

DESENVOLVIMENTO DE ANODO FUNCIONAL PARA A UTILIZAÇÃO DIRETA DE
ETANOL EM PILHA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

Selma Aparecida Venâncio

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Paulo Emílio Valadão de Miranda

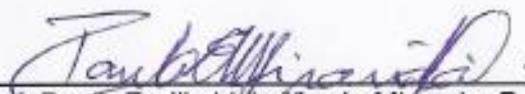
Rio de Janeiro
Dezembro de 2011

DESENVOLVIMENTO DE ANODO FUNCIONAL PARA A UTILIZAÇÃO DIRETA DE
ETANOL EM PILHA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

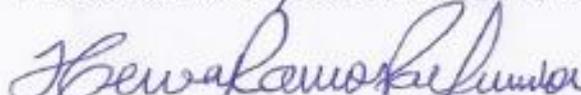
Selma Aparecida Venâncio

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

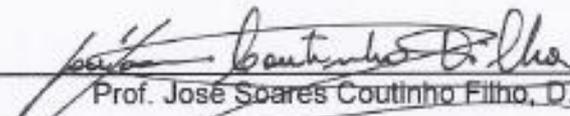
Examinada por:



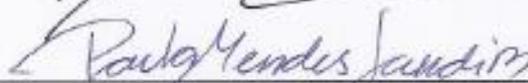
Prof. Paulo Emilio Valadao de Miranda, D.Sc.



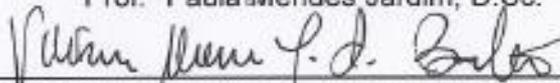
Prof. Herval Ramos Paes Junior, D.Sc.



Prof. Jose Soares Coutinho Filho, D.Sc.



Prof.^a Paula Mendes Jardim, D.Sc.



Prof.^a Witoria Maria Tupinamba de Souza Barthem, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

DEZEMBRO DE 2011

Venâncio, Selma Aparecida

Desenvolvimento de Anodo Funcional para a Utilização Direta de Etanol em Pilha a Combustível de Óxido Sólido/
Selma Aparecida Venâncio. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2011.

XXVII, 253 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Paulo Emílio Valadão de Miranda

Tese (Doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2011.

Referências Bibliográficas: p. 220-253.

1. Utilização Direta de Etanol. 2. PaCOS . 3. Anodos Funcionais. I. Miranda, Paulo Emílio Valadão de. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

DEDICATÓRIA

Aos meus amados pais, Domiciano Venâncio e Leni Carolina da Cruz. A vocês não dedico apenas essa tese, mas também o que tenho de melhor: meu eterno amor, gratidão e admiração.

Obrigada por tudo!

AGRADECIMENTOS

Nestas páginas gostaria de expressar minha sincera gratidão àqueles que foram essenciais para a realização desta tese.

Agradeço, primeiramente, a Deus, cuja graça tem se revelado em minha vida, por meio do amparo constante, da presença reconfortadora e, principalmente, através da renovação de oportunidades.

No decorrer do desenvolvimento desta tese, o apoio de diversas pessoas marcou a direção e o modo com os quais me dediquei ao trabalho. É notório que o amor e o incentivo foram dados pelas pessoas que mais amo; desta maneira, meus mais sinceros agradecimentos aos meus pais, irmãos e sobrinhos. Obrigada pelos valores e princípios que levarei comigo por toda vida.

Ao pensar nos estágios pelos quais passei neste trabalho, não posso deixar de agradecer às pessoas que foram fundamentais na minha vida nesse período:

Ao Professor Paulo Emílio Valadão de Miranda pela orientação, confiança, apoio, atenção, paciência, pelas ótimas idéias e principalmente pelas discussões que foram extremamente úteis.

Ao professor Herval Ramos Paes Júnior pela orientação da dissertação de Mestrado, à sua amizade, apoio e conselhos que foram essenciais para que essa conquista se concretizasse.

A toda equipe do Laboratório de Hidrogênio da COPPE/UFRJ, técnicos, pesquisadores e colaboradores, juntamente com os alunos de mestrado, doutorado e de iniciação científica, os quais compartilharam comigo cada momento desta etapa, sempre tornando a rotina do Laboratório mais amena. Um agradecimento muito especial ao grupo de PaCOS: Alzimar Fernandes, Cristiane Abrantes, Fábio Garcia, Fábio Ferreira, Fernando Rodrigues, Guilherme Fleury (em memória), Nicole Villalva, Taisa Gutierrez, Tatiane Melo e Sídney Odócio pelas proveitosas e importantes discussões. Dentre este grupo, cabe-me um agradecimento peculiar ao Alessandro

Soares, Bernardo Sarruf e Thiago Gonçalves, que muito contribuíram para a obtenção dos resultados.

Gostaria de agradecer também ao George Junior pela colaboração nas análises de refinamento pelo método de Rietveld.

Ao Laboratório de Tecnologias Verdes (GreenTec) da UFRJ, pelas análises de área superficial específica por BET e de composição por fluorescência de raios X. Agradecimentos especiais ao Leonard e Luciana, responsáveis pela realização das análises.

Aos técnicos do NUCAT pela realização das análises Térmicas e de Redução a Temperatura Programada.

Ao centro de Tecnologia Mineral (CETEM), pelas análises de Tamanho Médio de partícula e por picnometria a gás Hélio.

Ao CEPEL pelas análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

A Universidade Federal do Rio de Janeiro, em especial ao Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais e à Coppe pela oportunidade concedida para realização deste curso de Doutorado e por terem disponibilizado a infra-estrutura necessária ao desenvolvimento desta tese.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Ao meu namorado Luiz Cláudio Dala Paula, que entrou em minha vida quando eu menos esperava e quando mais precisava, apoiando-me incondicionalmente com seu amor, carinho e atenção em todos os momentos. Agradeço-lhe também, por toda felicidade que vivemos juntos e que ainda viveremos.

Agradeço também aos meus familiares e amigos, que de perto ou de bem longe, sempre se fizeram presentes e torceram muito por mim.

A todos, meus sinceros agradecimentos.

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

DESENVOLVIMENTO DE ANODO FUNCIONAL PARA A UTILIZAÇÃO DIRETA DE ETANOL EM PILHA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

Selma Aparecida Venâncio

Dezembro/2011

Orientador: Paulo Emílio Valadão de Miranda

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Estudou-se o desenvolvimento de anodos para a utilização direta de etanol anidro em pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS). PaCOS pode, em princípio, operar com vários combustíveis, hidrocarbonetos e/ou álcoois. No entanto, para esta aplicação é necessário o desenvolvimento de anodos que não catalisam a formação de carbono e que sejam tolerantes a ciclos redox. Um conceito inovador desenvolvido baseia-se na impregnação de cobre/céria ou cobre em estruturas porosas para formar camadas funcionais de anodo que proporcionará atividade eletrocatalítica suficiente. Inicialmente foi desenvolvida PaCOS com anodo Cu-(CeO₂-ZrO₂) (sendo ZrO₂, zircônia estabilizada com 8% mol de ítria). A partir dos resultados e, em busca de recursos particulares, desenvolveu-se um novo anodo composto de Cu-(CeO₂-Al₂O₃)-(CeO₂-Al₂O₃-ZrO₂). Para este objetivo, pós cerâmicos do eletrocatalisador CeO₂-Al₂O₃ foram sintetizados. Foi demonstrado que a presença de fases como CeAlO₃, CeO₂ e Al₂O₃, depende da atmosfera e da temperatura de calcinação. Camadas de anodo com funcionalidade gradual, CeO₂-Al₂O₃/ZrO₂ e CeO₂-Al₂O₃, foram produzidas e impregnadas com óxido de cobre. A morfologia e a estrutura do anodo poroso mostraram uma rede bem distribuída de óxido de cobre, e das fases Zr_{1-x}Ce_xO₂ e Al₂O₃. A PaCOS com este anodo apresentou melhor desempenho eletroquímico que a com o anodo Cu-(CeO₂-ZrO₂), quando operadas nas mesmas condições. O etanol foi completamente decomposto quando a PaCOS foi operada a 800, 850, 900 e 950 °C, mostrando que parte das espécies gasosas que são produzidas são também consumidos pela reação eletroquímica. Ambos os anodos desenvolvidos mostraram ser resistentes à deposição de carbono, não apresentando perda de desempenho após aproximadamente 200 horas de operação, indicando grande potencial para a utilização direta de etanol.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

DEVELOPMENT OF FUNCTIONAL ANODE FOR DIRECT UTILIZATION OF
ETHANOL IN SOLID OXIDE FUEL CELL

Selma Aparecida Venâncio

December/2011

Advisor: Paulo Emílio Valadão de Miranda

Department: Metallurgical and Materials Engineering

It was studied the development of anodes for the direct use of anhydrous ethanol in solid oxide fuel cells (SOFC). SOFCs may, in principle, operate with different fuels, hydrocarbons and/or alcohols. However, for this application is necessary to develop anodes that do not catalyze the formation of carbon and are redox cycles tolerant. A developed innovative concept is based on the impregnation of copper/ceria or copper in porous structures to form functional layers of anode that will provide enough electrocatalytic activity. Initially it was developed SOFC anode with Cu-(CeO₂-ZEI) (ZEI being, zirconia stabilized with 8 mol% yttria). From the results and in search of personal resources, it was developed a new anode composed of Cu-(CeO₂-Al₂O₃)-(CeO₂-Al₂O₃-ZEI). For this purpose, the electrocatalyst CeO₂-Al₂O₃ ceramic powders were synthesized. It was demonstrated that the presence of phases like CeAlO₃, CeO₂ e Al₂O₃, depends on the atmosphere and the calcination temperature. Anode layers with gradual functionality CeO₂-Al₂O₃/ZEI and CeO₂-Al₂O₃ were produced and impregnated with copper oxide. The morphology and structure of the porous anode showed a well distributed network of copper oxide, and phases Zr_{1-x}Ce_xO₂ and Al₂O₃. The SOFC with this anode showed better electrochemical performance than that with anode Cu-CeO₂-ZEI), when operated under the same conditions. Ethanol was completely decomposed when the SOFC was operated at 800, 850, 900 and 950 ° C, showing that part of the gaseous species that are produced are also consumed by the electrochemical reaction. Both anodes developed proved to be highly resistant to carbon deposition, showing no loss of performance after about 200 hours of operation, showing great potential for the direct use of ethanol.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	xii
ÍNDICE DE TABELAS.....	xxiii
ACRÔNIMOS, ABREVIATURAS E UNIDADES DE MEDIDA.....	xxv
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1. Pilhas a Combustível de Óxido Sólido: Princípio, Materiais e Aplicações.....	6
2.2. Região de Tripla Fase Reacional do Anodo.....	14
2.3. Modos de Operação da PaCOS com Hidrocarbonetos e Alcoóis.....	17
2.3.1. Utilização Direta de Hidrocarbonetos e/ou Alcoóis em PaCOS.....	23
2.4. Etanol para PaCOS.....	25
2.5. Química do Etanol a Alta Temperatura.....	27
2.6. Processos Pirolíticos e Eletrocatalíticos.....	32
2.6.1. Carbono Pirolítico e Catalítico.....	34
2.7. Anodos para a Utilização Direta de Hidrocarbonetos e Alcoóis em PaCOS...	41
2.7.1. Anodos Metal/Céria.....	45
2.7.1.1. Óxidos Mistos CeO ₂ -Zircônia.....	47
2.8. Características para um Anodo Operar com Utilização Direta de Etanol.....	50
2.9. Síntese de Pós Cerâmicos Eletrocatalisadores.....	52
2.9.1. Método de Síntese: Técnica Citrato Amorfo.....	53
2.10. Método de Obtenção dos Componentes da PaCOS.....	56
2.10.1. Processos de Fabricação de Anodos de PaCOS.....	58
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	62
3.1. Materiais e Equipamentos.....	63

3.2. Procedimento Experimental.....	65
3.2.1. Preparação dos Anodos para a Utilização Direta de Etanol.....	65
3.2.1.1. Desenvolvimento do Anodo Cu-(CeO ₂ -ZEI).....	65
3.2.1.1.1. Preparação do Suporte Poroso de ZEI.....	66
3.2.1.1.2. Impregnação das Soluções.....	67
3.2.1.1.3. Montagem da PaCOS Unitária Cu-(CeO ₂ -ZEI)/ZEI/LSM.....	68
3.2.2. Preparação do Anodo Cu-(CeO ₂ -Al ₂ O ₃)-(CeO ₂ -Al ₂ O ₃ -ZEI).....	70
3.2.2.1. Síntese do Eletrocatalisador CeO ₂ -Al ₂ O ₃	72
3.2.2.2. Processamento Cerâmico.....	76
3.2.2.2.1. Preparação do Anodo Cu-(CeO ₂ -Al ₂ O ₃)-(CeO ₂ -Al ₂ O ₃ -ZEI).....	76
3.2.2.2.2. Montagem da PaCOS Unitária Cu-(CeO ₂ -Al ₂ O ₃)-(CeO ₂ -Al ₂ O ₃ -ZEI)/ZEI/LSM.....	78
3.2.2.3. Processo de Deposição das Suspensões Cerâmicas.....	79
3.2.3. Caracterização dos Eletrocatalisadores Cerâmicos Sintetizados.....	81
3.2.3.1. Análise Térmica Diferencial (DTA) e Análise Termogravimétrica (TG).....	82
3.2.3.2. Estrutura Cristalina por Difractometria de Raios X (DRX) e Refinamento pelo Método de Rietveld.....	83
3.2.3.3. Composição Química por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX).....	85
3.2.3.4. Área Superficial Específica por BET.....	85
3.2.3.5. Tamanho Médio de Partícula.....	86
3.2.3.6. Densidade por Picnometria por Gás Hélio.....	87
3.2.3.7. Análise Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	88
3.2.3.8. Redução à Temperatura Programada (TPR).....	89
3.2.3.9. Espectroscopia Raman.....	90
3.2.3.10. Coeficiente de Expansão Térmica por Dilatometria.....	92

3.2.4. Caracterização dos Eletrodos e das PaCOS Unitárias.....	92
3.2.4.1. Microscopia de Força Atômica (MFA).....	93
3.2.4.2. Teste de Desempenho Eletroquímico.....	94
3.2.4.3. Análise dos Efluentes da Reação Eletroquímica por Cromatografia Gasosa.....	97
CAPÍTULO 4 - Caracterização dos Materiais Precursores.....	99
4.1. Resultados.....	98
4.2. Discussão.....	103
CAPÍTULO 5 - Estudo da PaCOS Cu-(CeO₂-ZEI)/ZEI/LSM.....	105
5.1. Resultados.....	105
5.1.1. Análise Térmica (TG e DTA) da Suspensão Cerâmica ZEI/Formador de Poros.....	104
5.1.2. Análise Morfológica do Anodo.....	106
5.1.3. Desempenho Eletroquímico.....	115
5.2. Discussão.....	117
CAPÍTULO 6 - Síntese do Eletrocatalisador CeO₂-Al₂O₃.....	121
5.1. Resultados	121
6.1. Decomposição dos Precursores.....	121
6.1.2. Caracterização dos Eletrocatalisadores CeO ₂ -Al ₂ O ₃	123
6.1.2.1. Composição Química dos Eletrocatalisadores por FRX.....	123
6.1.2.2. Análise Morfológica por MEV e Macroscópica por fotografia.....	124
6.1.2.3. Microestrutura por Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	126
6.1.2.4. Estrutura por Difração de Raios X.....	128
6.1.2.5. Estrutura por Refinamento pelo Método Rietveld.....	130

6.1.2.6. Densidade por Picnometria a Gás Hélio.....	134
6.1.2.7. Diâmetro Médio Equivalente de Aglomerados por Malvern.....	137
6.1.2.8. Área de Superfície Específica e Tamanho Médio de Partícula por BET...	139
6.1.2.9. Redução a Temperatura Programada (TPR).....	140
6.2. Discussão.....	142
CAPÍTULO 7-Estudos da PaCOS Cu-(CeO₂-Al₂O₃)-(CeO₂-Al₂O₃/ZEI)/ZEI/LSM	157
7.1. Resultados.....	157
7.1.1. Análise Térmica da Suspensão Cerâmica 1.....	157
7.1.2. Análise Térmica da Suspensão Cerâmica 2.....	158
7.1.3. Estudo do Anodo Cu-(CeO ₂ -Al ₂ O ₃)-(CeO ₂ -Al ₂ O ₃ /ZEI).....	159
7.1.3.1. Análise de Difração de raios X das Camadas Funcionais do Anodo.....	160
7.1.3.2. Espectroscopia Raman das Camadas Funcionais do Anodo.....	166
7.1.3.4. Análises de Imagens por Microscopia.....	169
7.1.3.4.1. Microscopia de Força Atômica (MFA) das Camadas Funcionais.....	170
7.1.3.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura das Camadas Funcionais.....	174
7.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura do Catodo.....	187
7.1.5. Desempenho Eletroquímico e Cromatográfico da PaCOS Cu-(CeO ₂ - Al ₂ O ₃)-(CeO ₂ -Al ₂ O ₃ /ZEI)/ZEI/LSM.....	187
7.2. Discussão.....	192
8. CAPÍTULO 8 - CONCLUSÃO.....	217
9. CAPÍTULO 9 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	219
10. CAPÍTULO 10 - REFERÊNCIAS.....	220

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Projeção da produção e do consumo de etanol, bilhões de litros por ano [7].....	4
Figura 2: Esquema de uma PaCOS operando com hidrogênio como combustível, (adaptado de [10]).....	7
Figura 3: Características gerais necessárias aos componentes de uma PaCOS, (adaptado de [11]).....	8
Figura 4: Problema do ciclo redox do anodo cermet Ni-ZEI, a) processo redox e b) mudança dimensional, (adaptado de [29]).....	12
Figura 5: Combustíveis para PaCOS.....	14
Figura 6: Esquema da região de tripla fase reacional (RTF), em um anodo de PaCOS. (a) Uma partícula ZEI não ativa, (b) Uma partícula de Ni, não ativa, (adaptado de [30]).....	16
Figura 7: Esquema dos modos de operação da PaCOS, (a) reforma externa, (b) reforma interna indireta e (c) reforma direta, (adaptado de [6]).....	20
Figura 8: Esquema do modo de operação, utilização direta.....	22
Figura 9: Potencial padrão ideal em função da temperatura para vários combustíveis, etanol (EtOH) marcado com linha vermelha (adaptado de [6]).....	29
Figura 10: Esquema de Uma PaCOS planar incluindo as possíveis reações envolvidas na utilização direta de etanol, (adaptado de [6]).....	31
Figura 11: Mecanismo de deposição de carbono através de reação catalítica [89].....	36
Figura 12: Posição dos combustíveis baseados em alcoóis, álcool puro e espécies relacionadas no diagrama ternário C-H-O. Linhas limite de deposição do carbono a várias temperaturas, calculadas termodinamicamente [66].....	38

Figura 13: Composições de equilíbrio calculados (símbolos) e força eletromotriz (linhas contínuas) em função da temperatura para a pirólise de EtOH. As espécies são (●) CH ₄ , (○) CO, (▼) CO ₂ , (Δ) H ₂ , (■) H ₂ O, e (□) C (grafite) [6, 51].	39
Figura 14: Composições de equilíbrio calculados (símbolos) e força eletromotriz (linhas sólida), para uma PaCOS operada a 800°C com EtOH seco. As espécies são (●) CH ₄ , (○) CO, (▼) CO ₂ , (Δ) H ₂ , (■) H ₂ O, e (□) C (grafite). O limite de deposição de carbono identifica o mínimo de combustível utilizado para evitar coque [6 e 70].	40
Figura 15: Estrutura do ácido cítrico [166].	54
Figura 16: Configuração planar de uma pilha a combustível unitária (adaptado [25]).	56
Figura 17: Método convencional de fabricação do anodo do cermet de Ni-ZEI (adaptado de [3, 30]).	59
Figura 18: Esquema de fabricação de uma PaCOS unitária por colagem de fita e impregnação de soluções (adaptado de [3, 30]).	60
Figura 19: Fluxograma do procedimento experimental para preparação do anodo Cu- CeO ₂ - ZEI.	65
Figura 20: Patamar de temperatura da queima dos materiais voláteis para suspensão cerâmica de platina.	69
Figura 21: Patamar de temperatura da queima dos materiais voláteis na suspensão cerâmica de ouro.	69
Figura 22: Fluxograma esquemático da primeira etapa (síntese e caracterização do eletrocatalisador) de desenvolvimento da PaCOS unitária....	70
Figura 23: Fluxograma esquemático da segunda etapa (produção da camada funciona 1) de desenvolvimento da PaCOS unitária.....	71
Figura 24: Fluxograma esquemático da terceira etapa (produção da camada funcional 2), de desenvolvimento da PaCOS unitária.....	71

Figura 25: Fluxograma esquemático da quarta etapa (montagem da PaCOS unitária e impregnação com cobre) de desenvolvimento da PaCOS unitária.....	72
Figura 26: Etapas da síntese pelo método citrato amorfo: (a) solução aquosa de citrato de cério e citrato de alumínio, (b) após ajuste do pH da solução, (c) aquecimento e agitação, (d-f) aspecto viscoso, (g) resina e (h) material como sintetizado.....	74
Figura 27: Espectro de difração de raios X (a), e fotografia (b) do pó eletrocatalisador, $CeO_2-Al_2O_3$, como sintetizado.....	74
Figura 28: Fluxograma esquemático do procedimento experimental empregado para a síntese e caracterização do eletrocatalisador, $CeO_2-Al_2O_3$, pelo método citrato amorfo.....	75
Figura 29: Montagem da PaCOS unitária $Cu-(CeO_2-Al_2O_3)-(CeO_2-Al_2O_3-ZEI)/ZEI/LSM$	79
Figura 30: Equipamento de serigrafia (a) e processo de deposição (b).....	81
Figura 31: Movimento típico de um par de átomos pertencentes a uma célula unitária. Representação dos diferentes modos vibracionais: 'L' longitudinal, 'T' transversal, 'A' acústico e 'O' óptico (adaptado de [183]).....	91
Figura 32: Arranjo experimental do reator para operação de PaCOS unitária com controle dos fluxos dos gases oxidante e combustível.....	95
Figura 33: Bancada de teste de desempenho eletroquímico e cromatográfico.....	96
Figura 34: Difratoograma de raios X dos pós de ZEI como adquirido e tratado termicamente a 1200 °C.....	100
Figura 35: Curvas de TG/DTA para o veículo comercial adquirido da <i>Fuel Cell Materials</i>	102
Figura 36: Curvas de TG/DTA para a suspensão de catodo LSM adquirido da <i>Fuel Cell Materials</i>	103

Figura 37: Curvas TG/DTA (a); e derivada da TG (b), da suspensão cerâmica de ZEI/formador de poros.....	106
Figura 38: Micrografia eletrônica de varredura da superfície do suporte poroso de ZEI. Aumentos: (a) 200x; (b) 1.000x; (c) 2.000x e (d) 5.000x.....	107
Figura 39: Micrografia eletrônica de varredura da secção transversal do suporte poroso de ZEI. Aumentos: (a) 1.000x; (b) 2.000x e (c) 5.000x.....	108
Figura 40: Micrografia eletrônica de varredura do suporte poroso ZEI impregnado com nitrato de cério ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$); (a) superfície, (b) secção transversal e (c) espectroscopia de dispersão de energia (EDS). Aumentos: (a) 100x; (b) 250x.....	109
Figura 41: Micrografia eletrônica de varredura da superfície do anodo Cu-(CeO_2 -ZEI) após as impregnações com nitrato de cobre ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$). Aumentos: 200x e (b) 500x.....	110
Figura 42: Micrografia eletrônica de varredura da secção transversal do anodo Cu-(CeO_2 -ZEI) após as impregnações com $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$. Aumentos: (a) 150x e (b) 1.000x.....	111
Figura 43: Micrografia eletrônica de varredura, mapeamento por EDS; distribuição dos elementos Cu, Zr e Ce em todo o volume do anodo Cu-(CeO_2 -ZEI).....	112
Figura 44: Micrografia eletrônica de varredura, aumento 150x, e Espectroscopia de energia dispersiva mostrando a concentração dos elementos, Cu, Ce e Zr, no volume do anodo Cu-(CeO_2 -ZEI), existentes nas regiões: 1, 2 e 3.....	113
Figura 45: (a) Micrografia eletrônica de varredura da superfície do anodo Cu-(CeO_2 -ZEI) após operação da PaCOS e (b) espectroscopia de dispersão de energia mostrando a concentração dos elementos presentes na superfície do anodo, existentes na região 1 e 2.....	114

Figura 46: Curvas de densidade de potência e potencial contra densidade de corrente para a PaCOS, Cu-(CeO ₂ -ZEI)/ZEI/La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃ , operada com H ₂ (a), CH ₄ seco (b).....	115
Figura 47: Curvas de densidade de potência e potencial contra densidade de corrente para a PaCOS, Cu-(CeO ₂ -ZEI)/ZEI/La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃ , operada com C ₂ H ₅ OH seco.....	116
Figura 48: (a) Depósitos de carbono na microestrutura do anodo da PaCOS. Os depósitos de carbono melhoram a conectividade da fase condutiva. (b) Esquema da região de tripla fase reacional (RTF) do anodo Cu-(CeO ₂ -ZEI), mostrando a localização de céria, componente cataliticamente ativo e do cobre, componente condutor.....	119
Figura 49: Curvas TG e DTA da resina obtida no processo de síntese.....	122
Figura 50: Observação visual por fotografia macroscópica, assim como análise morfológica e análise química qualitativa por MEV acompanhado da espectroscopia de energia dispersiva (sobre a área interna do quadrado tracejado alinhada na microestrutura) são apresentados para as amostras: a) CeAl3; b) CeAl4; c) CeAl6; d) CeAl8; e) CeAl9 e f) CeAl9RH. Aumentos originais das micrografias mostradas são iguais a 200x e 2.500x.....	125
Figura 51: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) para as amostras a) CeAl3; b) CeAl4; (c) CeAl6; d) CeAl8 e e) CeAl9.....	127
Figura 52: Espectro de difração de raios X dos pós eletrocatalisadores CeAl3; CeAl4; CeAl6; CeAl8; CeAl9 e CeAl9RH. Os picos de raios X para CeO ₂ e CeAlO ₃ são identificados por círculos abertos (°) e asteriscos (*), respectivamente.....	129
Figura 53: Célula unitária tetragonal de CeAlO ₃ , amostra CeAl9RH, ilustrando as posição dos íons de Ce, imagem unidimensional (a) e tridimensional (b).....	131

