

FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO
SÓLIDO SUPORTADAS PELO ELETRÓLITO COM ANODO DE NÍQUEL / ZIRCÔNIA
ESTABILIZADA COM ÍTRIA

Gustavo Santiago Trindade

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA
METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. Paulo Emílio Valadão de Miranda, D. Sc.

Prof. Tsuneharu Ogasawara, D. Sc.

Prof. Herval Ramos Paes Junior, D. Sc.

Prof. José Coutinho Soares Filho, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
MAIO DE 2008

TRINDADE, GUSTAVO SANTIAGO

Fabricação e Caracterização de Pilhas a Combustível de Óxido Sólido Suportadas pelo Eletrólito com Anodo de Níquel / Zircônia Estabilizada com Ítria [Rio de Janeiro] 2008

XIII, 82 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2008)

Dissertação - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Pilhas a Combustível de Óxido Sólido

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Dedicatória

A Deus e aos meus pais, Madalena e Coimbra

Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, a Deus, por estar sempre me cuidando, abençoando e dando forças;

Aos meus pais, Madalena e Coimbra e a toda a minha família, por todo o apoio e incentivo recebido durante este trabalho e durante toda a minha vida e também aos meus amigos pelo carinho e companheirismo.

Ao meu orientador acadêmico, Professor Paulo Emílio Valadão de Miranda, pelo apoio, orientação e por acreditar no meu potencial;

Aos amigos da área de Pilhas a Combustível de Óxido Sólido do Laboratório de Hidrogênio, em especial a Adriana, Bernardo, Elaine, Patrícia, Selma, Taísa pela solidariedade e pelos momentos de descontração;

Aos funcionários e técnicos do laboratório, em especial nos últimos momentos a Luis Sérgio e Alessandro, pela amizade e pelo apoio na realização dos testes e caracterizações;

À Adriana, Carla e aos rapazes do Laboratório de Microscopia Eletrônica do PEMM/UFRJ, pela simpatia e por sempre estarem dispostos a ajudar no que foi preciso;

A Ricardo do Laboratório de Análise Térmica do Núcleo de Catálise da COPPE/UFRJ pelo apoio dispensado;

Ao CNPq e à Rede PaCOS pelo suporte financeiro.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO
SÓLIDO SUPOSTAS PELO ELETRÓLITO COM ANODO DE NÍQUEL / ZIRCÔNIA
ESTABILIZADA COM ÍTRIA

Gustavo Santiago Trindade

Maio/2008

Orientador: Paulo Emílio Valadão de Miranda

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Neste trabalho foram fabricadas e caracterizadas suspensões cerâmicas para anodos, de uma camada ou de multicamadas, de pilhas a combustível de óxido sólido suportadas pelo eletrólito compostas por óxido de níquel e zircônia estabilizada com 8% molar de ítria. Em seguida, pilhas a combustível de óxido sólido unitárias foram fabricadas com estas suspensões cerâmicas para o anodo, com uma suspensão cerâmica comercial de manganita de lantânio dopada com estrôncio de estequiometria $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ para o catodo e com um eletrólito de zircônia estabilizada com 8% molar de ítria com espessura de 150 μm , e testadas à 950°C com hidrogênio seco como combustível e oxigênio puro como oxidante.

Os testes de desempenho eletroquímico das pilhas a combustível unitárias com anodo de uma camada demonstraram um avanço em relação a trabalhos anteriores realizados pelo autor no Laboratório de Hidrogênio da COPPE/UFRJ, observando-se um aumento de aproximadamente 17 vezes na densidade de corrente que alcançou valores máximos de 175,38 mA/cm^2 e de aproximadamente 80 vezes na densidade de potência que atingiu valores máximos de 123,29 mW/cm^2 . Tais avanços foram atribuídos a uma otimização na fabricação das suspensões cerâmicas e das pilhas a combustível de óxido sólido unitárias, com a implementação de formadores de poros e de tratamentos nos pós precursores, por exemplo.

Foi feita ainda uma modelagem matemática para o desempenho eletroquímico e observou-se que os valores experimentais obtidos não estão muito distantes dos valores calculados levando em consideração que diversos fatores ocorrem na prática afastando os valores experimentais dos teóricos.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF ELECTROLYTE SUPPORTED
SOLID OXIDE FUEL CELLS WITH NICKEL / YTTRIA STABILIZED ZIRCONIA ANODE

Gustavo Santiago Trindade

May/2008

Advisor: Paulo Emílio Valadão de Miranda

Department: Metallurgical and Materials Engineering

In this work, electrolyte supported solid oxide fuel cell anode ceramic suspensions composed of nickel oxide and 8%mol yttria stabilized zirconia, for one layer anodes or multilayer anodes, were fabricated and characterized. Then, unitary solid oxide fuel cells were fabricated with those ceramic suspensions, with a cathode ceramic suspension of lanthanum strontium manganite with a $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ stoichiometry and with a 150 μm thick 8%mol yttria stabilized zirconia electrolyte, and tested for the electrochemical performance at 950°C with dry hydrogen as the fuel and pure oxygen as the oxidant.

The electrochemical performance tests for unitary fuel cells fabricated with one layer anode showed great progress in relation to author's previous works carried out in the Hydrogen Laboratory at COPPE/UFRJ. It was observed an increase of about 17 times on the current density, reaching maximum values of 175.38 mA/cm^2 and of about 80 times on the power density, reaching maximum values of 123.29 mW/cm^2 . Those advances were attributed to an optimized fabrication of both the ceramic suspensions and the unitary fuel cell, with the implementation of pore formers in the ceramic suspensions and a treatment of the initial powders for example.

A mathematic modeling of the electrochemical performance was made and it was observed that the experimental values are not far away from the calculated values taking into account that in practice various factors have to be considered.

Índice

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 PILHAS A COMBUSTÍVEL	4
3.1.1 Visão Geral	4
3.1.2 Desempenho das pilhas a combustível	10
3.2 PILHA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO	15
3.2.1 Eletrólito	17
3.2.2 Catodo	21
3.2.3 Anodo	23
3.3 FABRICAÇÃO DE ANODOS DE NI / ZEI	26
4 MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1 FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES CERÂMICAS PARA ANODOS DE PACOS	30
4.1.1 Difração de raios X	32
4.1.2 Análise Térmica	32
4.2 FABRICAÇÃO DAS PACOS UNITÁRIAS	33
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPONENTES E DAS PACOS UNITÁRIAS	35
4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura	36
4.4 TESTE DE DESEMPENHO ELETROQUÍMICO DAS PACOS UNITÁRIAS	36
5 RESULTADOS	39
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS PRECURSORES E DAS SUSPENSÕES CERÂMICAS PARA ANODOS DE PACOS	39
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPONENTES E DAS PACOS UNITÁRIAS	47
5.3 TESTE DE DESEMPENHO ELETROQUÍMICO DAS PACOS UNITÁRIAS	53

6 DISCUSSÃO	57
6.1 MODELAGEM MATEMÁTICA DO DESEMPENHO ELETROQUÍ- MICO	62
7 CONCLUSÃO	72
8 SUGESTAO PARA TRABALHOS FUTUROS	73
REFERÊNCIAS	74
APÊNDICE I	80

Índice de Figuras

Figura 1: Esquema de funcionamento das pilhas a combustível (adaptado de [9]).	6
Figura 2: Comparação da conversão da energia química em elétrica pelas pilhas a combustível e pelas máquinas térmicas [11].	8
Figura 3: Curva esquemática de potencial contra densidade de corrente de uma pilha a combustível, mostrando os efeitos das perdas (adaptado de [2]).	13
Figura 4: Morfologia do conjugado eletrólito-eletrodos de uma PaCOS [21].	16
Figura 5: Esquema de uma PaCOS suportada pelo eletrólito e pelo anodo (adaptado de [27]).	17
Figura 6: (a) Geometria planar e (b) Geometria tubular (adaptado de [28]).	17
Figura 7: (a) Estrutura Fluorita, (b) sítios tetraédricos preenchidos e (c) sítios octaédricos vazios (adaptado de [31]).	18
Figura 8: Condutividade iônica dos materiais utilizados com eletrólito em função da temperatura e da espessura [30].	19
Figura 9: Esquema de (a) serigrafia e (b) <i>tape casting</i> (adaptado de [33]).	20
Figura 10: Estrutura perovskita [36].	21
Figura 11: Esquema de catodo com funcionalidade gradual [39]. (LSC = cromita de lantânio dopada com estrôncio, GDC = céria dopada com gadolínia).	22
Figura 12: Ilustração das regiões de tripla fase (adaptado de [41]).	24
Figura 13: Esquema de preparação de anodos de Ni/ZEI (adaptado de [43]).	27
Figura 14: Esquema da fabricação das suspensões cerâmicas.	30
Figura 15: (a) Equipamento de serigrafia, (b) processo de deposição em andamento.	33
Figura 16: Pilha a combustível de óxido sólido unitária pronta.	35
Figura 17: Fluxograma de montagem das PaCOS unitárias.	35
Figura 18: (a) Esquema da bancada e (b) do reator de teste.	38
Figura 19: Difratoograma de raios-X dos pós de NiO.	40
Figura 20: Difratoograma de raios-X dos pós de ZEI.	42
Figura 21: Comparação dos difratogramas de raios-X das três misturas de NiO (○) e ZEI (□).	43
Figura 22: Curvas de TGA/DTA para o veículo comercial adquirido da Fuel Cell Materials.	44
Figura 23: Curvas de TGA/DTA para suspensão formadora de poros adquirida da ESL.	45
Figura 24: Curvas de TGA/DTA para suspensões cerâmicas 1 e 2 para o anodo.	46
Figura 25: Curvas de TGA/DTA para suspensões cerâmicas 3 para o anodo.	46
Figura 26: Comparação dos difratogramas de raios-X dos três anodos estudados.	47
Figura 27: Superfície do anodo com 1 camada em aumentos de (a) 2000x e (b)	48

5000x.

Figura 28: Superfície entre o eletrólito e o anodo de uma pilha com anodo com 1 camada (aumento de 5000x).	49
Figura 29: Corte transversal de uma pilha com anodo com 1 camada, mostrando a espessura do mesmo (aumento de 1000x).	49
Figura 30: Superfície do anodo com 3 camadas com aumentos de (a) 2000x e (b) 5000x.	50
Figura 31: Superfície entre o eletrólito e o anodo de uma pilha com anodo de 3 camadas (aumento de 5000x).	51
Figura 32: Corte transversal de uma pilha com anodo de 3 camadas, mostrando a espessura do mesmo (aumento de 1000x).	51
Figura 33: Superfície do anodo recebido já sinterizado com aumentos de (a) 2000x e (b) 5000x.	52
Figura 34: Superfície entre o eletrólito e o anodo da pilha adquirida com anodo já sinterizado (aumento de 5000x).	52
Figura 35: Corte transversal da pilha adquirida com anodo já sinterizado, mostrando a espessura do mesmo (aumento de 1000x).	53
Figura 36: Curvas de densidade de potência e potencial contra densidade de corrente para a pilha com anodo de 1 camada.	54
Figura 37: Curvas de densidade de potência e potencial contra densidade de corrente para a pilha com anodo com 3 camadas.	55
Figura 38: Curvas de densidade de potência e potencial contra densidade de corrente para a pilha adquirida com anodo já sinterizado.	56
Figura 39: Esquema de um PaCOS unitária suportada pelo anodo com 2 camadas de anodo (adaptado de [58]).	59
Figura 40: Comparação das curvas de densidade de potência e potencial contra densidade de corrente das três PaCOS unitárias.	60
Figura 41: Evolução dos valores de densidade de corrente e de densidade de potência ao longo da realização deste trabalho.	61
Figura 42: Simulação do sobrepotencial ôhmico <i>versus</i> densidade de corrente para as espessuras de 10 μm (vermelho), 150 μm (verde) e 500 μm (azul) a 950°C usando a equação (16).	64
Figura 43: Sobrepotencial de concentração para o anodo (verde) e catodo (vermelho).	67
Figura 44: Efeito da porosidade do anodo no desempenho de uma PaCOS [59].	68
Figura 45: Sobrepotencial de ativação para o anodo (verde) e catodo (vermelho).	70
Figura 46: Desempenho eletroquímico calculado com a modelagem comparado com os valores experimentais.	70

Índice de Tabelas

Tabela 1: Reações eletroquímicas nas pilhas a combustível (adaptado de [11]).	6
Tabela 2: Principais características das pilhas a combustível (adaptado de [12] e [7]).	7
Tabela 3: Composições e funções das suspensões cerâmicas para o anodo	30
Tabela 4: Tipos de anodos fabricados e suas composições.	34
Tabela 5: Ciclo de queima dos coletores de corrente.	35
Tabela 6: Comparação entre os dados de DRX do pó de NiO da literatura e os obtidos experimentalmente.	40
Tabela 7: Comparação entre os dados de DRX do pó de ZEI da literatura e os obtidos experimentalmente.	42
Tabela 8: Comparação entre os dados de DRX obtidos experimentalmente para as três misturas de NiO/ ZEI.	43
Tabela 9: Comparação dos dados de DRX obtidos experimentalmente para os três anodos estudados.	48
Tabela 10: Desempenho das PaCOS unitárias testadas.	56
Tabela 11: Parâmetros usados para o cálculo do sobrepotencial de concentração.	67
Tabela 12: Parâmetros usados para o cálculo das densidades de corrente de troca [62].	69

Lista de Símbolos e Siglas

a	Parâmetro de rede
B	Largura a meia altura
BSCF	Ferrita de bário dopada com estrôncio e cobalto
CEE	Conjugado eletrólito-eletrodos
d_x	Espessura do eletrodo x
D_x	Coefficiente de difusão da espécie x
DRX	Difratometria de raios-X
DTA	Análise térmica diferencial
E	Potencial da pilha
E°	Potencial padrão
E_{eq}	Potencial de equilíbrio de Nernst
E_L	Perdas devido a vazamentos no eletrólito
E_x	Energia de ativação do eletrodo x
EDS	Espectroscopia de dispersão de energia
EVD	Deposição eletroquímica de vapor
F	Constante de Faraday
f_i	Fugacidade da espécie i
ΔG	Variação de energia livre de Gibbs
ΔG°	Variação de energia livre de Gibbs padrão
GDC	Céria dopada com gadolína
I	Intensidade
J	Densidade de corrente
J_0	Densidade de corrente de troca
ΔH	Variação de entalpia
L	Espessura do eletrólito
LSC	Cromita de lantânio dopada com estrôncio
LSCF	Ferrita de lantânio dopada com estrôncio e cobalto
LSF	Ferrita de lantânio dopada com estrôncio
LSM	Manganita de lantânio dopada com estrôncio
M_x	Massa do composto x
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
n_e	Número de moles de elétrons envolvidos na reação
η	Eficiência
η_{at}	Sobrepotencial de ativação
η_{conc}	Sobrepotencial de concentração

η_{ohmico}	Sobrepotencial ôhmico
P_x	Pressão parcial da espécie x
PaCA	Pilha a combustível alcalina
PaCAF	Pilha a combustível de ácido fosfórico
PaCCF	Pilha a combustível de carbonato fundido
PaCOS	Pilha a combustível de óxido sólido
PCA	Potencial em circuito aberto
PEM	Pilha a combustível de membrana polimérica
PVD	Deposição física de vapor
r	Raio do poro
R	Constante universal dos gases
R_x	Resistência ao fluxo de elétrons
t	Diâmetro do cristalito
T	Temperatura
TGA	Análise termogravimétrica
V	Potencial
W_{el}	Trabalho elétrico
z	Número de elétrons na reação
ZEI	Zircônia estabilizada com ítria
α	Coefficiente de transferência
λ	Comprimento de onda da radiação
ξ	Tortuosidade do eletrodo
ε	Porosidade do eletrodo

1. INTRODUÇÃO

Ao longo do tempo, a geração de energia elétrica foi realizada, em grande parte, por meio da queima de combustíveis fósseis. Porém, nas últimas décadas o mundo vem se deparando com diversos problemas associados ao crescente aquecimento global e a grandes mudanças no clima, que vem ocorrendo devido ao um aumento do efeito estufa, causado principalmente pela queima de tais combustíveis.

Muitas empresas e universidades vêm procurando uma maneira de se mitigar estes problemas. Levando em conta a crescente dependência dos combustíveis fósseis como fonte de energia primária e o fato de que esta é uma fonte de baixa eficiência e que produz altas emissões de gases poluentes na atmosfera, a grande aposta consiste nas fontes de energia renováveis que poderiam melhorar a qualidade e aumentar a quantidade da energia gerada. Dentre as opções existentes ou em desenvolvimento atualmente, podem-se citar os usos da biomassa, biodiesel, energia eólica, energia solar, micro-hidráulicas, microturbinas, sistemas geotérmicos e as pilhas a combustível.

Uma das tecnologias com mais destaque na atualidade são as pilhas a combustível, que são dispositivos de conversão de energia química em energia elétrica e calor pela combinação eletroquímica de um combustível com um oxidante [1], com alta eficiência e desprezível emissão de gases poluentes, visto que o principal produto da reação é a água. Além disso, as pilhas a combustível podem utilizar diversos combustíveis, como o hidrogênio, metano, gás natural, etanol, amônia, metanol, monóxido de carbono, entre outros.

Existem diversos tipos de pilhas a combustível, que são classificadas de acordo com o eletrólito utilizado, e têm características diferentes entre si, como a temperatura de operação e os possíveis combustíveis a serem utilizados. Desta forma, as aplicações são diversas, sendo empregadas, por exemplo, como estações de geração

descentralizada, unidades de geração auxiliar, estações de geração distribuída, para geração embarcada, entre outras.

As pilhas a combustível de óxido sólido, que são fabricadas com eletrólito sólido e eletrodos cerâmicos podendo ser operadas a altas temperaturas, vêm ganhando destaque entre os diversos modelos de pilhas a combustível e se tornando objeto de estudo no mundo inteiro. O que torna esta tecnologia ainda mais atraente são suas características de alta eficiência na conversão eletroquímica da energia dos combustíveis em energia elétrica, alta confiabilidade, a capacidade de usar vários combustíveis quando comparada às outras pilhas a combustível e pelo fato de não necessitar de reforma externa do combustível [2].

Desta forma, um estudo sobre a tecnologia das pilhas a combustível de óxido sólido, dos materiais utilizados em sua fabricação e dos métodos de fabricação foi realizado neste trabalho.

2. OBJETIVOS

Baseado em trabalhos anteriores [3-5] e visando aprimorar o desenvolvimento iniciado nestes, esta dissertação tem como objetivos principais:

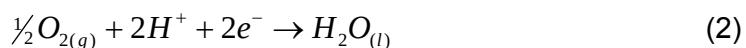
- fabricação de suspensões cerâmicas compostas de óxido de níquel e zircônia estabilizada com 8% molar de ítria para anodos de pilhas a combustível de óxido sólido suportadas pelo eletrólito;
- montagem de pilhas a combustível de óxido sólido unitárias, em formato de botão, suportadas pelo eletrólito. As mesmas são compostas por um eletrólito comercial de zircônia estabilizada com 8% molar de ítria, anodo de níquel e zircônia estabilizada com 8% molar de ítria, que é aplicado sobre o eletrólito em uma ou três camadas com composições químicas diferentes, com catodo de manganita de lantânio dopada com estrôncio e com coletores de corrente de platina e de ouro;
- teste de desempenho eletroquímico, utilizando hidrogênio seco como combustível e oxigênio puro como oxidante, e caracterização física dos componentes e das pilhas a combustível de óxido sólido unitárias.

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. PILHAS A COMBUSTÍVEL

3.1.1. Visão Geral

Em 1838, o professor e cientista suíço Christian Friedrich Schönbein descobriu os princípios eletroquímicos fundamentais das pilhas a combustível, os quais foram publicados um ano mais tarde. Em 1839, o advogado e engenheiro inglês William Robert Grove iniciou experimentos para investigar a energia produzida pelas reações químicas envolvidas com uma pilha galvânica com eletrodos em contato com oxigênio e hidrogênio e mais tarde, demonstrou a primeira pilha a combustível, que se assemelhava com uma pilha a combustível de ácido fosfórico dos dias atuais [6]. As reações envolvidas neste dispositivo, para o anodo e para o catodo, respectivamente, são mostradas nas equações (1) e (2).



A partir daí, vários cientistas começaram a se interessar pelo assunto, como por exemplo, os cientistas Ludwig Mond e Charles Langer, que em 1889 realizaram experimentos com uma pilha a combustível com eletrodos de platina e criaram o termo *fuel cell* (pilha a combustível) que é usado até hoje.

Os princípios de funcionamento de pilhas a combustível cerâmicas vieram em 1899, com a descoberta de eletrólitos cerâmicos sólidos por Nernst, mas somente em

1937 a primeira pilha a combustível cerâmica seria testada na temperatura de 1000°C por Baur e Pries [1].

O engenheiro inglês Francis Thomas Bacon, em 1932, construiu a primeira pilha alcalina funcional. Esta operava a 200°C sob pressão, inicialmente com eletrodos de platina, mas que foram substituídos mais adiante por outros de níquel. Alguns anos depois, em 1959, Bacon demonstrou uma pilha a combustível capaz de gerar 5 kW de potência [7].

Ainda na década de 1950, os cientistas G. Broers e J. Katelaar da Universidade de Amsterdã na Holanda, começaram a realizar testes com pilhas a combustível de carbonato fundido, e alguns anos mais tarde desenvolveram a primeira pilha de membrana polimérica, que inicialmente não correspondeu às suas expectativas [8].

Nas décadas seguintes, com o crescimento da demanda de energia a nível mundial, diversas empresas se empenharam no desenvolvimento da tecnologia das pilhas a combustível e de outras fontes de energia renováveis.

Além disso, ainda havia a preocupação com o aumento do efeito estufa e conseqüente aumento no aquecimento global causados pela queima de combustíveis fósseis para a produção de energia elétrica e para propulsão de veículos. Desta forma, as pilhas a combustível se lançaram com uma alternativa para se minimizar estes efeitos, por serem uma tecnologia limpa, silenciosa e eficiente.

A estrutura básica de uma pilha a combustível pode ser observada na Figura 1. Consiste de um eletrólito em contato com um anodo de um lado e um catodo do outro. Quando se fala da pilha a combustível como um todo, ainda existem dois outros componentes importantes, que são o selante e o interconector, o primeiro tem a função de manter a pilha estanque, de maneira que o combustível não entre em contato direto com o oxidante, o segundo serve para realizar a coleção de corrente elétrica e, além disso, para conectar várias pilhas a combustível em um empilhamento.

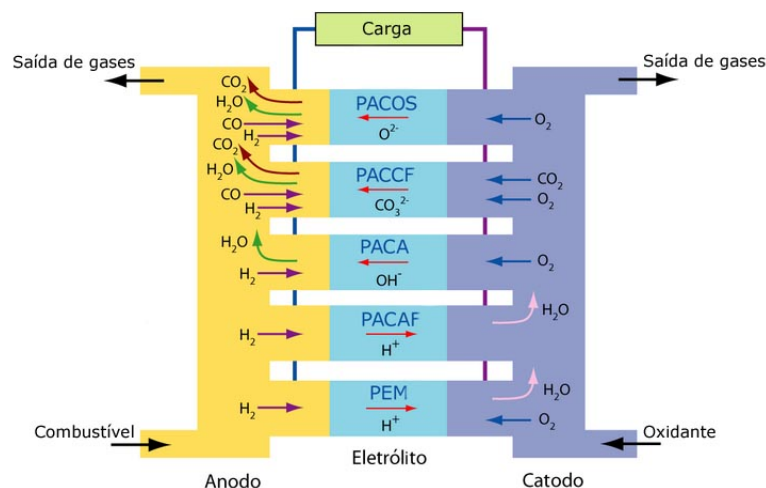


Figura 1: Esquema de funcionamento das pilhas a combustível (adaptado de [9]).

Existem várias pilhas a combustível e elas são classificadas quanto ao eletrólito utilizado. Os tipos de pilhas a combustível incluem a pilha a combustível alcalina (PaCA), a pilha a combustível de ácido fosfórico (PaCAF), a pilha a combustível de membrana polimérica (PEM), a pilha combustível de carbonato fundido (PaCCF) e a pilha a combustível de óxido sólido (PaCOS).

A alimentação de combustível é feita continuamente do lado do anodo e a do oxidante da mesma forma do lado do catodo. As reações eletroquímicas irão acontecer nos eletrodos perto da interface entre eles e o eletrólito, o portador de carga irá se dissociar através do eletrólito e a energia elétrica produzida será conduzida por um circuito externo podendo assim alimentar uma carga [10]. Na Tabela 1 estão listadas as reações eletroquímicas que ocorrem nos eletrodos das pilhas a combustível.

