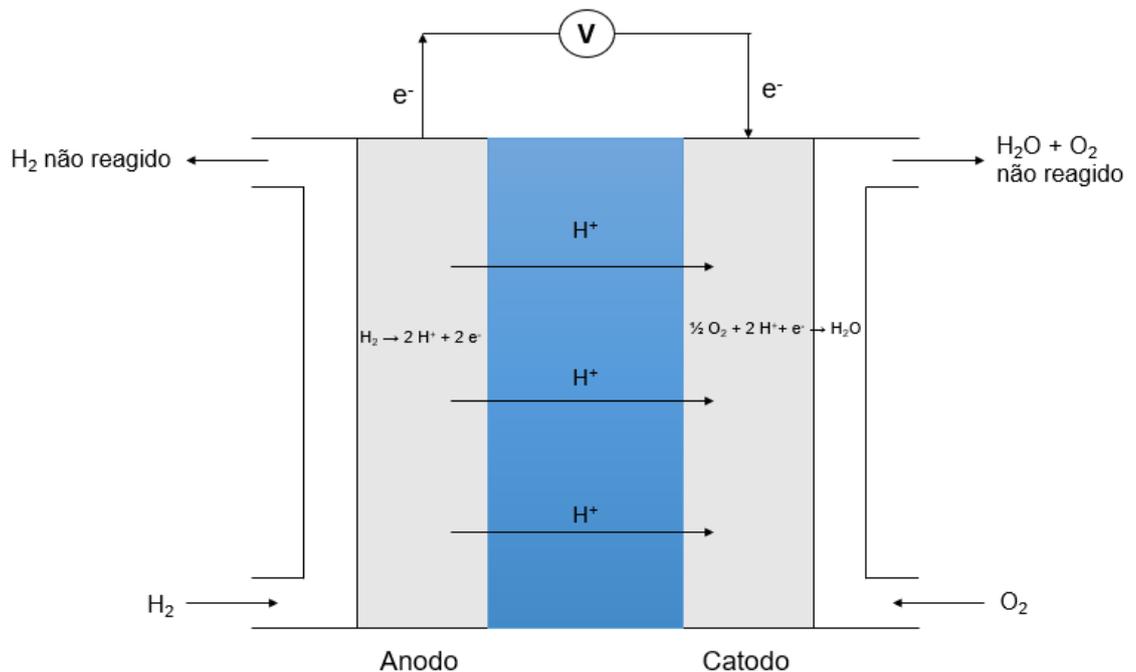


Figura 1. Modelo de uma célula a combustível do tipo PEM (PEMFC) (Adaptado de DAUD, 2017).

As PEMFC possuem vantagens significativas em relação aos outros tipos de célula, como alta eficiência, alta densidade energética por conta de seu agente redutor, baixa temperatura de operação, gera pouca poluição sonora e, como seu único subproduto é a água, não possui emissões que impactam negativamente no meio ambiente (LIU Jiawei et al., 2019), o que é uma característica extremamente relevante.

Para o funcionamento das PEMFC e DMFC é indispensável a presença de catalisadores nos eletrodos para possibilitar as reações de oxirredução na célula e garantir a sua eficiência. Esses eletrocatalisadores, chamados assim pois agem em reações eletroquímicas, atuam na diminuição da barreira energética dessas reações, aceleram a cinética das mesmas e são capazes de habilitar mecanismos distintos mais eficientes (SUN et al., 2021). O estado da arte das PEMFC utiliza eletrocatalisadores baseados em platina, já que este metal apresenta uma alta estabilidade e eficiência catalítica nessas reações (TZELEPIS et al., 2021). Porém, por se tratar de um metal nobre, aumenta o preço desse tipo de dispositivo consideravelmente e sofre envenenamento por CO, subproduto das reações de eletrodo e presente também no hidrogênio proveniente da reforma catalítica (ZHANG et al., 2020).

Esses dispositivos possuem uma grande variedade de aplicações que podem ser divididas em três categorias: (i) aplicações portáteis, (ii) aplicações estacionárias ou (iii) aplicações de transporte (WANG et al., 2011; TANG et al., 2021).

Em relação às aplicações de transporte, as células a combustível do tipo PEM possuem perspectiva de serem utilizadas em automóveis, estabelecendo diversas vantagens quando comparado a combustíveis convencionais, principalmente a maior eficiência energética e a redução da emissão de gases perigosos ao ambiente e à população (TANG et al., 2021). Entretanto, para se adequar a essa aplicação esse tipo de CaC deve se enquadrar em certas exigências de custo, durabilidade, eficiência, tamanho, confiabilidade e performance (RODGERS et al., 2012; TANG et al., 2021). Atualmente, os desafios tecnológicos para sua ampla comercialização são diminuição de custo e aumento de estabilidade (WANG et al., 2011; TANG et al., 2021).

No que diz respeito aos eletrocatalisadores, a comunidade científica procura resolver dois desafios para o avanço dessa tecnologia: (i) Como diminuir/evitar o envenenamento dos catalisadores por monóxido de carbono, que diminui o desempenho e o tempo de vida do dispositivo; (ii) Minimizar a quantidade de platina nos catalisadores para diminuir o custo da célula (TZELEPIS et al., 2021).

Um método encontrado para solucionar essas dificuldades é elaborar catalisadores contendo ligas de platina com outros elementos metálicos menos nobres, ditos metais secundários, aumentando a tolerância desses eletrocatalisadores frente ao monóxido de carbono e, ao mesmo tempo, diminuindo o uso da platina (TZELEPIS et al., 2021).

Outro desafio enfrentado pela tecnologia PEMFC para sua ampla comercialização e aplicação está relacionado com o desenvolvimento de membranas poliméricas com baixo custo de produção, estabilidade química e física, facilidade de reprodução da microestrutura (ou nanoestrutura) desejada e propriedades funcionais (MAHATO et al., 2020).

A membrana tem como funções principais nesse tipo de célula a combustível transportar os prótons provenientes da reação de oxidação do hidrogênio do anodo para o catodo e agir como barreira impedindo a mistura direta dos agentes redutores e oxidantes (MAHATO et al., 2020). Há algumas características desejadas em um material para ele ser considerado adequado para aplicação nas CaC, como alta condutividade de prótons; baixa permeabilidade dos agentes redutores e oxidantes (impedindo a passagem deles entre eletrodos); ausência de condutividade elétrica; estabilidade química, mecânica, eletroquímica e térmica; permitir o transporte de água (por difusão ou eletro-osmose); possuir estabilidade hidrolítica nas condições de operação, impedindo a degradação do material polimérico pela ação da água; apresentar estabilidade em relação às dimensões e morfologia do material; tempo de vida longo e custo de produção baixo (ATIFI; MOUNIR; EL MARJANI, 2014; MAHATO et al., 2020).

Em 1959 houve uma importantíssima descoberta na área quando se descobriu que ácido perfluorossulfônicos (PFSA) têm alta durabilidade operando abaixo de 100 °C e também é um material eficiente para membranas poliméricas com uma boa condutividade protônica e propriedades que impedem a passagem de gases, se

mostrando uma ótima escolha para células a combustível (PRATER, 1990; MAHATO et al., 2020). É formado pela combinação de Teflon hidrofóbico como cadeia principal e ácido sulfônico hidrofílico como cadeia lateral, por isso precisa de um certo grau de hidratação para garantir o transporte dos prótons (MAHATO et al., 2020).

A estabilidade e desempenho da membrana de PFSA depende do tamanho da cadeia lateral (MAHATO et al., 2020). Um grande exemplo de material polimérico com cadeia lateral longa nessa categoria é o Nafion®, que se tornou bem popular pela sua alta condutividade de prótons, capacidade de suportar ataques químicos, inchaço moderado com água e baixa taxa de liberação de produtos degradantes no interior da célula (ZAIDI; MATSUURA, 2009; MAHATO et al., 2020). Com isso as membranas Nafion® foram materiais revolucionários para comercialização e aplicações em escala industrial de células a combustíveis no mundo todo (MAHATO et al., 2020).

Entretanto, esse tipo de membrana ainda possui alguns desafios a serem suplantados, como a inviabilidade de operação em temperaturas muito altas, necessidade de umidificar o equipamento para chegar ao nível de umidade para funcionamento da membrana, alto custo dos materiais, modificação do tamanho das estruturas nanométricas durante a absorção de água e degradação química e mecânica durante operação (MAHATO et al., 2020).

Operações em temperaturas mais altas (próximas à 120°C) aumentam a tolerância da célula ao envenenamento por monóxido de carbono (CO), facilitam o gerenciamento da água produzida e aumentam a eficiência das reações eletroquímicas (LOCHNER et al., 2020). Além disso, uma menor necessidade de resfriamento do equipamento, somado a uma maior eficiência das reações envolvidas, gera um maior rendimento do sistema como um todo (LOCHNER et al., 2020). Entretanto, operações a temperaturas muito altas ainda causam problemas para os sistemas atuais, pois ocorre uma acelerada degradação dos componentes da célula, principalmente da MEA (*Membrane Electrode Assembly*) (LOCHNER et al., 2020). Dessa forma, é preciso levar em consideração o equilíbrio de vida útil e desempenho no desenvolvimento das PEMFC (KRAYTSBERG; EIN-ELI, 2014; RUIU et al., 2016; LOCHNER et al., 2020).

Os grupos sulfônicos presentes na estrutura da Nafion® são hidrofílicos e possibilitam a absorção de umidade das moléculas (MAHATO et al., 2020). Com pouca hidratação há a presença de *clusters* de água que agem como isolantes e conforme esse nível de hidratação vai aumentando esses pontos se conectam formando canais, facilitando a condução de prótons (MAHATO et al., 2020).

As membranas do tipo Nafion® funcionam sob condições de hidratação, ou seja, a presença de água nos canais da membrana promove a condução de prótons. Dependendo do grau de hidratação no sistema, o mecanismo que governa o processo pode mudar. Os dois mecanismos possíveis são o mecanismo de Grotthuss e o mecanismo de difusão veicular, e os dois estarão presentes, porém como dito anteriormente, um dos dois vai ter uma maior contribuição para o sistema. Em alto grau de hidratação prevalece o mecanismo veicular, enquanto em baixo grau prevalece o mecanismo de Grotthuss.

O mecanismo de Grotthuss é baseado na transferência de prótons molécula a molécula de água por ligações hidrogênio (ASENSIO; SANCHEZ; GÓMEZ-ROMERO, 2010; CHANG et al., 2018). É o modelo empregado para descrever o processo em baixo grau de hidratação, no qual *clusters* de água agem como pontos de migração do próton (MAHATO et al., 2020).

O mecanismo de difusão veicular é baseado na migração de prótons que são solvatados pelas moléculas de água (ASENSIO; SANCHEZ; GÓMEZ-ROMERO, 2010; CHANG et al., 2018). Os íons hidrônio (H_3O^+) formados agem como “veículos” desses prótons, difundindo-os ao longo dos canais da membrana. É o modelo empregado para descrever o processo em alto grau de hidratação, pois o meio aquoso é contínuo nessa situação.

3.3 Nanocatálise

3.3.1 Catalisadores

Os catalisadores em uma reação química são espécies químicas que aceleram a reação, mas não aparecem na equação global do processo, seja como reagente seja como produto (ATKINS, 1995). Segundo Atkins “os catalisadores funcionam fornecendo um mecanismo alternativo para a reação com uma menor energia de ativação quando comparada ao mecanismo substituído”. A Figura 2 mostra o efeito dos catalisadores na energia de ativação de uma reação.

Catalisadores podem ser classificados como homogêneos ou heterogêneos dependendo da fase que se encontram. Os catalisadores homogêneos são aqueles que se encontram na mesma fase dos reagentes, incluindo íons hidrogênio que participam de catálises ácidas e alguns complexos de metais de transição (ATKINS, 1995). Os catalisadores heterogêneos são aqueles que estão em uma fase diferente dos reagentes, geralmente sendo sólidos (ATKINS, 1995). Esse tipo de catálise acontece por etapas, que incluem a adsorção de pelo menos um dos reagentes no catalisador (ATKINS, 1995).

Cada tipo de catálise possui suas vantagens e desvantagens. Os catalisadores homogêneos possuem uma boa seletividade e uma boa atividade, enquanto apresentam uma dificuldade de recuperação do catalisador e de purificação da mistura final. Já os catalisadores heterogêneos apresentam boa estabilidade e facilidade de separação, ao passo que detêm uma baixa seletividade e uma baixa atividade (RIBEIRO; SOUZA, 2011).

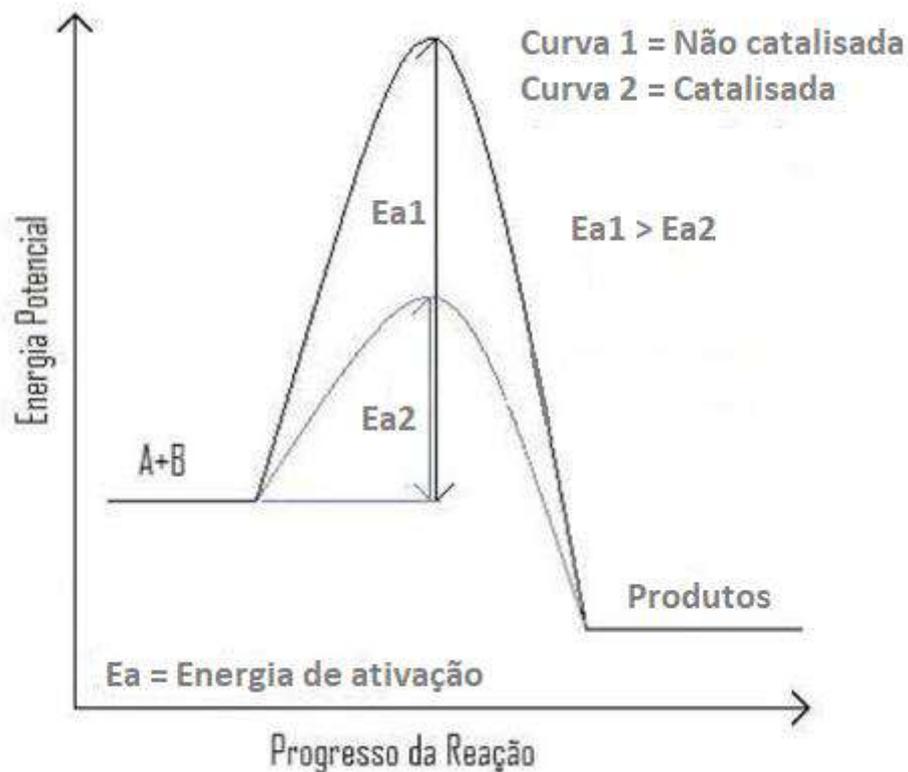


Figura 2. Efeito dos catalisadores na energia de ativação de uma reação (Adaptado de RIBEIRO; SOUZA, 2011).

Para sistemas com catálise heterogênea é possível calcular a taxa da reação $A + B \rightarrow P$ por equações sabendo o mecanismo que essa reação ocorre. No mecanismo de Eley-Rideal a molécula B presente na fase gasosa colide com a molécula A adsorvida na superfície do catalisador (ATKINS, 1995). Se a molécula adsorvida obedece a isoterma de Langmuir a taxa da reação é calculada por (ATKINS, 1995):

$$v = k p_B \theta_A \quad \text{onde } \theta_A = \frac{K p_A}{1 + K p_A}$$

No mecanismo de Langmuir-Hinshelwood a reação acontece com o encontro das moléculas, ou de partes delas, no qual ambas estão adsorvidas na superfície do catalisador (ATKINS, 1995). Com isso, a taxa da reação é calculada por (ATKINS, 1995):

$$v = k \theta_A \theta_B \quad \text{onde } \theta_j = \frac{K_j p_j}{1 + K_A p_A + K_B p_B}$$

3.3.2 Nanotecnologia

A nanotecnologia vem impactando cada vez mais diversas áreas na humanidade. As expectativas são que as aplicações derivadas da nanotecnologia estejam presentes em praticamente todos os pontos da vida humana, e possibilitem progresso em diversos campos como comunicação, materiais, saúde e tecnologias mais avançadas (ISO, 2015).

Nanopartículas possuem um grande potencial de aplicação em diferentes campos de pesquisa como sensores, biomedicina, ótica, fotocatalise, eletrocatalise, aplicações ambientais, conversão e armazenamento de energia (KIM et al., 2018). Mais especificamente na área de catálise, a nanocatálise possibilita o encontro das vantagens de ambos tipos de catalisadores, tanto homogêneo quanto heterogêneo (BANO et al., 2020; RIBEIRO; SOUZA, 2011), produzindo estruturas extremamente interessantes. Além desses benefícios, os nanocatalisadores apresentam vantagens específicas como o incrível aumento da área superficial com a diminuição do tamanho de partícula, aumentando consideravelmente a atividade catalítica (BANO et al., 2020; BORAH et al., 2019; RIBEIRO; SOUZA, 2011). A Figura 3 ilustra o efeito do tamanho de partícula na taxa específica de reação.

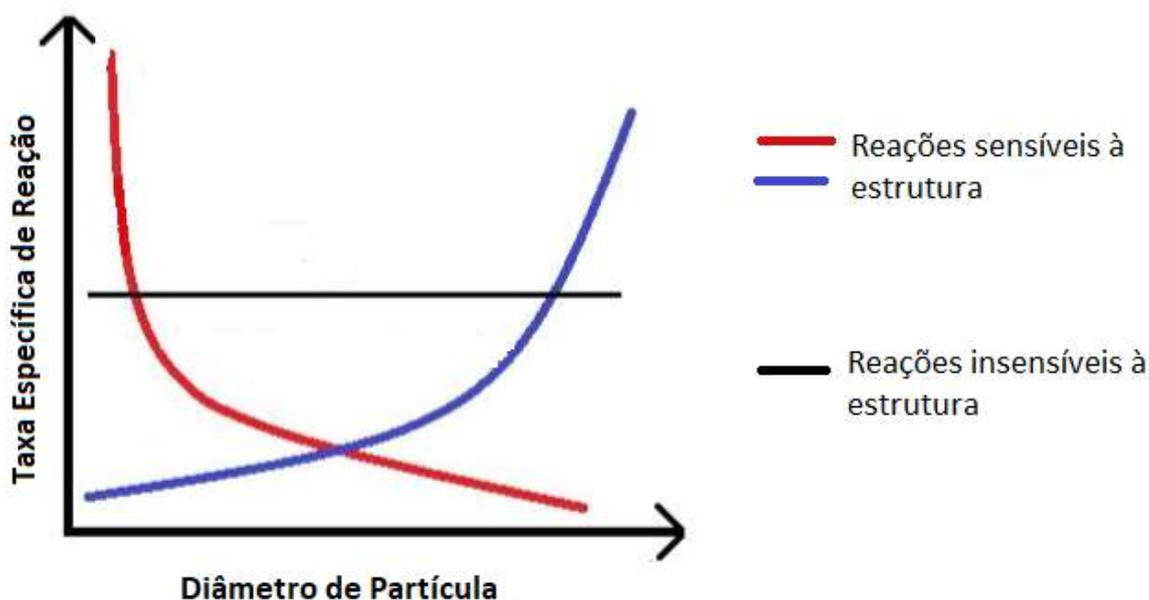


Figura 3. Influência do tamanho de partícula na taxa específica de reação, para reações sensíveis e insensíveis à estrutura (Adaptado de ZULIANI; IVARS; LUQUE, 2018).

A nanotecnologia trata de técnicas e processos que permitem a manipulação da matéria na escala nano, possibilitando a mudança de características e propriedades como tamanho, forma, composição e morfologia para o aprimoramento ou desenvolvimento de novos produtos e processos (ISO, 2015). Com isso é viável a pesquisa, modelagem e produção de materiais, sistemas e dispositivos que são capazes de ter um desempenho muito maior que os concorrentes convencionais (ISO, 2015).

Com o passar do tempo e do desenvolvimento das nanotecnologias, foi sendo necessária a definição de termos e propriedades características da área para facilitar o entendimento entre as partes envolvidas, como os pesquisadores e a indústria (ISO, 2015).

Quando tratamos de nanotecnologia precisamos nos atentar a um fator de suma importância: a escala nano. Segundo a ISO/TC 229, comitê técnico especializado em nanotecnologias, a escala nano se encontra entre 1 e 100 nm (ISO, 2015). O limite inferior de 1 nm foi especificado para impedir que átomos sozinhos ou em pequenos grupos, e moléculas individuais, sejam considerados nano-objetos. Entretanto, moléculas de fulereno e estruturas planares com uma camada, como o grafeno, são tratadas como nanomateriais mesmo com dimensões menores que 1 nm pela sua importância nos blocos de construção para a nanotecnologia (ISO, 2015).

