

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Fabricação e testes de células a combustível de óxido sólido a etanol direto usando camada catalítica

Shayenne Diniz da Nóbrega

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

Orientador:

Prof. Dr. Fabio Coral Fonseca

São Paulo

2013

DEDICADO
Aos meus pais, Marcos e Eielza.

"A ciência humana de maneira nenhuma nega a existência de Deus. Quando considero quantas e quão maravilhosas coisas o homem compreende, pesquisa e consegue realizar, então reconheço claramente que o espírito humano é obra de Deus, e a mais notável."

Galileu Galilei

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Fabio Coral Fonseca pela brilhante orientação e por ter sido insubstituível na minha vida profissional. Obrigada pela confiança e paciência.

Ao CNPq, IPEN e USP pelo apoio financeiro e infra-estrutura.

Aos professores do Centro de Células a Combustível e Hidrogênio (CCCH), que sempre se disponibilizaram em me ajudar.

Ao *Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces*, pela cordialidade em me disponibilizar todos os equipamentos e infra-estrutura necessários ao meu trabalho, em especial, aos professores Dr. César Steil e Dr. Samuel Georges, por terem transmitido conceitos importantes à minha formação.

Aos colegas de laboratório, em especial à Natália, Roberta, Mauro, Bruno, Sirlane, Lucas e Francisco, pelas discussões, excelentes risadas, amizade, e companhia nos momentos mais difíceis do meu doutorado. Vocês são excelentes psicólogos e terapeutas, dos quais jamais me esquecerei.

Aos colegas do IPEN, em especial aos colegas do Centro de Ciências e Tecnologia dos Materiais (CCTM), que também contribuíram para a realização deste trabalho.

A Mathieu, qui est devenu ma source d'inspiration et m'a appris que la science sans amour est sans valeur.

Aos meus pais e ao meu irmão, pelo apoio e força em todas as escolhas que fiz em minha vida. Simplesmente amo vocês incondicionalmente.

A Deus, por tudo o que sou.

RESUMO

Fabricação e testes de células a combustível de óxido sólido a etanol direto usando camada catalítica

Células a combustível de óxido sólido suportadas no eletrólito de zircônia estabilizada com ítria (YSZ) foram fabricadas usando a técnica do recobrimento por rotação (*spin-coating*) para deposição de catodos de manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM) e anodos compósitos de níquel e YSZ (Ni-YSZ). Parâmetros microestruturais dos eletrodos, tais como espessura, tamanho médio de partículas e temperatura de sinterização foram otimizados, visando reduzir a resistência de polarização da célula e melhorar o seu desempenho. Estes estudos serviram de base para a fabricação de células com camada catalítica para uso com etanol direto. Sobre o anodo Ni-YSZ da célula foi depositada uma camada catalítica de céria dopada com gadolínia (CGO) com 0,1% em peso de irídio (Ir-CGO). A camada catalítica visa reformar o etanol antes do seu contato com o anodo Ni-YSZ, evitando o depósito de carbono na superfície do Ni que inviabiliza o uso de combustíveis primários contendo carbono nestas células a combustível. Inicialmente, a célula a combustível foi testada com etanol e as melhores condições de operação foram determinadas. Em seguida, as células unitárias foram testadas com etanol sem adição de água por períodos de tempo de até 390 horas. As células a combustível a etanol direto com camada catalítica operam no modo de reforma interna gradual, apresentando boa estabilidade e densidades de corrente similares às obtidas na operação com hidrogênio. Após a operação das células a combustível a etanol direto, análises de microscopia eletrônica de varredura mostraram que não houve formação significativa de depósitos de carbono na superfície do Ni, indicando que a camada catalítica de Ir-CGO foi efetiva para operação com o etanol. Testes de células a combustível a etanol direto sem a camada catalítica revelaram uma rápida degradação nas horas iniciais de operação com formação de grandes quantidades de depósitos de carbono identificados visualmente. Considerando-se a operação estável com etanol a seco por tempos relativamente longos de operação, os resultados alcançados representam um avanço significativo e apontam para o desenvolvimento de células a combustível a etanol direto usando-se os componentes tradicionais com a adição de uma camada catalítica.

Palavras-chave: Células a combustível de óxido sólido; otimização microestrutural; operação com etanol; camada catalítica; reforma interna gradual.

ABSTRACT

Solid oxide fuel cells fabrication and operation running direct ethanol using a catalytic layer

Yttria-stabilized zirconia (YSZ) electrolyte supported solid oxide fuel cells were fabricated with spin-coated strontium-doped lanthanum manganite (LSM) cathodes and Ni-YSZ cermet anodes. The microstructural parameters of the electrodes such as thickness, average particle size, and sintering temperature were optimized to decrease the polarization resistance of the single cells and to improve their electrochemical performance. These preliminary studies provided the basis for the fabrication of single fuel cells with a catalytic layer of gadolinia-doped ceria (CGO) and 0.1 wt% iridium (Ir-CGO) deposited onto the anode. The catalytic layer aims at the stable operation with dry (direct) ethanol; it avoids the contact of the alcohol with the anode, preventing the anode degradation by carbon deposition. Initially, the single cells were tested with ethanol and optimized operating parameters were determined. Then, the single cells were operated with anhydrous ethanol for periods of time up to 390 hours. The single cells with catalytic layer operate by the gradual internal reforming of ethanol, with good stability and delivering similar electric current densities as the ones measured using hydrogen as fuel. After single cell operation on direct ethanol, scanning electron microscopy analyses identified no significant carbon deposition on the surface of Ni, indicating that the Ir-CGO catalytic layer was effective for the reforming of ethanol. Such results were compared to the ones of standard single cells operating on dry ethanol, which showed a fast degradation and the formation of large amounts of carbon deposits. Considering the rather stable performance of single cells running on dry ethanol for relatively long times, such results represent a significant advance towards the development of direct ethanol solid oxide fuel cells using the standard components and a catalytic layer.

Key-words: Solid oxide fuel cell; microstructural optimization; direct ethanol; catalytic layer; gradual internal reforming.

SUMÁRIO

RESUMO	5
ABSTRACT	7
LISTA DE ABREVIATURAS	10
1. INTRODUÇÃO	11
1.1. Células a combustível de óxido sólido	11
1.1.1. Componentes de uma SOFC	13
1.1.2. Otimização da microestrutura dos eletrodos em SOFCs	16
1.1.3. Técnicas de deposição dos eletrodos em SOFCs	19
1.1.4. Cinética do eletrodo	19
1.2. Combustíveis alternativos ao hidrogênio em SOFCs	21
1.3. Anodos modificados para SOFCs operando com etanol	22
1.4. Reforma interna gradual	24
1.5. Objetivo	26
2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	27
2.1. Fabricação dos componentes	27
2.2. Fabricação das células simétricas	29
2.3. Fabricação das células unitárias	30
2.3.1. Deposição por pulverização ou <i>wet-spray</i>	31
2.3.2. Deposição por recobrimento por rotação ou <i>spin-coating</i>	32
2.4. Caracterização dos compostos e das células simétricas e unitárias	34
2.4.1. Análises termogravimétrica e térmica diferencial simultânea	34
2.4.2. Difração de raios X	34
2.4.3. Análises de espalhamento de laser	34
2.4.4. Microscopia eletrônica de varredura	34
2.4.5. Caracterização elétrica	34
2.5. Testes de células unitárias	36
2.6. Fabricação das células unitárias para testes com etanol	38
2.7. Testes de conversão e seletividade dos produtos da reforma a vapor do etanol	40
2.8. Testes das células unitárias operando com etanol	41
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
3.1. Caracterização dos compostos	45

3.2. Testes de células unitárias	51
3.2.1. Análise da espessura da <i>CF</i> e <i>CC</i> do catodo em células simétricas	52
3.2.2. Análise da espessura da <i>CC</i> dos eletrodos em células unitárias	56
3.2.3. Análise da espessura da <i>CF</i> do anodo das células unitárias	59
3.2.4. Análise da temperatura de sinterização dos eletrodos	61
3.3. Testes de células unitárias com etanol	68
4. CONCLUSÕES	84
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85

LISTA DE ABREVIATURAS

Abreviatura	Denominação
AC	Ácido Cítrico
ATD	Análise térmica diferencial
CC	Camada coletora de corrente
CF	Camada funcional
CGO	Céria dopada com gadolína
DRX	Difração de raios X
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva de raios X
EG	Etileno Glicol
ϵ_F	Eficiência de Faraday
GIR	Reforma interna gradual
LSM	Manganita de lantânio dopada com estrôncio
LSCM	Manganita cromita de lantânio dopada com estrôncio
MEV-FEG	Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo
OCV	Potencial em circuito aberto
PVB	Poli vinil butiral
PVP	Poli vinil pirolipina
SC	<i>Spin-coating</i>
SOFC	<i>Solid oxide fuel cell</i>
S_x	Seletividade de produtos
t	Espessura
TCD	Detector de condutividade térmica
TG	Termogravimétrica
TPB	Tripla fase reacional
$T_{\text{ sint.}}$	Temperatura de sinterização
TZ-8Y	Zircônia estabilizada com 8 mol.% de ítria
TZ-3Y	Zircônia estabilizada com 3 mol.% de ítria
U_F	Taxa de utilização do combustível
WS	<i>Wet-spray</i>
$X_{\text{ etanol}}$	Conversão do etanol
YSZ	Zircônia estabilizada com ítria

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de fontes alternativas para geração de energia elétrica visando atender a crescente demanda e garantindo a sustentabilidade ambiental para as próximas décadas tem sido um desafio da pesquisa científica ^[1]. No Brasil, algumas medidas vêm sendo consideradas com o objetivo de aumentar o consumo de combustíveis renováveis, por meio dos programas brasileiros de biocombustíveis, através do uso de biodiesel ^[2] e bioetanol ^[3], e do programa brasileiro de hidrogênio. Estes combustíveis/vetores energéticos contribuem para redução da dependência de derivados de petróleo e diminuem os impactos ambientais ^[1,2,3]. Neste contexto, células a combustível despertam grande interesse por permitir a geração sustentável de energia elétrica, ter elevada eficiência e por ser um dispositivo confiável e silencioso durante o seu funcionamento.

1.1. Células a combustível de óxido sólido

Células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem diretamente energia química em energia elétrica e calor pela alimentação contínua de um combustível e de um oxidante ^[4,5,6]. Estes dispositivos são constituídos basicamente por dois eletrodos (anodo e catodo) separados por um eletrólito. A conversão em energia elétrica ocorre por meio de duas reações eletroquímicas, a oxidação de um combustível (tipicamente o hidrogênio) no anodo, do qual os elétrons formados percorrem um circuito externo até o catodo, onde o oxidante (tipicamente oxigênio) é reduzido ^[4,5,6].

As células a combustível são classificadas de acordo com o tipo de eletrólito utilizado, temperatura de operação e espécie iônica transportada pelo eletrólito ^[4]. Neste trabalho são abordadas as células a combustível de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cell – SOFC*).

As células a combustível de óxido sólido têm despertado grande interesse devido à sua elevada eficiência e flexibilidade quanto ao uso de combustível ^[4,5,6]. Entre as vantagens que as SOFCs apresentam em relação aos outros tipos de células a combustível destacam-se a não necessidade do uso de metais nobres como catalisadores, a possibilidade

de serem projetadas em diferentes montagens e a facilidade de gerenciamento de operação e fabricação, uma vez que todos os seus componentes são sólidos ^[4,5,6]. Além disso, as altas temperaturas de operação deste tipo de célula a combustível promovem rápida cinética de reações, permitem a co-geração de energia e calor e possibilitam a conversão de combustíveis como hidrocarbonetos ou alcoóis em hidrogênio ^[7,8,9,10,11,12,13,14].

Entre as possíveis configurações de SOFC as células a combustível planares representam a maior parte dos dispositivos em estudo e consistem em células unitárias retangulares ou circulares que podem ser suportadas no eletrólito ou em um dos eletrodos. O componente suporte deve possuir maior espessura para oferecer estabilidade mecânica à célula unitária ^[4]. O esquema de funcionamento de uma SOFC é mostrado na Fig. 1.1. O princípio de operação das SOFCs envolve a redução da molécula de oxigênio O_2 no catodo, difusão do íon O^{2-} através do eletrólito e oxidação do combustível pelo O^{2-} no anodo. No anodo ocorrem as reações de oxidação do combustível, geralmente hidrogênio, gerando elétrons e produtos gasosos ^[4,5].

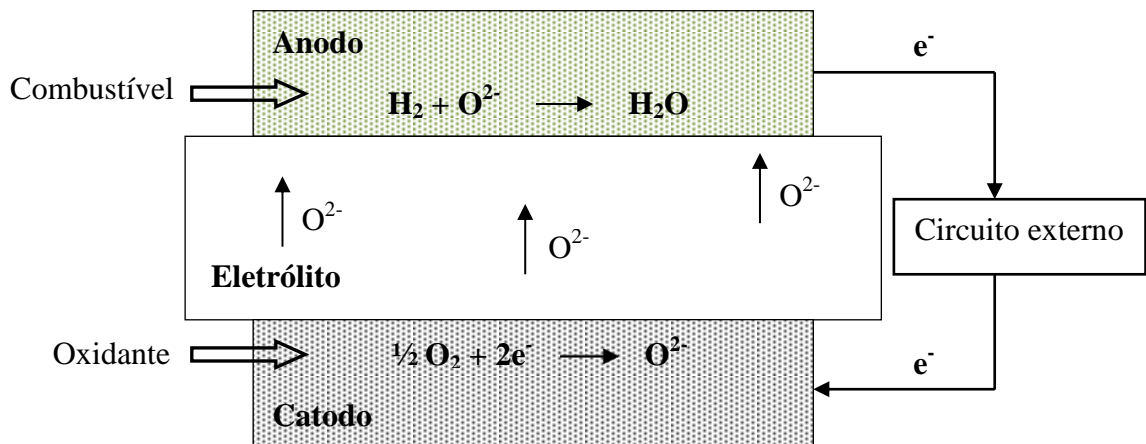


Figura 1.1. Diagrama esquemático do princípio de funcionamento de uma célula a combustível de óxido sólido.

O eletrólito deve ser denso para evitar a mistura dos gases do anodo e catodo e apresentar condutividade iônica adequada. Cada componente deve ter estabilidade química e dimensional em atmosferas de oxidação e/ou redução, compatibilidade química com componentes adjacentes da célula e condutividade adequada. Devem apresentar

coeficientes de expansão térmica similares, para evitar a separação ou fratura durante a fabricação e funcionamento [4,6].

1.1.1. Componentes de uma SOFC

SOFCs convencionais são constituídas por catodos de manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM), eletrólito de zircônia estabilizada com 8 mol% de ítria (YSZ) e anodos *cermet* de Ni-YSZ. Com estes componentes as SOFCs apresentam elevada eficiência para produção de energia elétrica, boa estabilidade e durabilidade quando o hidrogênio é usado como combustível [4,6].

- Eletrólito

O eletrólito para SOFCs deve conduzir íons O^{2-} em temperaturas usuais de operação. As principais funções do eletrólito são: separar os reagentes entre anodo e catodo; bloquear toda corrente eletrônica para que não flua internamente, sendo forçada a fluir em um circuito externo; e promover condução de portadores de carga iônica [4]. A zircônia (ZrO_2) na forma pura apresenta uma condutividade iônica desprezível, no entanto a adição de alguns óxidos divalentes ou trivalentes (Y_2O_3 , Yb_2O_3 , Sc_2O_3 , CaO , MgO , e outros) estabilizam a estrutura cúbica da ZrO_2 , e ao mesmo tempo, aumentando sua concentração de vacâncias de oxigênio [4]. A $\sim 1000^\circ C$, 8 mol% de Y_2O_3 estabiliza a fase da ZrO_2 na forma cúbica, formando vacâncias de oxigênio pela compensação de carga, de acordo com a equação (1.1), usando a notação de Kröger -Vink [4]:



Onde: Y'_{Zr} representa o íon de ítrio que substitui o de íon de zircônio na rede cristalina da zircônia; $V\ddot{o}$ representa a vacância de oxigênio criada para compensar a diferença nas valências entre os cátions; e O_o^x representa o ânion de oxigênio, de carga efetiva nula, ocupando um sítio da rede.

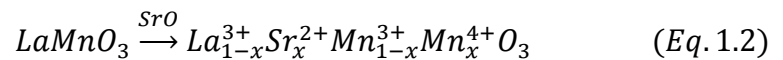
A concentração de vacância de oxigênio dá origem a alta mobilidade do íon oxigênio. A condução do íon oxigênio ocorre na ZrO_2 estabilizada via vacâncias de oxigênio [4].

Outros materiais são estudados para aplicações em eletrólitos em SOFCs, como a céria dopada com gadolína (CGO) e o galato de lantânio dopado com estrôncio e

magnésio. No entanto, o YSZ é o mais utilizado para aplicações como eletrólito devido a sua relativamente elevada condutividade iônica e estabilidade química e física nas atmosferas de oxi-redução [4].

- Catodo

O catodo é a interface entre o oxidante (ar ou oxigênio) e o eletrólito. Os materiais para catodo devem apresentar alta condutividade eletrônica e elevada atividade catalítica para a reação de redução do oxidante, e devem ser suficientemente porosos para facilitar o transporte do oxidante para a interface eletrodo/eletrólito [4,5,15,16]. Os materiais convencionais utilizados como catodos são as manganitas de lantânio (LaMnO_3), que apresentam estrutura do tipo *perovskita*. A dopagem do LaMnO_3 com Sr ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ - LSM) é preferível para uso como catodos em SOFCs devido a sua elevada condutividade eletrônica em atmosferas oxidantes [4,15,16]. A dopagem com Sr aumenta a condutividade eletrônica do LaMnO_3 devido ao aumento da razão $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ pela substituição dos íons La^{3+} por Sr^{2+} , que cria portadores eletrônicos, garantindo a neutralidade elétrica da estrutura, como mostrado na equação (1.2) [4,16].



Assim como a condutividade elétrica, o coeficiente de expansão térmica do LSM também cresce com o aumento da quantidade de íons Sr^{2+} substituído. Devido a isto, as composições da $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ de interesse para SOFCs são $0,4 \leq x \leq 0,2$, para evitar diferentes coeficientes de expansão térmica com o eletrólito [16]. Dependendo do nível de dopagem a família de compostos $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ pode apresentar três diferentes estruturas cristalinas: romboédrica ($0 \leq x \leq 0,5$), tetragonal ($x = 0,5$) e cúbica ($x = 0,7$) [16].

Na fabricação e operação da SOFC, existem alguns problemas relativos à compatibilidade química do material catódico $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ com o eletrólito de YSZ. A manganita apresenta mobilidade de espécies em altas temperaturas que podem se difundir no eletrólito, modificando as características elétricas ou a estrutura do catodo e eletrólito [16,17,18,19,20]. Reações entre LSM e YSZ não são observadas geralmente em temperaturas abaixo de 1200°C [16,17,18,19,20]. No entanto, acima de 1200°C , o LSM reage com YSZ produzindo zirconato de lantânio ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$). Outro produto de reação que também pode ser formado com $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ para maiores quantidades de Sr^{2+} ($x \geq 0,3$) é o zirconato de

estrôncio (SrZrO_3)^[16,17,18,19,20]. A formação do $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ e do SrZrO_3 na interface catodo/eletrólito reduz o desempenho da célula a combustível devido a elevada resistividade elétrica destas fases^[16,17,18,19,20].

Uma estratégia para a otimização do catodo é adicionar YSZ ao LSM para promover aumento da condutividade iônica, aumentando a tripla fase reacional (*Triple Phase Boundary* - TPB), ou seja, a área de contato entre as três fases necessárias para as reações eletroquímicas. Isso é realizado por meio da adição de uma camada do composto (LSM-YSZ), chamada de camada funcional, na qual ocorrem as reações catódicas^[21,22,23,24]. A camada funcional é constituída por materiais do eletrólito e do catodo, possui um coeficiente de expansão térmica mais próxima aos materiais da camada coletora de corrente (LSM) e do eletrólito. No catodo, a proporção LSM-YSZ de 50/50 em peso confere maior área de contato entre catodo/eletrólito, desde que LSM e YSZ apresentem tamanho médio de partículas próximos^[21,22,23,24], melhorando a aderência e a densificação entre o catodo e o eletrólito^[21,22,23,24].

- Anodo

No anodo ocorre a oxidação eletroquímica do combustível. Para minimizar as perdas de polarização nas reações de oxidação os materiais para anodo devem apresentar alta condutividade eletrônica, atividade catalítica suficiente para as reações de oxidação do combustível e porosidade suficiente para permitir o transporte do combustível até a interface anodo/eletrólito e a saída dos produtos de reação^[4,7,8,25]. Devido aos requerimentos de operação em atmosferas de redução e alta condutividade eletrônica, os metais podem ser usados como materiais anódicos em SOFCs. Em SOFCs de altas temperaturas de operação (~ 900°C) e utilizando o eletrólito convencional de YSZ os metais satisfatórios são limitados ao níquel (Ni), cobalto (Co), e metais nobres como a platina (Pt), o paládio (Pd) e o rutênio (Ru)^[4,25]. Quando comparado com o Co, Pt, Pd e Ru, o Ni apresenta melhor atividade catalítica e melhor estabilidade em atmosfera de redução, além disto, também apresenta baixo custo^[4,25]. Para manter a estrutura porosa do material e fornecer as propriedades elétricas e de estabilidade química desejadas para o anodo, o Ni é disperso na superfície do suporte de YSZ. As funções da YSZ no anodo são suportar as partículas do Ni, inibindo a aglomeração das partículas metálicas durante a operação da célula a combustível, contribuir com o transporte iônico e aproximar o coeficiente de expansão térmica do anodo aos dos demais componentes da SOFC^[4,25].

A condutividade elétrica do compósito Ni-YSZ é fortemente dependente da quantidade de Ni. A condutividade do compósito como uma função da quantidade de Ni pode ser descrita por meio da teoria da percolação. O limiar da percolação para a condutividade é de ~ 30 vol.% de Ni [4,25]. Para uso na camada coletora de corrente, compósito Ni-YSZ (60:40 vol.%) têm sido escolhidos por apresentarem excelentes propriedades elétricas e catalíticas para a oxidação do hidrogênio [4,25]. A condutividade elétrica do compósito é dependente da microestrutura, ou seja, quanto menor a área superficial e mais homogêneo o tamanho de partículas, melhor a conectividade entre as partículas do Ni e do YSZ [4,25,26,27,28].

O coeficiente de expansão térmica do Ni é maior que o do YSZ, e diferenças no coeficiente de expansão térmica dos componentes de uma SOFC resultam em tensões térmicas, provocando a fratura, delaminação ou problemas de aderência durante a fabricação e operação [4,25,26]. O coeficiente de expansão térmica do compósito Ni-YSZ aumenta linearmente com a quantidade de Ni. Uma das estratégias utilizadas para minimizar a incompatibilidade entre os componentes é a adição de uma camada funcional de Ni-YSZ (40:60 vol.%) na interface entre a camada coletora de corrente e o eletrólito [4,25,27].

1.1.2. Otimização da microestrutura dos eletrodos em SOFCs

As reações eletroquímicas de oxidação do combustível e de redução do oxidante ocorrem na interface gás (combustível/oxidante), condutor iônico e condutor eletrônico, chamada de tripla fase reacional (TPB) [21,29,30,31,32,34]. Os mecanismos de reação que ocorrem na tripla fase reacional do catodo e do anodo são ilustrados na Fig. 1.2. No anodo os íons oxigênio são conduzidos através do eletrólito e reagem com o combustível em fase gasosa (H_2) nos sítios ativos das reações, formando e conduzindo os elétrons para fora dos sítios. No catodo ocorrem as reações de redução do oxigênio. A transferência de carga ocorre na TPB onde os átomos de oxigênio adsorvidos na superfície do LSM são reduzidos a íons oxigênio e transferidos para o eletrólito de YSZ.

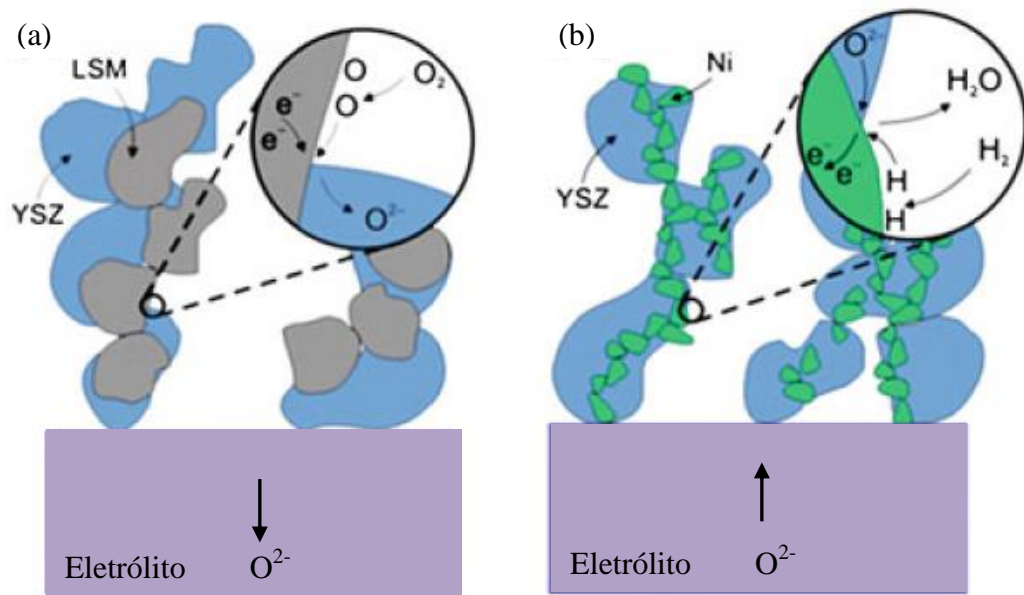


Figura 1.2. Ilustração dos mecanismos da reação de redução na TPB do catodo de LSM-YSZ (a), e da reação de oxidação na TPB do anodo de Ni-YSZ (b) ^[33].

O desempenho dos eletrodos depende da otimização da extensão superficial da TPB, que está relacionada com as características das partículas, como composição, porosidade e tamanho (área superficial). Tamanho de partículas compatíveis aumenta a reatividade entre as três fases, permitindo que as reações de oxidação do combustível no anodo e as reações de redução no catodo ocorram ^[34]. Alguns trabalhos ^[29,30,31] para otimizar o desempenho dos eletrodos em SOFCs foi demonstrado que a espessura, tamanho de partículas e temperatura de sinterização dos compostos dos eletrodos e a fase do eletrólito podem maximizar o número de sítios da TPB ^[21,29,30,31,34].

A condutividade eletrônica, a difusão dos produtos de reação, a difusão dos íons e a difusão do gás (combustível/oxidante) entre a superfície dos eletrodos e a interface eletrodo/eletrólito é limitada, principalmente, pela microestrutura dos materiais de partida de anodo (Ni-YSZ) e de catodo (LSM-YSZ), afetando o desempenho dos eletrodos e da SOFC. Uma microestrutura otimizada deve apresentar excelente conectividade entre as fases responsáveis pela condução iônica e eletrônica ^[21,22,24,29,30,31]. Problemas de conectividade entre as fases da TPB dificultam que as reações eletroquímicas ocorram ^[21,29,30,31]. Se os íons oxigênio não atingem os sítios das reações, se as moléculas do combustível/oxidante em fase gasosa não alcançam os sítios das reações, ou se os elétrons

não podem ser removidos dos sítios, então este sítio não contribui para o desempenho da SOFC.

A camada funcional eletródica é constituída por materiais do eletrólito e do eletrodo, e atua como um local de transição entre as propriedades iônicas e eletrônicas, além de possuir um coeficiente de expansão térmica mais próxima aos dos componentes adjacentes ^[21]. Além disto, a camada funcional confere melhor aderência entre eletrólito/eletrodo e aumenta a extensão da TPB ^[21,22,29]. A camada funcional dos eletrodos é composta por compósitos de Ni-YSZ (material do anodo) e LSM-YSZ (material do catodo), que são constituídos por partículas condutoras de íons (YSZ) e elétrons (Ni e LSM). A Fig. 1.3 ilustra a distribuição de grãos da camada funcional, onde os grãos escuros correspondem à fase condutora de elétrons e os grãos claros correspondem ao condutor iônico. Ainda é possível observar a presença de três situações diferentes da distribuição das fases ^[24,32,34]: A) os grãos de YSZ (mais claros na Fig. 1.3) formam caminhos contínuos que atravessam toda a espessura da camada funcional; B) os grãos de YSZ formam pequenos aglomerados conectados apenas com o eletrólito, não havendo conectividade suficiente para as reações de transferência de carga entre o eletrólito e a camada coletora de corrente; e C) os grãos de YSZ formam aglomerados isolados, que são inativos para a transferência de carga. A extensão da TPB será maximizada se os grãos ao longo de toda a espessura da camada funcional apresentarem uma configuração do tipo A ^[24].

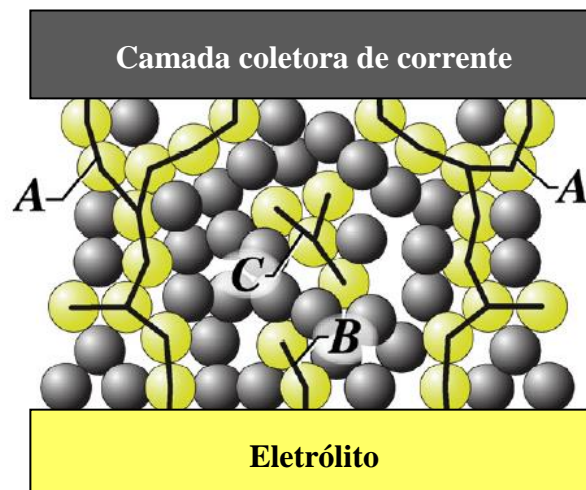


Figura 1.3. Ilustração das diferentes configurações dos grãos da camada funcional do anodo e catodo de SOFCs. Os grãos escuros representam a fase condutora eletrônica (LSM ou Ni), e os grãos claros representam a fase condutora iônica (YSZ) ^[24].

1.1.3. Técnicas de deposição dos eletrodos em SOFCs

Existem várias técnicas para a deposição de camadas dos eletrodos, as quais são classificadas em dois principais grupos: métodos físicos e métodos químicos [35]. Os métodos físicos consistem nas deposições em fase vapor, como as técnicas *sputtering* e por laser pulsado [35,36]. Apesar de grande homogeneidade da superfície depositada e controle de espessura, as deposições em fase vapor apresentam elevado custo e requerem qualificação específica. Nos métodos químicos, as técnicas mais utilizadas são: recobrimento por imersão (*dip coating*), recobrimento por rotação (*spin coating*), deposição eletroforética (*electrophoretic deposition*), impressão em tela (*screen painting*), colagem de barbotina (*slip casting*), pulverização (*wet spray*) e colagem de fita (*tape casting*) [35,36].

A deposição por técnicas químicas são as mais utilizadas devido ao seu baixo custo e rapidez, e apresentam como vantagens a possibilidade de recobrimento de grandes áreas e fácil controle estequiométrico [35,36]. As técnicas de deposição em fase líquida adicionam aditivos orgânicos e solventes ao material componente para preparação de suspensões com propriedades específicas para cada técnica usada. Porém, existe um grande desafio quanto à aderência entre eletrólito/eletrodo e obtenção de uniformidade de superfície e microestrutural dos componentes. Portanto, busca-se a otimização da formulação da suspensão e uma adequação dos parâmetros de deposição [35,36].

A técnica de deposição por *spin-coating* é relativamente simples e de baixo custo para a fabricação de camadas finas em superfícies planas, quando comparada com outras deposições por técnicas químicas. Nesta técnica, a suspensão é depositada por meio de uma aceleração centrífuga na amostra [37]. A espessura da camada é controlada pela quantidade de material depositada, com posterior etapa de secagem. Os parâmetros que afetam a camada depositada são: velocidade e tempo de rotação, viscosidade e fração de sólidos na suspensão e distribuição granulométrica dos particulados [37].