Tabela 1: Reações eletroquímicas nas pilhas a combustível (adaptado de [11]).

	Reação no Anodo	Reação no Catodo
PaCA	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$
PaCAF	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
PEM	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ $CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$ $C_2H_5OH + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 12H^+ + 12e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ $3/2O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$ $3O_2 + 12H^+ + 12e^- \rightarrow 6H_2O$
PaCCF	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ $CO + CO_3^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$
PaCOS	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ $CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^-$ $CH_4 + 4O^{2-} \rightarrow 2H_2O + CO_2 + 8e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$ $2O_2 + 8e^- \rightarrow 4O^{2-}$

Na Tabela 2 são apresentadas as principais características dos vários tipos de pilhas a combustível.

Tabela 2: Principais características das pilhas a combustível (adaptado de [12] e [7]).

	PaCA	PaCAF	PEM	PaCCF	PaCOS
Eletrólito	Hidróxido de potássio	Ácido fosfórico imobilizado em SiC	Ácido sulfônico em polímero	Carbonato fundido imobilizado em LiAlO_2	Zircônia estabilizada com ítria
Eletrodos	Metais de transição	Carbono	Carbono	Níquel e óxido de níquel	Perovskitas e cermets perovskita / metal
Temperatura de operação	50°C – 250°C	180°C – 210°C	40°C – 110°C	600°C – 800°C	600°C – 1000°C
Eficiência (%)	45 – 65	40 – 50	35 – 55	50 – 65	50 – 65
Reforma externa do combustível	Sim	Sim	Sim	Não, para alguns combustíveis	Não, para alguns combustíveis e geometrias de pilhas
Restrições	Intolerante ao CO_2	Moderadamente tolerante ao CO	Intolerante ao CO	Tolerante ao CO	Tolerante ao CO

A escolha dos materiais adequados para os componentes das pilhas a combustível deve ser feita com cuidado e vem sendo muito estudada ao longo dos anos, isto porque cada componente tem que ter funções específicas e às vezes é difícil encontrar um único material que satisfaça todas elas.

A função mais importante numa pilha a combustível é desempenhada pelas regiões de tripla fase, que se encontram nas interfaces entre o eletrólito e eletrodos e poros. Estas regiões são sítios ativos onde ocorrem as reações eletroquímicas, desta maneira, elas têm que estar em contato com os reagentes (nos poros), ter condutividade eletrônica (nos eletrodos) e ter condutividade iônica (no eletrólito).

Contudo, além das funções críticas exercidas pelas regiões de tripla fase, os componentes ainda têm outros papéis a desempenhar. O eletrólito, além de conduzir os íons para as reações eletroquímicas, é responsável por transportar as cargas que

irão completar o circuito elétrico de acordo com a Figura 1. Os eletrodos devem ser porosos, condutores eletrônicos e assegurar que os reagentes gasosos estejam igualmente distribuídos pela pilha a combustível e que os produtos gasosos possam ser escoados facilmente para fora dos eletrodos [12].

As pilhas a combustível, de uma maneira geral, apresentam algumas vantagens em relação aos motores de combustão e às máquinas térmicas. Dentre elas, podemos citar como as mais marcantes [11]:

- **Maior eficiência energética:** as máquinas térmicas têm que converter a energia química presente no combustível em energia térmica, em seguida em energia mecânica e então em energia elétrica, além de serem limitadas pelo ciclo de Carnot, com isso perdem muito na eficiência como mostrado na Figura 2a. Já as pilhas a combustível, convertem diretamente a energia química em energia elétrica. Os valores de eficiência podem chegar até 65%, porém no caso das pilhas a combustível de óxido sólido essa eficiência pode ser ainda maior (até 80%), se o calor liberado pela pilha for também usado para gerar energia.

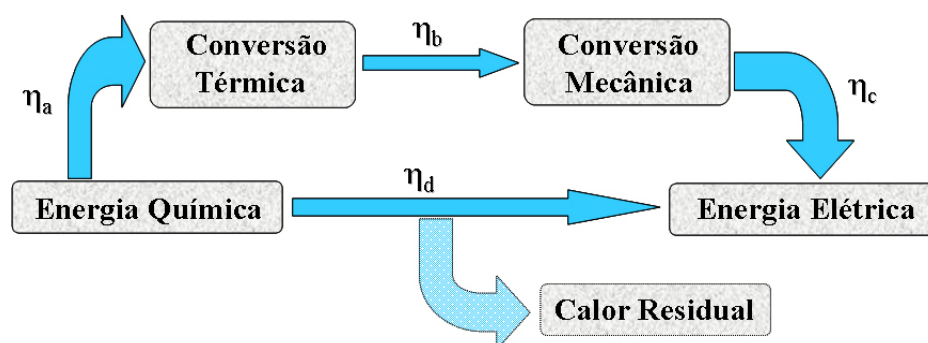


Figura 2: Comparação da conversão da energia química em elétrica pelas pilhas a combustível e pelas máquinas térmicas [11].

- **Maior eficiência em carga parcial:** ao contrário dos motores a combustão, as pilhas a combustível têm alta eficiência mesmo em baixos valores de densidade de potência;

- Impacto ambiental reduzido: as pilhas a combustível, por si só, são dispositivos que têm baixa emissão de poluentes na atmosfera, diferentemente das máquinas térmicas;
- Poluição sonora reduzida: como não possuem peças móveis e nem realizam explosão do combustível, as pilhas a combustível possibilitam uma geração de energia muito mais silenciosa;
- Maior confiabilidade: o desgaste sofrido pelas pilhas a combustível é muito pequeno e as mesmas têm, geralmente, um baixo custo de manutenção;
- Modularidade: Esta característica possibilita o agrupamento de várias pilhas a combustível, e desta maneira temos uma maior flexibilidade quanto a escala-gem de potência e facilidade na manutenção;
- Possibilidade de co-geração de energia e calor: algumas pilhas a combustível têm a capacidade de reaproveitar o calor gerado em sua operação para aque-cer ambientes, água, gerar vapor d'água, eletricidade, entre outros. Com isso as pilhas a combustível podem se tornar ainda mais eficientes;
- Flexibilidade quanto ao uso de combustíveis: as pilhas a combustível podem ser alimentadas com diversos combustíveis gasosos e líquidos. Dependendo da temperatura de operação elas podem utilizar além do hidrogênio, metano, amônia, gás natural, gás de síntese, metanol, etanol, monóxido de carbono, e mesmo as de baixa temperatura podem utilizar reformadores externos que convertam alguns destes combustíveis em hidrogênio;
- Variedade de aplicações: devido à variedade de tipos, geometrias e tamanhos, as pilhas a combustível podem ser aplicadas nas mais diversas áreas de gera-ção de energia. Podem ser utilizadas em geração embarcada, em aplicações estacionárias, em geração distribuída, em unidades auxiliares de energia, etc.

3.1.2. Desempenho das pilhas a combustível

Após discutir os princípios básicos de uma pilha a combustível, é necessário saber determinar seu desempenho, descrever as relações químicas e termodinâmicas envolvidas e como as condições de operação podem afetar seu desempenho, entendendo as mudanças causadas por variáveis como a temperatura, pressão e composição dos gases combustível e oxidante.

Pode-se usar a variação da energia livre de Gibbs (ou trabalho elétrico) de uma reação química para se expressar o potencial de uma pilha a combustível no seu equilíbrio termodinâmico através da equação (3):

$$W_{el} = \Delta G = -nFE \quad (\text{J/mol}) \quad (3)$$

onde n é o número de elétrons participando na reação, F é a constante de Faraday e E é o potencial da pilha [12].

Para uma reação química genérica como a da equação (4):



a variação da energia livre de Gibbs pode ser dada pela equação (5):

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{f_C^\gamma f_D^\delta}{f_A^\alpha f_B^\beta} \quad (\text{J/mol}) \quad (5)$$

onde ΔG^0 é a variação da energia de Gibbs padrão na pressão de 1 atm e temperatura T e f_i é a fugacidade da espécie i . Substituindo ΔG de acordo com a equação (3) na equação (5) tem-se a equação (6):

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_A^\alpha f_B^\beta}{f_C^\gamma f_D^\delta} \text{ (V)} \quad (6)$$

As pilhas a combustível, normalmente, operam a pressões relativamente baixas e, portanto a fugacidade de cada espécie pode ser aproximada pela sua pressão parcial. Para uma pilha a combustível operando com hidrogênio e oxigênio a equação (6), também conhecida como equação de Nernst, resulta na equação (7):

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \text{ (V)} \quad (7)$$

De acordo com Haile [13], na maioria das vezes, nas pilhas a combustível que operam com hidrogênio ou hidrocarbonetos, as pressões parciais dos gases não são nem medidas nem calculadas e geralmente o potencial destas é simplesmente comparado ao potencial padrão, porém se as pressões parciais dos gases forem relevantes, estas devem ser utilizadas para o cálculo do potencial de equilíbrio.

Para uma pilha a combustível operando com hidrogênio e oxigênio, o potencial padrão (E^0) é inversamente proporcional à temperatura [14] e pode ser calculado pela equação (8) quando o produto da reação é a água no estado gasoso. Contudo, sendo o produto da reação a água no estado líquido, a 25°C, o potencial padrão seria igual a 1,229 V ao invés de 1,18 V quando é produzida água no estado gasoso [15].

$$E^0 = 1,253 - 2,4516 \cdot 10^{-4} T \text{ (V)} \quad (8)$$

Para calcular a eficiência térmica ideal da conversão de um combustível, pode-se relacionar a quantidade de energia disponível com a variação de entalpia de acordo

com a equação (9). Num dispositivo que converte diretamente a energia química presente no combustível em energia elétrica, a quantidade de energia disponível é a variação da energia livre de Gibbs [16], então:

$$\eta = \frac{\text{Energia Disponível}}{\Delta H} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (9)$$

Para 25°C e 1 atm, a variação de entalpia (ΔH) para a reação hidrogênio/oxigênio é 285,8 kJ/mol e a variação da energia livre de Gibbs (ΔG) é 237,1 kJ/mol, com isso a eficiência ideal de uma pilha operando com estes gases e nestas condições seria:

$$\eta_{ideal} = \frac{237,1}{285,8} = 0,8296 \quad (10)$$

É possível, entretanto, expressar a eficiência real em função da eficiência ideal calculada na equação (10) e da razão entre o potencial real e o potencial ideal de acordo com a equação (11):

$$\eta_{real} = \frac{0,83E_{real}}{E_{ideal}} \quad (11)$$

O potencial de uma pilha a combustível é a diferença entre os potenciais do catodo e do anodo. A equação (11) leva em consideração que, na prática, o potencial atingido por uma pilha a combustível não é igual ao potencial ideal, pois existem diversas perdas irreversíveis ocorrendo nos eletrodos e na pilha que impossibilitam esta situação acontecer. Estas perdas são divididas em três categorias: as perdas por polarização por ativação, as perdas por polarização ôhmica e as perdas por polarização

por concentração [17]. Além disso, o potencial real de uma pilha a combustível pode ser alterada por diversos fatores como perdas faradáicas, temperatura de operação, pressão e combustível utilizado.

A Figura 3 ilustra uma curva esquemática de potencial *versus* densidade de corrente, onde são mostradas as influências das perdas no potencial de uma pilha a combustível.

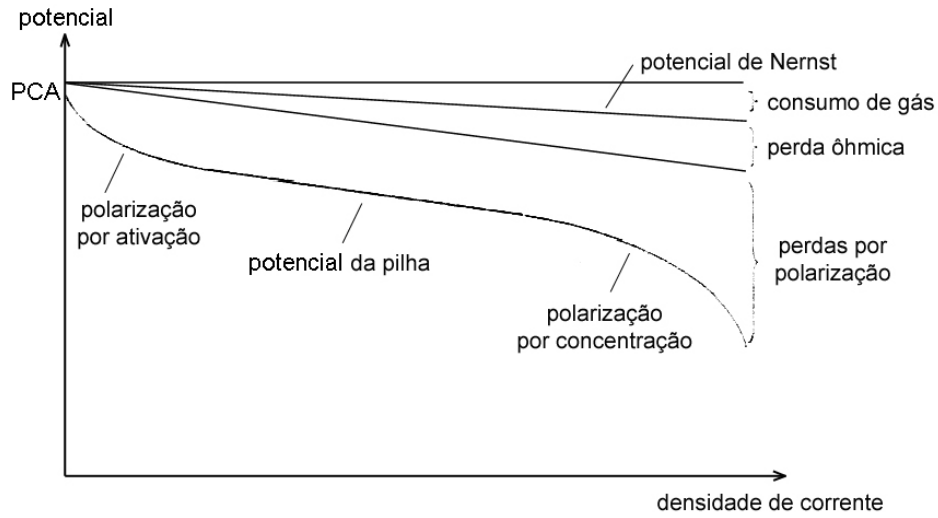


Figura 3: Curva esquemática de potencial *versus* densidade de corrente de uma pilha a combustível, mostrando os efeitos das perdas (adaptado de [2]).

Desta maneira, costuma-se expressar o potencial de uma pilha a combustível em função das diversas perdas que estas apresentam. Segundo Haile [13], o potencial real de uma pilha a combustível pode ser dada pela equação (12):

$$E = E_{eq} - E_L - \eta_{at} - \eta_{\text{ôhmico}} - \eta_{conc} \quad (12)$$

onde E_{eq} é o potencial esperado (conforme a equação de Nernst), E_L é a perda devido a vazamentos através do eletrólito, η_{at} é o sobrepotencial de ativação, $\eta_{\text{ôhmico}}$ é o sobrepotencial causado pelas resistências ôhmicas e η_{conc} é o sobrepotencial causado pelas limitações na difusão de massa.

Na curva mostrada na Figura 3 pode-se observar que o potencial em circuito aberto da pilha a combustível é ligeiramente menor que o potencial padrão (E^0). Isto é devido ao primeiro tipo de perda (E_L), que pode ser atribuída ao vazamento de gás através do eletrólito causada por uma selagem ineficiente ou pela presença de pequenas trincas, ou a condutividade eletrônica parcial através deste.

A polarização ôhmica ($\eta_{\text{ôhmico}}$) é encarada como uma resistência ao fluxo das cargas elétricas. As perdas causadas por esta são proporcionais à densidade de corrente e, portanto variam de acordo com a lei de Ohm. Conforme Vayenas e Bebelis [18] elas podem ser expressas pela equação (13).

$$\eta_{\text{ôhmico}} = i(R_{\text{eletrônica}} + R_{\text{iônica}} + R_{\text{contato}}) \quad (13)$$

onde $R_{\text{eletrônica}}$ se refere às resistências ao fluxo de elétrons, tanto nos eletrodos como nos coletores de corrente e fios, $R_{\text{iônica}}$ representa as resistências ao fluxo de íons no eletrólito e R_{contato} corresponde à resistência de contato ou da interface entre os eletrodos e o eletrólito. Para se minimizar este tipo de perdas é necessário utilizar um eletrólito fino e/ou com alta condutividade iônica em conjunto com eletrodos com alta condutividade eletrônica e boa aderência ao eletrólito [13].

As pilhas a combustível possuem ainda a perda causada pela polarização por ativação, representada na equação (12) por η_{at} . Esta é tida como uma barreira de energia, ou seja, uma energia de ativação necessária para o transporte de cargas entre os condutores eletrônicos e iônicos da reação eletroquímica e está relacionada com a cinética dos eletrodos em seus sítios reacionais.

De acordo com Leung e Ni [19], a relação entre o η_{at} e a densidade de corrente (J) pode ser expressa pela equação (14):

$$J = J_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha z F \eta_{\text{at}}}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha) z F \eta_{\text{at}}}{RT}\right) \right] \quad (\text{A/m}^2) \quad (14)$$

onde J_0 é a densidade de corrente de troca, que representa a disposição de um eletrodo para proceder com a reação eletroquímica, α o coeficiente de transferência, z o número de elétrons na reação, F a constante de Faraday, R a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta de operação.

A polarização por ativação é dominante em baixos valores de densidade de corrente e depende do material eletrocatalítico e de sua microestrutura, da atividade dos reagentes, da densidade de corrente e das condições operacionais como temperatura e pressão [12].

O último tipo de perda é o relacionado à polarização por concentração e é causada pelas limitações no transporte de massa dos reagentes aos sítios reativos e para longe deles. É dominante a altas densidades de corrente e depende fortemente dos coeficientes de difusão dos sistemas binários H_2-H_2O e O_2-N_2 , dos coeficientes de difusão de Knudsen destas espécies, das pressões parciais dos reagentes e produtos e da microestrutura dos eletrodos [20]. Este tipo de perda e o causado pela polarização por ativação são predominantes em pilhas a combustível de baixa temperatura de operação, pois quando a temperatura se eleva estes tendem a diminuir. Já o causado pela polarização ôhmica acontece em todos os tipos de pilhas e é muito importante para pilhas de alta temperatura de operação.

3.2. PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

As pilhas a combustível de óxido sólido empregam um eletrólito cerâmico denso com alta condutividade iônica e opera a altas temperaturas (600°C a 1000°C).

Além de ser o dispositivo de conversão direta de energia química em energia elétrica mais eficiente inventado [2] ainda apresenta características e vantagens marcantes em relação a outros dispositivos de conversão de energia, das quais se pode citar a possibilidade de co-geração de calor, pois o calor gerado pela pilha a combustí-

vel pode ser reaproveitado para gerar mais energia elétrica e para outras utilidades, e a não necessidade de reforma externa do combustível, possibilitando o uso de diversos tipos de combustíveis. Porém, existem certas desvantagens como a dificuldade de se encontrar materiais apropriados e com baixo custo relativo que tenham as propriedades térmicas e de estabilidade necessárias.

Os principais componentes de uma PaCOS são o anodo, o eletrólito e o catodo. Estes três componentes juntos são normalmente referidos como um conjugado eletrólito-eletrodos (CEE). Na Figura 4 observa-se uma imagem de microscopia eletrônica de varredura com a morfologia de um conjugado eletrólito-eletrodos.

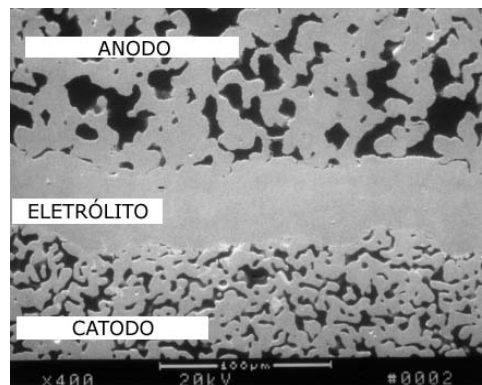


Figura 4: Morfologia do conjugado eletrólito-eletrodos de uma PaCOS [21].

Existem diferentes geometrias nas quais as pilhas a combustível de óxido sólido unitárias podem ser fabricadas, e ainda diversas formas de empilhamentos. A mais comumente encontrada é a geometria planar, que pode ser suportada tanto pelo eletrólito, quanto por um dos eletrodos ou ainda por um substrato metálico conforme se vê na Figura 5. Diversas empresas e centros de pesquisa já desenvolveram suas próprias geometrias e formas de empilhamento [22-26].

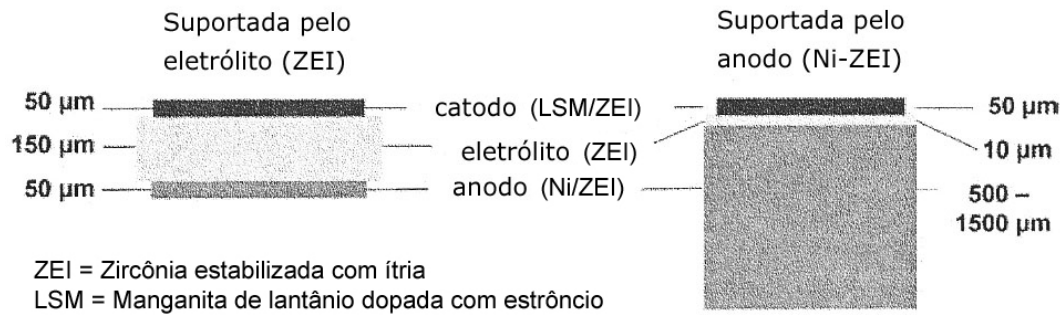


Figura 5: Esquema de uma PaCOS suportada pelo eletrólito e pelo anodo (adaptado de [27]).

Uma geometria de pilha a combustível de óxido sólido muito conhecida é a tubular, que foi desenvolvida pela Siemens-Westinghouse e baseia-se na estrutura de um tubo de suporte poroso catódico sobre o qual o eletrólito, o anodo e o interconector são depositados. Neste modelo tem-se uma estrutura que não necessita de selante, porém o custo de manufatura é mais elevado do que o da geometria planar. Na Figura 6 as duas principais geometrias de PaCOS são mostradas.

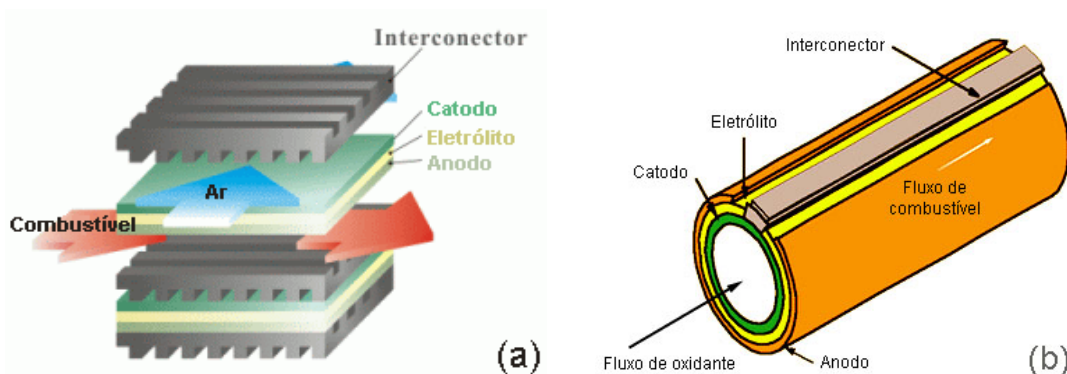


Figura 6: (a) Geometria planar e (b) Geometria tubular (adaptado de [28]).

3.2.1. Eletrólito

Os eletrólitos de PaCOS, como o nome já diz, são fabricados com óxidos cerâmicos sólidos, normalmente perovskitas ou fluoritas. Estes devem ser estáveis em ambientes tanto redutores quanto oxidantes, além de apresentar alta condutividade iônica associada com insignificante condutividade eletrônica na temperatura de opera-

ção da pilha a combustível e compatibilidade mecânica e química com outros componentes da pilha [29]. Desde 1943, quando Baur e Preis demonstraram que eletrólitos de zircônia estabilizada com ítria, que tem estrutura fluorita, poderiam ser usados como condutores iônicos em pilhas a combustível, estes vêm sendo os mais empregados para este propósito.

Embora outros óxidos apresentem maior condutividade iônica que a zircônia estabilizada com ítria em altas temperaturas, este é o material que apresenta menor condutividade eletrônica, menor custo e maior facilidade de processamento [30].

A estrutura fluorita (Figura 7a), presente na ZEI, é um arranjo cúbico de faces centradas de cátions com ânions ocupando todos os sítios tetraédricos (Figura 7b), deixando um grande número de vazios nos sítios intersticiais octaédricos (Figura 7c), o que garante uma estrutura aberta e de rápida difusão de íons.

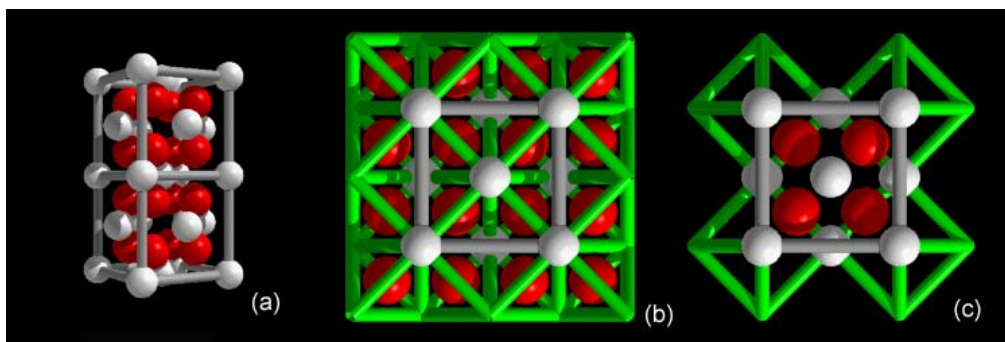


Figura 7: (a) Estrutura Fluorita, (b) sítios tetraédricos preenchidos e (c) sítios octaédricos vazios (adaptado de [31]).