Os nanomateriais são aqueles materiais que são compostos por nano-objetos ou possuem uma nanoestrutura interna ou superficial (ISO, 2015). Os nano-objetos são os corpos que possuem quaisquer dimensões externas dentro da nanoescala (ISO, 2015). Os materiais nanoestruturados são aqueles que possuem uma estrutura interna ou superficial dentro da escala nano (ISO, 2015). Vale ressaltar que não necessariamente um nanomaterial seja composto apenas de um ou outro, nem que um nano-objeto não possa possuir uma nanoestrutura (ISO, 2015).

Os fenômenos observados em um nano-objeto envolvem uma diversidade de parâmetros além do tamanho. Atributos como composição, forma, características das superfícies e estrutura cristalina são algumas das outras variáveis que

influenciam as propriedades físico-químicas desses objetos (ISO, 2015). Algumas propriedades notáveis abrangem características óticas, eletrônicas, magnéticas e catalíticas (ISO, 2015).

Os nano-objetos podem ser classificados baseando-se no número de dimensões externas dentro da nanoescala, como ilustrado na Figura 4. As nanoplacas são os nano-objetos que possuem apenas uma dimensão externa dentro da nanoescala (ISO, 2015). Já as nanofibras são os nano-objetos que possuem duas dimensões dentro da nanoescala e a terceira significativamente maior (ISO, 2015). E, por fim, as nanopartículas são aqueles nano-objetos que possuem todas as três dimensões externas dentro da nanoescala (ISO, 2015).

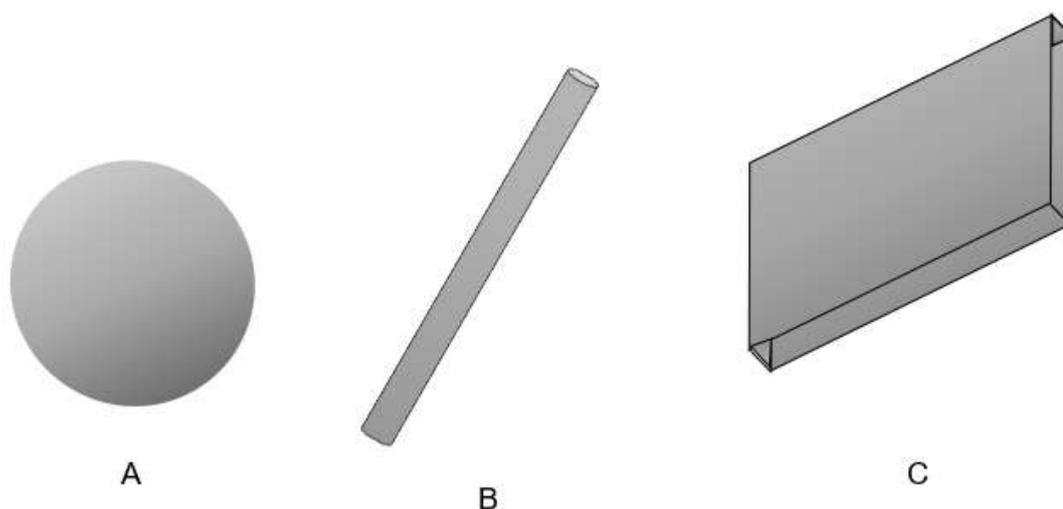


Figura 4. Representação esquemática de exemplos de nano-objetos. A: Nanopartícula (3 dimensões externas na nanoescala). B: Nanofibra (2 dimensões eternas na nanoescala). C: Nanoplaqueta (1 dimensão externa na nanoescala) (Adaptado de ISO, 2015).

Materiais nanoestruturados possuem uma estrutura interna ou superficial dentro da nanoescala, como, por exemplo, nanocristalinidade (grãos com uma distribuição de tamanho com uma fração considerável dentro da nanoescala), vazios ou poros dentro da nanoescala, distribuição de nano-objetos em uma matriz sólida, entre outros (ISO, 2015). Entretanto, deve-se atentar pelo fato de que todos os materiais sempre terão superfícies com heterogeneidades dentro da nanoescala (ISO, 2015). Porém só devem ser considerados materiais nanoestruturados quando ocorrem

modificações intencionais para que sua superfície apresente heterogeneidades morfológica ou químicas (ISO, 2015).

Os materiais nanoestruturados podem ser classificados em diversos grupos. Os mais relevantes são os pós nanoestruturados, os nanocompósitos, as nanoespumas sólidas, os materiais nanoporosos e as nanodispersões fluidas (ISO, 2015).

Os pós nanoestruturados são os conjuntos de partículas discretas que consistem em aglomerados nanoestruturados, agregados nanoestruturados ou partículas de um material nanoestruturado (ISO, 2015).

Os nanocompósitos são materiais sólidos formados por uma mistura heterogênea de dois ou mais materiais, no qual pelo menos um é uma nanofase (ISO, 2015).

As nanoespumas sólidas consistem em uma matriz sólida preenchida com uma fase gasosa, sendo ou a matriz detentora de estruturas ou paredes na nanoescala ou a fase gasosa se trata de uma nanofase compreendida de bolhas na nanoescala (é possível ter as duas situações simultâneas) (ISO, 2015).

Os materiais nanoporosos são materiais sólidos que possuem poros com pelo menos uma dimensão na nanoescala (ISO, 2015).

As nanodispersões fluidas são materiais heterogêneos no qual são dispersados, ou nano-objetos, ou uma nanofase em uma fase líquida ou gasosa com composição distinta (ISO, 2015).

Dois definições importantes no campo de partículas são os aglomerados (Figura 5) e os agregados (Figura 6). Os aglomerados são um conjunto de partículas que estão fracamente ligadas e com isso a área superficial externa se mantém parecida com a soma das áreas superficiais de cada partícula (ISO, 2015). Já os agregados são um conjunto de partículas fortemente ligadas ou fundidas e então a área superficial resultante é consideravelmente menor que a soma das áreas superficiais de cada partícula (ISO, 2015).

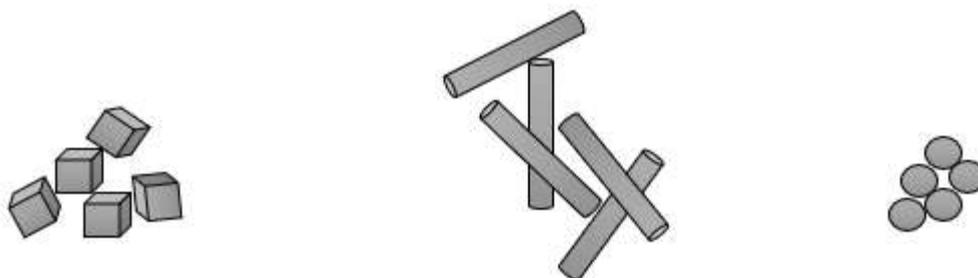


Figura 5. Representação esquemática de exemplos de aglomerados (Adaptado de ISO, 2015).

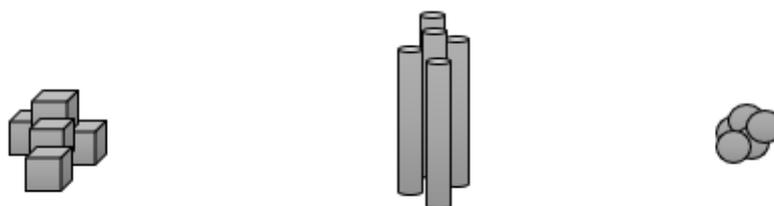


Figura 6. Representação esquemática de exemplos de agregados (Adaptado de ISO, 2015).

Muitas definições da nanotecnologia passam pela determinação da dimensionalidade dos atores envolvidos. Tendo isso em vista, é relevante informar das duas diferentes metodologias existentes para definir dimensionalidade: a metodologia baseada na dimensão espacial e a metodologia baseada no confinamento quântico (*quantum confinement*) (ISO, 2015).

A primeira, também conhecida como metodologia das dimensões nano, se baseia nas dimensões físicas do objeto, considerando aquelas que se encontram dentro da nanoescala como dimensões nano (ISO, 2015). Por essa metodologia materiais que possuem uma dimensão entre 1 e 100 nm são unidimensionais quanto à dimensão nano (1ND), duas dimensões entre 1 e 100 nm são bidimensionais (2ND) e assim por diante (ISO, 2015).

Já a metodologia que se baseia no confinamento quântico considera que quando o tamanho de um material sólido se compara com os comprimentos de onda das partículas que interagem com ele, um portador livre é confinado, e, portanto, o sistema é chamado de “*quantum confined*” (ISO, 2015). Se o confinamento ocorre

nas três dimensões, o material é considerado zero-dimensional, se ocorrer em duas dimensões é considerado unidimensional, assim por diante (ISO, 2015). Isto significa que para cada dimensão onde não há o confinamento da função de onda do elétron, é considerada uma dimensão (ISO, 2015).

As duas metodologias têm suas vantagens e desvantagens. No caso da metodologia baseada nas dimensões espaciais é possível determinar a dimensionalidade dos materiais de forma direta, sem a aplicação de um grande conhecimento de funções de onda, sendo ideal para materiais complexos (ISO, 2015). Enquanto a metodologia do confinamento quântico permite a existência de nanomateriais zero-dimensionais, conseguindo explicar os *quantum dots* e os *clusters* (ISO, 2015).

3.3.3 Nanocatalisadores

Os catalisadores são parte fundamental da indústria química, tendo cerca de 90% de envolvimento em pelo menos uma etapa dos processos químicos realizados atualmente (ZHANG et al., 2022b). Com o avanço da nanotecnologia, a nanocatálise teve um grande crescimento nas últimas décadas, devido as suas vantagens (ZHANG et al., 2022b). Esse tipo de catalisador possui sítios ativos em nano-objetos, como as nanopartículas, ou materiais nanoestruturados, fazendo com que os benefícios obtidos sejam uma mistura das vantagens da catálise homogênea e heterogênea, ou seja, a nanocatálise possui tanto a boa seletividade e a boa atividade da catálise homogênea, quanto a boa estabilidade e uma facilidade de recuperação dos catalisadores da catálise heterogênea (RIBEIRO; SOUZA, 2011; ZHANG et al., 2022b).

Além das características intermediárias apresentadas, os nanocatalisadores possuem vantagens exclusivas quando comparados com catalisadores convencionais. Em razão da diminuição de tamanho da partícula há um aumento na área específica, ocasionando um aumento na área útil desse tipo de catalisador (ASTRUC, 2020; LIU et al., 2020; RIBEIRO; SOUZA, 2011; ZHANG et al., 2022b). Ademais há estruturas eletrônicas únicas ocasionando em um efeito eletrônico

diferenciado, no qual os efeitos das camadas eletrônicas entre átomos adjacentes é discreta (ASTRUC, 2020; LIU et al., 2020; RIBEIRO; SOUZA, 2011; ZHANG et al., 2022b). Essas particularidades fazem com que os nanocatalisadores possuam uma maior eficiência catalítica, mostrando o motivo do crescimento da área (ASTRUC, 2020; LIU et al., 2020; RIBEIRO; SOUZA, 2011; ZHANG et al., 2022b).

Entretanto, as nanopartículas são termodinamicamente instáveis e tendem a migrar e se aglutinar pelo processo de coalescência, pois possuem uma alta energia superficial, o que reduziria a atividade catalítica do material (DU et al., 2020; ISHIDA et al., 2020; LI et al., 2020; ZHANG et al., 2022b). Para impedir que esses processos ocorram é preciso integrar as nanopartículas ou nanoestruturas com um suporte, que isola os sítios ativos (LIU et al., 2017; NAVALON et al., 2016; ZHANG et al., 2022b). É possível também, através das interações nanopartícula-suporte, modificar a estrutura eletrônica das nanopartículas envolvidas, promovendo maior estabilidade e atividade (ZHANG et al., 2022b).

Os nanocatalisadores já estão presentes em diversos processos, ou substituindo os catalisadores comumente usados ou possibilitando novos processos. Alguns exemplos de onde se encontram são na produção de biodiesel (BANO et al., 2020), na indústria de moléculas heterocíclicas (importante para a indústria farmacêutica) (SHARGHI et al., 2018), no tratamento de câncer (HAN et al., 2020; ZHANG et al., 2022a), em processos fotocatalíticos (NAVIA-MENDOZA et al., 2021) e como eletrocatalisador em processos de geração de energia como as células à combustível (HUYNH et al., 2019; JUNG et al., 2020; KANG; KIM; CHUNG, 2018; YUSOFF; SHAARI, 2021).

3.3.4 Nanocatalisadores PEMFC

Os eletrocatalisadores são os responsáveis pela catálise de reações eletroquímicas, que convertem energia química em energia elétrica (que é o fundamento das células a combustível) (SAHA et al., 2021).

Nas células PEMFC, a MEA (*membrane electrode assembly*) é uma parte vital da estrutura do dispositivo que inclui as camadas de catalisador do anodo e catodo, nas duas extremidades da célula (MOHIDEEN; LIU; RAMAKRISHNA, 2020; SAHA et al., 2021). Como explicitado anteriormente, a reação de oxidação do hidrogênio ocorre na camada do anodo e a reação de redução do oxigênio se processa na camada do catodo (MOHIDEEN; LIU; RAMAKRISHNA, 2020). Em ambos os eletrodos, os catalisadores mais eficientes atualmente são os eletrocatalisadores a base de platina (LIU et al., 2019b) e de acordo com o Departamento de Energia dos EUA (DOE) aproximadamente 56% do custo total da célula a combustível é proveniente do uso da platina (DE FRANK BRUIJN; JANSSEN, 2017; MOHIDEEN; LIU; RAMAKRISHNA, 2020).

Outro desafio no desenvolvimento das células PEMFC se dá na reação que ocorre no catodo. A reação de redução do oxigênio (ORR) é por volta de seis vezes mais lenta que a reação do anodo, por conta do alto sobrepotencial envolvendo essa reação, ou seja, essa é a etapa limitante do processo (NØRSKOV et al., 2004; SAHA et al., 2021).

Para diminuir o custo proveniente dos eletrocatalisadores, pesquisadores buscam alternativas para a composição desses catalisadores. Uma possibilidade é diminuir o emprego da platina formando ligas dela com outros metais, que além de diminuir a quantidade também protege o catalisador de possíveis envenenamentos, principalmente de CO (DORJGOTOV et al., 2017; TZELEPIS et al., 2021). Outra possibilidade é alterar o suporte, que convencionalmente é composto de carbono, procurando aumentar a eficiência, necessitando assim de menos platina para alcançar o objetivo energético (VOLOCHAEV et al., 2019). Também existem trabalhos sobre a possibilidade de se trabalhar com as duas alternativas, ou seja,

utilizar ligas de platina com outros metais com diferentes suportes além dos convencionais a base de carbono (DAO et al., 2020).

Eficiência e custo são as palavras-chave da pesquisa de eletrocatalisadores para as PEMFC. O aumento da eficiência junto da diminuição do custo possibilitará que esse tipo de dispositivo seja amplamente comercializado (DAO et al., 2020).

Com o avanço da nanotecnologia, novas abordagens foram sendo estabelecidas em diversos ramos da ciência e tecnologia e com as células à combustível não foi diferente. Em busca de aumentar a eficiência e diminuir o custo desses dispositivos, nanotecnologias foram implementadas para resolver dificuldades que existiam e isso deu surgimento aos nanoeletrocatalisadores aplicados nas PEMFC.

Alguns exemplos da aplicação da nanotecnologia nos eletrocatalisadores envolvem a utilização de nanopartículas bimetálicas (KUMAR et al., 2018; LITKOHI; BAHARI; GATABI, 2020) e utilização de diferentes suportes para nanopartículas como grafeno (ARICI et al., 2019; MARINOIU et al., 2021) e nanotubos de carbono (LITKOHI; BAHARI; GATABI, 2020; ÖZTÜRK; YURTCAN, 2018).

Este trabalho busca fazer um mapeamento de nanoeletrocatalisadores aplicados em PEMFC, levantando dados de propriedade patentária e não patentária (artigos). Pretende-se apresentar, portanto, as tecnologias atuais e patenteadas e o estado da arte no desenvolvimento de novos sistemas e aperfeiçoamento dos atuais, pelas publicações em artigos.

4. Metodologia

Com o objetivo de conhecer o estado da arte da tecnologia de nanoeletrocatalisadores para células a combustível do tipo PEM (PEMFC) é necessário realizar um estudo prospectivo do desenvolvimento científico e tecnológico da área, baseando-se na pesquisa e análise de documentos não patentários e patentários.

Para realizar esse estudo utiliza-se bases de dados confiáveis e robustas, com diversas informações acerca dos documentos nela inseridos como país de

publicação ou depósito, autores, organizações, área de conhecimento entre outras. Nesse trabalho foram escolhidas as plataformas da empresa *Clarivate Analytics: Web of Science (WoS)* e *Derwent Innovation (DI)*.

O WoS é considerado a base de dados global de citações mais confiável do mundo e é a principal coleção da *Clarivate Analytics*. Possui uma gama gigantesca de documentos como artigos, capítulos de livro, *reviews* entre outros, com um histórico temporal amplo de 1945 até hoje. Ademais, possui ferramentas de pesquisa extensas e de fácil aprendizado, possibilitando uma busca simples e precisa, além das diversas ferramentas de análise dos resultados obtidos.

O DI é uma base de patentes que engloba informações de mais de 50 órgãos emissores de patente no *Derwent World Patent Index* com citações de patentes indexadas no *Derwent Patents Citation Index*. Também possui uma ampla quantidade de documentos, de diferentes lugares do mundo, desde 1966 até o presente. Essa base possui as mesmas ferramentas de pesquisa e análise do *Web of Science*, possibilitando uma pesquisa simples e eficaz.

4.1 Mapeamento de documentos não patentários

Inicialmente, para a análise de documentos não patentários foram escolhidas as palavras-chave “*electrocatalyst*”, “*nano**” e “*PEM*”, com um recorte temporal de 2011 até 2022. Essa pesquisa retornou um total de 411 publicações com o uso do operador Boliano AND, entre todas as palavras-chave, na plataforma WoS. Vale ressaltar o uso do operador “*” utilizado na palavra-chave “*nano**”, o que permitiu a busca de documentos que possuíam a palavra nano com diferentes terminações, como por exemplo *nanotube* ou *nanoshell*, que também são pertinentes para esse trabalho.

Os resultados obtidos nessa pesquisa foram analisados conforme diversas categorias, como publicações por ano, países e organizações, além de serem separados por foco de pesquisa, possibilitando a definição do estado da arte da tecnologia.

4.2 Mapeamento de documentos patentários

Para a análise de documentos patentários sobre a tecnologia, a palavra-chave “*PEM*” escolhida anteriormente não foi suficiente para abranger todos os documentos pertinentes, ou seja, se mostrou muito limitada. Nesse caso foi escolhida outra palavra-chave para a pesquisa na base DI, além das outras já usadas: “*electrocatalyst*”, “*nano**” e “*fuel cell*”, também utilizando o operador AND entre elas. O operador “*” na palavra-chave “*nano**” foi usado novamente pelo mesmo motivo anterior.

No que se refere às patentes, os resultados obtidos na plataforma *Derwent Innovation* foram analisados em relação ao número de patentes depositadas por ano, depositantes e área de conhecimento, possibilitando a compreensão das tendências internacionais do mercado acerca da tecnologia estudada.

4.3 Tratamento dos dados

Para realizar o tratamento de dados em relação a ambas as pesquisas realizadas, foram utilizados dois programas: *Microsoft Excel* e *The VantagePoint*.

No *Excel* foi feita toda a confecção dos gráficos das análises macro e meso da prospecção realizada, passando pelas análises descritas anteriormente.

Com o *The VantagePoint* foi possível identificar termos e palavras-chave relevantes da área de pesquisa, possibilitando, com essas informações, a seleção das taxonomias para realizar a análise meso, além da quantificação do número de documentos pertencentes a cada categoria.

Por fim, foi feita uma análise mais meticulosa dos documentos não patentários do ano de 2020 até 2022 para estabelecer um breve histórico do avanço tecnológico e finalmente chegar à determinação do estado da arte dos nanoelectrocatalisadores para células a combustível do tipo PEM.

4.4 Resumo da Pesquisa

Na Tabela 1 é mostrado um resumo dos parâmetros da pesquisa realizada, contendo para cada base de dados o tipo de documento, as palavras-chave, e a data da última coleta de dados nas diferentes plataformas utilizadas.

Tabela 1. Resumo da metodologia de pesquisa. Recorte temporal de 2011 até 2022

Base de dados	Tipo de documento	Palavras-chave e operador Booleano	Data de coleta dos dados
Web of Science	Documentos não patentários	<i>electrocatalyst</i> AND <i>nano</i> * AND <i>PEM</i>	22 fev. 2022
Derwent Innovation	Documentos patentários	<i>electrocatalyst</i> AND <i>nano</i> * AND <i>fuel cell</i>	23 fev. 2022

5. Resultados e Discussão

Com a análise dos resultados obtidos nas pesquisas de documentos não patentários e patentários é possível verificar como se dá a evolução da pesquisa e desenvolvimento dos nanoelectrocatalisadores para células a combustível do tipo PEM pelo mundo, bem como os principais *players* envolvidos, evidenciando o possível potencial da tecnologia.