Figura 54: Padrão de difração calculado e observado para os pós electrocatalisadores: a) CeAl3; b) CeAl4; c) CeAl6; d) CeAl8; e) CeAl9; e f) CeAl9RH..	133
Figura 55: Curvas de distribuição granulométrica dos pós electrocatalisadores. a) CeAl3; b) CeAl4; c) CeAl6; d) CeAl8; e) CeAl9 e f) CeAl9RH.....	138
Figura 56: Padrão de TPR obtido para o pó electrocatalisador CeAl9.....	141
Figura 57: Espectro de difração de raios X dos pós electrocatalisadores, CeAl3tr13, CeAl4tr13, CeAl6tr13, CeAl8tr13, e CeAl9tr13 tratados termicamente em ar a 1300 °C. Os picos dos difratogramas de raios X para CeO ₂ e Al ₂ O ₃ são identificados por círculos azuis e asteriscos vermelhos, respectivamente.	143
Figura 58: Padrão de difração calculado e observado para os pós electrocatalisadores a) CeAl3tr13; b) CeAl4tr13; c) CeAl6tr13; d) CeAl8tr13; e e) CeAl9tr13.....	144
Figura 59: Célula unitária cúbica de CeO ₂ ilustrando as posição dos íons de Ce e O, imagem tridimensional.....	146
Figura 60: Célula unitária romboédrica da Al ₂ O ₃ ilustrando as posições dos átomos de Al e O, imagem tridimensional.....	147
Figura 61: Espectro Raman para os pós electrocatalisadores correspondentes as amostras tipo CeAl6, CeAl9, CeAl9RH e CeAl9tr13 (a). Ampliações dos espectros Raman para os electrocatalisadores, CeAl9tr13 (b), CeAl9 (c), CeAl6 (d) e CeAl9RH (e).....	149
Figura 62: Análise dilatométrica do electrocatalisador CeAl6 no intervalo entre 200 e 1.000 °C.....	155
Figura 63: Análise dilatométrica do electrocatalisador CeAl9 no intervalo entre 200 e 1.000 °C.	155

Figura 64: Curvas TG e DTA da suspensão cerâmica 1 composta por 25% CeAl9 +75% ZEI + 20% de amido de milho.....	158
Figura 65: Curvas TG e DTA da suspensão cerâmica 2, CeAl9 + 20% de amido de milho.....	159
Figura 66: Espectro de difração de raios X da camada funcional 1. Os picos dos difratogramas de raios X para Al_2O_3 e $Zr_{0.84}Ce_{0.16}O_2$, são identificados por asteriscos vermelhos e círculos azuis para cada fase, respectivamente.....	161
Figura 67: Espectro de Difração de raios X da camada funcional 2. Os picos dos difratogramas de raios X para Al_2O_3 , $Zr_{0.5}Ce_{0.5}O_2$ e $Zr_{0.84}Ce_{0.16}O_2$, são identificados por asteriscos vermelhos, triângulos verdes e círculos azuis para cada fase, respectivamente.....	162
Figura 68: Decomposição dos picos de difração em $2\theta = 34,03^\circ$, (a) $48,72^\circ$ (b) e $57,66^\circ$ (c).....	163
Figura 69: Espectro de difração de raios X do anodo Cu-($CeO_2-Al_2O_3$)-(CeO ₂ - Al_2O_3 /ZEI), após redução em atmosfera de hidrogênio.....	165
Figura 70: Espectro Raman da camada funcional 1.....	167
Figura 71: Espectro Raman da camada funcional 2.....	167
Figura 72: Espectro Raman do anodo após redução em atmosfera de hidrogênio.....	169
Figura 73: Micrografia de força atômica da superfície da camada funcional 1, após deposição e sinterização sobre o eletrólito de ZEI, (a) contraste topográfico com sua respectiva imagem em três dimensões (b).....	171
Figura 74: Micrografia de força atômica da superfície da camada funcional 2, após deposição e sinterização sobre o eletrólito de ZEI, (a) contraste topográfico com sua respectiva imagem em três dimensões (b).....	173

Figura 75: Micrografia de força atômica da superfície do anodo, após redução em atmosfera de hidrogênio, (a) contraste topográfico com sua respectiva imagem em três dimensões (b).....	174
Figura 76: Micrografia eletrônica de varredura da camada funcional 1, (a e d) superfície aumentos: 2000x e 5000x, respectivamente, (b e c) secção transversal, aumentos: 2000x e 5000x, respectivamente.....	176
Figura 77: Micrografia eletrônica de varredura da camada funcional 1, aumento de 1000x (a), e espectro do EDS na linha $K\alpha$ dos elementos existentes na região pontilhada (b).....	177
Figura 78: Micrografia eletrônica de varredura da camada funcional 2, aumentos: 2000x e 5000x, respectivamente (a) e (b); espectro do EDS na linha $K\alpha$ dos elementos existentes nas regiões pontilhadas 1 e 2 (c).....	178
Figura 79: Micrografia eletrônica de varredura, secção transversal do anodo, antes da impregnação com cobre, aumento de 2000x.....	179
Figura 80: Micrografia eletrônica de varredura e mapeamento dos elementos, por EDS, do anodo $Cu-(CeO_2-Al_2O_3)-(CeO_2-Al_2O_3/ZEI)$, antes da impregnação com cobre.....	180
Figura 81: (a) Micrografia eletrônica de varredura da superfície do anodo $Cu-(CeO_2-Al_2O_3)-(CeO_2-Al_2O_3/ZEI)$, após impregnação com cobre, seguida de redução em atmosfera de hidrogênio, aumento 2000x e (b) espectro do EDS na linha $K\alpha$ dos elementos existentes nas regiões 1 e 2.....	181
Figura 82: (a) Micrografia eletrônica de varredura da superfície do anodo $Cu-(CeO_2-Al_2O_3)-(CeO_2-Al_2O_3/ZEI)$, após impregnação com cobre, seguida de redução em atmosfera de hidrogênio, aumento de 5000x e (b) espectro do EDS na linha $K\alpha$ dos elementos existentes nas regiões 1 e 2.....	182

Figura 83: (a) Micrografia eletrônica de varredura da secção transversal do anodo Cu-(CeO ₂ -Al ₂ O ₃)-(CeO ₂ -Al ₂ O ₃ /ZEI), após impregnação com cobre, seguida de redução em atmosfera de hidrogênio, aumento 1000x e (b) espectro do EDS na linha K α dos elementos existentes nas regiões 1, 2 e 3.....	183
Figura 84: Microscopia eletrônica de varredura da secção transversal do anodo, após redução com cobre, mostrando os elementos constituintes da amostra. Aumentos: (a) 2000x e (b) 5000x.....	184
Figura 85: Micrografia eletrônica de varredura e mapeamento dos elementos, por EDS, da PaCOS unitária após redução em atmosfera de hidrogênio.....	185
Figura 86: Micrografia eletrônica de varredura da secção transversal da PaCOS unitária, mostrando a espessura dos elementos constituintes.....	186
Figura 87: Micrografia eletrônica de varredura da secção transversal do catodo, La _{0,8} Sr _{0,2} MnO ₃ , aumentos: (a) 2000x e (b) 5000x.....	187
Figura 88: Curvas de densidade de potência e potencial versus densidade de corrente para a PaCOS, Cu-(CeO ₂ -Al ₂ O ₃)-(CeO ₂ Al ₂ O ₃ -ZEI)/ZEI/LSM, operada com C ₂ H ₅ OH (a) e H ₂ (b).....	189
Figura 89: Produtos da reação eletroquímica do etanol em 750, 850 e 950 °C usando a PaCOS unitária com anodo Cu-(CeO ₂ -Al ₂ O ₃)-(CeO ₂ Al ₂ O ₃ -ZEI).....	190
Figura 90: Potencial padrão calculado considerando a oxidação direta do etanol e hidrogênio.....	191
Figura 91: (a) Fotografia e (b) micrografia eletrônica de varredura de um anodo Ni/ZEI, aumento de 5000x.....	193
Figura 92: Micrografia eletrônica de varredura, aumento 5000x, do anodo Ni/ZEI após exposição ao etanol puro por uma hora e (b) espectro do EDS na linha K α dos elementos existentes no ponto 1.....	194

Figura 93: Micrografia eletrônica de varredura, aumento 7000x, do anodo Ni-ZEI após exposição ao etanol puro por uma hora (a) e espectro do EDS na linha K α dos elementos existentes no ponto 2 e 3 (b).....	195
Figura 94: Micrografia eletrônica de varredura, aumento 5000x, do perfil da meia PaCOS com anodo Ni/ZEI após exposição ao etanol anidro.....	195
Figura 95: (a) Fotografia e (b) micrografia eletrônica de varredura, aumento 5000x, do anodo de Ni/ZEI após exposição ao etanol a 950 °C, por uma hora....	196
Figura 96: Espectro do EDS na linha K α dos elementos existentes nos pontos 1 e 2, apresentados na micrografia eletrônica de varredura do anodo de Ni/ZEI, Figura 95 (b).....	197
Figura 97: Estimativa das quantidades, obtida por EDS, dos elementos presentes na microestrutura do anodo cermet Ni/ZEI após exposição ao etanol a 950 °C.....	197
Figura 98: Fotografia de um reator de quartzo mostrando a deposição de carbono pirolítico nas temperaturas de 700 °C (a), 750 °C (b), 800 °C (c), 900 °C (d) e 950 °C (e).....	199
Figura 99: Micrografia eletrônica de varredura do carbono depositado no tubo de quartzo, aumentos: 2000x (a), 5000x (b), e EDS do carbono pirolítico (c).....	200
Figura 100: Efluentes gasosos da reação de decomposição térmica de etanol..	201
Figura 101: Fotografia do anodo Cu-(CeO ₂ -Al ₂ O ₃)-(CeO ₂ -Al ₂ O ₃ -ZEI) após operação da PaCOS a 750 °C em atmosfera de C ₂ H ₅ OH puro.....	202
Figura 102: Microscopia eletrônica de varredura, aumentos: 2.000x (a) e 5.000x (b) e EDS do anodo Cu-(CeO ₂ -Al ₂ O ₃)-(CeO ₂ Al ₂ O ₃ -ZEI) após operação da PaCOS a 750°C em atmosfera de C ₂ H ₅ OH puro.....	203
Figura 103: Fotografia do anodo de (Cu-CeO ₂ -Al ₂ O ₃)-(CeO ₂ Al ₂ O ₃ -ZEI) após operação da PaCOS a 950 °C em atmosfera de C ₂ H ₅ OH puro.....	204

Figura 104: Microscopia eletrônica de varredura, (a) e (b) superfície, (c) e (d) secção transversal, e EDS do anodo Cu-(CeO ₂ -Al ₂ O ₃)-(CeO ₂ Al ₂ O ₃ -ZEI) após operação da PaCOS a 950 °C em atmosfera de C ₂ H ₅ OH puro.....	205
Figura 105: Gráfico comparativo da densidade de potência e corrente versus temperatura de operação das PaCOS com anodos de Cu-(CeO ₂ -Al ₂ O ₃)-(CeO ₂ Al ₂ O ₃ -ZEI) e Cu-(CeO ₂ -ZEI), operadas com hidrogênio.....	211
Figura 106: Gráfico comparativo da densidade de potência e corrente versus temperatura de operação das PaCOS com anodos de Cu-(CeO ₂ -Al ₂ O ₃)-(CeO ₂ Al ₂ O ₃ -ZEI) e Cu-(CeO ₂ -ZEI), operadas com etanol.....	212
Figura 107: Micrografia da superfície e espectro do EDS na linha K α dos elementos existentes no ponto 1, do anodo produzido com excesso de cobre após ser submetido ao H ₂ . Aumento: 2000x (a) e 5000x (b).....	215
Figura 108: Micrografia da secção transversal e espectro do EDS na linha K α dos elementos existentes nas regiões 1 e, 2 do anodo produzido com excesso de cobre após ser submetido ao H ₂ . Aumento: 2000x (a) e 5000x (b).....	215

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes para a síntese do eletrocatalisador, $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, origem e teor de pureza.....	64
Tabela 2: Precursores utilizados na preparação dos anodos, catodos e montagem das PaCOS unitárias.....	64
Tabela 3: Gases reagentes utilizados nos testes de desempenho eletroquímicos e cromatográficos, procedência e pureza.....	64
Tabela 4: Temperatura de patamar da queima dos materiais voláteis do anodo...	67
Tabela 5: Patamar de temperatura da queima dos materiais voláteis na sinterização do catodo.....	70
Tabela 6: Composição do anodo $\text{Cu-(CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{)-(CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZEI)}$	77
Tabela 7: Área superficial, volume de poros e tamanho médio de partículas calculado fazendo uso da equação de BET para o óxido de ZEI tratado termicamente.....	99
Tabela 8: Comparação entre os dados de DRX do pó de ZEI sem tratamento de calcinação e o calcinado.....	101
Tabela 9: Densidade de potência máxima e densidade de corrente da PaCOS unitária, operada com H_2 , CH_4 e $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ secos as temperaturas de 800, 850 e 900 e 950 °C.....	116
Tabela 10: Teores metálicos expressos em percentagem em peso e em mol nos pós eletrocatalisadores.....	123
Tabela 11: Parâmetro estrutural para a fase CeAlO_3 com grupo espacial P4/mmm presente na amostra CeAl9RH.....	132
Tabela 12: Parâmetro estrutural para a fase CeO_2 com grupo espacial FM-3M presente na amostra CeAl9.....	132

Tabela 13: Densidade calculada e experimental, volume das células unitárias, concentração das fases e volume de poros para os pós eletrocatalisadores.....	135
Tabela 14: Área superficial específica e tamanho de partícula das amostras.....	140
Tabela 15: Parâmetros estruturais para CeO ₂ e Al ₂ O ₃ em grupo espacial: FM-3M e R-3C, respectivamente.....	145
Tabela 16: Parâmetros de rede das fases indicadas.....	145
Tabela 17: Valores de densidade e concentrações de fases presentes baseados em análises pelo método de Rietveld para os eletrocatalisadores produzidos e tratados termicamente a 1300 °C.....	153
Tabela 18: Composição química calculada para Ce e Al a partir da concentração das fases obtidas por Rietveld.....	153

ACRÔNIMOS, ABREVIATURAS E UNIDADES DE MEDIDA

MFA: Microscopia de Força Atômica

BET: Isoterma de Brunauer, Emmet e Teller

BSFC: Cobaltita de Bário dopada com Estrôncio e Ferro

CET: Coeficiente de Expansão Térmica

cm: 10^{-2}m

DMFC: Pilha a Combustível de Metanol Direto

DRX: Difração de raios X

DTA: Análise Térmica Diferencial

E : Potencial de Equilíbrio da Pilha a Combustível

E^0 : Potencial Padrão Ideal da Pilha a Combustível

EDS: Espectroscopia de Energia Dispersiva

EtOH: Etanol

EVD: Deposição Eletroquímica a Vapor

F : Constante de Faraday

FEM: Força Eletromotriz

FID: Detector de Ionização por chama

FRX: Fluorescência de raios X

GDC: Céria dopada com Gadolínio

GC: Cromatografia Gasosa

ΔG : Variação da Energia Livre de Gibbs

JCPDS: *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

JP-8: Combustível de Jato

LO: Modo Vibracional Longitudinal Óptico

LA: Modo Vibracional Longitudinal tipo Acústico

LSCM: Cromita de Lantânio dopada com Estrôncio e Manganês

LSFC: Cobaltita de Lantânio dopada com Estrôncio e Ferro

LSGM: Galato de Lantânio dopado com Estrôncio e Magnésio

LSM: Manganita de Lantânio dopada com Estrôncio

LST: Titanato de Lantânio dopado com Estrôncio

LSV: Vanadato de Lantânio dopado com Estrôncio

MeOH: Metanol

MET: Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

MPa: 10^6 Pa

n : Número de Elétrons Envolvidos na Reação

nm: 10^{-9} m

μ m: 10^{-6} m

P : Pressão Total

PaCOS: Pilha a Combustível de Óxido Sólido

PAHs: Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos

PCA: Potencial em Circuito Aberto

PEM: Pilha a Combustível de Membrana Polimérica

PMMA: Polimetilmetacrilato

PVD: Deposição Física a Vapor

P_i : Pressões Parciais da Componente i , kPa

R : Constante dos Gases

rpm: Rotações por Minuto

RTF: Região de Tripla Fase Reacional

ScSZ: Zircônia Estabilizada com Escândia

SDC: Céria dopada com Samário

SMMO: Molibdato de Estrôncio dopado com Manganês

T : Temperatura

TA: Modo Vibracional Transversal Acústico

TCA: Tensão em Circuito Aberto

TCD: Detector de Condutividade Térmica

TG: Termogravimétrica

TPR: Redução à Temperatura Programada

TSY: Titanato de Estrôncio dopado com Ítrio

$W_{(elect)}$: Trabalho Elétrico

WGS: *Water Gas Shift (Deslocamento gás-água)*

YSZ-ZEI: Zircônia Estabilizada com 8% em mol de Ítria

ZDC: Zircônia dopada com Céria

α_c : Atividade do Carbono, adimensional

K_1 : Constante de Equilíbrio da Reação de Boudouard, kPa^{-1}

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O aumento mundial no consumo de energia e da poluição do meio ambiente faz com que as pesquisas sobre novas tecnologias não poluentes e de maior eficiência na utilização de fontes energéticas sejam uma necessidade atual. Sob estas condições, uma das alternativas para a geração de energia, com alta eficiência e desprezível emissão de gases poluentes, é a pilha a combustível. Estas representam atualmente uma das alternativas mais promissoras para aplicações como fonte de energia elétrica em sistemas estacionários e móveis, por exemplo, como estações de geração descentralizada, unidades de geração auxiliar, estações de geração distribuída, para geração embarcada, entre outras.

Pilhas a combustível são dispositivos de conversão de energia química em energia elétrica e calor pela combinação eletroquímica de um combustível com um oxidante. Existem vários tipos de pilhas a combustível que são classificadas de acordo com o tipo de eletrólito e temperatura de funcionamento. As pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS) possuem as mais altas temperaturas de funcionamento entre todos os tipos de pilhas a combustível. Esta particularidade confere a estas pilhas a combustível importantes propriedades operacionais, tais como: maior eficiência; menor sensibilidade aos contaminantes do combustível; maior disponibilidade de energia térmica para a co-geração; e, especialmente, maior versatilidade de combustível. Isto significa que não somente o hidrogênio com grau de pureza pode ser utilizado como combustível, mas também monóxido de carbono, o gás de síntese, e outros combustíveis ricos em carbono, como biogás, alcoóis e hidrocarbonetos [1].

As PaCOS representam um dos mais atrativos sistemas em estudo da eletroquímica moderna, mas um entrave imediato ao amplo desenvolvimento desta tecnologia está relacionado às pilhas a combustível que operam somente com o

combustível hidrogênio. A grande maioria do hidrogênio produzido hoje é originado por reforma a vapor de hidrocarbonetos e alcoóis. Assim sendo, se a reforma de hidrocarbonetos e alcoóis é realizada no interior da pilha a combustível, o sistema se torna mais complexo, caro e de difícil controle; se a reforma for feita externamente, as questões de armazenamento, infra-estrutura de distribuição precisam ser resolvidas. Além disso, a reforma quase inevitavelmente leva à perda significativa de eficiência [2]. No entanto, se os combustíveis, hidrocarbonetos e alcoóis puros forem diretamente processados na PaCOS, sem nenhum pré-processamento, o anodo pode catalisar a formação de carbono, impedindo assim, sua atividade.

Deposição de carbono na região de tripla fase reacional do anodo desativa progressivamente a atividade eletroquímica local, impedindo as reações eletroquímicas desejáveis, as quais são responsáveis pela conversão da energia química em energia elétrica [3]. Anodos convencionais de PaCOS são compostos de óxido de níquel, que é reduzido a níquel metálico nas condições de operação, agindo como um catalisador eletroquímico e um condutor eletrônico, e de zircônia estabilizada com 8% em mol de ítria (ZEI), que é o elemento condutor de íons O^{2-} [3]. Este anodo é bem conhecido e eficiente material de anodo de PaCOS que opera com gases ricos em hidrogênio, tornando-se, no entanto, ineficaz se a pilha a combustível é alimentada com combustíveis ricos em carbono [4, 5], especialmente o etanol, devido à intensa deposição de carbono.

Na verdade, a formação de carbono é em geral termodinamicamente favorecida com combustíveis hidrocarbonetos e alcoóis no ambiente de baixa fugacidade de O^{2-} que existe no compartimento do anodo, a menos que haja também uma grande quantidade de vapor [4, 5]. Assim, a abordagem convencional para evitar a formação de carbono é simplesmente adicionar vapor d'água ou oxigênio ao combustível. No entanto, além da complexidade de um sistema no qual o vapor é adicionado ao combustível, este é efetivamente um diluente que reduz a concentração do combustível no anodo.

Deste modo, a utilização direta de combustíveis hidrocarbonetos e alcoóis puros não é possível, em geral, para anodos que catalisam a formação de carbono. Isso requer o desenvolvimento de materiais de anodo que necessitam ter as características do anodo convencional de uma pilha a combustível de óxido sólido, além de ser funcionalizado para a resistência à deposição de carbono e para realizar a oxidação direta do combustível puro ou a reforma do mesmo. Em qualquer uma dessas situações, é provável que a decomposição térmica do combustível ocorra no sistema de alimentação da pilhas a combustível [6].

Um dos campos de aplicação mais promissor para a PaCOS que utiliza diretamente o combustível hidrocarbonetos e alcoóis puros é a geração de energia estacionária com potência superior a 1kw. Há um crescente interesse no desenvolvimento de PaCOS em sistemas de geração distribuída de eletricidade a serem utilizados em aplicações estacionárias. Nestes tipos de aplicações, é conveniente utilizar combustíveis líquidos com alta densidade de energia, em vez, de gás natural, o que simplificaria o sistema tanto quanto possível, eliminando unidades de reforma e a etapa de purificação de combustíveis. Para esta aplicação, muitos combustíveis têm sido sugeridos, e entre eles o etanol mostra-se bastante atrativo, pois é um combustível líquido, de estocagem fácil e segura; contém o grupo OH, que facilita o processo de reforma e ou oxidação direta; é renovável, podendo ser obtido de várias fontes de biomassa [6].

No Brasil, o etanol é produzido a partir da cana-de-açúcar e é comumente utilizado em automóveis. No país, cerca de 90% da frota dos novos veículos leves é composta com veículos *flex fuel*. A opção de escolha do combustível é do consumidor e ocorrerá principalmente em função da economicidade. Os rejeitos da safra de cana de açúcar são também usados em usinas térmicas para geração estacionária de eletricidade para a indústria. Como resultado, o etanol é produzido em larga escala no Brasil, o que conduz a um cenário em que se visualiza a expansão da produção e do consumo. A Figura 1, do Plano Nacional de Energia 2030, do Ministério de Minas e

Energia, mostra este cenário entre as décadas de 1990 e 2030 [7]. Deste modo, o etanol é de fácil acesso em todo o país, o que pode facilitar a sua utilização para geração distribuída de eletricidade, especialmente em áreas remotas desconectadas da rede, utilizando modernas, altamente eficientes, silenciosas e compactas pilhas a combustível de óxido sólido de baixas potências. Esse dispositivo tem a vantagem de alta eficiência sem produção de poluentes como NO_x e SO_x e redução na emissão de CO_2 [6, 8]. Além disso, quando o etanol puro é alimentado diretamente na PaCOS, torna-se mais simples, mais barato e produz um projeto avançado de balanço de planta para eliminar as complexas plantas químicas que são usadas para promover a purificação e a reforma do combustível.

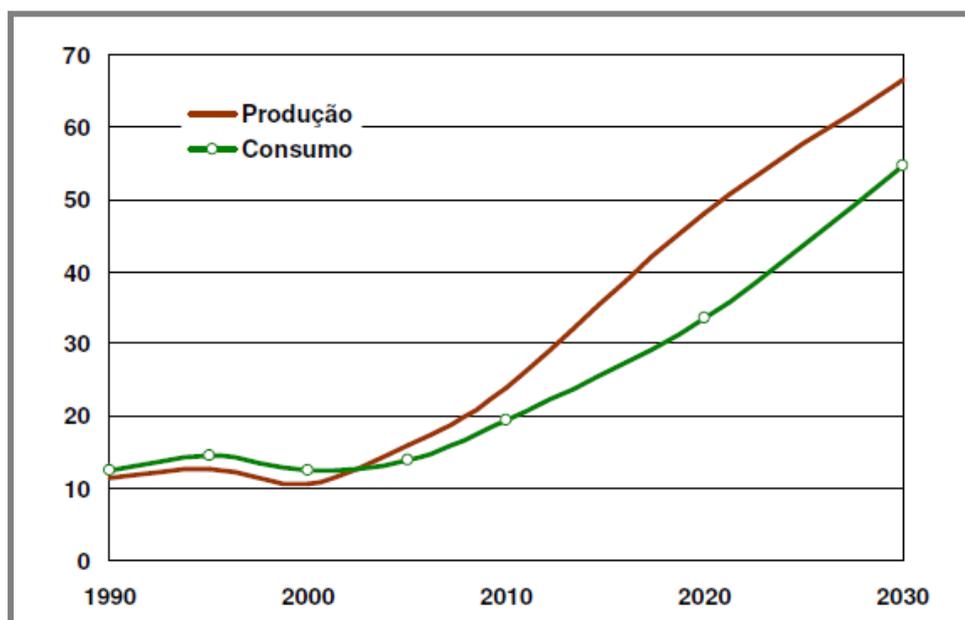


Figura 1: Projeção da produção e do consumo de etanol (bilhões de litros por ano) [7].