Ultimamente, devido a problemas associados, principalmente, à estabilidade mecânica, pesquisadores vêm tentando abaixar a temperatura de operação das Pa-COS, porém como as perdas por polarização ôhmica aumentam com a diminuição da temperatura é necessário reduzir a espessura do eletrólito e/ou descobrir materiais com uma condutividade iônica melhor que a zircônia estabilizada com ítria. Na Figura 8, pode-se observar a variação da condutividade iônica do eletrólito de vários materiais diferentes em função da temperatura.

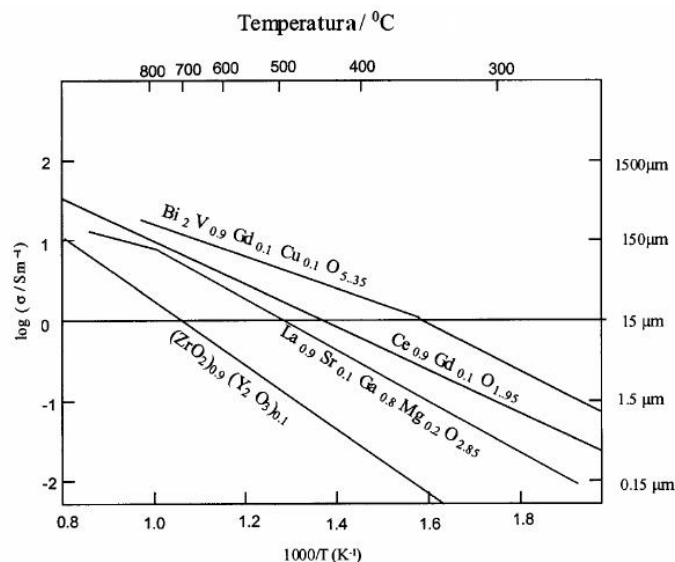


Figura 8: Condutividade iônica dos materiais utilizados com eletrólito em função da temperatura e da espessura [30].

Desta forma, materiais como a zircônia com outros dopantes, céria dopada, brownmilleritas, óxidos com estrutura hexagonal e perovskitas como o galato de lantânio estão sendo estudados como eletrólitos para operação em temperaturas entre 600°C e 800°C [2].

A zircônia pode ser dopada ou co-dopada com outros elementos, diferentes da ítria, com o propósito de aumentar a condutividade iônica e/ou a resistência mecânica possibilitando sua utilização em temperaturas mais baixas. Óxidos de escândio (Sc), itérbio (Yb), Índio (In) e cálcio (Ca) são alguns exemplos de outros tipos de dopantes da zircônia.

A céria dopada com gadolína (Gd_2O_3), samária (Sm_2O_3), ítria (Y_2O_3) e óxido de cálcio (CaO) é um material cerâmico com estrutura fluorita, assim como a zircônia estabilizada com ítria, e que vem sendo empregado com eletrólito em PaCOS devido a sua alta condutividade iônica em temperaturas mais baixas [29].

Por fim, o galato de lantânio, que é uma perovskita com altíssima condutividade iônica e estabilidade em atmosfera de oxigênio e de hidrogênio, também pode ser utilizado como eletrólito sólido a temperaturas de operação tão baixas quanto 600°C e em espessuras maiores [32].

Um eletrólito de uma PaCOS pode ser fabricado por diversos métodos, dependendo do material utilizado e da geometria da pilha a combustível. Para PaCOS com geometria tubular, o método de deposição eletroquímica de vapor (EVD), proposta pela Siemens-Westinghouse, é uma das técnicas mais utilizadas. Esta envolve o crescimento de uma camada densa de óxido sobre um substrato poroso em temperatura elevada e a baixas pressões. Além desta, a técnica de *slurry coating* também é muito utilizada. Nas PaCOS planares, a serigrafia (*screen-printing*) e moldagem em fita (*tape casting*) são as mais utilizadas para fabricação dos eletrólitos. Na Figura 9 são mostrados os esquemas destes dois métodos de fabricação.

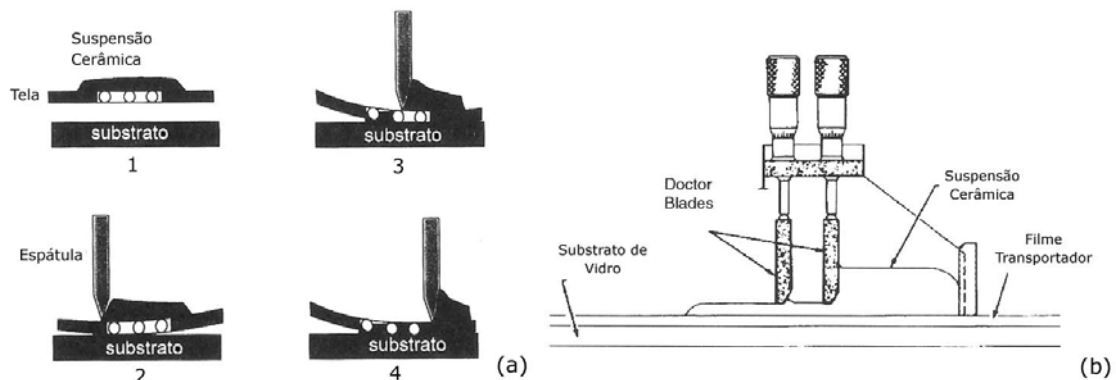


Figura 9: Esquema de (a) serigrafia e (b) *tape casting* (adaptado de [33]).

O primeiro método utiliza uma suspensão cerâmica viscosa que é passada através de uma tela padronizada e com abertura especificada de acordo com a espessura desejada para a camada depositada. O segundo método também utiliza uma suspensão cerâmica, porém esta é espalhada sobre uma superfície plana por um tipo de espátula flexível (*doctor blade*) que fica a uma altura fixa da superfície [33].

Além dos eletrólitos condutores iônicos como os mencionados, eletrólitos condutores protônicos estão sendo desenvolvidos para o uso em PaCOS. Estes podem apresentar algumas vantagens em relação aos condutores iônicos devido ao fato dos produtos das reações eletroquímicas não serem formados no lado do anodo, o que

dilui o combustível e pode reduzir o potencial de Nernst [12]. Um exemplo desse tipo de eletrólito é o BaCeO_3 , desenvolvido por Schober [34].

3.2.2. Catodo

O catodo, ou eletrodo do ar ou do oxigênio, é o componente da PaCOS onde o oxigênio é reduzido a íons O^{2-} e portanto deve satisfazer as seguintes exigências [35]:

- alta condutividade elétrica;
- compatibilidade química, física e térmica com outros componentes da pilha a combustível;
- estabilidade em ambientes oxidantes;
- alta atividade eletrocatalítica para dissociação do oxigênio;
- alta condutividade iônica;

Nos primórdios do desenvolvimento das PaCOS, platina e outros metais nobres eram usados como catodos, mas atualmente a maioria deles é baseada em perovskitas (estrutura mostrada na Figura 10) como manganita de lantânio. Esta substituição foi feita devido a problemas de estabilidade química e física, incompatibilidade com os eletrólitos e elevado custo dos metais nobres.

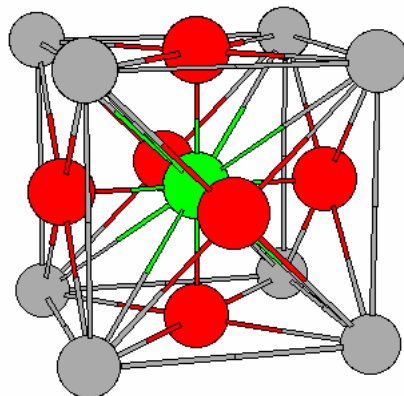


Figura 10: Estrutura perovskita [36].

Ultimamente, estão sendo pesquisados outros materiais para utilização como catodo de PaCOS, dos quais pode-se citar os catodos baseados em lantânio (de longe os mais utilizados), gadolínio, estrôncio e praseodímio.

Nas PaCOS operadas em altas temperaturas (em torno de 1000°C), a manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM) é a mais comumente usada, isto devido às suas boas características de estabilidade química e pouca interação com o eletrólito, adequada condutividade iônica e eletrônica, relativa alta atividade eletrocatalítica, poucos problemas de interação com os materiais interconectores e coeficiente de expansão térmica compatível com o eletrólito de ZEI [12].

Nas temperaturas de operação intermediárias (entre 700°C e 800°C), a condutividade iônica do LSM é bem reduzida e por isso costuma-se utilizar um compósito de LSM e ZEI. Além desse, outros materiais surgiram como a ferrita de lantânio dopada com estrôncio (LSF) e a ferrita de lantânio dopada com estrôncio e cobalto (LSCF). Outra opção, encontrada em muitos trabalhos científicos é a de se utilizar catodos com funcionalidade gradual. Estes buscam juntar materiais com características diferentes que normalmente são incompatíveis, mudando gradualmente a composição desde a interface do catodo com o eletrólito até a camada mais externa do catodo, assim conseguindo diminuir os problemas encontrados na operação em temperaturas intermediárias, como o aumento das perdas na interface catodo/eletrólito e a diminuição na condutividade iônica [37-39]. Na Figura 11 pode-se ver o esquema de um catodo com funcionalidade gradual.

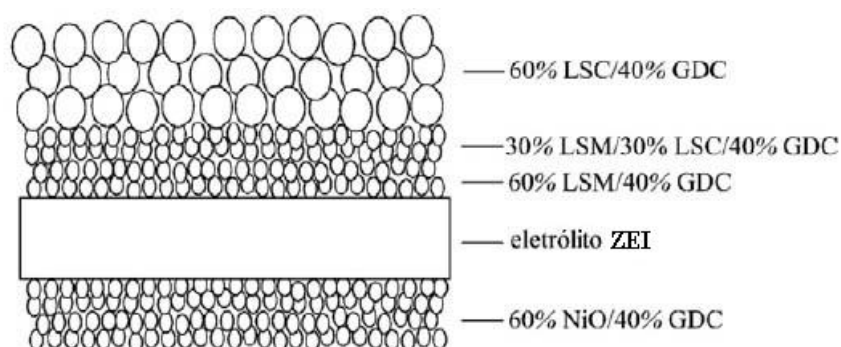


Figura 11: Esquema de catodo com funcionalidade gradual [39]. (LSC = cromita de lantânio dopada com estrôncio, GDC = céria dopada com gadolínio).

Outros materiais, tais como $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ (BSCF) estudado por Su et al. [40], estão sendo investigados para uso em PaCOS de menor temperatura (até 600°C), onde as condutividades iônicas são baixas e as PaCOS apresentam outras perdas inerentes.

Diversas técnicas de fabricação podem ser usadas para o catodo dependendo da geometria da PaCOS e dos materiais utilizados. Entre elas se pode citar a moldagem em fita, asperção, serigrafia e *slurry coating* e no caso dos catodos com funcionalidade gradual, podem ser utilizadas técnicas diferentes para cada camada [2].

3.2.3. Anodo

O anodo de uma pilha a combustível de óxido sólido com eletrólito condutor de íons é o eletrodo onde ocorrerá a oxidação do combustível e a formação dos produtos das reações eletroquímicas. Este tem como as principais propriedades e características [21]:

- alta condutividade eletrônica, para conduzir os elétrons gerados na oxidação do combustível para o circuito externo;
- alta condutividade iônica, que permite que os íons circulem por uma região mais ampla no anodo;
- porosidade suficiente para permeação dos gases reagentes e os produtos das reações eletroquímicas;
- alta atividade eletrocatalítica, responsável pela cinética de oxidação do combustível com os íons que vêm do catodo através do eletrólito;
- promover sítios reativos para as reações eletroquímicas ocorrerem, próximo à interface eletrólito/anodo e pelo seu volume;
- estabilidade em ambientes redutores.

Vários materiais foram desenvolvidos tentando suprir as necessidades impostas para um anodo de uma PaCOS. No início do desenvolvimento, metais nobres como ouro e platina, assim como metais de transição chegaram a ser usados para este propósito, mas devido à instabilidade física e química estes foram sendo substituídos com o passar do tempo [12].

A solução encontrada foi a utilização de materiais compósitos de metal e cerâmica, referidos como *cermets*, pois era difícil se encontrar um único material que suprisse todas as necessidades. O mais utilizado atualmente é o *cermet* de óxido de níquel (NiO) e ZEI, que garante uma melhor condutividade iônica (por causa da ZEI) associada com alta condutividade eletrônica e ainda oferece sítios catalíticos para o combustível reagir com os íons O^{2-} . O óxido de níquel do anodo ao ser exposto ao hidrogênio a alta temperatura se reduz a níquel metálico.

Os sítios catalíticos, que são citados ao longo desta seção, são regiões onde há o encontro de partículas de níquel com partículas de ZEI e poros, e são conhecidos como regiões de tripla fase. Estas estão espalhadas ao longo de toda a interface eletrólito/anodo e pelo próprio volume do anodo, e têm uma atividade catalítica elevada devido à facilidade da chegada do combustível e vazão dos produtos, propiciada pelos poros, à condutividade iônica, promovida pelas partículas de ZEI e à condutividade eletrônica, promovida pelas partículas de níquel [2]. A Figura 12 ilustra como são as regiões de tripla fase.

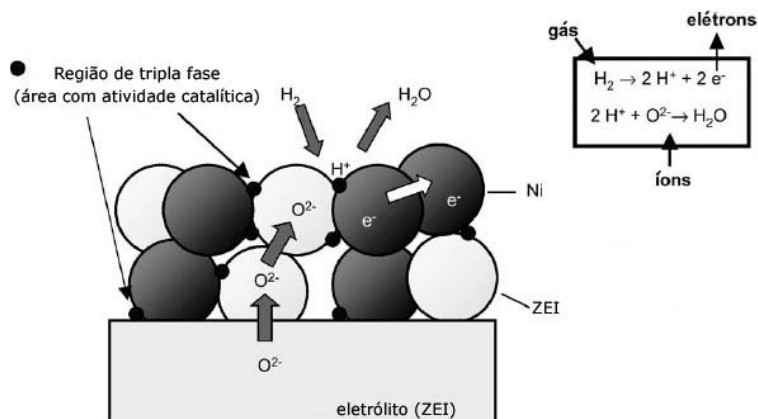


Figura 12: Ilustração das regiões de tripla fase (adaptado de [41]).

Embora, os anodos fabricados com *cermets* de NiO e ZEI tenham sido e ainda sejam os mais utilizados nas PaCOS, demonstrando um bom desempenho eletroquímico devido a todas as suas características já citadas anteriormente, estes têm suas desvantagens quando testados com combustíveis hidrocarbonetos, quando existem impurezas de enxofre e cloro presentes no combustível e quando a temperatura de operação da pilha é reduzida para valores intermediários ou baixos, visto que nesta situação a condutividade iônica da ZEI decresce. Dentre estas desvantagens pode-se citar a contaminação dos anodos por impurezas de H₂S e de HCl presentes nos combustíveis, que podem ser revertidas se a exposição não for muito prolongada. Uma outra desvantagem seria a degradação do anodo pela deposição de carbono, quando a PaCOS é operada com gases hidrocarbonetos, devido à baixa atividade de oxidação direta destes [42].

Com isso, outros materiais vêm sendo estudados visando aumentar as condutividades iônica e eletrônica em temperaturas mais baixas (entre 500 e 800°C), a tolerância a impurezas e o desempenho e estabilidade na operação com hidrocarbonetos.

Com este propósito, diversas possibilidades foram pensadas, entre elas a utilização de *cermets* de Ni/ZEI modificados, ou seja, com a adição de catalisadores que promovem uma melhora na atividade eletrocatalítica do anodo e na estabilidade contra deposição de carbono. Dentre estes catalisadores, os mais estudados e utilizados são a céria (CeO₂), o óxido de cálcio (CaO) e o óxido de estrôncio (SrO). Uma alternativa diferente é a utilização de outros tipos de *cermets* como Ni/óxido de cério (CeO_x), Ni/céria dopada com samária (CDS), Ni/óxido de praseodímio (PrO_x), Ni/céria dopada com gadolínio (CDG), etc [43].

Além disso, também estão sendo desenvolvidos anodos à base de óxidos com condutividade eletrônica e iônica mista. Uma vantagem da utilização destes óxidos seria que as zonas ativas para as reações eletroquímicas se expandiriam para qualquer área entre o eletrodo e a fase gasosa, que no caso da utilização de combustíveis

hidrocarbonetos diminuiria a chance de deposição de carbono. Exemplo desses óxidos mistos seriam as fluoritas (céria), perovskitas (titanato e cromita de lantânio), óxidos com estrutura bronze tungstênio ($A_2BM_5O_{15}$) e com estrutura pirocloro ($A_2B_2O_7$) [44].

3.3. FABRICAÇÃO DE ANODOS DE Ni / ZEI

Os métodos de fabricação usados para os anodos podem ser diversos e dependem da geometria da PaCOS, ou seja, planar, tubular, suportada pelo eletrólito, suportada pelo anodo, etc. Os mais utilizados são os métodos de deposição física de vapor (PVD), deposição eletroquímica de vapor (EVD), moldagem em fita, serigrafia, colagem em barbotina, *slurry coating*, entre outras. Além disso, a fabricação de anodos com camadas funcionais, como visto para os catodos, também vem sendo empregada [33].

É importante mencionar que o desempenho eletroquímico das PaCOS é extremamente dependente do método de fabricação utilizado, das características dos pós cerâmicos iniciais e do comportamento de sinterização dos mesmos, para garantir uma microestrutura adequada e uma boa distribuição e interconectividade das partículas de NiO e de ZEI no anodo [43]. Desta forma, serão levantadas as principais questões na fabricação dos *cermets* de NiO/ZEI e das suspensões cerâmicas.

A fabricação de um anodo de uma PaCOS deve seguir uma seqüência de etapas, ilustradas na Figura 13, que vai da preparação do *cermet*, passando pela formulação da suspensão cerâmica até a deposição e sinterização do anodo.

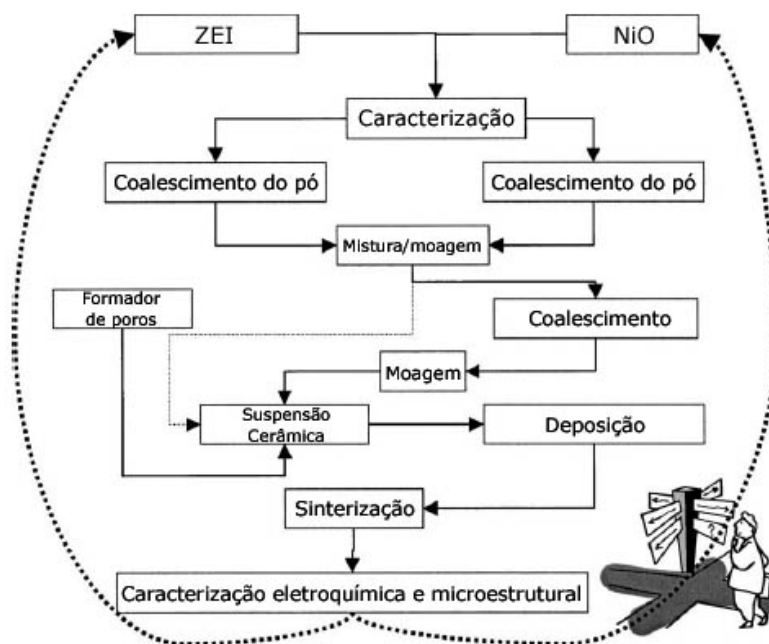


Figura 13: Esquema de preparação de anodos de Ni/ZrO₂ (adaptado de [43]).

Inicialmente os pós cerâmicos precursores devem ser caracterizados quanto à distribuição do tamanho de partícula, pois de acordo com a literatura foi verificado que o tamanho de partícula da ZrO₂ deve ser menor que a do NiO e que existe uma razão de tamanho de partícula entre ZrO₂/NiO ótima para se ter um melhor desempenho eletroquímico. Em Murakami et al. [45] o melhor desempenho foi verificado com essa razão em torno de 0,2, porém observaram-se as menores perdas por polarização no anodo com esta razão em torno de 0,01, portanto para cada caso é de grande valia verificar essa razão. Além disso, é importante estudar os efeitos da sinterabilidade dos pós de ZrO₂ e de NiO para poder controlar o tamanho de partícula e o comportamento de contração na sinterização, visto que a temperatura e a velocidade de contração do NiO é menor que a da ZrO₂ [46] e [47]. Desta maneira, faz-se necessário realizar um tratamento de coalescimento dos pós precursores, para se compatibilizar seus comportamentos de sinterização evitando deste modo o surgimento de defeitos na microestrutura e conseqüentemente menor desempenho eletroquímico.

Em seguida, as suspensões cerâmicas dos cermets de NiO/ZrO₂ devem ser preparadas. Suspensões cerâmicas são pós cerâmicos finos dispersados em um meio

líquido misturados com alguns aditivos orgânicos que conferem a estas certas características importantes de viscosidade, homogeneidade e estabilidade [48]. Para se preparar uma suspensão cerâmica, são necessários três passos: o molhamento das partículas do pó cerâmico com um solvente, a quebra de aglomerados cerâmicos que venham a existir por meio de moagem e homogeneização e a estabilização coloidal da suspensão [33]. Hoje em dia existem empresas, como Electro-Science e Nextech, que comercializam “veículos” especiais para a preparação de tais suspensões. Estes são aditivos que possuem todos os componentes necessários para a fabricação das suspensões cerâmicas, como solventes, dispersantes, estabilizantes, etc.

A primeira etapa do processo de fabricação das suspensões cerâmicas, o molhamento das partículas dos pós cerâmicos, é necessária para se retirar o ar que se encontra entre os aglomerados das partículas e promover uma melhor separação entre as partículas. Mas, mesmo assim alguns aglomerados ainda retêm ar dentro deles impedindo o molhamento integral das partículas. Para solucionar tal problema as outras duas etapas são realizadas.

Quanto mais finas forem as partículas inorgânicas maior será a área superficial e, portanto forças eletrostáticas fortes aparecerão [30], e com o passar do tempo as partículas tenderão a se juntar umas com as outras, formando aglomerados ou agregados, o que irá depender do tamanho e morfologia das partículas e das forças atuantes. Por isso, são adicionados à suspensão dispersantes orgânicos que se adsorvem na superfície das partículas inorgânicas impedindo que estas formem tais aglomerados e, além disso, moagem também é realizada para quebrar alguns destes aglomerados que ainda ficam presentes. Isto acontece, pois o grupo funcional das moléculas orgânicas do dispersante faz com que estas se adsorvam na superfície das partículas cerâmicas, que, em suspensão, estão carregadas com sinal contrário ao do dispersante e, então, um efeito eletroestérico, causado pela atração eletrostática entre os dois, previne a formação dos aglomerados [49], conseguindo-se com isso, manter a estabilidade e homogeneidade da suspensão cerâmica.

Por fim, a suspensão cerâmica do *cermet* de Ni/ZEI deve ser depositada e sinterizada. No caso da utilização da técnica de serigrafia as sinterizações são realizadas em temperaturas altas, em torno de 1300°C, para se obter uma microestrutura com partículas de ZEI e de níquel interconectadas, formando uma rede propícia para a condução de íons (ZEI-ZEI) e de elétrons (Ni-Ni), diminuindo assim as perdas por polarização [50].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES CERÂMICAS PARA ANODOS DE PACOS

Na fabricação das suspensões cerâmicas para o anodo das pilhas a combustível de óxido sólido unitárias foram utilizados pós de óxido de níquel e de zircônia estabilizada com 8% molar de ítria adquiridos comercialmente.

Foram preparadas três suspensões cerâmicas diferentes, cujas composições podem ser observadas na Tabela 3. Cada uma delas foi usada para a deposição de uma camada do anodo e tem uma função específica. A primeira promove uma melhor adesão do anodo ao eletrólito, a segunda é o anodo em si, e a terceira auxilia na coleta de corrente, visto que, esta tem uma maior concentração de níquel.

Tabela 3: Composições e funções das suspensões cerâmicas para o anodo.