5.1 Análise Macro

5.1.1 Documentos não patentários

Inicialmente, foram analisados os documentos não patentários contidos entre 2011 e fevereiro de 2022. Nesse período foram obtidos, pela plataforma *Web of Science*, 411 resultados tratando sobre o tema, sendo a maior parte dos documentos do tipo artigo científico (369). O resultado geral está apresentado na Figura 7. Todos os dados foram tratados utilizando o *Microsoft Excel*.

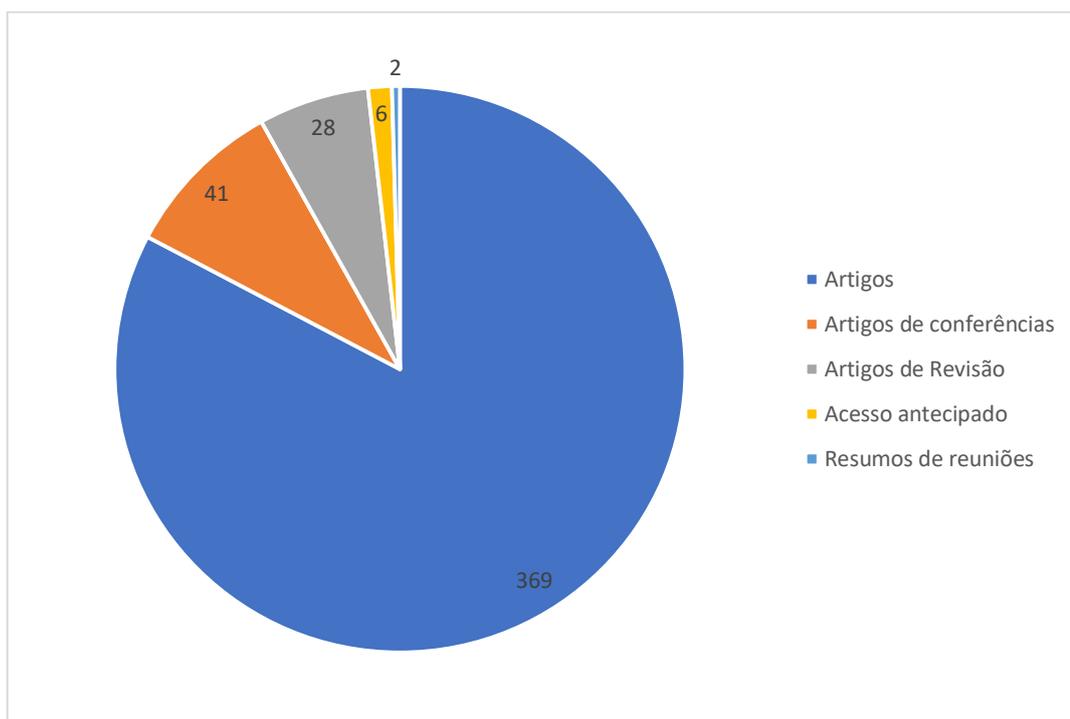


Figura 7. Diversos tipos de documentos não patentários sobre nanoelectrocatalisadores para CaC do tipo PEM, no intervalo estipulado (desenvolvimento próprio).

A Figura 8 mostra a evolução da tendência com o passar do tempo, avaliando o número de artigos publicados ano a ano. É possível observar uma oscilação no número de artigos, tendo um pico em 2018 com 53 publicações. Mesmo sendo uma

tecnologia promissora, ainda é recente e por se tratar de nanotecnologia, a pesquisa envolvendo os nanoeletrocatalisadores não é uma tarefa simples, é preciso um conhecimento específico para seu desenvolvimento, explicando o motivo de ainda não se observar uma crescente expressiva no desenvolvimento do tema. É importante recordar que para ser definido como nanocatalisador, não basta o tamanho nano comum a quase todos os catalisadores heterogêneos. É preciso ocorrer uma série de características estruturais, de tamanho e atividade, o que reduz consideravelmente o número de sistemas que podem ser caracterizados como nano.

Além disso, as células a combustível ainda têm alguns obstáculos para serem difundidas comercialmente em grande escala, como custo, estabilidade e armazenamento de grandes quantidades do agente redutor, perdendo espaço para outros tipos de dispositivos, como a bateria para carros elétricos, por exemplo.

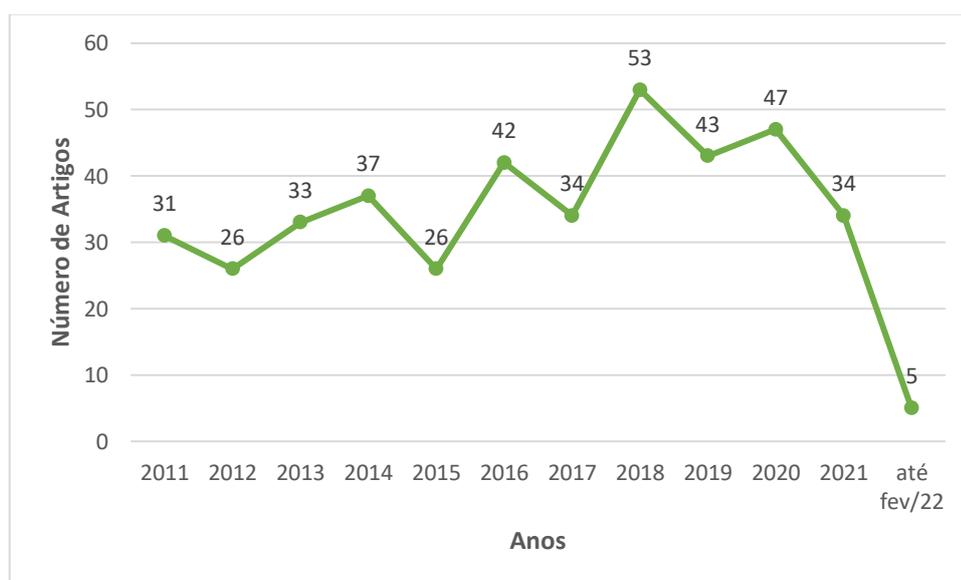


Figura 8. Evolução anual do número de artigos publicados, dentro do prazo estipulado (desenvolvimento próprio).

A Figura 9 exibe os países que mais publicaram artigos na área abordada, nesse período. Foram dispostos no gráfico os países que possuem mais de 10 artigos publicados por ano. Os que mais publicaram foram a China (105) e os EUA (73). Esse resultado é esperado pois são as maiores potências mundiais, logo desejam ser pioneiros tecnológicos, ainda mais na área energética. Ademais, a China é um

país conhecido pelo seu domínio em nanotecnologias, corroborando ainda mais com o resultado encontrado. Além deles, outros países também tiveram trabalhos na área, sendo eles: Austrália e Eslovênia (9); Irã, Singapura e África do Sul (7); Taiwan (6); Portugal (5); Noruega, Romênia, Suécia e Tailândia (4); Estônia e Holanda (3); Bélgica, Brasil, Bulgária, Rep. Tcheca, Egito, Finlândia, Grécia, Hungria, Malásia, Paquistão, Arábia Saudita e Suíça (2); Argentina, Bangladesh, Croácia, Israel, Letônia, Lituânia, Macedônia, Polônia, Sérvia e Vietnã (1).

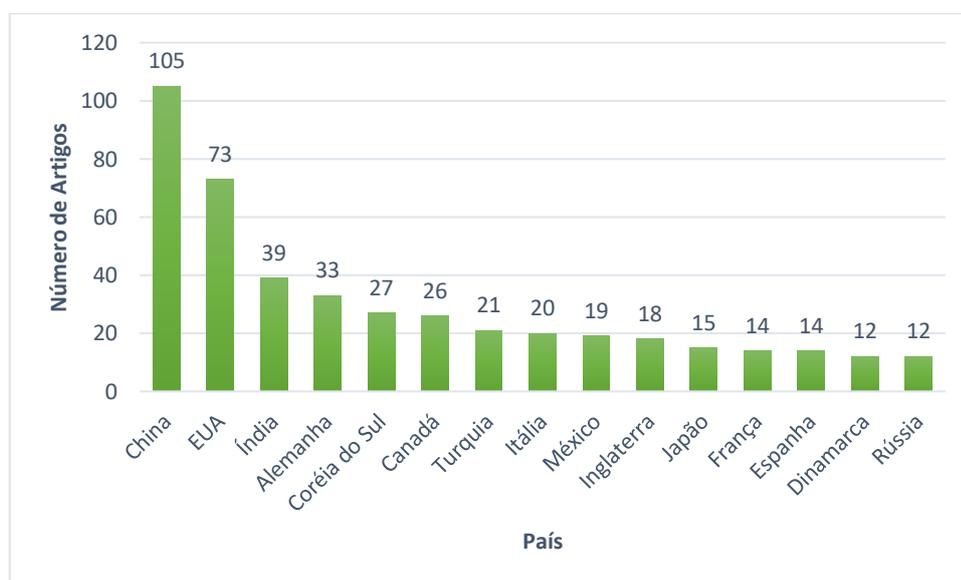


Figura 9. Número de artigos publicados por países com mais de 10 trabalhos sobre nanoelectrocatalisadores para PEMFC, no intervalo de tempo prospectado (desenvolvimento próprio).

A distribuição dos artigos publicados por afiliações pode ser vista na Figura 10. Foram mostradas no gráfico todas as instituições que possuem 8 ou mais trabalhos publicados sobre nanoelectrocatalisadores para PEMFC. Verifica-se que as instituições com mais participações são estadunidenses e chinesas, com 23 e 20 publicações, respectivamente. Mesmo tendo apenas uma e duas instituições, respectivamente, representadas no gráfico EUA e China são as que tem o maior número de instituições envolvidas na pesquisa dos nanoelectrocatalisadores para CaC do tipo PEM (PEMFC), com o número de artigos publicados largamente distribuído entre elas. Outros grandes destaques vão para instituições europeias,

principalmente francesas com 5 aparições (*Centre National de La Recherche Scientifique Cnrs, Communauté Université Grenoble Alpes, Institut National Polytechnique de Grenoble, Université de Savoie E Université Grenoble Alpes Uga*), que aparecem em grande número no top 18. Instituições mexicanas, indianas, turcas e canadenses também aparecem com número de publicações consideráveis.

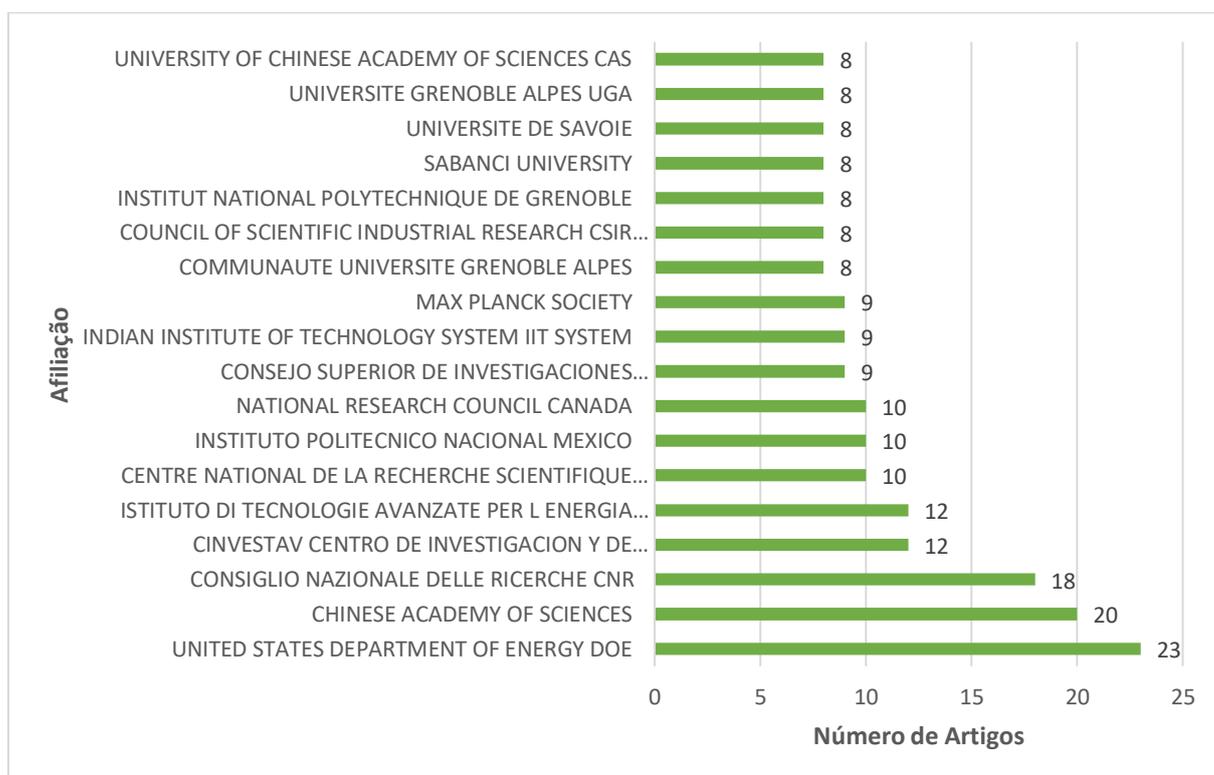


Figura 10. Número de artigos sobre nanoelectrocatalisadores para CaC do tipo PEMFC distribuídos entre as afiliações, com 8 ou mais publicações, dentro do prazo estipulado (desenvolvimento próprio).

5.1.2 Documentos patentários

Para os documentos patentários foram utilizados dados obtidos da plataforma *Derwent Innovations* entre o ano de 2011 e fevereiro de 2022. A base retornou um

total de 249 patentes utilizando as palavras-chaves explicitadas na Metodologia (Capítulo 4). Os resultados foram tratados utilizando o *Microsoft Excel*.

Como dentro das palavras-chave foi utilizado termo *fuel cell*, foi preciso analisar os resultados para checar se os dados obtidos poderiam ser usados na análise macro dos documentos patentários. Portanto, o gráfico da Figura 11 mostra como se dá a distribuição das patentes em relação ao tipo de CaC. É possível observar que a maioria significativa das patentes registra uma invenção relacionada às PEMFC e, conseqüentemente, a análise a ser feita respeita o tema proposto.

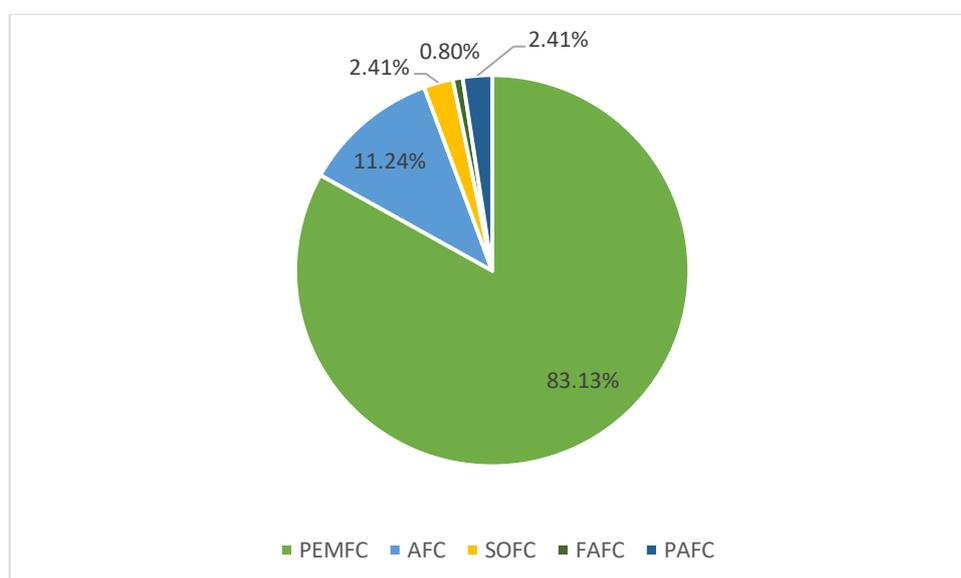


Figura 11. Distribuição dos tipos de dispositivos encontrados nos documentos patentários (onde: PEMFC = *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*, AFC = *Alkaline Fuel Cell*, SOFC = *Solid Oxide Fuel Cell*, FAFC = *Formic Acid Fuel Cell* e PAFC = *Phosphoric Acid Fuel Cell*) (desenvolvimento próprio).

Na Figura 12 observa-se o avanço tecnológico dos nanoelectrocatalisadores ao longo do tempo. É possível verificar que houve um grande aumento do número de patentes criadas de 2017 para 2018, chegando no pico de 41 patentes depositadas. Pode-se ressaltar que o gráfico reflete dois patamares: entre 2011 e 2017 tem-se um período estável de registro de patentes, o que se repete no intervalo de 2018 a 2021, porém com um número maior de registros no último. Segundo matéria publicada na revista EXAME, o investimento global em energia limpa bateu recorde

em 2015, com um investimento de 329,3 bilhões de dólares. A China foi o país com a maior participação nesse montante, investindo cerca de 110,5 bilhões de dólares. Esses dados são bons indicativos para a causa do aumento significativo do número de patentes depositadas, principalmente pela China, anos mais tarde. Deve-se atentar ao fato de que a maioria dos sistemas de patente do mundo utilizam um sistema de *18-month publication*, no qual há um sigilo garantido por 18 meses, portanto algumas patentes mais recentes podem não ter sido contabilizadas.

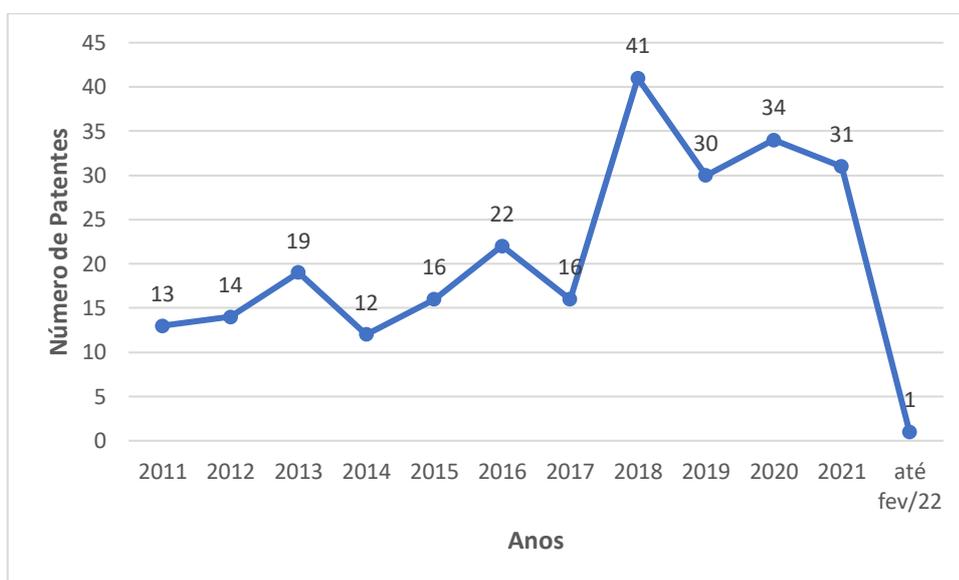


Figura 12. Evolução anual do número de patentes depositadas, no intervalo de tempo prospectado (desenvolvimento próprio).

No gráfico da Figura 13 tem-se a distribuição das patentes depositadas por depositantes. Com ele podemos verificar as tendências tecnológicas do mercado e se há uma correspondência com as tendências científicas. Identifica-se que a maioria dos depósitos de patentes é feita por universidades, o que mostra que a tecnologia ainda não se difundiu pelo mercado.

Da mesma forma que ocorreu na análise dos artigos publicados, a China é o país com a maior representatividade no depósito de patentes, aparecendo com dez universidades no top 25, possuindo as duas maiores depositantes: *Univ Dalian Technology* e *Cas Dalian Chem Physical Inst*. Os Estados Unidos, que estão no segundo lugar na publicação de artigos, também aparecem consideravelmente com

seis instituições. Entretanto, diferentemente do caso chinês, empresas americanas são as maiores depositantes dos EUA (*3M Innovative Properties Co*, *Nissan North America Inc* e *Gm Global Technology Operations Inc*). Outro país com participação relevante no top 25 é a Coréia do Sul com cinco depositantes, sendo todas instituições de ensino e pesquisa, com a *Univ Ewha Ind Collaboration Found* na terceira posição no top 25.