A utilização direta de etanol anidro em PaCOS depende diretamente do eletrocatalisador utilizado, tipo de precursores, métodos de preparação, bem como das condições operacionais. Neste contexto torna-se necessário a pesquisa de novos materiais de anodo de PaCOS. O objetivo deste trabalho é, portanto, desenvolver anodos funcionais para a utilização direta de etanol anidro enfatizando características

de um anodo convencional, tais como: boa adesão ao eletrólito, níveis adequados de porosidade, de condutividade iônica e eletrônica, de tortuosidade e de reatividade eletroquímica, mas também criar novas funcionalidades, que inclui a resistência à deposição de carbono, a resistência à contaminação por impurezas e a capacidade de promover a oxidação eletroquímica do etanol e dos produtos formados pela decomposição ou oxidação parcial das moléculas do combustível.

A presente tese foi dividida em capítulos independentes, objetivando uma maior clareza dos tópicos a serem estudados. O segundo capítulo apresenta uma revisão bibliográfica a respeito dos temas relevantes a este estudo. No terceiro capítulo, são apresentados os materiais e os métodos de preparação dos eletrocatalisadores, anodos e das PaCOS unitárias, bem como as condições, os equipamentos e as técnicas experimentais utilizados. No quarto capítulo, é abordado o estudo dos materiais precursores dos anodos desenvolvidos. No quinto capítulo, é apresentado o estudo das PaCOS Cu-(CeO₂-ZrO₂). O sexto capítulo, apresenta o estudo da síntese e caracterização do eletrocatalisador CeO₂-Al₂O₃. No sétimo capítulo, é apresentado o estudo das PaCOS Cu-(CeO₂-Al₂O₃)-(CeO₂-Al₂O₃-ZrO₂). Em todos os capítulos de estudo são disponibilizados os resultados experimentais e uma discussão destes resultados. O oitavo capítulo apresenta as conclusões gerais sobre todos os temas tratados nos capítulos precedentes. No nono e décimo capítulos, são apresentados algumas sugestões para a continuidade deste estudo e referências bibliográficas, respectivamente.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Pilhas a Combustível de Óxido Sólido: Princípio, Materiais e Aplicações

Pilhas a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS) são pilhas a combustível de elevadas temperaturas (600-1.000°C) [9] que empregam um eletrólito sólido condutor de íons. PaCOS são as mais eficientes entre todas as demais tecnologias de pilhas a combustível [9], e operam de acordo com o princípio mostrado na Figura 2. Os componentes básicos de uma PaCOS são: eletrólito, anodo, catodo, interconexões e um circuito elétrico ligado a uma carga externa. O eletrólito está em contato com os eletrodos porosos, onde as reações eletroquímicas são realizadas. No catodo, os íons de oxigênio (O^{2-}) são formados pela redução do oxigênio. Os íons de oxigênio migram para o anodo através do eletrólito, onde ocorre a oxidação das moléculas do combustível, produzindo elétrons que, por sua vez fluem para o catodo através do circuito externo. Os produtos deste processo dependem do combustível utilizado, mas são, tipicamente, eletricidade, água, dióxido de carbono e calor, sendo este último produzido pelas perdas irreversíveis. As reações eletroquímicas ocorrem dentro de 10 a 20 μm a partir da interface eletrólito/eletrodo, numa região definida como camada funcional [3, 9]. A parte externa do eletrodo, chamada de camada de condução, serve como coletor de elétrons. Os eletrodos são porosos para permitir o transporte de gás para os sítios de reação, enquanto que o eletrólito e as interconexões são densos para separar o combustível do oxidante.

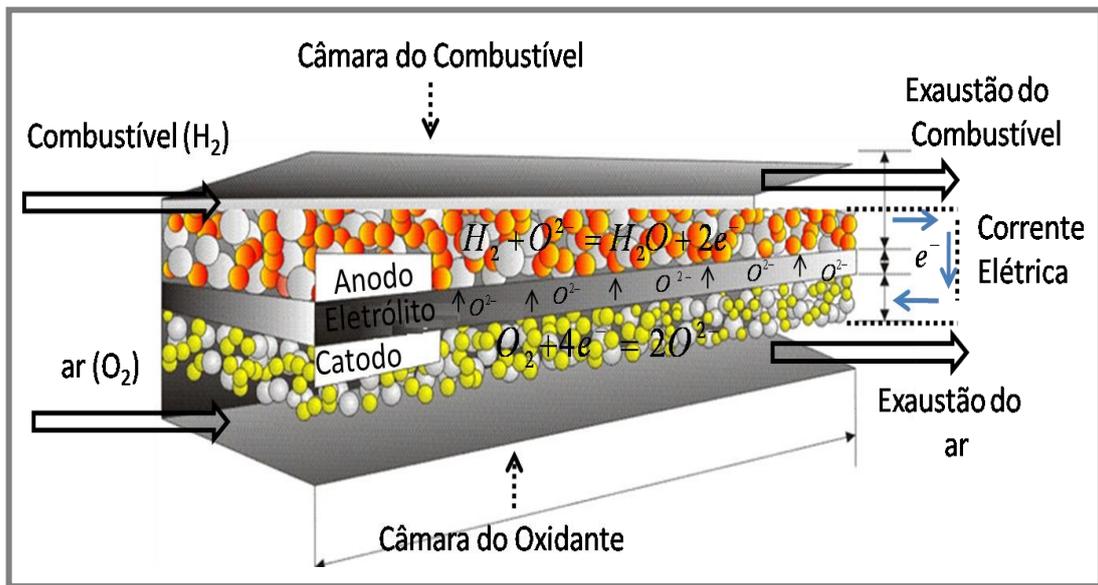


Figura 2: Esquema de uma PaCOS operando com hidrogênio como combustível, (adaptado de [10]).

Os materiais empregados nas PaCOS podem ser classificados de acordo com os componentes da pilha a combustível unitária, formada pelo eletrólito, anodo, catodo, interconector e selante. Cada um destes materiais tem propriedades específicas e deve atender a requisitos bastante rigorosos para a fabricação e operação das PaCOS. De maneira geral, componentes com propriedades otimizadas são fundamentais para o bom desempenho deste dispositivo.

Em uma PaCOS, é possível modificar o seu desempenho através de mudanças nas condições de operação. Aplicações de altas pressões, altas temperaturas, alteração na composição do gás e redução da concentração de impurezas são as principais alternativas. Para isso, os materiais constituintes de uma PaCOS devem possuir características químicas e físicas excepcionais para trabalhar sob ambientes severos. Na Figura 3, estão listados alguns dos principais requisitos necessários aos componentes de uma PaCOS. Nas demais pilhas a combustível, a possibilidade de aumentar o desempenho pela mudança de tais parâmetros é restrita por problemas associados à estabilidade e durabilidade dos componentes sob tais condições.

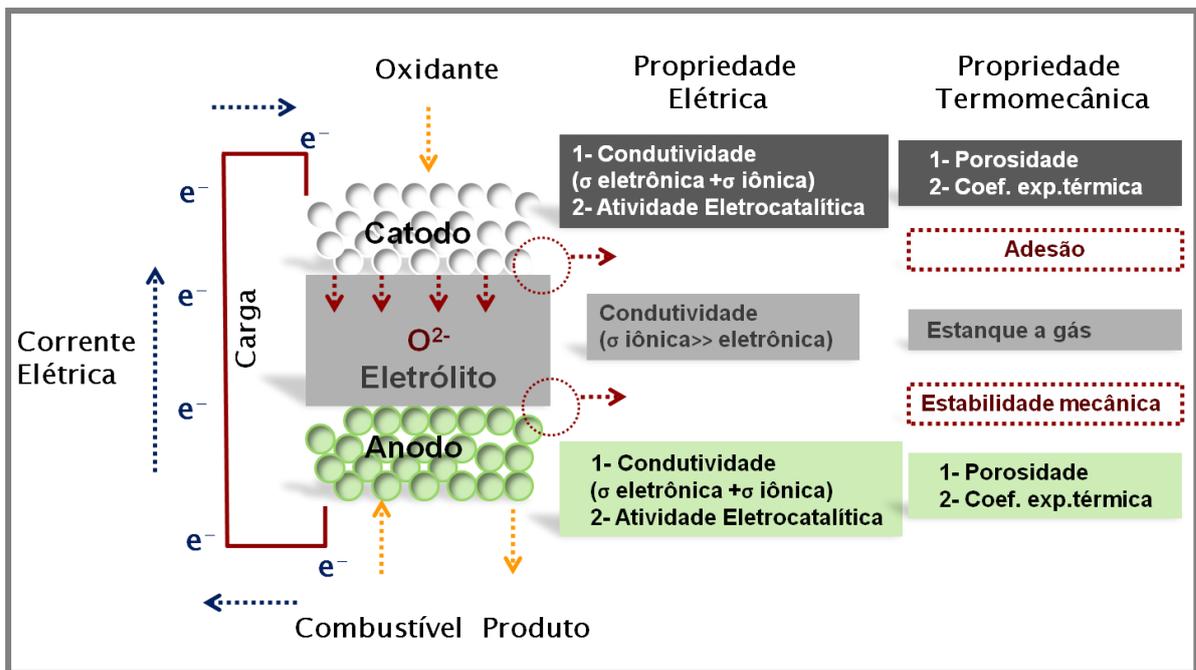


Figura 3: Características gerais necessárias aos componentes de uma PaCOS, (adaptado de [11]).

O eletrólito de uma PaCOS é uma cerâmica densa condutora de íons e os eletrodos, pelo contrário, são porosos e condutores mistos, eletrônicos e iônicos. No caso do eletrólito, as espécies conduzidas podem ser de dois tipos: íons O^{2-} , eletrólito condutor iônico, e prótons H^+ , eletrólito condutor protônico. Nas duas configurações o produto da reação é o mesmo, água. No caso da condução protônica a água se forma no catodo e no caso da condução iônica, no anodo. Os eletrólitos de condução protônica 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 [5]. Um exemplo desse tipo de eletrólito é o $BaCeO_3$, desenvolvido por Schobert [12].

Eletrólitos sólidos, condutores iônicos, se destacam porque é o valor de sua condução iônica que determina a temperatura de operação da pilha a combustível de óxido sólido [13, 14]. Para que um material possa servir como eletrólito sólido, deve possuir algumas propriedades essenciais. A principal delas é que deve ser um isolante eletrônico [14], ou seja, possuir uma condutividade eletrônica negligenciável, mas deve ter uma alta condutividade iônica [13, 14] na temperatura de operação da pilha a

combustível. Sendo um isolante eletrônico, ele faz com que a corrente eletrônica não flua internamente, sendo forçada a fluir em um circuito externo [13] e que é balanceada pela corrente iônica dentro do eletrólito. Além disso, para uma aplicação bem sucedida do material, este deve ser estável quimicamente no ambiente de trabalho [15, 16], em atmosferas redutoras e oxidantes. Deve também possuir boa estabilidade mecânica [13, 14, 15, 17], com resistência à fratura maior do que 400 MPa à temperatura ambiente, para não trincar-se durante o tempo de vida útil da pilha a combustível ou durante a sua fabricação. Deve ter coeficiente de expansão térmica compatível com os demais componentes da PaCOS e também compatibilidade química com estes materiais.

Vários materiais têm sido estudados para aplicação como eletrólito condutor iônico [8, 18], incluindo: zircônia estabilizada com 8% mol de ítria ($ZrO_2 + 8\% \text{ mol } Y_2O_3$, ZEI), que é o eletrólito adequado para operar em altas temperaturas (800-1.000°C); céria dopada com samário ($Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-\delta}$, SDC) ou céria dopada com gadolínio ($Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-\delta}$, GDC) para PaCOS que operam em temperatura intermediárias e baixas [8, 18]; e galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio ($La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$, LSGM) [18].

Já o catodo de uma PaCOS distribui o oxigênio em toda a sua superfície e em seguida, quando o mesmo atinge a interface entre o gás oxidante (ar ou oxigênio) e o eletrólito, ocorre a redução com os elétrons provenientes do circuito externo, gerando íons O^{2-} que atravessarão o eletrólito, motivado pelo gradiente de concentração de oxigênio. Então, as principais funções do catodo são catalisar a reação de redução do oxigênio e conduzir os elétrons do circuito externo até o sítio da reação de redução e, portanto, devem apresentar alta condutividade elétrica; compatibilidade química, física e térmica com os outros componentes da pilha a combustível; estabilidade em ambientes oxidantes; alta atividade eletrocatalítica para dissociação do oxigênio; porosidade, condutividade mista, eletrônica e iônica [8, 18].

A maioria dos catodos de PaCOS são óxidos tipo perovskita. Manganita de lantânio dopada com estrôncio ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$, LSM) é o catodo comumente utilizado em altas temperaturas. Devido à baixa condutividade iônica e eletrônica do LSM em temperaturas abaixo de 800 °C, outros materiais catódicos são considerados, tais como, Cobaltita de Lantânio dopado com Estrôncio e Ferro ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$, LSFC), e Cobaltita de Bário dopada com Estrôncio e Ferro ($\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, BSFC) [19-23]. Compostos baseados em lantânio reagem com ZEI formando uma camada isolante de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [9], mas esse problema pode ser evitado utilizando, por exemplo, uma camada intercalada com materiais a base de céria [22, 24].

O anodo de uma PaCOS tem por função promover a reação de oxidação eletroquímica dos combustíveis. As reações de anodo ocorrem nas regiões de tripla fase, que consiste no sítio onde estão em contato o gás, o eletrólito e o eletrodo. Os mecanismos das reações eletroquímicas e a extensão do contorno de tripla fase disponível para estas reações são os principais responsáveis pelos processos de polarização do anodo; entretanto, no atual estágio de desenvolvimento, a perda ôhmica associada ao anodo é pequena comparada à queda de tensão total de uma pilha a combustível de óxido sólido [25, 26, 27].

A escolha e as propriedades do anodo de uma pilha a combustível de óxido sólido estão diretamente relacionadas com o combustível utilizado [8, 18, 20]. O material de anodo deve possuir nas condições de operação da pilha a combustível boa estabilidade física e química, compatibilidade química e estrutural com o eletrólito e o interconector, alta condutividade eletrônica e iônica e atividade catalítica para a oxidação do combustível. Um aspecto importante da estabilidade exigida é a manutenção da integridade estrutural em todas as faixas de temperaturas a que este componente está sujeito: da temperatura de sinterização durante a fabricação até as condições normais de operação e ciclagens [9, 14]. A compatibilidade com os demais componentes implica na ausência de interdifusão dos elementos constituintes ou na

formação de camadas de produtos de reação que possam interferir na funcionalidade do anodo [8, 25]. Ela também implica em uma compatibilidade de propriedades, como o coeficiente de expansão térmica, para minimizar tensões durante as variações de temperatura na operação da pilha a combustível. De maneira geral, o desempenho do anodo é definido por suas propriedades elétricas e eletroquímicas e, portanto, tem uma forte dependência com a sua microestrutura [8, 14, 25]. Desta forma, o controle de parâmetros como composição, tamanho e distribuição de partículas e de poros é muito importante para a otimização do desempenho do material de anodo de uma pilha a combustível de óxido sólido, pois a porosidade, tamanho de poros e tortuosidade são fatores que irão afetar o fluxo de gás no anodo e, portanto, a taxa de reação. É necessário haver uma porosidade entre 20-40% em volume para facilitar o transporte de massa dos gases que compõem os reagentes [25].

Desde os primeiros estágios de desenvolvimentos da PaCOS, o material escolhido para o anodo é um composto de níquel e zircônia estabilizada com ítria (cermet Ni/ZEI), que fornece excelente desempenho eletroquímico e boa estabilidade em atmosfera de H_2 [5, 27]. A presença de ZEI fornece a condutividade iônica ao cermet, estendendo os sítios para a reação eletroquímica, e reduz o coeficiente de expansão térmica, melhorando assim, a compatibilidade com o eletrólito. Além disso, a presença de ZEI inibe a sinterização de Ni durante a operação, melhorando a estabilidade [8]. A composição e a microestrutura dos eletrodos são fatores chave para a obtenção de alta condutividade eletrônica e iônica, e alta atividade eletroquímica. No anodo convencional de Ni/ZEI, o Ni tem duas principais funções: catalisar a oxidação do combustível e conduzir elétrons.

Apesar das inúmeras vantagens, o anodo cermet Ni/ZEI tem três principais desvantagens. A primeira é o envenenamento com enxofre ou cloro, fato que ocorre após a exposição a 1.000 °C aos combustíveis contendo tão pouco como 1 ppm de H_2S , e menos de 50 ppb a 750 °C [9]. Desta forma, H_2 reformado exige dessulfurização, mesmo quando obtido a partir de combustíveis que contém baixo teor

de enxofre [28]. Outro forte contaminante para anodos de Ni/ZEI é o HCl, que envenena o eletrocatalisador de forma irreversível quando exposto a concentrações superiores a 200 ppm [5, 28]. A segunda desvantagem do anodo Ni/ZEI é a instabilidade mecânica causada pelo ciclo redox, processo mostrado nas Figuras 4 (a e b). Anodos de Ni/ZEI são preparados pela redução de óxido de níquel (NiO), mas, quando re-exposto ao ar, especialmente em altas temperaturas, ocorre a modificação da microestrutura com um conseqüente aumento do volume de Ni para NiO, Figura 4 (b).

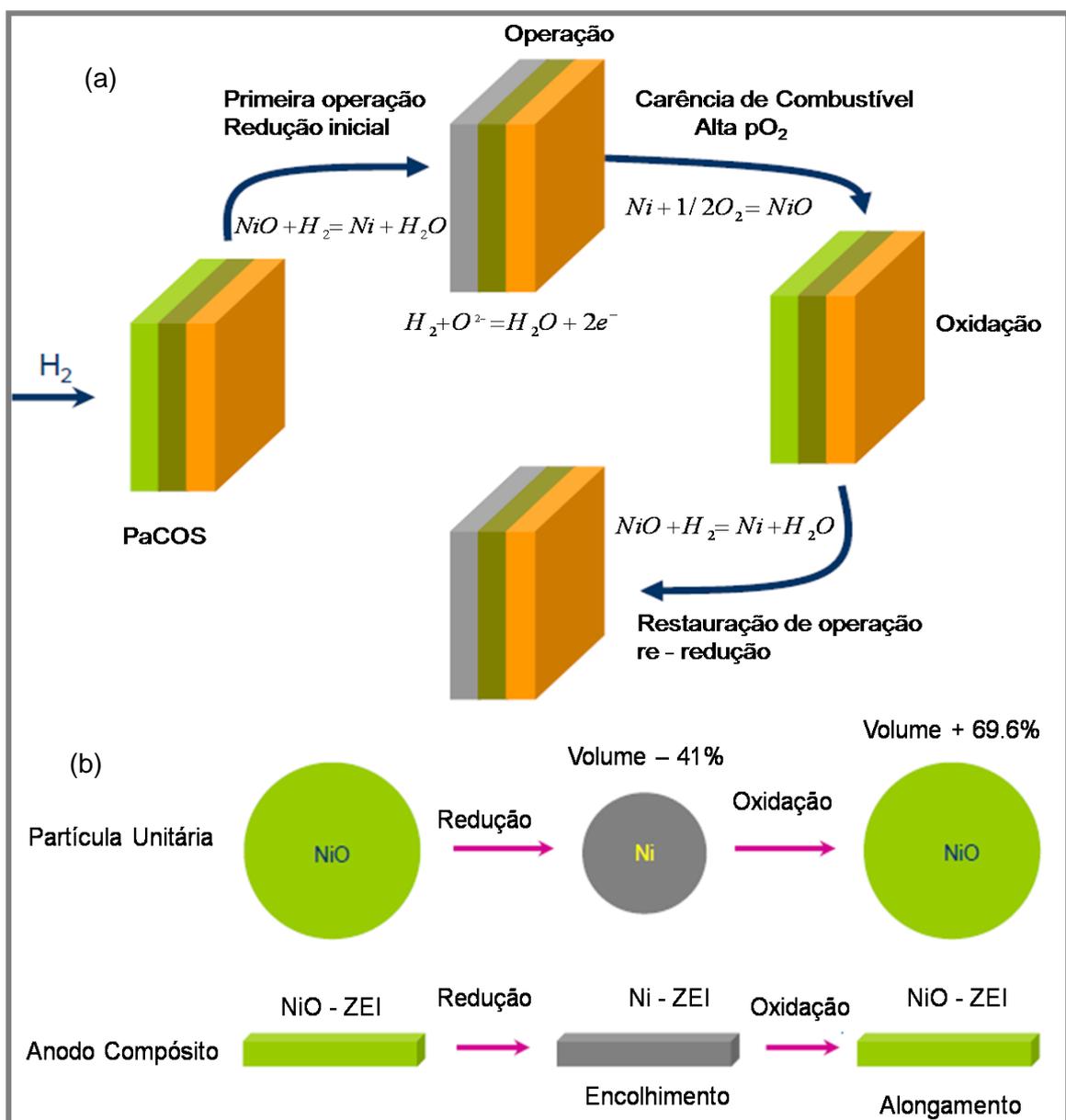


Figura 4: Problema do ciclo redox do anodo cermet Ni-ZEI, a) processo redox e b) mudança dimensional, (adaptado de [29]).

Essas mudanças de fase durante o ciclo redox geram tensões internas na estrutura levando a trincas e, eventualmente, a delaminação [29]. A terceira desvantagem dos anodos de Ni/ZEI é a suscetibilidade à formação de carbono. Apesar de Ni ter excelentes propriedades catalíticas para a reforma e/ou oxidação direta do gás natural, a exposição à hidrocarbonetos e alcoóis pode resultar em perda de desempenho e danos microestruturais irreversíveis.

As PaCOS são tradicionalmente desenvolvidas para a geração de energia estacionária com potência superior a 5-10kW [9]. Para esta aplicação, a PaCOS pode ser integrada com as unidades de reforma e dessulfurização. Assim, Ni/ZEI é um material anódico para PaCOS quando esta é operada preferencialmente com combustíveis, tais como, H₂ e gás de síntese.

A alta temperatura de operação da PaCOS permite uma versatilidade de combustíveis através da utilização direta de hidrocarbonetos. Na verdade, o foco das recentes pesquisas no desenvolvimento da PaCOS é o uso de combustíveis hidrocarbonetos e alcoóis disponíveis, assim como, a redução da temperatura de operação para igual ou menor que 600 °C, que ainda é compatível com o funcionamento da PaCOS com outros combustíveis além do hidrogênio.

A Figura 5 apresenta um esquema com os principais combustíveis utilizados para operação em PaCOS, que incluem: gás natural, etanol, metanol, propano e propeno, gasolina, diesel e kerosene, gás de mina de carvão, gás de aterro e de esgoto [1, 6]. Estes combustíveis podem ser processados no corpo da PaCOS por reforma interna ou utilização direta. Neste contexto, a pesquisa de PaCOS visando a utilização direta de etanol pode ser considerada como um importante nicho tecnológico que pode ser desenvolvido no Brasil.

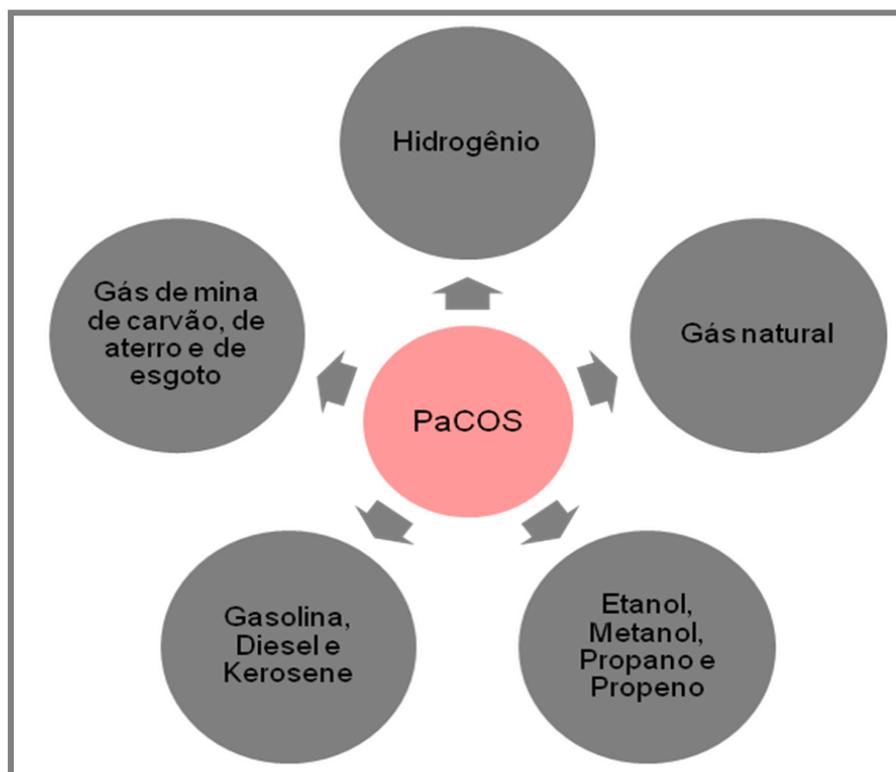


Figura 5: Combustíveis para PaCOS.