1.1.4. Cinética do eletrodo

- Condições de equilíbrio ($I = 0$)

A descarga de uma célula galvânica corresponde a um processo eletroquímico que pode ser dividido em duas reações de eletrodo. Estas podem ser combinadas para formar uma célula com reação global eletroquimicamente neutra. Neste caso, uma parte dos reagentes é transformada em produtos na célula galvânica, e trabalho elétrico é gerado.

A voltagem (E^0) da célula a combustível em circuito aberto (OCV) pode ser calculada por meio da equação geral de Nernst (1.3):

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (\text{Eq. 1.3})$$

Onde: R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ kJ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); T é a temperatura de operação (K); F é a constante de Faraday ($96.485 \text{ kC kmol}^{-1}$); P é a pressão do sistema (Pa); Q corresponde a fração molar da espécie, concentração do H_2 (60 vol.%) e da H_2O (3 vol.%).

- Potencial da célula e reações de eletrodo ($I \neq 0$)

Na cinética do eletrodo a taxa de reação global é determinada pela etapa mais lenta da reação ^[38]. É nesta etapa que é determinada a magnitude e o tipo do sobrepotencial de eletrodo. Podem ser três os diferentes tipos de sobrepotencial ou de polarização: sobrepotencial por ativação, sobrepotencial por queda ôhmica e sobrepotencial por concentração, representados pela Fig. 1.4.

A polarização por ativação representa a barreira energética devido à transferência de elétrons na interface do eletrólito/eletrodo ^[22,38]. Na polarização por ativação, a etapa dominante da velocidade do processo eletroquímico é a reação de transferência de carga ^[22,38]. Este processo está relacionado principalmente à lenta reação de redução do oxidante no catodo, sendo um processo dominante em baixas densidades de corrente.

A polarização por queda ôhmica ocorre em maiores densidades de corrente que a polarização por ativação, e estão associadas às resistências ôhmicas no interior das células a combustível ^[22,38]. Em SOFCs suportadas no eletrólito a principal polarização está relacionada com a queda ôhmica devido ao eletrólito ser o componente mais espesso e mais resistivo da célula ^[22,38].

Na polarização por transferência de massa ocorre o esgotamento das espécies reagentes na região da tripla fase reacional, e podem ser observadas em altas densidades de corrente ^[22,38]. Isto ocorre quando o consumo do reagente na reação eletroquímica dos eletrodos é mais rápido que a sua chegada ao sítio ativo da reação durante a operação da célula a combustível. Para garantir o contínuo acesso dos reagentes e minimizar esta polarização, os eletrodos devem ser porosos e possuir elevada área interfacial, pois em

geral, eletrodos muito espessos, pouco porosos reduzem a extensão da TPB. As perdas de polarização por transferência de massa ocorrem em altas densidades de corrente ^[22,38].

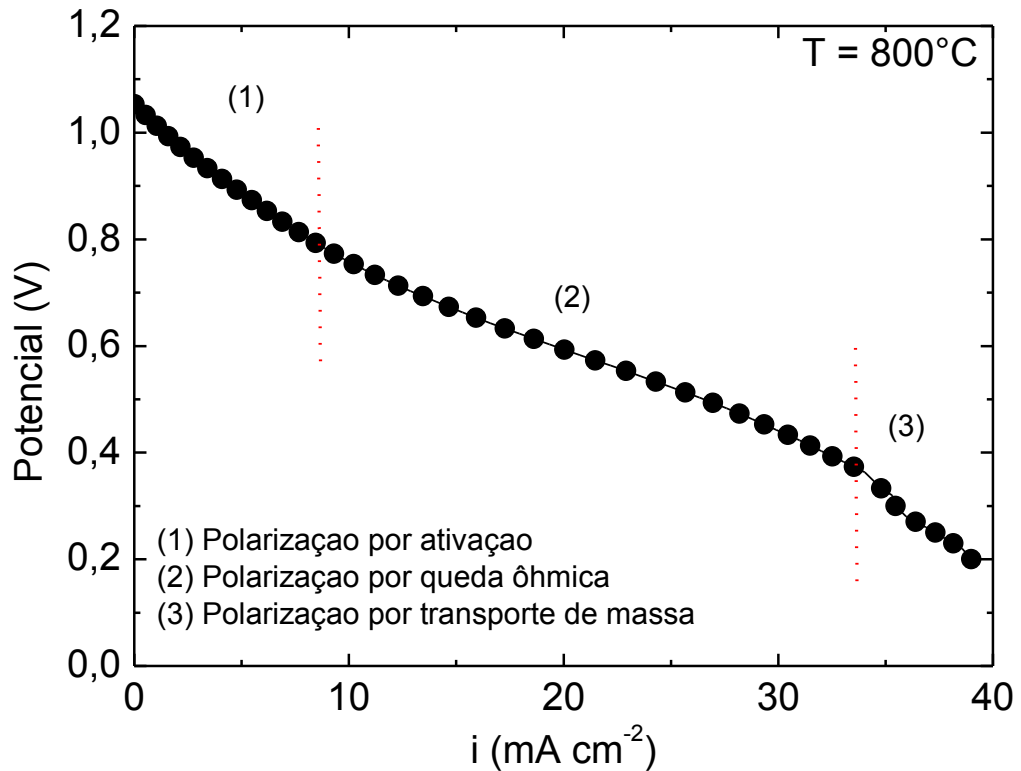


Figura 1.4. Curvas de polarização de uma célula a combustível de óxido sólido, com catodo de LSM, eletrólito de YSZ e anodo de Ni-YSZ, medida a 800°C . As polarizações são indicadas nas faixas típicas de corrente onde são observadas ^[38].

1.2. Combustíveis alternativos ao hidrogênio em SOFCs

Diversos combustíveis têm sido propostos para SOFCs, como o gás natural, hidrocarbonetos, metanol e etanol. Entretanto, um dos combustíveis mais estudados para SOFCs é o metano, derivado do gás natural ^[8,39]. O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos leves encontrada no subsolo, na qual o metano é o principal componente, representando $\sim 70\%$ em volume. A sua composição pode variar dependendo da localização onde o gás é extraído e do seu condicionamento ^[8,39]. O metanol também pode ser convertido em hidrogênio pelo processo da reforma a vapor; no entanto, existem algumas desvantagens quanto ao uso do metanol comparado ao etanol. O metanol provém, na sua grande maioria de fontes fósseis e apresenta maior toxicidade do que o etanol, além de apresentar maior custo.

No entanto, quando combustíveis contendo carbono são alimentados diretamente na SOFC, a atividade catalítica do Ni promove a desidrogenação do combustível [7,8,9,10]. Estas reações formam subprodutos indesejáveis e resultam em depósitos de carbono na superfície do anodo, causando uma redução acentuada no desempenho da célula a combustível [7,8,9,10]. Porém, existe uma distinção entre o carbono originário da fase gasosa (carbono pirolítico) e o carbono depositado com a intervenção da superfície catalítica [40]. O carbono pirolítico ou fuligem é composto por carbono amorfo, e pode ser parcialmente hidrogenado. A formação da fuligem envolve a formação de moléculas, incluindo o etileno (C_2H_4), o acetileno (C_2H_2), e fragmentos como metila e o hidrogênio [40,41]. O carbono catalítico ocorre no anodo por meio das reações de reforma e decomposição. Essas reações dependem das condições de funcionamento do anodo (se as reações eletroquímicas de reforma e oxidação do combustível ocorrem no mesmo material) e da composição inicial do combustível [40,41], determinando as espécies que atingem a camada funcional nos sítios ativos da TPB. Na região da TPB a quantidade de carbono formado é reduzida pela presença da água produzida ou dos íons oxigênio [40,41]. Foi verificada a deposição de carbono com diferentes morfologias (amorfo e fibras) em anodos de Cu-CeO₂ [42] de SOFCs operando com etanol.

A fim de evitar a desativação do anodo convencional de Ni-YSZ devido a formação de depósitos de carbono no Ni, foram propostas algumas soluções [34]: i) adequação da formulação dos materiais anódicos, como melhor relação metal/suporte. ii) utilização de excesso de vapor d'água no combustível, da qual se processa a reforma interna direta do combustível, e evita as condições das quais a deposição de carbono é termodinamicamente favorecida [34]. No entanto grandes quantidades de água no sistema induzem a redução da eficiência global da célula a combustível.

A deposição do carbono nos compósitos Ni-YSZ tem despertado a atenção para a modificação dos materiais anódicos convencionais para que as SOFCs possam operar utilizando combustíveis primários.

1.3. Anodos modificados para SOFCs operando com etanol

Dentre os combustíveis alternativos ao hidrogênio, o etanol se destaca como um combustível renovável [11,12,13,14]. O etanol é normalmente comercializado em duas formas distintas: o etanol anidro (é o etanol purificado que contém < 1% de água) e o etanol hidratado (a quantidade de água > 5%). O etanol é obtido com elevada eficiência a partir da cana de açúcar. Este biocombustível é considerado uma alternativa

economicamente viável como fonte de energia renovável, produzindo baixas emissões de poluentes, trazendo impactos positivos para a economia e o meio ambiente [1,2,3,11,12,13,14]. As perdas estimadas do conteúdo da cana de açúcar para a produção do etanol, seguida da reação do etanol para produção de hidrogênio é inferior a 20% [13]. Além do que, o etanol é um combustível líquido, de fácil armazenamento e transporte, já havendo no país a infraestrutura para produção e distribuição.

Apesar de um número crescente, relativamente poucos estudos são dedicados à utilização de etanol nas SOFCs [43]. Um dos trabalhos pioneiros sobre uso de etanol relatou cálculos termodinâmicos para avaliar a possibilidade do seu uso em SOFCs por meio das reações de reforma a vapor e oxidação parcial [44], determinando-se a razão molar de vapor:etanol necessária para evitar a deposição do carbono na reação da reforma a vapor. Foi indicado que quanto maior a razão vapor:etanol maior será a prevenção para a formação do carbono, sendo 2:1 a razão mínima necessária para evitar a deposição do carbono [45]. No entanto, os trabalhos experimentais pioneiros para SOFCs operando com combustíveis contendo carbono [46,47] por meio da oxidação direta foi o desenvolvimento de anodos baseados em Ni-CeO₂-YSZ [46] e Cu-CeO₂-YSZ [46] e Cu-YSZ [47]. Estes trabalhos serviram de base para a utilização de combustíveis alternativos ao hidrogênio por meio da modificação de anodos. Em 2001, foi proposto um estudo para SOFCs operando com metanol e etanol com vapor d'água, utilizando o processo da reforma a vapor [48]. SOFCs suportadas pelo anodo convencional de Ni-YSZ foram testadas utilizando uma razão molar vapor:etanol de 1:1, a 800°C. Não foi verificada a formação de carbono para esta composição; no entanto, foi observada a deposição de carbono em SOFCs testadas com etanol seco. Também foi demonstrada a viabilidade da reforma a vapor com diferentes alcoóis [49]. Foi observado que a razão molar vapor:etanol de 2:1 evita a deposição de carbono. Também foram testados SOFCs com anodo de LSCM e eletrólito de LSGM para a reforma a vapor do etanol utilizando uma razão molar vapor:etanol de 2:1 [50]. Outros trabalhos relatados de SOFCs a etanol pela reforma a vapor, com substituição do anodo convencional por Ni-ScSZ [11], Cu-CeO₂-YSZ [12], LSCM [51] e LSCM-CGO [51] também utilizam uma razão molar de vapor:etanol maior que 1.

Um número relativamente menor de estudos é encontrado sobre SOFCs a etanol direto, sem adição de vapor, como por exemplo, anodos a base de Cu-Co(Ru)Zr_{0,35}Ce_{0,65}O₂ [52], Pd-La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O₃-YSZ [53] e La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O₃-Ru [54]. Um dos trabalhos pioneiros a utilizar etanol diretamente em SOFCs usou materiais convencionais de catodo de LSM-YSZ, com composição La_{0,65}Sr_{0,35}MnO₃, e anodos de Ni-

YSZ (composição em volume Ni-YSZ de 45:55 e 72:28) e Ni-CGO ^[55]. Foram testadas células a combustível suportadas no anodo para a oxidação direta de etanol com anodo convencional de Ni-YSZ e impregnado com Cu:Ce utilizando uma razão em peso de 50:50 ^[43]. Foi verificada elevada densidade de potência $\sim 0,4 \text{ W cm}^{-2}$ para uma quantidade de vapor de etanol de 17%, a 800°C. No entanto, o desempenho foi mantido estável por apenas 2,5 h. Mais recentemente, foi introduzido o uso de uma camada ativa adicionada sobre o anodo, agindo como um catalisador e uma barreira de difusão, reformando o combustível antes do seu contato com o anodo, prevenindo assim a deposição do carbono na superfície do Ni ^[56]. Nos trabalhos com camada catalítica de Ru-CeO₂, foram obtidos bons desempenhos para a oxidação parcial do propano ^[56]. Também foram testadas camadas catalíticas de Ni-Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂ ^[10] depositadas sobre o anodo convencional. Para SOFCs a etanol, foram utilizados compósitos de Cu-CeO₂ como camada catalítica adicionada sobre o anodo convencional de Ni-YSZ ^[57]. Entretanto, é importante ressaltar que nos estudos com camada catalítica de Cu-CeO₂, também foi adicionado água ao combustível numa razão vapor:etanol maior que 1, e as células a combustível se mostraram estáveis durante longos períodos de operação ^[57].

1.4. Reforma interna gradual

O processo da reforma a vapor para a produção de hidrogênio em SOFCs ocorre geralmente pela adição de grandes quantidades de água no combustível, evitando as condições favoráveis para a formação de carbono ^[10,11,12,39,56,58]. No entanto, a adição de grandes quantidades de água no combustível reduz o rendimento global da célula. A reação da reforma a vapor que é fortemente endotérmica e ocorre principalmente na entrada do anodo, combinada com as reações eletroquímicas que são exotérmicas e ocorrem ao longo do anodo, induz tensões mecânicas devido a grandes gradientes térmicos ao longo do anodo ^[59,60]. Os grandes gradientes térmicos causam restrições mecânicas na superfície do anodo, gerando danos aos componentes cerâmicos e reduzindo drasticamente o tempo útil da célula a combustível.

Para evitar as limitações causadas pela reforma a vapor, a alternativa seria utilizar uma SOFC operando com o combustível alternativo ao hidrogênio sem a adição de vapor d'água, mantendo o desempenho estável sem formação de carbono. Neste sentido, foi proposto o conceito da reforma interna gradual (GIR) ^[61]. No processo da GIR a SOFC pode operar com o combustível alternativo ao hidrogênio sem a adição de vapor d'água, mantendo o rendimento global da célula a combustível próximo ao de operação com

hidrogênio e sem formação de carbono [62,63,64]. O processo da reforma interna gradual consiste na adição de uma camada catalítica porosa sobre o anodo, que age reformando o combustível antes do seu contato com o material anódico. A camada catalítica porosa permite a difusão do combustível por toda a espessura da camada, e a saída dos produtos de reação [61,62,63,64]. A GIR se baseia em diferentes locais para a ocorrência das reações da reforma a vapor do combustível, que produz hidrogênio em um sítio catalítico específico, e da oxidação eletroquímica do hidrogênio, que ocorre na região da tripla fase reacional, produzindo vapor d'água. Assim, permite a aplicação dos melhores materiais para cada função, permitindo uma elevada eficiência de cada etapa [61,62,63,64]. Um esquema do princípio da GIR associada com a camada catalítica é mostrado na Fig. 1.5 usando o etanol como combustível. A água formada pela oxidação eletroquímica do H₂ no anodo reage com o etanol na camada catalítica. As moléculas de água, que são geralmente desperdiçadas nas reações da SOFC em alta temperatura, são utilizadas neste processo como reagente para a reação de reforma [61,62,63,64]. Desta forma, ambas as reações catalíticas e eletroquímicas se auto sustentam na GIR [64].

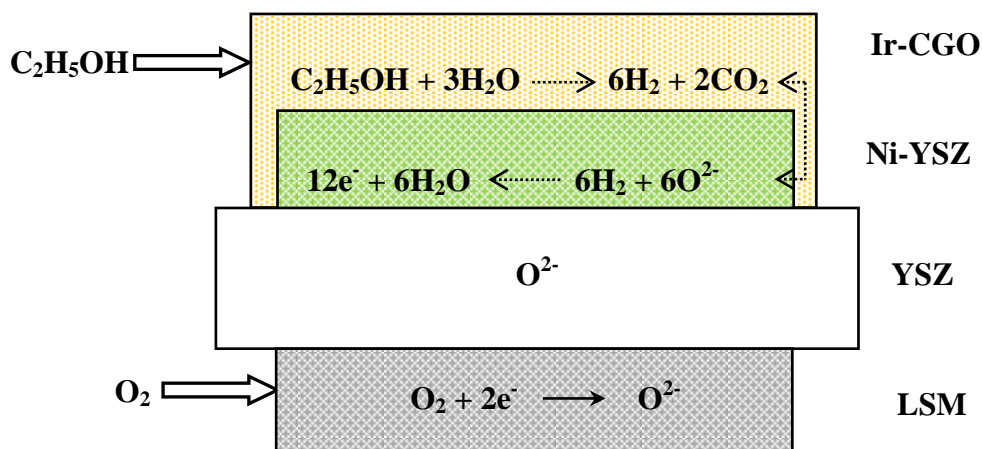


Figura 1.5. Esquema da reforma interna gradual em uma SOFC operando com metano e etanol. A célula unitária é composta por catodo de LSM, eletrólito de YSZ, anodo de Ni-YSZ e camada catalítica de Ir-CGO [62,63].

Na GIR a conversão do combustível em hidrogênio não é restringida apenas na entrada do anodo, pois se processa gradualmente ao longo do anodo por meio da formação da água a partir da oxidação eletroquímica do hidrogênio [59,60]. No processo da GIR, o fenômeno de transferência de calor das reações exotérmicas (reação eletroquímica) e

endotérmicas (reforma catalítica) é mais controlado e distribuído uniformemente da superfície do anodo. A não localização destas reações evita as tensões térmicas causadas pelos grandes gradientes térmicos e aumenta o tempo útil da célula a combustível ^[59,60].

Um ponto importante é desenvolver materiais catalíticos resistentes à deposição do carbono. Baseados nos estudos nos quais a céria demonstrou boa atividade catalítica para decomposição do etanol, pesquisas mais recentes têm sido propostas para catalisadores de céria dopada com gadolína (CGO) visando à reforma do etanol ^[65,66]. A céria apresenta condutividade eletrônica adequada devido a redução do Ce^{4+} para Ce^{3+} , e a sua dopagem com íons trivalentes, como Gd^{3+} , aumenta a condutividade iônica do material. Portanto, catalisadores de CGO apresentam elevada condutividade mista, atividade catalítica para conversão do etanol e seletividade ^[65,66]. No entanto, em temperaturas próximas as de operação da SOFC (900°C) utilizando CGO como catalisador, foram produzidos eteno e acetaldeído ^[65,66] como subprodutos das reações de desidratação e desidrogenação do etanol, reduzindo a produção do H_2 ^[65,66]. A impregnação de 0,1% em massa de Ir no suporte CGO (Ir-CGO) evita a produção de eteno e acetaldeído a 900°C, aumentando a produção do H_2 e prevenindo a formação do carbono. Recentemente, catalisadores de Ir-CGO exibiram elevada atividade catalítica sob condições deficitárias de vapor d'água para a reforma do metano ^[60], e o desempenho da SOFC alimentada com metano ^[62,63,64] se mostrou similar ao desempenho com hidrogênio, indicando que combustíveis contendo carbono podem ser convertidos diretamente em hidrogênio na camada catalítica, sem a adição de água ao combustível e sem formação de carbono no anodo. Os resultados de SOFCs operando com metano utilizando o processo da reforma interna gradual mostraram que o desempenho foi satisfatório e a célula permaneceu estável por ~ 80 horas ^[62].

1.5. Objetivo

O objetivo deste trabalho foi otimizar a microestrutura dos eletrodos de células a combustível unitárias por meio do controle i) da espessura das camadas funcionais e coletoras de corrente; ii) da temperatura de sinterização; e iii) do tamanho médio de partículas das camadas eletródicas. Estas etapas visaram à adição de uma camada catalítica sobre o anodo da célula para se avaliar seu desempenho eletroquímico operando com etanol anidro, por meio do processo da reforma interna gradual.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão descritos os procedimentos de síntese dos materiais usados como anodo e catodo, a fabricação das células simétricas e unitárias e sua caracterização microestrutural e eletroquímica.

2.1. Fabricação dos componentes

Foram preparadas células unitárias suportadas no eletrólito em substratos de zircônia estabilizada com 8 mol% de ítria - YSZ (TZ-8Y, Tosoh) com dois diâmetros: 20 mm (utilizadas para otimização dos parâmetros microestruturais) e 56 mm (usadas nos testes de operação com etanol, utilizando os parâmetros otimizados). As células unitárias suportadas no eletrólito foram escolhidas por ser um procedimento estabelecido pelo grupo. Para a preparação das células a combustível foram usados pós comerciais do eletrólito e foram sintetizados por técnicas químicas os compostos do anodo e do catodo.

Suportes de YSZ foram produzidos por compactação uniaxial de 1 ton cm^{-2} e pré-sinterizados a 1400°C por 1 h ao ar. Após a sinterização, a espessura do eletrólito foi reduzida utilizando uma retífica adiamantada. Em seguida, fez-se um segundo tratamento térmico a 1600°C por 1 h ao ar, para eliminação das tensões mecânicas resultantes do processo de retificação. A espessura final do eletrólito foi $\sim 500 \mu\text{m}$.

As manganitas de lantânio com substituição parcial do La^{3+} por Sr^{2+} foram sintetizadas pelo método de Pechini ^[67]. O método de Pechini consiste em distribuir os cátions atômica e por meio de uma estrutura polimérica, na qual a parte orgânica será eliminada. Três compostos com diferentes composições do sítio A da estrutura perovskita foram preparados: $(\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20})_{0,9}\text{MnO}_3$ (LSM18), $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ (LSM20) e $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$ (LSM30) e testados como material do catodo. A preparação do pó precursor do catodo seguiu o procedimento ilustrado no fluxograma da Fig. 2.1. Como materiais de partida foram utilizados nitrato de lantânio III hexahidratado - $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, pureza 99,99%), nitrato de estrôncio tetra hidratado - $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, pureza 99%) e acetato de manganês II tetra hidratado - $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, pureza 99%). Inicialmente ácido cítrico (AC) (Fluka, pureza 99,5%) e manganês foram

misturados sob constante agitação e aquecimento $\sim 80^\circ\text{C}$ em água destilada, formando uma solução aquosa, e após 15 minutos, os nitratos foram adicionados à solução aquosa. Por último, foi acrescentado etileno glicol (EG) (Aldrich, pureza 99,8%) à solução e mantidos o aquecimento e agitação. A relação AC:EG foi de 60:40 em massa, e a relação molar entre AC e cátions metálicos foi de 3:1. Este excesso de ácido cítrico visa evitar a precipitação de cátions durante a síntese. O excesso de água é removido por evaporação, formando uma resina polimérica viscosa. A alta viscosidade da resina formada favorece a baixa mobilidade catiônica, minimizando a segregação do cristalito/aglomerado do material formado^[67]. A resina formada foi pré-calcinada a 300°C por 1 h para eliminação parcial da matéria orgânica, e em seguida calcinada a 800°C por 1 h para obtenção da fase desejada. O pó foi desaglomerado em almofariz de ágata após os tratamentos térmicos a 300°C e a 800°C . O tempo de calcinação a 800°C foi variado entre 1 h e 3 h para o LSM30. Foi realizada uma etapa de moagem para os pós catódicos 50LSM-50YSZ e LSM. Na etapa de moagem, os pós de LSM-YSZ e LSM foram suspensos em etanol e moídos por 16 h em moinho de bolas, com meios de moagem de zircônia (TZ-3Y, Tosoh) com diâmetro de 8 mm. Após a evaporação completa do etanol em estufa, a 100°C , o pó moído foi desaglomerado em almofariz de ágata.

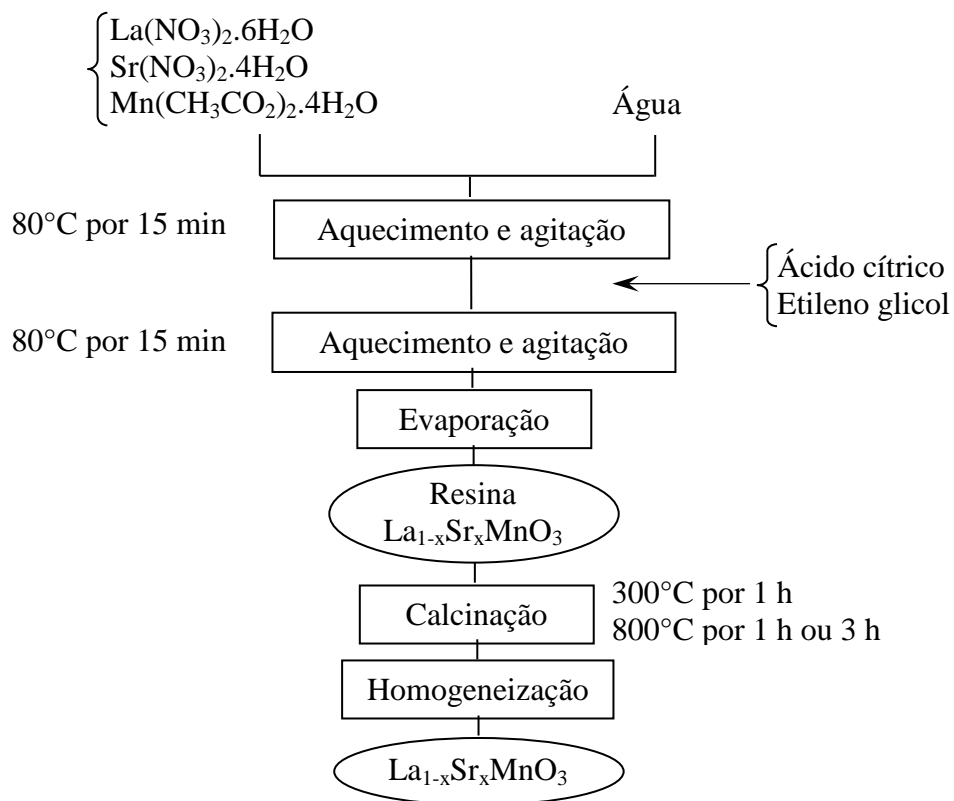


Figura 2.1. Fluxograma do procedimento de síntese do $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

Compósitos de NiO-YSZ, precursores do anodo, foram preparados pela técnica da mistura líquida ^[68]. Foram preparadas duas composições relativas dos compósitos 40NiO-60YSZ e 60NiO-40YSZ para uso nas camadas funcional e coletora de corrente, respectivamente. Este processo consiste na evaporação do solvente de uma dispersão do pó de YSZ em uma solução de acetato de níquel II tetrahidratado ($C_4H_6NiO_4 \cdot 4H_2O$, Aldrich, pureza 99%) e etanol, sob agitação e aquecimento a $\sim 70^\circ C$. Após a evaporação do etanol, o pó foi calcinado a $450^\circ C$ por 5 h ao ar para remoção da matéria orgânica. Em seguida, foi realizada uma etapa de moagem do pó da camada anódica 40NiO-60YSZ, utilizando as mesmas condições de moagem das camadas catódicas, descritas na síntese do catodo. A preparação do pó precursor do anodo seguiu o procedimento ilustrado no fluxograma da Fig. 2.2.

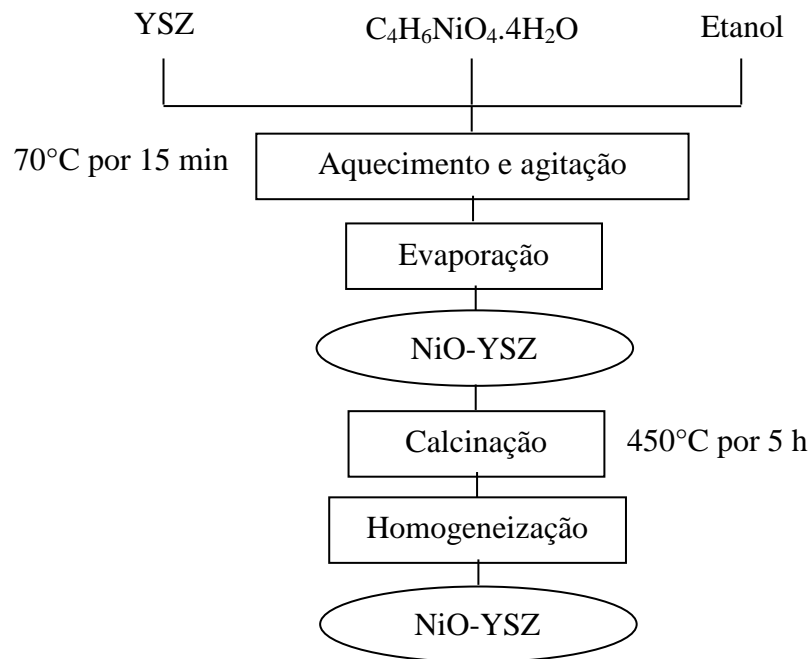


Figura 2.2. Fluxograma do procedimento de síntese do NiO-YSZ.

2.2. Fabricação das células simétricas

As células simétricas foram fabricadas utilizando substratos de YSZ com diâmetro de 20 mm e espessura $\sim 500 \mu m$. As camadas anódicas ou catódicas foram depositadas por meio da técnica do revestimento por rotação (*spin-coating* - SC). Nesta técnica as suspensões foram formuladas com 5,5% em peso de etilcelulose (Aldrich) dissolvida em 94,5% em peso de terpineol (Aldrich), sob agitação e temperatura constante

de $\sim 80^{\circ}\text{C}$. Após a completa dissolução da etilcelulose no terpineol, foram adicionados 40% em peso de composição da camada eletródica e misturados durante 15 h em moinho de bolas com meios de moagem de TZ-3Y.

Os substratos de YSZ foram fixados à vácuo na plataforma giratória do *spin coater* (Laurell, WS-400B-6NPP/LITE). As suspensões das camadas eletródicas foram depositadas e recobertas no substrato por meio de uma aceleração centrífuga, com velocidade de 6000 rpm durante 5 s. Após cada camada depositada, foi feita uma etapa de secagem em uma chapa aquecedora a 100°C por 10 min para a evaporação do solvente.

Para a fabricação das células simétricas, as camadas catódicas foram depositadas por *SC* em ambos os lados do eletrólito. Após as deposições, o catodo foi sinterizado a 1150°C , com espessuras (t) nominais totais variando entre $\sim 60\ \mu\text{m}$ e $80\ \mu\text{m}$. As sinterizações das camadas foram realizadas ao ar (forno Lindberg). As células com catodos simétricos fabricadas possuem a configuração catodo/eletrólito/catodo, com o catodo contendo duas camadas, camada funcional (*CF*) de LSM-YSZ (50/50 peso%) e a camada coletora de corrente (*CC*) de LSM. A configuração das células com catodos simétricos é mostrada na Fig. 2.3.