Suspensão Cerâmica	Composição	Função
1	50%peso de NiO / 50%peso de ZEI	Promover melhor adesão
2	60%peso de NiO / 40%peso de ZEI	Anodo
3	70%peso de NiO / 30%peso de ZEI	Auxiliar na coleta de corrente

O processo de fabricação das suspensões cerâmicas para o anodo pode ser visto resumidamente na Figura 14 e segue as etapas descritas a seguir.

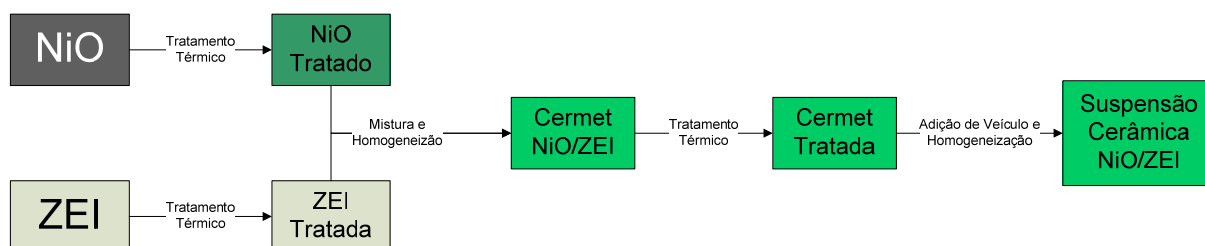


Figura 14: Esquema da fabricação das suspensões cerâmicas.

Na primeira etapa, os pós de óxido de níquel e de zircônia estabilizada com ítria são tratados termicamente a 600°C e 1000°C por 1 hora, respectivamente. Este tratamento térmico dos pós iniciais é importante principalmente para controlar o comportamento de contração, que ocorre durante a sinterização, garantindo assim uma melhor qualidade e reprodutibilidade da deposição e para controlar o tamanho de partícula e sua distribuição [43], [46] e [47].

Em seguida, os pós são misturados e homogeneizados manualmente em um gral de ágata e tratados termicamente a 1200°C [43]. Após este tratamento a mistura é homogeneizada em um moinho planetário marca RESTCH, modelo PM100 por 60 minutos a 250 RPM.

Por fim, num gral de ágata são misturados o pó e um veículo comercial à base de terpineol (Fuel Cell Materials) com o intuito de molhar as partículas do pó para que a mistura possa então ser processada no moinho planetário (200 RPM, 120 min). Nesta etapa também é adicionada a suspensão cerâmica formadora de poros (adquirida comercialmente da ESL ElectroScience). Para as suspensões cerâmicas 1 e 2 foram utilizados 5% de formador de poros e para a suspensão cerâmica 3, 15% de formador de poros, isto porque esta tem que ser mais porosa para facilitar a permeação dos gases. Vasos de moagem com capacidade para 50 mL e corpos moedores (bolas com 10 mm de diâmetro), ambos de zircônia, são utilizados para este propósito.

Os materiais iniciais, as suspensões cerâmicas fabricadas para o anodo, o veículo e as suspensões cerâmicas para o catodo e a formadora de poros foram caracterizadas individualmente. Para tais, foram usadas as análises difração de raios X, termogravimétrica (TGA) e térmica diferencial (DTA).

4.1.1. Difração de raios X

A técnica de difração de raios X (DRX) foi usada principalmente na verificação da estrutura cristalina dos materiais. A técnica consiste na incidência de radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, constituintes do feixe difratado. O tamanho e a geometria da célula unitária podem ser resolvidos a partir das posições angulares dos picos de difração, enquanto que o arranjo no interior da célula unitária se associa com as intensidades relativas desses picos [51].

Foram verificadas as estrutura cristalina do catodo e do anodo sinterizados sobre o eletrólito, das misturas de pós utilizados para a fabricação das suspensões cerâmicas e dos pós precursores, em um difratômetro da marca Shimadzu modelo XRD6000 com radiação CuK_α ($\lambda = 0,1506 \text{ nm}$). As análises foram realizadas com uma varredura contínua com $\theta/2\theta$ acoplados entre 20 a 80° (em 2θ), velocidade de $0,02^\circ\text{min}^{-1}$ e tempo de amostragem de $0,6\text{s}$. As fendas utilizadas foram de 1° (divergente e espalhamento) e $0,3\text{mm}$ (coleta).

4.1.2. Análise térmica

A análise térmica compreende uma variedade de técnicas analíticas experimentais que investigam o comportamento de uma amostra em função da temperatura. Mudanças na estrutura cristalina ou na composição de um material podem ocorrer durante um tratamento térmico [52].

As análises térmicas utilizadas neste trabalho serão a análise termogravimétrica (TGA) e a análise térmica diferencial (DTA). A primeira mede a variação de massa em função da temperatura e a segunda determina mudanças na quantidade de calor liberado e absorvido. As suspensões cerâmicas foram analisadas em um equipamento Rigaku, modelo TAS com acessório TG8110 (para análise térmica simultânea

TG/DTA) em atmosfera de nitrogênio e oxigênio com uma taxa de aquecimento de 10°C/min buscando identificar a temperatura de eliminação da parte orgânica dos veículos, dos formadores de poros e as possíveis transformações de fase a elevadas temperaturas.

4.2. FABRICAÇÃO DAS PACOS UNITÁRIAS

As pilhas foram preparadas por meio da deposição das suspensões cerâmicas dos eletrodos sobre eletrólitos comerciais de zircônia estabilizada com 8% molar de ítria e espessura de aproximadamente 150 µm, de maneira que os eletrodos ficassem centralizados neste, em formato de um círculo de aproximadamente 1 cm de diâmetro. Um equipamento de serigrafia marca Aurel, modelo C880, mostrado na Figura 15, foi utilizado para a deposição dos eletrodos.



Figura 15: (a) Equipamento de serigrafia, (b) processo de deposição em andamento.

Primeiramente, o anodo é depositado e sinterizado em virtude da sua mais alta temperatura de sinterização. Dois tipos de anodo foram fabricados de acordo com a Tabela 4. Além disso, o anodo de 1 camada e o de 3 camadas foram comparados com um anodo comercial (já sinterizado sobre o eletrólito) para verificar a diferença de desempenho eletroquímico durante os testes.

Tabela 4: Tipos de anodos fabricados e suas composições.

Anodo	Composição	Camadas
1	60%peso de NiO / 40%peso de ZEI	1
2	50%peso de NiO / 50%peso de ZEI	3
	60%peso de NiO / 40%peso de ZEI	
	70%peso de NiO / 30%peso de ZEI	

O anodo 1 é depositado no equipamento de serigrafia utilizando-se uma tela de aço inox com abertura de 120 mesh, que corresponde a uma camada depositada em torno de 70 a 80 μm . Já o anodo 2 é depositado camada por camada, sendo que após cada deposição é feita uma secagem a 200°C por aproximadamente 30 minutos o que de acordo com [38] garante que as camadas seguintes às anteriores não se descolem. A primeira e a última camadas são depositadas usando a tela com abertura de 400 mesh, que corresponde a uma camada depositada em torno de 20 a 30 μm , e a camada central é depositada utilizando a tela com abertura de 120 mesh.

Após as deposições, os anodos 1 e 2 são sinterizados em um forno marca MAITEC modelo FSQC 1300/3 a 1300°C por 3 horas com uma taxa de aquecimento de 3°C/min.

Em seguida, o catodo é depositado e sinterizado na face oposta do eletrólito. Para este fim é utilizada uma suspensão cerâmica comercial de LSM, de estequiometria $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$. A sinterização é realizada a 1100°C por 2 horas.

Por fim são adicionados os coletores de corrente em ambos os eletrodos. Fios de platina e de ouro e suspensões comerciais de platina (ESL #5542) e ouro (ESL #8884-G) são empregados para este propósito.

O fio de platina é fixado primeiro no anodo com a suspensão de platina e em seguida é adicionado o fio de ouro no catodo com a suspensão de ouro. A suspensão é pintada nas bordas do eletrodo e em duas faixas diametrais sobre o eletrodo, sendo o fio colocado na borda do eletrodo. Na Figura 16 pode-se ver a pilha unitária já pronta com os coletores de corrente fixados.

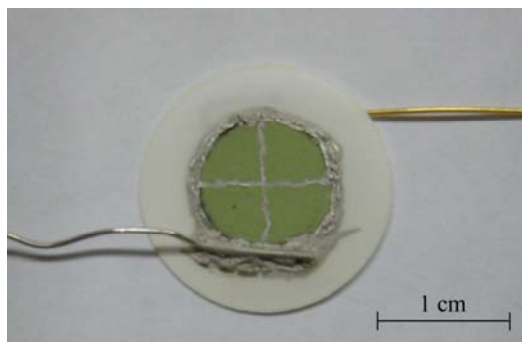


Figura 16: Pilha a combustível de óxido sólido unitária pronta.

Os ciclos de queima para as suspensões coletoras de corrente foram montados com dados do fabricante e de análises térmicas e estão mostrados na Tabela 5.

Tabela 5: Ciclo de queima dos coletores de corrente.

Coletor de Ouro			Coletor de Platina		
Temperatura (°C)	Taxa (°C.min-1)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Taxa (°C.min-1)	Tempo (min)
125	10	15	125	10	15
900	20	10	270	3	10
600	10	1	1000	20	10
			600	10	1

Um fluxograma completo da fabricação das pilhas a combustível de óxido sólido unitárias pode ser visto na Figura 17.

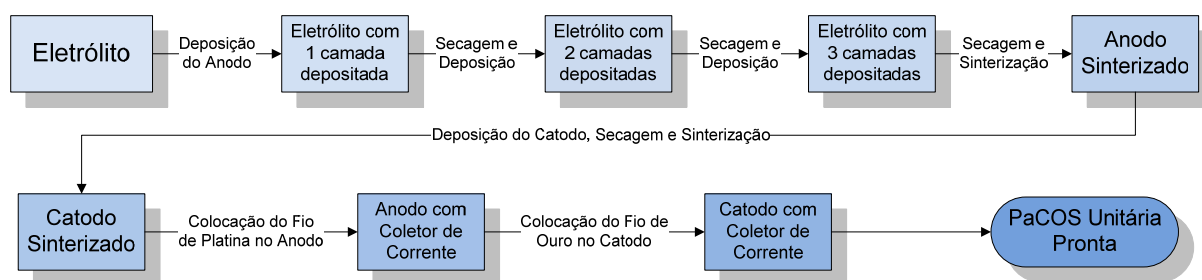


Figura 17: Fluxograma de montagem das PaCOS unitárias.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPONENTES E DAS PACOS UNITÁRIAS

Os componentes e as PaCOS unitárias foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X. A porosidade dos eletrodos foi calculada

utilizando-se imagens de microscopia eletrônica de varredura que foram analisadas em um software de análise de imagem específico para materiais (IQmaterials).

4.3.1. Microscopia eletrônica de varredura

Através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) podem-se tirar informações a respeito da morfologia dos materiais. Nesta técnica a área a ser analisada é irradiada por um fino feixe de elétrons, que é varrido através da superfície para formar uma imagem da topografia [53]. Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6460 LV e todas as amostras foram metalizadas com um filme de ouro devido à falta de condutividade eletrônica das amostras na temperatura de análise.

Os eletrodos sinterizados sobre os substratos de ZEI foram analisados para se verificar a morfologia a partir de uma imagem de topo. Já as pilhas a combustível unitárias foram visualizadas na secção transversal para se verificar a morfologia, a adesão aparente entre os eletrodos e o eletrólito, a espessura e a porosidade aparente dos eletrodos.

4.4. TESTE DE DESEMPENHO ELETROQUÍMICO DAS PACOS UNITÁRIAS

As pilhas a combustível unitárias foram testadas para seu desempenho eletroquímico em uma bancada de testes com um reator conforme o esquema mostrado na Figura 18a. Além do reator onde a pilha é colocada, a bancada de teste dispõe e de uma seqüência de cargas resistivas que variam de 10,26M Ω até 1,2 Ω , um potenciostato/galvanostato (modelo Galvpot GP201H, marca TAI), um multímetro digital (modelo 34401A 6½ Digit, marca Agilent) e uma infra-estrutura de gases e controladores de fluxo para hidrogênio, metano, nitrogênio e oxigênio. Os testes foram realizados a

950°C em atmosfera de hidrogênio seco no lado do anodo e de oxigênio do lado do catodo.

Antes de iniciar a operação da PaCOS é sempre necessário realizar um teste de estanqueidade. Para este propósito um pequeno fluxo de nitrogênio ($\approx 30\text{ml.min}^{-1}$) é alimentado ao forno e a tubulação de saída de gases do forno bloqueada. Estando a pilha a combustível bem selada, os gases deverão sair somente pela válvula de segurança conectada a uma tubulação que leva a um recipiente com água e desta maneira haverá formação de bolhas na água. Caso contrário, não haverá o borbulhamento no recipiente e a selagem deve ser verificada. Anéis de pirex, fixados conforme o esquema da Figura 18b e mantidos nesta posição por meio de compressão realizada por uma mola, são usados como selante.

A análise do potencial em circuito aberto e sua estabilidade em função do tempo são medidas por meio do potenciostato/galvanostato, que é um dispositivo que aplica uma diferença de potencial entre os eletrodos de trabalho e auxiliar (contra-eletrodo) de modo a se obter um potencial desejado lido entre os eletrodos de trabalho e de referência.

Para se obter dados de densidade de corrente e de densidade de potência foi utilizada um conjunto de cargas resistivas que variam de $10,26\text{M}\Omega$ até $1,2\Omega$. Estas cargas são colocadas em série com a PaCOS para que curvas de potencial *versus* densidade de corrente e de densidade de potência *versus* densidade de corrente possam ser traçadas.

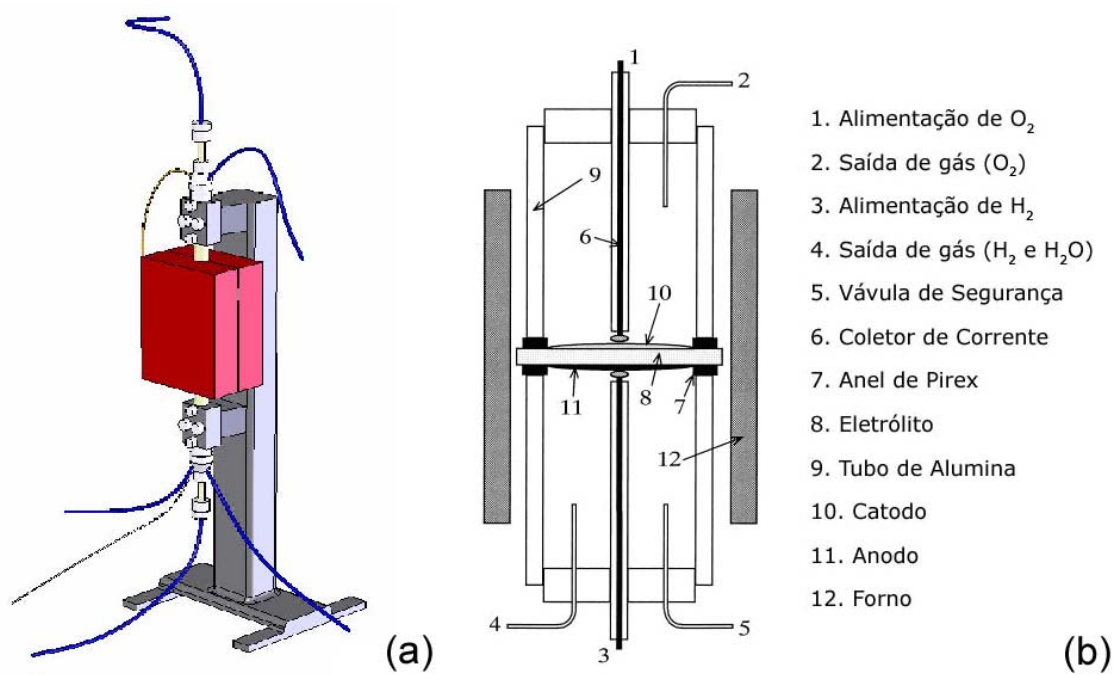


Figura 18: (a) Esquema da bancada e (b) do reator de teste.

5. RESULTADOS

5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS PRECURSORES E DAS SUSPENSÕES CERÂMICAS PARA ANODOS DE PaCOS

O pó precursor de NiO foi adquirido comercialmente da Merck e o de ZEI da Inframat Advanced Materials. O tamanho de partícula da ZEI fornecido pelo fabricante é da ordem de 0,06 μm e do NiO está entre 0,5 e 6,0 μm .

Análises de DRX foram realizadas para se caracterizar os pós precursores de óxido de níquel e de zircônia estabilizada com 8% molar de ítria utilizados na fabricação das suspensões cerâmicas para o anodo, e estes após o tratamento de coalescimento.

Nos difratogramas de raios-X dos pós de óxido de níquel pode-se verificar que o material tem estrutura cúbica e que esta se mantém após o tratamento térmico como esperado. O parâmetro de rede (a) calculado para o NiO como recebido é 4,1847 Å e após o tratamento é 4,1761 Å. Estes valores estão de acordo com os dados da literatura que é 4,1771 Å [55].

Na Figura 19 e na Tabela 6 são mostrados os resultados das análises de DRX para estas amostras.

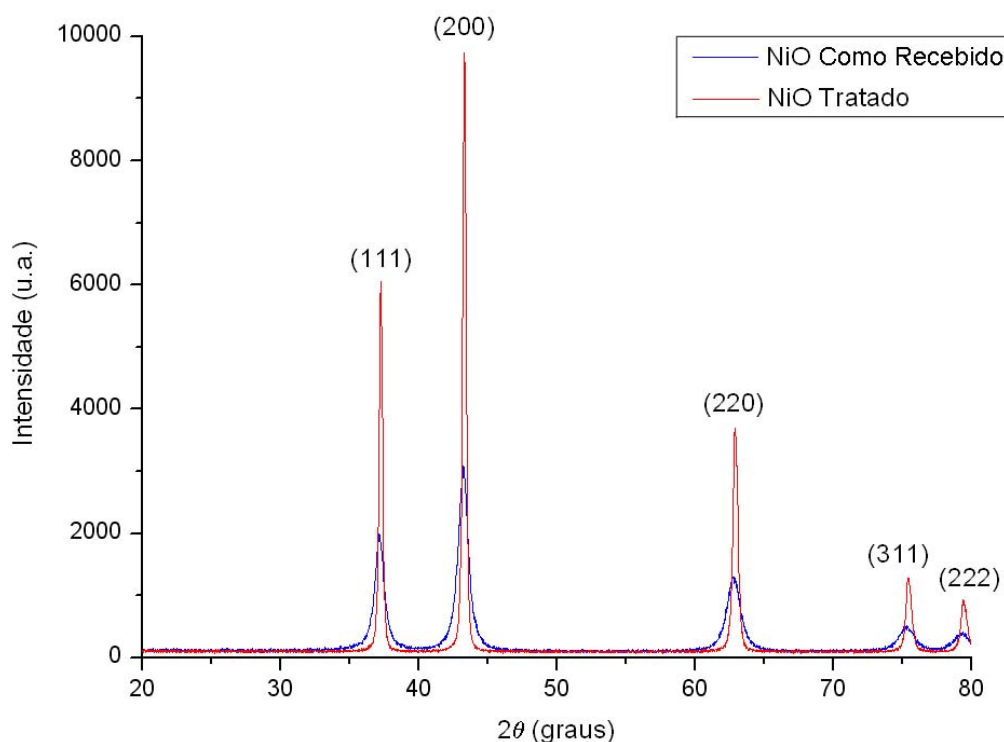


Figura 19: Difratoograma de raios-X dos pós de NiO.

Tabela 6: Comparação entre os dados de DRX do pó de NiO da literatura e os obtidos experimentalmente.

Literatura [55]		NiO como recebido		NiO Tratado		h k l
a = 4,1771 Å		a = 4,1847 Å		a = 4,1761 Å		
d (Å) / 2θ (°)	I/I ₀	d (Å) / 2θ (°)	I/I ₀	d (Å) / 2θ (°)	I/I ₀	
2,412 / 37,25	61	2,417 / 37,16	62	2,411 / 37,27	59	1 1 1
2,089 / 43,28	100	2,092 / 43,22	100	2,088 / 43,31	100	2 0 0
1,477 / 62,88	35	1,479 / 62,76	42	1,477 / 62,90	40	2 2 0
1,259 / 75,42	13	1,262 / 75,26	13	1,259 / 75,43	14	3 1 1
1.205 / 79.47	8	1.208 / 79.25	9	1.206 / 79.42	8	2 2 2

Os picos característicos das duas amostras apresentam algumas diferenças entre si. Como se pode observar os picos do NiO tratado têm uma intensidade maior e são mais estreitos. Isso pode ser explicado pelo fato de que com o tratamento térmico as partículas coalescem, ou seja, os grãos se juntam formando partículas maiores. De acordo com [51], uma maneira de se verificar isso é calculando o diâmetro (t) do cristalito (pequeno monocristal) de cada amostra através da equação (15):

$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta_B} \text{ (Å)} \quad (15)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação, e B e θ a largura a meia altura e o ângulo de difração do pico de máxima intensidade, respectivamente. É importante mencionar que neste caso, o tamanho do cristalito calculado com a equação (15) pode não representar seu tamanho real devido à possibilidade de existência de aglomerados, nem tão pouco representa o tamanho de partícula, mas serve como uma maneira de verificar se ocorreu crescimento das partículas.

Para o NiO como recebido obteve-se um diâmetro do cristalito de 9,60 nm e para o NiO tratado 32,55 nm. A partir deste resultado verifica-se que realmente houve um crescimento das partículas.

Os difratogramas dos pós de ZEI acusam uma estrutura cúbica e que não houve transformação após o tratamento de coalescimento. Os parâmetros de rede (a) calculados para a ZEI como recebida e tratada são respectivamente 5,1400 Å e 5,1353 Å, que comparados com 5,1280 Å da literatura [56] estão bastante coerentes.

Na Figura 20 e na Tabela 7 podem ser vistos os dados obtidos nas análises de DRX das amostras de ZEI.

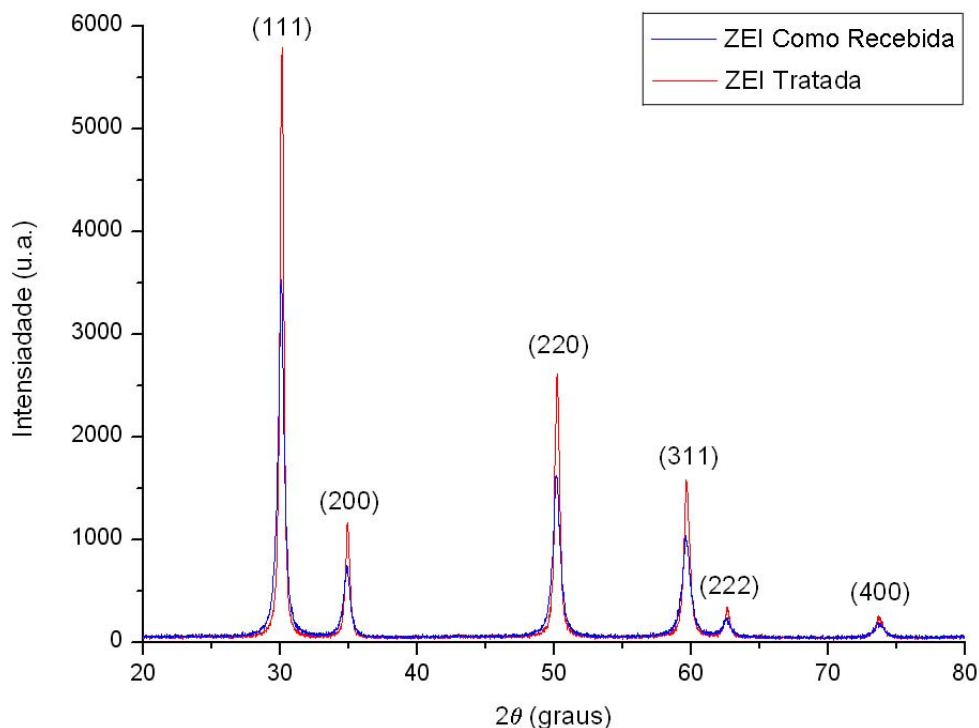


Figura 20: Difratoograma de raios-X dos pós de ZEI.

Tabela 7: Comparação entre os dados de DRX do pó de ZEI da literatura e os obtidos experimentalmente.