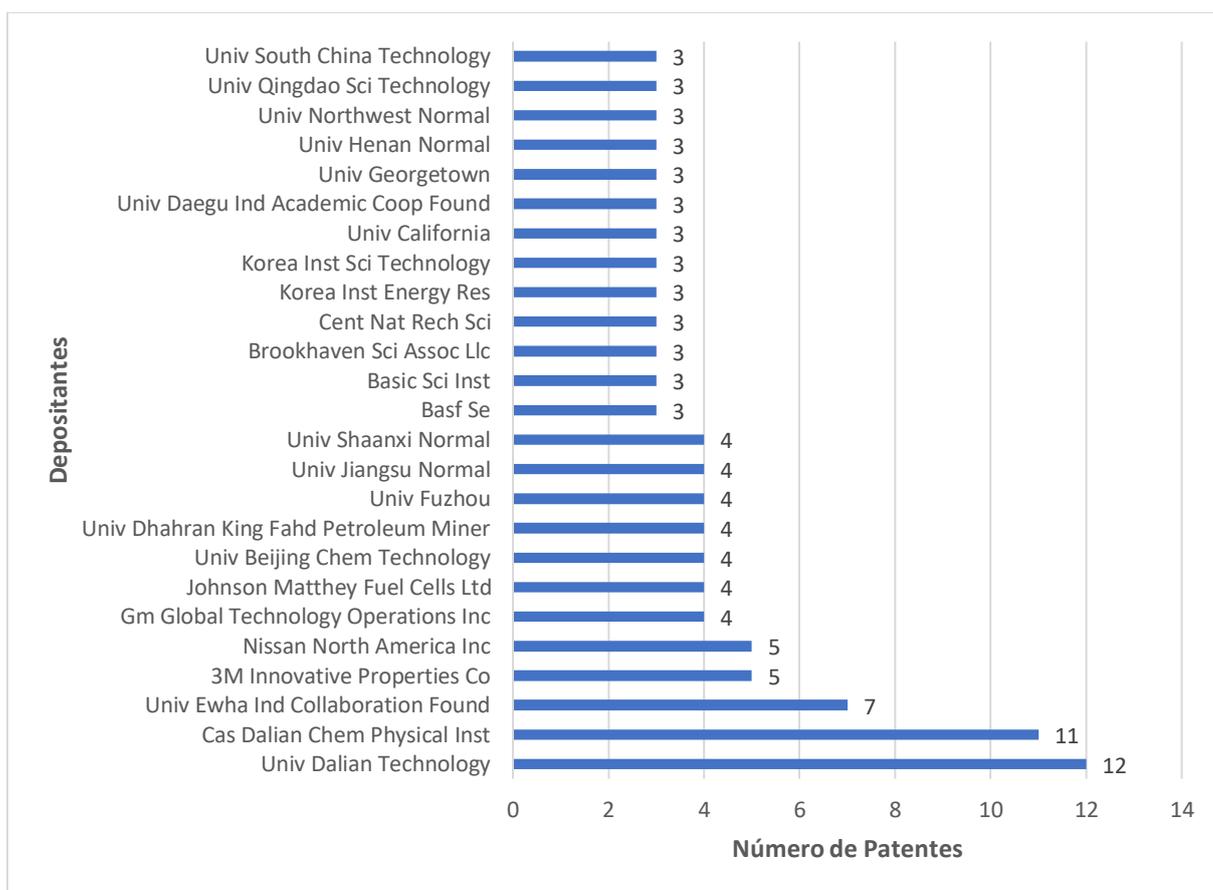


Figura 13. Distribuição das patentes depositadas pelos 25 maiores depositantes na área de nanoeletrocatalisadores para PEMFC, no intervalo de tempo prospectado (desenvolvimento próprio).

Das empresas depositantes, duas delas fazem parte o mercado automobilístico (*Nissan North America Inc* e *Gm Global Technology Operations Inc*), duas participam da indústria química (*Johnson Matthey Fuel Cells Ltd* e *Basf Se*) e a *3M Innovative Properties Co.* que faz parte da *3M* uma empresa de tecnologias

diversificadas em áreas, mostrando um interesse inicial do mercado nessas nanotecnologias.

5.2 Análise Meso

Com a ajuda do software *Vantage Point*[®], foram analisados todos os artigos e patentes em busca de identificar as taxonomias mais relevantes em torno dos nanoelectrocatalisadores para PEMFC. A Tabela 2 exibe os termos escolhidos para representar o nível meso.

Tabela 2. Glossário das taxonomias selecionadas.

Taxonomia	Definição
Síntese	Testes e Métodos de síntese dos nanoelectrocatalisadores confeccionados e suas modificações estruturais.
Caracterização	Documentos que preponderantemente abordam caracterizações por técnicas físicas, químicas e eletroquímicas para análise das características e propriedades dos nanoelectrocatalisadores confeccionados.
Eletroquímica	Estudo e análise dos nanoelectrocatalisadores nas reações eletroquímicas do sistema (ORR e HOR).
PEMFC	Análise do desempenho dos nanoelectrocatalisadores nas CaCs.

Com as taxonomias definidas, foi possível realizar a distribuição dos artigos e patentes dentro de cada categoria, gerando os gráficos das Figuras 14 e 15. Vale observar que a soma das porcentagens é maior que 100%, pois o mesmo documento pode se enquadrar em mais de uma taxonomia.

Pela Figura 14 podemos observar que os artigos científicos têm um maior foco na síntese de novos nanoeletrocatalisadores, na avaliação de suas propriedades e como se comportam nas reações eletroquímicas que irão catalisar, geralmente para serem utilizados nas PEMFC.

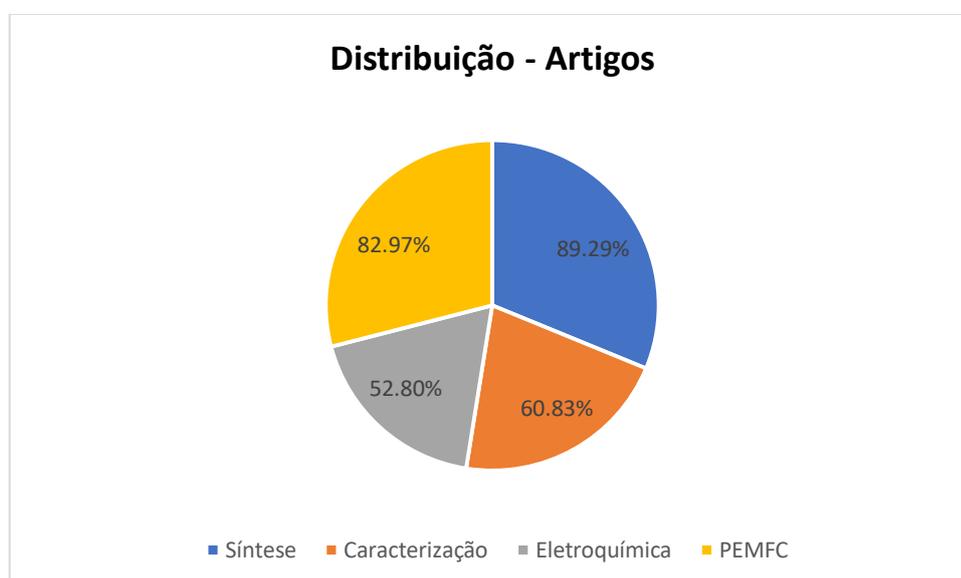


Figura 14. Distribuição dos artigos entre as taxonomias escolhidas (desenvolvimento próprio).

Já no caso das patentes, podemos verificar, pela Figura 15, que o perfil sugere uma motivação diferente, com as atenções voltadas a síntese e a aplicação dos novos nanoeletrocatalisadores nas PEMFC.

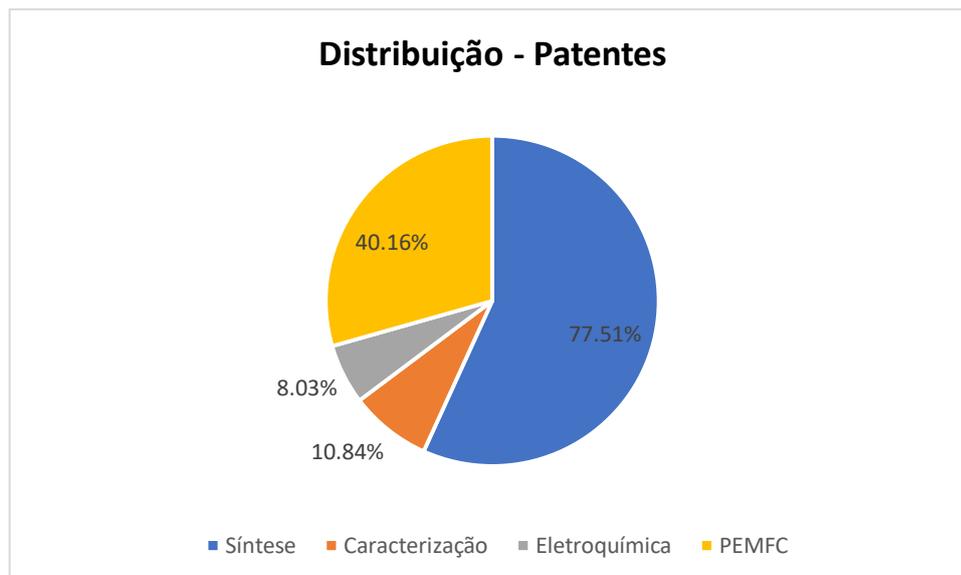


Figura 15. Distribuição das patentes entre as taxonomias escolhidas (desenvolvimento próprio).

5.3 Análise Micro: Estado da Arte

Para analisar a situação atual do avanço do conhecimento em nanoelectrocatalisadores para PEMFC, precisa-se definir o “Estado da Arte” da tecnologia, que é o conhecimento mais recente sobre a mesma. Portanto, dentro da pesquisa das palavras-chave escolhidas para o trabalho, foi feito um corte de dois anos (2020-2022) nos artigos publicados (para se manter atual e com um espaço amostral significativo para a análise). Esses artigos foram divididos em categorias Micro, ou seja, foram separados pelo foco que cada autor deu ao seu trabalho. Vale ressaltar que a maioria dos artigos da área permeiam por todas as categorias Meso definidas anteriormente, já que precisam fazer caracterizações do nanoelectrocatalisador sintetizado, entender a eletroquímica do processo e, geralmente, são trabalhos para a aplicação em PEMFC. Entretanto, para a realização da análise Micro e definição do Estado da Arte foi levado em consideração o foco central do estudo, como priorizado pelos pesquisadores.

Durante a análise foi possível perceber que a maioria dos artigos foca na síntese de novos nanoelectrocatalisadores. Portanto, algumas categorias foram completadas com artigos anteriores a 2020 por questões de histórico e informação.

A Figura 16 mostra a árvore das categorias definidas neste trabalho:

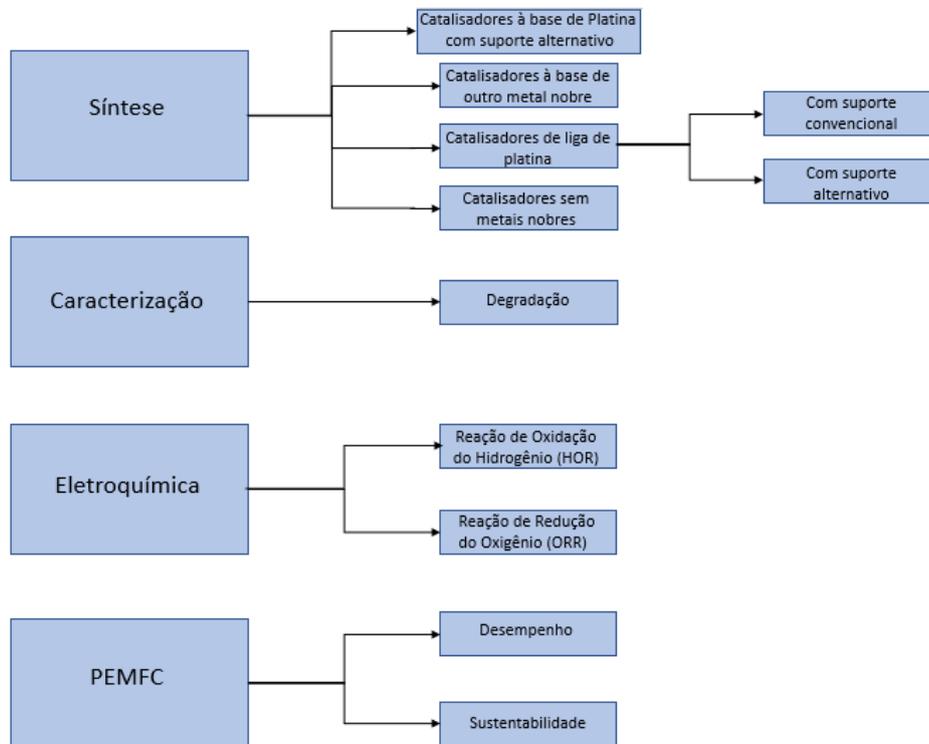


Figura 16. Diagrama das categorias Meso e Micro

5.3.1 Síntese

Uma das abordagens para melhorar a eficiência dos nanoelectrocatalisadores é alterar o suporte para as nanopartículas de platina. Por isso, alguns pesquisadores procuram criar suportes alternativos ao suporte convencional de carbono do electrocatalisador comercial Pt/C, procurando um suporte que, por conta de sua interação com as nanopartículas, consiga alcançar esse objetivo.

Além de alterar o suporte usado, alguns cientistas buscam alterar a platina por outro metal nobre, mais barato que a platina, porém que conserva propriedades catalíticas similares, diminuindo um pouco o custo desses materiais.

Outra abordagem para melhorar a eficiência dos nanoelectrocatalisadores a base de platina e, ao mesmo tempo, diminuir a quantidade desse metal custoso nesses

materiais é trabalhar com ligas metálicas ao invés da platina pura. Além disso alguns pesquisadores já trabalham com a ideia de utilizar um suporte alternativo para juntar os efeitos de maximização da eficiência e redução do custo.

Em uma tentativa de eliminar completamente o uso de metais de alto valor dos nanoelectrocatalisadores, alguns pesquisadores buscam a síntese de materiais, que sejam capazes de realizar o processo, sem o uso de metais nobres.

- Catalisadores à base de Platina com suporte alternativo

Nbelayim et al. (2020) desenvolveram nanoelectrocatalisadores utilizando nanopartículas de platinas envolvidas por óxido de titânio (Pt@TiO₂ *core-shell* NPs), visando melhorar a estabilidade e a durabilidade. Nanopartículas de platina com 6,5 nm e *shells* de TiO₂ com 0,5 nm foram obtidas pelo método de microemulsão/sol-gel e tratamento com água quente, com nanopartículas de Pt e TiO₂ puras como controle. Os resultados dos testes feitos mostraram que a área superficial BET dos Pt@TiO₂ foram maiores que das nanopartículas de Pt pura (78 m²/g contra 16,3 m²/g), porém obtiveram um menor valor de área superficial eletroquimicamente ativa (4,24 m²/g contra 8,52 m²/g a 150°C). Nos testes feitos para avaliar o desempenho dos catalisadores em CaCs, os autores obtiveram os valores de 239 mW/cm² para o nanoelectrocatalisador Pt@TiO₂ contra 257 mW/cm² para o catalisador comercial a 150°, embora, de uma maneira geral, o Pt@TiO₂ se saiu melhor em questões de estabilidade. Vale destacar que os testes foram feitos sem um suporte para os catalisadores e, portanto, os pesquisadores pressupõem que os resultados serão ainda melhores quando essas nanopartículas forem depositadas em um suporte adequado. Esse trabalho mostrou uma nova perspectiva para a aplicação de óxidos metálicos nas CaCs. (NBELAYIM et al., 2020)

Já Yao et al. (2020) propuseram uma estratégia simples para a síntese de *carbon black* ECP600 dopado com boro (B-ECP600) e utilizaram-no como suporte para nanopartícula de platina. A estrutura dos nanoelectrocatalisadores foi caracterizada utilizando as técnicas de TEM, XRD, área superficial específica BET, FTIR e XPS. O catalisador produzido (Pt/B-ECP600) demonstrou diversas vantagens quando

comparado com o catalisador utilizando suporte sem dopagem (Pt/ECP600) como, menor tamanho de partícula, maior área superficial eletroquimicamente ativa ($95,62 \text{ m}^2.\text{gPt}^{-1}$) e maior atividade na reação de redução do oxigênio ($0,286 \text{ A.mgPt}^{-1}$ para atividade mássica; $0,299 \text{ mA.cm}^{-2}$ para atividade de área específica). Segundo os pesquisadores, o excelente desempenho desses nanocatalisadores na reação ORR se dá pelo efeito sinérgico das nanopartículas de Pt com o suporte B-ECP600, já que óxidos de boro podem promover a adsorção e dissociação dos átomos de O_2 na platina, enquanto parte desses átomos de O_2 na platina podem ser transportados para átomos de boro próximos continuando sua redução, e então, aumentando a eficiência. Os autores concluíram que a dopagem dos suportes com boro conseguiu um grande aprimoramento da estabilidade do nanocatalisador e, portanto, um aumento do desempenho eletroquímico durante processos longos. (YAO et al., 2020)

O grupo de Yarar Kaplan et al. (2020) também trabalhou com *carbon black* e introduziram um novo suporte híbrido para nanopartículas de platina, sintetizando um nanoeletrocatalisador diferente para aplicação em PEMFC. A estratégia utilizada foi combinar dois tipos de suportes a base de carbono, nesse caso nanofibras de carbono (CNF) e *carbon black* (CB), utilizando um método simples de redução assistida por micro-ondas. Todos os eletrocatalisadores produzidos foram caracterizados e utilizados nas reações HOR e ORR para terem suas atividades catalíticas testadas por voltametria cíclica (CV) e voltametria de varredura linear (LSV). Os pesquisadores observaram que (Pt/CNF-CB com 50:50% em massa) melhorou tanto a atividade eletrocatalítica quanto o desempenho da célula a combustível. O híbrido possui uma maior área superficial eletroquimicamente ativa quando comparado com suas versões simples (Pt/CNF e Pt/CB). Além disso, também demonstrou uma maior atividade mássica (a 0,80V), por volta de 3,3 e 3,5 vezes maior que os Pt/CNF e Pt/CB, respectivamente. No que se refere ao desempenho da célula, foi evidenciado que o híbrido aprimorou a performance com uma densidade de potência máxima de 907 mW.cm^{-2} . (YARAR KAPLAN et al., 2020)

Um dos suportes alternativos mais pesquisados atualmente são os suportes à base de nanotubos de carbono. Eren, Özkan e Devrim (2021) fabricaram nanotubos de carbonos envoltos com polibenzimidazol (PBI/MWCNTs) para atuar como suporte de eletrocatalisadores de platina em PEMFC de alta temperatura. Utilizando o

método de *polyol reduction*, obtiveram nanopartículas bem pequenas no suporte de PBI/MWCNT, conseguindo ainda reduzir as perdas de platina durante a síntese. Por voltametria cíclica concluíram que o eletrocatalisador de Pt-PBI/MWCNT possui 43,0 m²/g de área superficial eletroquimicamente ativa (ECSA) para catálise de hidrogênio. Após o ciclo 1000, o eletrocatalisador sintetizado mantém 80% da sua ECSA máxima, mostrando que é mais durável que os eletrocatalisadores Pt/MWCNT, sem polibenzimidazol, e os comerciais Pt/C. Entretanto, testes mostraram que a densidade de potência máxima do Pt-PBI/MWCNT é menor que dos comerciais Pt/C em todas as temperaturas testadas (150°C a 180°C), o que mostra uma performance inferior desses novos eletrocatalisadores. Portanto, ainda é necessário melhorias para se obter um maior equilíbrio entre durabilidade e performance. (EREN; ÖZKAN; DEVRIM, 2021)

Outros suportes alternativos bastante estudados atualmente são os suportes à base de grafeno. Mariniou et al. (2021) descreveram uma rota muito rápida, com apenas uma etapa, para preparação de um nanoeletrocatalisador com nanopartículas de platina (Pt) distribuídas uniformemente na superfície de um suporte de grafeno (óxido de grafeno reduzido, rGO), utilizando irradiação de micro-ondas. Os autores perceberam que essa rota traz vantagens significativas quando comparados com os métodos químicos como baixo custo, facilidade de aplicação, consome pouco tempo e alto rendimento, conseguindo um nanocatalisador com uma composição de platina próxima a dos catalisadores comerciais. A amostra que obteve o maior conteúdo de platina (aproximadamente 40% em massa) e boa dispersão foi utilizada para produzir catalisadores com alto desempenho e eletroquimicamente estáveis para PEMFC. A durabilidade do MEA de Pt/rGO foi testada nas condições de *fuel starvation* e comparado com os catalisadores comerciais Pt/C. Após o teste de degradação acelerada durante 216 horas, verificou-se que a durabilidade do MEA de Pt/C diminuiu cerca de 19% enquanto a de Pt/rGO diminuiu 11% aproximadamente. Com esse estudo os autores promoveram a aplicabilidade de um método rápido e de baixo custo para produzir nanoeletrocatalisadores de metais nobres ou de transição suportados em grafeno e ainda estenderam o uso do MEA de Pt/rGO para aplicação em automóveis devido à sua estabilidade e durabilidade, testadas no estudo. (MARINOIU et al., 2021)