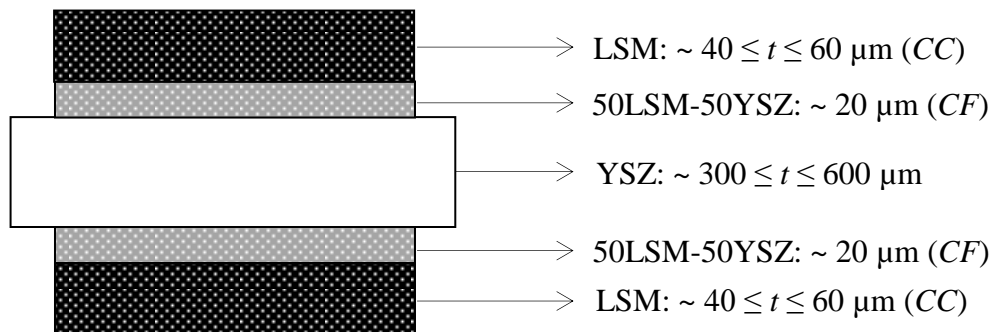


Figura 2.3. Esquema de montagem das células com catodos simétricos.

2.3. Fabricação das células unitárias

As células unitárias fabricadas possuem cinco camadas: (a) catodo contendo duas camadas, a camada funcional (*CF*) de LSM-YSZ (50/50 peso%) e a camada coletora de corrente (*CC*) de LSM; (b) o eletrólito de YSZ; (c) anodo contendo duas camadas, a *CF* de NiO-YSZ (40/60 vol.%) e a *CC* de NiO-YSZ (60/40 vol.%). Imagens das células unitárias fabricadas são mostradas na Fig. 2.4.

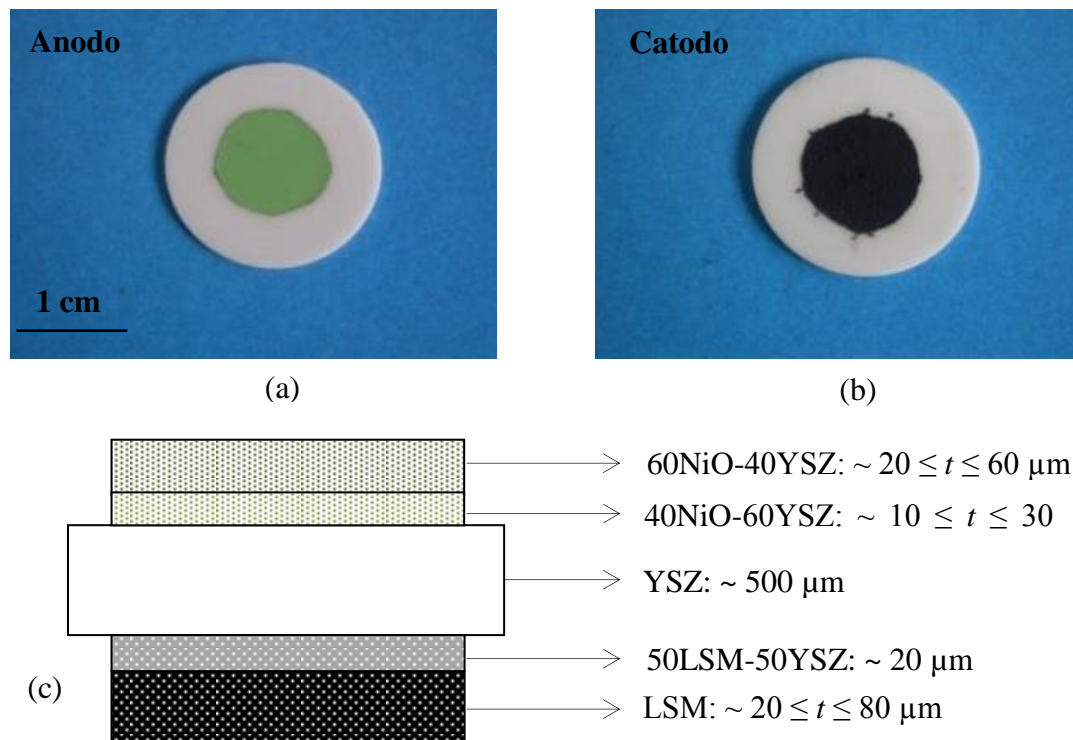


Figura 2.4. Imagem das camadas anódicas (a) e catódicas (b) com as respectivas composições e espessuras nominais. Esquema dos eletrodos depositados sobre o eletrólito, acima o anodo NiO-YSZ e, abaixo o catodo LSM (c).

2.3.1. Deposição por pulverização ou *wet-spray*

Anodo e catodo foram depositados no substrato de YSZ por meio de pulverização (*wet-spray* – *WS*) apenas para os testes de composição do LSM. Foram preparadas suspensões para as camadas eletródicas: a) Catodo: LSM-YSZ (50/50% peso) e LSM para *CF* e *CC*, respectivamente; e b) Anodo: NiO-YSZ (40/60 vol.%) e NiO-YSZ (60/40 vol.%) para *CF* e *CC*, respectivamente. Nesta técnica, as suspensões foram formuladas à base de 10% em massa e 90% em volume de etanol. Foram dissolvidos em banho de ultrassom (UNIQUE, 1400A) 1% em massa de etilcelulose (Aldrich) e 9% em massa do pó precursor em relação a 90% em volume de etanol, durante 0,5 h. A etilcelulose age como dispersante, permitindo manter as partículas em suspensão na dispersão. A deposição por *WS* foi feita utilizando um aerógrafo (Pneumatic Sagyma, SW781) conectado a um compressor, com pressão de ar comprimido de 6 bar. Os substratos de YSZ foram fixados em uma plataforma plana, e o spray contendo a suspensão foi acionado durante 5 segundos a uma distância entre o aerógrafo e o substrato

~ 30 cm. Inicialmente foram depositadas as camadas do anodo, e no intervalo de cada deposição as camadas foram secas em uma chapa aquecedora ~ 100°C por 10 minutos. O anodo foi sinterizado a 1400°C por 1 h com espessura (t) nominal total ~ 40 μm . Em seguida, foram depositadas as camadas do catodo, seguindo o mesmo procedimento do anodo, e após as deposições, o catodo foi sinterizado a 1200°C por 1 h, com t nominal total ~ 40 μm . A área ativa dos eletrodos foi ~ 0,78 cm^2 .

2.3.2. Deposição por recobrimento por rotação ou *spin-coating*

Após a seleção da composição ótima do LSM, para os demais testes de células a combustível unitárias, os eletrodos foram depositados por meio da técnica de recobrimento por rotação (*spin-coating* - *SC*). Foram preparadas suspensões para as camadas eletródicas: a) Catodo: LSM-YSZ (50/50% peso) e LSM para *CF* e *CC*, respectivamente; b) Anodo: NiO-YSZ (40/60 vol.%) e NiO-YSZ (60/40 vol.%) para *CF* e *CC*, respectivamente. Detalhes sobre a deposição por rotação já foram descritos na fabricação das células simétricas, na seção 2.2.

Após as deposições, as sinterizações das camadas foram realizadas em atmosfera de ar (forno Lindberg) em diferentes temperaturas. Foram depositadas primeiramente as camadas do anodo, seguidas das etapas de secagem e sinterização, depois as camadas catódicas seguidas destes tratamentos térmicos. A camada anódica foi sinterizada em diferentes temperaturas (1300°C, 1350°C e 1400°C) com espessuras nominais totais variando entre ~ 40 μm e 80 μm . As camadas do catodo foram sinterizadas nas temperaturas de 1100°C, 1150°C e 1200°C, com espessuras nominais totais variando entre ~ 40 μm e 100 μm . A área eletródica ativa foi ~ 0,78 cm^2 que corresponde a um círculo de 1 cm de diâmetro.

Para a otimização microestrutural das células unitárias, uma extensa série de experimentos foi realizada variando-se sistematicamente parâmetros microestruturais e de processo, como as espessuras das camadas, tamanho médio de partículas e temperatura de sinterização, mostrados na Tab. 2.1.

Tabela 2.1. Parâmetros de fabricação da célula unitária: espessura da *CC* do anodo e catodo, espessura e moagem da *CF* do anodo, temperatura de sinterização do anodo e catodo e tempo de calcinação do pó precursor do catodo

Parâmetros otimizados	Catodo			Anodo			
	Calcinação	<i>CF</i> (μm)	<i>CC</i> (μm)	Tsint. ($^{\circ}\text{C}$)	<i>CF</i> (μm)	<i>CC</i> (μm)	Tsint. ($^{\circ}\text{C}$)
A) Composição do LSM	800 $^{\circ}\text{C}$ /1h	10	30	1200	10	30	1400
B) Espessura da <i>CC</i> do anodo e catodo	800 $^{\circ}\text{C}$ /1h	20	<div style="display: flex; align-items: center;"> { 20 40 60 80 </div>	1200	20	<div style="display: flex; align-items: center;"> { 20 40 60 </div>	1400
C) Espessura da <i>CF</i> do anodo	800 $^{\circ}\text{C}$ /1h	20	60	1200	<div style="display: flex; align-items: center;"> { 10 20 30 </div>	40	1400
D) Moagem da <i>CF</i> do anodo	800 $^{\circ}\text{C}$ /1h	20	60	1200	<div style="display: flex; align-items: center;"> { 10 20 30 </div>	40	1400
E) Temperatura de sinterização do eletrodo	800 $^{\circ}\text{C}$ /1h	20	60	<div style="display: flex; align-items: center;"> { 1100 1150 1200 </div>	20	40	<div style="display: flex; align-items: center;"> { 1300 1350 1400 </div>
F) Espessura da <i>CF</i> do catodo	800 $^{\circ}\text{C}$ /1h	<div style="display: flex; align-items: center;"> { 10 20 30 </div>	60	1150	-	-	-
G) Moagem da <i>CF</i> do catodo	800 $^{\circ}\text{C}$ /3h	20	60	1150	20	40	1400

2.4. Caracterização dos compostos e das células simétricas e unitárias

2.4.1. Análises termogravimétrica e térmica diferencial simultâneas

O comportamento térmico dos compostos foi estudado por meio de análise termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (ATD) simultâneas, usando equipamento Setaram Labsys, entre a temperatura ambiente e 1200°C com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ e de resfriamento de 20°C min⁻¹, sob fluxo de ar sintético de 3 L h⁻¹.

2.4.2. Difração de raios X

A caracterização das fases foi realizada por meio de medidas de difração de raios X (DRX) na faixa angular de 20° a 90° (2 θ), com passo de 0,05° e tempo de contagem de 2 s por passo, usando radiação K α do Cu em um difratômetro de raios X Desktop MiniFlex, Rigaku. A partir dos dados de DRX foram calculados os parâmetros de rede utilizando o software Powder 7 (N. Dragoe, University Paris Sud).

2.4.3. Análises de espalhamento de laser

A influência das etapas de moagem na distribuição de tamanhos de partícula nos pós usados na preparação das camadas eletródicas foi avaliada por meio de análises de espalhamento de laser em um equipamento Malvern. As dispersões foram preparadas em ultrassom por 1 min com álcool isopropílico.

2.4.4. Microscopia eletrônica de varredura

A caracterização microestrutural, envolvendo a análise de tamanho de grão e de espessura das camadas anódicas e catódicas, foi realizada por meio de observações por microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (MEV-FEG), em um microscópio Quanta 600 FEG (FEI), na seção transversal das amostras fraturadas e recobertas com platina.

2.4.5. Caracterização elétrica

Os contatos elétricos das células simétricas foram preparados sobre ambos os lados do catodo com tinta de platina, e tratados termicamente a 800°C por 1 h. As propriedades elétricas das células simétricas foram avaliadas por meio de medidas de espectroscopia de impedância $Z(\omega, T)$. As células simétricas foram inseridas em um sistema construído pelo IPEN para medidas elétricas pelo método das duas pontas de

prova. Este sistema consiste de um forno resistivo vertical, com atmosfera controlada, e de uma câmara porta-amostras com capilares de alumina e fios de platina, mostrados na Fig. 2.5. As medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas com o auxílio de um analisador de frequências Solartron SI 1260, com frequência variando entre 10 MHz e 1 Hz e amplitude de 100 mV. A temperatura foi controlada por um termopar tipo K próxima a amostra. A temperatura ambiente de referência do termopar é medida na junção do termopar com um sensor eletrônico e monitorada com um multímetro digital Keithley DM2000. As medidas foram realizadas automaticamente por um microcomputador com interface GPIB, National Instruments, e de um software desenvolvido na plataforma LabView, que controla os equipamentos de medida. As medidas foram realizadas a 800°C ao ar.

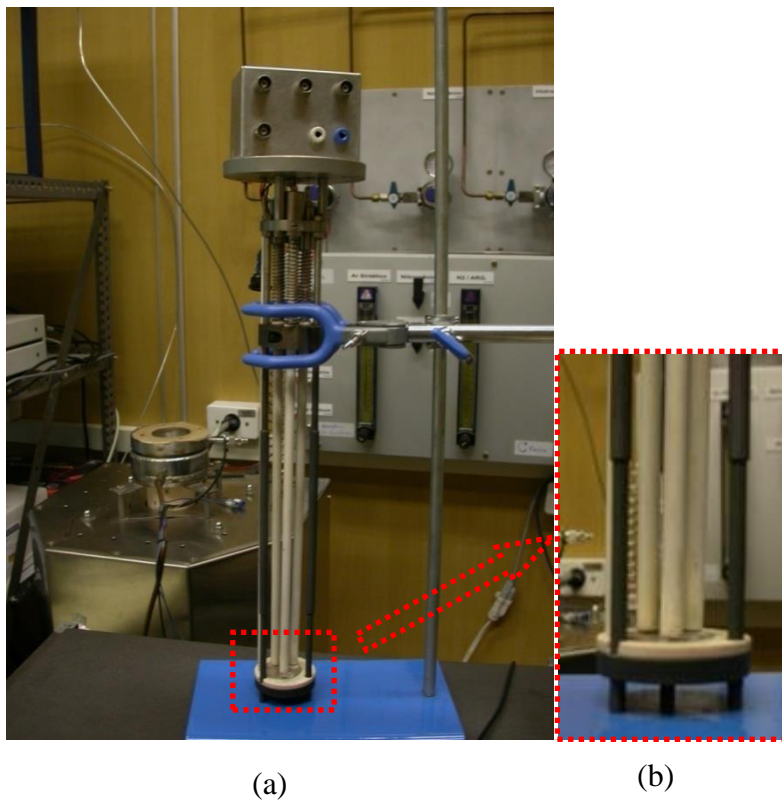


Figura 2.5. Imagem da câmara porta-amostras (a), ao fundo observa-se o forno vertical. Detalhe da configuração usada nas medidas elétricas 2 pontas de prova (b).

2.5. Testes de células unitárias

A caracterização eletroquímica das células unitárias foi realizada por meio de medidas de curva de polarização (i-V).

Os contatos elétricos das células unitárias foram preparados por meio de uma tela de platina fixados sobre os eletrodos com tinta de platina e tratados termicamente a 800°C por 1 h. Imagens do sistema de testes de bancada de células unitárias construído no IPEN são mostradas na Fig. 2.6. Para a caracterização eletroquímica e os testes de degradação com etanol a célula a combustível foi selada na extremidade de um tubo de alumina (Fig. 2.6a) com cimento cerâmico Aremco Cerambond 552, curado a 29°C por 3 h, a 93°C por 2 h e 260°C por 2 h.

O tubo de alumina com a amostra na extremidade (Fig. 2.6a) foi inserido em um tubo de quartzo, no qual flui a atmosfera de ar sintético utilizado como oxidante no catodo, e esse conjunto foi fixado em um forno resistivo horizontal (Fig. 2.6b), acoplado a um sistema de flanges metálicas que permite a alimentação e remoção de gases, o contato elétrico (Fig. 2.6c) e o monitoramento da temperatura. Os reagentes usados para as medidas eletroquímicas foram hidrogênio umidificado (3 vol.%) e ar sintético, ambos com fluxo de 3 L h⁻¹ ajustados por controladores de fluxo mássico (MKS). Para os testes de degradação da célula unitária foi utilizado como combustível vapor de etanol carregado por N₂ na proporção etanol/N₂ : 14/86%, com fluxo total de 3 L h⁻¹ e medidas a 850°C. Para a produção da quantidade de vapor necessária, o etanol foi mantido em um banho térmico ~ 33°C. A temperatura da célula foi medida próxima ao catodo por meio de um termopar tipo K e de um sensor como referência de temperatura ambiente. O monitoramento dos fluxos de gases e da temperatura foi feito por meio de interface serial e por um multímetro multicanal Keithley DM2000 com interface GPIB, respectivamente, conectadas a um microcomputador que executa um software desenvolvido na plataforma LabView. As propriedades eletroquímicas das células unitárias foram obtidas na temperatura de 800°C utilizando sistemas de medidas eletroquímicas Zahner IM-6, controlados por microcomputador.

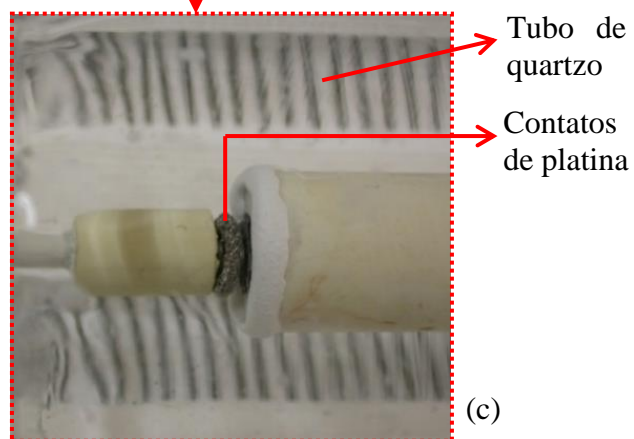
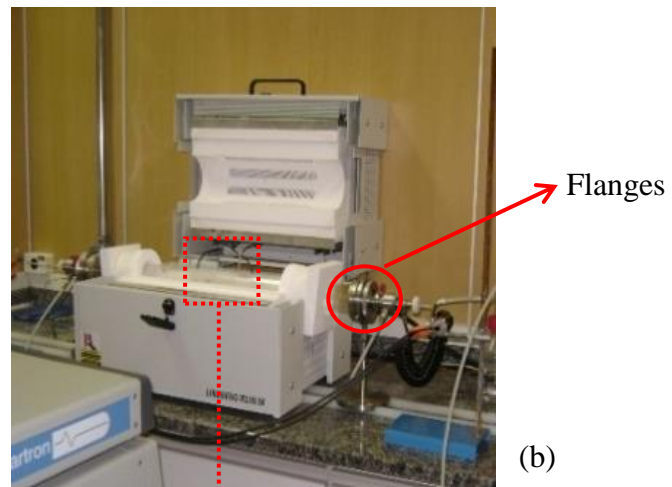
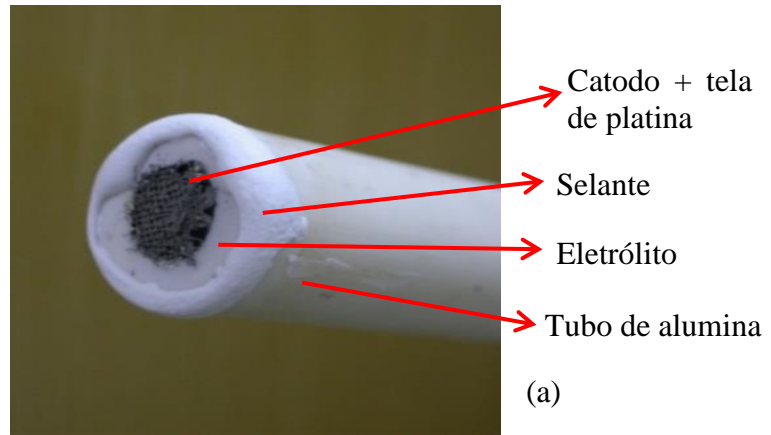


Figura 2.6. Célula unitária com contato elétrico de Pt selada no tubo de alumina (face do catodo) (a), imagem do sistema de testes de células unitárias (b) e detalhe dos contatos elétricos do catodo (c).

2.6. Fabricação das células unitárias para testes com etanol

Células unitárias com camada catalítica depositada sobre o anodo foram fabricadas e testadas com hidrogênio, etanol e metano. Os suportes cerâmicos de YSZ das células unitárias (com diâmetro 56 mm e espessura 1,2 mm) foram fabricados no *Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces* (LEPMI, Grenoble, França). Os materiais utilizados como anodo e catodo das células unitárias foram sintetizados e depositados sobre o eletrólito no IPEN, de acordo com o procedimento desenvolvido para as células de 20 mm de diâmetro, descrito anteriormente. A síntese da camada de Ir-CGO foi realizada pelo *Institut de Catalyse et l'Environnement de Lyon* (IRCELYON, Lyon, França). A camada catalítica consiste em um suporte de céria dopada com gadolínia ($\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-x}$, CGO) com adição de 0,1% mol de Ir (Ir-CGO). Este catalisador foi preparado pela técnica da impregnação, que consiste no aquecimento de uma suspensão do pó de CGO (Praxair) em uma solução aquosa de acetilacetonato de Ir^{3+} (Alfa Aesar) com uma etapa final de calcinação a 350°C. Detalhes da preparação do catalisador foram descritos na Ref. [69].

Anodo e catodo foram depositados sobre o eletrólito utilizando a técnica por *spin coating* de acordo com os parâmetros otimizados descritos anteriormente, ou seja, a camada do anodo foi sinterizada a 1400°C por 1 h com espessura total ~ 60 μm (~ 20 μm da *CF* e ~ 40 μm da *CC*) e o catodo foi sinterizado a 1150°C por 1 h com espessura total ~ 80 μm (~ 20 μm da *CF* e ~ 60 μm da *CC*). A área ativa dos eletrodos foi ~ 13,8 cm^2 . Previamente à deposição da camada catalítica foram preparados os contatos elétricos sobre o anodo usando fios e tinta de ouro, na configuração mostrada na Fig. 2.7. Os fios de ouro foram fixados na borda do anodo com um cimento para cerâmica e a tinta de ouro, e tratada termicamente a 800°C por 1 h.

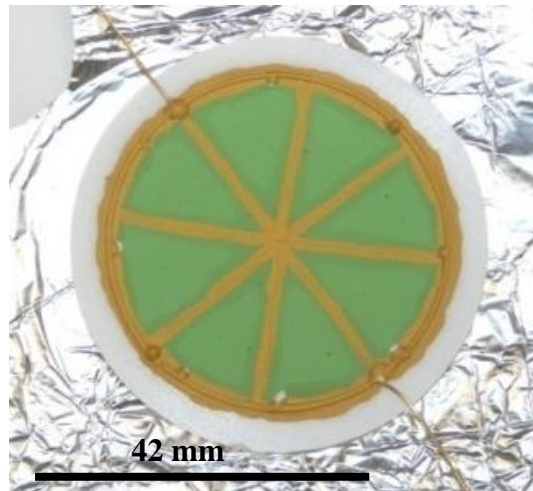
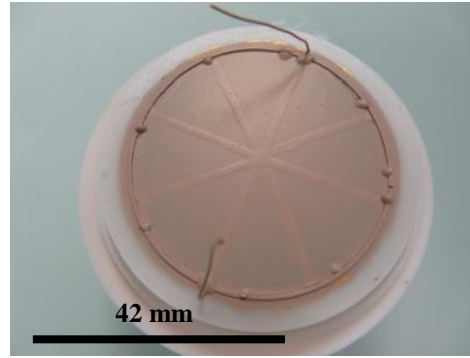
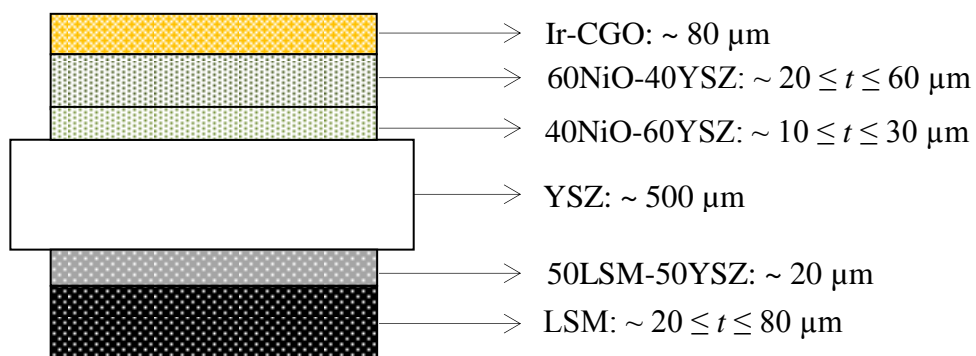


Figura 2.7. Imagem do anodo NiO-YSZ depositado sobre o eletrólito de 56 mm e com os contatos elétricos de ouro.

A suspensão da camada catalítica foi formulada à base de 90% em massa do catalisador (Ir-CGO) e 10% em massa de celulose (Sigma), agindo como formador de poros. Esta mistura totalizou 40% em massa, e nela foram adicionadas as quantidades de 1% em massa de dispersante poli vinil pirolipina (PVP), 2% em massa de plastificante poli vinil butiral (PVB), 30% em massa de etanol (Sigma-Aldrich, absoluto) e 27% em massa de terpineol (Fisher Scientific). Todos os materiais foram misturados em um misturador automático Turbula com meios de moagem de TZ-3Y, com diâmetros de 3 mm. A suspensão da camada catalítica foi depositada sobre o anodo utilizando-se a técnica do *wet-spray*, por meio de um *spray* automatizado IAI Table Top TT. Este sistema dispõe de uma seringa utilizada para armazenar a suspensão, e é acoplada a um pulverizador Techcom. Os parâmetros controlados na deposição são: pressão que o ar exerce na suspensão (3 bar), altura entre o jato pulverizador e a amostra (15 cm), velocidade de deslocamento do *spray* sobre a amostra (0,1 m/s) e abertura da válvula que controla a saída do jato pulverizador (5 cm). Após dois recobrimentos com o pulverizador, a amostra permaneceu em estufa a 100°C por 30 min. A camada catalítica foi pré sinterizada a 300°C ao ar e em seguida sinterizada em atmosfera de argônio (Ar), com fluxo de 6 L h⁻¹, a 900°C por 2 h. A espessura final da camada catalítica foi de ~ 80 µm, que corresponde a cerca de 20 recobrimentos da pulverização. A Fig. 2.8 mostra o diagrama de montagem e os componentes de uma célula unitária com camada catalítica.



(a)



(b)

Figura 2.8. Imagem da superfície com a camada catalítica de Ir-CGO depositada sobre o anodo (a) e esquema das camadas da célula unitária suportada em eletrólito de 56 mm (b).

2.7. Testes de conversão e seletividade dos produtos da reforma a vapor do etanol

Os testes de conversão e seletividade dos produtos da reforma a vapor do etanol foram realizados em um reator com atmosfera controlada, no Instituto Nacional de Tecnologia - INT, no Rio de Janeiro. A reação de reforma a vapor do etanol foi conduzida em reator de leito fixo e à pressão atmosférica, utilizando ~ 20 mg de Ir-CGO diluído em SiC, com razão mássica SiC/catalisador igual a 3. A ativação dos catalisadores foi realizada utilizando hidrogênio puro (30 mL min^{-1}), da temperatura ambiente até 750°C por 1 h, com rampa de aquecimento de 10°C por minuto. Em seguida, o sistema foi aquecido até a temperatura de reação (850°C) sob fluxo de N_2 (30 mL min^{-1}). Nestas condições, o gás foi alterado para a mistura reacional água/etanol, em uma razão molar de 3/1. Para atingir esta razão molar, as temperaturas da água e etanol foram mantidas constantes a 55°C e 18°C , respectivamente, controladas por meio de banhos térmicos. Foi utilizada a proporção etanol/água/ N_2 : 5/15/80%. A conversão do etanol e a distribuição dos produtos formados foram analisadas por cromatografia gasosa, por meio de um cromatógrafo (Micro

GC Agilent 3000 A), contendo dois canais com detectores de condutividade térmica (TCD) e duas colunas: Poraplot U e peneira molecular. A conversão do etanol (X_{etanol}) e a seletividade de produtos (S_x) foram determinados através das equações (2.1) e (2.2):

$$X_{etanol} = \frac{(n_{etanol})_{entrada} - (n_{etanol})_{saída}}{(n_{etanol})_{entrada}} \times 100 \quad (\text{Eq. 2.1})$$

$$S_x = \frac{(n_x)_{produzido}}{(n_{total})_{produzido}} \times 100 \quad (\text{Eq. 2.2})$$

Onde: (n_x) produzido = mols de x produzidos (x = hidrogênio, CO, CO₂, metano, acetaldeído ou eteno) e (n_{total}) produzido = mols de H₂ + mols de CO + mols de CO₂ + mols de metano + mols de acetaldeído + mols de eteno).

2.8. Testes das células unitárias operando com etanol

A montagem experimental para testes de células unitárias é mostrada no esquema da Fig. 2.9. As células unitárias (1) foram seladas em dois tubos de alumina (2) utilizando fios de ouro, com 53 mm de diâmetro e 0,5 mm de espessura. Os tubos foram inseridos num sistema vertical de medidas, com um terceiro tubo concêntrico externo de alumina (3), que permite a passagem de uma atmosfera de guarda de Ar. Capilares de alumina (4) foram inseridos nos tubos concêntricos de alumina, com telas de ouro nas extremidades (5) em contato com o anodo e catodo da célula. Fios de ouro (6) permitiram o monitoramento da corrente e potencial para medidas independentes da corrente e de tensão. O sistema foi fechado com flanges metálicas (7), que dispõem de entradas e saídas (8) de gases, e selado com anéis metálicos e de borracha.

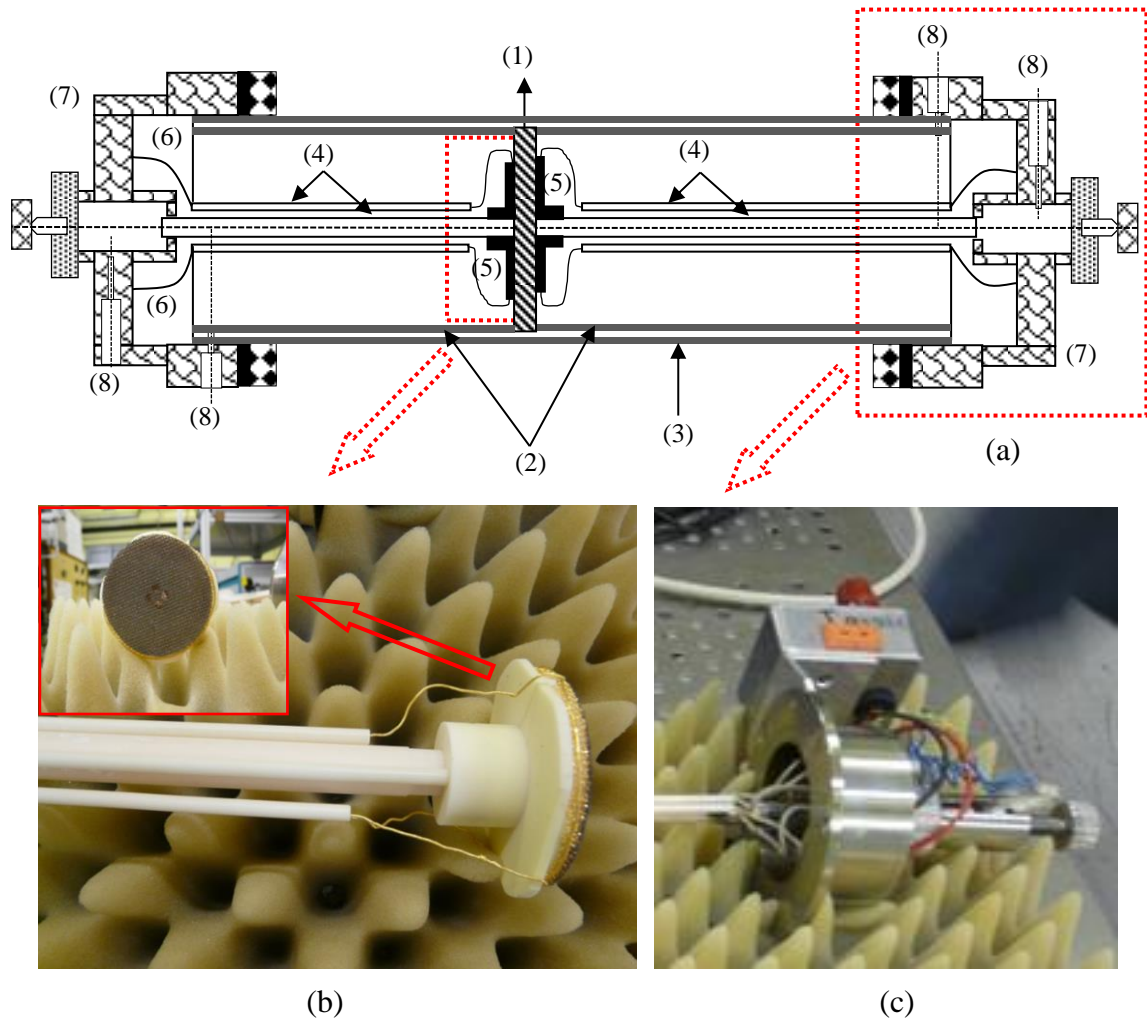
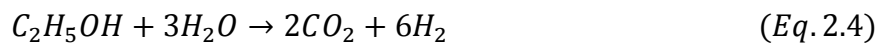


Figura 2.9. Esquema de montagem da célula unitária suportada em eletrólito de 56 mm para testes com etanol e metano (a). Detalhe dos contatos elétricos de ouro (b) e das flanges metálicas (c).