Com o uso de hidrocarbonetos e/ou alcoóis em PaCOS, a infra-estrutura disponível pode ser utilizada, pois os mesmos são mais fáceis de transportar e estocar, sendo alguns bastante estáveis em condições ambientes, não requerendo assim, processamento antes do uso. Além disso, hidrocarbonetos e alcoóis são mais eficientes na produção de energia. Metano, por exemplo, produz oito elétrons por molécula, enquanto que o hidrogênio produz somente dois elétrons. Esta vantagem pode ser aumentada com o uso de etanol como combustível que produz doze elétrons por molécula quando oxidado diretamente na PaCOS.

2.2. Região de Tripla Fase Reacional do Anodo

O desempenho de uma PaCOS depende, intensamente, da estrutura do anodo, que é determinada pelo método de fabricação. Além disso, em alguns aspectos as reações eletroquímicas são bastante diferentes das reações heterogêneas normais. Por isso, é necessário considerar a forma pela qual o anodo trabalha em escala

microscópica [30]. As reações eletroquímicas ocorrem somente na região de tripla fase (RTF), que é a região onde estão em contato o eletrólito, a fase do metal condutor de elétrons e a fase gasosa. A região entre o eletrólito e o anodo, onde existe a RTF, é mostrada na Figura 6. Se houver uma “*pane*” na conectividade em alguma das três fases, a reação não ocorre. Se os íons O^{2-} conduzidos através do eletrólito não podem atingir os sítios das reações; se as moléculas do combustível em fase gasosa não podem alcançar os sítios das reações; ou se os elétrons não podem ser removidos dos sítios, então esse sítio não pode contribuir para o desempenho da PaCOS. Embora, a estrutura e a composição afetem nitidamente o tamanho da RTF, vários métodos teóricos e experimentais têm sido utilizados para avaliar que esta região não se estenda mais que aproximadamente 10 μm do eletrólito para o eletrodo [30].

Assim, o conceito de RTF tem importantes implicações na otimização de anodos. As partículas de ZEI isoladas, como as marcadas com - a - na Figura 6 [30], não contribuem para o desempenho eletroquímico, pois os íons, a partir do eletrólito, não podem alcançar a interface metal-óxido nessa posição. Na catálise heterogênea normal, a otimização da área superficial, com a redução do tamanho das partículas, geralmente aumenta a reatividade. Para a oxidação eletroquímica no anodo, o aumento da área superficial somente contribuirá se for possível assegurar que há boa conectividade iônica entre o eletrólito e os sítios ativos [30]. Outra forma de dizer isto é que as partículas do material de eletrólito que se estendem para dentro da região do anodo, como mostrado na Figura 6, devem ter comprimento e espessuras compatíveis ao tamanho da região onde existe a RTF, na ordem de alguns microns [30, 31, 32]. Comparado aos materiais catalíticos, estas partículas são muito grandes e correspondem a materiais com áreas de superfície específica muito baixas [30]. Similarmente, partículas de metal isoladas, como as marcadas com - b - na Figura 6, também serão ineficazes, embora haja boa ligação iônica ao eletrólito. Neste caso, os elétrons formados pela reação eletroquímica não podem ser transportados para o circuito externo [30, 31, 32].

Deve-se ressaltar que essa descrição simplificada da RTF não leva em conta o fato de que alguns óxidos têm condutividade mista, iônica e eletrônica, e que esses óxidos são muitas vezes adicionados ao anodo. Estes óxidos mistos não têm condutividade eletrônica suficiente para substituir o metal em PaCOS de alto desempenho, sendo assim, a discussão da Figura 6 no parágrafo anterior permanece a mesma. No entanto, é importante destacar que a adição de óxidos mistos irá ampliar os sítios onde ocorrem as reações eletroquímicas [32].

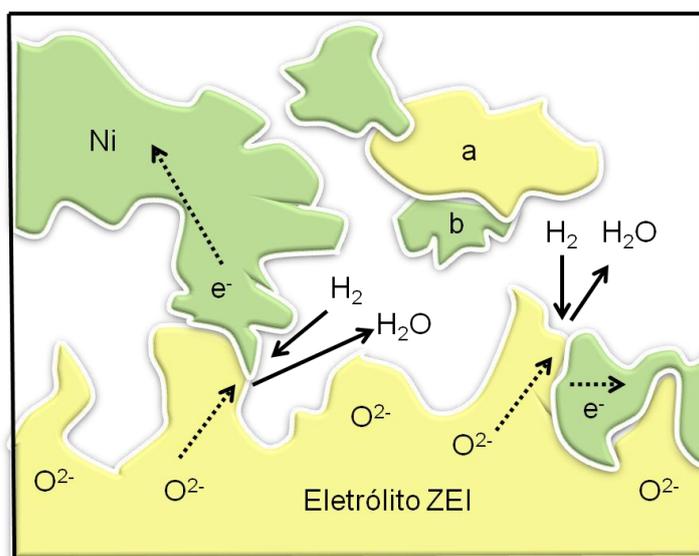


Figura 6: Esquema da região de tripla fase reacional (RTF), em um anodo de PaCOS. (a) Uma partícula ZEI não ativa, (b) Uma partícula de Ni, não ativa, (adaptado de [30]).

O esquema apresentado na Figura 6 tem importantes decorrências na síntese do anodo. Obter eletrólito com partículas que se estendam para dentro do anodo requer alta temperatura de sinterização. Quando as partículas dos óxidos são simplesmente pressionadas, juntas, a baixas temperaturas, haverá grande resistência dos contornos de grão que impedirá o fluxo livre de íons de oxigênio [30]. Remover a resistência do contorno de grão entre, tipicamente, partículas de ZEI, requer uma temperatura de sinterização de pelo menos 1.300 °C, porém, alguns materiais componentes do anodo e do catodo podem não ser compatíveis com altas temperaturas, devido a reações do estado sólido entre os materiais ou fusão de alguns

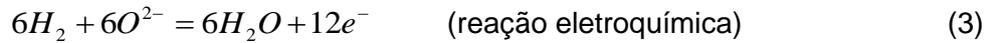
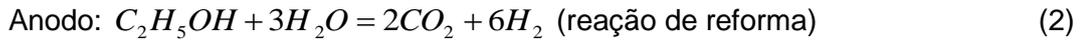
componentes [30]. Por exemplo, o problema da reação em estado sólido entre o catodo de LSM e o eletrólito ZEI, com conseqüente formação da camada isolante de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, como descrito no item 2.1.

Pelo pressuposto, está bem claro que os gradientes de campo elétrico só podem ocorrer perto da RTF. Longe desta região, a fase óxido é completamente inerte, mas fornece apoio estrutural ao anodo. A fase metal no anodo longe da RTF é necessária para fornecer condutividade eletrônica e pode também contribuir para a reforma e/ou oxidação direta, se o metal é cataliticamente ativo. Não é possível, porém, ter um gradiente de campo elétrico significativo na fase metal na ausência de grandes fluxos de corrente, de modo que as propriedades eletrocatalíticas da fase metal serão afetadas, exatamente, da mesma forma como quando se aumenta o potencial do metal pelo contato com uma bateria. Além disso, não é possível que os íons O^{2-} passem além da RTF para anodo metálico, em atmosfera intensamente redutora encontrada no anodo [30]. As propriedades eletrocatalíticas do óxido e do metal, além da região de interface eletrodo-eletrólito, serão aquelas dos materiais, na ausência de uma pilha eletroquímica.

2.3. Modos de Operação da PaCOS com Hidrocarbonetos e Alcoóis

Diferentes modos de operação são possíveis em uma PaCOS quando esta é alimentada com combustíveis hidrocarbonetos e alcoóis. Estes modos são: reforma externa, reforma interna, oxidação parcial e utilização direta. Nos três primeiros casos, o objetivo é converter completamente o combustível em gás de síntese, o qual, posteriormente, é eletroquimicamente oxidado. Os processos de produção de gás de síntese são classificados em reforma a vapor, reforma a seco, oxidação parcial e reforma autotérmica, de acordo com o tipo de oxidante utilizado [6, 9].

A reforma a vapor do etanol, por exemplo, é representada pela Equação (2), seguida pela oxidação eletroquímica de hidrogênio, Equação (3).



O monóxido de carbono pode ser formado pela reação de reforma parcial, de acordo com a Equação (5).

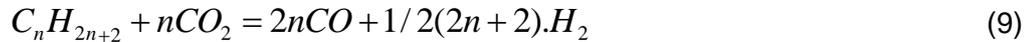


O CO produzido pode ser oxidado no anodo da PaCOS, Equação (6), ou convertido a H₂, pela reação de deslocamento gás-água (DGA), Equação (7). O H₂ produzido é oxidado de acordo com a Equação (8).



A reação de reforma a vapor, Equação (2), é altamente endotérmica, enquanto a reação DGA, Equação (7), é moderadamente exotérmica. Para as duas reações é necessário um eletrocatalisador. No anodo de Ni/ZEI, por exemplo, o acoplamento de uma reação endotérmica rápida, que é a reforma, com a reação exotérmica lenta que é oxidação eletroquímica, pode gerar graves instabilidades. Um excesso de vapor é normalmente necessário para evitar a deposição de carbono, promovendo a reação DGA e reduzindo a pressão parcial de CO [6, 9].

Na reforma a seco, o CO_2 reage com hidrocarbonetos e/ou alcoóis de acordo com a Equação (9):



Como na reforma a vapor, a reforma a seco é também uma reação fortemente endotérmica, e excesso de CO_2 pode promover a deposição de carbono, mas, por outro lado, é muito mais fácil trabalhar com o CO_2 do que com vapor d'água. Ambas, a reforma a vapor e a seco, são problemáticas no caso de baixa potência de saída, porque não há calor produzido suficiente para sustentar a reação [6, 9].

Oxidação parcial usa ar ou oxigênio para reformar hidrocarbonetos e alcoóis de acordo com a seguinte Equação (10):



Esta reação é exotérmica, em contraste com a reação de reforma a vapor, altamente endotérmica. Assim, parte da energia do combustível é perdida, o que reduz a eficiência do sistema [9]. Além disso, os eletrocatalisadores não costumam apresentar alta seletividade para CO e H_2 e alta resistência à deposição de carbono. Deste modo, a oxidação parcial é adequada para aplicações portáteis de pequena escala, onde requer um sistema simples de rápido arranque ao invés de eficiência do sistema [6, 9].

Já a reforma autotérmica associa a reforma a vapor à oxidação parcial. Neste caso, ambos, o ar e a água (e parcialmente CO_2), reagem com o combustível de acordo com as Equações (2, 5, 7, 9 e 10). A reforma autotérmica requer um planejamento mais simples do que a reforma a vapor, tem um sistema mais eficiente

que o da oxidação parcial, e pode ser utilizada para levar uma PaCOS de zero de potência para operação em plena potência [6].

Em uma PaCOS, o processo de reforma externa é feito após a dessulfurização, utilizando uma unidade externa, Figura 7 (a) [6]. Este tipo de planejamento é mais apropriado para sistemas estacionários de grande escala com produção combinada de calor e geração de energia elétrica. No entanto, para aplicações de pequena escala e particularmente para sistemas portáteis, a complexidade e o tamanho total do sistema devem ser reduzidos através da eliminação do reformador externo e das unidades anexas [33], e a reforma do combustível ocorre no interior da PaCOS. Este tipo de projeto é conhecido como reforma interna e usa o calor gerado pela oxidação eletroquímica e outros processos não reversíveis, para compensar as necessidades de calor nas reações de reforma.

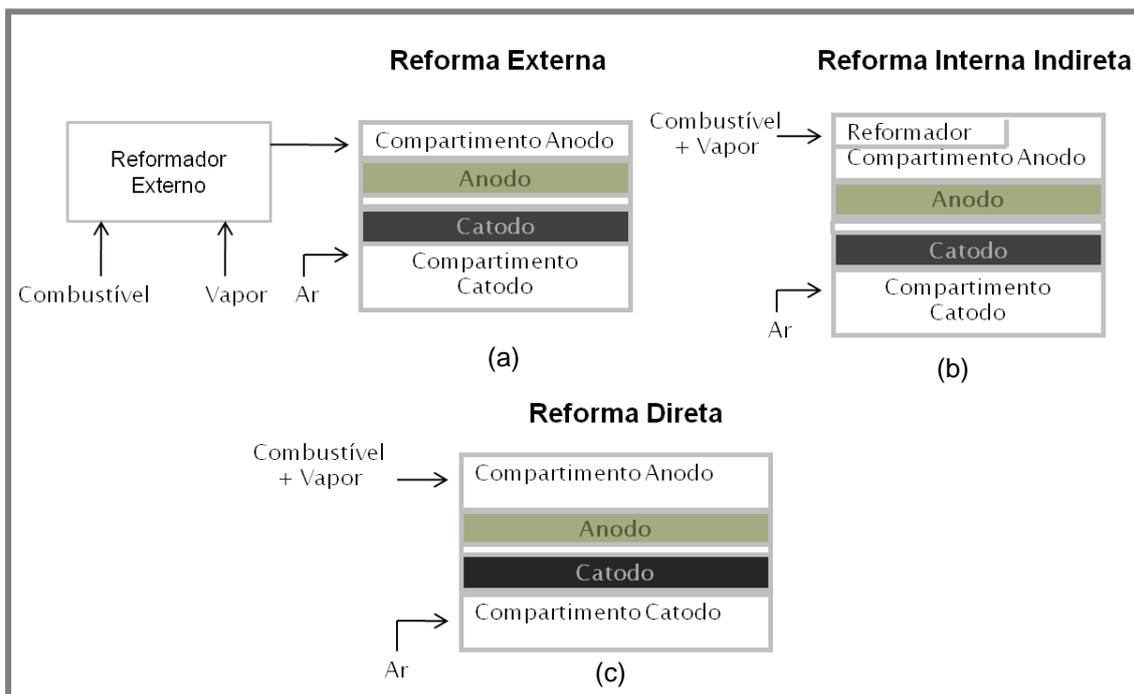


Figura 7: Esquema dos modos de operação da PaCOS, (a) reforma externa, (b) reforma interna indireta e (c) reforma direta, (adaptado de [6]).

A reforma interna pode ser alcançada, indiretamente, como mostrado na Figura 7 (b), usando dentro da PaCOS um reformador específico para a reforma ou

diretamente no anodo, conforme apresentado na Figura 7 (c). Para a reforma interna indireta, é necessário um “*catalyzed hardware*”, no qual as superfícies dos canais de fluxo, no compartimento do anodo, são cobertas por uma fina camada do catalisador de reforma [6, 34]. Este modo de operação é mais simples e menos onerosa do que a reforma externa, mas o ajuste da reação de reforma para a oxidação eletroquímica é complicado, de modo que a maioria dos combustíveis são convertidos em gás de síntese, sem o combustível residual atingir o anodo [9]. A vantagem da reforma interna indireta na PaCOS é que o catalisador de reforma pode ser utilizado em forma ultra dispersa [9], caso em que os metais nobres podem ser economicamente competitivos. Os problemas neste tipo de operação são a presença de gradientes de temperatura e a deposição de carbono. Há também aumento de sinterização causada quando o vapor entra em contato com o anodo de Ni/ZEI [6].

Na reforma interna direta na PaCOS o anodo deve ter três diferentes funções: reformar o combustível; catalisar a oxidação eletroquímica de H₂ e CO; e fornecer caminhos para os elétrons [9]. Parte do calor gerado, na camada funcional, pelas reações eletroquímicas, é utilizado para reformar o combustível na camada de condução. A presença de gradientes de temperatura e coque são as principais limitações para este modo de operação [6]. Pesquisas sobre reforma interna direta em PaCOS com anodo de Ni/ZEI se limitam quase exclusivamente a metano [6, 35-43].

A oxidação parcial e a reforma autotérmica em PaCOS é conceitualmente semelhante à reforma interna indireta. Neste caso, deve, também, ser utilizado um eletrocatalisador específico para a oxidação parcial do combustível. Poucos estudos sobre este modo de funcionamento têm sido publicados [6, 44-46].

Utilização direta de hidrocarbonetos e/ou alcoóis em PaCOS é o mais simples e, em princípio, o mais eficiente projeto, implicando que o combustível seja adicionado diretamente no anodo, sem qualquer tratamento preliminar e/ou adição de oxidante [9], como mostrado na Figura 8. A reação anódica pode ser a oxidação eletroquímica dos

produtos formados pela decomposição ou oxidação parcial das moléculas do combustível.

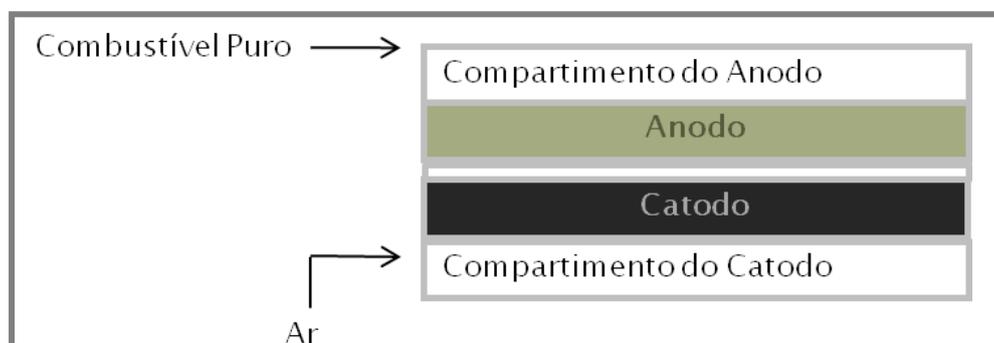
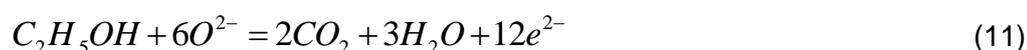


Figura 8: Esquema do modo de operação de PaCOS com utilização direta do combustível.

A oxidação eletroquímica direta de etanol em uma PaCOS pode ser representada pela seguinte Equação (11) [6]:



A equação (11) descreve apenas a reação da meia-PaCOS anódica (reagentes e produtos) e não o mecanismo eletroquímico propriamente dito, que provavelmente provem de múltiplas etapas de troca de elétron [6, 47].

O principal problema da utilização direta de etanol em PaCOS é a desativação rápida e irreversível do anodo causada pela deposição de carbono. Teoricamente, é possível remover o carbono pela reação com os íons de oxigênio, de acordo com as Equações (12 e 13) [6, 9].



De fato, o carbono depositado próximo ao limite de tripla fase reacional é removido em uma determinada densidade de corrente quando a PaCOS é operada

fora dos limites de deposição de carbono, indicando que os depósitos de carbono sólidos podem ser oxidados eletroquimicamente [6, 48-50]. Horita *et al.* [48], demonstraram o processo de remoção de carbono pela reação com O^{2-} . No entanto, segundo estes autores [48], a reversibilidade ao envenenamento pela deposição de carbono depende rigorosamente do material do anodo [48].

Há desvantagens em utilizar a reforma em comparação com a utilização direta em um anodo ideal, ou seja, que pode tolerar hidrocarbonetos ou alcoóis secos. As desvantagens são: (1) a reforma a vapor requer considerável quantidade de água no combustível (normalmente uma relação de aproximadamente dois de vapor para um de carbono (V:C), o que resulta em diluição do combustível. Isto tem um efeito negativo sobre a força eletromotriz (FEM) da pilha a combustível, e assim, a eficiência eletroquímica é reduzida [6, 51]; (2) a reforma a vapor é um processo extremamente endotérmico, enquanto a reforma externa requer uma considerável entropia de transporte, que envolve perda de energia [6, 51]; (3) a reforma interna a vapor diretamente sobre o anodo pode causar grandes gradientes térmicos que podem danificar a pilha a combustível. Custos adicionais estão envolvidos em trocadores de calor e equipamentos adicionais para produção de vapor ou reciclagem dos gases de escape do anodo [6, 51].

2.3.1. Utilização Direta de Hidrocarbonetos e/ou Alcoóis em PaCOS

Os termos “oxidação” e “utilização” direta de hidrocarbonetos e/ou alcoóis secos em PaCOS têm sido objeto de controvérsias na literatura [4, 52]. Gorte *et al.* [3, 4, 30, 53, 54] argumentam que os hidrocarbonetos podem ser diretamente oxidados usando eletrodos baseados em céria, enquanto Mogensen *et al.* [52, 55] afirmam que apenas H_2 é oxidado em anodos da PaCOS alimentados com hidrocarbonetos secos. Isso porque, segundo estes autores, a oxidação do metano, e de outros hidrocarbonetos e alcoóis, é significativamente mais lenta que a do H_2 .

Conseqüentemente, craqueamento destes combustíveis, reforma e reação de DGA são prováveis que aconteçam em um ritmo muito mais rápido, produzindo H_2 , que é o combustível eletroquímico propriamente dito da PaCOS [6, 52, 51]. O carbono depositado por craqueamento irá reagir com a água produzida a partir da oxidação do hidrogênio para gerar monóxido de carbono e mais hidrogênio, que por sua vez podem ser oxidados. De acordo com essa linha de raciocínio [52, 55], a terminologia "oxidação direta" é inadequada, enquanto "utilização direta" seria preferível uma vez que denota apenas um modo de operação e não a química vigente. A partir deste ponto de vista, é pouco provável que ocorra a oxidação eletroquímica direta de hidrocarbonetos complexos e alcoóis, em uma única etapa. Mesmo no caso do etanol, a reação produz doze elétrons e deve certamente ocorrer em várias etapas.

Assim, tem sido argumentado que todas as reações devam ser de natureza eletroquímica para o processo ser chamado de oxidação direta. Segundo esta definição, qualquer processo que envolva a quebra dos hidrocarbonetos e/ou alcoóis sobre o material do anodo, seguido da oxidação eletroquímica dos produtos craqueados, não deve ser considerado oxidação direta. De acordo com Gorte *et al.* [3, 4, 30, 53, 54], o principal motivo para usar essa definição para referir-se à oxidação direta é que a tensão em circuito aberto (TCA) da PaCOS será igual à teórica, o potencial de Nernst, se não há outras perdas e se todas as etapas do mecanismo de oxidação são eletroquímicas.

No presente trabalho, leva-se em consideração que a oxidação eletroquímica de hidrocarbonetos e alcoóis seja improvável de ocorrer sem componentes eletrocatalíticos que promovam as cisões das ligações C-H e C-C. No entanto, primeiramente, refere-se ao uso direto de combustíveis hidrocarbonetos e alcoóis em uma PaCOS como a utilização direta em vez de oxidação direta. Em segundo lugar, reconhece-se que a mais ampla definição de utilização direta deve incluir mais o uso de combustível convencional em reforma interna, com vapor sendo co-alimentado na pilha a combustível. De fato, esta nomenclatura tem sido usada por muitos anos para

pilhas a combustível de carbonato fundido. No entanto, como reforma interna é essencialmente limitada ao metano e porque a adição de vapor com o combustível aumenta significativamente a complexidade do sistema [3], este trabalho focará principalmente o estudo em sistemas e materiais em que a PaCOS é alimentada diretamente com etanol puro, sem quantidades significativas de água, oxigênio, CO₂ e sem processamento do combustível antes de entrar na pilha a combustível. Isso porque é a aplicação final requerida para uma PaCOS que dita o projeto do sistema, o combustível e, conseqüentemente, o modo de operação. A utilização direta de um combustível líquido puro é o modo de operação mais adequado para as aplicações que requerem densidade de potência máxima, que é típico de geração de energia portátil, móvel e estacionária. Se viável, a utilização direta de um combustível líquido, com satisfatória durabilidade, é a maneira mais eficiente de converter a energia química de um combustível. Eficiência máxima significa menos emissões de CO₂ por unidade de potência produzida [6].

2.4. Etanol para PaCOS

Vários combustíveis líquidos, alternativos e tradicionais têm sido sugeridos como potencialmente aplicáveis em PaCOS para a utilização direta. No entanto, os combustíveis adequados para esta aplicação devem ser selecionados a partir da avaliação de diversos fatores. O principal fator é a tendência do combustível em formar coque a altas temperaturas (> 600 °C) e em atmosfera de redução, encontrada no compartimento do anodo [54, 56]. Outros fatores importantes são a densidade de potência e o estado físico do combustível em condições padrões, que determinam a facilidade com que o combustível pode ser armazenado e ser capaz de alimentar diretamente a PaCOS, assim como a disponibilidade e o custo do mesmo, que estão relacionados com a abundância da matéria-prima a partir da qual o combustível é

produzido e aos custos e capacidade de produção. Toxicidade e impacto ambiental também são fatores a considerar [6, 51].

O etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, EtOH) é um composto líquido, fácil de estocar, renovável, incolor e levemente tóxico, não sendo prejudicial ao meio ambiente. É um solvente versátil, completamente miscível com água e com muitos compostos orgânicos, e parcialmente miscível em hidrocarbonetos alifáticos leves [57]. Deste modo, pode ser facilmente misturado com a necessária quantidade de água e vaporizado para a geração de energia elétrica na PaCOS. A presença de um grupo hidroxila (OH) é a origem da maioria das propriedades químicas do etanol, assim como: polaridade, viscosidade e volatilidade, e higroscopicidade [57].

Etanol é normalmente comercializado em duas classes distintas: absoluto e desnaturado. Álcool absoluto ou anidro é o EtOH purificado que contém < 1% de água. Álcool desnaturado é uma mistura EtOH/ H_2O abaixo do ponto azeotrópico ($\text{H}_2\text{O} > 5\%$) [58]. Etanol é normalmente produzido a partir de qualquer matéria-prima biológica, como a cana-de-açúcar, o milho, a beterraba, o trigo e a mandioca. O etanol produzido a partir da cana-de-açúcar é, no entanto, o que apresenta as melhores condições de viabilidade econômica [7].

Nos últimos anos, a possibilidade de utilizar etanol e outros biocombustíveis como principal fonte de energia (economia do EtOH) encontrou grande apoio e criou controvérsias igualmente fortes [60]. As vantagens da utilização de etanol são a redução das emissões de CO_2 , a redução de outros poluentes (por exemplo, ozônio), e a revitalização das zonas rurais. O EtOH pode ser considerado como uma fonte de energia completamente renovável uma vez que o CO_2 produzido pela combustão do etanol é reconvertido em açúcar [60]. Além disso, dados recentes [7, 59] têm demonstrado que o balanço energético do etanol de cana de açúcar é aproximadamente sete vezes maior que o obtido pelo etanol de milho, produzido nos EUA, e quatro vezes maior do que o obtido pelo etanol de beterraba e o de trigo, utilizados na Europa.