Literatura [56]		ZEI como recebida		ZEI Tratada		h k l
a = 5,1280 Å		a = 5,1400 Å		a = 5,1353 Å		
d (Å) / 2θ (°)	I/I ₀	d (Å) / 2θ (°)	I/I ₀	d (Å) / 2θ (°)	I/I ₀	
2,965 / 30,12	100	2,969 / 30,07	100	2,964 / 30,13	100	1 1 1
2,564 / 34,96	17	2,571 / 34,87	19	2,567 / 34,92	20	2 0 0
1,815 / 50,22	32	1,817 / 50,16	48	1,816 / 50,21	47	2 2 0
1,547 / 59,74	16	1,550 / 59,62	29	1,549 / 59,66	28	3 1 1
1,481 / 62,68	2	1,484 / 62,56	5	1,483 / 62,61	5	2 2 2
1,281 / 73,94	1	1,284 / 73,71	4	1,284 / 73,72	4	4 0 0

Também foi verificado neste caso que os picos do pó de ZEI tratada têm maiores intensidades e são mais estreitos, o que demonstra um crescimento das partículas com o tratamento. A partir da Equação (15) foram calculados valores de 15,64 e 24,06 nm para os diâmetros dos cristalitos da ZEI como recebida e tratada, respectivamente, comprovando que houve crescimento das partículas.

Após a mistura dos pós precursores e tratamento térmico a 1200°C foram feitas análises de DRX para as três composições de misturas mencionadas na Tabela 4.

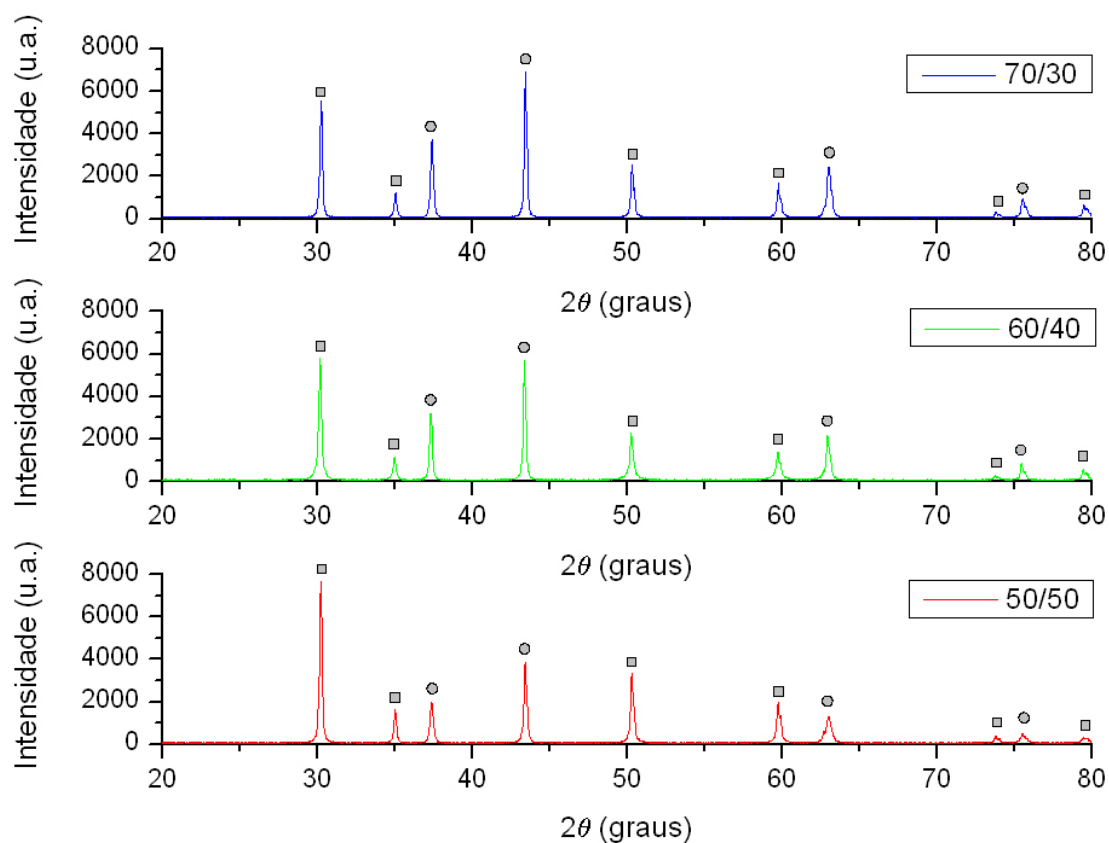


Figura 21: Comparação dos difratogramas de raios-X das três misturas de NiO (○) e ZEI (□).

Tabela 8: Comparação entre os dados de DRX obtidos experimentalmente para as três misturas de NiO/ ZEI.

Composto	NiO (50% peso) / ZEI (50% peso)			NiO (60% peso) / ZEI (40% peso)			h k l
	d (Å) / 2θ (°)	I/I ₀		d (Å) / 2θ (°)	I/I ₀		
ZEI	2,954 / 30,24	100		2,958 / 30,19	91		1 1 1
	2,560 / 35,03	21		2,563 / 34,98	17		2 0 0
NiO	2,403 / 37,39	26		2,407 / 37,34	55		1 1 1
	2,082 / 43,43	54		2,085 / 43,38	100		2 0 0
ZEI	1,812 / 50,31	49		1,813 / 50,28	38		2 2 0
	1,546 / 59,76	30		1,547 / 59,73	23		3 1 1
	1,480 / 62,72	7		1,482 / 62,64	6		2 2 2
NiO	1,474 / 63,01	18		1,475 / 62,97	41		2 2 0
ZEI	1,283 / 73,81	5		1,283 / 73,79	4		4 0 0
NiO	1,258 / 75,54	6		1,258 / 75,50	15		3 1 1
	1,204 / 79,53	4		1,205 / 79,49	9		2 2 2

A partir da comparação dos dados obtidos com a análise de DRX das três misturas de NiO/ZEI e os obtidos com os pós precursores puros pode-se concluir que estes são semelhantes e que também condizem com os dados da literatura [55] e [56].

Com as suspensões cerâmicas prontas, foram realizadas análises térmicas de TGA e DTA para se determinar mudanças de fases, reações de desidratação, decomposição, entre outras. Além disso, foram analisadas amostras do veículo e da suspensão formadora de poros utilizadas na fabricação das suspensões cerâmicas, de maneira que nas análises destas essas pudessem ser identificadas.

Na Figura 22 são mostradas as curvas de TGA e DTA para o veículo comercial (Fuel Cell Materials). De acordo com os dados, observa-se uma reação endotérmica entre 100°C e 200°C acompanhada de uma perda de massa de aproximadamente 85% e em seguida uma reação exotérmica entre 200°C e 400°C acompanhada de uma perda de mais uns 13%, totalizando até 400°C uma perda de algo em torno de 98% da massa da amostra. A decomposição do veículo se encerra por volta de 580°C, quando não se observam mais reações e perdas de massa.

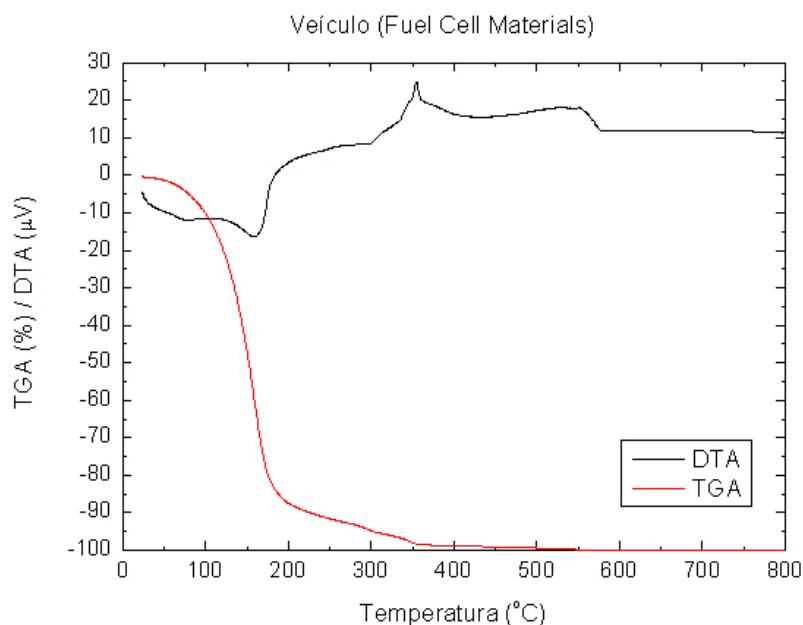


Figura 22: Curvas de TGA/DTA para o veículo comercial adquirido da Fuel Cell Materials.

Já na Figura 23 podem ser vistas as curvas de TGA e DTA para a suspensão formadora de poros adquirida da ESL ElectroScience, composta por um dispersante a base de texanol e grafite.

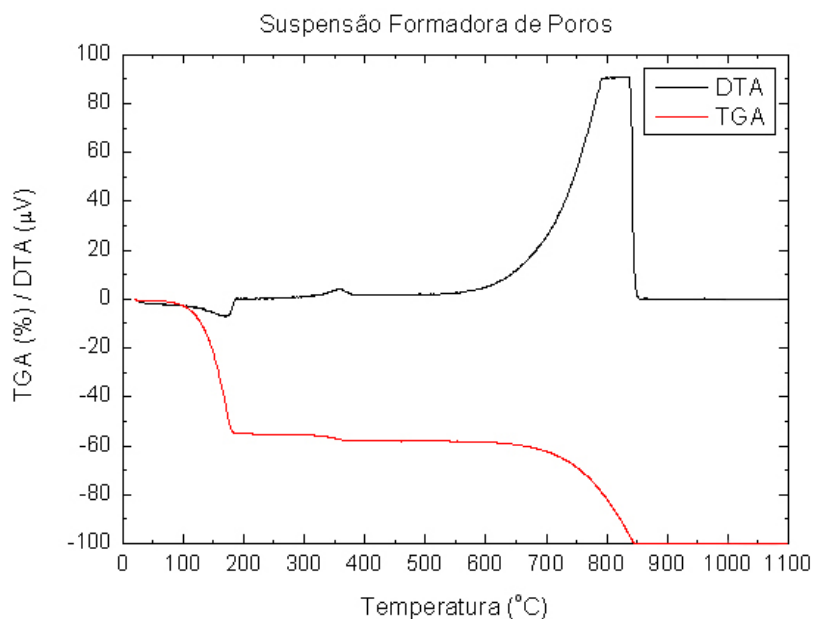


Figura 23: Curvas de TGA/DTA para suspensão formadora de poros adquirida da ESL.

Nas curvas da Figura 23 observa-se uma reação endotérmica entre 100°C e 180°C acompanhada de uma perda de massa de aproximadamente 56% e por volta de 350°C ocorre uma pequena reação exotérmica com perda de mais 2% de massa. Em seguida, uma forte reação exotérmica começa por volta de 550°C, culminando em 850°C com a perda de toda a massa da amostra. As duas primeiras reações dizem respeito à decomposição do dispersante ($\approx 60\%$ da massa) e a terceira reação à queima do formador de poros ($\approx 40\%$ da massa).

Na Figura 24 podem-se observar as curvas de TGA e DTA das suspensões cerâmicas 1 e 2 para o anodo, apresentadas anteriormente na Tabela 3. Nas curvas são evidentes três perdas de massa. A primeira perda ($\approx 17\%$) é acompanhada de uma absorção de calor e a segunda ($\approx 3\%$) ocorre com uma liberação de calor. Estas duas primeiras dizem respeito à decomposição do veículo e dispersante. Já a última perda ($\approx 6\%$) acompanha uma liberação de calor mais intensa que a primeira e diz respeito a queima do formador de poros. A partir daí não são mais observadas perdas de massa ou reações de liberação ou absorção de calor.

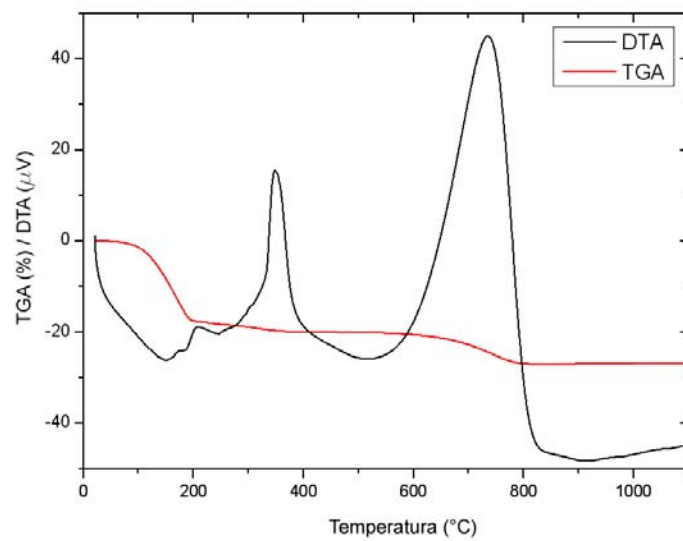


Figura 24: Curvas de TGA/DTA para suspensões cerâmicas 1 e 2 para o anodo.

A Figura 25 apresenta as curvas de TGA e DTA para a suspensão cerâmica 3, conforme a Tabela 3. Estas têm um comportamento semelhante as das suspensões cerâmicas 1 e 2, porém as duas primeiras perdas de massa totalizam aproximadamente 24% e a última aproximadamente 14%.

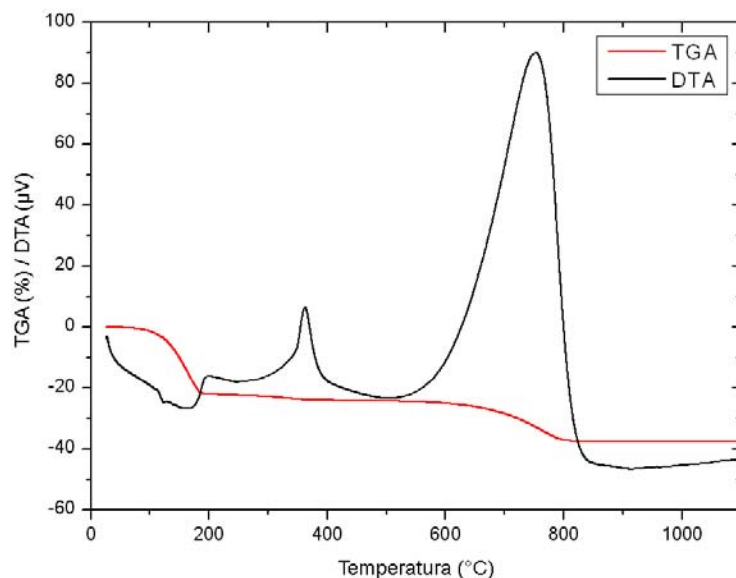


Figura 25: Curvas de TGA/DTA para suspensões cerâmicas 3 para o anodo.

Com isso verifica-se que as duas primeiras suspensões cerâmicas têm uma carga de aproximadamente 6% em peso de formadores de poros e a suspensão 3

aproximadamente 14% em peso de formadores de poros. Além disso, as únicas reações e perdas de massa ocorridas dizem respeito à decomposição do dispersante e à queima dos formadores de poros.

5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPONENTES E DAS PaCOS UNITÁRIAS

Análises de DRX foram realizadas para os anodos sinterizados sobre o eletrólito de ZEI com 1 e 3 camadas e para um anodo recebido já sinterizado (Fuel Cell Materials). A comparação dos difratogramas e a indexação dos picos pode ser vista na Figura 26 e na Tabela 9.

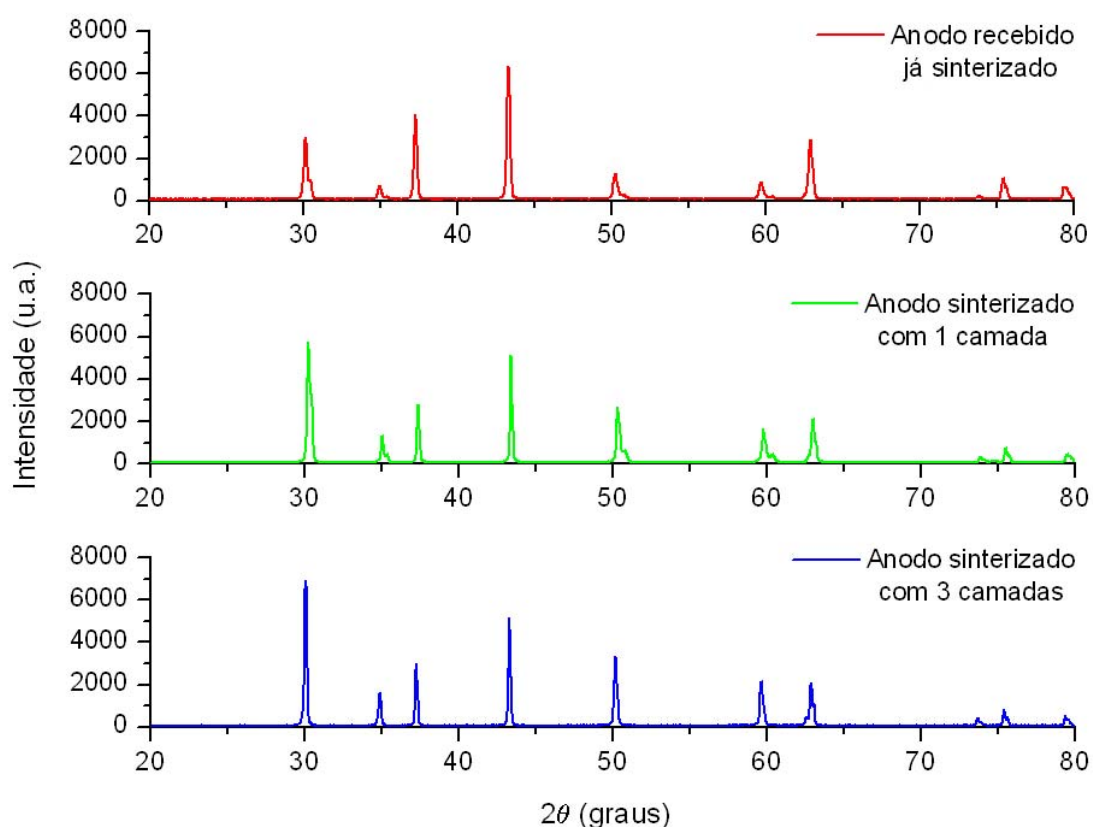


Figura 26: Comparação dos difratogramas de raios-X dos três anodos estudados.

Tabela 9: Comparação dos dados de DRX obtidos experimentalmente para os três anodos estudados.

Composto	Anodo recebido já sinterizado		Anodo sinterizado com 1 camada		Anodo sinterizado com 3 camadas		h k l
	d (Å) / 2θ (°)	I/I ₀	d (Å) / 2θ (°)	I/I ₀	d (Å) / 2θ (°)	I/I ₀	
ZrO	2,967 / 30,10	41	2,968 / 30,09	100	2,968 / 30,09	100	1 1 1
	2,569 / 34,90	9	2,558 / 35,06	23	2,569 / 34,89	23	2 0 0
NiO	2,413 / 37,24	59	2,403 / 37,39	52	2,411 / 37,27	46	1 1 1
	2,090 / 43,27	100	2,083 / 43,42	93	2,088 / 43,31	82	2 0 0
ZrO	1,816 / 50,20	19	1,811 / 50,35	55	1,816 / 50,20	54	2 2 0
	1,549 / 59,66	14	1,545 / 59,81	34	1,549 / 59,65	37	3 1 1
			1,481 / 62,66	5	1,483 / 62,61	7	2 2 2
NiO	1,477 / 62,86	50	1,474 / 63,02	45	1,476 / 62,91	37	2 2 0
ZrO			1,282 / 73,88	5	1,284 / 73,72	6	4 0 0
NiO	1,260 / 75,40	19	1,258 / 75,55	16	1,259 / 75,44	14	3 1 1
	1,206 / 79,39	11	1,204 / 79,55	9	1,205 / 79,44	8	2 2 2

Além das análises de DRX também foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura para os três tipos de anodo. Nas Figuras 27 a e b são mostradas imagens da superfície do anodo com 1 camada em aumentos de 2000 e 5000 vezes.

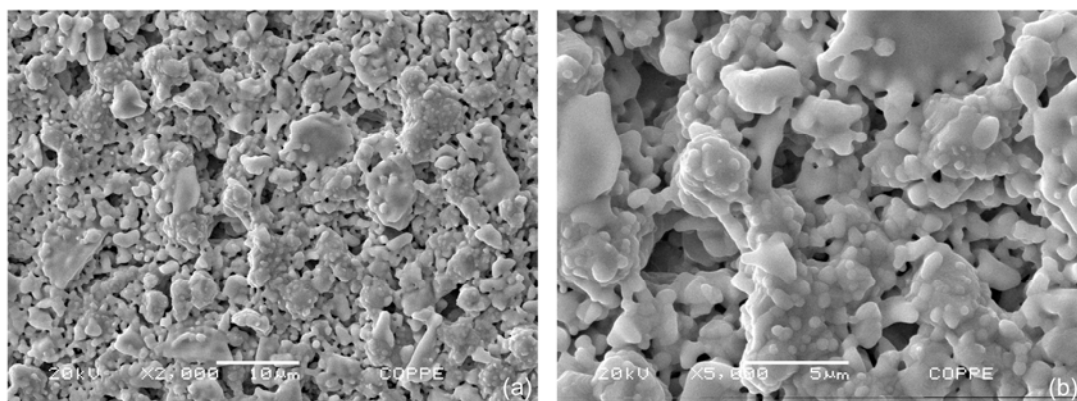


Figura 27: Superfície do anodo com 1 camada em aumentos de (a) 2000x e (b) 5000x.

Pode-se observar que a superfície é bem homogênea e que tem alguma porosidade. A partir da análise das imagens de três regiões diferentes em 2 anodos deste tipo no software IQMaterials calculou-se uma porosidade nesta superfície de aproximadamente 13,14% com desvio padrão de 1,14%. Além disso, podemos observar na Figura 27 b que as partículas de óxido de níquel estão cobertas pelas partículas menores de zircônia estabilizada com ítria.

Da observação da Figura 28, que mostra uma imagem de corte transversal do anodo, é possível ver que este parece estar bem aderido à superfície do eletrólito de ZEI. Na Figura 29 é mostrada outra imagem de corte transversal de onde foi medida a espessura do anodo com a ajuda do software do equipamento de EDS acoplado ao microscópio eletrônico de varredura. A média da espessura do anodo com 1 camada foi de 50,48 μm .

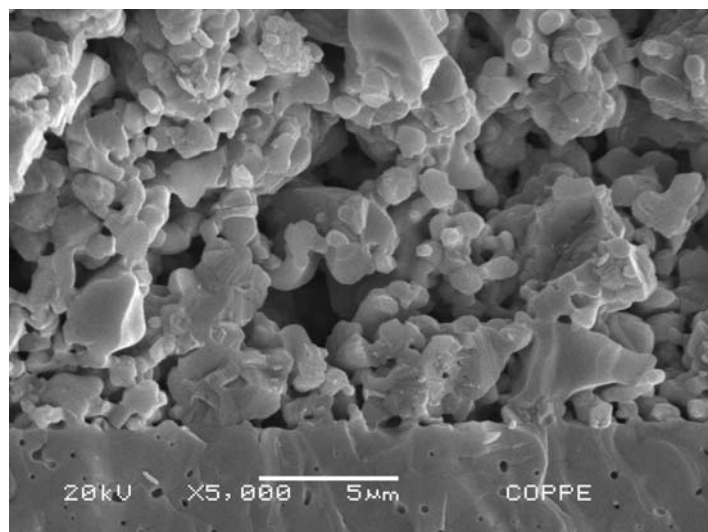


Figura 28: Superfície entre o eletrólito e o anodo de uma pilha com anodo com 1 camada (aumento de 5000x).

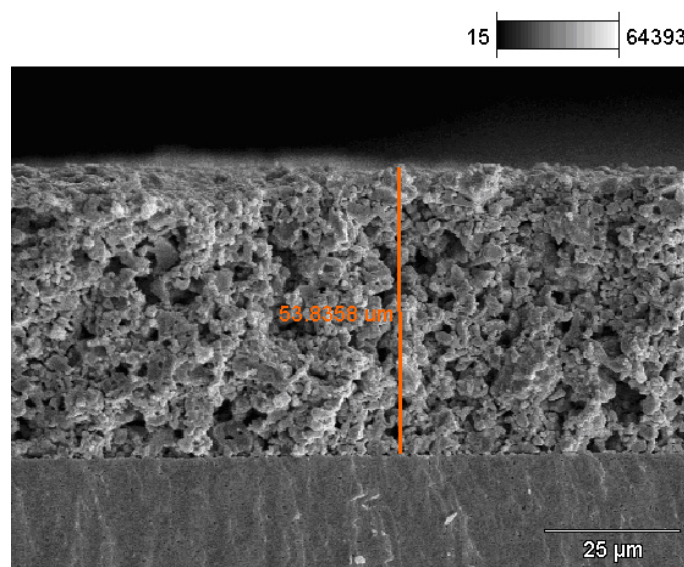


Figura 29: Corte transversal de uma pilha com anodo com 1 camada, mostrando a espessura do mesmo (aumento de 1000x).