Durante o aquecimento do forno, um fluxo de Ar circula no compartimento do anodo e no espaço de guarda, com fluxo total de 4 L h^{-1} , e N_2 circula no compartimento catódico, com fluxo total de 5 L h^{-1} . Após a amostra atingir a temperatura de medida (850°C neste estudo), O_2 foi misturado com N_2 no compartimento catódico, numa proporção de 20% de O_2 com fluxo total de 5 L h^{-1} , que foi mantido durante todo o teste da célula. Após o sistema alcançar o equilíbrio com Ar, com um OCV $\sim 0,25 \text{ V}$, H_2 foi misturado ao Ar no compartimento anódico, numa proporção de 60% de H_2 com fluxo total de 4 L h^{-1} .

A proporção etanol/Ar utilizada foi calculada em função do hidrogênio, de acordo com a relação do número de elétrons formados no anodo pelas reações teóricas (2.3), (2.4) e (2.5). A partir destas reações foi possível obter a relação teórica etanol:H₂ de 1:6 e metano:H₂ de 1:3 ou seja, para cada elétron produzido pelo H₂, são produzidos 6e⁻ pelo etanol e 3e⁻ pelo metano.



Fluxos totais de etanol/Ar entre 2 L h⁻¹ e 4 L h⁻¹ e diferentes proporções de etanol/Ar (7/93% ; 10/90% e 14/86%) foram usados para avaliar as condições de operação da célula unitária. Uma otimização dos fluxos e concentração de etanol foi definida pela taxa de utilização do combustível (*U_f*) no anodo, que é calculada pela razão entre a perda de sobrepotencial, que é dependente do potencial de operação da célula com a corrente obtida em um determinado potencial e a eficiência de Faraday (ϵ_F). A eficiência de Faraday é medida pela razão entre a corrente total (*i_t*) do sistema e a corrente obtida pelo consumo do hidrogênio (*i_i*), mostrada na equação (2.6).

$$\epsilon_F = \frac{i_t}{i_i} \quad (Eq. 2.6)$$

Os testes das células foram iniciados com H₂ (60%) carregado em Ar. Após o sistema atingir a estabilidade, o combustível foi mudado para etanol (10%) ou para metano (20%), ambos balanceados com Ar. O etanol foi mantido em um banho térmico com temperatura controlada de 29°C para produzir a quantidade de vapor de etanol necessário, de acordo com Lei de Clausius-Clapeyron. Os canais de conexão entre etanol e a entrada do anodo foram aquecidos com cordões térmicos e isolados com papel alumínio, para manter a temperatura do banho térmico a 29°C, e evitar a condensação do vapor do etanol antes de sua alimentação no anodo.

As curvas de polarização (i-V) e polarização em função do tempo foram feitas por um potenciostato Autolab PGSTAT128N, modelo 128N acoplado a um booster de corrente Autolab modelo BSTR10A. Os fluxos dos gases foram controlados por

fluxímetros Brooks Instrument (modelo 0154). Imagens do sistema de testes de bancada de células unitárias a etanol e metano construído no LEPMI são mostradas na Fig. 2.10.

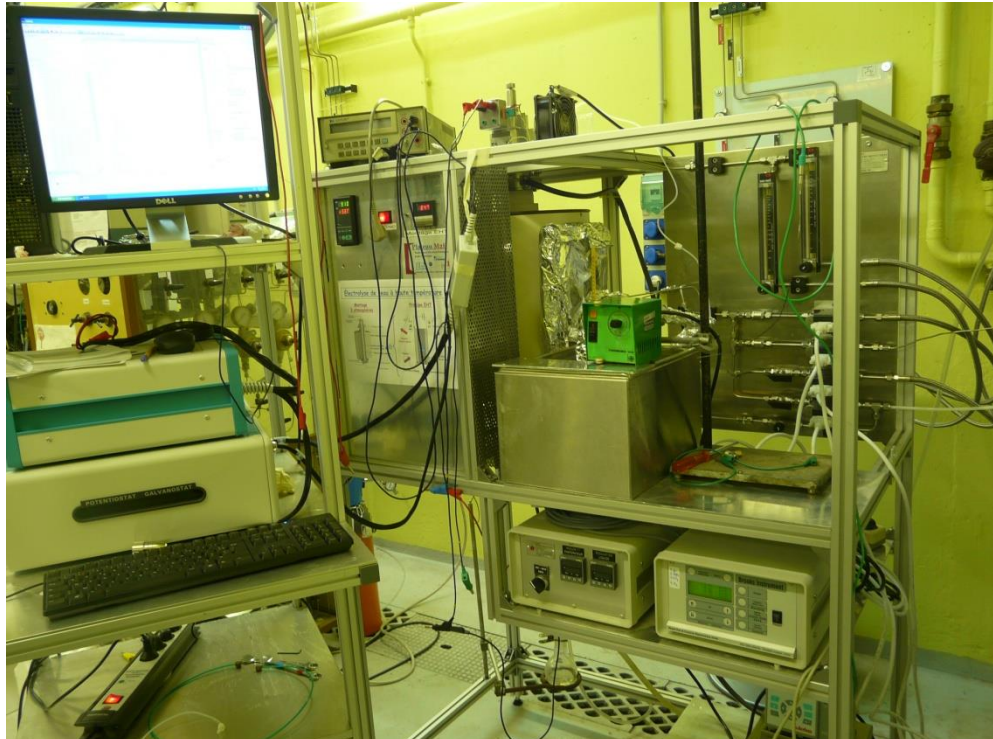


Figura 2.10. Imagem do sistema de testes de bancada de células unitárias com 56 mm de diâmetro operando com etanol e metano.

Análises de microscopia eletrônica de varredura das células a combustível foram realizadas após os testes eletroquímicos para verificar a eventual formação de depósitos de carbono. Para esta análise, dois tipos de observações foram realizadas: as imagens a partir dos elétrons secundários, que fornecem informações sobre a topografia da amostra e as imagens a partir dos elétrons retroespalhados, que fornecem informações sobre a composição química da amostra, determinado por raios X de energia dispersiva (EDS). Foram analisadas superfícies fraturadas da seção transversal das células unitárias recobertas com platina em microscópio eletrônico de varredura Zeiss/LEO 440.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão abordados os resultados divididos em duas etapas. Na primeira etapa foi realizada uma otimização microestrutural em células unitárias e simétricas, utilizando os materiais convencionais de anodo (Ni-YSZ) e de catodo (LSM-YSZ). A análise da variação dos parâmetros microestruturais e de processo foi dividida em cinco conjuntos de experimentos: (1) composição do pó precursor do catodo em células unitárias; (2) efeito da moagem nas camadas funcionais e coletoras de corrente dos eletrodos em células simétricas; (3) espessura das camadas coletoras dos eletrodos em células unitárias; (4) espessura das camadas funcionais dos eletrodos em células simétricas; e (5) temperatura de sinterização dos eletrodos. Na segunda etapa foram preparadas e testadas células unitárias operando com etanol pelo processo da reforma interna gradual.

3.1. Caracterização dos compostos

O comportamento térmico da resina do composto LSM após secagem a 100°C foi investigado por meio de análises termogravimétrica e térmica diferencial simultâneas (TG/ATD) entre a temperatura ambiente e 1200°C, como mostrado na Fig. 3.1.

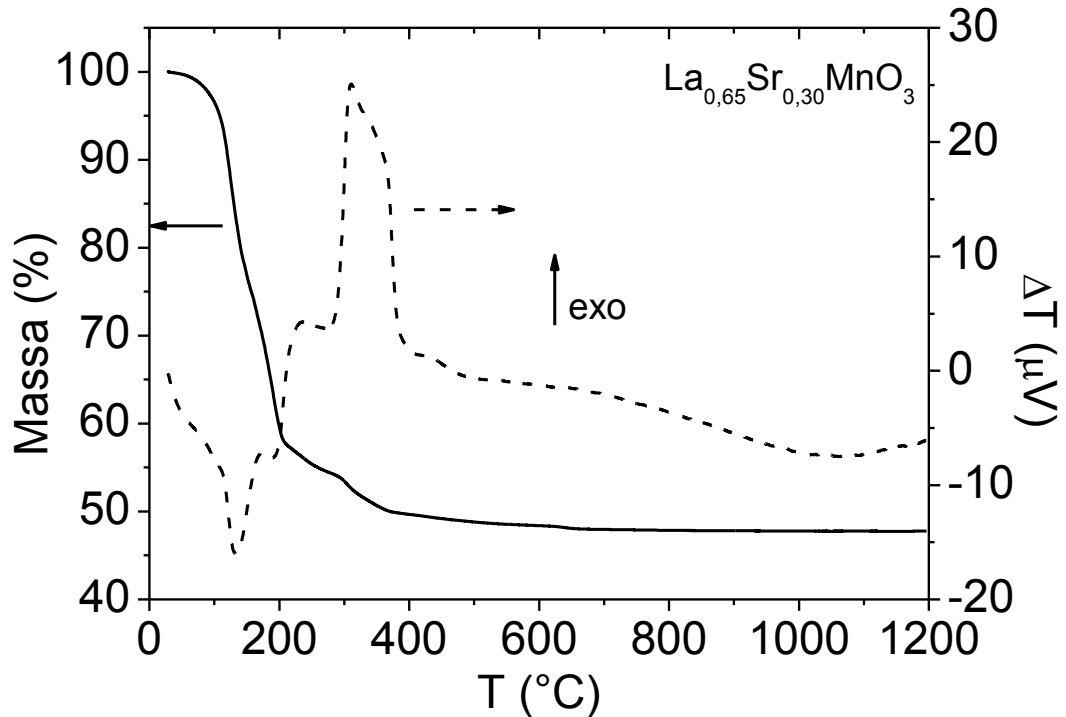


Figura 3.1. Curva termogravimétrica (eixo esquerdo, linha sólida) e térmica diferencial (eixo direito, linha tracejada) para a resina $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$.

Os compostos investigados $(\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20})_{0,90}\text{MnO}_3$ (LSM18) e $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ (LSM20) apresentaram comportamento térmico semelhante ao $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$ (LSM30). Foi verificada na curva de TG que a perda de massa total até 1200°C foi $\sim 52\%$ e ocorreu em duas principais etapas ^[70,71]: i) entre $\sim 25\text{-}210^\circ\text{C}$ - perda acentuada de massa $\sim 42\%$ associada à liberação de água residual, do ácido cítrico, da decomposição do polímero e ao início da liberação dos íons nitrato. ii) entre $\sim 210\text{-}560^\circ\text{C}$ - uma perda de $\sim 10\%$ atribuída à completa liberação de orgânicos na forma de CO_2 . Nessa faixa de temperatura também ocorre a eliminação do excesso de etileno glicol e de outros precursores orgânicos. A partir de 560°C o composto se mostrou termicamente estável. A curva de ATD, entre $\sim 25\text{-}210^\circ\text{C}$ é caracterizada por um pico endotérmico devido a decomposição dos nitratos ^[70,71] provenientes do lantânio e estrôncio, a combustão da matéria orgânica e a liberação do gás CO_2 . Entre $\sim 280\text{-}400^\circ\text{C}$ foi observado um pico exotérmico mais intenso, associado à completa perda de massa dos orgânicos.

Foi avaliado o comportamento térmico do pó $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$ após calcinação a 800°C por 1 h. Os resultados de TG mostraram uma perda de massa total até 1200°C de $\sim 3\%$ que é atribuída a matéria orgânica residual. Esta análise indicou que a quantidades

maiores de pós sintetizados para a fabricação do catodo exigiu tempos maiores de calcinação a 800°C para a remoção mais eficiente da matéria orgânica.

A formação das fases das composições de LSM18, LSM20 e LSM30, calcinados a 800°C por 1 h e LSM30 calcinado a 800°C por 3 h foi avaliada por meio de análises de difração de raios X (DRX), como mostrado na Fig. 3.2.

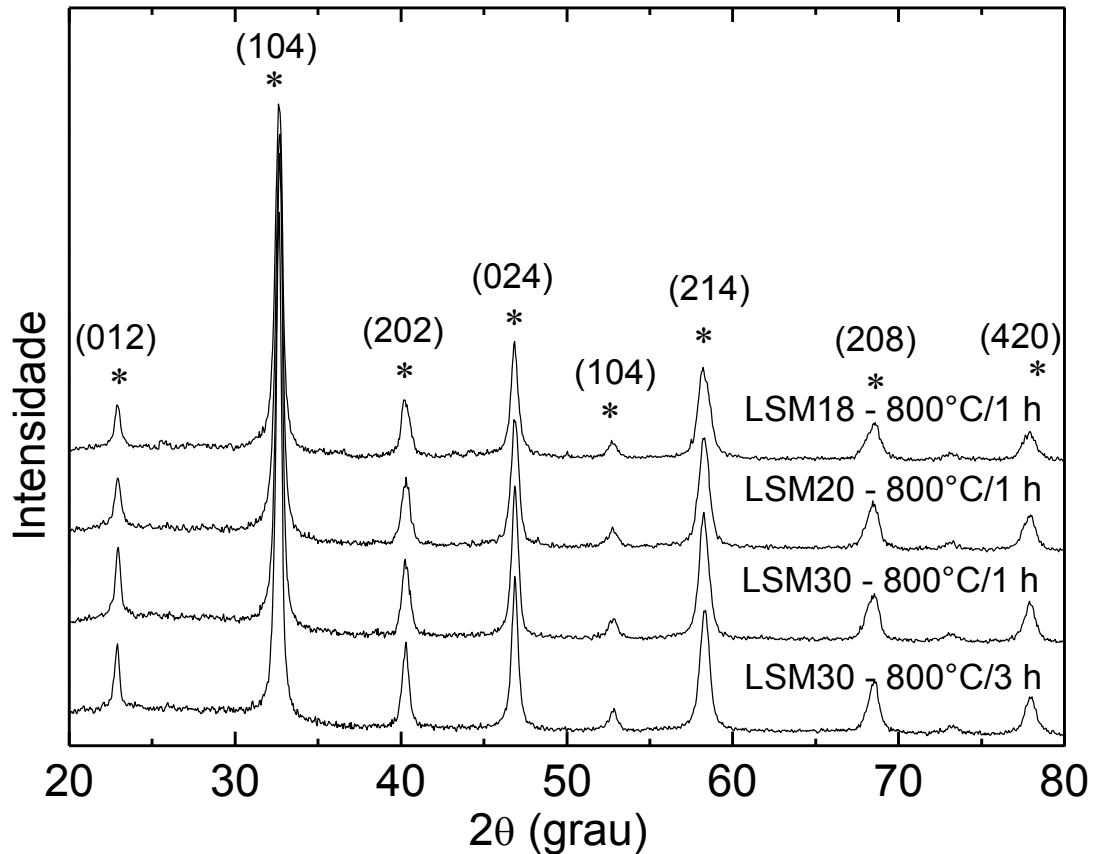


Figura 3.2. Difratoformas de raios X dos compostos LSM após tratamento térmico a 800°C. Os símbolos (*) marcam os picos de difração do composto LSM, com seus respectivos índices de Miller.

Os resultados das análises de DRX confirmaram que a fase desejada do LSM é formada após o tratamento térmico a 800°C. Não foram detectados picos referentes a outras fases, e as composições LSM18, LSM20 e LSM30 foram indexadas de acordo com as fichas ICSD n° 89-8098, 70-4009 e 70-2775, respectivamente. Os picos de difração foram indexados como pertencentes aos compostos com simetria romboédrica. Os parâmetros de rede calculados, $a = b = c = 5,5023$ (47) Å ($\alpha = \beta = \gamma = 120^\circ$) (LSM18); $a = b = c = 5,5197$ (50) Å ($\alpha = \beta = \gamma = 120^\circ$) (LSM20); $a = b = c = 5,5211$ (62) Å ($\alpha = \beta = \gamma =$

120°) (LSM30), estão em boa concordância com os relatados nas fichas cristalográficas, $a = b = c = 5,5172 \text{ \AA}$ ($\alpha = \beta = \gamma = 120^\circ$) (LSM18); $a = b = c = 5,5288 \text{ \AA}$ ($\alpha = \beta = \gamma = 120^\circ$) (LSM20) e $a = b = c = 5,5331 \text{ \AA}$ ($\alpha = \beta = \gamma = 120^\circ$) (LSM30), respectivamente. As diferenças entre os valores relatados dos parâmetros de rede e os valores calculados estão de acordo com os das fichas apresentadas. Os valores dos parâmetros da célula unitária aumentam com maiores concentrações de Sr^{2+} , como foi já observado em estudos de difração do LSM [16,72,73]. Esta característica é devido ao raio iônico do La (1,06 Å) ser menor que o raio do cátion substituinte Sr (1,18 Å) [16,72,73]. A Fig. 3.3 mostra os difratogramas de raios X do composto LSM-YSZ sinterizado a 1150°C e 1200°C por 1 hora.

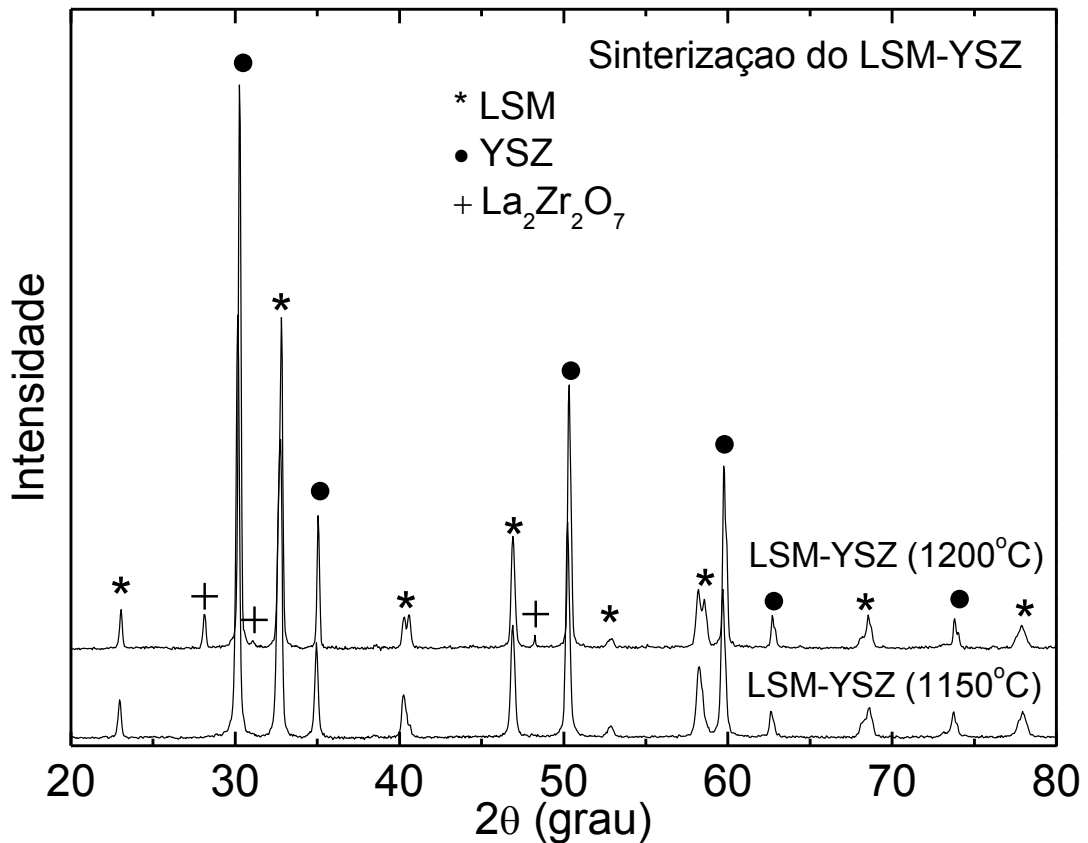


Figura 3.3. Difratogramas de raios X do composto LSM-YSZ após sinterização a 1150°C e 1200°C. Os símbolos (*•+) marcam os picos de difração dos compostos LSM, YSZ e $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, respectivamente.

Os compostos sinterizados a 1150°C e 1200°C apresentam os picos correspondentes às fases LSM e YSZ. A formação de picos duplos na região 2θ de ~ 40° e

58° é referente a fase do LSM, que só é possível observar para o compósito sinterizado em temperaturas mais elevadas. Foi verificada a formação de fases intermediárias na região 2θ de ~ 28°, 32° e 48° após o tratamento térmico a 1200°C. A formação de fase intermediária pode ocorrer pela reatividade entre LSM e YSZ [18,19,20], formando fases resistivas de zirconato de lantânio ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) ou zirconato de estrôncio (SrZrO_3). Nos dados de DRX mostrados na Fig. 3.3, os picos adicionais ao LSM e YSZ foram indexados de acordo com a ficha JCPDS n° 17-450, como pertencente à estrutura $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Os difratogramas de raios X das amostras anódicas 40NiO-60YSZ e 60NiO-40YSZ calcinadas a 450°C por 5 horas são mostrados na Fig. 3.4.

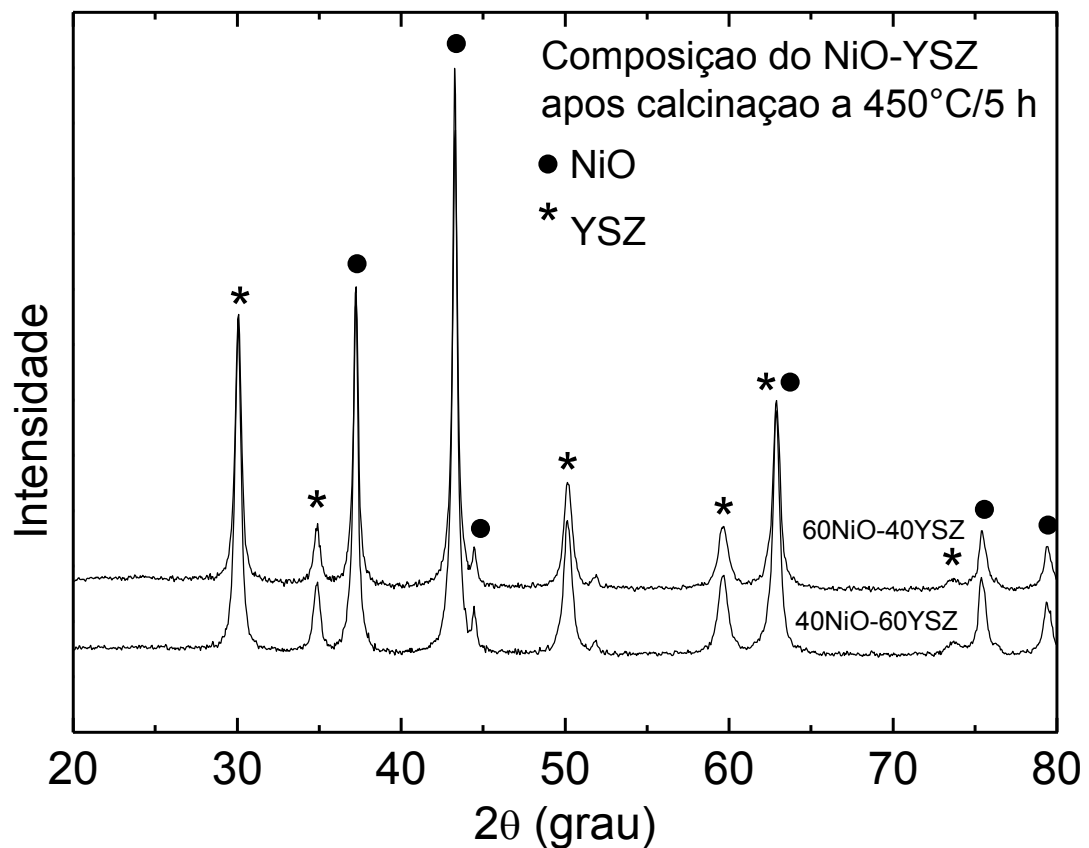


Figura 3.4. Difratogramas de raios X do *cermet* NiO-YSZ após calcinação a 450°C. Os símbolos (* ●) marcam os picos de difração dos compostos YSZ e NiO, respectivamente.

Nos resultados de DRX da Fig. 3.4 foi possível observar os picos correspondentes as fases de YSZ cúbica e NiO cúbica bem definidas. As fases cristalinas dos difratogramas foram identificadas de acordo com a ficha JCPDS n° 47-1049 para a fase cúbica do NiO e com a ficha JCPDS n° 30-1468 para a fase cúbica do YSZ.

Após a síntese dos pós utilizados como materiais do anodo e do catodo, um dos parâmetros analisados foi a distribuição de tamanhos de partícula (ou aglomerados). A Tab. 3.1 lista os diâmetros obtidos a partir da distribuição de tamanho de partículas determinados pelos resultados de espalhamento a laser. Os diâmetros definidos como d_{10} , d_{50} e d_{90} são os diâmetros em 10%, 50% e 90% de massas cumulativas inferidas a partir das distribuições de tamanhos de partículas. Foram analisados os pós de NiO-YSZ, após calcinação a 450°C e os pós utilizados na *CF* do anodo (40NiO-60YSZ) e do catodo após moagem por 16 h.

Tabela 3.1. Distribuição de tamanho de partículas/aglomerados dos pós de NiO-YSZ e LSM

Material	Diâmetro de partícula/aglomerado (μm)		
	d_{10}	d_{50}	d_{90}
40NiO-60YSZ (<i>CF</i>) – sem moagem	0,73	2,73	16,5
40NiO-60YSZ (<i>CF</i>) – moagem 16 h	0,55	1,43	4,63
60NiO-40YSZ (<i>CC</i>) – sem moagem	0,74	1,88	16,8
LSM (800°C/3 h) – sem moagem	1,37	3,5	12,4
LSM-YSZ (LSM 800°C/3 h) – sem moagem	0,61	2,31	10,18
LSM-YSZ (LSM 800°C/3 h) – moagem 16 h	0,52	1,16	4,8

Os tamanhos das partículas dos pós precursores do anodo 40NiO-60YSZ (*CF*) e 60NiO-40YSZ (*CC*) foram similares. A moagem do pó precursor da *CF* do anodo resultou em uma redução do tamanho médio de partícula d_{50} de 2,7 μm para 1,4 μm , e um estreitamento da distribuição de tamanho de partícula $d_{90}/d_{10} = 22$ para 8. A distribuição de tamanho inicial de partícula/aglomerado dos pós de LSM calcinados a 800°C por 3 h foi refletida na distribuição do tamanho de partícula do composto LSM-YSZ (*CF*). A moagem do pó precursor da *CF* do catodo reduziu o tamanho médio de partícula d_{50} de 2,3

μm para 1,1 μm e um estreitamento da distribuição de tamanho de partícula $d_{90}/d_{10} = 16$ para 9. Para as camadas funcionais do anodo e do catodo, o estreitamento da distribuição de tamanho de partícula infere no comportamento da tripla fase reacional, fornecendo uma maximização dos sítios ativos da TPB.

3.2. Testes de células unitárias

Um primeiro teste de otimização das células unitárias foi realizado para selecionar a composição do LSM para a fabricação do catodo. A influência da composição dos pós precursores do catodo, mostrados na Fig. 3.5, foi avaliada por meio de curvas de polarização a 800°C das células unitárias com composições: LSM18, LSM20 e LSM30. As diferentes composições investigadas do LSM foram calcinadas a 800°C por 1 h, e depositadas sobre o eletrólito pela técnica da pulverização (*wet-spray* - WS).

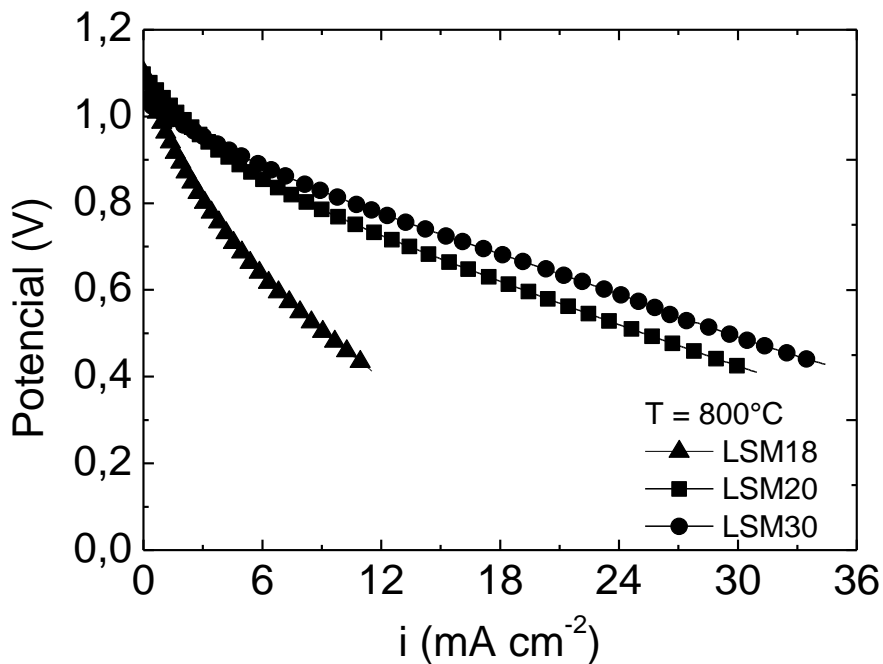


Figura 3.5. Curvas de polarização de células unitárias com camadas catódicas de composições LSM18, LSM20 e LSM30 depositadas por WS.

As curvas de polarização da Fig. 3.5 exibiram um pequeno desvio de linearidade para baixas densidades de corrente (i), sugerindo um componente de polarização por ativação. Não foram detectadas polarizações associadas ao transporte de massa, provavelmente devido à quantidade adequada de combustível. Para os maiores valores de i medidos, as curvas de polarização se mostraram lineares, indicando que o

principal componente de polarização na faixa de corrente investigada foi a perda ôhmica. Estas perdas podem ser minimizadas reduzindo a espessura do eletrólito (~ 500 μm). As curvas também apresentam OCVs muito próximas (~ 1,10 V) aos valores esperados do potencial de Nernst de 1,15 V para hidrogênio umidificado (3 vol. %) a 800°C. As células unitárias com diferentes composições de catodo revelaram um desempenho similar para o LSM20 ($i \sim 18 \text{ mA cm}^{-2}$ a 0,6 V) e LSM30 ($i \sim 23 \text{ mA cm}^{-2}$ a 0,6 V), enquanto que o LSM18 exibiu o menor desempenho ($i \sim 6 \text{ mA cm}^{-2}$ a 0,6 V). Este comportamento é consistente com as propriedades elétricas de compostos LSM [16,30,74,75,76,77]. A substituição de La^{3+} por Sr^{2+} resulta em formas estáveis da *perovskita* com elevada condutividade eletrônica. O aumento da quantidade de Sr^{2+} substituído é proporcional à formação de portadores de carga eletrônica pela oxidação de Mn^{3+} para Mn^{4+} , assegurando a neutralidade de carga do composto [16,30,74,75,76,77]. A dependência da condutividade eletrônica com a estequiometria do composto $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0,7$) foi detalhada em [16], e foi observado que a condutividade eletrônica aumenta com o valor de x , atingindo o seu máximo em $x = 0,5$. No entanto, a célula a combustível apresenta problemas de estabilidade química durante a fabricação e operação com o aumento da quantidade de Sr^{2+} . Neste trabalho, o estudo de otimização das células unitárias foi continuado com a composição LSM30.