O Brasil é líder mundial na produção de bioetanol a partir da cana-de-açúcar, utilizando-o como combustível para veículos leves (aproximadamente 90% da frota) e o bagaço de cana de açúcar para alimentar usinas térmicas para a geração de energia elétrica. Atualmente, o uso de produtos da cana de açúcar para geração de energia representa uma maior parcela da matriz energética brasileira (15,9%) do que a hidroeletricidade (14,9%) [59], tornando este combustível disponível por todo o país e, potencialmente, facilitando a geração distribuída de energia elétrica usando etanol como combustível em PaCOS.

A utilização do etanol em pilhas a combustível tem sido considerada apenas recentemente. Etanol é visto principalmente como combustível para pequenas aplicações portáteis, especialmente para locais rurais e remotos. As vantagens são que o etanol é um combustível líquido ultralimpo com razoável densidade de potência. No entanto, o etanol é mais difícil de oxidar que o H₂. A utilização direta do etanol tem sido testada em pilhas a combustível de membrana polimérica (PEM), no entanto, apenas oxidação parcial do combustível pode ser obtida [61]. A utilização do etanol como fonte de hidrogênio também está sob pesquisa [62]. A reforma interna e a utilização direta do etanol em pilhas a combustível de óxido sólido são praticamente inexploradas até o momento.

2.5. Química do Etanol a Alta Temperatura

O trabalho elétrico máximo (W_{elet}), obtido em uma pilha a combustível operando a temperatura e pressões constantes, é equivalente à variação na energia livre de Gibbs (ΔG) da reação eletroquímica [9]:

$$W_{(elet)} = \Delta G = -nFE \quad (14)$$

onde n é o número de elétrons envolvidos na reação, F é a constante de Faraday e E é o potencial de equilíbrio da pilha a combustível. A variação da energia livre de Gibbs de uma reação a uma temperatura T é geralmente expressa em função das atividades (ou fugacidade) das espécies envolvidas, que a altas temperaturas (> 500 °C) e baixas pressões (1-2atm) podem ser assumidas equivalentes às pressões parciais, P_i , ($P_i = y_i P$, onde y_i é a fração molar das espécies i e P é a pressão total). A equação de Nernst, Equação (15), é derivada da Equação (14) e resulta no potencial ideal da pilha a combustível (consultar referência [9] para integração completa):

$$E = E^0 - \frac{RT}{n.F} \ln \left(\prod_i P_i^{v_i} \right) \quad (15)$$

onde E^0 é o potencial padrão ideal da pilha a combustível a temperatura T , assumindo que todas as fugacidades são iguais a 1.

A oxidação direta do etanol, descrita pela Equação (11), corresponde à combustão completa do etanol em oxigênio puro. A variação da energia livre de Gibbs desta reação é calculada, em condições padrão, como segue:

$$-\Delta G^o_r = 2\Delta G^f_{CO_2} + 3\Delta G^f_{H_2O} - \Delta G^f_{C_2H_5OH} - 3\Delta G^f_{O_2} = -1325 \text{ kJ/mol} \quad (16)$$

Assim, pode-se calcular o potencial eletroquímico padrão da pilha a combustível:

$$E^o = \frac{-\Delta G}{nF} = \frac{1325 \times 10^3}{12 \times 96485} = 1,145 \text{ V} \quad (17)$$

A energia específica do etanol pode, então, ser calculada de acordo com a Equação 18:

$$W_{(elet)} = \frac{-\Delta G^o}{3600 \times M} = -\frac{1325 \times 10^3}{3600 \times 0.046} \approx 8,00 \text{ kWh/kg} \quad (18)$$

Cimenti e Hill [6, 63] obtiveram o potencial padrão ideal para vários combustíveis, em função da temperatura, cujos valores são mostrados através do gráfico da Figura 9. A equação de Nernst estabelece uma relação entre o potencial padrão ideal (E^0) e o potencial de equilíbrio (E) com as pressões parciais reais dos reagentes e produtos para uma determinada reação da pilha a combustível. Este potencial identifica a força eletromotriz (FEM) da pilha a combustível [6].

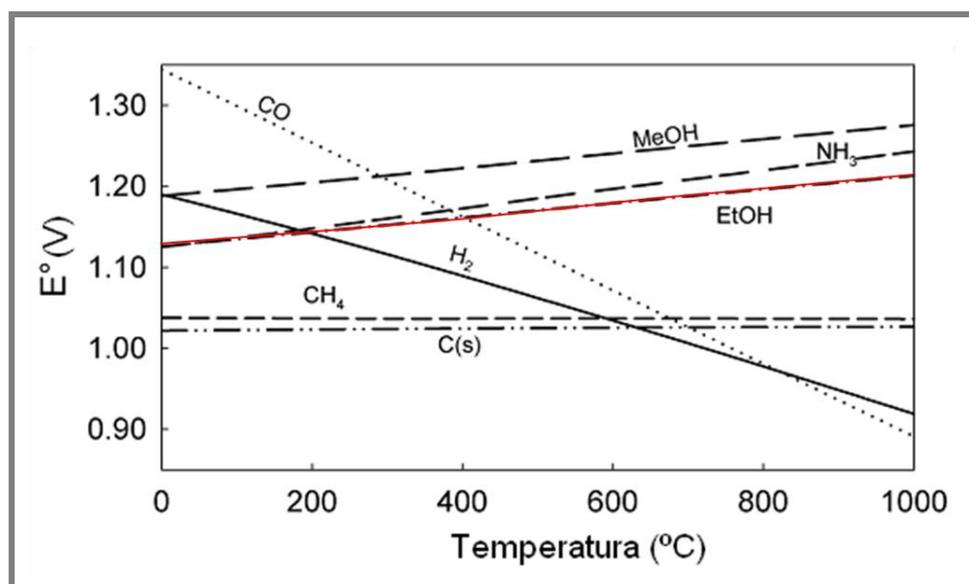


Figura 9: Potencial padrão ideal em função da temperatura para vários combustíveis, etanol (EtOH) marcado com linha vermelha (adaptado de [6]).

O potencial de equilíbrio calculado utilizando a Equação (15) é normalmente próximo ao potencial de circuito aberto (PCA) medido para PaCOS alimentada com H₂, mas para etanol, por exemplo, esse valor é sempre superestimado, e o PCA medido pode variar com o tempo [6, 63], possivelmente em resposta a mudanças na

composição anódica local geradas pela decomposição eletrocatalítica do combustível. Quando o combustível pode decompor-se dentro do compartimento anódico, é mais relevante calcular o potencial de equilíbrio juntamente com a composição de equilíbrio no compartimento anódico [6, 63].

A química de alta temperatura na câmara do anodo da PaCOS é bastante complexa quando abastecida com etanol. Muitas reações, de diferentes tipos, podem ocorrer, e, embora a utilização direta do etanol tenha sido demonstrada, o etanol alimentado pode não ser a espécie responsável pela química de transferência de carga. Antes da corrente contínua ser criada na RTF por reações de transferência de carga, a química homogênea e heterogênea desempenha um papel importante: (1) converte o etanol alimentado em outras espécies reativas, e (2) deposita carbono no anodo.

A química homogênea acontece na fase gasosa, e não está relacionada à natureza dos materiais presentes na câmara do anodo, enquanto a química heterogênea é promovida por superfícies sólidas. Assim, a química heterogênea pode ser controlada através da escolha adequada de materiais, enquanto a química homogênea dependerá apenas da pressão, da temperatura, do tempo de residência e da composição do gás de alimentação. A extensão da química homogênea será, portanto, intensamente dependente do projeto da PaCOS e do tempo em que o combustível é exposto a altas temperaturas.

Alguns dos possíveis “caminhos” de reações para a molécula de etanol no compartimento do anodo são ilustrados na Figura 10.

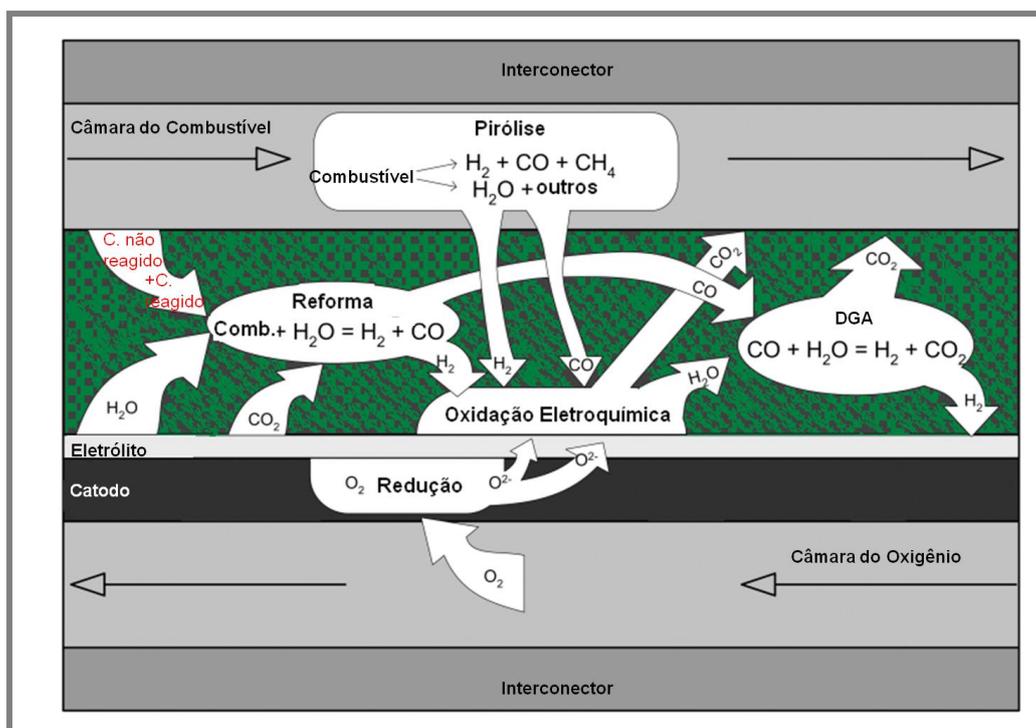


Figura 10: Esquema de uma PaCOS planar incluindo as possíveis reações envolvidas na utilização direta de etanol, (adaptado de [6]).

Etanol pode reagir em fase gasosa (pirólise) nos canais de fluxo e nos poros do anodo, formando fragmentos. Em seguida, os fragmentos da pirólise e as moléculas do combustível não reagido podem decompor-se cataliticamente na superfície (camada condutora) do anodo, produzindo mais fragmentos, incluindo intermediários adsorvidos. Depois disso, os fragmentos da decomposição térmica e catalítica - e também, possivelmente, as moléculas do combustível, não decompostas - podem sofrer oxidação parcial ou completa reagindo com os íons de oxigênio transportados através do eletrólito (oxidação eletroquímica). Os produtos da oxidação eletroquímica completa são H_2O e CO_2 . A presença de H_2O e CO_2 no compartimento do anodo pode permitir novos caminhos de reação na qual as moléculas do combustível são reformadas para H_2 e CO (reforma a vapor e seca). Neste caso, simultaneamente, H_2O reage com o CO produzido pela decomposição e reforma para resultar em mais CO_2 e H_2 . Além desses processos, a formação de carbono e as reações de remoção de coque também podem ocorrer [6, 51].

Os processos mostrados na Figura 10 dependem da temperatura de operação da PaCOS, pressão e condições de fluxo, bem como das propriedades eletrocatalíticas do anodo. A taxa de oxidação eletroquímica também é uma função da densidade de corrente na qual a PaCOS é operada. A taxa de fluxo do combustível e a corrente total determinam a utilização do combustível, que é proporcional à quantidade de H₂O e CO₂ produzidos no compartimento do anodo [6, 51]. Conseqüentemente, a importância relativa das reações de reforma e de deslocamento gás-água dependem diretamente da utilização do combustível. Esta dependência significa que a variação da corrente produzida modula os processos mostrados na Figura 10 [6, 51]. Em circuito aberto, reforma e reações de DGA são insignificantes, mas, com o aumento do consumo de combustível, a quantidade de H₂O e CO₂ produzidos aumenta, fornecendo, portanto, reagentes para as reações de reforma. Quando o consumo de combustível ultrapassa um valor crítico, a concentração de H₂O e CO₂ aumenta de tal modo que as reações de reforma tornam-se predominantes e coque não é formado [63].

2.6. Processos Pirolíticos e Eletrocatalíticos

Como observado no item 2.5, os processos pirolíticos no compartimento do anodo são importantes, principalmente para etanol que se decompõe em baixas temperaturas, pois eles influenciam a composição do gás que chega à superfície do anodo. O etanol vai primeiro passar por pirólise. Sob o efeito da alta temperatura, o etanol decompõe-se, sem nenhuma interação com a superfície eletrocatalítica ou com espécies adicionais no fluxo de entrada. As taxas das reações de pirólise dependem principalmente da temperatura, da velocidade espacial e das condições de fluxo no compartimento anódico. A presença do grupo OH, em etanol, leva a um enfraquecimento das ligações C-H, o que significa que o etanol pode ser mais reativo do que um hidrocarboneto. Poucos estudos têm sido publicados sobre a cinética da fase gasosa dentro dos canais do anodo da PaCOS [67-72]. Estes estudos

previram a tendência de formação de coque nos canais do anodo de uma PaCOS alimentada diretamente com vários combustíveis, tais como: gás natural puro [67]; n-butano [68]; metano [69]; combustível de jato (JP-8) [70]; e n-hexano [71]. Com relação ao combustível etanol, somente um trabalho foi encontrado, no qual Gupta *et al.* [72] centraram-se na tendência ao crescimento do peso molecular e formação de depósitos nas regiões não-eletrocatalíticas da PaCOS alimentada com gás butano e EtOH. Segundo estes autores, a 700 °C, para um tempo de residência de 3.0 segundos, 87% do etanol é convertido, enquanto a conversão completa é obtida a 800 °C; eles concluíram que o EtOH decompõe, principalmente em CO, H₂ e CH₄, com quantidades substanciais de H₂O e C₂H₄, que foi relacionado ao tendencioso aumento da deposição de fuligem. Neste caso, H₂O e C₂H₄ são produzidos a partir da dissociação do etanol, de acordo com a Equação (19), já o metano pode ser formado por decomposição do etanol, de acordo com a Equação (20).



Esses estudos demonstram, ainda, que importantes reações, fase gás, podem ser esperadas, mesmo na presença de grandes quantidades de vapor. A 700 °C, durante alguns segundos de tempo de permanência nos canais de alta temperatura, a maior parte do etanol será convertida. Assim, mesmo se a alimentação é com o etanol seco, apenas uma pequena fração do etanol, ou nenhuma, vai chegar à RTF e estará disponível para a oxidação eletroquímica direta.

No entanto, sabe-se que após a oxidação eletroquímica, a decomposição eletrocatalítica e a reforma do combustível no interior dos poros do anodo são os processos mais importantes na utilização direta de combustíveis líquidos em PaCOS [63]. As propriedades eletrocatalíticas do material do anodo associadas à

decomposição do combustível determinam a composição da fase gasosa. Maior conversão para H_2 e CO irá resultar em oxidação eletroquímica mais rápida, ou seja, sobrepotencial de ativação mais baixo. Decomposição eletrocatalítica e reforma podem gerar gradientes de concentração através da espessura do anodo [6, 51]. Estes gradientes dependem da atividade intrínseca do eletrocatalisador, da estrutura dos poros, da transferência de massa e das taxas de reação na camada porosa. Reações de reforma têm sido extensivamente estudadas [73-76]. As reações de decomposição eletrocatalítica têm sido pouco estudadas, e nestes casos, os estudos foram feitos em relação às reações de reforma do metanol [77-80], e são, essencialmente, inexploradas para etanol.

2.6.1. Carbono Pirolítico e Catalítico

O mecanismo de formação de carbono através de hidrocarbonetos e alcoóis é complexo. Para entender quando e como o carbono irá depositar-se, é necessário entender as reações que irão depositar e remover os carbonos. Uma distinção geral é feita entre o carbono originário da fase gasosa (carbono pirolítico) e aquele depositado com a intervenção da superfície catalítica e/ou eletrocatalítica (carbono catalítico) [6, 51, 63, 80]. Carbono pirolítico, também conhecido como fuligem, geralmente é composto por carbono amorfo, que pode ser parcialmente hidrogenado. Este mecanismo ocorre na ausência do eletrocatalisador via radical livre. As reações iniciam-se, geralmente, pela cisão da ligação C-C. Acredita-se que a formação da fuligem envolve a formação de espécies precursoras, incluindo etileno (C_2H_4), acetileno (C_2H_2), radicais como ($\bullet CH_3$, radical metila), bem como hidrogênio monoatômico e diatômico. Os precursores recombinaem para formar os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) [68, 81], que crescem e se aglomeram, em seguida, se condensam e precipitam na superfície do anodo. Uma vez que a fuligem foi depositada no compartimento do anodo, a mesma pode se reorganizar e mudar de fase, dependendo das condições locais. Este processo de envelhecimento,

geralmente, produz carbono grafítico mais estável [6, 51, 63, 80]. Como em chamas, a formação de carbono pirolítico em PaCOS não é significativa para o metano, mas é relevante para todos os outros hidrocarbonetos e alcoóis [6].

Carbono catalítico é tipicamente formado em metais (por exemplo, Ni, Fe e Co). Este problema tem sido extensivamente estudado para processos de reforma e utilização direta de hidrocarbonetos [82-86]. A morfologia do depósito de carbono depende de muitos fatores, incluindo a temperatura, o combustível [87, 88], a polarização anódica, e o tipo de eletrocatalisador utilizado. Diferentes tipos de carbono podem formar-se nas camadas funcionais e de condução do anodo. As reações na camada de condução incluem a reforma e a decomposição. A extensão dessas reações depende das condições de funcionamento do material do anodo [63, 80], bem como da composição inicial da fase gás [80, 88], e determina quais espécies atingem a camada funcional que contém os sítios com RTF. Em anodos de Ni/ZEI expostos ao metano, por exemplo, fibras de carbono formam em temperaturas de até aproximadamente 700 °C [87, 88]. Acima desta temperatura, a maior parte do carbono decompõe-se no metal, causando um aumento no volume que pode levar ao estresse e, eventualmente, rachaduras e/ou delaminação dentro da PaCOS [6, 87]. Exemplos de carbono formado *ex-situ* e *in-situ* nos anodos de Ni/ZEI expostos ao metano podem ser encontrados nas referências [87, 88]. Na RTF, na qual as reações eletroquímicas ocorrem, a quantidade de carbono formado é significativamente reduzida devido à presença de água produzida e/ou íons de oxigênio [80]. Cimenti e Hill [6, 63] submeteram anodos com diferentes composições às condições de operação da PaCOS alimentada com etanol e verificaram a deposição de carbono com diferentes morfologias. Numerosas fibras de carbono foram formadas no anodo Ni/ZEI após exposição ao etanol, enquanto vários tipos de carbono (amorfo e fibras) foram formados em Ni/CeO₂. Fibras de carbono de tamanho micrométrico foram formadas em anodos Cu/CeO₂ quando exposto ao etanol puro.

O mecanismo de deposição de carbono que ocorre sobre o Ni foi estudado por Toebes *et al.* [89] e é retratado na Figura 11 [89]. A primeira etapa envolve a decomposição de gases contendo carbono na superfície do metal. Neste processo, átomos de carbono são depositados sobre a superfície com a concomitante liberação dos produtos gasosos, tais como: hidrogênio molecular, dióxido de carbono e água, dependendo do conteúdo de carbono do gás utilizado. Na segunda etapa, átomos de carbono dissolvem-se e difundem no volume do metal. A etapa final é a precipitação de nanofibras de carbono na superfície de algumas partículas do metal [3]. É importante reconhecer que, nesta reação, o metal não é apenas coberto por carbono, mas se torna parte das fibras de carbono.

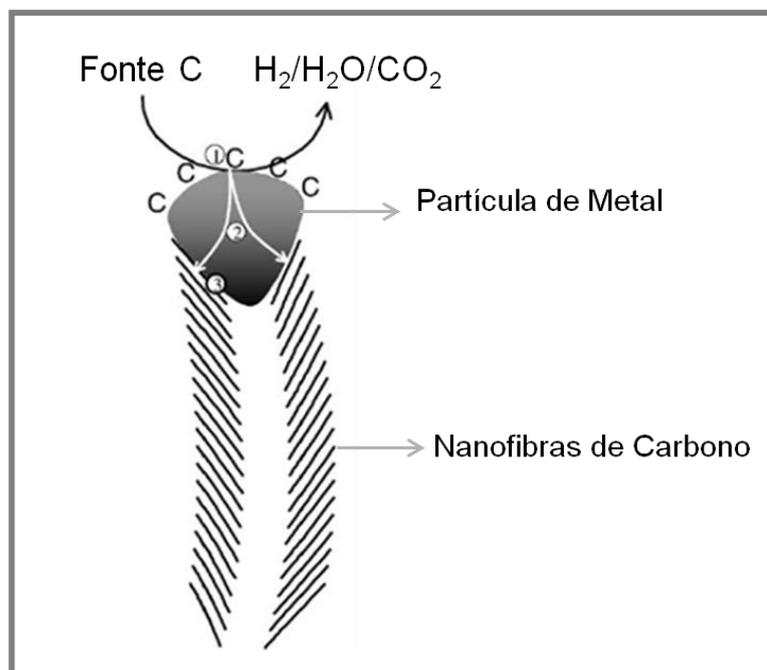


Figura 11: Mecanismo de deposição de carbono através de reação catalítica [89].

A formação de eteno, etano e metano é a principal razão para a alta taxa de formação de carbono a partir da operação da PaCOS com etanol. Estes componentes atuam como muito fortes promotores para formação de carbono [90]. As Equações de (21) - (26) apresentam as mais prováveis reações que podem levar à deposição de carbono a partir deste sistema, onde C representa o carbono depositado [90]:



Em baixas temperaturas (até aproximadamente 550 °C), as reações apresentadas nas Equações (25) e (26) são favoráveis, enquanto as reações das Equações (21-24) são termodinamicamente desfavoráveis [90]. A reação de Boudouard (Equação 24) e a decomposição de hidrocarbonetos (Equações 21-23) são os principais caminhos para a formação de carbono em altas temperaturas [90]. Assim, de acordo com a faixa de temperatura neste estudo, a produção de carbono seria formada através da decomposição de hidrocarbonetos e a reação de Boudouard.

Devido ao fato da reação de Boudouard (Equação 24) mostrar uma grande alteração na energia de Gibbs, ela é frequentemente empregada para analisar a possibilidade termodinâmica da formação de carbono. A atividade do carbono, definida na Equação (26), é utilizada para determinar a possibilidade da formação de carbono, de acordo com Assabumrungat *et al.* [91].

$$\alpha_c = K_1 \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}} \quad (26)$$

onde K_1 representa a constante de equilíbrio da equação de Boudouard e p_i a pressão parcial do componente i . Quando $\alpha_c > 1$, o sistema não está em equilíbrio e a

formação de carbono é observada. O sistema está em equilíbrio quando $\alpha_c = 1$. Quando $\alpha_c < 1$, a formação de carbono é termodinamicamente impossível.

Todos esses estudos têm sido utilizados para determinar a condição que levará, termodinamicamente, à formação de carbono no sistema. Sasaki *et al.*[66] desenvolveram um diagrama ternário para representar o sistema bifásico C-H-O (gás e sólido) em equilíbrio, conforme mostrado na Figura 12. O diagrama exibe a posição dos combustíveis a base de alcoóis utilizados no estudo, alcoóis puros e espécies afins, juntamente com as linhas limite de deposição de carbono calculadas para as diferentes temperaturas. Pode ser visto, a partir do diagrama, que os combustíveis puros encontram-se dentro da região de deposição de carbono para todas as faixas de temperatura, enquanto que a adição de H₂O pode mudar a posição de tais combustíveis para fora da região de deposição de carbono. Este estudo indica que para evitar a deposição de carbono, por exemplo, é essencial adicionar uma pequena quantidade de H₂O ao combustível, para que o equilíbrio termodinâmico seja alcançado.

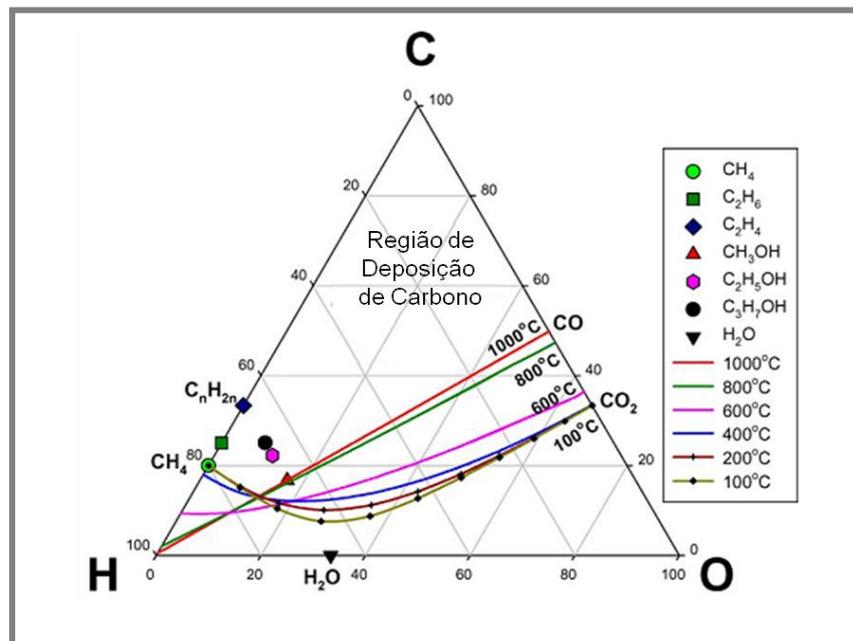


Figura 12: Posição dos combustíveis baseados em alcoóis, álcool puro e espécies relacionadas no diagrama ternário C-H-O. Linhas limite de deposição do carbono a várias temperaturas, calculadas termodinamicamente [66].