Nas Figuras 30 a e b são mostradas imagens de MEV da superfície do anodo com 3 camadas em aumentos de 2000x e 5000x.

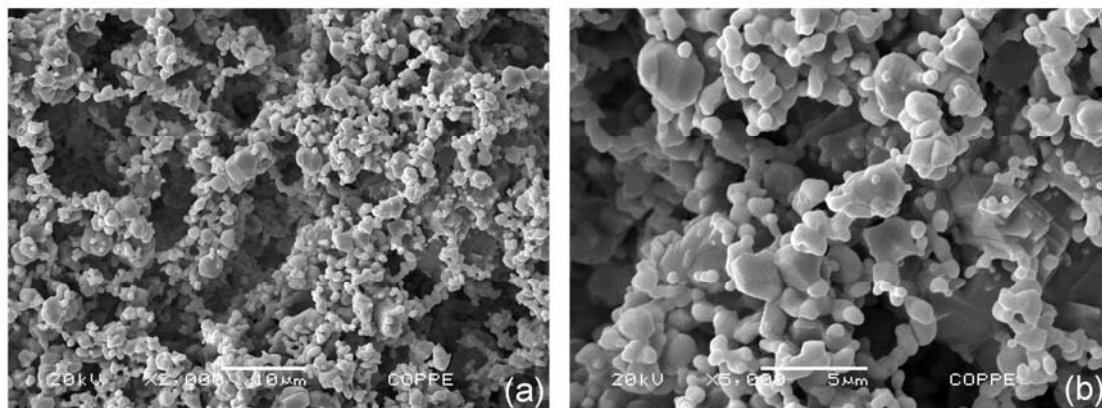


Figura 30: Superfície do anodo com 3 camadas com aumentos de (a) 2000x e (b) 5000x.

Nota-se nas Figuras 30 a e b que a última camada do anodo de 3 camadas é bastante porosa como desejado para que o gás combustível possa entrar nesta e alcançar a segunda camada (camada funcional) onde nos sítios catalíticos ocorrerão as reações eletroquímicas do anodo. Por meio do software IQMaterials calculou-se uma porosidade de 31,24% para esta camada com desvio padrão de 3,50%.

Na Figura 31 vê-se uma imagem de corte transversal do anodo com 3 camadas na interface entre o anodo e o eletrólito, mostrando a aderência entre os dois, que neste caso apesar de serem notados alguns pontos de contato nota-se que ela parece ser menor do que no anodo com 1 camada. E na Figura 32 tem-se uma imagem de corte transversal mostrando a espessura do anodo, cuja média foi de 87,54 μm .

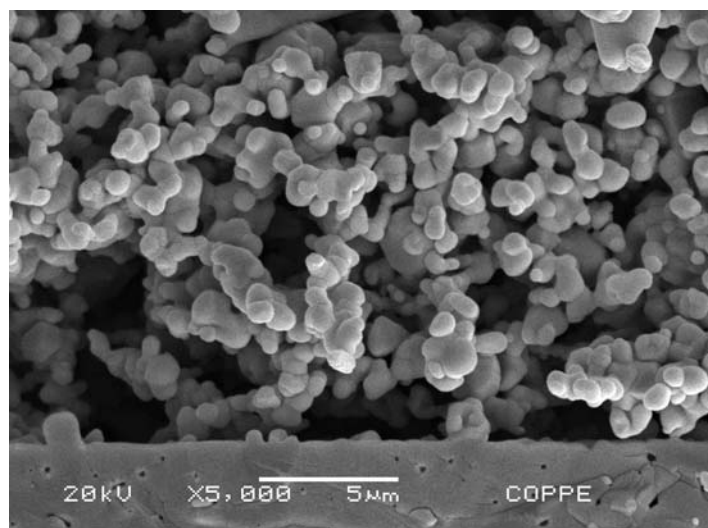


Figura 31: Superfície entre o eletrólito e o anodo de uma pilha com anodo de 3 camadas (aumento de 5000x).

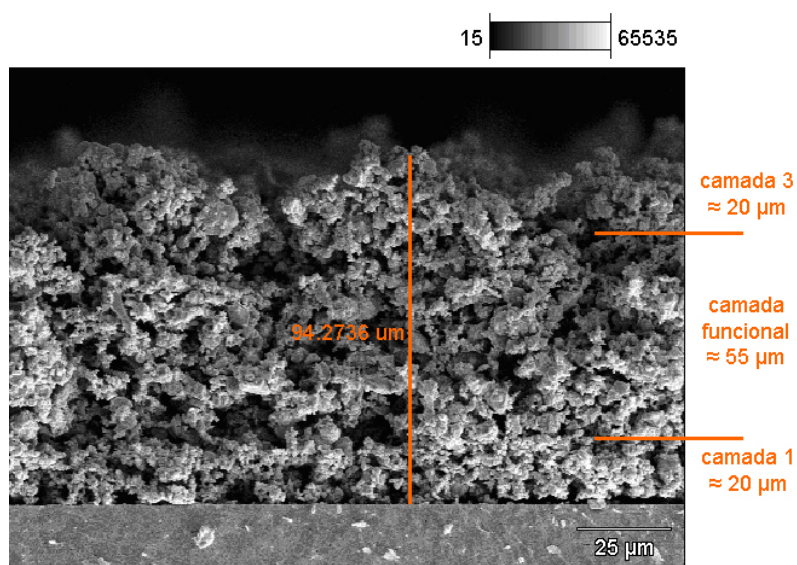


Figura 32: Corte transversal de uma pilha com anodo de 3 camadas, mostrando a espessura do mesmo (aumento de 1000x).

Nas Figuras 33 a e b têm-se imagens da superfície do anodo recebido já sintetizado em aumentos de 2000x e 5000x. Nestas observa-se que a superfície é bastante homogênea e que existe alguma porosidade. A partir da análise das imagens de três regiões diferentes em 2 anodos deste tipo no software IQMaterials calculou-se uma porosidade nesta superfície de aproximadamente 8,79% com desvio padrão de 0,42%.

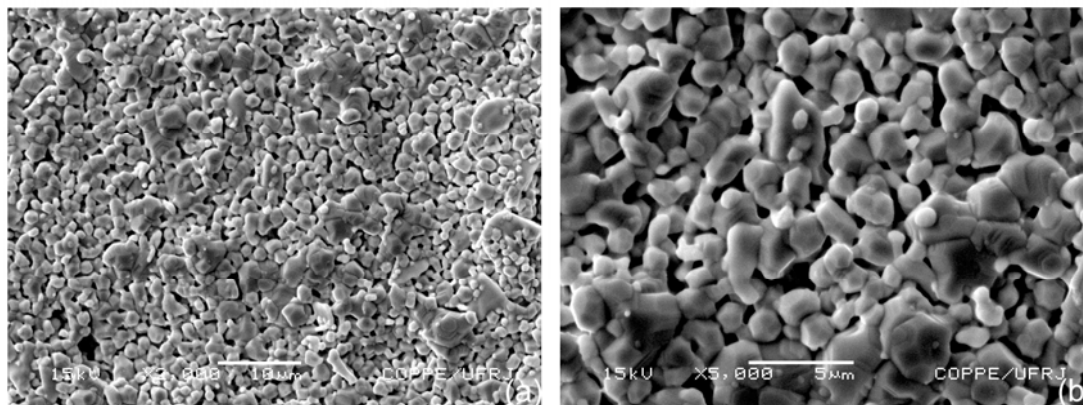


Figura 33: Superfície do anodo recebido já sinterizado com aumentos de (a) 2000x e (b) 5000x.

A Figura 34 mostra uma imagem de MEV do corte transversal do anodo adquirido já sinterizado na interface entre o anodo e o eletrólito, onde é possível observar uma aderência muito boa entre estes.

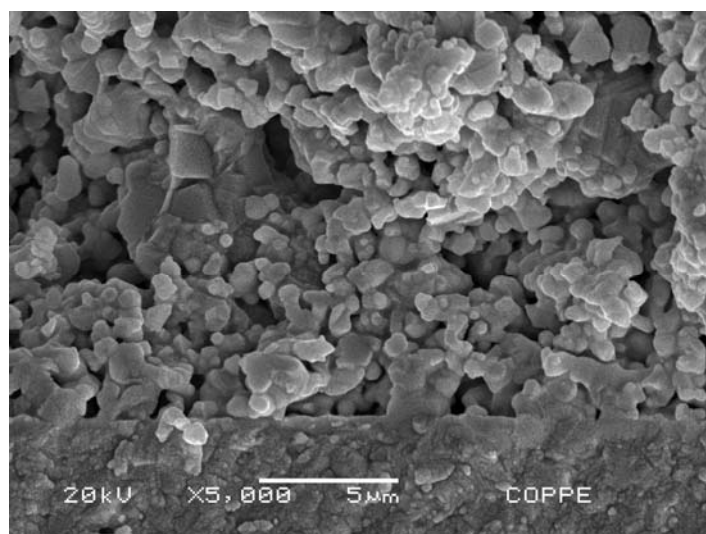


Figura 34: Superfície entre o eletrólito e o anodo da pilha adquirida com anodo já sinterizado (aumento de 5000x).

Na Figura 35 tem-se uma imagem de corte transversal mostrando a espessura deste anodo, cuja média foi de 41,31 μm .

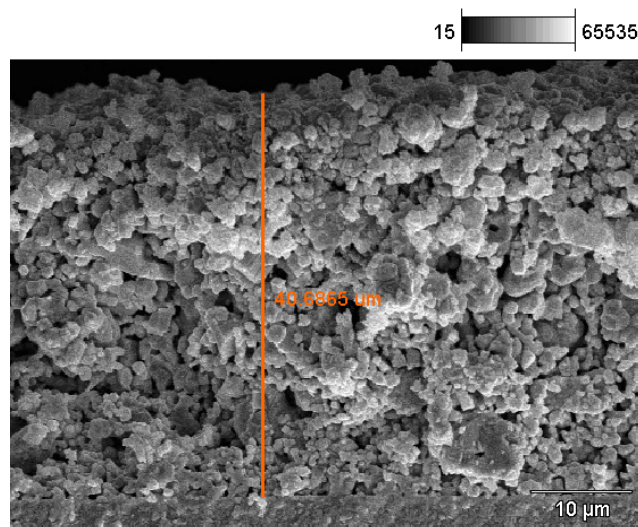


Figura 35: Corte transversal da pilha adquirida com anodo já sinterizado, mostrando a espessura do mesmo (aumento de 1000x).

5.3. TESTE DE DESEMPENHO ELETROQUÍMICO DAS PaCOS UNITÁRIAS

O teste de desempenho eletroquímico compreende a aplicação de cargas resistivas (que neste caso variam de $10,26\text{M}\Omega$ a $1,2\Omega$) em série com a pilha a combustível de óxido sólido unitária para que possam ser medidos os valores de potencial em função da corrente que circula através da mesma. Após essas medições são calculados os valores de densidade de corrente e de densidade de potência.

Os três tipos de PaCOS unitárias foram testados com hidrogênio seco como combustível e com oxigênio como oxidante, nas vazões de 60 mL/min e 30 mL/min , respectivamente. Tais valores foram determinados durante os experimentos, testando-se diversos fluxos de combustível e oxidante e verificando em qual o desempenho era melhor. Os testes eram realizados após a ativação do anodo e o ciclo de cargas era passado cinco vezes para garantir uma maior confiabilidade das medidas.

A ativação do anodo envolve a redução do óxido de níquel a níquel metálico e ocorre quando o anodo é exposto a uma atmosfera de hidrogênio. Este processo é regulado pela adsorção de átomos de hidrogênio na superfície do NiO , num primeiro estágio e em seguida pela reação entre o NiO e o hidrogênio na interface entre o NiO e o Ni já reduzido e é proporcional à temperatura, pressão e fluxo de hidrogênio [57].

Na Figura 36 são mostradas as curvas de densidade de potência e potencial *versus* densidade de corrente obtidas por meio dos testes de desempenho eletroquímico com a pilha fabricada com 1 camada de anodo. O máximo potencial em circuito aberto observado foi de 1,144 V. As máximas densidades de corrente e de potência foram de 175,38 mA/cm² e de 123,29 mW/cm², respectivamente.

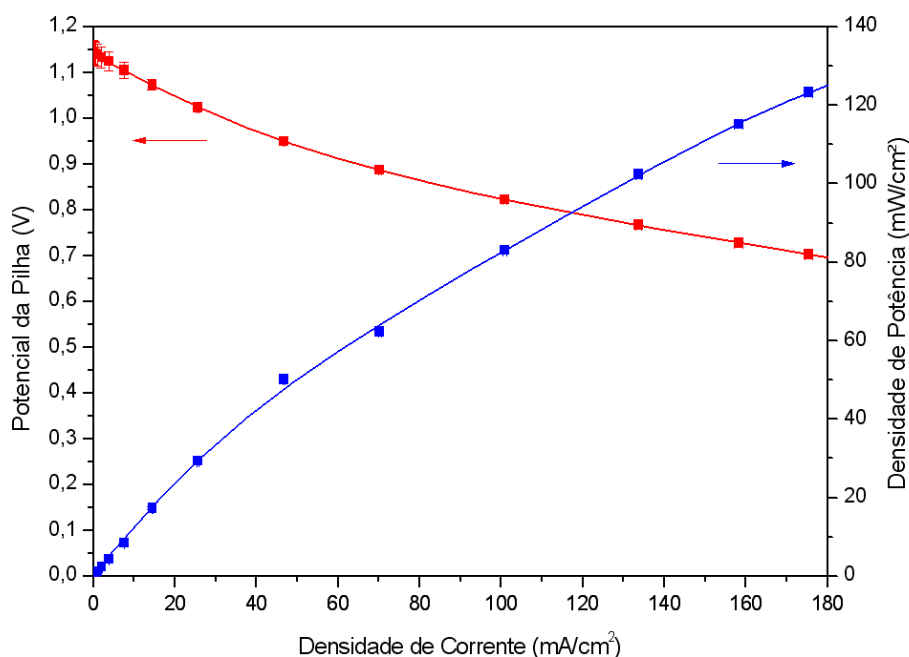


Figura 36: Curvas de densidade de potência e potencial contra densidade de corrente para a pilha com anodo de 1 camada.

As curvas obtidas nos teste de desempenho eletroquímico para a pilha manufaturada com anodo com 3 camadas podem ser vistas na Figura 37. O maior potencial em circuito aberto notado foi de 1,137 V e as máximas densidade de corrente e de potência foram de 76,94 mA/cm² e de 29,06 mW/cm², respectivamente.

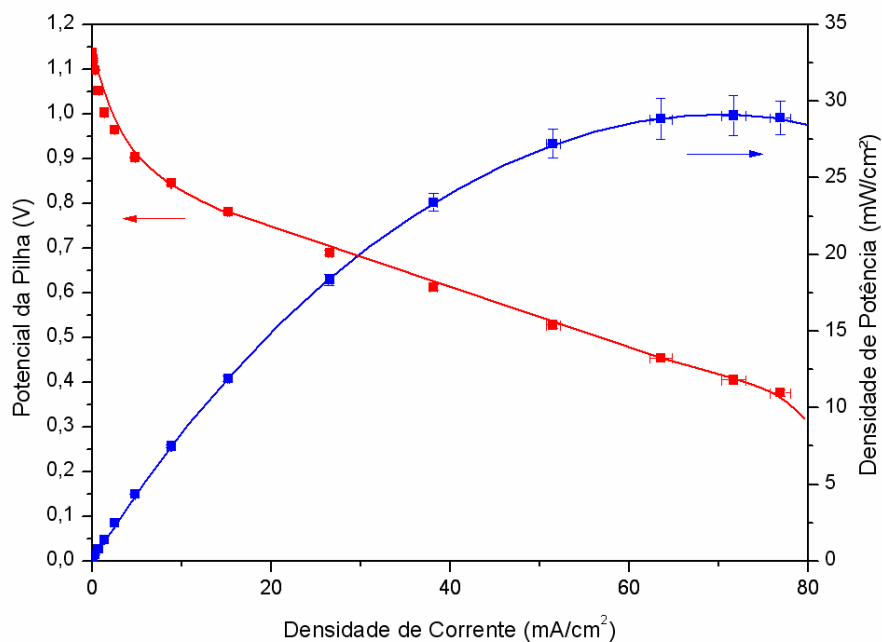


Figura 37: Curvas de densidade de potência e potencial contra densidade de corrente para a pilha com anodo com 3 camadas.

Como meio de comparação a pilha comprada com anodo já sinterizado foi terminada da mesma maneira que as outras pilhas e testada nas mesmas condições. Na Figura 38 podem-se ver as curvas de densidade de potência e potencial contra densidade de corrente obtidas para esta pilha. Um potencial em circuito aberto de 1,140 V foi obtido, e ainda uma densidade de corrente de 276,14 mA/cm² e uma densidade de potência de 170,69 mW/cm².

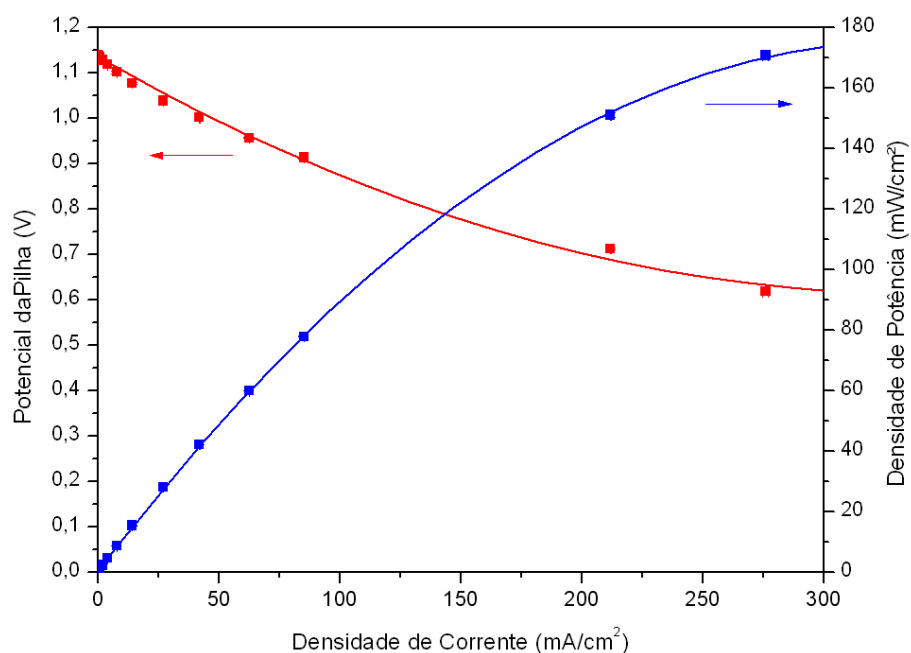


Figura 38: Curvas de densidade de potência e potencial contra densidade de corrente para a pilha adquirida com anodo já sinterizado.

Na Tabela 10 são apresentados os valores máximos de densidade de corrente, densidade de potência e de potencial em circuito aberto para os três tipos de pilhas.

Tabela 10: Desempenho das PaCOS unitárias testadas.

	Anodo com 1 camada	Anodo com 3 camadas	Anodo recebido Já sinterizado
Potencial em circuito aberto (V)	1,144	1,137	1,140
Densidade de corrente (mA/cm^2)	175,38	76,94	276,14
Densidade de potência (mW/cm^2)	123,29	29,06	170,69

6. DISCUSSÃO

Os pós precursores de ZEI e NiO adquiridos comercialmente apresentaram uma razão de tamanho de partícula entre 0,12 e 0,01, visto que cinquenta por cento do pó de NiO apresenta tamanho de partícula entre 0,5 e 6 μm .

Jiang et al. [43] observa que a razão entre os tamanhos de partícula iniciais de ZEI/NiO é um importante fator no desempenho dos anodos de Ni/ZEI para PaCOS, e cita uma razão de 0,01 para que ocorram menos perdas por polarização, mas também menciona o valor de 0,2 para o melhor desempenho eletroquímico. Desta maneira, parte dos pós precursores apresentam razões compatíveis com esses valores.

Após o tratamento de coalescimento os pós precursores mantiveram a mesma estrutura cristalina e observou-se um crescimento do tamanho de partícula, o que era esperado. Além disso, os comportamentos de sinterização da ZEI e do NiO foram controlados e compatibilizados de forma que os anodos sinterizados apresentaram uma superfície homogênea e livre de trincas.

Na literatura [2], é mencionado que a porosidade do anodo de uma PaCOS deve ser de no máximo 40% para que haja uma perfeita interação das partículas de níquel entre si, das de ZEI entre si e das de ZEI com as de níquel e assim uma melhor distribuição das regiões de tripla fase (sítios catalíticos para as reações eletroquímicas). O anodo sinterizado com 1 camada apresentou uma porosidade de 13,14% e o anodo adquirido já sinterizado apresentou uma porosidade de 8,79%. Entretanto, observa-se que após a redução do óxido de níquel a níquel metálico, que acontece com a exposição do NiO ao hidrogênio, ocorre uma diminuição em torno de 25% do seu volume pois a densidade do Ni é 25% maior que a do NiO. Desta maneira as porosidades dos anodos de 1 camada e do anodo adquiridos já sinterizado passam a ser de 25,70% e 21,98% respectivamente. Já no caso do anodo fabricado com 3 camadas observam-se porosidades diferentes em cada camada. Nas duas primeiras (mais próximas do eletrólito) verifica-se a mesma porosidade do anodo fabricado com 1 cama-

da, contudo a porosidade da camada mais externa, que antes da redução do NiO a Ni apresenta um valor em torno de 31,24%, após a redução este valor aumenta para 42,95%.

Nos testes de desempenho eletroquímico foi observado que os valores de potencial em circuito aberto apresentados estão bastante coerentes com valores da literatura e de acordo com o potencial de equilíbrio calculado a partir da equação (7). Algum pequeno desvio pode ter sido causado por erros de medida associados aos aparelhos utilizados e a pequenas variações na pressão parcial dos gases combustível e oxidante. Por exemplo, para uma reação a 950°C e 1 atm de pressão em ambos os eletrodos o potencial calculado com a Equação (7) seria de aproximadamente 1,136 V, porém com a variação de 0,5 atm em algum dos eletrodos este potencial subiria para 1,159 V. Pode também ocorrer que dentro dos tubos de alumina entre os quais a PaCOS unitária é fixada a temperatura seja ligeiramente menor que 950°C.

No que diz respeito aos valores de densidade de corrente e densidade de potência é possível observar que das pilhas com anodos fabricados, ou seja, a com 1 camada ou com 3 camadas, o melhor desempenho foi obtido pela pilha com 1 camada.

Anodos com várias camadas já vêm sendo estudados há algum tempo e têm sua ênfase em pilha a combustível de óxido sólido suportadas pelo anodo. A camada mais rica em níquel é mais espessa, mais porosa e serve como suporte da estrutura, a segunda e em alguns casos terceira camadas são bem menos espessas e porosas e se encontram entre a camada de suporte e o eletrólito denso. Tal anodo é utilizado como uma alternativa para se melhorar o desempenho eletroquímico das PaCOS [58] visto que cada camada tem uma função específica, como por exemplo auxiliar na coleta de corrente ou melhorar a adesão ao eletrólito. Um esquema deste tipo de anodo pode ser visto na Figura 39.

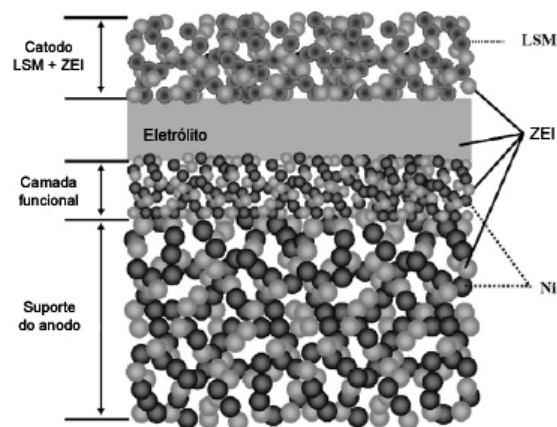


Figura 39: Esquema de um PaCOS unitária suportada pelo anodo com 2 camadas de anodo (adaptado de [58]).