3.2.1. Análise da espessura da CF e CC do catodo em células simétricas

O catodo exerce uma forte influência no desempenho da célula unitária devido a cinética de reação para a redução do O_2 ser lenta nos materiais convencionais de $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ [16]. Devido a esta limitação, foi proposto [16,21,22,23] o uso de uma camada intermediária do compósito LSM-YSZ para melhorar o transporte iônico no catodo. A CF com o compósito LSM-YSZ aumenta o comprimento da tripla fase reacional, reduzindo a resistência de polarização do catodo e aumentando o desempenho da célula a combustível [16,21,22,23].

Um conjunto de testes foi realizado para verificar a influência da microestrutura da CF do catodo em células simétricas [(LSM/LSM-YSZ)/YSZ/(LSM-YSZ/LSM)]. A caracterização elétrica das células simétricas com espessura da CF variando entre 10-30 μm e espessura da CC fixa em 60 μm foram avaliadas por medidas de espectroscopia de impedância a 800°C. Para estas análises foram testados o LSM calcinado a 800°C por 1 h (Fig. 3.6) e a 800°C por 3 h (Fig. 3.7), ambos sinterizados a 1150°C.

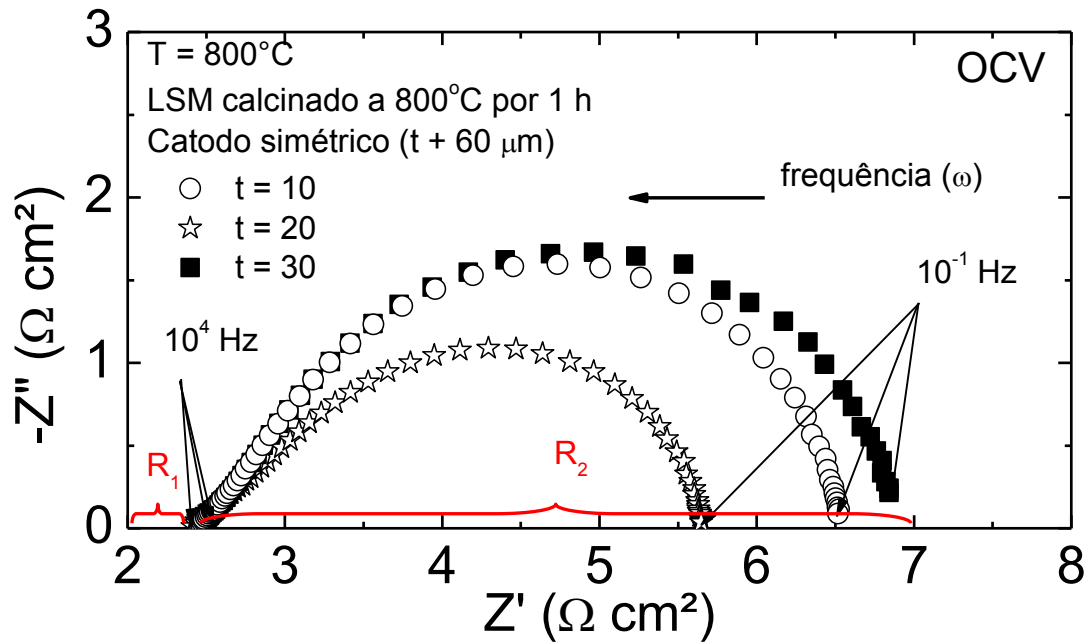


Figura 3.6. Diagramas de impedância para células simétricas catódicas com diferentes espessuras da *CF*. LSM calcinado a 800°C por 1 h, e catodo sinterizado a 1150°C.

Os diagramas de impedância para as diferentes espessuras da *CF* do catodo simétrico são mostrados na Fig. 3.6, normalizados pela área do catodo (0,78 cm²). Os diagramas de impedância das células simétricas catódicas mostrados na Fig. 3.6 apresentam semi-círculos com supressão em altas frequências (a partir de 10⁴ Hz). O intercepto do diagrama com o eixo real, representado como R_1 , corresponde a resistência dos eletrólitos ou resistência ôhmica. Os pontos experimentais entre as frequências de 10⁻¹ Hz e 10⁴ Hz, definidos como R_2 , representam a resistência dos eletrodos ou resistência de polarização. Os resultados da Fig. 3.6 indicam que o aumento da espessura da camada funcional do composto LSM-YSZ de ~ 10 μm para ~ 20 μm reduz a resistência de polarização do catodo de ~ 4 Ω cm² para ~ 3 Ω cm². O aumento da espessura da camada funcional infere perdas de potencial das reações de redução de oxigênio, o que pode ser observado pelo aumento da resistência de polarização do catodo de ~ 3 Ω cm² para ~ 4,5 Ω cm² com o aumento da espessura da *CF* de LSM-YSZ de ~ 20 μm para ~ 30 μm [21,22,78]. As reações de redução do oxigênio envolvem os processos de adsorção e dissociação do oxigênio, mecanismos de difusão e transporte iônico [31]. Os diagramas de impedância sugerem que o processo dominante nos compostos de LSM-YSZ é a adsorção e dissociação do oxigênio [31].

Foi avaliada a influência do tempo de calcinação do pó de LSM a 800°C por 1 h e 3 h a partir dos diagramas de impedância, mostrados na Fig. 3.7. Os resultados mostram que o aumento do tempo de calcinação de 1 h para 3 h reduz a resistência do catodo de $\sim 3,5 \Omega \text{ cm}^2$ para $\sim 2,8 \Omega \text{ cm}^2$. Este comportamento indica que a presença de orgânicos no material remanescentes da etapa de síntese, como verificado em curvas termogravimétricas para o LSM calcinado a 800°C por 1 h, aumenta a resistência de polarização da célula. Este comportamento também está associado ao possível crescimento de grão e cristalização.

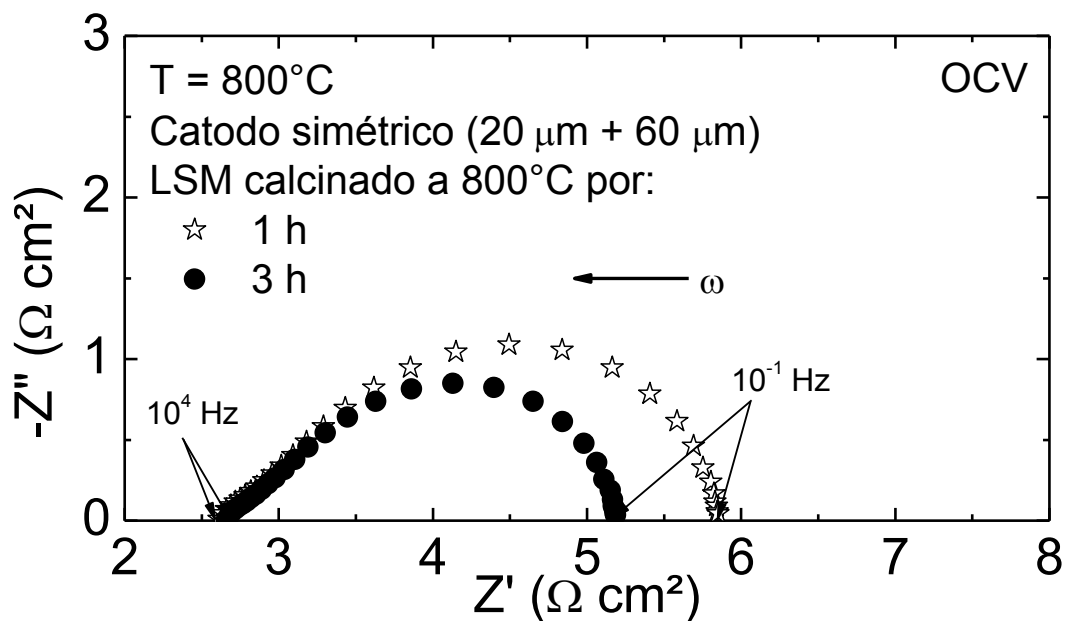


Figura 3.7. Diagramas de impedância para células simétricas catódicas com LSM calcinado a 800°C por 1 h e 3 h.

No estudo de células simétricas, também foi avaliada a influência de uma etapa de moagem dos pós LSM-YSZ (*CF*) no desempenho do catodo. A influência da moagem por 16 h na *CF* do catodo simétrico foi observada nos diagramas de impedância da Fig. 3.8.

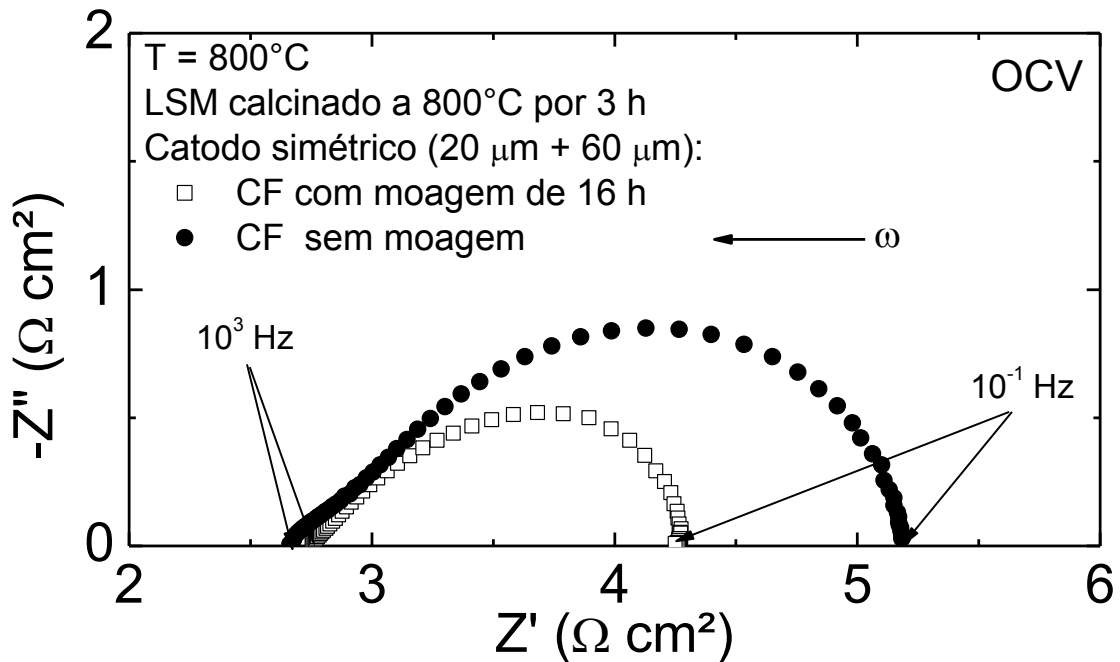


Figura 3.8. Diagramas de impedância para células simétricas catódicas com moagem e sem moagem do LSM-YSZ (*CF*) e do LSM (*CC*).

A célula simétrica com moagem da *CF* de LSM-YSZ mostrou uma redução da resistência de polarização de $\sim 2,8 \Omega \text{ cm}^2$ para $\sim 1,5 \Omega \text{ cm}^2$, comparada com a célula simétrica sem moagem do LSM-YSZ. Nos dados apresentados na Tab. 3.1, a moagem do LSM-YSZ apresentou um estreitamento da distribuição de tamanho de partícula $d_{90}/d_{10} = 16$ para 9 comparada com o LSM-YSZ sem moagem. Portanto, o efeito da moagem da *CF* reduziu os valores de resistência de polarização do eletrodo devido a dois fatores: i) tamanho de partículas compatíveis do LSM e YSZ, e ii) partículas menores aumentam o comprimento da tripla fase reacional ^[21,22,23,24,78].

Foram relatados estudos de caracterização eletroquímica por meio de espectroscopia de impedância de células simétricas com catodo de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ medidas a 850°C ao ar, com espessura do eletrólito de YSZ $\sim 250 \mu\text{m}$ ^[21]. Os pós de catodo e eletrólito foram comerciais. A célula simétrica catódica foi depositada sobre o eletrólito por meio da técnica do *spin-coating*, com espessura das camadas funcionais e coletoras de corrente $\sim 8 \mu\text{m}$ e $10 \mu\text{m}$, respectivamente, e área ativa de $0,16 \text{ cm}^2$. A resistência de polarização da célula simétrica foi $\sim 2,25 \Omega \text{ cm}^2$. Mais recentemente ^[31], foi realizada uma otimização microestrutural do catodo. A célula simétrica foi fabricada com pós de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ e YSZ comerciais. O tamanho médio de partículas do LSM foi $\sim 0,5 \mu\text{m}$. O

compósito LSM-YSZ foi depositado sob o eletrólito pela técnica do *screen-printing*. A espessura do eletrólito foi $\sim 200 \mu\text{m}$ e do catodo $\sim 20 \mu\text{m}$. A área ativa da célula simétrica foi de 1 cm^2 . Os diagramas de impedância mostraram que a resistência de polarização foi $\sim 0,5 \Omega$, a 750°C .

De acordo com trabalhos relatados sobre testes elétricos em células simétricas catódicas, foi verificado que os valores de resistência de polarização obtidos neste trabalho se mostraram menores. O menor valor da resistência de polarização pode ser devido a maior espessura do eletrólito, quando comparado com os outros valores de espessura, aumentando a resistência ôhmica da célula simétrica.

3.2.2. Análise da espessura da CC dos eletrodos em células unitárias

A influência da espessura da CC dos eletrodos no desempenho eletroquímico das células foi avaliada. Um conjunto de células unitárias foi fabricada com eletrodos de espessura fixa da CF $\sim 20 \mu\text{m}$ e com espessura da CC catódica variando entre $\sim 20 \mu\text{m}$ e $80 \mu\text{m}$ e anódica variando entre $\sim 20 \mu\text{m}$ e $60 \mu\text{m}$. As curvas de polarização obtidas são mostradas na Fig. 3.9 para o catodo e na Fig. 3.10 para o anodo.

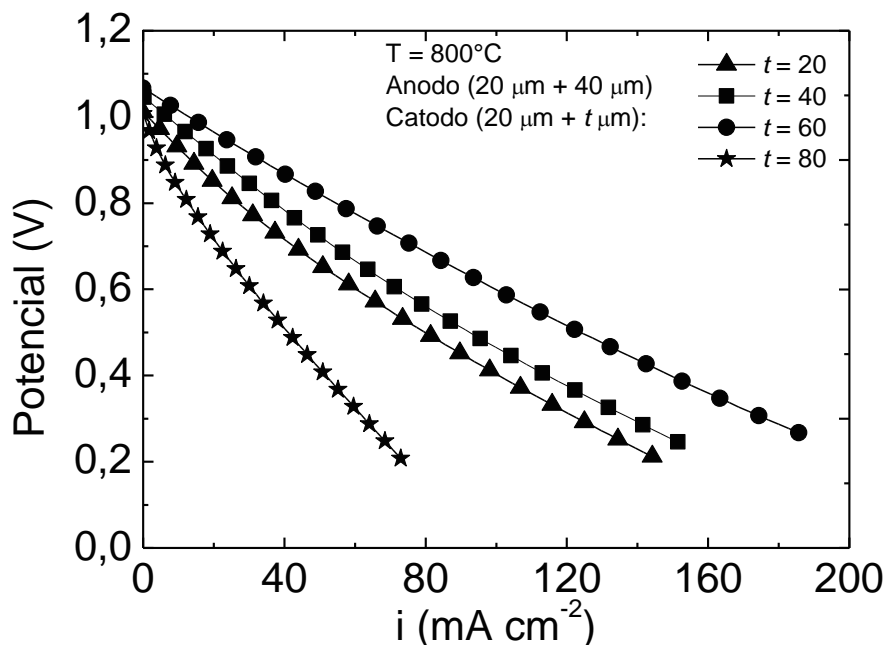


Figura 3.9. Curvas de polarização e potência de células unitárias com espessura da CF fixa e diferentes espessuras da CC para o catodo, medidas a 800°C .

Na Fig. 3.9, as curvas de polarização indicam que o aumento da espessura da *CC* do catodo de $\sim 20 \mu\text{m}$ a $60 \mu\text{m}$ aumentou progressivamente o desempenho da célula unitária em toda a faixa de potencial testada, atingindo um máximo de densidade de corrente $i \sim 100 \text{ mA cm}^{-2}$ (a $0,6 \text{ V}$) para a *CC* do catodo com $60 \mu\text{m}$. No entanto, o aumento da espessura da *CC* do catodo para $80 \mu\text{m}$ resultou em uma rápida redução do desempenho da célula unitária para $i \sim 38 \text{ mA cm}^{-2}$ (a $0,6 \text{ V}$).

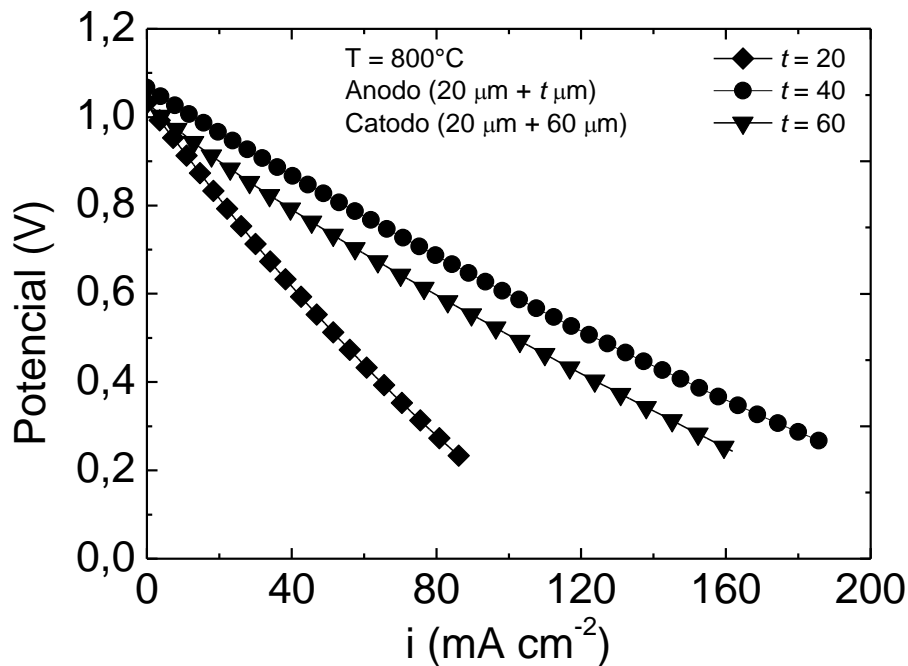


Figura 3.10. Curvas de polarização e potência de células unitárias com espessura da *CF* fixa e diferentes espessuras da *CC* para o anodo, medidas a 800°C .

Na Fig. 3.10 foi verificada que o aumento da espessura da *CC* do anodo de $20 \mu\text{m}$ para $40 \mu\text{m}$ aumentou o desempenho da célula de $i \sim 40 \text{ mA cm}^{-2}$ (a $0,6 \text{ V}$) para $\sim 100 \text{ mA cm}^{-2}$ (a $0,6 \text{ V}$), respectivamente. Entretanto, o aumento da espessura para $60 \mu\text{m}$ reduziu o desempenho da célula unitária.

O aumento da espessura da *CC* do catodo até $60 \mu\text{m}$ e anodo até $40 \mu\text{m}$, melhorou o desempenho da célula unitária; no entanto, maiores espessuras da *CC* reduziram o desempenho das células unitárias. Os resultados mostram que o desempenho da célula unitária é fortemente dependente das espessuras dos eletrodos, confirmando dados experimentais e cálculos teóricos anteriores que mostram dependências similares da espessura dos eletrodos com o desempenho das células a combustível [21,22,23,24]. Este comportamento é devido a um limite máximo de espessura que a *CC* deve apresentar para

permitir que o transporte das espécies gasosas do combustível/oxidante entre a superfície da camada coletora de corrente e a região da tripla fase reacional dos eletrodos seja máximo ^[21,23,77].

3.2.3. Análise da espessura da CF do anodo das células unitárias

A partir dos resultados apresentados na Fig. 3.9 e 3.10, as espessuras das CCs do anodo de 40 μm e do catodo de 60 μm , foram utilizadas para a continuação da otimização das células unitárias. Os efeitos da espessura e da moagem do pó precursor da CF do anodo foram investigados. A camada funcional dos eletrodos deve ser pouco espessa, e apresentar espessura menor do que a camada coletora de corrente, deste modo, um conjunto de células unitárias foi fabricado, com espessura da CF do anodo variando entre $\sim 10 \mu\text{m}$ e $25 \mu\text{m}$, mantendo fixa a espessura da CC $\sim 40 \mu\text{m}$, com moagem por 16 h do pó precursor da CF. As curvas de polarização para as diferentes espessuras da CF com moagem são mostradas na Fig. 3.11.

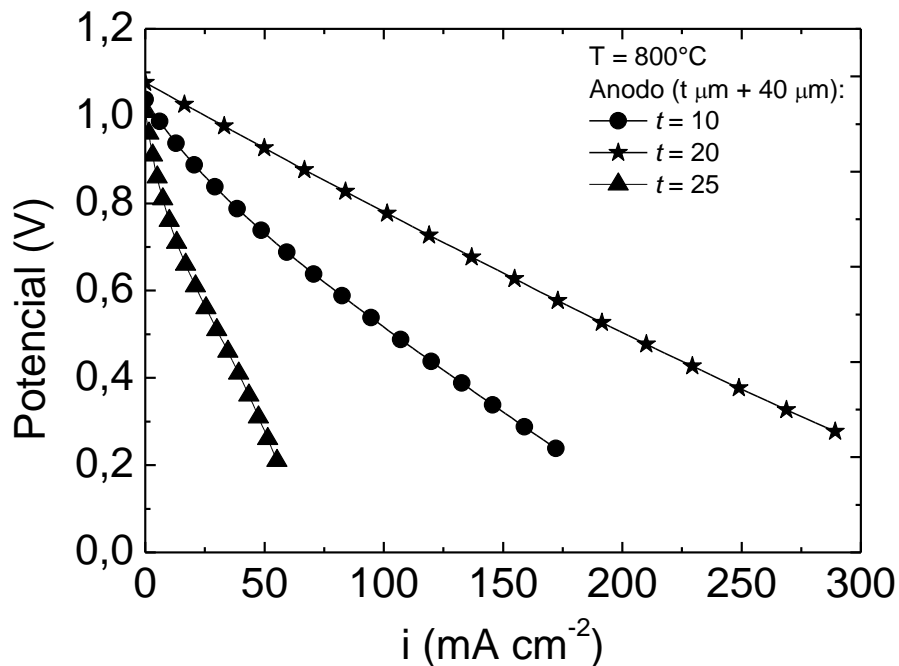


Figura 3.11. Curvas de polarização e potência de células unitárias com espessura fixa da CC e diferentes espessuras da CF para o anodo, medidas a 800°C.

As curvas polarização da Fig. 3.11 mostram um aumento do desempenho da célula de $i \sim 75 \text{ mA cm}^{-2}$ (a 0,6 V) para $i \sim 175 \text{ mA cm}^{-2}$ (a 0,6 V) com o aumento da CF

do anodo de 10 μm para 20 μm . No entanto, o aumento da CF de 20 μm para 25 μm diminui o desempenho da célula para $i \sim 25 \text{ mA cm}^{-2}$ (a 0,6 V). Similar ao comportamento da variação de espessura da CF do catodo com a resistência de polarização da célula simétrica, também foi verificada uma dependência da CF do anodo com o desempenho da célula unitária. Esta dependência está relacionada com uma espessura ideal da CF do anodo, que deve ser suficiente para garantir as reações de transferência de carga entre o eletrólito e a camada coletora de corrente [23]. As diferentes espessuras da CF foram confirmadas por micrografias, mostradas na Fig. 3.12.

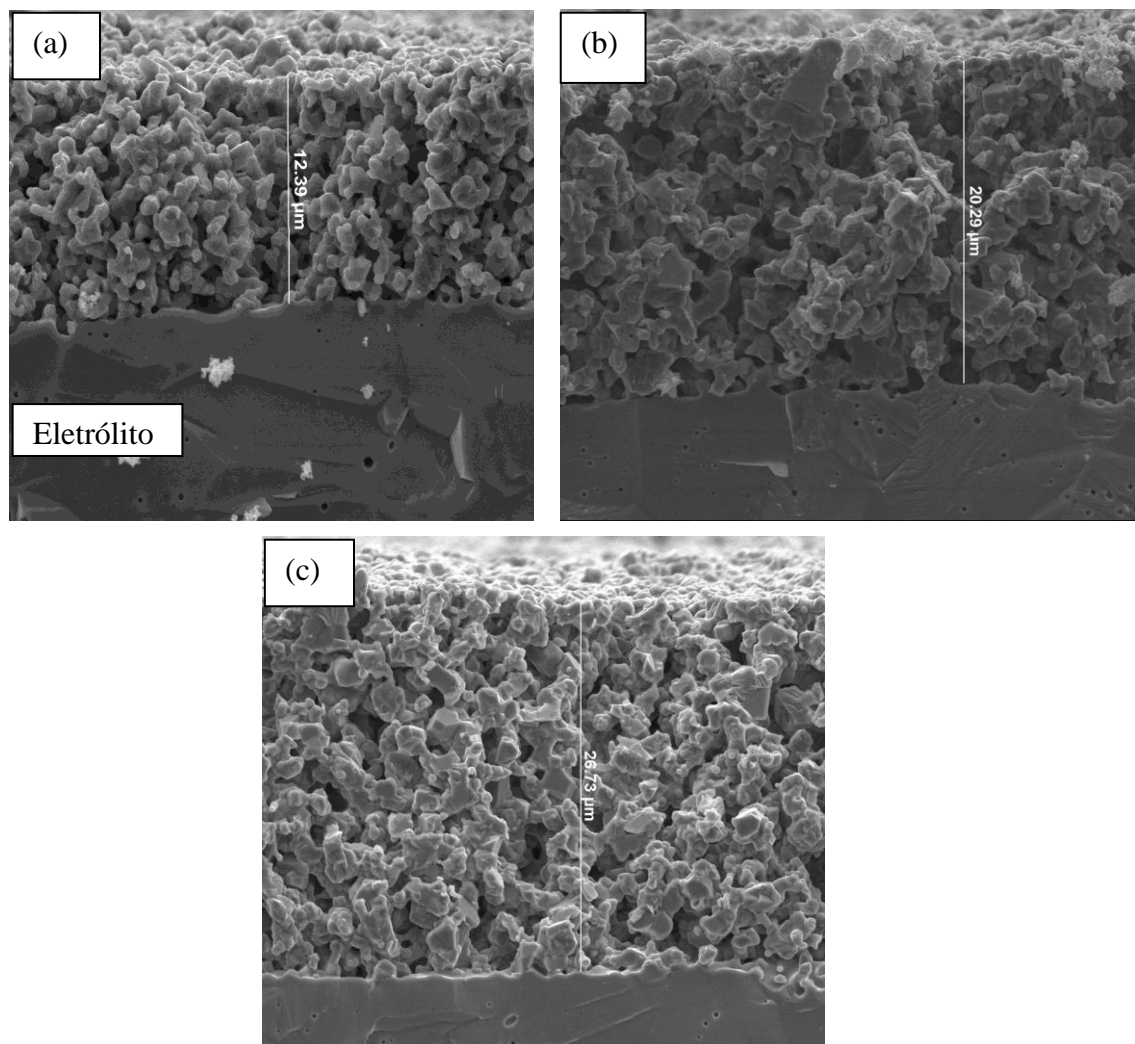


Figura 3.12. Imagens de MEV da seção transversal fraturada da interface do eletrólito com a CF do anodo, com espessuras de: 10 μm (a); 20 μm (b) e 25 μm (c).

As espessuras da *CF* do anodo após sinterização a 1400°C foram confirmadas pelas micrografias da Fig. 3.12, a qual mostra imagens da seção transversal fraturada da interface da *CF* do anodo depositado no eletrólito. As imagens indicam a *CF* do anodo com boa aderência ao eletrólito, devido ao contato entre os grãos e o eletrólito ser homogêneo e sem falhas em toda a superfície analisada na interface eletrólito/anodo. Além disto, é possível observar bom controle da espessura desejada. As micrografias apresentadas na Fig. 3.12 confirmam que foi possível obter camadas de eletrodos adequadas por meio da técnica de deposição por *spin-coating*.

Após a verificação do efeito da espessura da *CF* do anodo com moagem, foi determinado melhor desempenho para a célula unitária com espessura de $\sim 20 \mu\text{m}$. As curvas de polarização e potência mostradas na Fig. 3.13 avaliaram a influência da *CF* do anodo sem moagem e após moagem durante 16 h. Foi verificado que a moagem do pó precursor aumentou o desempenho da célula de $i \sim 100 \text{ mA cm}^{-2}$ (a 0,6 V) para $i \sim 150 \text{ mA cm}^{-2}$ (a 0,6 V). Na *CF*, tamanhos de grãos menores aumentam o desempenho da célula devido ao aumento da extensão da TPB ^[25,79,80].

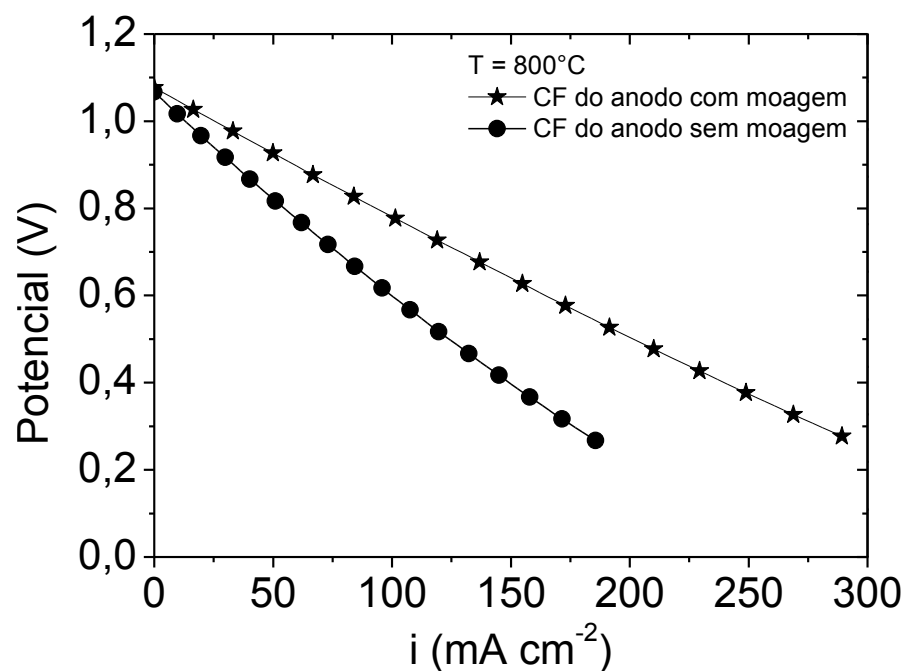


Figura 3.13. Curvas de polarização e potência de células unitárias com moagem e sem moagem do pó precursor da *CF* do anodo, medidas a 800°C.