A adição de O_2 ou CO_2 ao combustível também previne a deposição de carbono. No entanto, concentrações demasiadamente elevadas dessas espécies irá aumentar a pressão parcial de oxigênio e, assim, reduzir a tensão da PaCOS. A quantidade mínima de H_2O e/ou CO_2 necessária para evitar a formação de carbono pode ser calculada utilizando a regra da alavanca [6, 51].

Outra maneira de expressar as condições de equilíbrio para um determinado combustível é plotar as composições de equilíbrio e perfis do potencial em função da temperatura, como feito por Cimenti e Hill [6, 51, 63] e mostrado na Figura 13. Nota-se que, com o aumento da temperatura, o carbono (como grafite, que é a forma de carbono com menor energia) é menos favorecido termodinamicamente, enquanto monóxido de carbono e hidrogênio são mais favorecidos termodinamicamente. O aumento na fração de hidrogênio, na fase, resulta no aumento do potencial de equilíbrio com a temperatura [6, 51, 63].

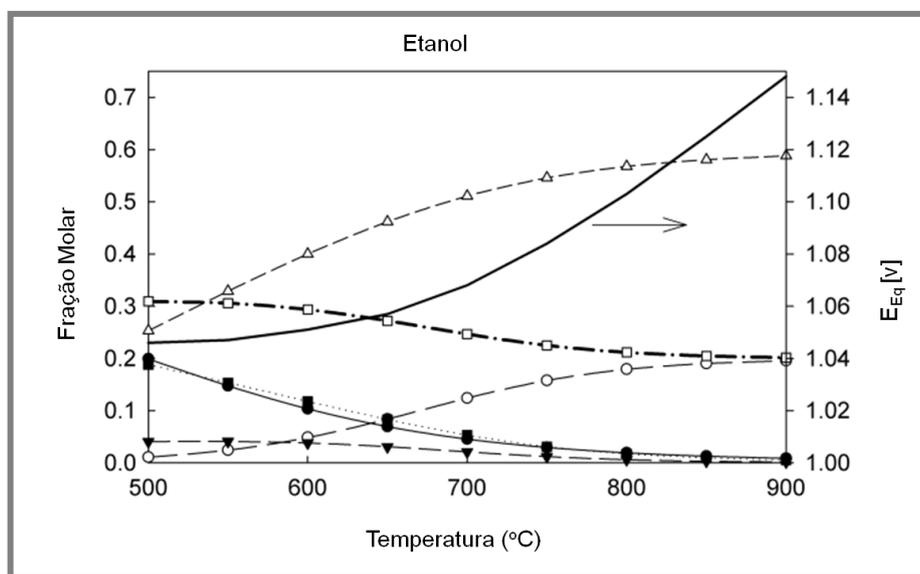


Figura 13: Composições de equilíbrio calculados (símbolos) e força eletromotriz (linhas contínuas) em função da temperatura para a pirólise de EtOH. As espécies são (●) CH₄, (○) CO, (▼) CO₂, (△) H₂, (■) H₂O, e (□) C (grafite) [6, 51].

De acordo com estes autores [6, 51, 63], a composição de equilíbrio e a força eletromotriz de uma pilha a combustível em uma determinada temperatura podem ser

também representados em função da utilização do combustível, que está relacionada com a corrente produzida e a taxa de fluxo dos íons de oxigênio através do eletrólito. Quando a pilha a combustível está em funcionamento, H₂O e/ou CO₂ serão produzidos e esses produtos vão influenciar a estabilidade termodinâmica do carbono [6].

A Figura 14 [6, 51] mostra as condições de equilíbrio para uma PaCOS operando diretamente com etanol a 800 °C. As áreas sombreadas indicam as regiões na qual a formação de carbono é prevista. Nessa temperatura, para etanol, a utilização de 19,5% de combustível é exigida para estar em uma região livre de carbono [65]. O etanol decompõe-se segundo a reação: $C_2H_5OH = 3H_2 + CO + C$. Esta reação determina os produtos de equilíbrio acima de 850 °C; abaixo dessa temperatura, outras reações não podem ser negligenciadas [6]. Os resultados de equilíbrio, considerando a reforma a vapor do EtOH, indicam que uma quantidade relativamente grande de H₂O deve ser adicionada ao etanol puro para evitar a formação de coque. Por exemplo, pelo menos 1, 125 mol de H₂O devem ser adicionados por mol de etanol para evitar coque a 800 °C, no caso de operações de reforma interna [6, 51].

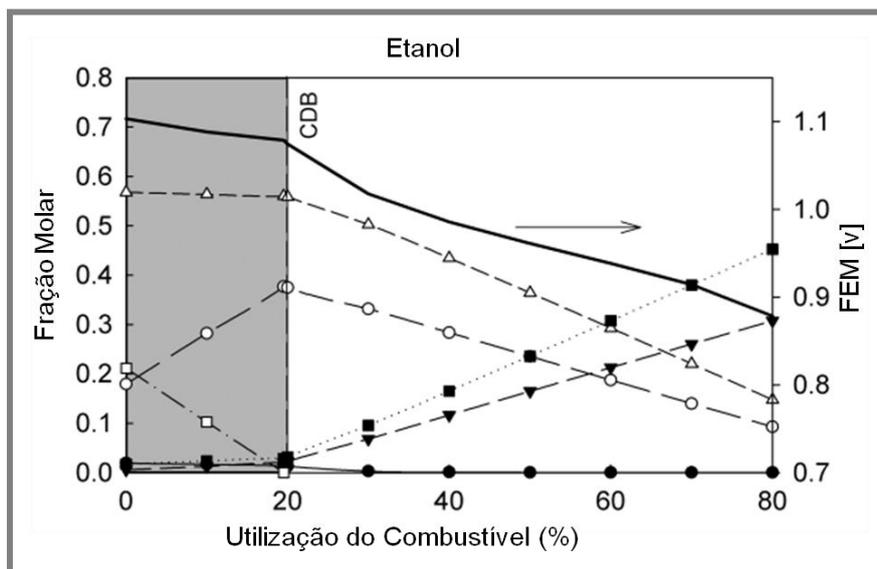


Figura 14: Composições de equilíbrio calculados (símbolos) e força eletromotriz (linhas sólida), para uma PaCOS operada a 800°C com EtOH seco. As espécies são (●) CH₄, (○) CO, (▼) CO₂, (Δ) H₂, (■) H₂O, e (□) C (grafite). O limite de deposição de carbono identifica o mínimo de combustível utilizado para evitar coque [6 e 70].

Em altas temperaturas ($> 1.000\text{ }^{\circ}\text{C}$), o equilíbrio é alcançado, mas as complexidades associadas aos processos propriamente dito, realizadas no compartimento do anodo da PaCOS, ainda trazem incertezas que os cálculos de equilíbrio não podem resolver [6]. De fato, o compartimento do anodo de uma PaCOS alimentada com hidrocarbonetos ou alcoóis nunca está em equilíbrio. O acoplamento da fase gasosa e conversão catalítica heterogênea do combustível com a oxidação eletroquímica e processos de transporte podem gerar condições locais onde a formação de carbono é altamente favorável, mesmo quando não é previsto a partir de cálculos de equilíbrio [6]. Além disso, uma vez que o carbono é depositado pode ser muito difícil removê-lo, mesmo quando ele se torna termodinamicamente instável. Experimentos realizados por Gortes *et al.* [72, 93] demonstraram que os depósitos podem ser removidos por meio de vapor d'água ou oxigênio, no entanto, enquanto a remoção dos depósitos, por oxigênio, pode ser feita a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, verificaram-se que uma temperatura de $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ é necessária para remover os depósitos por vapor. Este processo depende, também, do material utilizado como anodo. Enquanto os depósitos formados em ZEI são reativos a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, os formados em céria-ZEI podem ser removidos em temperaturas inferiores a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Isso indica que a céria catalisa a reação de remoção dos depósitos. Quando céria é adicionada, apenas a taxa de remoção de carbono é afetada, já que na ausência de vapor, nenhuma diferença é observada nas taxas de deposição em ZEI e ZEI-Ceria.

Vale ressaltar que as condições de equilíbrio descritas nesta seção são indicativas do estado final para o qual o sistema está evoluindo [6, 51, 63].

2.7. Anodos para a Utilização Direta de Hidrocarbonetos e Alcoóis em PaCOS

Embora a oxidação de H_2 e gás de síntese em PaCOS tenha sido extensivamente estudada, pesquisas sobre a utilização direta de hidrocarbonetos e

alcoóis ganharam interesse somente na última década. Apesar de vários trabalhos [89-104] terem sido publicados nos últimos anos sobre materiais alternativos para anodo de PaCOS, a utilização direta de etanol puro em PaCOS é praticamente inexplorado. Assim, o presente trabalho fornece um breve levantamento dos materiais que têm potencial como anodo para a utilização direta de hidrocarbonetos e alcoóis, com foco em desempenho e estabilidade para coqueificação.

Os tradicionais anodos de Ni/ZEI foram os primeiros anodos a serem testados diretamente com hidrocarbonetos, mas somente o CH₄ atingiu um desempenho estável. Weber *et al.* (2002) [92] testaram uma PaCOS unitária (Ni-ZEI/ZEI/LSM) com H₂, CO, e CH₄ seco (a 800 °C), no entanto, somente foi possível um funcionamento estável por até 1.000 horas. Da mesma forma, Liu *et al.* (2003) [36] descobriram que anodos de Ni/ZEI foram estáveis em metano umidificado por mais de 90 horas a 700 °C, produzindo densidade de potência de 0,35 W/cm². Mais tarde, Lin *et al.* (2005) [105] testaram PaCOS semelhantes com metano seco, e verificaram que a utilização direta de CH₄ não é afetada pela formação de carbono se a PaCOS é operada em temperaturas inferiores a 700 °C; em altas temperaturas, densidades de corrente cada vez maiores foram necessárias para evitar coque. A 750 °C e densidades de corrente inferiores a 0,4 A/cm², o anodo de Ni/ZEI foi envenenado rapidamente em menos de uma hora de operação. Kim *et al.* (2001) [54] realizaram vários testes, nos quais, anodos cermets Ni/ZEI foram expostos, *ex-situ*, a vários hidrocarbonetos (por exemplo, etano, n-decano e tolueno) e descobriram que a microestrutura do anodo foi danificada, irreversivelmente, em menos de 90 minutos de operação para todos os combustíveis utilizados. Assim, só é possível a utilização direta de metano nos anodos de Ni/ZEI, desde que a temperatura seja inferior a 700 °C e que a PaCOS seja operada em altas densidades de corrente [6].

Deste modo, vários dopantes foram adicionados aos anodos de Ni/ZEI a fim de reduzir a coqueificação. Estes dopantes incluem ouro [107], estanho [108], molibdênio [109], CaO e MgO [110]. No entanto, não foram encontrados anodos com estas

composições sendo empregados para a utilização direta de alcoóis. Verificou-se também que a substituição de ZEI por zircônia estabilizada com escândio (ScSZ) melhora a estabilidade a coqueificação [111,112], no entanto, hidrocarbonetos pesados resultam em rápida desativação da PaCOS [113].

Anodos, com estrutura perovskita, foram também amplamente estudados para substituir o anodo de Ni/ZEI. Tao e Irvine (2003a e 2006b) [114, 116] e Zha *et al.* (2005) [115] divulgaram o anodo de cromita de lantânio dopada com estrôncio e manganês, $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCM), [117]. Segundo estes autores a PaCOS apresentou desempenho estável, ou seja, sem coque, em atmosfera de metano seco. Este trabalho teve considerável ressonância no campo de anodos de PaCOS, e motivou uma pesquisa sobre LSCM, sobretudo para compreender as suas propriedades físicas e eletrocatalíticas. O surgimento de anodos de LSCM também estimulou o estudo de simetria, ou seja, mesmo material para ambos os eletrodos da PaCOS [118-121]. Já Cheng *et al.* (2006) [122] testaram uma PaCOS com anodo de Cu/LSCM (e eletrólito de galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$, LSGM). Uma estratégia semelhante foi usada por Jiang *et al.* (2006) [123], que impregnaram o LSCM com céria dopada com gadolínio (GDC). Outros estudos mais recentes voltaram-se para a melhoria da condutividade eletrônica desse material através da adição de uma fase mais condutora [118, 124].

Hui e Petric (2002) [125] e He *et al.* (2004) [126] propuseram o titanato de estrôncio dopado com ítrio ($\text{Sr}_{0.86}\text{Y}_{0.08}\text{TiO}_{3-\delta}$, TSY). Mukundan *et al.* (2004) [127], testaram um material similar (titanato de estrôncio dopado com lantânio, LST), reafirmando assim, que titanatos podem ser empregados para a utilização direta de metano em PaCOS sendo, também, tolerantes ao enxofre. Vanadato de lantânio dopado com estrôncio ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{VO}_{3-\delta}$, LSV) foi, também, proposto como anodo alternativo por Aguilar *et al.* (2004a, 2004b e 2006c) [128, 122, 129]. O grupo de Goodenough [130-132] testou uma PaCOS unitária com um novo anodo composto de

perovskita dupla contendo manganês e molibdênio ($\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-d}$, SMMO) e um eletrólito de LSGM.

Anodos alternativos, sem Ni em sua composição, para a oxidação direta de hidrocarbonetos foram, também, relatados por Pudna *et al.* (1995) [133]. Em seu trabalho, anodo de céria dopada com samária (SDC) impregnado com ródio foi utilizado para oxidar metano seco. Outra maneira de reduzir o coque em uma PaCOS alimentada com metano [134] foi o uso de um anodo de Ni/ZEI com uma intercamada de céria dopada com ítria ($(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,15}(\text{CeO}_2)_{0,85}$, YDC). No entanto, foi observado que o coque constitui um problema e que essa composição de anodo não pode ser considerada adequada para operação da PaCOS com hidrocarbonetos pesados e/ou alcoóis [135].

Posteriormente, pesquisadores divulgaram que o metal ideal para substituir o Ni deve manter-se facilmente no estado metálico, ou seja, com propriedade redox similar, fácil de processar e cataliticamente inerte à formação de carbono. Cobalto e ferro foram testados para esta finalidade, mas apresentaram propriedades semelhantes em relação à formação de carbono [135]. Anodos a base de cobre foram, também, testados [135] e mostraram-se altamente resistentes à formação de carbono. No entanto, o desempenho eletroquímico do anodo de Cu/ZEI, é muito pobre em relação ao anodo de Ni/ZEI. Este mesmo grupo de pesquisa liderado por Gorte *et al.* (1999) [136] desenvolveu um novo método de preparação de *cermets* baseado em múltiplas impregnações de sais precursores de metais em uma camada porosa de ZEI [4, 137]. Este trabalho foi a base para o desenvolvimento de uma nova composição anódica - metal/céria - que se tornou um dos candidatos mais promissores para a utilização direta de combustíveis líquidos e hidrocarbonetos em PaCOS.

Outros trabalhos tem sido feitos sobre a utilização de etanol como combustível em PaCOS, no entanto, envolvem a reforma interna direta, em vez de utilização direta. Jiang *et al.* [138] testaram uma PaCOS unitária suportada pelo anodo de Ni/ZEI e alimentada com uma mistura de etanol e água numa razão, em volume, 1:1. A

densidade de potência máxima obtida foi 0,8 W/cm² a 800 °C e 0,3 W/cm² a 650 °C. Nenhuma formação de carbono foi detectada nesta composição do combustível, no entanto, os autores observaram depósito de coque nas PaCOS testadas com etanol puro. Sasaki *et al.* [139] demonstraram a viabilidade da reforma interna direta de combustível com diferentes misturas de álcool e água. Em especial, para evitar coque, uma mistura de etanol e H₂O (55 mol.%) foi utilizada. Huang *et al.* [140] testaram PaCOS unitárias com anodo de LSCM e eletrólito de LSGM para a reforma interna direta com uma mistura 2:1 de etanol e H₂O e obtiveram densidade de potência de 0,1 W/cm² a 800 °C, no entanto, o desempenho foi estável. Em outro trabalho [141], o mesmo grupo de pesquisa testaram anodos compostos de Cu/CeO₂-ScSZ nas mesmas condições e formulações do combustível, e obtiveram densidade de potência máxima de 0,2 W/cm² a 800 °C com desempenho estável, durante 50 horas de operação da PaCOS.

2.7.1. Anodos Metal/Céria

Resultados preliminares obtidos com anodo de Cu/céria, preparado usando o método de múltiplas impregnações, foram relatados por Gorte *et al.* (2002) [4]. Estes anodos se destacam por melhorar a estabilidade à coqueificação em relação ao anodo a base de Ni, e por apresentar um apropriado desempenho eletroquímico quando a PaCOS é operada com hidrogênio e hidrocarbonetos secos [4]. Esse mesmo grupo de pesquisadores continuou o estudo de anodos de Cu/céria, testando a PaCOS com hidrocarbonetos líquidos puros e combustíveis que contém enxofre [4, 54, 56, 142, 143 e 144]. Em todos os casos estudados, os anodos de Cu/céria tiveram desempenho eletroquímico estável. Após os estudos publicados por McIntosh *et al.* (2002) [145] e Lu *et al.* [146], a atividade do cobre e do óxido de cério no anodo Cu/céria tornou-se evidente. Estes estudos mostraram que o cobre é apenas um condutor eletrônico e não desempenha papel de catalisador na oxidação eletroquímica do combustível, enquanto a céria melhora a atividade eletrocatalítica e/ou a condutividade mista, iônica

e eletrônica. Estudos adicionais utilizando Ag ou Au (também pobres catalisadores de craqueamento) e céria mostraram que para melhorar a estabilidade, o material do anodo deve ser eletrocataliticamente ativo para a oxidação de hidrocarbonetos e inativos para o craqueamento, o que pode ser a principal causa da deposição de carbono [54, 147]. A influência dos depósitos de carbono no aumento do desempenho eletroquímico dos anodos de Cu/céria foi explicada por McIntosh *et al.* [93], que descobriram que inicialmente o coque melhora a conectividade da fase metálica, aumentando a extensão da RTF. O anodo Cu/céria foi também testado em PaCOS com outros eletrólitos, assim como, céria dopada com samária (SDC) [148] e galato de lantânio dopado com estrôncio (LSGM) [148], reafirmando sua estabilidade à coqueificação do anodo.

As principais limitações dos anodos de Cu/céria também surgiram a partir desses estudos, isto é, a sinterização do cobre e a baixa estabilidade térmica do óxido de cério [149]. A limitação precedente é uma consequência do baixo ponto de fusão do cobre (1.084,62 °C) e do óxido de cobre (CuO: 1.326 °C, Cu₂O: 1.235 °C), enquanto a segunda está relacionada com a estabilidade da interface cério/zircônia [149]. Para melhorar a estabilidade e atividade dos anodos de Cu/céria, Kim *et al.* [150], substituíram o cobre por diferentes ligas Ni-Cu, mas, somente em alta concentração de cobre (80%) a formação de carbono foi evitada. Mais tarde, Lee *et al.* [151], substituíram Cu por fase bimetálica de Cu-Co, e descobriram que essa substituição melhora o desempenho eletroquímico, com aceitável estabilidade para coqueificação. A segregação do cobre na superfície das partículas de cobalto inibe a formação de filamentos de carbono [152].

O grupo de Gorte e Vohs também usou eletrodeposição como estratégia para melhorar a estabilidade dos anodos de Cu/Ceria. Jung *et al.* [153] depositaram eletroquimicamente uma camada de cobre sobre um anodo poroso de Ni/ZEI e mostraram que esta camada melhora a estabilidade da PaCOS operada com metano

seco. Resultados semelhantes foram também obtidos por eletrodeposição de cromo [154], e por eletrodeposição de cobalto [155].

Gross *et al.* [156] também idealizaram um novo conceito para a obtenção de anodos para a utilização direta de hidrocarbonetos. O conceito é baseado na utilização de uma camada funcional cataliticamente ativa de céria impregnada com paládio, com aproximadamente 10 µm, combinada com uma camada de condução não catalítica formada por um material condutor, o titanato de lantânio dopado com estrôncio ($\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$, LST), com aproximadamente 100 µm. Segundo estes pesquisadores [156], este tipo de anodo teve um excelente desempenho, tanto com o combustível H_2 quanto com hidrocarbonetos. Pd/céria apresenta alta atividade para a oxidação de hidrocarbonetos [157] e LST proporciona a estabilidade térmica. Um conceito similar foi utilizado em outro estudo [158] com camada ativa de Ni/ZEI.

2.7.1.1. Óxido Mistos CeO_2 -Zircônia

Como observado, dentre todas as composições de anodo encontradas na literatura, os anodos Cu/ CeO_2 estão entre os mais promissores para a utilização direta de hidrocarbonetos e alcoóis. No entanto, como relatado, o principal problema com estes anodos é a pobre estabilidade térmica da céria, que causa perda de atividade, e a sinterabilidade do cobre, que resulta em redução da condutividade elétrica.

Uma possível explicação para essa perda de atividade é a sinterização da céria em altas temperaturas, o que a faz inativa para a reação redox Ce^{4+} para Ce^{3+} . Outra explicação para essa queda de atividade é o detrimento da interface entre o metal e a céria, a qual se sabe que é a responsável por promover a liberação do oxigênio, devido à sinterização do metal [96]. Em razão à tendência à desativação sob alta temperatura, há a necessidade da busca por materiais mais estáveis termicamente, capazes de armazenar oxigênio e resistir a temperaturas acima de 900 °C por um longo período de tempo.

A céria é um importante componente no catalisador automotivo, onde demonstra capacidade de armazenar, transportar e liberar oxigênio, propriedades que são de suma importância para eletrodos de PaCOS [159]. Na catálise, muito se sabe sobre como melhorar a atividade catalítica e a estabilidade da céria. Por exemplo, no conversor automotivo, céria está presente em uma mistura com zircônia. Sem a adição da zircônia, a céria desativa rapidamente, e pelo contrário, misturas céria-zircônia, mantêm a sua atividade por muitos anos sob condições de ambientes muito severos [159]. O mecanismo pelo qual a zircônia torna a céria estável permanece pouco entendido, no entanto, geralmente assume-se que a céria e a zircônia devem existir como uma solução sólida. Isso, porque soluções sólidas de céria-zircônia têm melhores propriedades catalíticas que a céria pura. A melhoria nas propriedades catalíticas em relação ao CeO_2 puro é devido, principalmente, às modificações estruturais. A substituição do íon Ce^{4+} pelo íon Zr^{4+} provoca uma distorção da célula unitária da fluorita, enfraquecendo a energia de ligação dos íons de oxigênio, tornando-os mais susceptíveis à mobilidade, diminuindo a energia de ativação para a difusão do íon de oxigênio dentro da rede cristalina. Assim, a capacidade de armazenamento de oxigênio, a condutividade iônica e a capacidade de adsorção de H_2 e CO são melhoradas [160]. Além disso, a introdução da ZrO_2 na rede da CeO_2 também aumenta a estabilidade térmica, preservando a área superficial. De acordo com Letichevsky *et al.* [161], a incorporação da zircônia no reticulado cristalino da CeO_2 cria uma alta concentração de defeitos, melhorando assim a mobilidade dos íons O^{2-} , e tal mobilidade pode explicar a excelente habilidade de estocar e liberar oxigênio, que depende da capacidade dos cátions de cério se alternarem entre o estado de oxidação 4+ e 3+. Essa propriedade pode também favorecer a oxidação de hidrocarbonetos e de alcoóis.

Neste contexto, acredita-se que vale a pena avaliar se estas soluções sólidas, têm também, outras propriedades desejáveis para aplicações como anodo de PaCOS. Baseado em dados, limitados, da literatura, soluções sólidas de céria-zircônia parecem

ter condutividade iônica e eletrônica que são compatíveis ao da céria [162]. Em adição, a melhoria da estabilidade térmica da céria, a condutividade elétrica do anodo a base de Cu-céria pode ser melhorada pelo uso de um metal ou liga que tenham alto ponto de fusão. No entanto, assim como o cobre, este metal ou liga tem que apresentar uma, relativamente, fraca capacidade de catalisar as reações envolvidas nos processos de coqueificação. Alternativamente, como o cobre é um bom catalisador para a decomposição do etanol e não catalisa a formação de carbono, pode ser útil para melhorar a condutividade elétrica do anodo.

Dois trabalhos foram desenvolvidos considerando solução sólida de céria-zircônia para anodo de PaCOS. O primeiro foi apresentado por Ahn *et al.* (2005) [159], que estudaram as propriedades dos anodos compósitos de Cu-céria, substituindo CeO_2 por uma solução sólida de $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ para operação da PaCOS com n-butano. Eles descobriram que $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ melhora a estabilidade térmica do anodo, que é atribuída à melhor redutibilidade da solução sólida em relação à céria pura.