Um anodo fabricado com várias camadas tem desempenho superior aos anodos convencionais com uma camada. O fato de o desempenho da pilha fabricada neste trabalho com anodo de 3 camadas ter sido inferior em comparação com os outros dois anodos pode ser explicado pelos seguintes fatores: microestrutura não tão homogênea, menor aderência do anodo ao eletrólito e maior espessura do anodo.

De acordo com as imagens de MEV das pilhas com anodo com 3 camadas pôde-se observar que a adesão da primeira camada ao eletrólito não foi eficiente e que a microestrutura deste anodo apresenta poros bem grandes nas camadas mais externas, como esperado, porém a distribuição das partículas não parece bem homogênea se comparada com a da pilha com 1 camada e com a da pilha comprada com anodo já sinterizado. Isto pode acarretar uma diminuição no desempenho de maneira que as “trilhas” de níquel e zircônia podem não estar bem conectadas e, além disso, as partículas de níquel que não estejam bem rodeadas com partículas de zircônia tendem a aglomerar-se durante a redução o que pode também diminuir o desempenho [50]. É importante mencionar que não se deve abandonar o estudo dos anodos de várias camadas, visto que estes podem proporcionar um aumento no desempenho, e que com um tempo maior para os próximos trabalhos, a fabricação e o processamento realizados neste podem ser otimizados para conseguir aproveitar as melhorias que um anodo de várias camadas pode proporcionar.

Na Figura 40 as curvas de densidade de potência e voltagem *versus* densidade de corrente para os três tipos de pilhas são mostrados no mesmo gráfico para que possam ser comparadas.

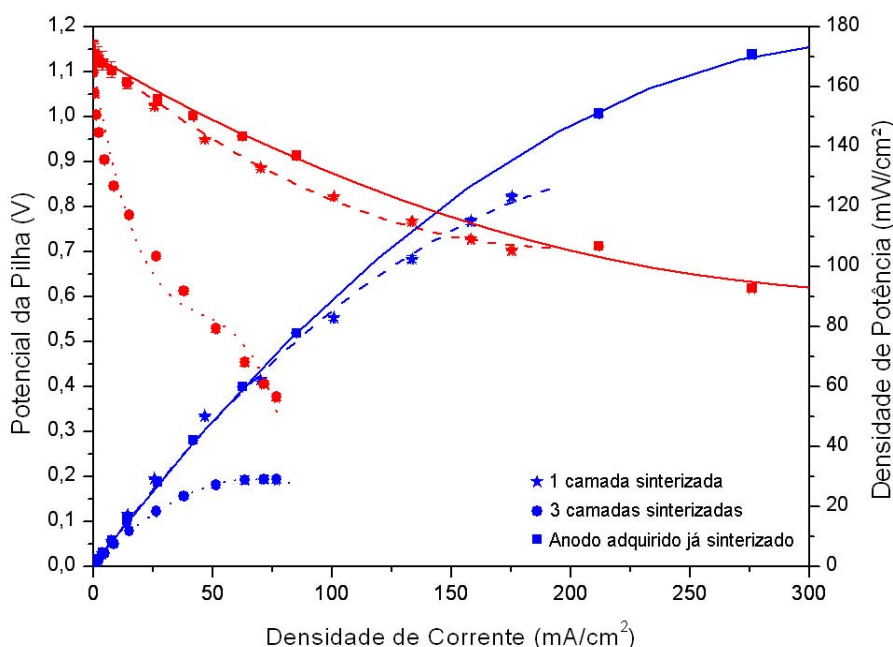


Figura 40: Comparação das curvas de densidade de potência e potencial contra densidade de corrente das três PaCOS unitárias.

A pilha de 1 camada apresentou um desempenho bem superior que a pilha de 3 camadas, porém não alcançou o desempenho da pilha com anodo adquirido já sinterizado. As curvas de ambas têm seu início bem parecido, mas a partir da região central (onde a polarização ôhmica é dominante) elas se afastam e nos dois últimos valores de cargas ($2,4 \Omega$ e $1,2 \Omega$) a pilha com anodo adquirido já sinterizado dá um salto no valor da densidade de corrente chegando a valores na ordem de 100 mA/cm^2 e 50 mW/cm^2 maiores que os da pilha com 1 camada. Pode-se concluir que as perdas por polarização da pilha de 1 camada se tornam maiores que os da pilha com anodo adquirido já sinterizado a medida que a densidade de corrente aumenta.

Com relação aos trabalhos realizados anteriormente [3-5] pôde-se observar um grande avanço. Algumas modificações no processamento e fabricação das PaCOS unitárias são responsáveis por tais melhorias. Na Figura 41, mostra-se a evolução dos

valores de densidade de corrente e densidade de potência ocorrida desde julho de 2006 até maio de 2008 para o presente estudo.

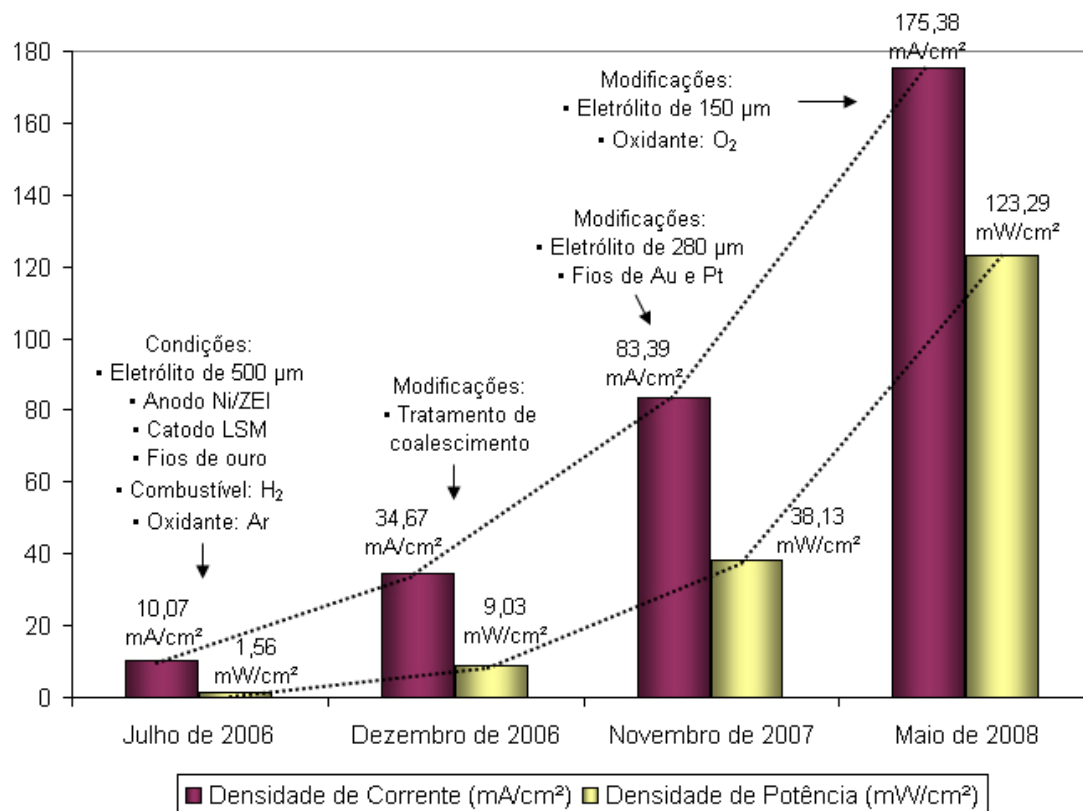


Figura 41: Evolução dos valores de densidade de corrente e de densidade de potência ao longo da realização deste trabalho.

Ao longo desses quase 2 anos observou-se um aumento nos valores de densidade de corrente de aproximadamente 17 vezes e nos valores de densidade de potência de aproximadamente 80 vezes.

Podem ser citadas as seguintes modificações que proporcionaram o aumento do desempenho eletroquímico observado:

- diminuição da espessura do eletrólito de 500 µm para 150 µm, o que fez cair drasticamente as perdas por polarização ôhmica;
- realização do tratamento de coalescimento dos pós iniciais, permitindo que a diferença nos perfis de sinterização do NiO e da ZEI fossem minimizadas, melhorando a microestrutura do anodo sinterizado, com uma melhor interligação entre as partículas e melhor adesão deste com o eletrólito;

- implementação da platina como coletor de corrente para o anodo, ao invés do ouro, que podia causar a criação de uma fase isolante no anodo reduzindo a capacidade de coleta de corrente;
- e a utilização de oxigênio puro como oxidante ao invés do ar, que de acordo com a Equação (7) aumenta o potencial de equilíbrio da PaCOS unitária.

6.1. MODELAGEM MATEMÁTICA DO DESEMPENHO ELETROQUÍMICO

Nesta seção será feita uma modelagem matemática para o desempenho eletroquímico de uma PaCOS levando em consideração os três tipos de perdas por polarização que ocorrem.

Atualmente, a tendência é trabalhar com eletrólitos o mais fino possível a fim de minimizar as perdas por polarização. Uma maneira de se conseguir isto é utilizando PaCOS suportadas pelo anodo, o que permitiria ter um eletrólito de até 10 μm de espessura, que comparado com os 150 μm de uma pilha suportada pelo eletrólito é quinze vezes menor, diminuindo assim as perdas por polarização ôhmica.

Neste trabalho, porém, foram fabricadas pilhas suportadas pelo eletrólito devido à impossibilidade de fabricação de suportes porosos para o anodo sem um equipamento de moldagem em fita. Todavia, é necessário encontrar um método de comparação com os resultados da literatura e de se prever qual poderia ser o resultado obtido caso o eletrólito fosse menos espesso.

Para realizar a modelagem matemática foram pesquisados trabalhos na literatura sobre o assunto, a fim de se buscar equações matemáticas para cada tipo de perda por polarização e assim com a ajuda do software computacional *Maple* traçar curvas dos sobrepotenciais de cada tipo de polarização e por fim criar curvas teóricas de potencial e de densidade de potência *versus* densidade de corrente para uma pilha a combustível para que os resultados obtidos experimentalmente pudessem ser avaliados.

Primeiramente, deve-se recordar como é formado o potencial de uma pilha a combustível de óxido sólido de acordo com a equação (12). Como esta será usada para uma modelagem teórica, as perdas causadas pelo vazamento de gás através do eletrólito, por selagem ineficiente ou pela presença de pequenas trincas ou devido à condutividade eletrônica parcial (E_L) serão desprezadas.

$$E = E_{eq} - \eta_{at} - \eta_{\text{ohmico}} - \eta_{conc} \quad (12)$$

Calculando o valor do potencial de equilíbrio de Nernst a 950°C por meio das Equações (7) e (8) obtém-se 1,054 V se o oxidante usado é o ar e 1,136 V se oxigênio puro é utilizado.

O sobrepotencial ôhmico já citado anteriormente pode ser calculado com a equação (16) e depende da temperatura e da espessura do eletrólito. É importante salientar que este sobrepotencial não é regido somente pelas características do eletrólito e que as características microestruturais dos eletrodos também são importantes, porém assume-se nesta modelagem que os eletrodos têm microestrutura e porosidade adequadas e que a espessura dos eletrodos contribui com uma parcela muito pequena se comparada com a parcela do eletrólito.

$$\eta_{\text{ohmico}} = 2,99 \cdot 10^{-11} J L \exp\left(\frac{10300}{T}\right) \text{ (V)} \quad (16)$$

onde J é a densidade de corrente, L a espessura do eletrólito e T a temperatura.

Para se ter uma idéia, na Figura 42 é simulado um gráfico do sobrepotencial ôhmico em função da densidade de corrente usando a equação (16) para as espessuras de eletrólito de 10, 150 e 500 µm a 950°C.

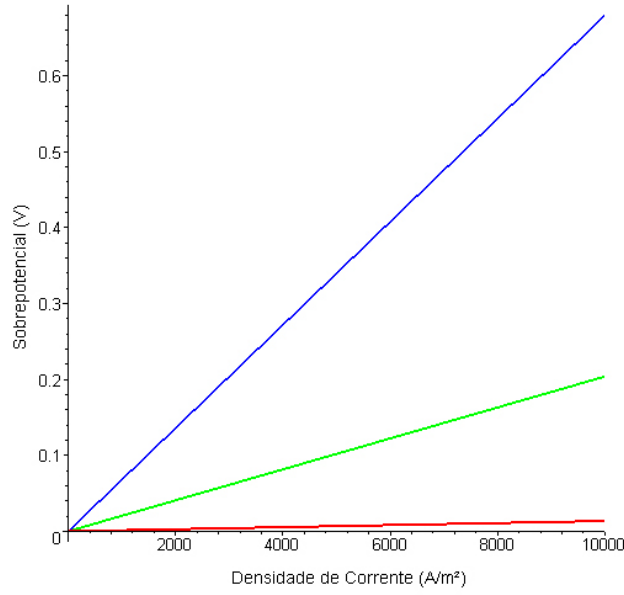


Figura 42: Simulação do sobrepotencial ôhmico *versus* densidade de corrente para as espessuras de 10 µm (vermelho), 150 µm (verde) e 500 µm (azul) a 950°C usando a equação (16).

O sobrepotencial de polarização por concentração é causado pela resistência ao transporte dos reagentes aos sítios eletrocatalíticos e dos produtos para longe destes e pode ser expresso em função da diferença da concentração dos gases entre a superfície dos eletrodos e a interface entre estes e o eletrólito, entretanto, como o transporte dos gases nos dois eletrodos porosos é predominantemente difusional, foi utilizado o modelo de Fick para determinar tais concentrações gasosas e, assim, os sobrepotenciais podem ser expressos pelas equações (17) e (18):

$$\eta_{conc,a} = \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{1 + \frac{RTd_a J}{2FD_a^{ef} P_{H_2O}^0}}{1 - \frac{RTd_a J}{2FD_a^{ef} P_{H_2}^0}} \right] \quad (17)$$

$$\eta_{conc,c} = \frac{RT}{4F} \ln \left[\frac{P_{O_2}^0}{\frac{P_c}{\delta_{O_2}} - \left(\frac{P_c}{\delta_{O_2}} - P_{O_2}^0 \right) \exp \left(\frac{RTd_c J \delta_{O_2}}{4FD_c^{ef} P_c} \right)} \right] \quad (18)$$

onde d_a e d_c representam a espessura do anodo e do catodo, D_a^{ef} e D_c^{ef} representam os coeficientes de difusão molecular efetiva no anodo e no catodo, P_c a pressão de operação no catodo, $P_{H_2O}^0$, $P_{H_2}^0$, $P_{O_2}^0$ as pressões parciais da água, do hidrogênio e do oxigênio e δ_{O_2} é expresso pela equação (19):

$$\delta_{O_2} = \frac{D_{O_{2,k}}^{ef}}{D_{O_{2,k}}^{ef} + D_c^{ef}} \quad (19)$$

onde $D_{O_{2,k}}^{ef}$ é o coeficiente de difusão de Knudsen efetivo para o oxigênio.

A difusão de Knudsen ocorre quando o livre caminho médio é grande se comparado ao tamanho dos poros, de maneira que as moléculas colidem freqüentemente com as paredes dos poros. De acordo com Leung et al. [59] os coeficientes de difusão efetivos de Knudsen podem ser calculados a partir da equação (20):

$$D_{X,k}^{ef} = \frac{4}{3} r \left(\frac{\varepsilon}{\xi} \right) \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_X}} \quad (20)$$

onde r é o raio médio dos poros, M_X a massa do composto, ε a porosidade e ξ a tortuosidade do anodo, este último representa a razão entre o caminho real percorrido pela molécula de gás e uma linha reta através do anodo.

Além disso, os coeficientes de difusão efetivos no anodo e no catodo podem ser encontrados utilizando-se as equações (21) e (22), que levam em conta que nas PaCOS ocorre tanto o mecanismo de difusão molecular quanto o de Knudsen:

$$\frac{1}{D_a^{ef}} = \frac{\xi}{\varepsilon} \left(\frac{1}{D_{H_2-H_2O}} + \frac{1}{D_{H_2,k}} \right) \quad (21)$$

$$\frac{1}{D_c^{ef}} = \frac{\xi}{\varepsilon} \left(\frac{1}{D_{O_2-N_2}} + \frac{1}{D_{O_2,k}} \right) \quad (22)$$

onde $D_{H_2-H_2O}$ e $D_{O_2-N_2}$ são os coeficientes de difusão dos sistemas binários H_2-H_2O e O_2-N_2 . Estes podem ser calculados a partir da equação (23):

$$D_{A-B} = 0,00133 \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2} \frac{T^{3/2}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \quad (23)$$

onde, de acordo com Reid et al. [60], σ_{AB} e Ω_D podem ser calculados pelas equações (24), (25) e (26):

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \quad (24)$$

$$\Omega_D = \frac{1,06036}{\left(\frac{kT}{\varepsilon_{AB}} \right)^{0,15610}} + \frac{0,19300}{\exp\left(0,47635 \cdot \frac{kT}{\varepsilon_{AB}}\right)} + \frac{1,03587}{\exp\left(1,52996 \cdot \frac{kT}{\varepsilon_{AB}}\right)} + \frac{1,76474}{\exp\left(3,89411 \cdot \frac{kT}{\varepsilon_{AB}}\right)} \quad (25)$$

$$\varepsilon_{AB} = (\varepsilon_A \varepsilon_B)^{1/2} \quad (26)$$

onde σ_X e ε_X são o comprimento e a energia característica de Lennard-Jones e têm seu valores tabelados e k é a constante de Boltzman.

Neste modelo serão usados os valores de 0,4; 6 e 0,5 para a porosidade, tortuosidade e raio médio dos poros do anodo encontrados em [59] e [61]. Na Tabela 11 podem ser vistos os valores de alguns parâmetros que foram calculados para a determinação dos sobrepotenciais de polarização por concentração.

Tabela 11: Parâmetros usados para o cálculo do sobrepotencial de concentração.

Parâmetro	Valor
Temperatura de operação, T (K)	1223
Pressão de operação, P (atm)	1,0
Porosidade, ε	0,40
Tortuosidade, ξ	6,0
Raio médio dos poros, r (μm)	0,5
Espessura do anodo, d_a (μm)	50
Espessura do catodo, d_c (μm)	50

Na Figura 43 observam-se as curvas de sobrepotencial de concentração por densidade de corrente para o anodo e catodo.

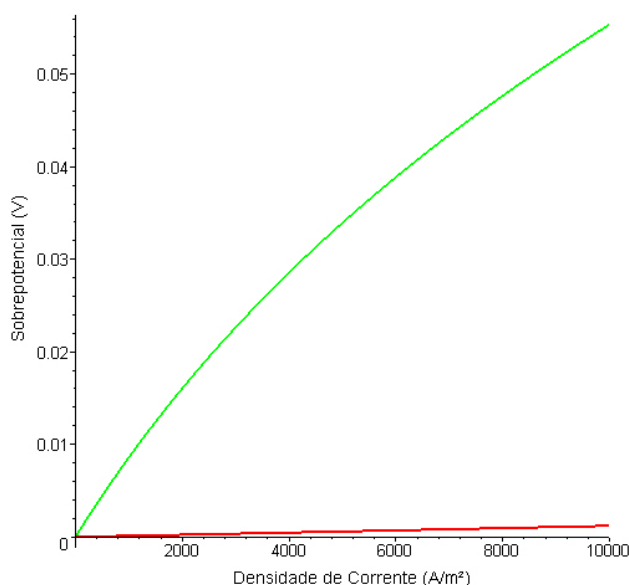


Figura 43: Sobrepotencial de concentração para o anodo (verde) e catodo (vermelho).

Na Figura 44, extraída de [59] pode-se verificar ainda, que a porosidade, o tamanho dos poros e a distribuição destes são cruciais para o desempenho das pilhas a combustível e como pode-se ver, uma porosidade em torno de 40% resultaria num melhor desempenho e quando a porosidade se afasta deste valor o desempenho diminui.

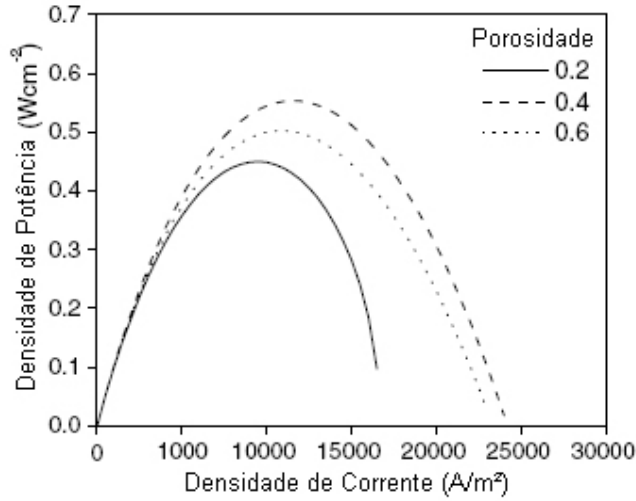


Figura 44: Efeito da porosidade do anodo no desempenho de uma PaCOS [59].

O último sobrepotencial a ser discutido é o causado pela polarização por ativação, que é predominante em valores mais baixos de densidade de corrente e é definido como uma barreira de energia a ser vencida para a ocorrência das reações eletroquímicas. Como menciona Feng [62], a densidade de corrente pode ser expressa pela equação (27), que é conhecida como a equação de Butler-Volmer:

$$J = J_0 \left\{ \exp\left(\frac{n_e F \eta_{at}}{2RT}\right) - \exp\left(-\frac{n_e F \eta_{at}}{2RT}\right) \right\} \text{ (A/m}^2\text{)} \quad (27)$$

Após algum tratamento matemático chega-se a equação (28) para o sobrepotencial por ativação:

$$\eta_{act} = \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{J}{2J_{0,i}} + \sqrt{\left(\frac{J}{2J_{0,i}}\right)^2 + 1} \right] \text{ (V)} \quad (28)$$

A densidade de corrente de troca para o anodo e para o catodo ($J_{0,i}$) representa a rapidez do eletrodo em realizar a reação eletroquímica e é função da microestrutura

ra do eletrodo e das condições operacionais da pilha a combustível. As equações (29) e (30) mostram como as calcular:

$$J_{0,a} = \gamma_a \left(\frac{P_{H_2}}{p_{ref}} \right) \left(\frac{P_{H_2O}}{p_{ref}} \right) \exp \left(- \frac{E_a}{RT} \right) \quad (29)$$

$$J_{0,c} = \gamma_c \left(\frac{P_{O_2}}{p_{ref}} \right)^{0,25} \exp \left(- \frac{E_c}{RT} \right) \quad (30)$$

onde γ_a e γ_c representam fatores pré-exponenciais para o anodo e para o catodo, E_a e E_c representam as energias de ativação para o anodo e para o catodo e p_{ref} é a pressão de referência, que neste caso é igual a 1 atm. Na tabela 12 são mostrados os valores dos fatores pré-exponenciais e das energias de ativação utilizados neste cálculo.

Tabela 12: Parâmetros usados para o cálculo das densidades de corrente de troca [62].

Parâmetro	Valor
$\gamma_a (A/m^2)$	$5,5 \times 10^8$
$\gamma_c (A/m^2)$	$7,0 \times 10^8$
$E_a (J/mol)$	1.0×10^5
$E_c (J/mol)$	1.2×10^5

Por meio das fórmulas (28), (29) e (30) para o sobrepotencial de ativação pôde-se chegar ao gráfico da Figura 45.

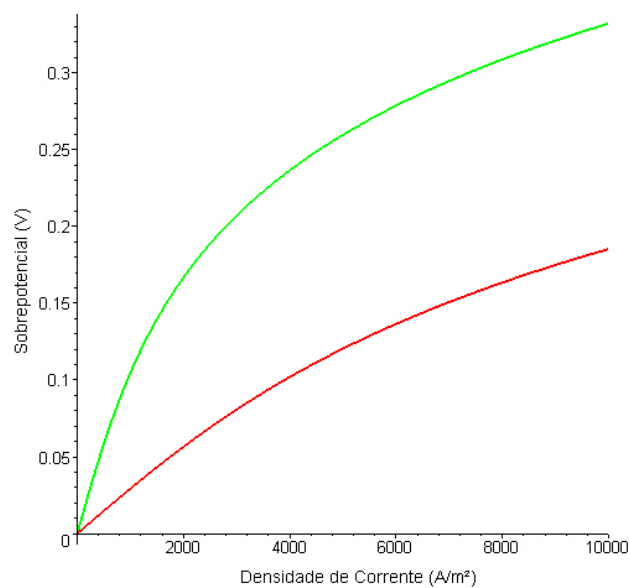


Figura 45: Sobrepotencial de ativação para o anodo (verde) e catodo (vermelho).