Os pesquisadores Jamil et al. (2022) aproveitaram os grupamentos funcionais reativos do precursor óxido de grafeno e empregaram uma biomolécula, o peptídeo arginina-glicina-aspartato (RGD), na sua estrutura, utilizando-o como suporte para nanopartículas de platina em um eletrocatalisador para PEMFC. Inicialmente, utilizaram o óxido de grafeno como precursor e o funcionalizaram a partir de ligações covalentes com o peptídeo RGD. Os grupamentos amino do peptídeo na superfície do grafeno funcionam como ligantes e sítios ativos para nucleação e crescimento das nanopartículas de platina pelo método de *polyol reduction*. Assim, conseguiram gerar uma distribuição homogênea com nanopartículas de Pt extremamente pequenas (por volta de 3 nm) suportadas nessa estrutura de grafeno modificado que resultou em um aumento na atividade eletrocatalítica nas reações de HOR e ORR em 52% em área eletroquimicamente ativa, 112% em atividade mássica e 39% em atividade específica quando comparado com grafeno não modificado. Além disso, a forte interação entre o metal e o suporte também ajudaram na durabilidade do nanoeletrocatalisador durante os testes de degradação acelerada (ADT), tendo uma retenção 21% maior de área eletroquimicamente ativa em relação ao suporte não modificado. (JAMIL et al., 2022)

- Catalisadores à base de outro metal nobre

Marinoiu et al. (2020) sintetizaram um nanoeletrocatalisador com nanopartículas de ouro suportados em óxido de grafeno reduzido (Au/rGOs), empregando o processo assistido por micro-ondas (MW). Esse método se mostrou eficiente para preparação desse tipo de eletrocatalisador, pois nele ocorre a redução do óxido de grafeno e a obtenção das nanopartículas de ouro simultaneamente, por uma reação simples com uma etapa em solução aquosa. Para caracterizar a morfologia e a estrutura, os autores utilizaram microscopia eletrônica de varredura (SEM), espectroscopia Raman e área superficial BET. Para o teste na célula a combustível, os pesquisadores prepararam um MEA com o nanoeletrocatalisador desenvolvido e testaram em uma operação longa numa CaC do tipo PEM. Utilizando voltametria cíclica, voltametria de varredura linear e curvas de polarização, observaram que o desempenho dos nanoeletrocatalisador Au/rGOs foi superior ao catalisador

comercial padrão de Pt/C. Foi verificada a estabilidade eletroquímica no catodo usando um teste de *stress* acelerado (AST). Os resultados mostraram uma excelente estabilidade, com uma degradação ínfima após 737 horas. (MARINOIU et al., 2020)

- Catalisadores de liga de platina
 - Com suporte convencional

Flores-Rojas et al. (2020) trabalharam com os metais cobalto (Co) e Níquel (Ni) para as suas ligas metálicas. Os autores sintetizaram nanoeletrocatalisadores bi e trimetálicos com ligas de platina para a aplicação em PEMFC, mais especificamente visando a reação ORR. Quatro eletrocatalisadores foram desenvolvidos: Co₁₀₀-Pt/C, Ni₁₀₀-Pt/C, Co₃₀Ni₇₀-Pt/C e Co₇₀Ni₃₀-Pt/C. Esses materiais foram confeccionados em um processo de dois estágios, combinando moagem de alta energia em moinho de bolas (gerando nanopartículas dos metais não nobres) e o método de deslocamento galvânico (fazendo o *coating* da platina nessas nanopartículas). O suporte utilizado para todos os nanoeletrocatalisadores foi carbono *Vulcan*, mantendo uma composição de 10:40:50% em massa de Pt:Co/Ni:carbono. A caracterização das propriedades físicas dos nanoeletrocatalisadores produzidos foi feita por XRD, STEM, AAS-ICP-MS e EDS-SEM, confirmando a distribuição homogênea das nanopartículas na superfície do carbono. As propriedades eletroquímicas foram medidas por voltametria cíclica e curvas de polarização no estado estacionário, e foram comparadas com um catalisador comercial de Pt/C (20% em massa). Todos os eletrocatalisadores foram eletroativos para a reação de ORR, sendo o Ni₁₀₀-Pt/C aquele que apresentou a maior atividade mássica e o Co₃₀Ni₇₀-Pt/C aquele que apresentou a maior estabilidade após 3000 ciclos do teste de degradação acelerada. Foram fabricadas MEAs desses dois eletrocatalisadores para teste de desempenho em uma CaC do tipo PEM. Os resultados mostraram que o nanoeletrocatalisador Ni₁₀₀-Pt/C foi o que obteve os melhores valores e, portanto, é o mais promissor a ser aplicado no catodo de uma CaC, segundo os autores. (FLORES-ROJAS et al., 2020)

Outro metal possível para a síntese de ligas com a platina é o cobre (Cu). Pavlets et al. (2021) sugeriram uma abordagem diferente para a síntese dos nanoelectrocatalisadores Pt-Cu/C para a reação de redução do oxigênio (ORR), utilizando nanopartículas de platina como núcleos de crescimento, já que podem ser uniformemente distribuídas em um suporte de carbono (ALEKSEENKO et al., 2018). Com esses núcleos distribuídos fizeram a precipitação do cobre e da platina a partir de soluções precursoras. Entretanto, verificaram que nem todas as nanopartículas de platina inicialmente formadas se tornaram núcleos de crescimento (após 5000 ciclos de varreduras de potencial, variando de 0,6 a 1,0 V) e que os materiais gerados possuem comportamentos eletroquímicos variados, já que se trata de uma distribuição assimétrica. Apesar disso, os catalisadores obtidos dessa maneira mostraram não só uma maior atividade na reação de ORR quando comparados com os catalisadores Pt/C comerciais, mas também um aumento significativo da estabilidade. Os pesquisadores acreditam que essa técnica de síntese pode ser melhorada e estendida para outros catalisadores bimetálicos de ligas de platina e que com a oportunidade de controlar a composição das nanopartículas a cada etapa, além das boas características eletroquímicas dos electrocatalisadores obtidos, o estudo desses materiais é de grande interesse para alcançar novos electrocatalisadores promissores para a aplicação nas PEMFC. (PAVLETS et al., 2021)

- Com suporte alternativo

Zhao et al. (2020) sintetizaram um nanoelectrocatalisador com nanopartículas intermetálicas suportadas por carbono mesoporoso derivado de ZIF-8, visando um aumento da durabilidade dos electrocatalisadores para as células a combustível. Os autores testaram o nanoelectrocatalisador Pt₃Co/DMC-F em um teste de célula única com uma célula de PEM H₂/Ar e observaram um grande aprimoramento de atividade, durabilidade e desempenho da célula. O confinamento nos poros possibilitou o controle do tamanho de partícula do Pt₃Co e não só dificultou formação de agregados durante as reações eletroquímicas, mas também suprimiu a separação das nanopartículas. Esse estudo promoveu uma solução para problemas

de durabilidade, uma característica extremamente importante na avaliação de nanoelectrocatalisadores para CaCs do tipo PEMFC. (ZHAO et al., 2020)

Como mencionado anteriormente, os dois suportes alternativos mais estudados atualmente são os suportes à base de nanotubos de carbono e os suportes à base de grafeno.

Lithoki, Bahari e Gatabi (2020) utilizaram nanopartículas bi e tri metálicas (Pt-Fe, Pt-Ni, Pt-Fe-Ni) suportadas por nanotubos de carbono funcionalizados (FCNTs) como nanoelectrocatalisadores para PEMFC. Os pesquisadores testaram diversas razões de ácido nítrico/ácido sulfúrico para funcionalização dos CNTs e para depositar as nanopartículas híbridas nos FCNTs foi utilizado o método de redução com etilenoglicol. Foi observado que os nanoelectrocatalisadores formados por ligas de platina suportados pelos FCNTs aceleraram a reação ORR indo pela rota de redução de oxigênio de quatro elétrons, por causa da alta cristalinidade, baixa densidade de defeitos e condutividades elétricas únicas dos CNTs e das ligas de platina com os metais de transição. Os resultados mostraram que a densidade de potência foi extremamente aprimorada (até 237%) enquanto a resistência à transferência de carga foi reduzida, quando comparado com o catalisador comercial Pt/C (10% em massa). (LITKOHI; BAHARI; GATABI, 2020)

López-Rosa et al. (2021) sintetizaram um nanoelectrocatalisador formado por uma liga metálica de platina e níquel suportada em nanotubos de carbono (Pt-Ni/CNT), contendo baixa carga de platina, para aplicação no catodo PEMFC. Os pesquisadores realizaram a síntese das partículas de níquel na superfície de nanotubos de carbono pela redução do complexo Ni(etilenodiamina) e então depositaram partículas de platina nesse suporte por deslocamento galvânico. O Pt-Ni/CNT foi depositado por técnica de *spray* em uma GDL (*gas diffusion layer*) e após esse processo submeteram o catalisador a diversos ciclos de potencial para promover a migração dos átomos de Ni. Por fim, o nanoelectrocatalisador foi caracterizado e seu desempenho foi avaliado em uma PEMFC. Foi verificado que a área superficial eletroquimicamente ativa do nanocatalisador aumenta com o número de ciclos de potencial. Constatou-se que a densidade de potência máxima obtida no Pt-Ni/CNT sintetizado foi menor que no catalisador comercial de Pt/C, entretanto utilizando muito menos platina (cerca de 2% contra 20% do comercial), obtendo uma

maior geração de potência por grama de platina, o que mostra um menor custo na geração de energia. (LÓPEZ-ROSAS et al., 2021)

Litkahi, Bahari e Gatabi (2021) estudaram a síntese de nanotubos de carbono em *carbon paper* (CP) para serem utilizados como suportes dos eletrocatalisadores nas CaC do tipo PEM. Nesse trabalho esses suportes foram utilizados com catalisadores formados de uma liga de platina, Pt/Fe/Ni. Os autores investigaram a influência do gás hidrogênio na síntese *in-situ* dos CNT (*Carbon Nano Tubes*). Após uma caracterização microestrutural junto com uma análise TGA (*Thermogravimetric Analysis*), verificaram que a estrutura dos CNTs e a densidade dos defeitos no material são altamente afetadas pela ausência ou presença do gás hidrogênio durante o processo de síntese. De acordo com seus experimentos, encontraram o fluxo ótimo de Ar/H₂/C₂H₂ de 200/30/20 em sccm (*standard cubic centimeters per minute*, ou cm³/min nas condições padrão de temperatura e pressão dos determinados fluidos) para a síntese de CNTs em CP. A estrutura dos CNT/CP apresenta uma alta área superficial específica (159,24 m²/g), um alto ângulo de contato com uma gotícula de água (157/2 ± 0,3°), mostrando ser altamente hidrofóbico, e tendo uma alta estabilidade hidrofóbica. Com isso podem ser considerados candidatos promissores para diversas aplicações tecnológicas. (LITKOH; BAHARI; GATABI, 2021)

Boyaci San, Dursun e Yazici (2021) utilizaram grafeno crescido pelo processo de deposição química a vapor (CVD) como suporte em uma fase contínua, pela primeira vez. Foram utilizadas três configurações de eletrodos: O grafeno CVD suportado na membrana (M), o grafeno CVD suportado na camada difusora de gás (GDL) e uma mistura catalisador-grafeno CVD. O objetivo dos pesquisadores foi verificar a razão atômica da liga PtCo no grafeno de fase contínua para a PEMFC. Eles reduziram oito razões diferentes de sais de Pt(IV) e Co(III) em folhas de grafeno crescidas em CVD utilizando borohidreto de sódio à temperatura ambiente, obtendo diversas composições de nanopartículas de PtCo. Os autores verificaram que a atividade do anodo aumenta com o aumento da razão atômica de PtCo até uma razão de 1:3, tanto na membrana quanto na GDL, com as densidades de potência máximas de 1085 mW.cm⁻² (1:3-PtCo/G-M) e 1630 mW.cm⁻² (1:3-PtCo/G-GDL). Já para o catodo, os melhores desempenhos são obtidos nas composições com uma razão de 1:2 PtCo/G-M (355 mW.cm⁻² a 0,5V) e 1:1 PtCo/G-GDL (515 mW.cm⁻² a

0,5V). Segundo os pesquisadores, os resultados mostraram que a atividade eletrocatalítica aprimorada se dá nessas razões críticas de Pt e Co devido às mudanças na distância dos átomos Pt-Pt, vacância do elétron *d* e adsorção. Entretanto, em altas densidades de corrente, o grafeno em fase contínua apresenta limitações de transferência de massa no catodo afetando a remoção de água na célula, além de limitar o contato entre o catalisador e o reagente. (BOYACI SAN; DURSUN; YAZICI, 2021)

Daş, Alkan Gürsel e Bayrakçeken Yurtcan (2020) preparam um nanoeletrocatalisador para aplicação em PEMFC com nanopartículas bimetálicas suportadas por nanoplaquetas de grafeno (PtNi/GNPs, PtFe/GNPs, PtCu/GNPs) utilizando uma técnica de dióxido de carbono supercrítico (scCO₂). As propriedades físico-químicas desses novos nanocatalisadores foram caracterizadas por diversas técnicas, como XRD, TEM, EDX, TGA, ICP-MS e espectroscopia Raman e sua atividade catalítica foi testada por uma voltametria cíclica com três células. Dentre as três ligas utilizadas, o nanoeletrocatalisador PtNi/GNPs demonstrou a melhor atividade catalítica nas duas reações da célula (HOR e ORR). No que diz respeito ao desempenho da célula, os pesquisadores fizeram curvas de polarização e descobriram que o mesmo nanoeletrocatalisador (PtNi/GNPs) também possui a maior performance (907,5 mA/cm², 0,54 mW/cm² a 0,6V) ao ser utilizado como anodo da célula. Por fim, os autores acreditam que esse trabalho pode servir como um guia para seleção de rotas promissoras para o avanço da pesquisa na área. (DAŞ; ALKAN GÜRSEL; BAYRAKÇEKEN YURTCAN, 2020)

- Catalisadores sem metais nobres

Montiel Macias et al. (2020) desenvolveram um nanoeletrocatalisador para reação ORR de uma CaC do tipo PEM sem o uso de platina. Os autores modificaram materiais carbonáceos utilizando heteroátomos e deram origem a um eletrocatalisador de *nanohorns* de carbono dopados com enxofre (SCNHs). Para o preparo desses materiais foi feito um método de deposição química em fase vapor modificado (mCVD). As fontes de carbono e enxofre foram tolueno e tiofeno, respectivamente, e o agente catalítico utilizado foi o ferroceno. Verificou-se a quantidade de ferro para determinar as condições ótimas de síntese e se há alguma influência dessa substância nas propriedades do material e constatou-se que o formato da estrutura é mais bem definido em baixas concentrações de ferro. A caracterização das propriedades físico-químicas foi feita por difração de raio-X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia de energia dispersiva e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X. Os resultados dessas análises mostraram a obtenção de uma estrutura tubular com formatos do tipo *horn*, onde há as ligações entre o carbono e o enxofre. Para avaliar o desempenho do nanoeletrocatalisador na reação ORR foi utilizado voltametria de varredura linear. Essa análise mostrou que, embora seu desempenho seja menor do que os materiais a base de platina, os nanoeletrocatalisadores fabricados tem uma atividade aceitável para a reação ORR e, portanto, os autores acreditam que esses materiais sejam considerados bons candidatos como nanoeletrocatalisadores sem metais nobres. (MONTIEL MACIAS et al., 2020)

Eren, Özkan e Devrim (2020) estudaram o desenvolvimento de uma nanoeletrocatalisador que também não utiliza metais nobres em sua composição. Os autores sintetizaram eletrocatalisadores de Co-N/MWCNT (*multi-walled carbono nanotubes*) utilizando o método de pirólise em alta temperatura e o caracterizaram por uma análise físico-química de cinco etapas. Utilizando um método de caracterização de superfícies de alta-resolução foi confirmado a presença de sítios de Co-N_x. A atividade na reação ORR se mostrou próspera. Foram calculados o

número máximo de elétrons transferidos (n) e a densidade de corrente (j_d), obtendo os valores de 3,95 e 4,53 mA.cm⁻², respectivamente. O desempenho desse nanoeletrocatalisador foi testado utilizando uma única célula a combustível e os resultados mostraram que os valores de densidade de corrente e potência dos catalisadores Co-N/MWCNT foram maiores que os dos catalisadores comerciais de Pt/C nas temperaturas de 150°C e 160°C (57 contra 69 mW.cm⁻² a 150°C e 60 contra 66 a 160°C). Entretanto, por problemas de estabilidade, o desempenho do nanocatalisador Co-N/MWCNT decai ao aumentar ainda mais a temperatura, sendo observado uma queda significativa quando chega a 180°C. (EREN; ÖZKAN; DEVRIM, 2020)

Já os pesquisadores Uribe-Godínez e Altamirano-Gutiérrez (2021), estudaram nanoeletrocatalisadores a base de Iridio provenientes do precursor Ir₄(CO)₁₂. Os catalisadores foram obtidos utilizando dois processos térmicos: a pirólise e a termólise. Os autores testaram diferentes materiais obtidos como catalisadores das reações de ORR e HOR na presença e ausência dos contaminantes, metanol e CO. Os pesquisadores perceberam que as condições da síntese (meio reacional e temperatura) tem grande influência nas características físicas, estruturais e eletroquímicas nos diferentes materiais obtidos, e que o desempenho nas reações foi melhor para aqueles obtidos nos processos pirolíticos. Os nanoeletrocatalisadores sintetizados são ativos para as reações de ORR e HOR, mostrando-se compatíveis tanto como catodo quanto como anodo de uma PEMFC, assim como a platina. Praticamente todos os materiais foram resistentes ao envenenamento de CO em diversas concentrações (até em concentrações de 0,5% de CO nas misturas com H₂), entretanto apenas dois (os obtidos nas menores temperaturas nas atmosferas de N₂ e H₂) foram seletivos em relação a reação ORR na presença de metanol. Portanto, os nanoeletrocatalisadores a base de Iridio, mostraram uma vantagem em relação aos de platina em relação à resistência ao envenenamento de CO, já que os de platina são facilmente desativados na presença dessa molécula. (URIBE-GODÍNEZ; ALTAMIRANO-GUTIÉRREZ, 2021)

5.3.2 Eletroquímica

Uma das reações eletroquímicas no processo de uma PEMFC é a oxidação do hidrogênio (H_2) a H^+ . Alguns autores se preocuparam, principalmente, com o estudo das propriedades e características dessa reação e de como seus nanoelectrocatalisadores atuam nessa reação e como a influenciam.

A outra reação principal no processo de geração de energia em uma PEMFC é a reação de redução do oxigênio (O_2), formando H_2O . Essa reação é a etapa limitante do processo, pois possui uma cinética muito mais lenta do que a HOR. Portanto, alguns pesquisadores focaram em estudar a reação e produzir nanoelectrocatalisadores eficientes especificamente para essa reação.