Mais tarde, outro trabalho, visando melhorar as propriedades do anodo metal/céria, foi desenvolvido por Ciment e Hill (2009) [63], no qual, realizaram um estudo, bastante intenso, sobre a utilização direta de metanol e etanol puro em anodos de LSCM, LSV, TSY e Me/ CeO_2 (onde Me é Ni, Cu ou Cu-Co). Este é também, o único trabalho encontrado na literatura que visa a utilização direta de etanol puro. A PaCOS com anodo de Cu/zircônia dopada com céria ($\text{Zr}_{0.35}\text{Ce}_{0.65}\text{O}_2$, ZDC) obteve alto desempenho entre 4-5 horas de funcionamento com etanol puro [63]. A densidade de potência máxima obtida foi $0,220 \text{ W/cm}^2$ a $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Este comportamento sugere que, inicialmente, houve uma quantidade de carbono formado que resultou no aumento da condutividade eletrônica, no entanto, a subsequente deposição de carbono desativou o anodo, bloqueando os sítios eletrocatalíticos e os poros do eletrodo. Contudo, segundo estes autores a dopagem de zircônia com céria, formando solução sólida de $\text{Zr}_{0.35}\text{Ce}_{0.65}\text{O}_2$, e o aumento da concentração de cobre de 20 para 40%, resultou em melhor desempenho eletroquímico e estabilidade térmica do que os apresentados

para o anodo de Cu/céria, no qual, observaram que nas primeiras 4 horas de operação da PaCOS com etanol puro, a densidade de potência aumentou de 0,065 W/cm² para 0,072 W/cm². Após 60 horas de operação, a densidade de potência decaiu para um valor estável final de 0,045 W/cm² com tensão de 0,475 V.

Segundo estes autores [63], ambas as decomposições, térmica e eletrocatalítica, do etanol têm importantes conseqüências na utilização direta do etanol em PaCOS. De acordo com testes realizados por estes pesquisadores, o potencial em circuito aberto (PCA), medido em anodo de Cu/ZDC é diferente do obtido para as PaCOS com anodo de Cu/ZDC dopado com rutênio, e também varia com o grau de desativação, que está relacionado à formação de coque [63]. Estes resultados indicaram que a composição do gás na camada funcional é diferente da composição no volume do material e depende da conversão do etanol através da decomposição eletrocatalítica na camada condutora do anodo. Provavelmente, o microambiente do gás ao redor dos sítios ativos é responsável pelo real desempenho e a estabilidade desses anodos. A microestrutura do anodo não foi destruída pela utilização direta do etanol, e um desempenho estável foi alcançado após a mudança do combustível, voltando a operar com H₂ umidificado.

2.8. Características para um Anodo Operar com Utilização Direta de Etanol

Em seu trabalho, Atkison *et al.* [95] forneceram os fatores chave para a seleção de materiais de anodos alternativos para PaCOS. Esses critérios foram resumidos e reformulados por Cimenti e Hill (2009) [6, 63], para a utilização direta de combustíveis líquidos em PaCOS nos seguintes pontos:

1. Como os sítios da oxidação eletrocatalítica estão no anodo, sua composição deve fornecer simultaneamente reatividade catalítica e condutividade eletrônica;

2. O anodo deve suportar as condições normais de funcionamento da PaCOS (ou seja, $T = 600 - 1.000^{\circ}\text{C}$, e ambiente altamente redutor $p\text{O}_2 = 10^{-20}$ atm);
3. O anodo deve ser compatível com o eletrólito e com os materiais coletores de corrente (ou seja, possuir coeficiente de expansão térmica compatível e inércia química);
4. O anodo deve ser estável e manter sua integridade estrutural após repetidas variações de temperatura e ciclos redox (atmosfera química);
5. O anodo deve ser inerte aos combustíveis, bem como aos produtos de oxidação (isto é, não deve reagir quimicamente com os combustíveis e oxidantes);
6. Os materiais e os processos de preparação do anodo devem ser simples e baratos;
7. A microestrutura anódica deve tolerar e, possivelmente, inibir a deposição de carbono e alcatrão (ou seja, desativação por coque deve ser reversível, de modo que o anodo possa recuperar a sua morfologia e o desempenho iniciais logo que os depósitos de carbono são removidos);
8. O anodo deve ser capaz de oxidar as principais espécies que compõem o combustível, particularmente os combustíveis que são facilmente decompostos pela pirólise de decomposição catalítica, e deve ser seletivo para a oxidação completa.

Essas exigências são rigorosas, e nenhum dos materiais investigados até o momento atende a todas elas inteiramente. No entanto, algumas poucas composições de anodo, tais como, anodos metal/óxido de cério e LSCM mostraram resultados promissores. Existe uma tendência a um equilíbrio entre a falta de formação de carbono e atividade suficiente. Ou seja, os anodos que não eletrocatalisam a formação de carbono tendem a ser menos ativos para a reação de oxidação eletroquímica. A

combinação de camadas funcionais relativamente finas, que são altamente ativas eletroquimicamente, com camadas de condução espessas, as quais reformam o combustível sem a formação de carbono [156-158], é uma abordagem muito interessante.

Além de modificar a estrutura do anodo, a composição do combustível também pode ser adaptada, especialmente para aplicações portáteis. Diferentes formulações de combustíveis líquidos contendo aditivos adequados para a redução de coque podem ser preparadas.

Em geral, a tecnologia de PaCOS tem avançado significativamente na última década com foco na pesquisa de redução da temperatura de operação, usando combustíveis diretamente, sem a reforma, e o desenvolvimento de materiais de anodo alternativos que podem impedir ou tolerar carbono, bem como, outros contaminantes (como H₂S). A redução dos sobrepotenciais de ativação anódicos, a otimização e a manutenção da microestrutura do eletrodo são fatores chave para alcançar o sucesso nesta área [6].

2.9. Síntese de Pós Cerâmicos Eletrocatalisadores

Diversos métodos de síntese têm sido empregados na obtenção de pós eletrocatalisadores cerâmicos utilizados na produção dos componentes de uma pilha a combustível de óxido sólido. A síntese por citrato amorfo; o processo sol-gel; método dos precursores poliméricos; síntese hidrotérmica; síntese via plasma; síntese por microondas; método da co-precipitação; liofilização (*freeze drying*) e nebulização com pirólise (*spray pyrolysis*) são os comumente encontrados [163].

A obtenção de materiais cerâmicos através de métodos de síntese química, por via úmida tem sido mais amplamente estudada, pois estas permitem a síntese de pós com características otimizadas e homogeneidade química a partir de tratamentos térmicos a temperaturas relativamente baixas. Dentre os processos químicos, os métodos dos precursores poliméricos e do citrato amorfo têm sido largamente

utilizados para a obtenção de pós eletrocatalisadores para catodo e anodo de pilhas a combustível. No método dos precursores poliméricos, o processo de complexação dos cátions conduz a uma maior homogeneidade e possibilita a obtenção de fases cristalinas em temperaturas mais baixas. Este método permite também a produção de pós com grande reatividade superficial [163]. Já o método de síntese utilizando a técnica do citrato amorfo é conhecido por sintetizar materiais para a produção de cerâmicas de elevada qualidade. Vantagens que podem ser atribuídas a esta técnica são: mistura homogênea dos constituintes; bom controle estequiométrico; produção de partículas submicrométricas utilizando um processo relativamente rápido [163]. É uma técnica que preserva a homogeneidade da solução aquosa no gel e também no óxido final [164]. Devido às características apresentadas pelos materiais produzidos pela técnica de síntese por citrato amorfo, decidiu-se utilizá-la para a produção dos pós eletrocatalisadores deste trabalho. Dessa maneira, no item seguinte, será apresentada uma descrição mais detalhada desta técnica de síntese.

2.9.1. Método de Síntese: Técnica Citrato Amorfo

Esta técnica, também conhecida como técnica de complexação de cátions [165], possibilita a obtenção de pós cerâmicos de alta qualidade constituídos de partículas em escala nanométricas com elevada área superficial específica ou de aglomerados constituintes de tais partículas [165], e com alto controle estequiométrico. Além disso, é uma técnica vantajosa em relação ao elevado rendimento e baixo custo.

A metodologia de preparação de materiais, a partir desta técnica consiste em desenvolver uma solução contendo os cátions de interesse e um reagente orgânico complexante. Estas substâncias complexantes, geralmente utilizadas são os ácidos policarboxílicos e os aminoácidos carboxílicos, sendo que, a mais utilizada é o ácido cítrico. O ácido cítrico, forma complexos cíclicos bastante estáveis doando para o cátion seus pares de elétrons não compartilhados, isso porque, sua estrutura possui

três grupos carboxila e um grupo hidroxila [165]. A estrutura do ácido cítrico é mostrada na Figura 15. Este promove a cristalinidade do material.

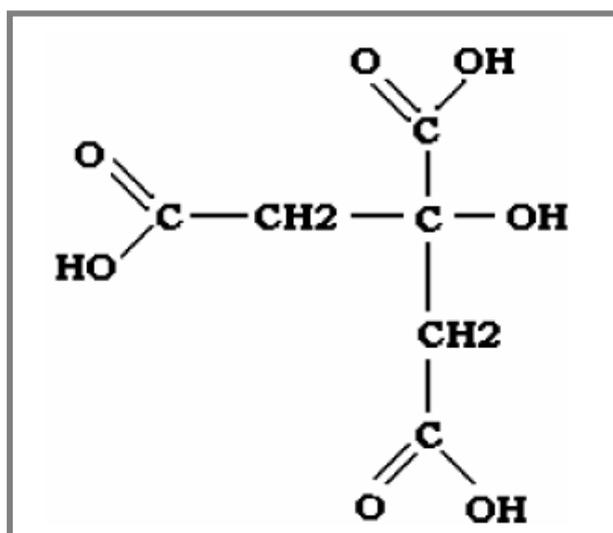


Figura 15: Estrutura do ácido cítrico [166].

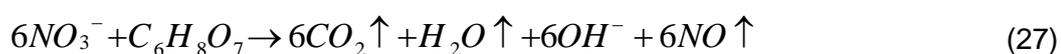
De acordo com trabalhos da literatura [163, 167, 168], a quantidade do agente complexante depende da composição do elemento que será complexado e está relacionada em equivalente-grama: um equivalente grama de ácido cítrico para cada equivalente grama total de metal.

No presente trabalho, nitratos metálicos foram utilizados como fonte de cátions, então, uma quantidade mínima de ácido cítrico deve ser utilizada para que os íons metálicos fiquem ligados ao ácido, caso todos os íons NO_3^- sejam eliminados [164]. Deste modo, em uma solução, para cada três moléculas de ácido cítrico, uma fica sem combinar com nenhum elemento e pode ser removida tanto por evaporação quanto por decomposição. Com a formação dos complexos, os íons NO_3^- são liberados, podendo assim, produzir ácido nítrico e óxidos de nitrogênio [164].

Os precursores, higroscópios, devido à presença de ácido cítrico livre e nitratos metálicos [163] são decompostos sob a ação do calor ocorrendo, no começo, uma concentração da solução, depois uma desidratação (a aproximadamente 80 °C) que produz inicialmente uma solução viscosa que em seguida se transforma em sólido,

amorfo e, por último, uma decomposição térmica (em uma temperatura superior a 200 °C), obtendo-se o óxido. [163]. Para obter um óxido de composição homogênea, é necessário evitar a segregação das espécies metálicas presentes na solução. Assim, a etapa de evaporação/concentração altera a viscosidade da solução, impedindo a formação de compostos cristalinos intermediários [165].

A supressão de ácido cítrico ocorre de acordo com uma reação do tipo da mostrada na Equação 27 [168]:



Esta reação, que é acompanhada por uma forte eliminação de CO₂, indica o índice de oxidação de uma partícula do ácido orgânico [168].

Para precursores à base de nitrato-citrato, existem dois tipos de reações de pirólise: o tipo I e tipo II [166]. A diferença entre os dois tipos de pirólise está associada à estabilidade do citrato produzido durante a perda de nitratos da solução [166]. Na do tipo I, a reação ocorre de maneira contínua a partir de 80-100°C até o final da decomposição térmica ao ar, entre 350-400°C [166]. A pirólise do tipo II ocorre em dois estágios, quando, entre 110-150°C tem-se uma etapa intermediária de decomposição [166]. Neste tipo, o precursor semi decomposto, é um sólido opaco, que mantém as características dos íons metálicos que o compõe [168]. Devido a esta semi-decomposição, uma fração do ácido cítrico permanece intacta e acoplada aos íons metálicos e outra fração é decomposta ou completamente oxidada [167]. A completa decomposição dos precursores, ao ar, provê uma mistura de gases constituída de CO₂, vapor de água e óxidos de nitrogênio [167].

2.10. Método de Obtenção dos Componentes da PaCOS

A configuração planar das PaCOS pode ser classificada em duas categorias: configuração auto-suportada, nas quais o catodo, o eletrólito, ou o anodo é o componente estrutural do módulo; ou configuração com suporte externo, cujas camadas finas de catodo, eletrólito e anodo são suportadas sobre o interconector ou em um substrato poroso, como mostra a Figura 16 [25, 33]. As técnicas de processamento para preparação e deposição de substratos e filmes dos componentes cerâmicos das PaCOS, dependem do projeto da pilha a combustível, com espessuras usualmente na faixa de 50 a 2000 μm e 5 a 250 μm para substratos e filmes, respectivamente.

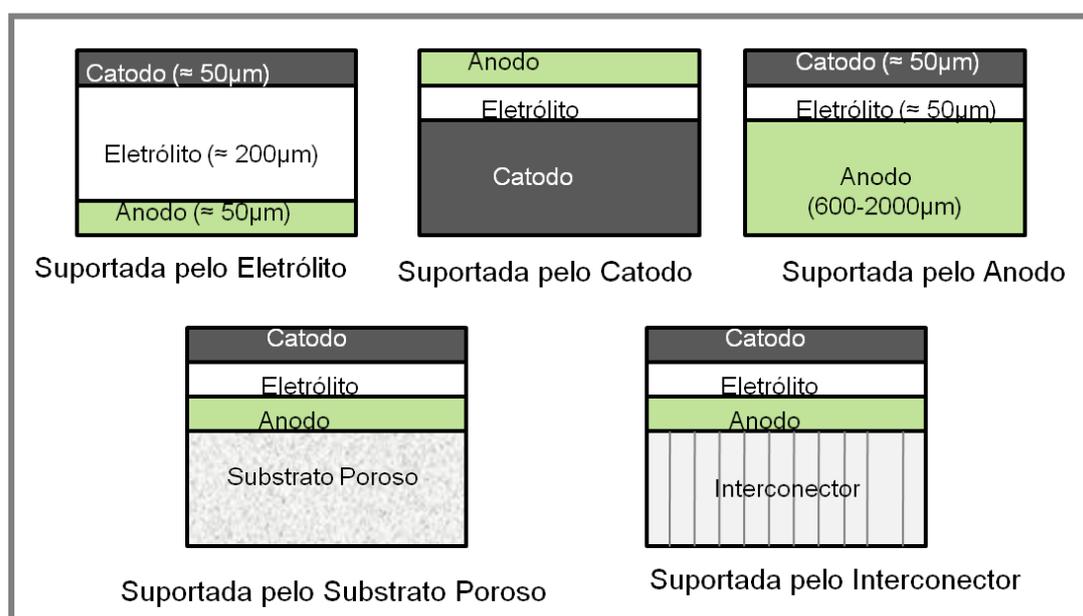


Figura 16: Configuração planar de uma pilha a combustível de óxido sólido unitária (adaptado [25]).

Várias técnicas podem ser utilizadas para a manufatura dos diferentes componentes de uma PaCOS. Cada componente pode ser fabricado por diversos métodos, dependendo do material e da geometria da pilha a combustível. Para as PaCOS com geometria planares, os eletrólitos cerâmicos com espessura de

aproximadamente (30-200 μ m) e uniformes, são geralmente obtidos pelas técnicas de colagem de fita (*tape casting*) e serigrafia (*screen-printing*).

Na técnica de colagem de fita, a deposição de um filme cerâmico é feita sobre um suporte temporário, que consiste em uma folha móvel. Várias camadas podem ser depositadas, sobre a superfície da primeira camada, para produzir um eletrólito auto suportado; após a remoção do suporte e da evaporação do dispersante, a fita do eletrólito pode ser aquecida [13, 169]. O catodo e o anodo podem ser submetidos a tratamento térmico conjuntamente com um eletrólito obtido por esta técnica.

Para a PaCOS com geometria tubular, o método de deposição eletroquímica a vapor (EVD), proposta pela Siemens-Westinghouse, é uma das técnicas mais utilizadas. Nesse caso, o eletrólito é depositado a altas temperaturas e sob baixa pressão, na forma de filme, sobre um catodo poroso. Esta técnica consiste em uma variação do processo de deposição química por vapor e é utilizada especificamente em casos em que há a necessidade de se depositar, sobre um substrato poroso, um filme impermeável a gases, ou seja, que não permita a mistura entre o oxidante e o combustível [169].

Anodos e catodos podem ser depositados sobre o eletrólito, com melhor desempenho, via os métodos de deposição física a vapor (PVD), deposição eletroquímica a vapor, colagem de fita, serigrafia, calandragem de fita, processo de recobrimento de barbotina (*slurry-coating*) entre outros. No método de recobrimento de barbotina, primeiro é feita uma suspensão do pó cerâmico em água, a seguir é realizada a cobertura do eletrólito com esta suspensão e depois da secagem é feita a sinterização. O método de serigrafia é utilizado para produzir filmes porosos ou densos, de pequenas ou grandes extensões e espessura da ordem entre 10 a 100 μ m. Normalmente, o pó contendo os componentes necessários é misturado com um plastificante e um ligante orgânico, então a pasta é colocada em uma tela e sua passagem é forçada por um rolo de borracha. A espessura do filme é determinada pela abertura da malha da tela de arame. O filme então é seco e sinterizado. Um dos

problemas mais comuns desse método é a ocorrência de trincas. No método de calandragem de fita a espessura do filme é controlada pelo espaçamento entre rolos [169, 170].

As técnicas de deposição química por vapor e deposição por vapor assistida por chama, conjuntamente com técnicas de pulverização catódica (*sputtering*) também podem ser utilizadas para realizar a deposição por camada dos componentes de uma PaCOS. Outras técnicas têm sido empregadas para obter filmes de anodo e catodo sobre filmes de eletrólito, tais como recobrimento por imersão (*dip coating*), recobrimento por nebulização (*spray coating*), nebulização com pirólise, nebulização a úmido, entre outras [169, 170, 171].

2.10.1. Processos de Fabricação de Anodos de PaCOS

A metodologia mais empregada na fabricação dos anodos convencionais cermet de Ni/ZEI consiste em preparar misturas do pó de NiO e ZEI em um fluido, geralmente álcool ou glicerol, obtendo uma suspensão cerâmica. A suspensão é depositada sobre o eletrólito, em etapa subsequente, sinterizado. No caso da utilização da técnica de serigrafia, as sinterizações são realizadas em altas temperaturas, em torno de 1300 °C, para se obter uma microestrutura com partículas de ZEI e de níquel interconectadas, formando uma rede favorável para a condução de íons (ZEI-ZEI) e de elétrons (Ni-Ni), reduzindo as perdas por polarização. A segunda etapa é a redução onde o eletrodo é colocado em atmosfera redutora para que o NiO seja convertido em Ni metálico.

Nestes métodos convencionais, primeiramente é feita a mistura de pós de NiO e de ZEI. Esta mistura pode ser depositada por serigrafia sobre o eletrólito, tanto para pilhas a combustível suportadas pelo eletrólito quanto para as suportadas pelo anodo. A mistura pode também ser processada por prensagem, colagem de fita, ou calandragem de fita, e nestes casos o anodo pode ser sinterizado junto com o eletrólito, como observado na Figura 17.

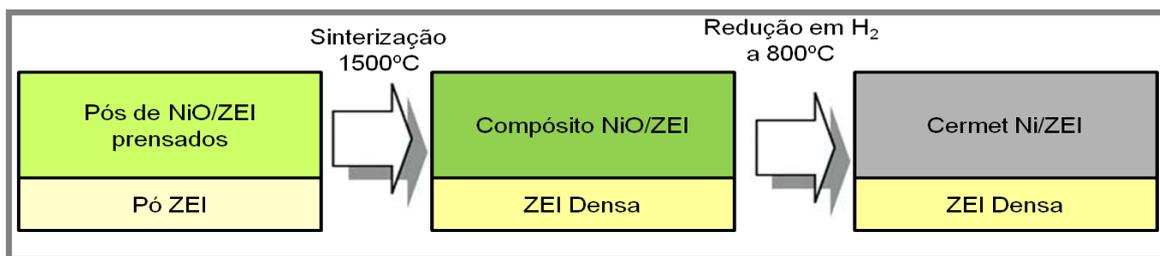


Figura 17: Método convencional de fabricação do anodo do cermet de Ni-ZEI (adaptado de [3, 30]).

Nos últimos anos, alguns grupos de pesquisa vêm trabalhando com o método de impregnação para a produção de anodos de PaCOS, onde um filme de ZEI poroso é fabricado a partir de fibras de zircônia pura com aproximadamente 75% de poros ou mistura dessas fibras com pó de ZEI. As fibras ou mistura de pó e fibra, são dispersas em glicerina e depositadas sobre o eletrólito, com posterior sinterização por 2 horas a 1550 °C. Após a adição do catodo, o anodo de ZEI poroso é impregnado com solução aquosa de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ seguido de calcinação por 2 horas a 950 °C. Após a adição de metal, pode-se ainda fazer a impregnação com $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ seguida de calcinação a 500 °C com intuito de formar CeO_2 .

Um grupo de pesquisa liderado por *Gorte*, da Universidade da Pensilvânia [3, 4, 53, 54, 56, 96, 98], vem estudando anodos a base de cobre e céria para a oxidação direta de hidrocarbonetos em PaCOS. Segundo estes pesquisadores, infelizmente o método tradicional de misturas de pós não pode ser utilizado para a fabricação deste anodo devido ao baixo ponto de fusão do cobre metálico e do óxido de cobre (item 2.7.1). Um método alternativo para a produção deste composto foi desenvolvido, Figura 18. Utiliza-se dupla colagem de fita para formar primeiramente uma camada de ZEI sem formadores de poros, sobre a qual é depositada a segunda camada de ZEI, com formadores de poros, sendo, portanto, co-sinterizados. Após a adição do catodo, a camada porosa de ZEI é impregnada primeiramente com uma solução aquosa de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ seguida por uma secagem a 450 °C. Numa etapa subsequente é feita a impregnação de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ passando por um processo de secagem similar ao do $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. O cobre é reduzido a cobre metálico nas condições de operação da PaCOS

em atmosfera de hidrogênio. Os formadores de poros utilizados são o PMMA (polimetilmetacrilato) e grafite.

Segundo estes pesquisadores, a substituição do níquel por este anodo a base de cobre e céria seria uma solução emergente, pois a combinação destes materiais fornece atividade eletrocatalítica e condutividade elétrica necessárias para a operação eficiente da PaCOS, sem deposição de carbono. Além disso, esta tecnologia permite a utilização de combustível “seco” e elimina a necessidade de um pré-reformador quando a pilha a combustível é operada com hidrocarbonetos. Considera-se que a utilização destes combustíveis não implica na reforma interna, mas em uma oxidação eletroquímica direta.

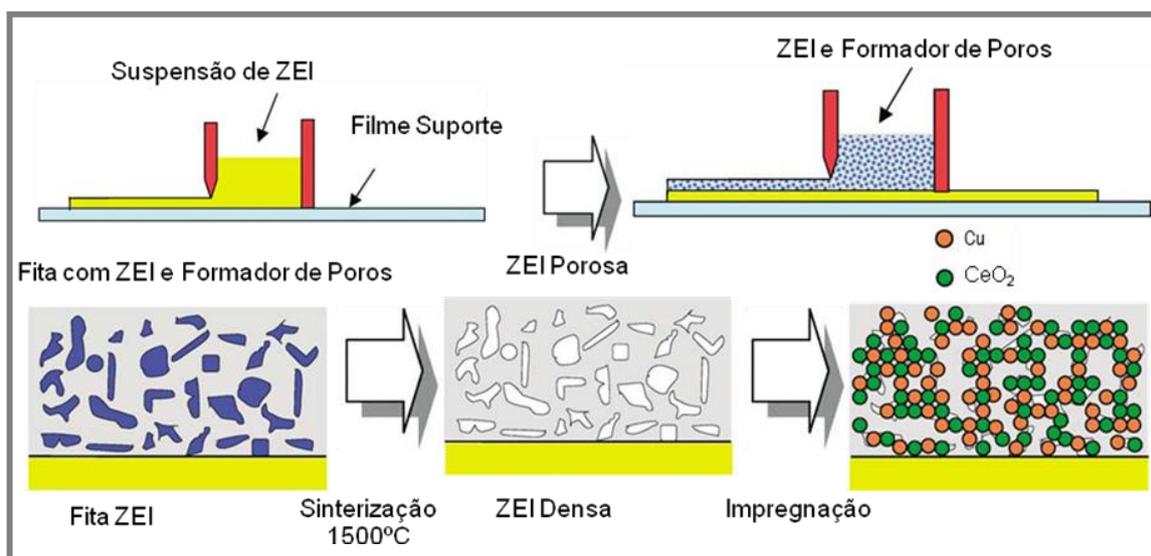


Figura 18: Esquema de fabricação de uma PaCOS unitária por colagem de fita e impregnação de soluções (adaptado de [3, 30]).

A fabricação de eletrodos pelo método de impregnação tem mostrado ser muito flexível, permitindo a síntese de materiais com várias composições. Além de evitar as reações de estado sólido, compostos produzidos por impregnação têm a vantagem adicional de formar uma estrutura não aleatória [3, 4, 53, 54, 56].

Na literatura existem poucos trabalhos sobre a utilização de direta de etanol puro em PaCOS. Desta forma, não é possível basear-se em estudos anteriormente

auferidos, o que torna imprescindível o bom senso na escolha do eletrocatalisador e do anodo adequados para esta aplicação.

Assim, os conceitos subjacentes à escolha do eletrocatalisador e do anodo para a utilização direta de etanol em PaCOS são utilizados para formular critérios que permitam uma escolha racional dos materiais a ser incorporados na estrutura do anodo.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

A partir da análise dos dados da literatura que relaciona os materiais empregados para a utilização direta de combustíveis secos em PaCOS, pode-se concluir que os anodos que oferecem melhores resultados para esta aplicação, são os anodos a base de Cu/céria. No entanto, estes anodos apresentam pobre estabilidade térmica da céria, que causa perda de atividade. Este detrimento de atividade ocorre devido à exposição a altas temperaturas que acarreta na redução da área superficial e perda da capacidade de mudar, com facilidade, seu estado de oxidação.