Por fim o desempenho eletroquímico modelado de uma PaCOS suportada pelo eletrólito e operada a 950°C com hidrogênio e oxigênio comparado com os valores experimentais obtidos pode ser visto na Figura 46.

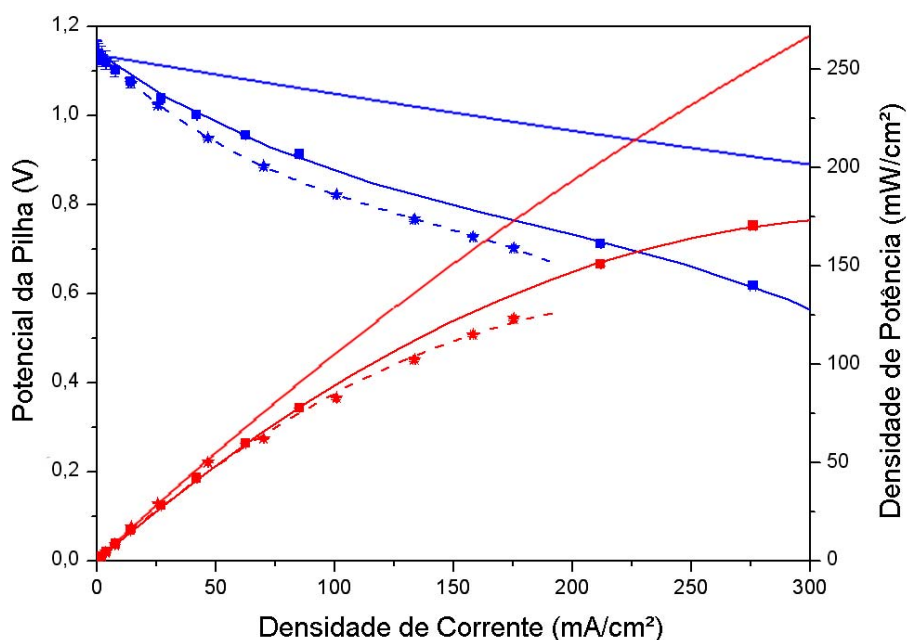


Figura 46: Desempenho eletroquímico calculado com a modelagem comparado com os valores experimentais (quadrado = anodo adquirido já sinterizado, estrela = anodo fabricado com 1 camada).

Em comparação com os valores obtidos com as pilhas fabricadas verificou-se na modelagem um resultado superior aos experimentais. Na prática, diversos outros fatores são levados em conta, como o material utilizado nos eletrodos, a porcentagem de utilização do combustível, perdas causadas pelo vazamento de gás através do eletrólito, por selagem ineficiente ou pela presença de pequenas trincas, ou a condutividade eletrônica parcial, entre outros fatores.

É importante citar ainda que as perdas por polarização ôhmica levadas em conta no modelo matemático não consideram as perdas causadas pelas resistências dos eletrodos e nem as perdas associadas às resistências de contato ou da interface entre os eletrodos e o eletrólito. Estas podem ter sido também responsáveis pela diferença entre as curvas teórica e experimentais.

Desta forma, é necessário comentar que tanto com a pilha fabricada com uma camada tanto com a pilha adquirida com anodo já sinterizado não se atingiram os valores máximos de densidade de potência, visto que a curva no último ponto ainda continua subindo, evidenciando que seriam necessários valores de cargas resistivas menores do que $1,2\Omega$ para uma melhor caracterização do desempenho eletroquímico.

7. CONCLUSÃO

No que diz respeito ao desempenho eletroquímico foram observados aumentos significativos na densidade de corrente que cresceu algo em torno de 17 vezes e na densidade de potência que cresceu cerca de 80 vezes em relação aos trabalhos anteriores realizados pelo grupo do Laboratório de Hidrogênio da COPPE/UFRJ.

Tal avanço pôde ser alcançado devido a melhorias implementadas na fabricação das suspensões cerâmicas e das pilhas a combustível unitárias. Entre elas é possível citar: a otimização do processo de produção das suspensões cerâmicas, principalmente com a introdução do tratamento de coalescimento dos pós iniciais e da utilização de formadores de poros além da utilização da platina como coletor de corrente do anodo que possibilitou uma melhor condução de elétrons.

Com a modelagem matemática observou-se que o desempenho eletroquímico observado experimentalmente não se encontra muito longe do desempenho calculado, visto que na prática diversos outros fatores devem ser ponderados e que as perdas polarização ôhmica são minimizadas não se considerando as resistências dos eletrodos e a resistência de contato.

Desta maneira pode-se afirmar que o trabalho desenvolvido nesta dissertação é de grande importância para dar suporte à fabricação e caracterização de suspensões cerâmicas para anodos de PaCOS e de PaCOS unitários em trabalhos futuros, inclusive com o desenvolvimento de PaCOS suportadas pelo anodo.

8. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Desta maneira, sugere-se para trabalhos futuros, visando dar continuidade ao desenvolvimento deste:

- fabricação das suspensões cerâmicas para anodos com pós precursores com uma granulometria submicrométrica ao invés de nanométrica e que tenha uma distribuição de tamanhos de partícula mais homogênea;
- realização de testes de desempenho eletroquímico com um novo conjunto de cargas resistivas que chegue a valores de resistência menores que $1,2\Omega$ ou a compra de uma carga de água com solução fraca de cloreto de sódio;
- fabricação e caracterização de pilhas a combustível de óxido sólido suportadas pelo anodo.

REFERÊNCIAS

- [1] MINH, N. Q. Ceramic Fuel Cells. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 76, n. 3, p.563-588, 1993;
- [2] SINGHAL, S.C.; KENDALL, Kevin. **High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications**. Oxford, UK: Elsevier Ltd., 2003. 405 p;
- [3] TRINDADE, G. S. **Fabricação e Caracterização de Suspensões Cerâmicas para Anodos de Pilhas a Combustível de Óxido Sólido Suportadas pelo Eletrólito**. 2006. 63 f. Projeto Final (Graduação) - UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2006;
- [4] TRINDADE, G. S.; VILLALOBOS, P. R.; MIRANDA, P. E. V. Fabricação de suspensões cerâmicas para anodos de PaCOS suportadas pelo eletrólito. **Revista Matéria**, v. 12, n. 1, p. 22-28, 2007;
- [5] MIRANDA, P. E. V. et al. Nanostructured Ceramic Suspensions for Electrodes and the Brazilian SOFC Network "Rede PaCOS". In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCED CERAMICS AND COMPOSITES, 30, 2006, Cocoa Beach, FL, EUA. Proceedings of the 30th International Conference on Advanced Ceramics and Composites. Oak Ridge, TN, EUA: ACerS, 2006. CD- ROM;
- [6] BOSSEL, Ulf. **The Birth of the Fuel Cell 1835 - 1845**. 1ª Ed. Lucerne, Suíça: European Fuel Cell Forum, 2000. 157 p.;
- [7] SERRA, E. T. et al. **Células a Combustível: Uma Alternativa para Geração de Energia e sua Inserção no Mercado Brasileiro**. 1ª Ed. Rio de Janeiro: Editora CRESESB/CEPEL, 2005. 186 p.;
- [8] WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de Células a Combustível. **Química Nova**, São Paulo, p. 538-546. jul. 2000;
- [9] DOITPOMS. **Types of fuel cells**. Disponível em: <<http://www.msm.cam.ac.uk/doitpoms/tlplib/fuel-cells/types.php>>. Acesso em: 23 fev. 2007;
- [10] O'HAYRE, R. et al. **Fuel Cell Fundamentals**. 1ª ed. New York: Wiley, 2005. 432 p.;
- [11] MIRANDA, P. E. V.; BUSTAMANTE, L. A. C.; CERVEIRA, M. Pilhas a Combustível. In: TOMASQUIM, M T. **Fontes Alternativas de Energia no Brasil**. Rio de Janeiro: Editora Ciência Moderna, 2003;

- [12] ESTADOS UNIDOS. U.S. Department Of Energy. **Fuel Cell Handbook**. 7. ed. Morgantown, West Virginia, 2004. 427 p;
- [13] HAILE, S. M. Fuel cell materials and components. **Acta Materialia**, v. 51, n. 19, p.5981-6000, 25 nov. 2003;
- [14] CHUACHUENSUK, A.; ARPORNWICHANOP, A.; PATCHARAVORACHOT, Y. Electrochemical study of a planar solid oxide fuel cell: Role of support structures. **Journal of Power Sources**, v. 177, n. 2, p. 254-261, 1 mar. 2008;
- [15] ATKINS, P W. **Physical Chemistry**. 3^a Ed. New York, NY: W.H. Freeman And Company, 1986. 1072 p.;
- [16] SVOBODA, K. et al. High-temperature fuel cells, their status, fuels and applications. **Chemicke Listy**, v. 97, n. 1, p.9-23, 2002;
- [17] CARRETTE, L.; FRIEDRICH K. A.; STIMMING, U.. Fuel Cell: Fundamentals and Applications. **Fuel Cell**, v. 1, n. 1, p. 5-39. 2001;
- [18] VAYENAS, C. G.; BEBELIS, S. I. Electrocatalysis, Catalysis and Electrochemical romotion in Solid Electrolyte Cells. In: TULLER, H. L.; SCHOONMAN, J.; RIESS, I. **Oxygen Ion and Mixed Conductors and their Technological Applications**. Holanda: Kluwer Academic Publishers, 2000. p. 123-164. (E368);
- [19] LEUNG, D. Y. C.; LEUNG, M. K. H.; NI, M. Parametric study of solid oxide fuel cell performance. **Energy Conversion & Management**, v. 48, n. 5, p. 1525-1535, mai. 2007;
- [20] GOODENOUGH, J. B. Oxide-Ion Electrolytes. **Annual Reviews of Materials Research**, v. 33, p.91-128, 2003;
- [21] SINGHAL, S. C. Advances in solid oxide fuel cell technology. **Solid State Ionics**, v. 135, p. 305-313. 2000;
- [22] SCHMIDT, M. The Hexis Project: Decentralised Electricity Generation with Waste Heat Utilization in the Household. **Fuel Cell Bulletin**, v. 1, p.9-11, 1998;
- [23] FUJII, H.; NINOMIYA, T. Status of National Project for SOFC Development in Japan. In: EUROPEAN SOLID OXIDE FUEL CELL FORUM, 1^o, 2002, Lucerne, Suíça. **Proceedings of the European Solid Oxide Fuel Cell Forum**. Oberrohrdorf, Suíça: 2002. v. 2, p. 700 – 707;

- [24] Institute of Nuclear Energy Research Atomic Energy Council. TSAI, Y. C. et al. **Solid oxide fuel cell stack of modularized design**. USPTO pedido n. 20070104992, 10 maio 2007;
- [25] Hybrid Power Generation Systems LLC (Los Angeles, CA). PIASCIK, J. et al. **Sealless radial solid oxide fuel cell stack design**. USPTO n. 6677069, 13 janeiro 2004;
- [26] Allied Signal Inc. (Morristown, NJ). MINH, N. Q. **Design for solid oxide fuel cell stacks**. USPTO n. 6296962, 2 outubro 2001;
- [27] BLUM, L. Worldwide SOFC Technology Overview and Benchmark. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 2, n. 6, p.482-492, 2005;
- [28] CSA. **Solid Oxide Fuel Cells**. Disponível em: <<http://www.csa.com/discoveryguides/fuecel/overview.php>>. Acesso em: 05 maio 2006;
- [29] FERGUS, J. W. Electrolytes for solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 162, p.30-40, 27 jul. 2006;
- [30] MOULSON, A. J.; HERBERT, J. M. **Electroceramics: Materials, Properties and Applications**. 2^a ed. West Sussex, Inglaterra: John Wiley & Sons Ltd., 2003. 557 p;
- [31] University of North Carolina. **The Crystal Lattice Gallery**. Disponível em: <<http://www.uncp.edu/home/mcclurem/lattice/fluorite.htm>>. Acesso em: 01 maio 2008;
- [32] GOODENOUGH, J. B.. **Lanthanum Gallate as a New SOFC Electrolyte**. Disponível em: <<http://seca.doe.gov/publications/proceedings/97/97fc/FC5-5.PDF>>. Acesso em: 3 mar. 2007;
- [33] WILL, J. et al. Fabrication Processes for Electroceramic Components. In: TULLER, H. L.; SCHOONMAN, J.; RIESS, I. **Oxygen Ion and Mixed Conductors and their Technological Applications**. Holanda: Kluwer Academic Publishers, 2000. p. 165-243. (E368);
- [34] SCHOBER, T. Applications of oxidic high-temperature proton conductors. **Solid State Ionics**, v. 162-163, p. 277-281, set. 2003;
- [35] WINCEWICZ, K. C.; COOPER, J. S. Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives. **Journal of Power Sources**, v. 140, n. 2, p.280-296, 2 fev. 2005;

- [36] NRL. **Perovskite and Related Structures**. Disponível em: <<http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/struk/perovskite.html>>. Acesso em 02 maio 2008;
- [37] HART, N. T. et al. Functionally graded composite cathodes for solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 106, n. 1-2, p.42-50, 1 abr. 2002;
- [38] XU, X. et al. Fabrication and performance of functionally graded cathodes for IT-SOFCs based on doped ceria electrolytes. **Solid State Ionics**, v. 176, n. 17-18, p.1513-1520, 31 mai. 2005;
- [39] LIU, Y.; COMPSON, C.; LIU, M.. Nanostructured and functionally graded cathodes for intermediate-temperature SOFCs. **Fuel Cells Bulletin**, v. 2004, n. 10, p.12-15, out. 2004;
- [40] SU, W. et al. Low Temperature solid oxide fuel cell with $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ cathode prepared by screen printing. **Solid State Ionics**. v. 179, n. 7-8, p. 250-255, abr. 2008;
- [41] STÖVER, D.; BUCHKREMER, H. P.; UHLENBRUCK, S.. Processing and properties of the ceramic conductive multilayer device solid oxide fuel cell (SOFC). **Ceramics International**, v. 30, n. 7, p.1107-1113. 2004;
- [42] BADWAL, S. P. S.. Stability of solid oxide fuel cell components. **Solid State Ionics**, v. 143, n. 1, p.39-46, 1 jun. 2001;
- [43] JIANG, S. P.; CHAN, S. H. A review of anode materials development in solid oxide fuel cells. **Journal of Materials Science**, v. 39, p.4405-4439, 2004;
- [44] STIMMING, U.; SUN, C. Recent anode advances in solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**. v. 171, n. 2, p. 247-260, 27 set. 2007;
- [45] MURAKAMI, S. et al. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SOLID OXIDE FUEL CELLS, 2., 1991, Atenas. **Proceedings of 2nd International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells**. Luxemburgo: Commission Of The European Communities, 1991;
- [46] MATSUSHIMA, T.; OHRUI, H.; HIRAI, T. Effects of sinterability of YSZ powder and NiO content on characteristics of Ni-YSZ cermets. **Solid State Ionics**, v. 111, n. 3-4, p.315-321, 1998;
- [47] CORBIN, S. F.; CLEMMER, R. M. C. Influence of porous composite microstructure on the processing and properties of solid oxide fuel cell anodes. **Solid State Ionics**. v. 166, n. 3-4, p. 251-259, 30 jan. 2004;

- [48] PUGH, R. J.; BERGSTRÖM, L. **Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramics Processing**. Nova York: Marcel Dekker Inc., 1994. 353 p.;
- [49] DURAN, C. et al. "Colloidal Processing, Surface Characterization, and Sintering of Nano ZrO₂ Powders", **Journal of Materials Research**, v. 20, n. 5, pp. 1348-1355, Mai. 2005;
- [50] PRIMDAHL, S.; SØRENSEN, B. F.; MOGENSEN, M.. Effect of Nickel Oxide/Yttria-Stabilized Zirconia Anode Precursor Sintering Temperature on the Properties of Solid Oxide Fuel Cells. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 3, p.489-494, mar. 2000;
- [51] CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3ª Edição, Estado Unidos: Prentice Hall, 2001. 664 p.;
- [52] QUINN, F. X. **Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science**. Inglaterra: John Wiley & Sons Ltd., 1994;
- [53] GOLDSTEIN, J et al. **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis**. 3ª Edição, Estados Unidos: Springer, 2003. 689 p.;
- [54] CARRILLO, A S; TAGAWA, T; GOTO, S. Application of mist pyrolysis method to preparation of Ni/ZrO₂ anode catalyst for SOFC type reactor. **Materials Research Bulletin**, v. 36, n. 5-6, p.1017-1027, 2001;
- [55] ICDD, Powder Diffraction File – 1997 PDF-2 V1.30: **Registro #47-1049**, Pensylvania, Estados Unidos, 1997;
- [56] ICDD, Powder Diffraction File – 1997 PDF-2 V1.30: **Registro #49-1642**, Pensylvania, Estados Unidos, 1997;
- [57] MENTUS, S.; ADNADEVIC, B.; JANKOVIC, B. The kinetic study of temperature-programmed reduction of nickel oxide in hydrogen atmosphere. **Chemical Engeneering Science**. v. 63, n. 3, p. 567-575, fev. 2008;
- [58] LEE, H. W. et al. Effects of anode and electrolyte microstructures on performance of solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**. v. 169, n. 2, p. 265-270, 20 jun. 2007;
- [59] LEUNG, D. Y. C.; LEUNG, M. K. H.; NI, M. A modeling study on concentration overpotentials of a reversible solid oxide fuel cell. **Journal of Power Sources**. v. 163, n. 1, p. 460-466, 7 dez. 2006;

[60] REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The Properties of Gases & Liquids**. 4^a Edição, New York: McGraw- Hill International Editions, 1988. 742 p.;

[61] CHAN, S. H.; XIA, Z. T. Polarization effects in electrolyte/electrode-supported solid oxide fuel cells. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 32, n. 3, p. 339-347, mar. 2002;

[62] FENG, Z. et al. Numerical study on electric characteristics of solid oxide fuel cells. **Energy Conversion & Management**. v. 48, n. 3, p. 977-989, mar. 2007;

APÊNDICE I

Tabelas dos valores médios obtidos nos testes de desempenho eletroquímico das PaCOS neste trabalho.

Pilha fabricada com anodo de 1 camada:

Resistências (Ω)	Potencial (V)	Desvio Padrão	J (mA/cm^2)	Desvio Padrão	DP (mW/cm^2)	Desvio Padrão
PCA	1,144	0,026	0,000	0,000	0,000	0,000
10,26 M	1,144	0,026	0,000	0,000	0,000	0,000
5,15 M	1,144	0,026	0,000	0,000	0,000	0,000
2,57 M	1,144	0,026	0,001	0,000	0,001	0,000
1,30 M	1,143	0,026	0,002	0,000	0,002	0,000
653 K	1,143	0,026	0,003	0,000	0,004	0,000
320 K	1,143	0,026	0,006	0,000	0,007	0,000
160 K	1,143	0,026	0,013	0,000	0,015	0,001
80 K	1,143	0,026	0,026	0,001	0,030	0,001
40 K	1,142	0,026	0,052	0,001	0,059	0,003
20 K	1,142	0,026	0,104	0,002	0,119	0,005
10 K	1,142	0,026	0,208	0,005	0,237	0,011
8,4 K	1,141	0,026	0,248	0,006	0,283	0,013
4,1 K	1,140	0,026	0,507	0,011	0,578	0,026
2,05 K	1,139	0,024	1,010	0,022	1,150	0,049
1 K	1,133	0,023	2,054	0,042	2,328	0,094
530	1,124	0,021	3,834	0,071	4,309	0,160
259	1,105	0,017	7,608	0,115	8,406	0,257
129	1,073	0,011	14,483	0,152	17,317	0,327
67	1,024	0,006	25,652	0,146	29,286	0,305
31	0,950	0,004	46,744	0,154	50,156	0,316
17	0,887	0,004	70,242	0,291	62,304	0,551
8,8	0,823	0,004	100,865	0,433	83,012	0,792
4,4	0,767	0,004	133,607	0,702	102,477	1,092
2,3	0,728	0,002	158,228	1,002	115,190	1,085
1,2	0,703	0,002	175,375	0,957	123,288	1,041

Pilha fabricada com anodo de 3 camada:

Resistências (Ω)	Potencial (V)	Desvio Padrão	J (mA/cm^2)	Desvio Padrão	DP (mW/cm^2)	Desvio Padrão
PCA	1,137	0,004	0,000	0,000	0,000	0,000
10,26 M	1,137	0,004	0,000	0,000	0,000	0,000
5,15 M	1,137	0,004	0,000	0,000	0,000	0,000
2,57 M	1,136	0,003	0,001	0,000	0,001	0,000
1,30 M	1,136	0,003	0,001	0,000	0,001	0,000
653 K	1,136	0,003	0,002	0,000	0,003	0,000
320 K	1,136	0,003	0,005	0,000	0,006	0,000
160 K	1,135	0,003	0,010	0,000	0,011	0,000
80 K	1,135	0,002	0,020	0,000	0,023	0,000
40 K	1,133	0,002	0,040	0,000	0,045	0,000
20 K	1,130	0,001	0,080	0,000	0,090	0,000
10 K	1,123	0,002	0,158	0,000	0,177	0,000
8,4 K	1,118	0,002	0,188	0,000	0,210	0,001
4,1 K	1,098	0,001	0,378	0,001	0,415	0,001
2,05 K	1,052	0,005	0,723	0,003	0,761	0,007
1 K	1,003	0,002	1,409	0,002	1,413	0,005
530	0,965	0,003	2,551	0,009	2,462	0,019
259	0,903	0,001	4,821	0,007	4,354	0,014
129	0,845	0,003	8,862	0,032	7,492	0,062
67	0,781	0,005	15,233	0,093	11,904	0,169
31	0,690	0,006	26,578	0,228	18,344	0,368
17	0,612	0,007	38,197	0,401	23,394	0,581
8,8	0,528	0,008	51,539	0,753	27,235	0,925
4,4	0,454	0,009	63,600	1,255	28,848	1,313
2,3	0,405	0,008	71,726	1,377	29,063	1,279
1,2	0,376	0,007	76,944	1,128	28,912	1,085

Pilha fabricada com anodo adquirido já sinterizado:

Resistências (Ω)	Potencial (V)	Desvio Padrão	J (mA/cm^2)	Desvio Padrão	DP (mW/cm^2)	Desvio Padrão
PCA	1,140	0,006	0,000	0,000	0,000	0,000
10,26 M	1,140	0,006	0,000	0,000	0,000	0,000
5,15 M	1,140	0,006	0,000	0,000	0,000	0,000
2,57 M	1,140	0,006	0,000	0,000	0,000	0,000
1,30 M	1,140	0,006	0,001	0,000	0,001	0,000
653 K	1,140	0,006	0,002	0,000	0,002	0,000
320 K	1,140	0,006	0,003	0,000	0,004	0,000
160 K	1,140	0,006	0,007	0,000	0,008	0,000
80 K	1,139	0,006	0,014	0,000	0,016	0,000
40 K	1,139	0,005	0,027	0,000	0,031	0,000
20 K	1,139	0,005	0,055	0,000	0,063	0,001
10 K	1,138	0,005	0,109	0,000	0,125	0,001
8,4 K	1,138	0,005	0,131	0,001	0,149	0,002
4,1 K	1,138	0,005	0,267	0,001	0,304	0,003
2,05 K	1,137	0,005	0,533	0,002	0,606	0,006
1 K	1,134	0,005	1,087	0,004	1,232	0,011
530	1,128	0,004	2,036	0,008	2,297	0,019
259	1,118	0,004	4,071	0,013	4,551	0,033
129	1,101	0,003	7,868	0,020	8,664	0,047
67	1,077	0,002	14,284	0,026	15,382	0,060
31	1,038	0,000	27,111	0,034	28,152	0,053
17	1,001	0,000	42,145	0,036	42,171	0,020
8,8	0,956	0,001	62,577	0,037	59,847	0,024
4,4	0,913	0,002	85,229	0,043	77,835	0,202
2,3	0,712	0,003	212,035	0,164	151,028	0,840
1,2	0,618	0,002	276,144	1,185	170,693	1,290