3.2.4. Análise da temperatura de sinterização dos eletrodos

Como evidenciado pelos dados experimentais, o tamanho médio de partícula das suspensões é um parâmetro essencial para melhorar o desempenho dos eletrodos das células a combustível. Um conjunto de células unitárias foi fabricado utilizando os parâmetros otimizados para se realizar uma análise da temperatura de sinterização do anodo e do catodo. A Fig. 3.14 mostra as curvas i-V das células unitárias com diferentes temperaturas de sinterização do catodo. Para a análise da temperatura de sinterização do catodo, os parâmetros fixados para o anodo foram: i) *CF* com moagem por 16 h e espessura de $\sim 20 \mu\text{m}$; ii) *CC* com espessura de $\sim 40 \mu\text{m}$; e iii) temperatura de sinterização de 1400°C por 1 h. Para o catodo, foram fixados: i) *CF* com espessura de $\sim 20 \mu\text{m}$; e ii) *CC* com espessura de $\sim 60 \mu\text{m}$. Foram testadas as temperaturas de sinterização do catodo a 1100°C , 1150°C e 1200°C .

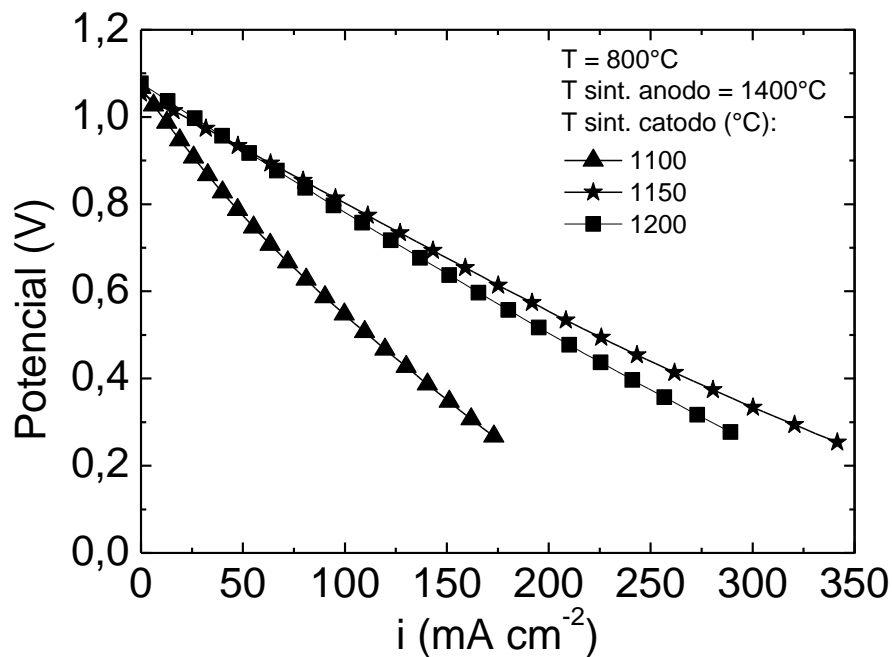


Figura 3.14. Curvas de polarização e potência de células unitárias com catodo sinterizado em diferentes temperaturas.

As imagens de MEV do pó do catodo após calcinação a 800°C por 1 h e da seção transversal fraturada da célula unitária com catodo sinterizado a 1100°C , 1150°C e 1200°C são apresentadas na Fig. 3.15.

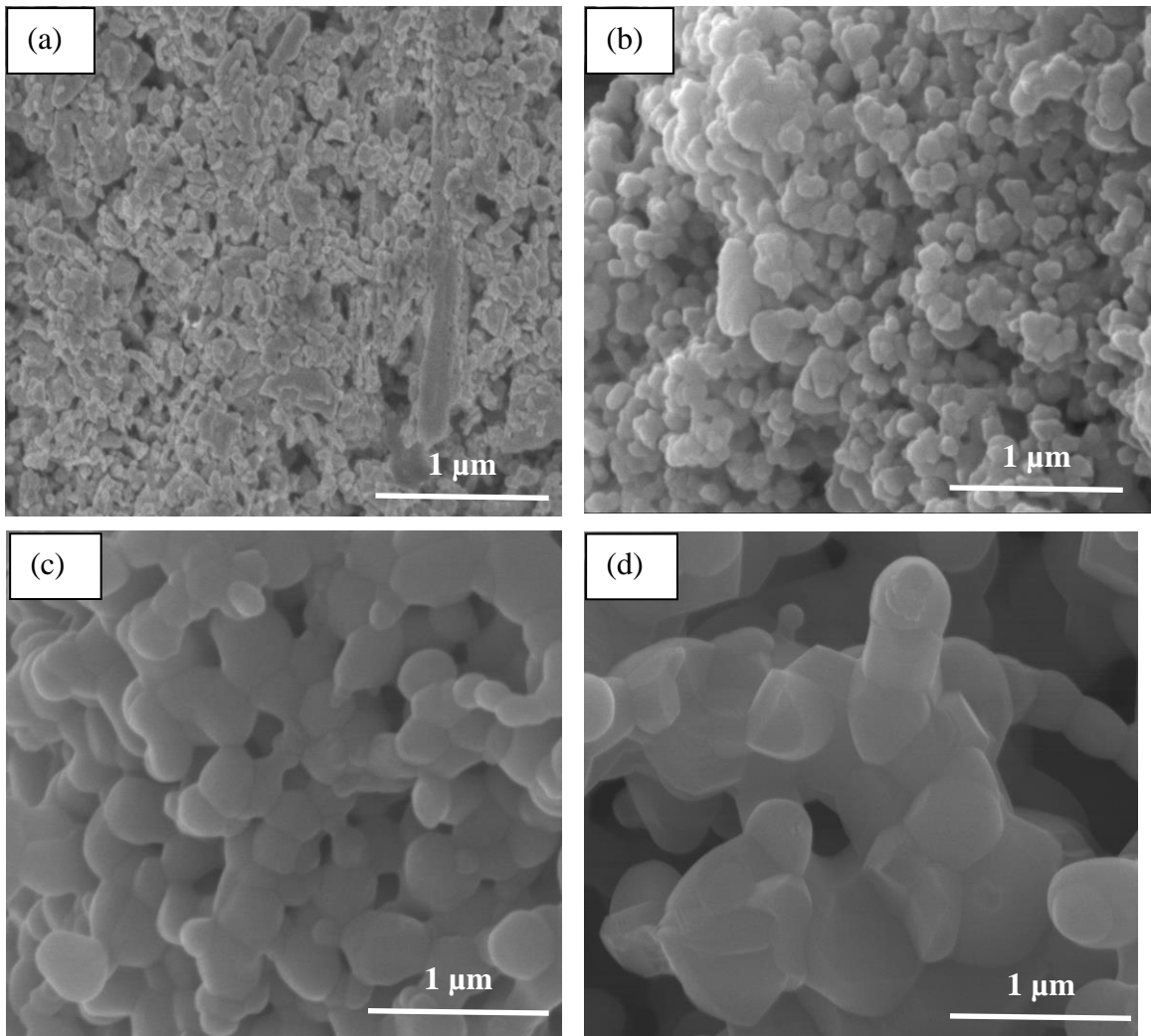


Figura 3.15. Imagens de MEV do pó do catodo após calcinação a 800°C por 1 h (a) e da seção transversal fraturada da célula unitária com catodo sinterizado a 1100°C (b), 1150°C (c) e 1200°C (d).

A temperatura de sinterização foi um parâmetro importante para o desempenho da célula unitária, pois exerce uma grande influência em diversas características microestruturais da célula como a distribuição de tamanho de grão/poro dos eletrodos e a adesão do eletrodo com o eletrólito. No caso do catodo, foi observado um aumento do desempenho de $i \sim 80 \text{ mA cm}^{-2}$ (a 0,6 V) para $i \sim 175 \text{ mA cm}^{-2}$ (a 0,6 V) com o aumento da temperatura de sinterização de 1100°C para 1150°C. No entanto, o aumento da temperatura de sinterização de 1150°C para 1200°C resultou em uma redução do desempenho da célula para $i \sim 150 \text{ mA cm}^{-2}$ (a 0,6 V).

Por meio da observação por MEV (Fig. 3.15) foi verificada a morfologia das partículas do LSM após calcinação a 800°C por 1 h, e o comportamento da microestrutura em função das diferentes temperaturas de sinterização do catodo. Em todos os casos, apresentados nas Figs. 3.15a-3.15d, foram verificados grãos com formatos esféricos e com tamanhos médios submicrométricos. Foi observado que os grãos aumentaram de tamanho com o aumento da temperatura de sinterização de 1100°C para 1200°C, mostrado nas Figs. 3.15b-3.15d. O aumento da temperatura de sinterização de 1150°C para 1200°C reduziu o desempenho da célula devido a formação da fase resistiva de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nas interfaces entre LSM e YSZ. Estudos relatam que temperaturas de sinterização do catodo próximas a 1200°C facilitam a formação dessa fase resistiva [18,19,20]. A formação da fase resistiva no catodo sinterizado a 1200°C pode ser confirmada por meio dos resultados de DRX mostrados na Fig. 3.3.

De acordo com os resultados mostrados na Fig. 3.16, o melhor desempenho da célula unitária foi observado para o catodo sinterizado a 1150°C. Para a análise da temperatura de sinterização do anodo, os parâmetros fixados para o catodo foram: i) *CF* com espessura de ~ 20 µm; ii) *CC* com espessura de ~ 60 µm; e iii) temperatura de sinterização a 1150°C por 1 h. Para o anodo, foram fixados: i) *CF* com moagem de 16 h e espessura de ~ 20 µm; e ii) *CC* com espessura de ~ 40 µm. Foram testadas as temperaturas de sinterização do anodo a 1300°C, 1350°C e 1400°C. As curvas de polarização e potência para avaliar o efeito da temperatura de sinterização do anodo são mostradas na Fig. 3.16.

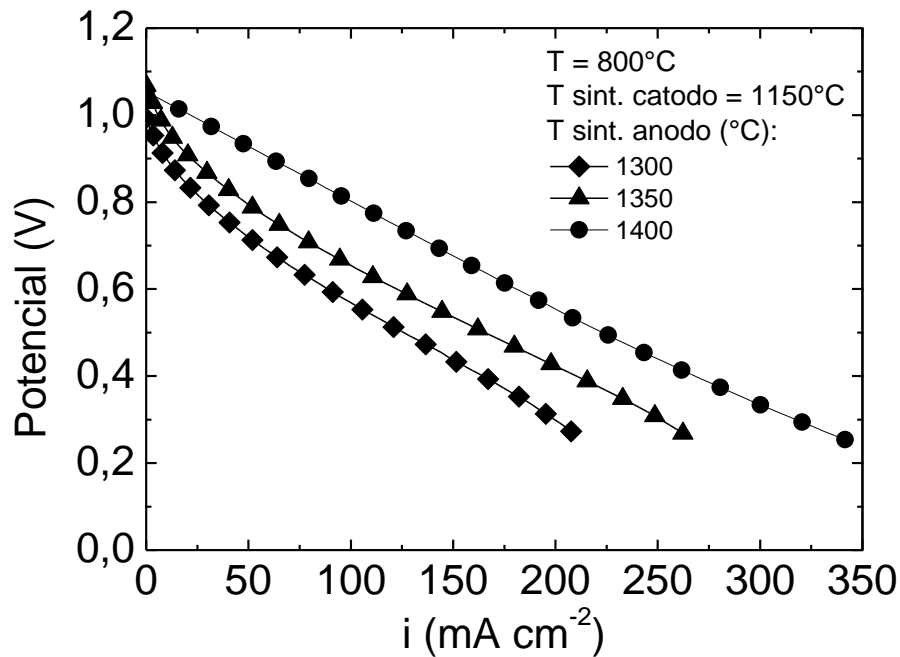


Figura 3.16. Curvas de polarização e potência de células unitárias com anodo sinterizado em diferentes temperaturas.

Foi verificado que o desempenho da célula unitária aumenta de $i \sim 75 \text{ mA cm}^{-2}$ (a 0,6 V) para $i \sim 175 \text{ mA cm}^{-2}$ (a 0,6 V) com o aumento da temperatura de sinterização de 1300°C para 1400°C, mostrado na Fig. 3.16. A microestrutura das partículas do NiO-YSZ e o comportamento dos grãos em função da temperatura de sinterização foi avaliado por MEV, mostrado nas Figs. 3.17a-3.17d. As partículas de NiO-YSZ, mostradas na Fig. 3.17a, apresentaram formatos irregulares, enquanto os grãos, mostrados nas Fig. 3.17b-3.17d, apresentaram formatos esféricos. Na Fig. 3.17b foi possível observar que após a etapa de sinterização, os grãos se mostraram mais arredondados. A alta temperatura de sinterização do anodo aumenta a conectividade do NiO e YSZ, aumentando a condutividade iônica e eletrônica do material [26,27,28]. No entanto, o aumento da temperatura de sinterização reduz a quantidade de poros do material, que permite a passagem dos gases da superfície do anodo até a região da TPB e a saída dos produtos.

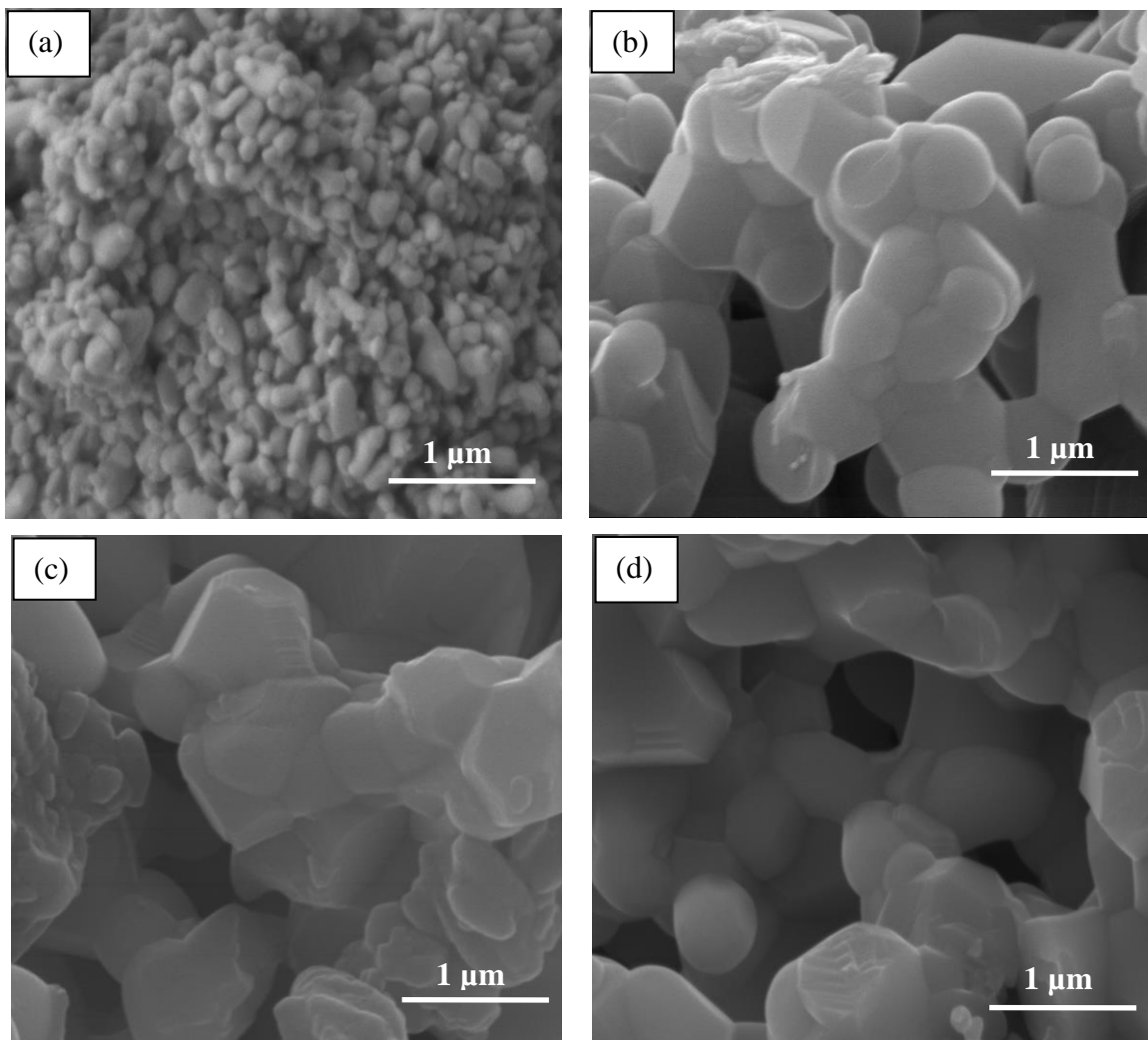


Figura 3.17. Imagens de MEV do pó do anodo após calcinação a 450°C por 5 h (a) e da seção transversal fraturada da célula unitária com anodo sinterizado a 1300°C (b), 1350°C (c) e 1400°C (d).

O efeito da moagem por 16 h da camada funcional do catodo em SOFCs foi avaliado por meio das curvas de polarização da Fig. 3.18. Foi possível observar um aumento apreciável no desempenho da célula unitária de $i \sim 250 \text{ mA cm}^{-2}$ (a 0,6 V) para $i \sim 360 \text{ mA cm}^{-2}$ (a 0,6 V) com a moagem por 16 h do pó precursor da *CF* do catodo. Estes resultados podem ser confirmados com os diagramas de espectroscopia de impedância para as células simétricas da Fig. 3.6, dos quais mostraram a redução da resistência de polarização do catodo com a redução dos tamanhos médios de partícula e tamanhos compatíveis das partículas, que infere melhorias na porosidade e na sinterização da *CF* do catodo. O mesmo efeito foi observado para as células unitárias.

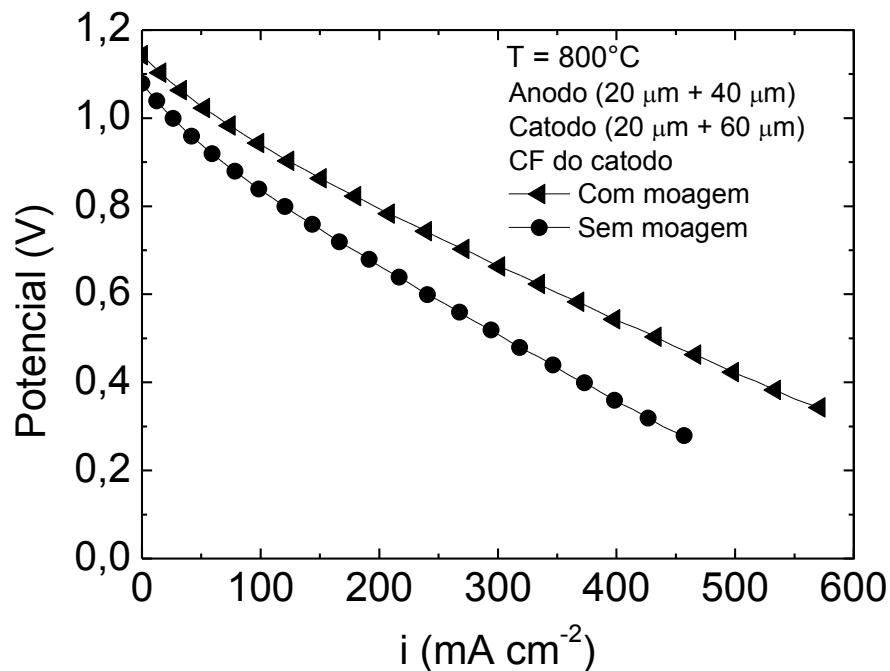


Figura 3.18. Curvas de polarização de células unitárias com moagem por 16 h do pó precursor da camada funcional do catodo.

A partir dos testes iniciais que apresentaram células unitárias com desempenho bastante limitado ($i \sim 40\ \text{mA cm}^{-2}$ a $0,6\ \text{V}$) foi possível obter um aumento significativo ($i \sim 360\ \text{mA cm}^{-2}$ a $0,6\ \text{V}$) de desempenho por meio do controle de parâmetros de fabricação da SOFC. Os resultados experimentais revelaram uma redução significativa da resistência de polarização dos eletrodos, que foi obtida por meio da otimização microestrutural, confirmando que o controle adequado das espessuras das CF e CC, e os tamanhos de partículas e de grãos dos eletrodos é essencial para a fabricação de células unitárias com desempenho apreciável, ou seja, próximo a $0,5\ \text{A cm}^{-2}$ a 800°C . Foi observado que a composição do pó precursor, os efeitos da moagem da camada funcional e as suas espessuras, assim como as espessuras da camada coletora de corrente, e a temperatura de sinterização foram mais determinantes para o catodo.

Na literatura, os testes de desempenho em SOFCs suportadas no eletrólito que utilizam os materiais convencionais de eletrólito (YSZ), de anodo (Ni-YSZ) e de catodo (LSM), operando com H_2 demonstraram que a principal limitação é a espessura do eletrólito. Trabalhos relataram^[22] valores de densidade de corrente $\sim 1\ \text{A cm}^{-2}$ (a $0,6\ \text{V}$), a 800°C , com espessura do eletrólito $\sim 150\ \mu\text{m}$, espessura do anodo $\sim 1\ \text{mm}$ e espessura do compósito LSM-YSZ $\sim 45\ \mu\text{m}$. No mesmo estudo^[22], foi verificado que a redução da espessura do eletrólito de $\sim 150\ \mu\text{m}$ para $\sim 10\ \mu\text{m}$ aumentou a densidade de corrente para \sim

2 A cm^{-2} (a $0,6 \text{ V}$), a 800°C . A resistência de polarização foi $\sim 0,5 \Omega \text{ cm}^2$ em OCV. Em outro estudo sobre otimização microestrutural foram testadas diversas razões em massa para o compósito LSM-YSZ [23], com composição $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$. A espessura do eletrólito foi $\sim 10 \mu\text{m}$, e as espessuras das camadas funcionais e coletoras de corrente do anodo e catodo foram fixadas em $\sim 10 \mu\text{m}$ e $35 \mu\text{m}$, respectivamente. Foi determinado o melhor valor de densidade de corrente $\sim 1,1 \text{ A cm}^{-2}$ (a $0,6 \text{ V}$), a 800°C , para a SOFC operando com H_2 . A resistência de polarização foi $\sim 0,3 \Omega \text{ cm}^2$ em OCV. Confirmando os resultados de caracterização elétrica, foi verificada a influência da espessura do eletrólito nos testes de desempenho da célula unitária.

3.3. Testes das células unitárias com etanol

O tempo de degradação de células unitárias constituídas de materiais convencionais de eletrodo, como catodo de LSM e anodo de Ni-YSZ (sem adição da camada catalítica), operando com etanol seco, foi avaliado por meio de curvas polarização, mostradas na Fig. 3.19.

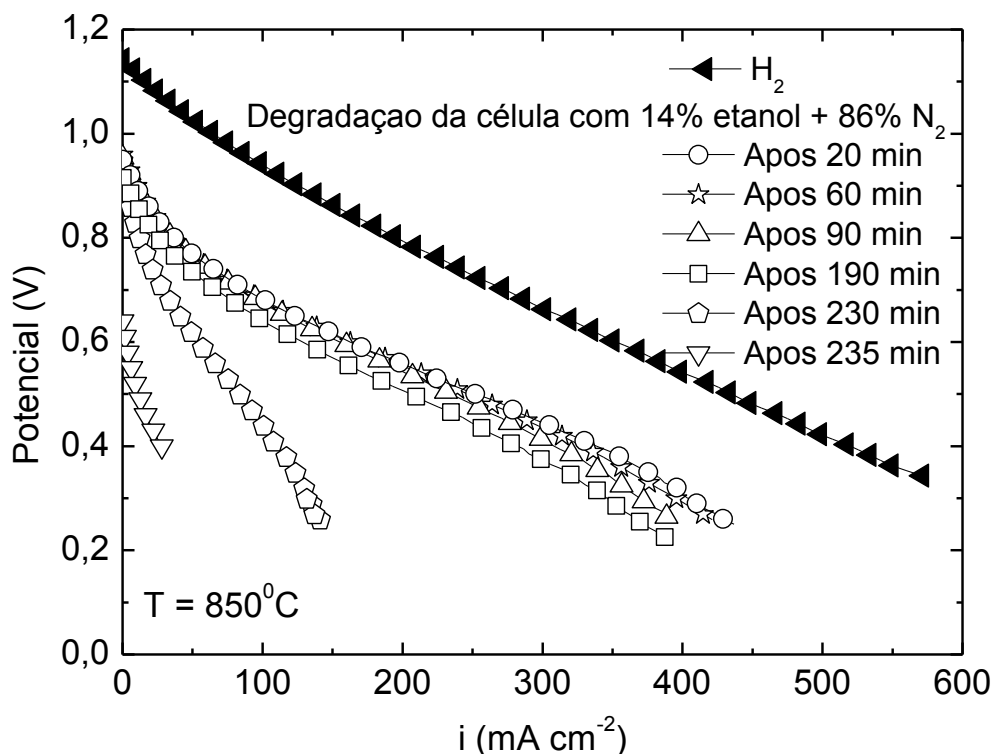


Figura 3.19. Curvas de polarização de uma célula unitária com anodo de Ni-YSZ sem camada funcional, operando com etanol seco a 850°C .

As curvas de polarização da Fig. 3.19 foram iniciadas com hidrogênio, utilizando um fluxo total de 3 L h^{-1} e mantido constante durante todo o teste. Após as medições com hidrogênio, o combustível foi mudado para etanol carregado por N_2 , até atingir a razão etanol/ N_2 : 14/86%. Para obter 14% de vapor, o etanol foi mantido em um banho aquecido $\sim 34^\circ\text{C}$. Em intervalos de 10 min foram realizadas as coletas das curvas de polarização; no entanto, são mostradas as curvas medidas ao longo do tempo que apresentaram variações significativas.

Após a mudança completa do combustível para etanol (~ 20 min de operação), foi observada uma redução da OCV de $\sim 1,16 \text{ V}$ para $\sim 0,95 \text{ V}$, também acompanhada da redução da densidade de corrente de $\sim 360 \text{ mA cm}^{-2}$ para $\sim 200 \text{ mA cm}^{-2}$. Este comportamento está associado com a oxidação direta do etanol no anodo da célula a combustível. Após ~ 60 min de operação com etanol, foram observadas que as curvas de polarização permaneceram praticamente estáveis. Foram verificadas pequenas reduções de i após ~ 90 min e ~ 190 min de operação com etanol. Após ~ 230 min de operação com etanol seco, foi verificado o início da formação de carbono, evidenciada pela rápida redução da densidade de corrente. Em ~ 235 min a drástica redução de i seguida pela redução da OCV caracteriza a desativação da célula unitária. O comportamento das curvas de polarização, mostradas na Fig. 3.19, evidenciou que SOFCs fabricadas com materiais convencionais, sem adição da camada catalítica sobre o anodo se mostrou ineficaz para operar com etanol por longos tempos.

Desta forma, visando à operação de SOFC a etanol direto pela reforma interna gradual, foi escolhido um material adequado para a camada catalítica ^[60].

Os testes de conversão e seletividade dos produtos formados da reforma a vapor do etanol a 850°C com o catalisador Ir-CGO são mostradas na Fig. 3.20. A conversão do etanol foi completa a 850°C e mantida estável durante todo o teste com duração total de 24 horas. Os produtos formados foram: 63% de H_2 , 22% de CO , 10,5% de CO_2 e 4,5% de CH_4 . Não foram observadas as formações dos produtos acetaldeído e etileno, que reduzem a conversão do etanol em H_2 e favorecem a formação do carbono ^[65,66]. Estes resultados sugerem que os catalisadores de Ir-CGO são ativos para a reforma a vapor do etanol. A adição de pequenas quantidades de Ir torna o catalisador seletivo para a conversão do etanol, característica que não foi observada utilizando apenas o suporte CGO ^[69], ou o Ir em outro suporte, como Al_2O_3 , entre 600°C e 800°C .

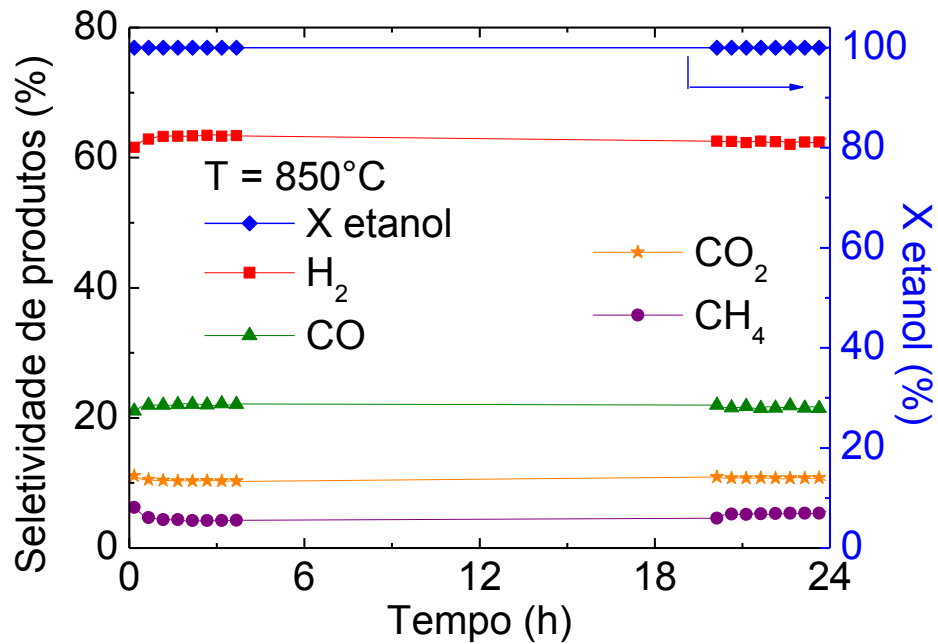


Figura 3.20. Conversão do etanol (X_{etanol}) e seletividade dos produtos em função do tempo a 850°C para o Ir-CGO.

Considerando o bom desempenho do catalisador, foram fabricadas células unitárias com camada catalítica. As células unitárias foram testadas utilizando hidrogênio e etanol como combustível. As células unitárias com área ativa de $13,8 \text{ cm}^2$ foram fabricadas utilizando os parâmetros otimizados para as células unitárias de 20 mm de diâmetro (área ativa $0,78 \text{ cm}^2$). Além da influência da microestrutura dos eletrodos, demonstrada na seção anterior, a gestão de fluxo de gases e a concentração do combustível também são fatores responsáveis pela eficiência da SOFC [81,82,83].

Previamente aos testes de longa duração da SOFC a etanol, foi determinada a melhor condição de operação a 850°C . Inicialmente, foram ajustados os fluxos totais e a proporção dos gases de arraste, e foi determinado o melhor compromisso entre a taxa de utilização do combustível e o desempenho da célula unitária.

A taxa de utilização do combustível ou eficiência de Faraday é a fração do combustível utilizado eletroquimicamente [84], e foi calculada de acordo com a equação (3.1):

$$Uf = I / n \cdot F \cdot \dot{n} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Onde: I é a corrente total produzida pela célula (A); n é o número de elétrons (igual a 2 para a oxidação do hidrogênio e a 12 para a reforma do etanol); \dot{n} é o fluxo molar do combustível no anodo; e F é a constante de Faraday ($F = 96.485 \text{ C mol}^{-1}$).

A operação da célula a combustível foi iniciada com hidrogênio diluído em Ar, na proporção $\text{H}_2/\text{Ar} : 60/40\%$ com fluxo total de 4 L h^{-1} a $0,6 \text{ V}$. Após 1 h, quando a corrente gerada a $0,6 \text{ V}$ foi estabilizada em um valor praticamente constante com hidrogênio, o combustível foi mudado para etanol carregado por Ar. Fluxos totais entre 2 L h^{-1} e 4 L h^{-1} foram testados a $0,6 \text{ V}$. Para cada fluxo, nas proporções etanol/Ar : $7/93\%$, $10/90\%$ e $14/86\%$ foram medidas as densidades de corrente após $0,5 \text{ h}$.