- Reação de Oxidação do Hidrogênio (HOR)

Brković et al. (2019) estudaram como o electrocatalisador comercial Pt/C impregnado com WO_x se comporta electroquimicamente na reação HOR. Os autores fizeram esse trabalho para avaliar como o WO_x pode contribuir para a tolerância do catalisador ao envenenamento por CO. Eles perceberam que na ausência de CO, a reação HOR não é afetada pelo WO_x . Entretanto, com a presença de CO há diferenças, como um menor potencial necessário para a dessorção do CO adsorvido na superfície do catalisador e uma maior corrente nos eletrodos antes da saturação em potenciais acima de 0,3 V. Os pesquisadores acreditam que esse trabalho pode servir de guia para o desenvolvimento de catalisadores para o anodo de uma PEMFC com uma maior tolerância ao envenenamento por CO. (BRKOVIĆ et al., 2019)

Como a cinética dessa reação é muito rápida, existem poucos dados cinéticos acerca dessa reação. Stühmeier et al. (2021) estudaram a dependência da pressão e da temperatura na cinética da reação de oxidação do hidrogênio utilizando um nanoelectrocatalisador à base de platina para testes em uma célula a combustível do tipo PEM. Os autores utilizaram um conteúdo de platina extremamente baixo para

conseguir obter os dados necessários para o estudo. Os pesquisadores conseguiram mostrar que a energia de ativação aparente da reação HOR em platina aumenta com o crescimento da pressão parcial de hidrogênio, devido a diminuição da entalpia de adsorção do hidrogênio com o aumento dos átomos adsorvidos na superfície da platina. Além disso, notaram que a ordem da reação relacionada com p_{H_2} também aumenta com a temperatura. Em altos sobrepotenciais anódicos, a reação HOR se aproxima de uma corrente limite que tem proporcionalidade direta com a pressão parcial de hidrogênio, apresentando uma energia de ativação aparente de aproximadamente 20 KJ.mol^{-1} . (STÜHMEIER et al., 2021)

- Reação de Redução do Oxigênio (ORR)

Dois grupos de pesquisadores procuraram produzir suportes alternativos à base de carbono vegetal para a aplicação na reação de redução do oxigênio. O primeiro grupo, Kharwar et al. (2020), desenvolveu um nanoeletrocatalisador de platina suportado por carbono mesoporoso, derivado de sementes de tamarindo, dopado com nitrogênio para aplicação na reação de ORR. O catalisador Pt/N-TC-1000 demonstrou uma excelente atividade e durabilidade, mesmo após 20000 ciclos de potencial. Segundo os autores, isso acontece devido ao heteroátomo de nitrogênio na matriz de carbono, onde o nitrogênio atua como ponte entre a platina e o TC-1000. A densidade de potência máxima atingida nos testes feitos em uma célula a combustível do tipo PEM foi de 800 mW.cm^{-2} , a 70°C e pressão ambiente. No que se refere ao desempenho da célula e à estabilidade do catalisador, o Pt/N-TC-1000 se destaca quando comparado com o catalisador Pt/C comercial, graças à alta porosidade e resistência à corrosão do suporte dadas pelas fortes ligações Pt-N-C. (KHARWAR et al., 2020)

Além deles, o grupo de Varathan et al. (2020) desenvolveu um nanoeletrocatalisador de platina suportado por carbono mesoporoso, derivado de Aloe Vera, dopado com nitrogênio para aplicação na reação de ORR. A dopagem com nitrogênio no carbono derivado de aloe vera (AVC) cria mais defeitos na

estrutura, facilitando uma distribuição das nanopartículas de platina de forma mais uniforme, gerando novos sítios ativos. Quando comparado com os catalisadores comerciais Pt/C, os nanocatalisadores Pt/N-AVC demonstram uma melhor atividade catalítica na reação ORR. Após 30000 ciclos de potencial, os Pt/N-AVC tem um deslocamento de apenas -5 mV no seu $E_{1/2}$ (*Half-wave potential*) e menor aglomeração de nanopartículas de platina, mostrando a boa estabilidade do catalisador. Os autores testaram o Pt/N-AVC como catalisador do catodo de uma célula a combustível do tipo PEM e observaram um bom desempenho (330 mW.cm⁻² de densidade de potência e 750 mA.cm⁻² de densidade de corrente). (VARATHAN et al., 2020)

Já o grupo de Liu et al. (2021), procurou melhorar a eficiência da reação de redução de oxigênio (ORR) através da síntese de um catalisador de platina de átomo único. Esse nanoeletrocatalisador consiste em platina atômica dispersada em um suporte de carvão ativo dopado com nitrogênio (*N-doped Black Pearl, NBP*), e foi preparado via um método de redução hidrotérmica de etanol com um conteúdo de platina de 5% em massa (Pt₁/NBP), resultando em um nanocatalisador com alta seletividade para a rota de redução de oxigênio de dois elétrons. Após foi feita uma pirólise com alta temperatura para reconstruir o ambiente de coordenação de átomos de platina isolados, formando sítios ativos distintos de átomos singulares de platina ancorados por nitrogênio (Pt₁@Pt/NBP), gerando um nanocatalisador com alta eficiência para a rota de redução de oxigênio de quatro elétrons. Foi verificado que o nanoeletrocatalisador sintetizado pelos autores apresenta ótimo desempenho na reação ORR e alta estabilidade. Como catalisador no catodo de uma CaC do tipo PEM, o Pt₁@Pt/NBP mostrou uma atividade mássica 8,7 vezes maior que os catalisadores comerciais de Pt/C em uma voltagem de 0,9 V. Esse trabalho disponibilizou uma estratégia inovadora para o preparo de nanoeletrocatalisadores de átomos de platina únicos em uma maior escala. (LIU et al., 2021a)

5.3.3 Caracterização

Embora a grande maioria dos artigos tenha abordado a parte de caracterização de seus nanoeletrocatalisadores, esse não foi o foco dos trabalhos, como dito anteriormente. Porém, alguns pesquisadores trabalharam especificamente na caracterização de um nanoeletrocatalisador existente ou tentaram entender o mecanismo por trás da degradação que ocorre durante a operação de uma PEMFC.

- Degradação

Miller et al. (2018) estudaram a caracterização de nanoeletrocatalisadores de liga de platina (PtM) durante a operação em uma PEMFC, para entender o mecanismo da degradação no catodo. Para essa caracterização, os autores verificaram que a espectroscopia de absorção de raios-X (XAS) apresenta dificuldades, já que a platina e principalmente o metal M da liga se dissolvem durante a operação da PEMFC. Por isso, os pesquisadores desenvolveram um método que permite a caracterização XAS *in situ*, que permitiu coletar as medidas. (MILLER et al., 2018)

Outro grupo de pesquisadores se preocupou em entender o mecanismo de degradação em uma PEMFC, comparando os catalisadores Pt/C e Pt *black* e seus desempenhos. Fan et al. (2022) estudaram as características da degradação desses dois eletrocatalisadores após um ciclo de 100 horas por técnicas eletroquímicas e métodos de caracterização morfológicas. Os pesquisadores puderam concluir que a degradação na camada de catalisadores a base de Pt *black* foi maior que nas camadas de catalisadores Pt/C. Eles explicam que essa diferença se dá já que o mecanismo da degradação que ocorre em cada um é diferente. De acordo com resultados das técnicas de SEM, TEM e XPS, o decaimento de atividade dos catalisadores de Pt *black* é causado pela aglomeração e oxidação, resultando em uma maior resistência ôhmica e uma maior resistência a transferência de massa. Por outro lado, a degradação dos catalisadores de Pt/C é causado, principalmente, devido a redução da área superficial eletroquimicamente ativa, resultando em um prejuízo no seu desempenho. (FAN et al., 2022)

5.3.4 PEMFC

Assim como ocorreu na caracterização, a maioria dos trabalhos eram voltados a aplicação em PEMFC, porém a síntese dos nanoeletrocatalisadores era o foco dos artigos. Entretanto, alguns autores focaram na célula em si e como os nanoeletrocatalisadores afetam o sistema. Além disso, Chourashiya et al. (2022) apresentaram uma importante discussão acerca da reutilização desses materiais ao fim da vida útil de uma célula a combustível, o que é um ponto extremamente necessário, já que as CaC são dispositivos que buscam serem sustentáveis.

- Desempenho

Polagani et al. (2021) analisaram a performance em uma PEMFC de um eletrocatalisador nanoparticulado e sintetizado sonoquimicamente de uma liga de platina com níquel suportado em carbono (Pt-Ni/C). Os pesquisadores obtiveram partículas menores que o catalisador comercial de platina suportado em carbono (Pt/C). Também observaram melhores propriedades eletrocatalíticas do que os catalisadores comerciais na operação a célula, mostrando uma ótima taxa de redução de oxigênio e maior área eletroquimicamente ativa, com um pico de densidade de potência de $0,28 \text{ W/cm}^2$ em $0,39 \text{ V}$. (POLAGANI et al., 2021)

- Sustentabilidade

Chourashiya et al. (2022) investigaram um modo de reaproveitar os resíduos de alto valor de uma PEMFC que se encontra no fim de sua vida útil, uma abordagem mais econômica e ambientalmente favorável. O processo implica uma dissolução da platina dos eletrodos da CaC no fim da vida útil utilizando um refluxo de ácido

clorídrico (1 M), seguido de passagem em evaporador rotatório para secagem e, por fim, usando-o em uma síntese pelo método de poliol. A área superficial eletroquimicamente ativa encontrada do nanocatalisador de material reciclado foi de 60 m²/g, que, segundo os autores, é próxima dos nanocatalisadores sintetizados pelo mesmo método, mas utilizando precursores comerciais (62 m²/g). Com isso, mostraram que o catalisador de Pt/C reciclado é capaz de se equiparar aos comerciais, a partir da otimização do método, além de ser compatível com processos industriais, novamente após otimização energética. (CHOURASHIYA et al., 2022)

5.3.5 Conclusão da definição do Estado da Arte

Foi possível observar que a maior parte dos estudos tenta desenvolver novos nanoelectrocatalisadores, com uma menor quantidade de platina (alguns até tentando remover totalmente esse metal), visando aumentar a eficiência e diminuir o custo da PEMFC. Isto significa que a comunidade científica tem interesse em resolver os desafios para o avanço dessa tecnologia, que impedem sua maior difusão.

Paralelamente, o ainda modesto número de estudos de reaproveitamento da Pt de PEMFC exauridas, indica que esses estudos estão apenas iniciando, como uma alternativa na espera de avanço significativo na síntese de catalisadores de metais não nobres ou redução significativa de massa de Pt, com manutenção ou melhora da eletroatividade. De qualquer forma, estudo de reciclagem com reaproveitamento da Pt para novas sínteses de nanoelectrocatalisadores são muito desejáveis industrialmente, já que se trata de metal nobre, caro e com reservas limitadas. Os métodos de reciclagem de baterias, por exemplo, reaproveitam os metais, porém, destinando-os a aplicações menos sofisticadas, que não exigem pureza, como pigmentos inorgânicos para polímeros, tintas e cerâmicas.

Pode-se notar que há tendências ao longo do tempo, principalmente em relação ao desenvolvimento de suportes alternativos baseados em nano-objetos nanoestruturados, alternando entre o uso de nanotubos de carbono ou grafeno, (GOx) em especial.

5.4 Análise Micro: Perspectivas de Aplicação

Na maioria das células a combustível disponíveis no mercado ou fabricadas por encomenda já são utilizados os catalisadores convencionais baseados em nanopartículas de Pt sobre carbono Vulcan XC-72-R. São comercializados alguns catalisadores bimetálicos, platina/rutênio por exemplo e ainda outros, mas a custo elevado, o que não permite uso em escala.

Na Tabela 3 estão alocadas todas as patentes de 2020 a 2022 resultantes da pesquisa com as palavras-chave escolhidas, portando o título da patente, o país do detentor e as categorias Meso e Micro à qual estão associadas no presente estudo.

Tabela 3. Patentes de 2020 a 2022 resultantes da pesquisa

Título da Patente	País	Categoria Meso	Categoria Micro	Nº da Patente
Improving stability of carbon carried platinum-based catalyst of fuel cell by carbon carrier activation, comprises activating carbon carrier to obtain activated carbon surface with concave hole structure, and loading platinum nanoparticles into hole of activation carbon carrier surface	China	Síntese	Catalisadores à base de platina com suporte alternativo	CN114300693-A
Preparing nitrogen-doped graphite single alkyne load noble metal nano-particle electro-catalyst used for fuel cell cathode oxygen reduction reaction, involves ultrasonically calcining composite material powder, perfluorinated sulfonic acid, ultra-pure water and ethanol mixed solution	China	Síntese	Catalisadores à base de outro metal nobre	CN114284513-A
Preparation of N-doped carbon-based platinum cobalt alloy oxygen reduction catalyst used as electrocatalyst for electrochemical oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cell, involves preparing carbon base solution, dispersion of raw materials, and solvothermal reaction	China	Síntese	Catalisadores de liga de platina com suporte alternativo	CN114068969-A

<p>Preparing graphite carbon-coated platinum cobalt alloy oxygen-reduction electrocatalyst, comprises e.g. mixing cobalt metal salt solution and organic ligand solution, mixing with platinum metal salt, mixing obtained precursor powder with alkali metal salt, heating and annealing, and acid treating</p>	China	Síntese	Catalisadores de liga de platina com suporte alternativo	CN113937305-A
<p>Preparation of manganese-doped polyaniline-based carbon nanofiber supported platinum-based catalyst used in proton exchange membrane fuel cell, involves adding platinum precursor and carbon carrier to organic solvent to disperse uniformly, mixing, heating in oil bath and cooling</p>	China	Síntese	Catalisadores à base de platina com suporte alternativo	CN113903930-A
<p>Preparation of nitrogen-doped carbon-loaded molybdate/platinum alloy catalyst used in fuel cell, involves preparing nanospheroidal polypyrrole, adding propionic acid into container, heating, and taking pyrrole and propionic acid</p>	China	Síntese	Catalisadores de liga de platina com suporte alternativo	CN113871642-A
<p>Electro-catalyst used in working electrode of proton exchange membrane fuel cell, comprises carbon layers with sheet structure and non-noble metal nano particles embedded between carbon layers containing nitrogen element and carbon element</p>	China	Síntese	Catalisadores sem metais nobres	CN113851662-A
<p>Preparing two-dimensional material-supported single-atom-doped gold-24M (platinum, gold, palladium) bimetallic cluster electrocatalyst used for proton exchange membrane fuel cell, by using carbon nanosheets with suitable pore size and structure as catalyst carrier, and maintaining precise control</p>	China	Síntese	Catalisadores de liga de platina com suporte alternativo	CN113782756-A
<p>Preparing platinum-iridium oxide double-effect oxygen electro-catalyst in integrated regenerative proton exchange membrane fuel cell, involves preparing platinum nanowires, adding platinum salt water solution into hydrophobic solvent containing surfactant, and adding water to dilute in phase</p>	China	Síntese	Catalisadores à base de platina com suporte alternativo	CN113725450-A

Fuel cell e.g. proton exchange membrane fuel cell, comprises core-shell nanostructure comprising palladium nano-substrate having cubic shape coated with uniform atomic overlayers of epitaxially deposited zero-valent platinum atoms	EUA	Síntese	Catalisadores à base de platina com suporte alternativo	US2021367243-A1
Preparing magnesium-platinum cobalt/titanium nanometer cuboid used as electro-catalyst, involves dispersing titanium metal organic framework material ultrasonically in water or ethanol, and adding chloroplatinic acid aqueous solution	China	Síntese	Catalisadores de liga de platina com suporte alternativo	CN113555571-B
Modified carbon nitride loaded noble metal-based electro-catalyst useful in field of fuel cells comprises oxygen-reduction reaction electro-catalyst, protonated modified carbon nitrate doped with hetero atoms as substrate, and noble metal nanoparticles or clusters are loaded	China	Síntese	Catalisadores à base de outro metal nobre	CN113437308-B
Constructing carbon-based inverse spinel type copper ferrite fuel cell cathode material used as electrocatalyst, by soaking composite aerogel prepared using nanofiber crystal and collagen fiber solutions, in tannin constructed metal polyphenol network precursor solution, oscillating, and heating	China	Síntese	Catalisadores à base de outro metal nobre	CN113422069-B
Preparation of iron-nickel polyphenol network nano-composite carbon material electrocatalyst used for proton membrane fuel cell, involves preparing iron-nickel-doped chitosan-modified nanocellulose aerogel precursor with supramolecular framework and high-temperature carbonizing	China	Síntese	Catalisadores sem metais nobres	CN113410473-A
Composition useful in electrode, preferably cathode for fuel cells, preferably acidic fuel cell, comprises catalyst-functionalized graphene sheets, and spacer particles, where spacer particles partially disrupt co-ordination between graphene sheets, and spacer particles comprise metals	Inglaterra	Síntese	Catalisadores à base de platina com suporte alternativo	WO2021181085-A1

<p>Metal carbonitride useful in nanoparticles for catalyst support material used in catalyst material for electrocatalyst layer, comprises metal comprising titanium, zirconium or hafnium, and other metal comprises vanadium, niobium, tantalum, chromium, molybdenum, tungsten, iron, ruthenium or osmium</p>	Inglaterra	Síntese	Catalisadores à base de platina com suporte alternativo	WO2021181113-A1
<p>Preparation of composite aerogel-based sulfur-doped manganese copper electrocatalyst for proton membrane fuel cell, involves immersing sodium alginate/crystalline nanocellulose aerogel in precursor solution containing tannic acid, manganese sulfate and copper sulfate, shaking, washing and annealing</p>	China	Síntese	Catalisadores à base de outro metal nobre	CN113394414-B
<p>Preparation of platinum-based high-efficiency oxygen reduction electrocatalyst for proton exchange membrane fuel cell, involves complexing platinum salt and polymer to form platinum nano-micelle, and implanting into metal frame polymer</p>	China	Síntese	Catalisadores à base de platina com suporte alternativo	CN113363520-A
<p>Macro-preparation of supported high-dispersion, small-size platinum-based ordered alloy electrocatalyst used for fuel cell comprises dipping mesoporous silicon with metal precursor, heating, annealing, dispersing with carrier, and etching</p>	China	Síntese	Catalisadores de liga de platina com suporte convencional	CN113346094-A
<p>Alloy nanoparticle e.g. for alloy nanocatalysts, prepared by e.g. forming multi-metal compound by mixing pyridine-based compound including transition metals, heat-treating and forming N-doped carbon shell on alloy compound by heat treatment</p>	Coréia do Sul	Síntese	Catalisadores de liga de platina com suporte alternativo	KR2295712-B1
<p>Electrocatalyst for fuel cell comprises support comprising carbon and atoms of non-precious metal catalyst and precious metal catalyst uniformly dispersed in framework of support such that each atom is isolated from each other atom</p>	China	Síntese	Catalisadores de liga de platina com suporte convencional	WO2021156644-A1

Single-phase palladium-platinum-bismuth ternary alloy nanoparticles used as active electrocatalyst in fuel cell for electrochemical reaction, have densely arranged hexagonal structure	China	Síntese	Catalisadores de liga de platina com suporte convencional	CN113134604-A
Method for preparing carbon-coated platinum-palladium-iridium/carbon oxygen reduction electrocatalyst, involves putting platinum-palladium-iridium/carbon catalyst into tubular furnace, and putting catalyst in reaction chamber of hydrogen/nitrogen for heating at specific degrees centigrade	China	Síntese	Catalisadores de liga de platina com suporte convencional	CN113140741-A
Preparation of nano electrocatalyst used in fuel cell, involves mixing polyol solution of platinum precursor and transition metal precursor with conductive carbon polyol solution, reacting, heating catalyst precursor, and activating	China	Síntese	Catalisadores de liga de platina com suporte convencional	CN112825357-B
Preparing a hollow platinum-cobalt alloy nano-particle electrocatalyst coated with nitrogen-doped carbon useful in fuel cell has in-situ oxidizing and polymerizing poly-dopamine and absorbing transition metal ion cobalt ion and solidifying	China	Síntese	Catalisadores de liga de platina com suporte alternativo	CN112768714-A
Preparation of embedded porous iron-nitrogen-doped-palladium-nitrogen carbide nanorod used as cathode oxygen reduction electrocatalyst, involves adding palladium chloride and naphthylamine in aqueous ethanol solution, and leaving still	China	Síntese	Catalisadores à base de outro metal nobre	CN112736257-B
Fuel cell electro-catalyst for use in proton exchange membrane fuel cell, comprises metal-nitrogen-carbon carrier material, where metal-nitrogen-carbon carrier material micro-hole is absorbed with platinum precursor	China	Síntese	Catalisadores de liga de platina com suporte convencional	CN112510221-B

Electrocatalyst used in oxygen reduction reaction, comprises carbon substrate, metal oxide particles, and metal catalyst particles comprising metal substitutions in metal oxide particles or adsorbed on metal oxide particles	Coréia do Sul	Eletroquímica	ORR	KR2249922-B1
METHOD FOR MANUFACTURING A SELF-HUMIDIFYING ELECTROCATALYST FOR HYDROGEN-AIR FUEL CELLS	Rússia	Síntese	Catalisadores à base de platina com suporte alternativo	RU2744103-C1
Preparing platinum rare earth alloy platinum core-shell catalyst used in proton exchange membrane fuel cell and as electrocatalyst in electrochemical redox, involves adding platinum precursor, rare earth precursor, and carbon carrier	China	Síntese	Catalisadores à base de platina com suporte alternativo	CN112237914-A
Alloy heterogeneous catalyst useful for oxygen reduction, prepared by co-reducing gold salt and palladium salt of metal salt protected by the glutathione ligand into gold-palladium alloy nano particles	China	Síntese	Catalisadores à base de outro metal nobre	CN112086648-A
Forming supported noble metal nanoparticles and noble metal-alloy nanoparticle composite by providing precursor material of metal particles on support particles, suspending in liquid medium, introducing adsorptive gas and adding noble metal	Eslovênia	Síntese	Catalisadores à base de outro metal nobre	WO2020187933-A1
Electrode catalyst used in fuel cell comprises catalyst particles and carbon film covering surface of catalyst particles	Japão	Síntese	Catalisadores de liga de platina com suporte convencional	JP2020136109-A

Functionalized electrocatalytically active nanocomposite material for e.g. electrocatalyst, comprises electroconductive support material embedded within coating layer of polyaniline containing platinum nanoparticles firmly bonded on surface	Áustria	Síntese	Catalisadores à base de platina com suporte alternativo	EP3667785-A1
Single metal catalyst for the oxidation of hydrogen in an acidic medium, includes modified monometallic ruthenium nanoparticles, and the surface of the monometallic ruthenium nanoparticles is partially oxidized	China	Síntese	Catalisadores à base de outro metal nobre	CN111193043-B
Fuel cell electrocatalyst used in electrochemical devices, comprises support structure comprising titanium suboxide, dopants chosen from metal and group IV element, and metal catalyst deposited on support structure	EUA	Síntese	Catalisadores à base de platina com suporte alternativo	US2020112032-A1
Preparation of electrocatalyst for e.g. fuel cell, involves heating precursor solution containing platinum and nickel, centrifuging, acid-etching, drying, dripping chloroform, dispersing carbon material in chloroform mixture and heating	China	Síntese	Catalisadores de liga de platina com suporte convencional	CN110676475-A

*As letras ao final do número da patente significam: A = pedido de patente de invenção publicado e B = patente de invenção concedida

Pela análise da tabela é possível observar que a China possui o maior número de depósitos nesse período, sendo o país dominante na área, corroborando com os resultados da Análise Macro.