As curvas da densidade de corrente e taxa de utilização do etanol em função da proporção etanol/Ar e dos fluxos totais de combustível de uma célula unitária, medidas a 850°C sob polarização de $0,6 \text{ V}$, são mostradas na Fig. 3.21 e 3.22.

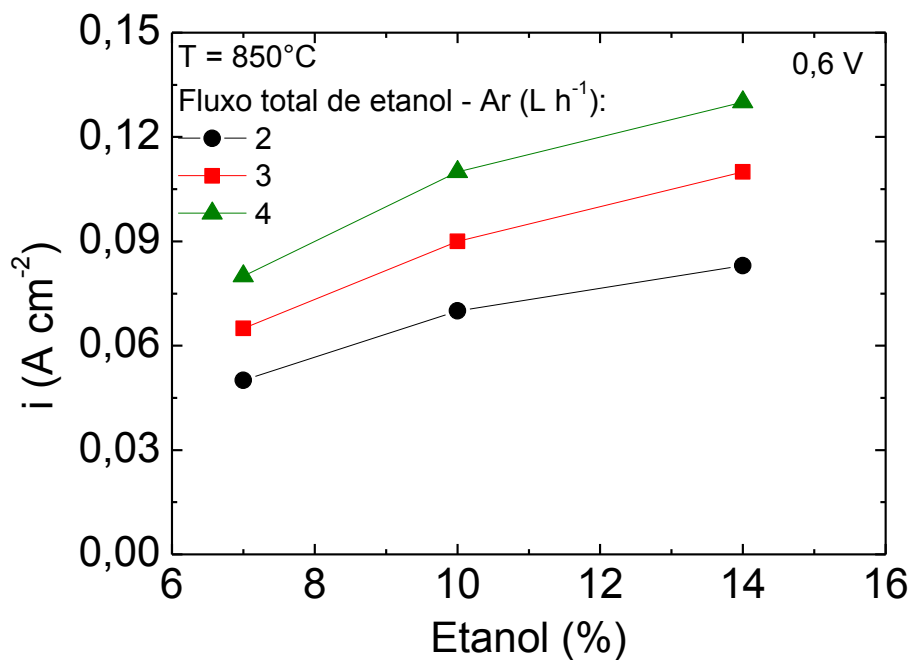


Figura 3.21. Curvas da densidade de corrente em função da proporção etanol/Ar e fluxos totais de uma célula unitária com camada catalítica sobre o anodo de Ir-CGO, medidas a 850°C a $0,6 \text{ V}$.

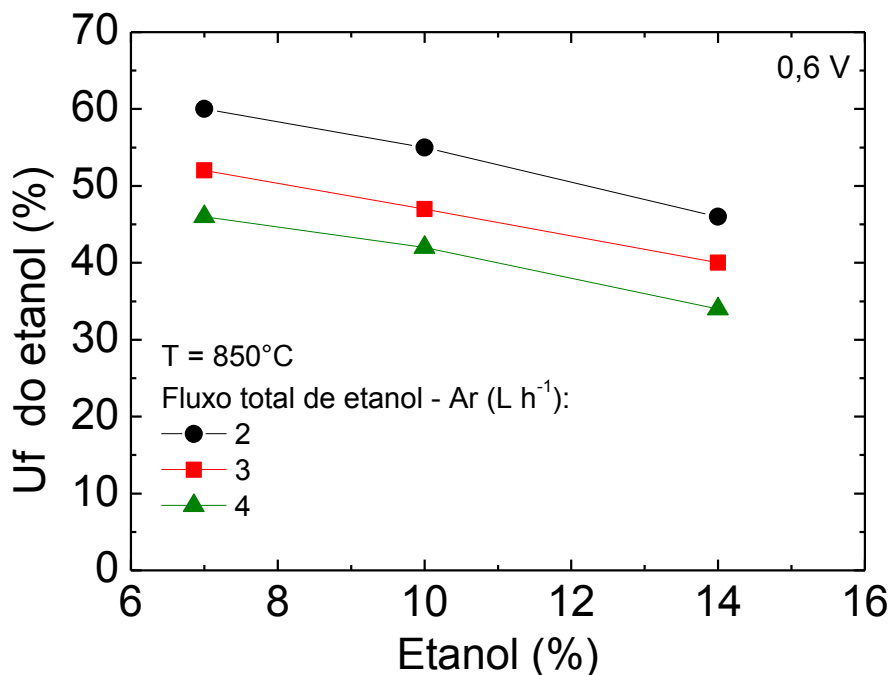


Figura 3.22. Curvas da taxa de utilização do etanol em função da proporção etanol/Ar e fluxos totais de uma célula unitária com camada catalítica sobre o anodo de Ir-CGO, medidas a 850°C a 0,6 V.

Foi observado que a densidade de corrente aumenta proporcionalmente com o aumento do fluxo total e a quantidade de etanol (Figs. 3.21 e 3.22), atingindo um valor máximo de $i \sim 0,13 \text{ A cm}^{-2}$ para 4 L h⁻¹ e proporção etanol/Ar : 14/86%. Também foi verificado que os fluxos totais de 2 L h⁻¹ e 3 L h⁻¹ apresentaram menores valores de i comparadas ao fluxo total de 4 L h⁻¹ para todas as proporções etanol/Ar testadas. Com o aumento do consumo de combustível, a quantidade de espécies gasosas difundidas, como o H₂, aumenta, assim como a produção de H₂O, fornecendo reagentes para as reações da reforma interna gradual ^[59,60].

No entanto, à medida que mais etanol é adicionado ao anodo, a taxa de utilização de combustível diminui, como verificado na Fig. 3.22. A taxa de utilização do etanol reduziu de ~ 60% (fluxo total de 2 L h⁻¹ e proporção etanol/Ar : 7/93%) para ~ 32% (fluxo total de 4 L h⁻¹ e proporção etanol/Ar : 14/86%), devido ao aumento da velocidade de propagação do gás, que reduziu o tempo de residência do combustível no anodo. Portanto, os resultados indicaram que o melhor compromisso entre o combustível injetado e a energia gerada/combustível efetivamente usado foi a proporção etanol/Ar : 10/90% com um fluxo total de 4 L h⁻¹.

As curvas de polarização com hidrogênio e etanol são apresentadas na Fig. 3.23. As curvas de polarização para o hidrogênio foram iniciadas em OCV $\sim 1,22$ V até 0,4 V, enquanto que as curvas de polarização em etanol foram iniciadas sob polarização de 0,8 V até 0,4 V.

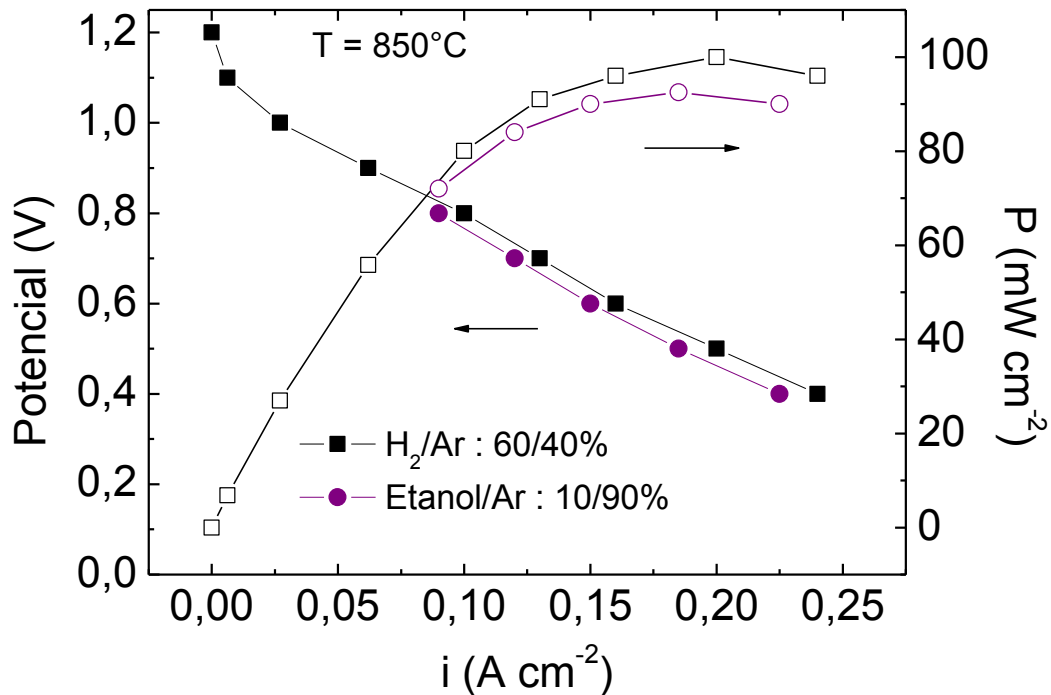


Figura 3.23. Curvas de polarização obtidas a 850°C em hidrogênio e etanol anidro com fluxo total de 4 L h^{-1} para a célula unitária com camada catalítica.

As curvas de polarização operando com H_2 seco apresentam OCVs muito próximas aos valores esperados do potencial de Nernst de 1,25 V para hidrogênio a 850°C. Nas curvas de polarização da Fig. 3.23, foi observada uma leve redução no desempenho da célula a combustível operando com etanol comparada a célula a combustível operando com hidrogênio. No entanto, o desempenho da célula a combustível operada com etanol foi muito significativo. A redução da densidade de corrente é provavelmente devida ao maior peso molecular do etanol e dos produtos formados pela decomposição das moléculas do combustível, que induz difusão mais lenta do gás combustível. Parte do etanol fornecido à célula a combustível se decompõe termicamente antes de atingir o anodo formando produtos de reação e parte é convertido na camada catalítica do Ir-CGO ^[59,60]. A camada catalítica de Ir-CGO foi eficaz para reformar o etanol e produzir hidrogênio suficiente para manter uma produção estável de densidade de corrente.

Para investigar a estabilidade da reforma interna gradual do etanol foram realizados experimentos potencioestáticos em função do tempo, como mostrado na Fig. 3.24.

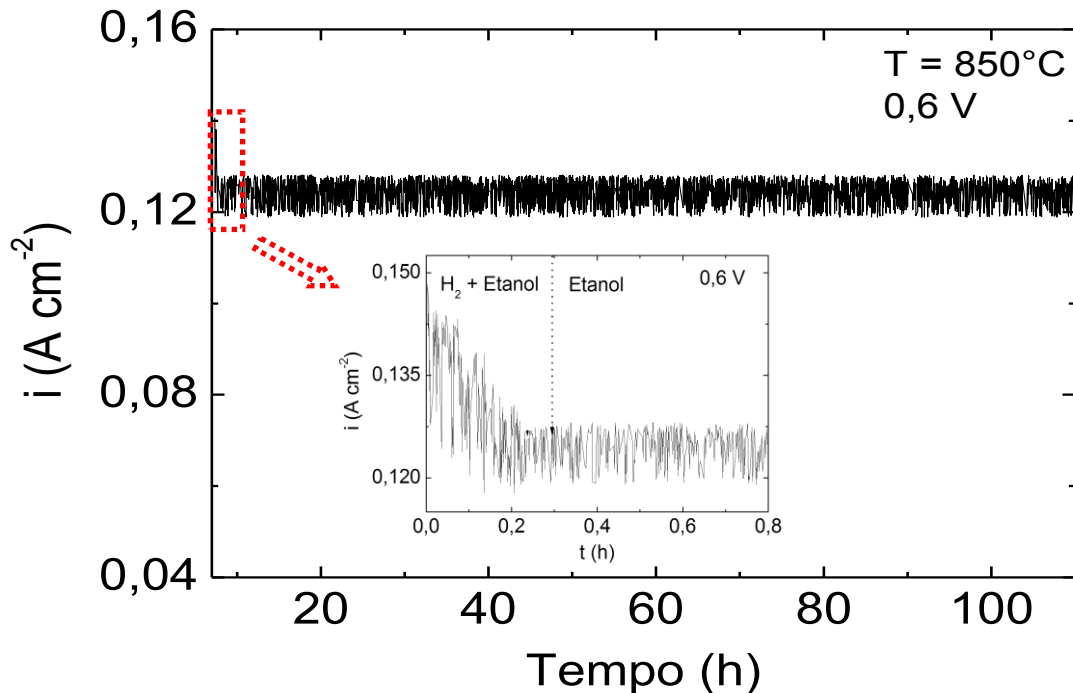


Figura 3.24. Teste potencioestático a 0,6 V de uma célula unitária, com camada catalítica de Ir-CGO operando com etanol anidro durante ~ 120 h.

A operação da célula foi iniciada em hidrogênio na proporção H_2/Ar 60/40%, com fluxo total de 4 L h^{-1} a 0,6 V. Após 24 h de operação em hidrogênio, a atmosfera anódica foi modificada progressivamente para 10% de etanol. Esta mudança foi feita assegurando um fornecimento constante de combustível para manter a densidade de corrente sob polarização de 0,6 V da célula. Enquanto etanol seco é alimentado diretamente na camada catalítica, a célula deve permanecer sob polarização para assegurar a formação de vapor d'água necessária para o processo da reforma interna gradual. O detalhe da Fig. 3.24 mostra a mudança do hidrogênio para etanol, realizado com uma mistura de hidrogênio/etanol/argônio: 30/10/60%. Após 0,2 h, o combustível foi mudado completamente para 10% de etanol carregado por Ar. Nesta mudança foi observada uma leve redução de $i \sim 0,140\text{ A cm}^{-2}$ para $\sim 0,125\text{ A cm}^{-2}$, que está associada com a menor difusão do H_2 convertido do que quando o H_2 é injetado diretamente. Entretanto, o resultado mais importante da Fig. 3.24 é a operação estável da célula a combustível por

120 h utilizando etanol seco. A operação da célula por ~ 120 h com excelente estabilidade é uma forte indicação de que o etanol foi convertido na camada catalítica sem deposição de carbono no anodo. Estes resultados estão de acordo com testes catalíticos de Ir-CGO, mostrados na Fig. 3.20, que evidenciaram que o etanol foi completamente convertido a 850°C em H₂ (63%), CO (22%), CO₂ (10%) e CH₄ (5%). Nos testes catalíticos foi verificado que não foram formados subprodutos indesejáveis como o acetaldeído e eteno, provenientes das reações de desidrogenação e desidratação do etanol. Acetaldeído e eteno inibem a produção de H₂ e promovem a formação de carbono, inviabilizando a operação estável da célula a combustível ^[65]. Portanto, o resultado da Fig. 3.24 confirmou que o H₂ foi o combustível efetivo e que o catalisador de Ir-CGO foi ativo e eficiente para testes em células a combustível com etanol seco pelo processo da reforma interna gradual. Após a operação da célula a combustível por 120 h com etanol anidro, foi realizada análise de espectroscopia de energia dispersiva no anodo, mostrada na Fig. 3.25.

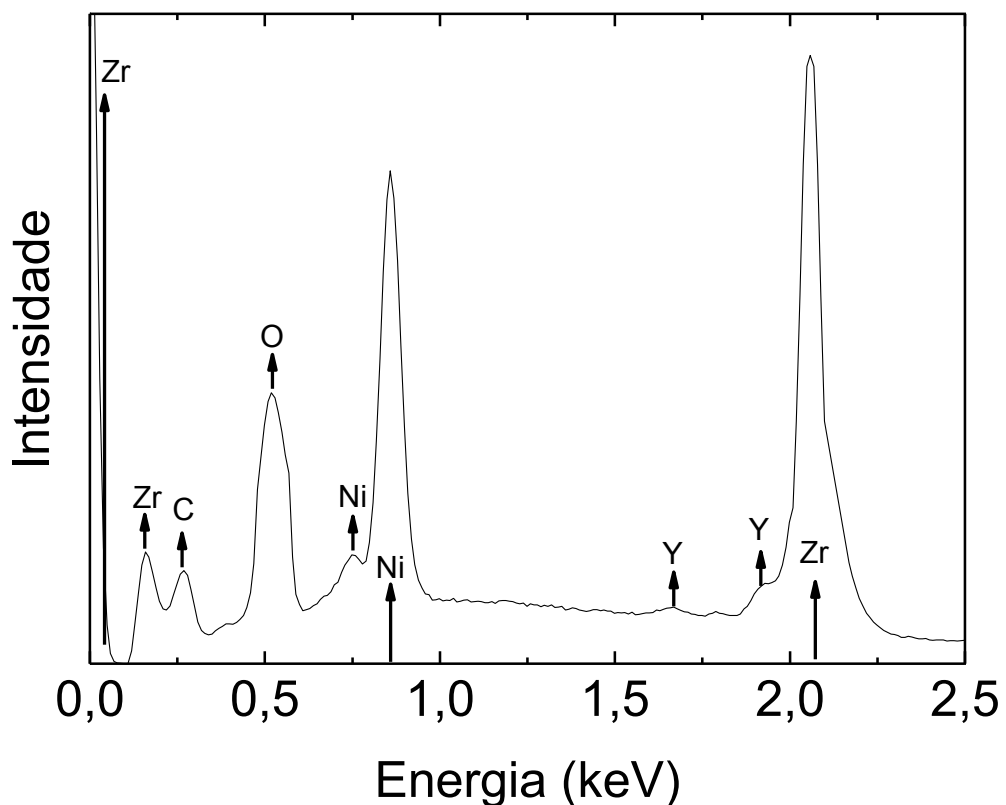


Figura 3.25. Espectro de EDS na região do anodo após ~ 120 h de operação com etanol.

Na análise de energia dispersiva, foram considerados os elementos Zr, O, Ni e Y, como mostrado na Fig. 3.25. Foi verificada a incidência de altas concentrações de Ni e Zr, e uma considerável incidência de Y. Somente um pequeno sinal da incidência de C foi observado, a qual não influenciou o desempenho do anodo. Esta pequena incidência de carbono após longos tempos de operação com etanol é normalmente verificada pela formação da fuligem, que não afeta o desempenho da célula a combustível^[87].

Foram estudadas células a combustível operando em H₂/Ar : 60/40%, metano/Ar : 20/80% e etanol/Ar : 10/90%. A Fig. 3.26 mostra as curvas de polarização e potência para a célula unitária operando com diferentes combustíveis.

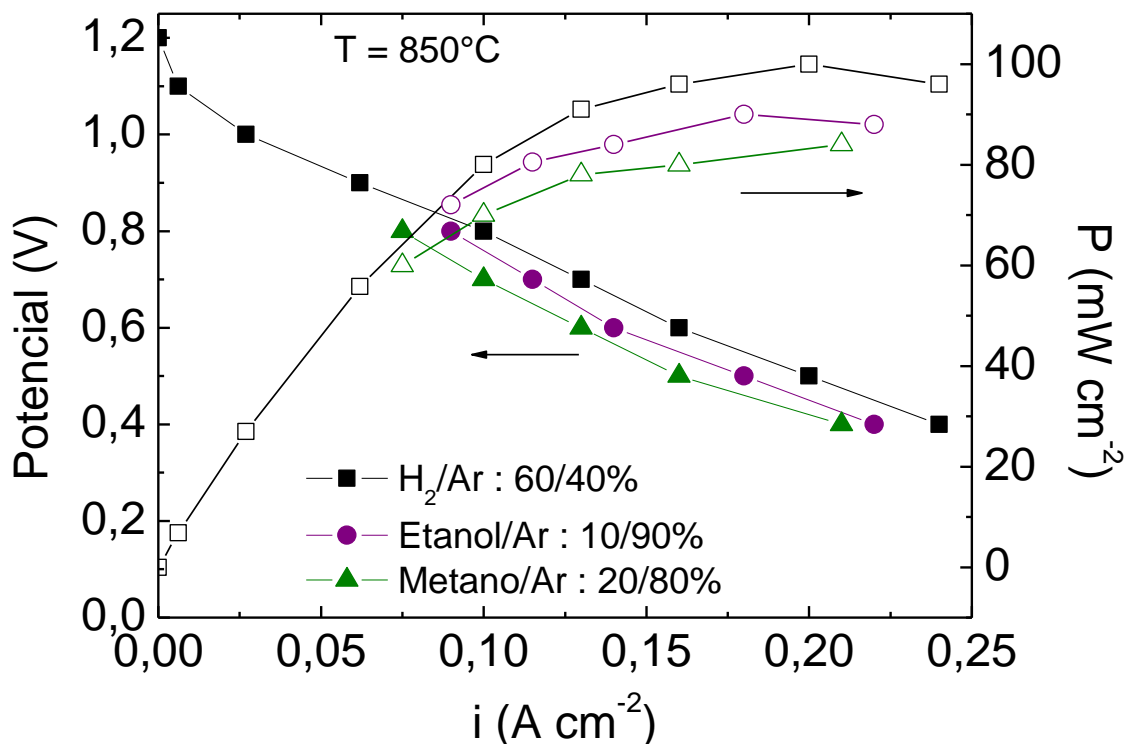


Figura 3.26. Curvas de polarização obtidas a 850°C em hidrogênio, metano e etanol anidro, com fluxo total de 4 L h⁻¹ para uma célula unitária com camada catalítica.

As curvas de polarização foram inicialmente medidas em atmosfera de hidrogênio a 850°C. Foi utilizado o mesmo procedimento para a aquisição de dados das curvas de polarização quando o combustível foi modificado de metano para o etanol. Diferente aos resultados relatados, que mostram uma degradação significativa no desempenho da célula a combustível quando o hidrogênio é substituído por combustíveis alternativos^[11,12,51,57], foi verificado na Fig. 3.26 que as curvas i-V mostraram

desempenhos comparáveis sob diferentes combustíveis. No entanto, foi verificada uma pequena redução no desempenho da célula unitária mais evidente para o metano. A presença do grupo OH no etanol leva a um enfraquecimento das ligações C-H, indicando que o etanol é mais reativo do que um hidrocarboneto ^[85,87]. Além disto, as moléculas do metano são mais estáveis do que as moléculas do etanol, dificultando a quebra das suas ligações.

A Fig. 3.27 mostra a operação da SOFC utilizando H₂, metano seco e etanol e seco, pela dependência de i com o tempo a 0,6 V.

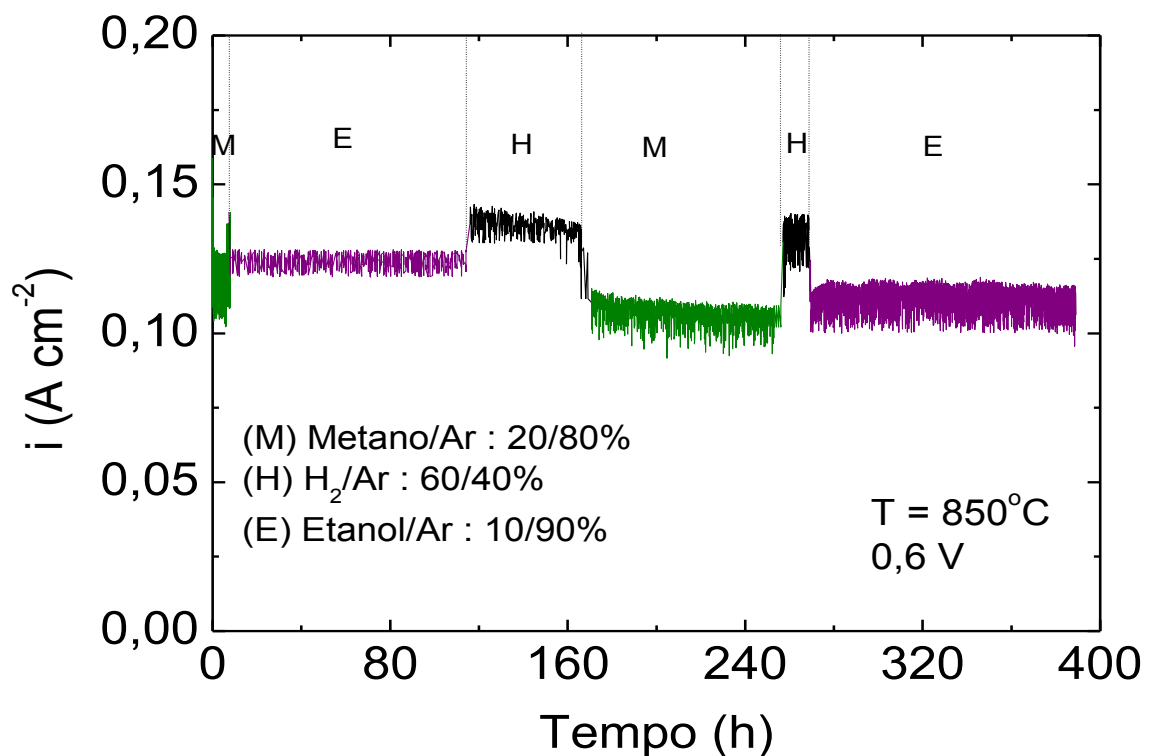


Figura 3.27. Teste potencioestático a 0,6 V de uma célula unitária, com camada catalítica de Ir-CGO operando com hidrogênio, metano e etanol anidro num total de ~ 390 h de funcionamento contínuo.

A operação foi iniciada em H₂, e após o sistema atingir estabilidade, o combustível foi transferido para o metano durante ~ 10 h, e em seguida, para o etanol durante ~ 120 h, seguido de H₂ (~ 40 h), novamente metano (~ 110 h), H₂ (~ 10 h), e finalmente etanol (~ 100 h). O teste acumulou um total de ~ 390 h de funcionamento contínuo da SOFC com diferentes combustíveis. O principal resultado mostrado na Fig.

3.27 foi o funcionamento contínuo e por um longo período de tempo da SOFC utilizando três diferentes combustíveis, sem adição de água. Os valores de densidade de corrente de cada combustível utilizado durante o teste de estabilidade a 0,6 V exibiram o mesmo comportamento dos resultados de i -V mostrados na Fig. 3.26. Estes resultados demonstraram uma conversão eficiente dos combustíveis metano e etanol na camada catalítica. Os resultados apresentados nas Figs. 3.26 e 3.27 são uma forte indicação de que a camada catalítica evitou o contato do metano e etanol com o anodo e impediu a deposição do carbono, o que resultaria em uma degradação rápida e pronunciada no desempenho da SOFC.

Neste trabalho, a melhor maneira encontrada para alcançar as propriedades de alta condutividade eletrônica e alta atividade eletrocatalítica, sem comprometer outras propriedades dos materiais, foi utilizar a camada catalítica na qual as propriedades catalíticas e de condução eletrônicas são proporcionadas por diferentes materiais.

A microestrutura do anodo após ~ 390 h de operação da célula unitária com hidrogênio, metano e etanol anidro, foi analisada por MEV acompanhada por espectroscopia de energia dispersiva, mostrados na Fig. 3.28.

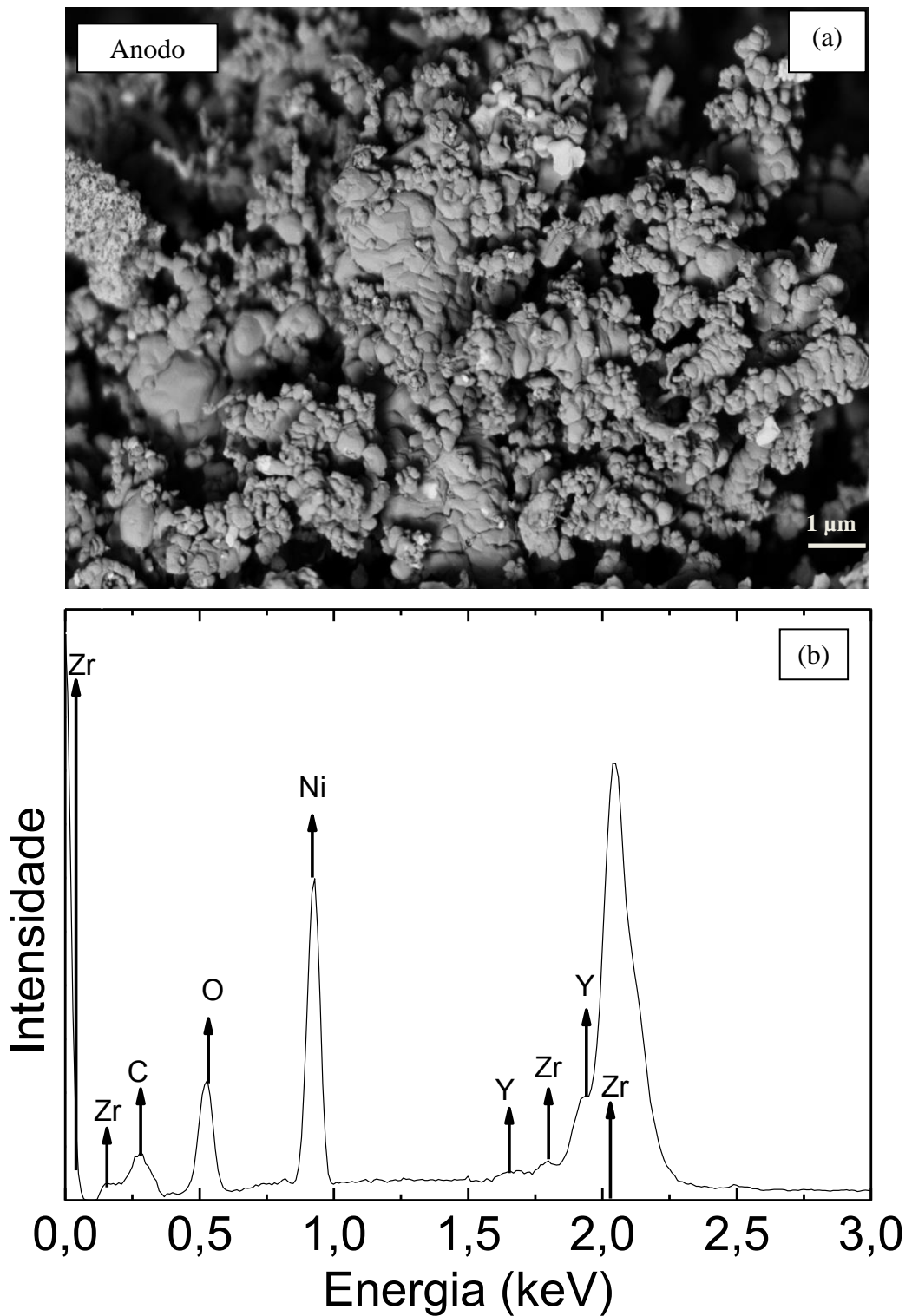


Figura 3.28. Microscopia eletrônica de varredura (a) e espectro de EDS (b) do anodo após ~ 390 h de operação com metano e etanol.

Após a operação com hidrogênio, metano e etanol anidro, o anodo apresentou microestrutura sem aparente deposição de carbono, como observado na Fig. 3.28a. Esta

observação pode ser confirmada por meio da análise de energia dispersiva, considerando os elementos Zr, O, Ni e Y, como mostrado na Fig. 3.28b. Foi verificada a incidência de altas concentrações de Ni e Zr, e uma considerável quantidade de Y. Somente uma incidência em baixas concentrações de C foi observada, a qual não influenciou o desempenho do anodo.

Imagem do sistema de medidas após ~ 390 h de operação da célula unitária com hidrogênio, metano e etanol anidro é mostrada na Fig. 3.29.

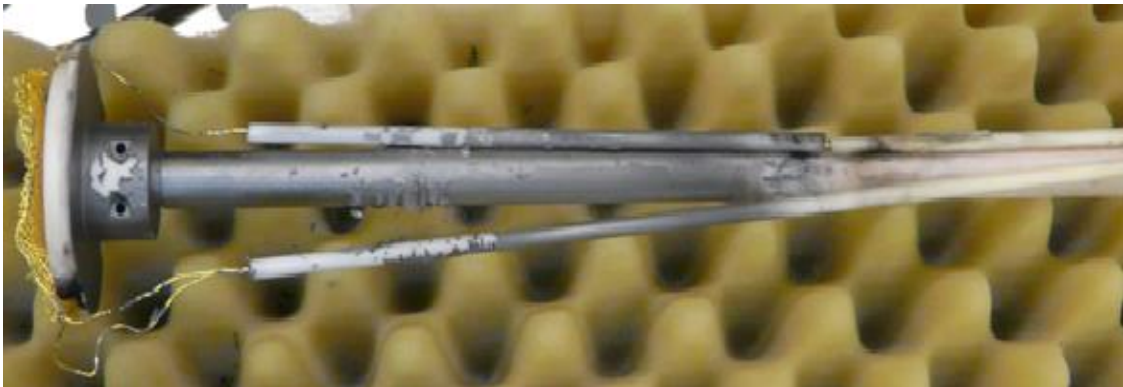


Figura 3.29. Imagem dos contatos elétricos de ouro do sistema de medidas após ~ 390 h de operação da célula unitária com hidrogênio, metano e etanol anidro.

No sistema de medidas mostrado na Fig. 3.29, foi possível verificar a formação do carbono pirolítico, ou fuligem. O carbono pirolítico é originário da fase gasosa do combustível, e é composto por carbono amorfo, que pode ser parcialmente hidrogenado. O carbono formado por pirólise é quimicamente diferente do carbono formado cataliticamente sobre o Ni ^[85,86,87]. A formação da fuligem se inicia por meio da cisão da ligação C-C, que se aglomera e condensa na superfície da camada catalítica. Uma vez que a fuligem foi depositada no compartimento do anodo, a mesma se reorganiza e muda de fase. Este processo de envelhecimento produz carbono grafítico mais instável, e não afeta o desempenho da célula a combustível.

Para comparação com os resultados de longa duração, análises de espectroscopia de energia dispersiva do anodo após ~ 3 h de operação da célula unitária com etanol anidro em OCV é mostrada na Fig. 3.30.

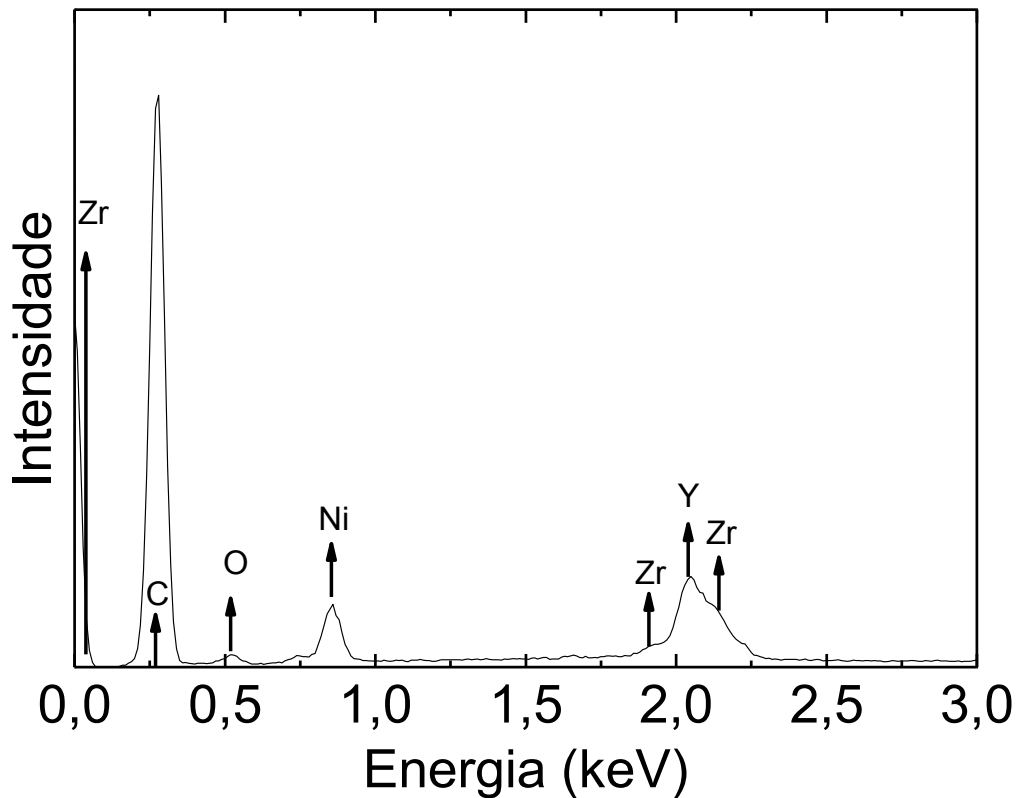


Figura 3.30. Espectro de EDS para o anodo de uma célula a combustível com etanol após ~ 3 h em condição de circuito aberto (OCV).

Por meio do espectro de energia dispersiva, mostrado na Fig. 3.30, foi observada a formação de elevadas quantidades de carbono no anodo após a desativação da célula unitária operando com etanol. Foram considerados os elementos Zr, O, Ni e Y, e foi verificada a incidência de baixas concentrações de Ni, Zr e Y, e altas concentrações de C. A baixa concentração destes elementos é devido à deposição de carbono na superfície do Ni, inibindo a detecção destes elementos.

Imagem do sistema de medidas após a desativação da célula unitária com camada catalítica adicionada sobre o anodo, devido à formação de carbono no anodo operando com etanol anidro, é mostrada na Fig. 3.31.

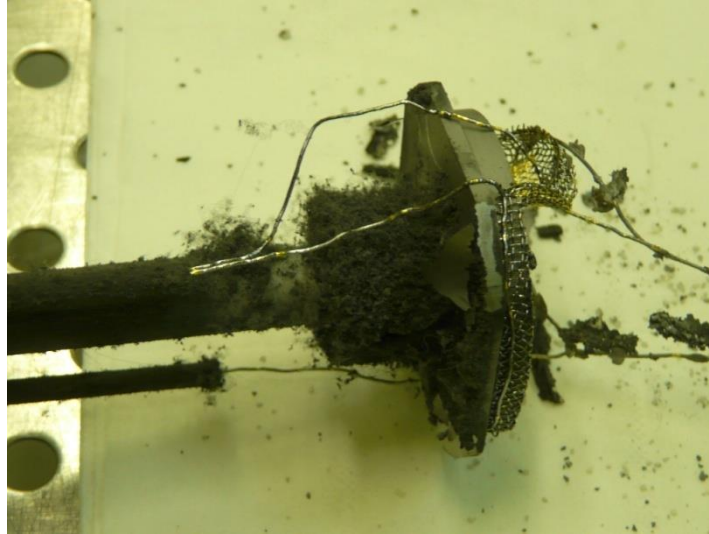


Figura 3.31. Imagem dos contatos elétricos de ouro do sistema de medidas após a desativação da célula unitária com camada catalítica de Ir-CGO depositada sobre o anodo, devido à formação de carbono no anodo operando com etanol anidro.

No sistema de medidas mostrado na Fig. 3.31, foi possível verificar a formação do carbono depositado com a intervenção catalítica. A morfologia do depósito de carbono depende de muitos fatores, incluindo a temperatura, o combustível, a polarização do anodo e o tipo de catalisador utilizado ^[88]. A deposição do carbono catalítico envolve a decomposição de gases contendo carbono na superfície do Ni ^[88]. Neste processo, os átomos de carbono são depositados sobre a superfície do metal com a liberação dos produtos gasosos, tais como hidrogênio, dióxido de carbono e água. Os átomos de carbono foram difundidos no volume do Ni, impedindo a chegada do hidrogênio no anodo, e desativando a célula a combustível.

O uso da camada catalítica de Ir-CGO sobre o anodo evidencia que é possível utilizar etanol (e metano) por um longo tempo, com estabilidade e sem deposição de carbono na superfície do Ni, comprovando que o uso da camada catalítica por meio do processo da reforma interna gradual infere ganhos de desempenho, rendimento e estabilidade para SOFCs. Além disto, também foi demonstrado que a operação com etanol de SOFCs sem adição da camada catalítica sobre o anodo de Ni-YSZ foi limitada por um tempo curto.

4. CONCLUSÕES

Na primeira etapa deste trabalho, foi realizada uma otimização microestrutural em células a combustível de óxido sólido utilizando os materiais convencionais de catodo ($\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$) e anodo (Ni-YSZ). Por meio de caracterizações eletroquímicas foi possível avaliar o aumento da densidade de corrente de $\sim 40 \text{ mA cm}^{-2}$ (a 0,6 V) para $i \sim 360 \text{ mA cm}^{-2}$ (a 0,6 V), a 800°C . Este aumento foi obtido por meio da variação dos parâmetros microestruturais e de processamento, tais como: composição do pó precursor do catodo em células unitárias, efeito da moagem nas camadas funcionais e coletoras de corrente dos eletrodos em células simétricas e unitárias, espessura das camadas coletoras dos eletrodos em células unitárias, espessura das camadas funcionais dos eletrodos em células simétricas e temperatura de sinterização dos eletrodos em células unitárias.

Na segunda etapa deste trabalho foram fabricadas células com camada catalítica de Ir-CGO, e por meio de curvas de polarização foram observados desempenho similar da célula a combustível operando com etanol e da célula a combustível operando com H_2 . Foi verificado que o funcionamento da SOFC com etanol por meio do processo da reforma interna gradual foi mantido estável por longos períodos até $\sim 390 \text{ h}$, indicando que o H_2 foi o combustível efetivo e que o catalisador Ir-CGO foi eficiente para a conversão completa do etanol, formando hidrogênio e outros produtos. A camada catalítica de Ir-CGO foi eficaz para reformar o etanol formando hidrogênio suficiente para manter uma produção estável de corrente elétrica, sem deposição de carbono no anodo. Testes catalíticos para a reforma a vapor do etanol demonstraram que não foram formados acetaldeído e etileno, que favorecem a formação do carbono. Após os testes de estabilidade de $\sim 390 \text{ h}$ da célula unitária com etanol, não foi observada formação de carbono catalítico no anodo. Desta forma, os resultados obtidos neste trabalho sugerem que a adição de uma camada catalítica sobre o anodo são promissores para a operação de SOFCs convencionais a etanol, pelo processo da reforma interna gradual.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- ¹ BALAT, M. BALAT, M. Recent trends in global production and utilization of bio-ethanol fuel. *Appl. Energy*, v. 86, p. 2273-2282, 2009.
- ² JANAUN, J.; ELLIS, N. Perspectives on biodiesel as a sustainable fuel. *J. Renew. Sustain. Energy*, v. 14, p. 1312-1320, 2010.
- ³ GOLDEMBERG, J. Ethanol for a sustainable energy future. *Science*, v. 315, p. 808-810, 2007.
- ⁴ MINH, N.Q. Ceramic fuel cells. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 76, p. 563-588, 1993.
- ⁵ DE FLORIO, D.Z.; FONSECA, F.C.; MUCCILLO, E.N.S.; MUCCILLO, R. Materiais cerâmicos para células as combustível. *Cerâmica*, v. 50, p. 275-290, 2004.
- ⁶ SINGHAL, S.C. Advances in solid oxide fuel cell technology. *Solid State Ionics*, v. 135, p. 305-313, 2000.
- ⁷ ATKINSON, A.; BARNETT, S.; GORTE, R.J.; IRVINE, J.T.S.; MCEVOY, A.J.; MOGENSEN, M.; SINGHAL, S.C.; VOHS, J. Advanced anodes for high-temperature fuel cells. *Nat. Mater.*, v. 3, p. 17-27, 2004.
- ⁸ LIU, J.; BARNETT, S.A. Operation of anode-supported solid oxide fuel cells on methane and natural gas. *Solid State Ionics*, v. 158, p. 11-16, 2003.
- ⁹ ZHAN, Z.; BARNETT, S.A. Solid oxide fuel cells operated by partial oxidation reforming of iso-octane. *J. Power Sources*, v. 155, p. 353-357, 2006.
- ¹⁰ LIAO, M.; WANG, W.; RAN, R.; SHAO, Z. Development of a Ni-Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalyst for solid oxide fuel cells operating on ethanol through internal reforming. *J. Power Sources*, v. 196, p. 6177-6185, 2011.
- ¹¹ HUANG, B.; ZHU, X.; HU, W.; WANG, Y.; YU, Q. Characterization of the Ni-ScSZ anode with a LSCM-CeO₂ catalyst layer in thin film solid oxide fuel cell running on ethanol fuel. *J. Power Sources*, v. 195, p. 3053-3059, 2010.
- ¹² YE, F.X.; WANG, S.R.; HU, Q.; CHEN, J.Y.; WEN, T.L.; WEN, Z.Y. Improvement of Cu-CeO₂ anodes for SOFCs running on ethanol fuels. *Solid State Ionics*, v. 180, p. 276-281, 2009.
- ¹³ DELUGA, G.A.; SALGE, J.R.; VERYKIOS, X.E. Renewable hydrogen from ethanol by autothermal reforming. *Science*, v. 303, p. 993-997, 2004.
- ¹⁴ NI, M.; LEUNG, D.Y.C.; LEUNG, M.K.H. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. *Int. J. Hydrog. Energy*, v. 32, p. 3238-3247, 2007.

-
- ¹⁵ RICHTER, J.; HOLTAPPELS, P.; GRAULE, T.; NAKAMURA, T.; GAUCKLER, L.J. Materials design for perovskite SOFC cathodes. *Mon. Chem.* v. 140, p. 985-999, 2009.
- ¹⁶ JIANG, S.P. Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials of solid oxide fuel cells: a review. *J. Mater. Sci.*, v. 43, p. 6799-6833, 2008.
- ¹⁷ KUNGAS, R.; BIDRAWN, F.; MAHMOUD, E.; VOHS, J.M.; GORTE, R.J. Evidence of surface-reaction rate limitations in SOFC composite cathodes, *Solid State Ionics*, v. 225, p. 146-150, 2012.
- ¹⁸ KENJO, T.; NISHIYA, M. LaMnO₃ air cathodes containing ZrO₂ electrolyte for high temperature solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, v. 57, p. 295-302, 1992.
- ¹⁹ BRANT, M.C.; DESSEMOND, L. Electrical degradation of LSM-YSZ interfaces. *Solid State Ionics*, v. 138, p. 1-17, 2000.
- ²⁰ MITTERDORFER, A.; GAUCKLER, L.J. La₂Zr₂O₇ formation and oxygen reduction kinetics of the La_{0.85}Sr_{0.15}Mn_yO₃, O₂ (g)/system, *Solid State Ionics*, v. 111, p. 185-218, 1998.
- ²¹ MURRAY, E.P.; TSAI, T.; BARNETT, S.A. Oxygen transfer processes in (La,Sr)MnO₃/Y₂O₃-stabilized ZrO₂ cathodes: an impedance spectroscopy study. *Solid State Ionics*, v. 110, p. 235-243, 1998.
- ²² VIRKAR, A.V.; CHEN, J.; TANNER, C.W.; KIM, J.W. The role of electrode microstructure on activation and concentration polarizations in solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, v. 131, p. 189-198, 2000.
- ²³ HAANAPPEL, V.A.C.; MERTENS, J.; RUTENBECK, D.; TROPARTZ, C.; HERZHOF, W.; SEBOLD, D.; TIETZ, F. Optimization of processing and microstructural parameters of LSM cathodes to improve the electrochemical performance of anode-supported SOFCs. *J. Power Sources*, v. 141, p. 216-226, 2005.
- ²⁴ CHEN, D.; LIN, Z.; ZHU, H.; KEE, R.J. Percolation theory to predict effective properties of solid oxide fuel-cell composite electrodes. *J. Power Sources*, v. 191, p. 240-252, 2009.
- ²⁵ JIANG, S.P.; CHAN, S.H. A review of anode materials development in solid oxide fuel cells, *J. Mater. Sci.*, v. 39, p. 4405-4439, 2004.
- ²⁶ SONG, X.C.; LU, J.; ZHANG, T.S.; MA, J. Sintering behavior and mechanisms of NiO-doped 8 mol% yttria stabilized zirconia. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 31, p. 2621-2627, 2011.

-
- ²⁷ TALEBI, T.; SARRAFI, M.H.; HAJI, M.; RAISSI, B.; MAGHSOUDIPOUR, A. Investigation on microstructure of NiO-YSZ composite and Ni-YSZ cermet for SOFCs. *Int. J. Hydrog. Energy*, v. 35, p. 9440-9447, 2010.
- ²⁸ MARINSEK, M.; ZUPAN, K. Microstructure evaluation of sintered combustion-derived fine powder NiO-YSZ. *Ceram. Int.*, v. 36, p. 1075-1082, 2010.
- ²⁹ VLADIKOVA, D.E.; STOYNOV, Z.B.; BARBUCCI, A.; VIVIANI, M.; CARPANESE, P.; KILNER, J.A.; SKINNER, S.J.; RUDKIN, R. Impedance studies of cathode/electrolyte behavior in SOFC. *Electrochim. Acta*, v. 53, p. 7491-7499, 2008.
- ³⁰ LI, Y.; GEMMEN, R.; LIU, X. Oxygen reduction and transportation mechanisms in solid oxide fuel cell cathodes. *J. Power Sources*, v. 195, p. 3345-3358, 2010.
- ³¹ DUONG, A.T.; MUMM, D.R. Microstructural optimization by tailoring particles sizes for LSM-YSZ solid oxide fuel cell composite cathodes. *J. Electrochem. Soc.*, v. 159, p. B40-B53, 2012.
- ³² MUKHOPADHYAY, M.; MUKHOPADHYAY, J.; SHARMA, A.; BASU, R.N. In-situ patterned intra-anode triple phase boundary in SOFC electroless anode: An enhancement of electrochemical performance. *Int. J. Hydrog. Energy*, v. 36, p. 7677-7682, 2011.
- ³³ APARICIO, M.; JITIANU, A.; KLEIN, L.C. Sol-gel Processing for Conventional and Alternative Energy. Chapter 2, p. 12. 1 ed. Springer, 2012.
- ³⁴ GORTE, R.J.; VOHS, J.M. Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons. *J. Catal.*, v. 216, p. 477-486, 2003.
- ³⁵ SCUEGRAF, K.K; Handbook of thin film deposition processes and techniques (Materials and processing technology), William Andrew, 2002.
- ³⁶ SMITH, D.L. Thin-film deposition: Principles & Practice, McGraw-Hill Professional, 1995, ISBN 0-07-058502-4.
- ³⁷ PLONCZAK, P.; JOOST, M.; HJELM, J.; SOGAARD, M.; LUNDBERG, M.; HENDRIKSEN, P.V. A high performance ceria based interdiffusion barrier layer prepared by spin-coating. *J. Power Sources*, v. 196, p. 1156-1162, 2011.
- ³⁸ DANILOV, V.A.; TADE, M.O. A new technique of estimating anodic and cathodic charge transfer coefficients from SOFC polarization curves. *Int. J. Hydrog. Energy*, v. 34, p. 6876-6881, 2009.
- ³⁹ PARK, S.; VOHS, J.M.; GORTE, R.J. Direct oxidation of hydrocarbons in a solid oxide fuel cell. *Nature*, v. 404, p. 265-266, 2000.

-
- ⁴⁰ CIMENTI, M.; HILL, J.M. Direct utilization of liquid fuels in SOFC for portable applications: Challenges for the selection of alternative anodes. *Energies*, v. 2, p. 377-410, 2009.
- ⁴¹ CIMENTI, M.; HILL, J.M. Importance of pyrolysis and catalytic decomposition for the direct utilization of methanol in solid oxide fuel cells. *J. Power Sources*, v.195, p. 54-61, 2009.
- ⁴² CIMENTI, M.; HILL, J.M. Direct utilization of ethanol on ceria-based anodes for solid oxide fuel cells. *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, v. 4, p. 45-54, 2009.
- ⁴³ ARMSTRONG, E.N.; PARK, J.; MINH, N.Q. High-performance direct ethanol solid oxide fuel cells. *Electrochem. Solid-State Lett.*, v. 15, p. B75-B77, 2012.
- ⁴⁴ TSIKAKARAS, T.; DEMIN, A. Thermodynamic analysis of a solid oxide fuel cell system fuelled by ethanol. *J. Power Sources*, v. 102, p. 210-217, 2001.
- ⁴⁵ ASSABUMRUNGRAT, S.; PAVARAJARN, V.; CHAROJROUCKUL, S.; LAOSIRIPOJANA, N. Thermodynamic analysis for a solid oxide fuel cell with direct internal reforming fueled by ethanol. *Chem. Eng. J.*, v. 59, p. 6015-6020, 2004.
- ⁴⁶ PARK, S.; CRACIUN, R.; VOHS, J.M.; GORTE, R.J. Direct oxidation of hydrocarbons in a solid oxide fuel cell I. Methane oxidation. *J. Electrochem. Soc.*, v. 46, p. 3603-3605, 1999.
- ⁴⁷ CRACIUN, R.; PARK, S.; GORTE, R.J.; VOHS, J.M.; WANG, C.; WORRELL, W.L. A novel method for preparing anode cermets for solid oxide fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*, v. 146, p. 4019-4022, 1999.
- ⁴⁸ JIANG, Y.; VIRKAR, A.V. A High performance anode-supported solid oxide fuel cell operating on direct alcohol. *J. Electrochem. Soc.*, v. 148, p. A706-A709, 2001.
- ⁴⁹ SASAKI, K.; WATANABE, K.; TERAOKA, Y. Direct-alcohol SOFCs: Current-voltage characteristics and fuel gas compositions. *J. Electrochem. Soc.*, v. 151, p. A965-A970, 2004.
- ⁵⁰ HUANG, B.; WANG, S.R.; LIU, R.Z.; YE, X.E.; NIE, H.W.; SUN, X.E.; WEN, T.L. Performance of $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite-structure anode material at lanthanum gallate electrolyte for IT-SOFC running on ethanol fuel. *J. Power Sources*, v. 167, p. 39-46, 2007.
- ⁵¹ CORRE, G.P.G.; IRVINE, J.T.S. Studies on direct ethanol use in SOFC. *Electrochem. Solid-State Trans.*, v. 35, p. 2845-2854, 2011.
- ⁵² CIMENTI, M.; HILL, J.M. Direct utilization of methanol and ethanol in solid oxide fuel cells using $\text{Cu-Co(Ru)/Zr}_{0.35}\text{Ce}_{0.65}\text{O}_{2-\delta}$ anodes. *J. Power Sources*, v. 195, p. 3996-4001, 2010.

⁵³ JIANG, S.P.; YE, Y.; HE, T.; HO, S.B. Nanostructured palladium-La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O₃/Y₂O₃-ZrO₂ composite anodes for direct methane and ethanol solid oxide fuel cells. *J. Power Sources*, v. 158, p. 179-182, 2008.

⁵⁴ MONTEIRO, N.K.; NORONHA, F.B.; DA COSTA, L.O.O.; LINARDI, M.; FONSECA, F.C. A direct ethanol anode for solid oxide fuel cell based on a chromite-manganite with catalytic ruthenium nanoparticles. *Int. J. Hydrog. Energy*, v. 37, p. 9816-9829, 2012.

⁵⁵ MUCCILLO, R.; MUCCILLO, E.N.S.; FONSECA, F.C.; DE FLORIO, D.Z. Characteristics and performance of electrolyte-supported solid oxide fuel cell under ethanol and hydrogen. *J. Electrochem. Soc.*, v. 155, p. B232-B235, 2008.

⁵⁶ ZHAN, Z., BARNETT, S.A., Use of a catalyst layer for propane partial oxidation in solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, v. 176, p. 871-879, 2005.

⁵⁷ YE, X.F.; WANG, S.R.; WANG, Z.R.; XIONG, L.; SUN, X.F.; WEN, T.L. Use of a catalyst layer for anode-supported SOFCs running on ethanol fuel. *J. Power Sources*, v. 177, p. 419-425, 2008.

⁵⁸ YE, X.F.; WANG, S.R.; HU, Q.; WANG, Z.R.; WEN, T.L.; WEN, Z.Y. Improvement of multi-layer anode for direct ethanol solid oxide fuel cells. *Electrochem. Commun.*, v. 11, p. 823-826, 2009.

⁵⁹ MOSQUEDA, B.; TOYIR, J.; KADDOURI, A.; GELIN, P. Steam reforming of methane under water deficient conditions over gadolinium-doped ceria. *Appl. Catal., B*, v. 88, p. 361-367, 2009.

⁶⁰ TOYIR, J.; GELIN, P.; BELATEL, H.; KADDOURI, A. Ir/Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{2-x} as a new potential anode component in solid oxide fuel cells integrating the concept of gradual internal reforming of methane. *Catal. Today*, v. 157, p. 451-455, 2010.

⁶¹ VERNOUX, P.; GUINET, J.; KLEITZ, M. Gradual internal methane reforming in intermediate-temperature solid-oxide fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*, v. 145, p. 3487-3492, 1998.

⁶² KLEIN, J.M.; HÉNAULT, M.; ROUX, C.; BULTEL, Y.; GEORGES, S. Direct methane solid oxide fuel cell working by gradual steam reforming: Analysis of operation. *J. Power Sources*, v. 193, p. 331-337, 2009.

⁶³ KLEIN, J.M.; HÉNAULT, M.; GÉLIN, P.; BULTEL, Y.; GEORGES, S. A solid fuel cell operating in gradual internal reforming conditions under pure dry methane. *Electrochem. Solid-State Lett.*, v. 11, p. B144-B147, 2008.

⁶⁴ KLEIN, J.M.; GEORGES, S.; BULTEL, Y. Modeling of a SOFC fueled by methane: anode barrier to allow gradual internal reforming without coking. *J. Electrochem. Soc.*, v. 155, p. B333-B339, 2008.

⁶⁵ DA COSTA, L.O.O.; DA SILVA, A.M.; NORONHA, F.B.; MATTOS, L.V. The study of the performance of Ni supported on gadolinium doped ceria SOFC anode on the steam reforming of ethanol. *Int. J. Hydrog. Energy*, v. 37, p. 5930-5939, 2012.

⁶⁶ AUGUSTO, B.L.; DA COSTA, L.O.O.; NORONHA, F.B.; COLMAN, R.C.; MATTOS, L.V. Ethanol reforming over Ni/CeGd catalysts with low Ni content, *Int. J. Hydrog. Energy*, v. 37, p. 12258-12270, 2012.

⁶⁷ LESSING, P.A. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v. 68, p. 1002-1007, 1989.

⁶⁸ ESPOSITO, V.; DE FLORIO, D.Z.; FONSECA, F.C.; MUCCILLO, E.N.S.; MUCCILLO, R.; TRAVERSA, E. Electrical properties of YSZ/NiO composites prepared by a liquid mixture technique, *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 25, p. 2637-2641, 2005.

⁶⁹ WISNIEWSKI, M.; BOREAVE, A.; GELIN, P. Catalytic CO₂ reforming of methane over Ir/Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-x}. *Catal. Commun.*, v. 6, p. 596-600, 2005.

⁷⁰ HAGIWARA, A.; HOBORA, N.; TAKIZAWA, K.; SATO, K.; ABE, H.; NAITO, M. Preparation of LSM/ScSZ composite powder materials by spray pyrolysis for the pre-fabrication of SOFC cathodes, *Solid State Ionics*, v. 178, p. 1552-1562, 2007.

⁷¹ BAYTHOUN, M.S.G.; SALE, F.R. Production of strontium-substituted lanthanum manganite perovskite powder by the amorphous citrate process. *J. Mater. Sci.*, v. 17, p. 2757-2769, 1982.

⁷² DHAHRJ, J.; SEMNI, K.; OUMEZZINE, M.; GHEDIRA, M.; VINCENT H. The effect of deficit of strontium on structural, magnetic and electrical properties of La_{0.8}Sr_{0.2-x}MnO₃ manganites. *J. Alloy. Compd.*, v. 394, p. 51-57, 2005.

⁷³ ZEMNI, S.; GASMI, A.; BOUDARD, M.; OUMEZZINE, M. Effect of nominal strontium deficiency on the structure and the magnetic properties of La_{0.6}Sr_{0.4-δ}MnO₃ manganese perovskites. *Materials Science and Engineering B*, v. 144, p. 117-122, 2007.

⁷⁴ LIPING, S.; LIHUA, H.; HUI, Z.; QIANG, L.; PIJOLAT, C. La substituted Sr₂MnO₄ as possible cathode material in SOFC. *J. Power Sources*, v. 179, p. 96-100, 2008.

⁷⁵ ZUEV, A.Y.; TSVETKOV, D.S. Oxygen nonstoichiometry, defect structure and defect-induced expansion of undoped perovskite LaMnO_{3±δ}. *Solid State Ionics*, v. 181, p. 557-563, 2010.

⁷⁶ SUZUKI, T.; AWANO, M.; JASINSKI, P.; PETROVSKY, V.; ANDERSON, H.U. Composite (La, Sr)MnO₃ – YSZ cathode for SOFC. *Solid State Ionics*, v. 177, p. 2071-2074, 2006.

⁷⁷ ROMARK, L.; WIJK, K.; STOLEN, S.; GRANDE, T. Oxygen stoichiometry and structural properties of La_{1-x}A_xMnO_{3±δ}. *J. Mater. Chem.*, v. 12, p. 1058-1067, 2002.

-
- ⁷⁸ KLEITZ, M.; PETIBON, F. Optimized SOFC electrode microstructure. *Solid State Ionics*, v. 92, p. 65-74, 1996.
- ⁷⁹ CHO, H.J.; CHOI, G.M. Effect of milling methods on performance of Ni-Y₂O₃-stabilized ZrO₂ anode for solid oxide fuel cell. *J. Power Sources*, v. 176, p. 96-101, 2008.
- ⁸⁰ HONG, H.S.; CHAE, U.S.; CHOO, S.T. The effect of ball milling parameters and Ni concentration on a YSZ-coated Ni composite for a high temperature electrolysis cathode. *J. Alloy. Compd.*, v. 449, p. 331-334, 2008.
- ⁸¹ HAO, Y.; GOODWIN, D.G. Efficiency and fuel utilization of methane-powered single-chamber solid oxide fuel cells. *J. Power Sources*, v. 183, p. 157-163, 2008.
- ⁸² SUZUKI, T.; JASINSKI, P.; PETROVSKY, V.; ANDERSON, H.U.; DOGAN, F. Performance of a porous electrolyte in single-chamber SOFCs. *J. Electrochem. Soc.*, v. 152, p. A527-A531, 2005.
- ⁸³ ZHU, H.; KEE, R.J. Thermodynamics of SOFC efficiency and fuel utilization as functions of fuel mixtures and operating conditions. *J. Power Sources*, v. 161, p. 957-964, 2006.
- ⁸⁴ GIRONA, K.; LAURENCIN, J.; FOULETIER, J.; LEFEBVRE-JOUD, F. Carbon deposition in CH₄/CO₂ operated SOFC: Simulation and experimentation studies. *J. Power Sources*, v. 210, p. 381-391, 2012.
- ⁸⁵ CIMENTI, M.; HILL, J.M. Direct utilization of liquid fuels in SOFC for portable applications: Challenges for the selection of alternative anodes. *Energies*, v. 2, p. 377-410, 2009.
- ⁸⁶ CIMENTI, M.; HILL, J.M. Thermodynamic analysis of solid oxide fuel cells operated with methanol and ethanol under direct utilization, steam reforming, dry reforming or partial oxidation conditions. *J. Power Sources*, v. 186, p. 377-384, 2009.
- ⁸⁷ CIMENTI, M.; HILL, J.M. Importance of pyrolysis and catalytic decomposition for the direct utilization of methanol in solid oxide fuel cells. *J. Power Sources*, v.195, p. 54-61, 2009.
- ⁸⁸ MCINTOSH, S.; GORTE, R.J. Direct hydrocarbon solid oxide fuel cells. *Chem. Rev.*, v. 104, p. 4845-4865, 2004.