Outra característica interessante é o foco quase que completo na síntese atualmente, em especial na modificação dos suportes para a platina ou na preparação de catalisadores que envolvem ligas de platina. Isso mostra que esses tipos de nanocatalisadores já possuem eficiência reconhecida ou diminuição de custo promissora, compensando o uso de recursos usados no processo de depósito de patentes.

Como mostrado na Análise Macro, a maioria dos depositantes ainda são universidades, significando que a obtenção desses nanoelectrocatalisadores ainda

depende de conhecimentos multidisciplinares, mais comuns no meio científico, embora já depositadas as patentes para transferência industrial.

Esse resultado mostra as tecnologias dos nanoelectrocatalisadores para PEMFC com perspectivas de aplicação comercial em curto prazo.

6. Conclusões

Neste trabalho foi possível constatar que as maiores potências mundiais, China e EUA, dominam a pesquisa e o desenvolvimento da tecnologia envolvendo nanoelectrocatalisadores para PEMFC, mostrando grande interesse na área.

Verificou-se que as universidades não só dominam as publicações não patentárias, artigos, mas também o depósito das patentes, mostrando que os avanços nessa tecnologia demandam de conhecimentos altamente específicos, originados e de domínio de meios acadêmicos e ainda difíceis de encontrar em empresas, mesmo multinacionais e de países desenvolvidos. Envolvem conhecimentos multidisciplinares, de síntese, caracterizações estruturais, morfológicas, espectroscópicas e eletroquímicas.

O estado da arte reside na utilização de suportes nanoestruturados alternativos e nanopartículas catalisadoras que vão de metais não nobres revestidos com platina, a ouro, ao emprego de metodologias de funcionalização dos suportes. Funcionalização para garantir homogeneização de distribuição de nanopartículas nos mesmos, evitar aglomeração, assim como obter uniformidade de tamanho de partículas com ganho de área eletroquimicamente ativa, proporcionando aumento de eletroatividade e estabilidade eletroquímica ao longo do tempo.

Vários sistemas usando catalisadores bimetálicos e suportes de carbono não usuais estão patenteados, mostrando que parte desse conhecimento poderá passar para a produção de dispositivos mais eficientes em curto espaço de tempo. Entretanto, os estudos do reaproveitamento de Pt de PEMFC exauridas para produção de novos catalisadores ainda são incipientes, embora sejam de suma importância à medida que a comercialização dos dispositivos aumente.

As células a combustível são dispositivos de conversão de energia muito promissores por terem uma perspectiva de aplicação ampla e por gerarem energia limpa, participando da prática da sustentabilidade, ou seja, se mostra de suma importância no cenário mundial atual.

Com o estudo prospectivo realizado, foi possível definir o Estado da Arte e a tendência da pesquisa envolvendo os nanoelectrocatalisadores para PEMFC. Os desafios para produção e comercialização em larga escala desses dispositivos são conhecidos e os pesquisadores estão procurando resolvê-los, para que no futuro, essa tecnologia seja mais amplamente difundida e mais utilizada.

7. Referências Bibliográficas

- ALEKSEENKO, A. A. et al. Application of CO atmosphere in the liquid phase synthesis as a universal way to control the microstructure and electrochemical performance of Pt/C electrocatalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 226, p. 608–615, jun. 2018. DOI <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.01.013>
- ALIAS, M.S. et al. Active direct methanol fuel cell: An overview. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 38, p. 19620–19641, jul. 2020. DOI [10.1016/j.ijhydene.2020.04.202](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.202).
- ANDREA, E. et al. A simplified electrical model of small PEM fuel cell. **Renewable Energy and Power Quality Journal**, v. 1, n. 04, p. 281–284, abr. 2006. DOI <https://doi.org/10.24084/repqj04.416>.
- ANEKE, M.; WANG, M. Energy storage technologies and real life applications – A state of the art review. **Applied Energy**, v. 179, p. 350–377, out. 2016. DOI <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.06.097>
- ARBELÁEZ VÉLEZ, A. M.; PLEPYS, A. Car Sharing as a Strategy to Address GHG Emissions in the Transport System: Evaluation of Effects of Car Sharing in Amsterdam. **Sustainability**, v. 13, n. 4, p. 2418, jan. 2021. DOI <https://doi.org/10.3390/su13042418>
- ARICI, E. et al. An effective electrocatalyst based on platinum nanoparticles supported with graphene nanoplatelets and carbon black hybrid for PEM fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 27, p. 14175–14183, maio 2019. DOI <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.210>
- ARSHAD, A. et al. Energy and exergy analysis of fuel cells: A review. **Thermal Science and Engineering Progress**, v. 9, p. 308–321, mar. 2019. DOI <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2018.12.008>
- ASENSIO, J.; SANCHEZ, E.; GÓMEZ-ROMERO, P. ChemInform Abstract: Proton-Conducting Membranes Based on Benzimidazole Polymers for High-Temperature PEM Fuel Cells. A Chemical Quest. **Chemical Society reviews**, v. 39, p. 3210–39, 1 ago. 2010. DOI [10.1039/b922650h](https://doi.org/10.1039/b922650h)
- ASTRUC, D. Introduction: Nanoparticles in Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 120, n. 2, p. 461–463, 22 jan. 2020. DOI [10.1021/acs.chemrev.8b00696](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00696)
- ATIFI, A.; MOUNIR, H.; EL MARJANI, A. **Effect of internal current, fuel crossover, and membrane thickness on a PEMFC performance**. 2014 International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC). **Anais...** In: 2014 INTERNATIONAL RENEWABLE AND SUSTAINABLE ENERGY CONFERENCE (IRSEC). out. 2014. DOI <https://doi.org/10.1109/IRSEC.2014.7059860>
- ATKINS, P.W. **CONCEPTS IN PHYSICAL CHEMISTRY**. Oxford University Press, 1995.
- AUTHAYANUN, S. et al. Comparison of high-temperature and low-temperature polymer electrolyte membrane fuel cell systems with glycerol reforming process for stationary applications. **Applied Energy**, v. 109, p. 192–201, set. 2013. DOI <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.04.009>
- ABDALLA et al. Nanomaterials for solid oxide fuel cells: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 353–368, 1 fev. 2018. DOI <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.046>
- BAKANGURA, E. et al. Mixed matrix proton exchange membranes for fuel cells: State of the art and perspectives. **Progress in Polymer Science**, v. 57, p. 103–152, 1 jun. 2016. DOI <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2015.11.004>

BANO, S. et al. Fabrication and Optimization of Nanocatalyst for Biodiesel Production: An Overview. **Frontiers in Energy Research**, v. 8, p. 350, 2020. DOI <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.579014>

BORAH, M. J. et al. Transesterification of waste cooking oil for biodiesel production catalyzed by Zn substituted waste egg shell derived CaO nanocatalyst. **Fuel**, v. 242, p. 345–354, abr. 2019. DOI <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.01.060>

BOYACI SAN, F. G.; DURSUN, S.; YAZICI, M. S. PtCo on continuous-phase graphene as PEM fuel cell catalyst. **International Journal of Energy Research**, v. 45, n. 2, p. 1673–1684, fev. 2021. DOI [10.1002/er.5830](https://doi.org/10.1002/er.5830)

BRANDON, N.P.; KURBAN, Z. Clean energy and the hydrogen economy. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 375, n. 2098, p. 20160400, jan. 2017. DOI [10.1098/rsta.2016.0400](https://doi.org/10.1098/rsta.2016.0400).

BRKOVIĆ, S. M. et al. Pt/C catalyst impregnated with tungsten-oxide – Hydrogen oxidation reaction vs. CO tolerance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 26, p. 13364–13372, maio 2019. DOI <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.270>

CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. Fuel Cells – Fundamentals and Applications. **Fuel Cells**, v. 1, n. 1, p. 5–39, 2001. DOI [https://doi.org/10.1002/1615-6854\(200105\)1:1<5::AID-FUCE5>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/1615-6854(200105)1:1<5::AID-FUCE5>3.0.CO;2-G)

CHAN, C. C. An overview of electric vehicle technology. **Proceedings of the IEEE**, v. 81, n. 9, p. 1202–1213, set. 1993. DOI [10.1109/5.237530](https://doi.org/10.1109/5.237530)

CHANG, W.-Q. et al. Protic ionic liquid-containing silica-based ionogels for nonhumidified PEMFC applications. **Ionics**, v. 24, n. 2, p. 469–481, 1 fev. 2018. DOI [10.1007/s11581-017-2212-9](https://doi.org/10.1007/s11581-017-2212-9)

CHEN, H. et al. Progress in electrical energy storage system: A critical review. **Progress in Natural Science**, v. 19, n. 3, p. 291–312, mar. 2009. DOI <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2008.07.014>

CHEN, L.; YUH, C.-Y. Hardware Materials in Molten Carbonate Fuel Cell: A Review. **Acta Metallurgica Sinica (English Letters)**, v. 30, n. 4, p. 289–295, 1 abr. 2017. DOI [10.1007/s40195-017-0547-x](https://doi.org/10.1007/s40195-017-0547-x)

CHENG, X. et al. A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation. **Journal of Power Sources**, v. 165, n. 2, p. 739–756, mar. 2007. DOI <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.12.012>

CHOURASHIYA, M. et al. Gram-size Pt/C catalyst synthesized using Pt compound directly recovered from an end-of-life PEM fuel cell stack. **Materials Chemistry and Physics**, v. 276, p. 125439, jan. 2022. DOI <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125439>

CIOCA, Lucian-Ionel *et al.* Sustainable Development and Technological Impact on CO2 Reducing Conditions in Romania. **Sustainability**, v. 7, n. 2, p. 1637-1650, 2015. DOI <https://doi.org/10.3390/su7021637>.

DAO, D. V. et al. Pd supported N-doped CeO2 as an efficient hydrogen oxidation reaction catalyst in PEMFC. **New Journal of Chemistry**, v. 44, n. 40, p. 17203–17207, 19 out. 2020. DOI [10.1039/D0NJ03270K](https://doi.org/10.1039/D0NJ03270K)

DAŞ, E.; ALKAN GÜRSEL, S.; BAYRAKÇEKEN YURTCAN, A. Pt-alloy decorated graphene as an efficient electrocatalyst for PEM fuel cell reactions. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 165, p. 104962, nov. 2020. DOI <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.104962>

DAUD, W. R. W. et al. PEM fuel cell system control: A review. **Renewable Energy**, v. 113, p. 620–638, dez. 2017. DOI <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.06.027>

DE FRANK BRUIJN, A.; JANSSEN, G. J. M. PEM Fuel Cell Materials: Costs, Performance and Durability. In: MEYERS, R. A. (Ed.). **Encyclopedia of Sustainability Science and Technology**. New York, NY: Springer, 2017. p. 1–41. DOI https://doi.org/10.1007/978-1-4939-2493-6_152-3

DORJGOTOV, A. et al. Synthesis of Durable Small-sized Bilayer Au@Pt Nanoparticles for High Performance PEMFC Catalysts. **Electrochimica Acta**, v. 228, p. 389–397, fev. 2017. DOI [10.1016/j.electacta.2017.01.083](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.083)

DU, Shangfeng; POLLET, Bruno G. Applications of Nanomaterials in Fuel Cells. In: RICKERBY, David ed. **Nanotechnology for Sustainable Manufacturing**. Boca Raton, FL: CRC Press, jun. 2014. cap. 7, p. 113-142.

DU, Y. et al. Atomically Precise Noble Metal Nanoclusters as Efficient Catalysts: A Bridge between Structure and Properties. **Chemical Reviews**, v. 120, n. 2, p. 526–622, 22 jan. 2020. DOI [10.1021/acs.chemrev.8b00726](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00726)

EREN, E. O.; ÖZKAN, N.; DEVRIM, Y. Development of non-noble Co–N–C electrocatalyst for high-temperature proton exchange membrane fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 58, p. 33957–33967, nov. 2020. DOI <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.025>

EREN, E. O.; ÖZKAN, N.; DEVRIM, Y. Polybenzimidazole-modified carbon nanotubes as a support material for platinum-based high-temperature proton exchange membrane fuel cell electrocatalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 57, p. 29556–29567, ago. 2021. DOI <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.101>

EVELOY, V. Hybridization of solid oxide electrolysis-based power-to-methane with oxyfuel combustion and carbon dioxide utilization for energy storage. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 108, p. 550–571, jul. 2019. DOI <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.02.027>

FAN, L. et al. Comparison of the performance and degradation mechanism of PEMFC with Pt/C and Pt black catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 8, p. 5418–5428, 26 jan. 2022. DOI <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.135>

FERRIDAY, T. B.; MIDDLETON, P. H. Alkaline fuel cell technology - A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 35, p. 18489–18510, maio 2021. DOI <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.203>

FLORES-ROJAS, E. et al. Applications of cathodic Co₁₀₀-XNi_x (x = 0, 30, 70, and 100) electrocatalysts chemically coated with Pt for PEM fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 26, p. 13726–13737, maio 2020. DOI <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.11.133>

GAGLIARDI, Gabriele G. et al. Composite Polymers Development and Application for Polymer Electrolyte Membrane Technologies—A Review. **Molecules**, v. 255, n. 7, p. 1712, abril 2020. DOI [10.3390/molecules25071712](https://doi.org/10.3390/molecules25071712).

GUNEY, M. S.; TEPE, Y. Classification and assessment of energy storage systems. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 75, p. 1187–1197, ago. 2017. DOI <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.102>

GUO, X. et al. Energetic, exergetic and ecological evaluations of a hybrid system based on a phosphoric acid fuel cell and an organic Rankine cycle. **Energy**, v. 217, p. 119365, fev. 2021. DOI <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.119365>

HADJIPASCHALIS, I.; POULLIKKAS, A.; EFTHIMIOU, V. Overview of current and future energy storage technologies for electric power applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 6–7, p. 1513–1522, ago. 2009. DOI 10.1016/j.rser.2008.09.028

HAN, Y. et al. Metal-Based Nanocatalyst for Combined Cancer Therapeutics. **Bioconjugate Chemistry**, v. 31, n. 5, p. 1247–1258, 20 maio 2020. DOI 10.1021/acs.bioconjchem.0c00194

HANNAN, M. A. et al. Review of energy storage systems for electric vehicle applications: Issues and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 69, p. 771–789, mar. 2017. DOI <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.171>

HANNAN, M. A.; AZIDIN, F. A.; MOHAMED, A. Hybrid electric vehicles and their challenges: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 29, p. 135–150, jan. 2014. DOI <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.097>

HAQUE, M. A. et al. Synthesis of polymer/MWCNT nanocomposite catalyst supporting materials for high-temperature PEM fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 5, p. 4339–4353, jan. 2021. DOI <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.200>

HOSSAIN, Shahzad *et al.* A review on proton conducting electrolytes for clean energy and intermediate temperature-solid oxide fuel cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, p. 750-764, nov. 2017. DOI 10.1016/j.rser.2017.05.147.

HOU, Junbo; YANG, Min; ZHANG, Junliang. Active and passive fuel recirculation for solid oxide and proton exchange membrane fuel cells. **Renewable Energy**, v. 155, p. 1355-1371, ago. 2020. DOI 10.1016/j.renene.2020.04.002.

HUA, X.; THOMAS, A.; SHULTIS, K. Recent progress in battery electric vehicle noise, vibration, and harshness. **Science Progress**, v. 104, n. 1, p. 00368504211005224, 1 jan. 2021. DOI <https://doi.org/10.1177/00368504211005224>

HUYNH, T. T. et al. Advanced Nanoelectrocatalyst of Pt Nanoparticles Supported on Robust TiO₂/IrO₂ as a Promising Catalyst for Fuel Cells. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 2, p. 675–684, 16 jan. 2019. DOI 10.1021/acs.iecr.8b05486

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO/TS 80004-1:2015**: Nanotechnologies - Vocabulary - Part 1: Core terms. Genebra: ISO, 2015.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO/TS 80004-2:2015**: Nanotechnologies - Vocabulary - Part 2: Nano-objects. Genebra: ISO, 2015.

INVESTIMENTO global em energia limpa bate recorde em 2015. **REVISTA EXAME**, São Paulo, 14 jan. 2016. Disponível em: <https://exame.com/economia/investimento-global-em-energia-limpa-bate-recorde-em-2015/>. Acesso em: 05 ago. 2022.

IROI, T. et al. Electrocatalysts for PEM Fuel Cells. **Advanced Energy Materials**, v. 9, n. 23, p. 1801284, 1 jun. 2019. DOI 10.1002/aenm.201801284

ISHIDA, T. et al. Importance of Size and Contact Structure of Gold Nanoparticles for the Genesis of Unique Catalytic Processes. **Chemical Reviews**, v. 120, n. 2, p. 464–525, 22 jan. 2020. DOI 10.1021/acs.chemrev.9b00551

JAISWAL, N. et al. A brief review on ceria based solid electrolytes for solid oxide fuel cells. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 781, p. 984–1005, abr. 2019. DOI <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.015>

JAMIL, E. et al. Arginine-glycine-aspartate (RGD) peptide-modified graphene as efficient support material for Pt electrocatalyst in proton exchange membrane fuel cells. **International Journal of Energy Research**, v. 46, n. 4, p. 4712–4725, 25 mar. 2022. DOI [10.1002/er.7467](https://doi.org/10.1002/er.7467)

JUNG, J.-Y. et al. Design Guidelines of Insulator for Improving Stability and Performance of Nanoelectrocatalyst/Insulator/Semiconductor Photoelectrochemical Cells. **ACS Applied Energy Materials**, v. 3, n. 1, p. 1046–1053, 27 jan. 2020. DOI [10.1021/acsaem.9b02070](https://doi.org/10.1021/acsaem.9b02070)

KANG, S.; KIM, H.; CHUNG, Y.-H. Recent developments of nano-structured materials as the catalysts for oxygen reduction reaction. **Nano Convergence**, v. 5, n. 1, p. 13, 30 abr. 2018. DOI [10.1186/s40580-018-0144-3](https://doi.org/10.1186/s40580-018-0144-3)

KAVADIAS, K.; TZELEPIS, S. A Simplified Optimization Model for Sizing Proton-Exchange Membrane Fuel Cells. **Journal of Energy and Power Technology**, v. 2, n. 3, p. 1–1, jul. 2020. DOI <https://doi.org/10.21926/jept.2003011>

KHARWAR, Y. P. et al. Highly Durable Pt-Based Catalyst Supported on Carbon Derived from Tamarind Seeds for Oxygen Reduction Reaction in PEM Fuel Cell. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 167, n. 10, p. 104515, 23 jun. 2020. DOI [10.1149/1945-7111/ab9c7c](https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab9c7c)

KIM, J. et al. PdO/ZnO@mSiO₂ Hybrid Nanocatalyst for Reduction of Nitroarenes. **Catalysts**, v. 8, n. 7, p. 280, jul. 2018. DOI <https://doi.org/10.3390/catal8070280>

KRAYTSBERG, A.; EIN-ELI, Y. Review of Advanced Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. **Energy & Fuels**, v. 28, n. 12, p. 7303–7330, 18 dez. 2014. DOI [10.1021/ef501977k](https://doi.org/10.1021/ef501977k)

KULIKOVSKY, A. A. Optimal temperature for DMFC stack operation. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 22, p. 6391–6396, set. 2008. DOI <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.04.046>

KUMAR, P. R. et al. Sonochemical synthesis of Pt-Co/C electrocatalyst for PEM fuel cell applications. **Surfaces and Interfaces**, v. 12, p. 116–123, set. 2018. DOI <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2018.04.002>

LI, Z. et al. Well-Defined Materials for Heterogeneous Catalysis: From Nanoparticles to Isolated Single-Atom Sites. **Chemical Reviews**, v. 120, n. 2, p. 623–682, 22 jan. 2020. DOI [10.1021/acs.chemrev.9b00311](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00311)

LI, Z.; KHAJEPOUR, A.; SONG, J. A comprehensive review of the key technologies for pure electric vehicles. **Energy**, v. 182, p. 824–839, set. 2019. DOI <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.06.077>

LITKOHI, H. R.; BAHARI, A.; GATABI, M. P. Improved oxygen reduction reaction in PEMFCs by functionalized CNTs supported Pt–M (M = Fe, Ni, Fe–Ni) bi- and tri-metallic nanoparticles as efficient electrocatalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 43, p. 23543–23556, set. 2020. DOI <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.179>

LITKOHI, H. R.; BAHARI, A.; GATABI, M. P. Pt/Fe/Ni decorated CVD grown CNTs on carbon paper as electrocatalytic electrodes in polymer fuel cells: An investigation on H₂ gas on the growth of CNTs and reduction of electrocatalysts. **Diamond and Related Materials**, v. 119, p. 108534, nov. 2021. DOI <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108534>

LIU, J. et al. CeO₂ Nanoparticle-Decorated Co₃O₄ Microspheres for Selective Oxidation of Ethylbenzene with Molecular Oxygen under Solvent- and Additive-Free Conditions. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 8, n. 45, p. 16791–16802, 16 nov. 2020. DOI 10.1021/acssuschemeng.0c05272

LIU, J. et al. Metallic cobalt nanoparticles imbedded into ordered mesoporous carbon: A non-precious metal catalyst with excellent hydrogenation performance. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 505, p. 789–795, nov. 2017. DOI 10.1016/j.jcis.2017.06.081

LIU, J. et al. Reconstructing the Coordination Environment of Platinum Single-Atom Active Sites for Boosting Oxygen Reduction Reaction. **ACS Catalysis**, v. 11, n. 1, p. 466–475, 1 jan. 2021a. DOI 10.1021/acscatal.0c03330

LIU, Jiawei et al. A Fast Fault Diagnosis Method of the PEMFC System Based on Extreme Learning Machine and Dempster–Shafer Evidence Theory. **IEEE Transactions on Transportation Electrification**, v. 5, n. 1, p. 271–284, mar. 2019. DOI <https://doi.org/10.1109/TTE.2018.2886153>

LIU, Jie et al. Recent advances in active sites identification and regulation of M–N/C electrocatalysts towards ORR. **SCIENCE CHINA Chemistry**, v. 62, n. 6, p. 669–683, jun. 2019. DOI 10.1007/s11426-018-9425-5.

LIU, Y. et al. Constructing proton transport channels in low phosphoric-acid doped polybenzimidazole membrane by introducing metal–organic frameworks containing phosphoric-acid groups. **Journal of Power Sources**, v. 507, p. 230316, set. 2021. DOI <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230316>

LOCHNER, T. et al. Temperature Effects in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. **ChemElectroChem**, v. 7, n. 17, p. 3545–3568, 2020. DOI <https://doi.org/10.1002/celec.202000588>

LÓPEZ-ROSAS, D. M. et al. Synthesis of Pt–Ni/CNT Cathodic Catalyst and its Application in a PEM fuel Cell. **Journal of the Mexican Chemical Society**, v. 65, n. 1, 1 jan. 2021. DOI <https://doi.org/10.29356/jmcs.v65i1.1268>

LU, C.-L. et al. High-performance and low-leakage phosphoric acid fuel cell with synergic composite membrane stacking of micro glass microfiber and nano PTFE. **Renewable Energy**, v. 134, p. 982–988, abr. 2019. DOI <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.11.011>

LUO F.; PAN S.; YANG Z. Recent Progress on Electrocatalyst for High-Temperature Polymer Exchange Membrane Fuel Cells. **Acta Physico Chimica Sinica**, v. 0, n. 0, p. 2009087–0, 2020. DOI 10.3866/PKU.WHXB202009087

MAHATO, N. et al. Recent Progress in Conducting Polymers for Hydrogen Storage and Fuel Cell Applications. **Polymers**, v. 12, n. 11, p. 2480, nov. 2020. DOI <https://doi.org/10.3390/polym12112480>

MARINOIU, A. et al. High performance catalytic system with enhanced durability in PEM fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 17, p. 10409–10422, mar. 2020. DOI <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.179>

MARINOIU, A. et al. One-step synthesis of graphene supported platinum nanoparticles as electrocatalyst for PEM fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 22, p. 12242–12253, mar. 2021. DOI <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.183>

MILLER, T. E. et al. Actualizing In Situ X-ray Absorption Spectroscopy Characterization of PEMFC-Cycled Pt-Electrodes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 165, n. 9, p. F597–F603, 2018. DOI 10.1149/2.0151809jes

MINH, Nguyen Q. Solid oxide fuel cell technology—features and applications. **Solid State Ionics**, v. 174, n. 1-4, p. 271-277, out. 2004. DOI <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.07.042>.

MOHIDEEN, M. M.; LIU, Y.; RAMAKRISHNA, S. Recent progress of carbon dots and carbon nanotubes applied in oxygen reduction reaction of fuel cell for transportation. **Applied Energy**, v. 257, p. 114027, jan. 2020. DOI [10.1016/j.apenergy.2019.114027](https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.114027)

MONTIEL MACIAS, E. et al. Sulfur doped carbon nanohorns towards oxygen reduction reaction. **Diamond and Related Materials**, v. 103, p. 107671, mar. 2020. DOI <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.107671>

NARAYAN, Neel; MEIYAZHAGAN, Ashokkumar; VAJTAI, Robert. Metal Nanoparticles as Green Catalysts. **Materials**, v. 12, n. 21, p. 3602, nov. 2019. DOI [10.3390/ma12213602](https://doi.org/10.3390/ma12213602).

NAVALON, S. et al. Metal nanoparticles supported on two-dimensional graphenes as heterogeneous catalysts. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 312, p. 99–148, abr. 2016. DOI [10.1016/j.ccr.2015.12.005](https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.12.005)

NAVIA-MENDOZA, J. M. et al. Advances in the Application of Nanocatalysts in Photocatalytic Processes for the Treatment of Food Dyes: A Review. **Sustainability**, v. 13, n. 21, p. 11676, jan. 2021. DOI <https://doi.org/10.3390/su132111676>

NBELAYIM, P. et al. Preparation and Characterization of Stable and Active Pt@TiO₂ Core–Shell Nanoparticles as Electrocatalyst for Application in PEMFCs. **ACS Applied Energy Materials**, v. 3, n. 4, p. 3269–3281, 27 abr. 2020. DOI [10.1021/acsaem.9b02169](https://doi.org/10.1021/acsaem.9b02169)

NEERGAT, M.; SHUKLA, A. K. A high-performance phosphoric acid fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 102, n. 1–2, p. 317–321, dez. 2001. DOI [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00766-2](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00766-2)

NØRSKOV, J. K. et al. Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 46, p. 17886–17892, 1 nov. 2004. DOI [10.1021/jp047349j](https://doi.org/10.1021/jp047349j)

OH, S.-D. et al. Optimal operation of a 1-kW PEMFC-based CHP system for residential applications. **Applied Energy**, v. 95, p. 93–101, jul. 2012. DOI <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.02.019>

OJEMAYE, Mike O.; OKOH, Anthony I. Global research direction on Pt and Pt based electrocatalysts for fuel cells application between 1990 and 2019: A bibliometric analysis. **International Journal of Energy Research**, v. 45, n. 11, p. 15783-15796, maio 2021. DOI [10.1002/er.6907](https://doi.org/10.1002/er.6907).

ÖZTÜRK, A.; YURTCAN, A. B. Synthesis of polypyrrole (PPy) based porous N-doped carbon nanotubes (N-CNTs) as catalyst support for PEM fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 40, p. 18559–18571, out. 2018. DOI <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.05.106>

PAVLETS, A. S. et al. A novel strategy for the synthesis of Pt–Cu uneven nanoparticles as an efficient electrocatalyst toward oxygen reduction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 7, p. 5355–5368, jan. 2021. DOI <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.094>

POLAGANI, R. K. et al. Electrocatalytic performance of sonochemically synthesized Pt–Ni/C nanoparticles in fuel cell application. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, 29 dez. 2021. DOI [10.1515/ijcre-2021-0225](https://doi.org/10.1515/ijcre-2021-0225)

PRATER, K. The renaissance of the solid polymer fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 29, n. 1–2, p. 239–250, jan. 1990. DOI [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(90\)80023-7](https://doi.org/10.1016/0378-7753(90)80023-7)

RAHMAN, Md Mustafizur *et al.* Assessment of energy storage technologies: A review. **Energy Conversion and Management**, v. 223, p. 113295, nov. 2020. DOI [10.1016/j.enconman.2020.113295](https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113295).

RAVICHANDRAN, Thareny *et al.* REVIEW ON THE DEVELOPMENT OF FUEL CELLS AND ITS FUTURE PROSPECTS. **Jurnal Teknologi**, v. 83, n. 3, p. 75-84, abril 2021. DOI <https://doi.org/10.11113/jurnalteknologi.v83.16438>.

RIBEIRO, Nielson F.P.; SOUZA, Mariana M.V.M. Nanocatálise: aspectos fundamentais e aplicações. **ComCiência**, Campinas, n. 130, 2011. Disponível em http://comciencia.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1519-76542011000600010&lng=pt&nrm=iso. acessos em 22 nov. 2021.

RODGERS, M. P. et al. Fuel Cell Perfluorinated Sulfonic Acid Membrane Degradation Correlating Accelerated Stress Testing and Lifetime. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 11, p. 6075–6103, 14 nov. 2012. DOI [10.1021/cr200424d](https://doi.org/10.1021/cr200424d)

RUIU, T. et al. Evaluation of a 2.5 kWel automotive low temperature PEM fuel cell stack with extended operating temperature range up to 120 °C. **Journal of Power Sources**, v. 303, p. 257–266, jan. 2016. DOI <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.10.056>

SAHA, S. et al. Titanium carbide: An emerging electrocatalyst for fuel cell and electrolyser. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 24, p. 12801–12821, abr. 2021. DOI [10.1016/j.ijhydene.2021.01.116](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.116)

SCHULZE LOHOFF, A. et al. Extending the lifetime of direct methanol fuel cell systems to more than 20,000 h by applying ion exchange resins. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 34, p. 15325–15334, set. 2016. DOI <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.207>

SCOFIELD, M. E. et al. Role of Chemical Composition in the Enhanced Catalytic Activity of Pt-Based Alloyed Ultrathin Nanowires for the Hydrogen Oxidation Reaction under Alkaline Conditions. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 6, p. 3895–3908, 3 jun. 2016. DOI <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00350>

SERRANO, E.; RUS, G.; GARCÍA-MARTÍNEZ, J. Nanotechnology for sustainable energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 9, p. 2373–2384, dez. 2009. DOI <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.06.003>

SERVICE, R. F. The Hydrogen Backlash. **Science**, v. 305, n. 5686, p. 958–961, 13 ago. 2004. DOI [10.1126/science.305.5686.958](https://doi.org/10.1126/science.305.5686.958)

SHAHEEN, Susan A.; LIPMAN, Timothy E. REDUCING GREENHOUSE EMISSIONS AND FUEL CONSUMPTION: Sustainable Approaches for Surface Transportation. **IATSS RESEARCH**, v. 31, n. 1, p. 6-20, 2007. DOI [https://doi.org/10.1016/S0386-1112\(14\)60179-5](https://doi.org/10.1016/S0386-1112(14)60179-5).

SHARGHI, H. et al. Application and developing of iron-doped multi-walled carbon nanotubes (Fe/MWCNTs) as an efficient and reusable heterogeneous nanocatalyst in the synthesis of heterocyclic compounds. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 32, n. 3, p. e4124, mar. 2018. DOI [10.1002/aoc.4124](https://doi.org/10.1002/aoc.4124)

SHARMA, S.; PANWAR, A. K.; TRIPATHI, M. M. Storage technologies for electric vehicles. **Journal of Traffic and Transportation Engineering (English Edition)**, v. 7, n. 3, p. 340–361, jun. 2020. DOI <https://doi.org/10.1016/j.jtte.2020.04.004>

SHIN, J.; HWANG, W.-S.; CHOI, H. Can hydrogen fuel vehicles be a sustainable alternative on vehicle market?: Comparison of electric and hydrogen fuel cell vehicles. **Technological Forecasting and Social Change**, v. 143, p. 239–248, jun. 2019. DOI <https://doi.org/10.1016/j.techfore.2019.02.001>

SINGHAL, S.C. Advances in solid oxide fuel cell technology. **Solid State Ionics**, v. 135, n. 1-4, p. 305-313, nov. 2000. DOI [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00452-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00452-5).

STAFFELL, I. et al. The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system. **Energy & Environmental Science**, v. 12, n. 2, p. 463–491, 13 fev. 2019. DOI <https://doi.org/10.1039/C8EE01157E>

STÜHMEIER, B. M. et al. Pressure and Temperature Dependence of the Hydrogen Oxidation and Evolution Reaction Kinetics on Pt Electrocatalysts via PEMFC-based Hydrogen-Pump Measurements. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 168, n. 6, p. 064516, 1 jun. 2021. DOI [10.1149/1945-7111/ac099c](https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac099c)

SUN, Xiang *et al.* Progress of Exsolved Metal Nanoparticles on Oxides as High Performance (Electro)Catalysts for the Conversion of Small Molecules. **Small**, v. 17, n. 10, março 2021. DOI [10.1002/smll.202005383](https://doi.org/10.1002/smll.202005383).

SUNTIVICH, J. et al. Design principles for oxygen-reduction activity on perovskite oxide catalysts for fuel cells and metal–air batteries. **Nature Chemistry**, v. 3, n. 7, p. 546–550, jul. 2011. DOI <https://doi.org/10.1038/nchem.1069>

TANG, Q. et al. Review of hydrogen crossover through the polymer electrolyte membrane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 42, p. 22040–22061, 18 jun. 2021. DOI <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.04.050>

TIE, S. F.; TAN, C. W. A review of energy sources and energy management system in electric vehicles. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 20, p. 82–102, abr. 2013. DOI <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.11.077>

TZELEPIS, S. et al. A review study on proton exchange membrane fuel cell electrochemical performance focusing on anode and cathode catalyst layer modelling at macroscopic level. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 151, p. 111543, nov. 2021. DOI <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111543>

URIBE-GODÍNEZ, J.; ALTAMIRANO-GUTIÉRREZ, A. Systematic study of iridium-based catalysts derived from Ir₄(CO)₁₂, capable to perform the ORR and HOR. **Catalysis Today**, v. 374, p. 124–134, ago. 2021. DOI <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.10.031>

VARATHAN, P. et al. Natural aloe vera derived Pt supported N-doped porous carbon: A highly durable cathode catalyst of PEM fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 38, p. 19267–19279, jul. 2020. DOI <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.056>

VOLOCHAEV, V. A. et al. Preparation of Nanostructured Tin(IV) Oxide and Supported Platinum Electrocatalysts Based on It. **Inorganic Materials**, v. 55, n. 11, p. 1125–1131, 1 nov. 2019. DOI [10.1134/S0020168519110165](https://doi.org/10.1134/S0020168519110165)

WAGNER, E.; KOHNKE, H.-J. Another Chance for Classic AFCs? Experimental Investigation of a Cost-Efficient Unitized Regenerative Alkaline Fuel Cell, Using Platinum-Free Gas Diffusion Electrodes. **Fuel Cells**, v. 20, n. 6, p. 718–729, 1 dez. 2020. DOI [10.1002/face.202000083](https://doi.org/10.1002/face.202000083)

WANG, F. et al. A comprehensive review on high-temperature fuel cells with carbon capture. **Applied Energy**, v. 275, p. 115342, out. 2020. DOI <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115342>

WANG, Y. et al. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. **Applied Energy**, v. 88, n. 4, p. 981–1007, abr. 2011. DOI <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.09.030>

WU, Wei *et al.* A novel distributed energy system using high-temperature proton exchange membrane fuel cell integrated with hybrid-energy heat pump. **Energy Conversion and Management**, v. 235, maio 2021. DOI [10.1016/j.enconman.2021.113990](https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.113990).

YANG, C. et al. Approaches and technical challenges to high temperature operation of proton exchange membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 103, n. 1, p. 1–9, dez. 2001. DOI [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00812-6](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00812-6)

YAO, R. et al. Improved Electrocatalytic Activity and Durability of Pt Nanoparticles Supported on Boron-Doped Carbon Black. **Catalysts**, v. 10, n. 8, p. 862, ago. 2020. DOI <https://doi.org/10.3390/catal10080862>

YARAR KAPLAN, B. et al. Platinum nanoparticles decorated carbon nanofiber hybrids as highly active electrocatalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells. **International Journal of Energy Research**, v. 44, n. 13, p. 10251–10261, 25 out. 2020. DOI [10.1002/er.5646](https://doi.org/10.1002/er.5646)

YAZDANIE, M. et al. Well-to-wheel costs, primary energy demand, and greenhouse gas emissions for the production and operation of conventional and alternative vehicles. **Transportation Research Part D: Transport and Environment**, v. 48, p. 63–84, out. 2016. DOI <https://doi.org/10.1016/j.trd.2016.08.002>

YOKOKAWA, Harumi *et al.* Recent Developments in Solid Oxide Fuel Cell Materials. **Fuel Cells**, v. 1, n. 2, p. 117-131, jul. 2001. DOI [10.1002/1615-6854\(200107\)1:2<117::AID-FUCE117>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/1615-6854(200107)1:2<117::AID-FUCE117>3.0.CO;2-Y).

YUAN, Z. et al. Investigation of a small-volume direct methanol fuel cell stack for portable applications. **Energy**, v. 51, p. 462–467, mar. 2013. DOI <https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.12.033>

YUSOFF, Y. N.; SHAARI, N. An overview on the development of nanofiber-based as polymer electrolyte membrane and electrocatalyst in fuel cell application. **International Journal of Energy Research**, v. 45, n. 13, p. 18441–18472, 25 out. 2021. DOI [10.1002/er.7020](https://doi.org/10.1002/er.7020)

ZAIDI, J.; MATSUURA, T. *Polymer Membranes for Fuel Cells*. Springer US, ed. 1. 2009. DOI: [10.1007/978-0-387-73532-0](https://doi.org/10.1007/978-0-387-73532-0)

ZENITH, F.; NA, Y.; KREWER, U. Optimal Concentration Control for Direct Methanol Fuel Cells. **IFAC-PapersOnLine**, v. 48, n. 8, p. 722–727, 2015. DOI <https://doi.org/10.1016/j.ifacol.2015.09.054>

ZHANG, L. et al. Nanocatalyst-Mediated Chemodynamic Tumor Therapy. **Advanced Healthcare Materials**, v. 11, n. 2, p. 2101971, jan. 2022a. DOI [10.1002/adhm.202101971](https://doi.org/10.1002/adhm.202101971)

ZHANG, L. et al. Recent Progress in Precious Metal-Free Carbon-Based Materials towards the Oxygen Reduction Reaction: Activity, Stability, and Anti-Poisoning. **Chemistry – A European Journal**, v. 26, n. 18, p. 3973–3990, 26 mar. 2020. DOI [10.1002/chem.201904233](https://doi.org/10.1002/chem.201904233)

ZHANG, W. et al. Recent Advances in the Marriage of Catalyst Nanoparticles and Mesoporous Supports. **Advanced Materials Interfaces**, v. 9, n. 3, p. 2101528, jan. 2022. DOI [10.1002/admi.202101528](https://doi.org/10.1002/admi.202101528)

ZHAO, W. et al. Mesoporous carbon confined intermetallic nanoparticles as highly durable electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 8, n. 31, p. 15822–15828, 2020. DOI 10.1039/D0TA01437K

ZULIANI, A.; IVARS, F.; LUQUE, R. Advances in Nanocatalyst Design for Biofuel Production. **ChemCatChem**, v. 10, n. 9, p. 1968–1981, 9 maio 2018. DOI <https://doi.org/10.1002/cctc.201701712>

ZULIANI, N.; TACCANI, R. Microcogeneration system based on HTPEM fuel cell fueled with natural gas: Performance analysis. **Applied Energy**, v. 97, p. 802–808, set. 2012. DOI <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.12.089>