Devido às informações restritas sobre materiais de anodos de PaCOS para operação direta com etanol puro, decidiu-se iniciar este trabalho com a preparação e caracterização do anodo Cu-(CeO₂-ZEI); montagem e caracterização da PaCOS unitária Cu-(CeO₂-ZEI)/ZEI/La_{0,8}Sr_{0,2}MnO₃, e avaliá-la quanto ao seu desempenho eletroquímico, estabilidade à coqueificação quando exposto em atmosfera de etanol anidro.

Embora, os resultados obtidos, no presente trabalho, com o anodo Cu-(CeO₂-ZEI), tenham sido satisfatórios, as informações obtidas na literatura, nos impulsionaram para a busca de recursos particulares, a fim de aumentar as densidades de potências e de corrente da PaCOS e resolver o problema de instabilidade da céria.

Assim, o novo material de anodo Cu-(CeO₂-Al₂O₃)-(CeO₂-Al₂O₃-ZEI) foi desenvolvido. Este anodo foi preparado em etapas: (1) síntese e caracterização (estudo das propriedades físico-químicas) do pó CeO₂-Al₂O₃; (2) Preparação e caracterização do anodo Cu-(CeO₂-Al₂O₃)-(CeO₂-Al₂O₃-ZEI); (3) montagem e caracterização da PaCOS unitária (Cu-(CeO₂-Al₂O₃)-(CeO₂-Al₂O₃-ZEI)/ZEI/LSM). Para atingir os objetivos almejados, primeiramente foi feita a produção da suspensão

cerâmica, através do processo de moagem de alta energia do pó $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ puro e da mistura dos pós $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e ZEI. A partir das suspensões cerâmicas produziu-se o anodo com duas camadas funcionais. Camada funcional 1, composta por $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZEI}$, e camada funcional 2, composta por $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Através do processamento das camadas funcionais do anodo foi possível promover um alto grau de interação entre céria e zircônia para formar um anodo com composição $\text{Cu-(Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2)/\text{Al}_2\text{O}_3$. Assim, este material garante potencial para manter simultaneamente a alta área superficial, estabilidade e resistência mecânica da Al_2O_3 , e aumentar a capacidade de estocagem/liberação de oxigênio substituindo CeO_2 por $\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$, além da condutividade elétrica garantida pelo cobre.

Deste modo, nesse capítulo, são apresentados e detalhados os materiais, equipamentos e procedimentos experimentais utilizados na preparação dos eletrocatalisadores, das suspensões cerâmicas, anodos e pilhas a combustível de óxido sólido unitárias, bem como, as técnicas de caracterização. A metodologia de cada composição de anodo estudado será apresentada em partes, tendo em vista dois diferentes anodos desenvolvidos.

3.1. Materiais e Equipamentos

Todos os reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho são de grau de pureza analítico e a água utilizada na diluição dos precursores foi destilada e deionizada. Na Tabela 1, estão relacionadas as substâncias utilizadas como reagentes no procedimento experimental de síntese do eletrocatalisador $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Enquanto na Tabela 2, estão relacionados os componentes utilizados na preparação dos anodos, catodos e montagem das PaCOS unitárias. Já na Tabela 3, estão alistados os reagentes gasosos utilizados nos testes de desempenho eletroquímico e cromatográfico das PaCOS unitárias. Em todas as tabelas é possível observar a origem e o teor de pureza de cada componente.

Tabela 1: Reagentes para síntese do eletrocatalisador, CeO₂-Al₂O₃, origem e teor de pureza.

Substâncias	Procedência	Pureza (%)
Nitrato de cério [Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O]	Aldrich	>99,0%
Nitrato de alumínio [Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O]	Aldrich	>98,0%
Ácido cítrico (C ₈ H ₈ O ₇ .H ₂ O)	Aldrich	>99,5%
Hidróxido de amônio	Vetec	P.A

Tabela 2: Precursores utilizados na preparação dos anodos, catodos e montagem das PaCOS unitárias.

Substâncias	Procedência	Pureza (%)
Dispersante (base de terpineol)	Fuel Cell Materials	-
Amido de Milho	-	-
Pó cerâmico de Zr ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	Advanced Materials	>99,9%
Nitrato de cobre (Cu (NO ₃) ₂ .3H ₂ O)	Aldrich	>99,0%
Eletrólito de Zr ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	Kerafol	-
Suspensão, rede e fio de platina	Goodfellow	99,9%
Suspensão e fio de ouro	Goodfellow	99,9%
Suspensão La _{0,8} Sr _{0,2} MnO ₃	Fuel Cell Materials	-

Tabela 3: Gases reagentes utilizados nos teste de desempenho eletroquímico e cromatográfico, procedência e pureza.

Substâncias	Procedência	Pureza (%)
Hidrogênio	Linde Gases	99,999
Metano	Linde Gases	99,999
Eteno	Linde Gases	99,999
Etano	Linde Gases	99,999
Propano	Linde Gases	99,999
Propeno	Linde Gases	99,999
Acetileno	Linde Gases	99,999
Oxigênio	Linde Gases	99,999
Nitrogênio	Linde Gases	99,999
Etanol	Linde Gases	99,999
Hélio	Linde Gases	99,999
Ar Comprimido Medicinal	Linde Gases	99,999

3.2. Procedimento Experimental

3.2.1. Preparação dos Anodos para a Utilização Direta de Etanol

3.2.1.1. Desenvolvimento do anodo Cu-(CeO₂-ZEI)

Todo o procedimento experimental para a preparação do anodo Cu-(CeO₂-ZEI) encontra-se descrito no fluxograma da Figura 19.

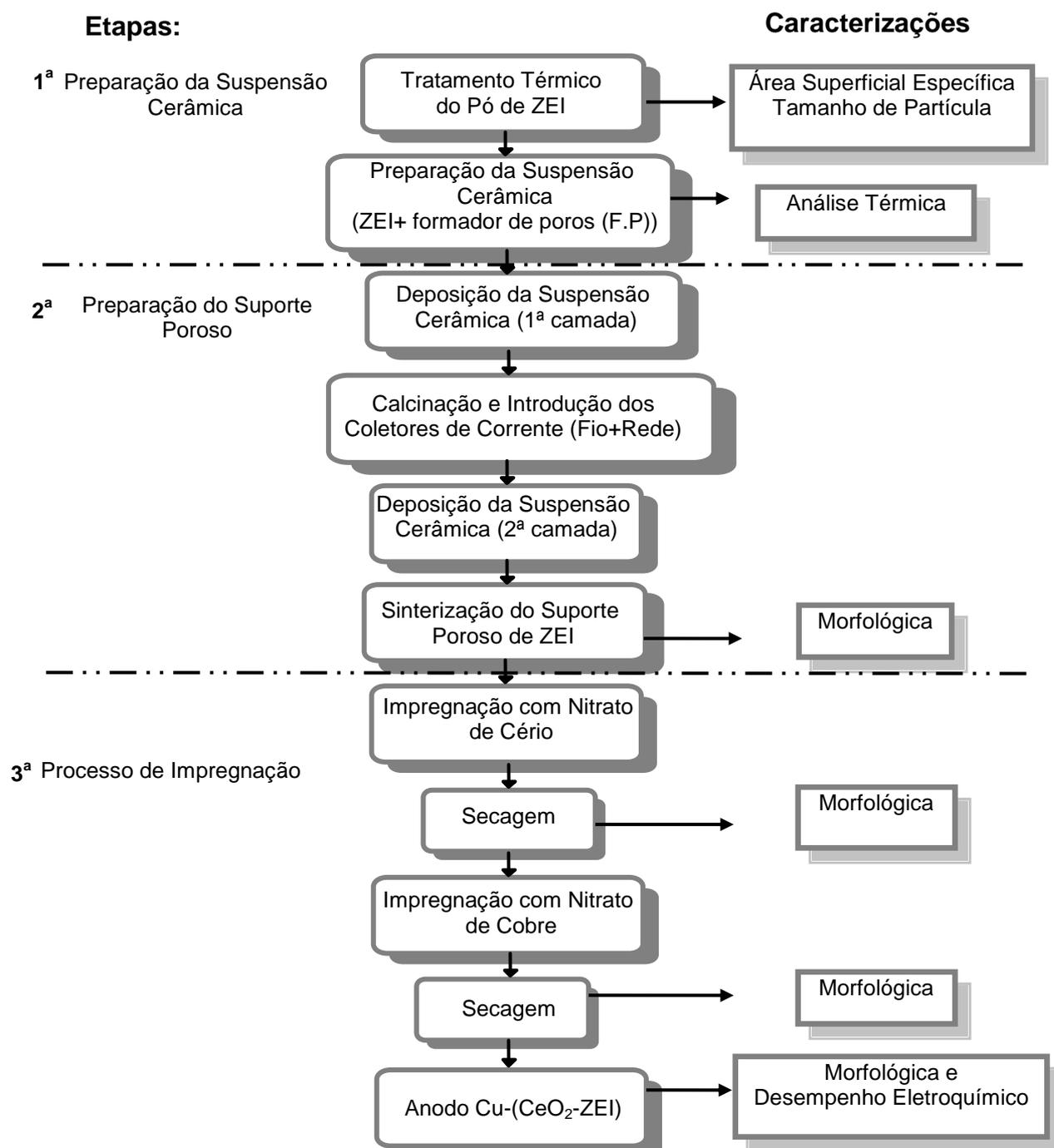


Figura 19: Fluxograma do procedimento experimental para preparação do anodo Cu-(CeO₂-ZEI).

Todo o procedimento experimental para a preparação do anodo Cu-(CeO₂-ZEI), apresentado no fluxograma da Figura 19, são detalhados nos itens a seguir:

3.2.1.1.1. Preparação do suporte Poroso de ZEI

A primeira etapa da produção do anodo de Cu-(CeO₂-ZEI), consistiu na preparação do suporte poroso. Os pós de zircônia estabilizada com 8% em mol de ítria, adquiridos comercialmente, foram tratados termicamente a 1200 °C por 1 hora. Em seguida foi preparada uma suspensão cerâmica, com alto teor de sólido, onde, num gral de ágata foram misturados o pó de ZEI e o veículo (comercial) à base de terpineol, com o intuito de molhar as partículas do pó para que a mistura pudesse, então, ser processada no moinho planetário de bolas (RETSCH PM 100), através de moagem a 250 rpm por 360 minutos, ocasionando a dispersão das partículas por mecanismo de quebra mecânica e estabilização coloidal da suspensão. Nesta etapa, também foi adicionado o formador de poros (amido de milho). Isso porque, a porosidade do suporte poroso é totalmente conferida pelo empacotamento das partículas; para este objetivo foi utilizado 20%, em peso, de formador de poros.

Após a preparação da suspensão cerâmica de ZEI, esta foi depositada por serigrafia (descrição detalhada do procedimento encontra-se no item 3.2.2.3, desta tese), sobre placas densas de ZEI, comercial (espessura de aproximadamente 169 µm), seguido por um processo de pré-sinterização para eliminação dos compostos voláteis.

Para a etapa de pré-sinterização, fez-se uso da análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA), para saber as faixas de temperatura nas quais os materiais voláteis são eliminados. A partir das informações obtidas, foram feitas as programações para a queima dos voláteis em forno convencional tipo Mufla. A programação do forno estipulada é apresentada na Tabela 4:

Tabela 4: Temperatura de patamar da queima dos materiais voláteis do anodo.

T1 (°C)	T2 (°C)	T3 (°C)	T4 (°C)	T5 (°C)
200	300	400	500	1000

A taxa de aquecimento foi de 1 °C/min e o tempo de permanência nos patamares de temperaturas T1, T2, T3 e T4 foi igual a 15 minutos e 5 °C/min, com tempo igual a 60 minutos, para temperatura T5. As amostras permaneceram integras após calcinação. Em seguida, realizou-se a sinterização do suporte poroso de ZEI (forno resistivo, Lindberg/Blue), com taxa de aquecimento de 5 °C/min e permaneceu na temperatura de 1500 °C por 180 minutos.

A microestrutura do suporte poroso sinterizado antes e após as impregnações foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise por espectroscopia de dispersão de energia (EDS) com mapeamento.

3.2.1.1.2. Impregnação das Soluções

Subseqüente à etapa de sinterização do suporte poroso de ZEI, sais de céria e cobre foram adicionados ao mesmo, usando uma série de etapas de impregnação. Céria foi inicialmente adicionada por impregnação com uma solução aquosa de nitrato de cério ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), até obter 10% em peso de CeO_2 . Cobre foi então adicionado por sucessivas impregnações com uma solução aquosa de nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), até obter a concentração almejada, ou seja, 20% em peso de cobre. Após cada impregnação com nitrato de cério e/ou cobre, o anodo passou por um processo de secagem da solução a 450 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e tempo de permanência de 30 minutos. Nestas condições, os sais de cobre depositados são convertidos para óxidos de cobre e reduzidos a Cu metálico durante a ativação da PaCOS a 800 °C por 2 horas em atmosfera de hidrogênio.

É importante ressaltar que para iniciar o processo de impregnação, deve-se realizar uma série de medidas de massa a cada etapa da confecção do anodo. Para isso, desconta-se a massa do eletrólito e dos elementos coletores de corrente, assim

como, a massa do catodo e seus elementos coletores de corrente. Portanto, conhecendo a massa do anodo pode-se facilmente calcular a proporção dos outros elementos.

3.2.1.1.3. Montagem da PaCOS Unitária Cu-(CeO₂-ZEI)/ZEI/LSM

Na preparação da pilha a combustível unitária, Cu-(CeO₂-ZEI)/ZEI/LSM, a introdução dos elementos coletores de corrente e a deposição do catodo foram feitas antecedendo o processo de impregnação do anodo, devido ao, já mencionado, baixo ponto de fusão do cobre e do óxido de cobre. Primeiramente, a suspensão cerâmica de ZEI (primeira camada) foi depositada sobre o eletrólito denso de ZEI, esta passa por um processo de secagem, como já descrito, para garantir que a camada seguinte não se descole. Em seguida, é feita a colocação do coletor de corrente (rede, fio e suspensão de platina) e um tratamento térmico para a sinterização da suspensão de platina. O programa de queima da suspensão coletora de corrente de platina, que foi montado de acordo com os dados obtidos através da análise térmica da suspensão, pode ser vistos no gráfico da Figura 20.

Após a etapa de sinterização da suspensão coletora de corrente, foi depositada outra camada (segunda camada) da suspensão cerâmica de ZEI, seguido pelo processo de sinterização, obtendo assim o suporte poroso de ZEI. Os elementos coletores de corrente são introduzidos entre as camadas do suporte poroso de ZEI para favorecer no processo de coleção de corrente.

Em seguida, o catodo foi aplicado por serigrafia na outra face do eletrólito de ZEI. Para este fim, foi utilizada uma suspensão cerâmica comercial de LSM, de estequiometria La_{0,8}Sr_{0,2}MnO₃. A sinterização foi realizada a 1100 °C por 2 horas. Para a coleção de corrente no catodo foi utilizado fio de ouro e suspensão cerâmica de ouro comercial. Os programas de queima da suspensão coletora de corrente de ouro e da sinterização do catodo, que foram determinados de acordo com os dados obtidos

através da análise térmica das suspensões, podem ser vistos no gráfico da Figura 21 e na Tabela 5, respectivamente.

Após a preparação do catodo e a introdução dos elementos coletores de corrente, iniciou-se o processo de impregnação do anodo com as soluções aquosas de nitrato de cério ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e de nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), respectivamente.

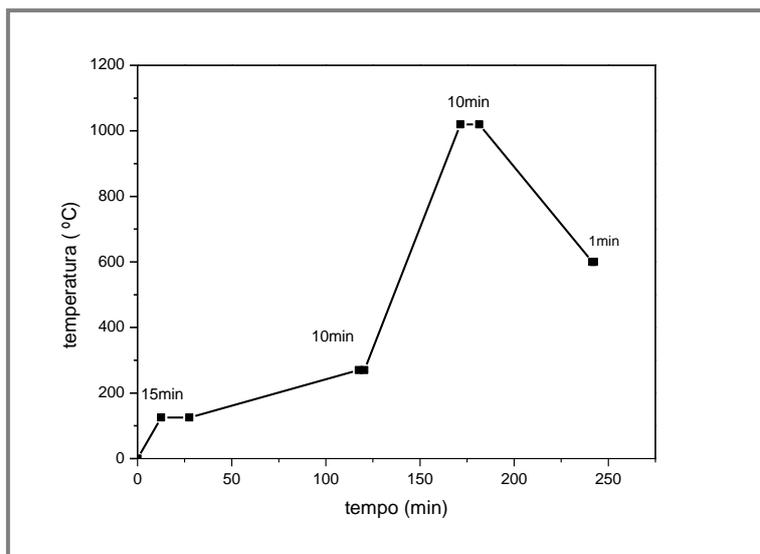


Figura 20: Patamar de temperatura da queima dos materiais voláteis para suspensão cerâmica de platina.

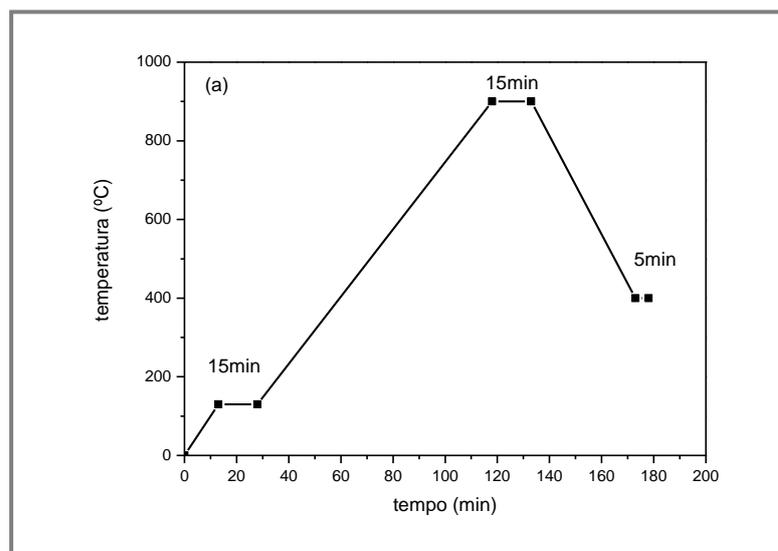


Figura 21: Patamar de temperatura da queima dos materiais voláteis na suspensão cerâmica de ouro.

Tabela 5: Patamar de temperatura da queima dos materiais voláteis na sinterização do catodo.

Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento (°C.min ⁻¹)	Tempo (min)
Ta-200	2	30
200-600	4	15
600-800	4	15
800-1100	5	120
1100-600	5	5

3.2.2. Preparação da PaCOS Cu-(CeO₂-Al₂O₃)-(CeO₂-Al₂O₃-ZEI)/ZEI/LSM

O procedimento experimental empregado para o desenvolvimento da pilha a combustível unitária Cu-(CeO₂-Al₂O₃)-(CeO₂-Al₂O₃-ZEI)/ZEI/LSM é apresentado seqüencialmente nos fluxogramas das Figuras 22, 23, 24 e 25.

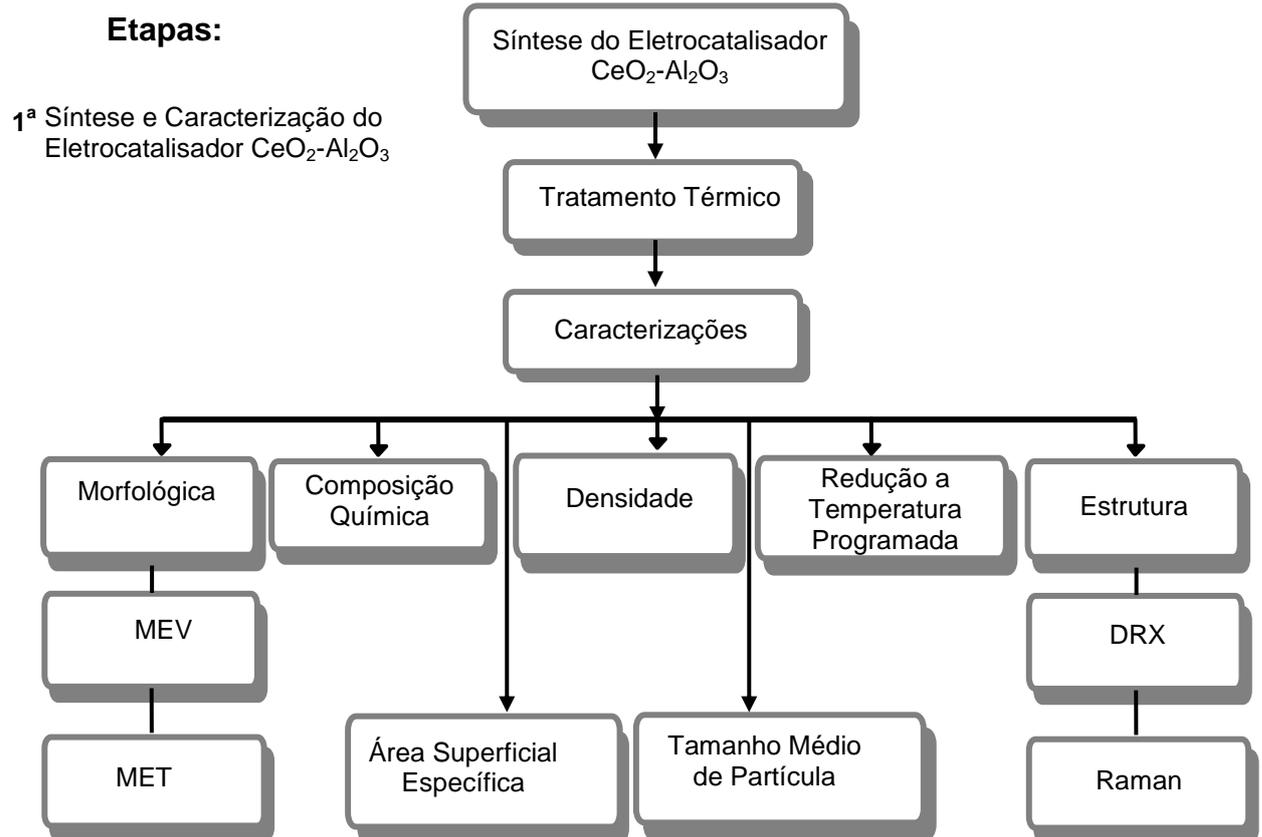


Figura 22: Fluxograma esquemático da primeira etapa (síntese e caracterização do eletrocatalisador) de desenvolvimento da PaCOS unitária.

2ª Produção da Camada Funcional 1

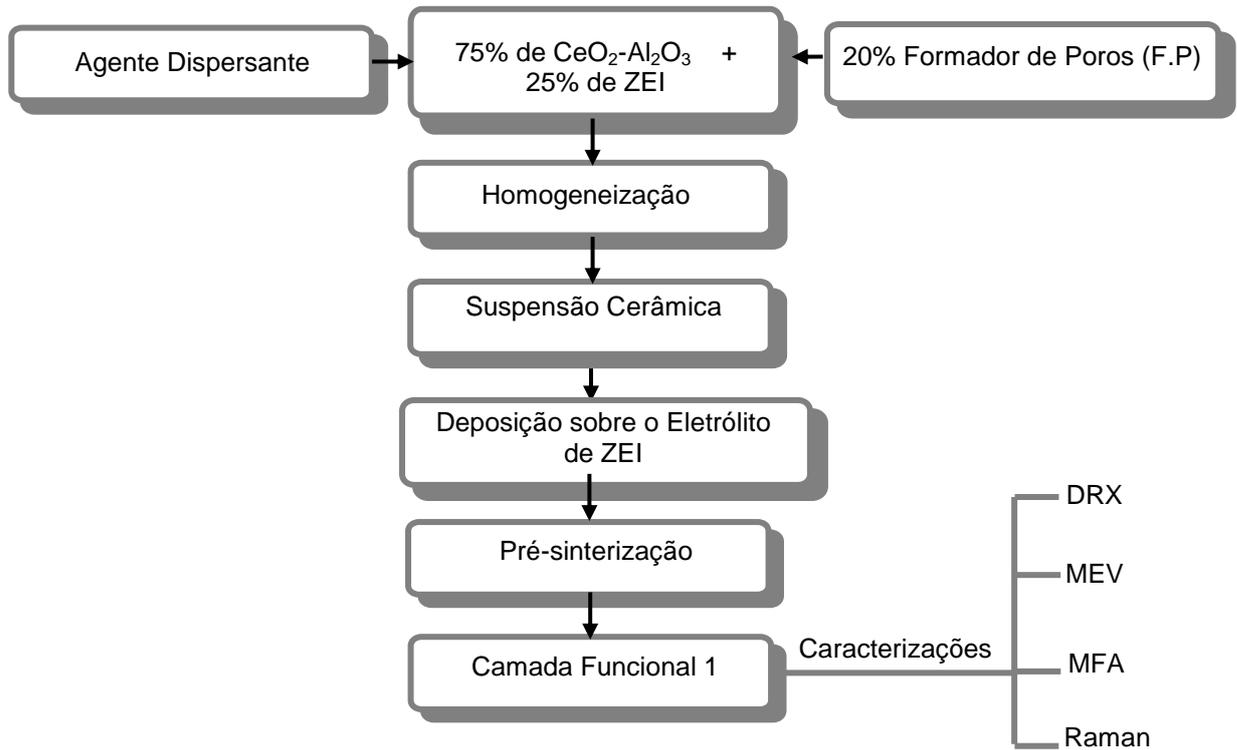


Figura 23: Fluxograma esquemático da segunda etapa (produção da camada funcional 1) de desenvolvimento da PaCOS unitária.

3ª Produção da Camada Funcional 2

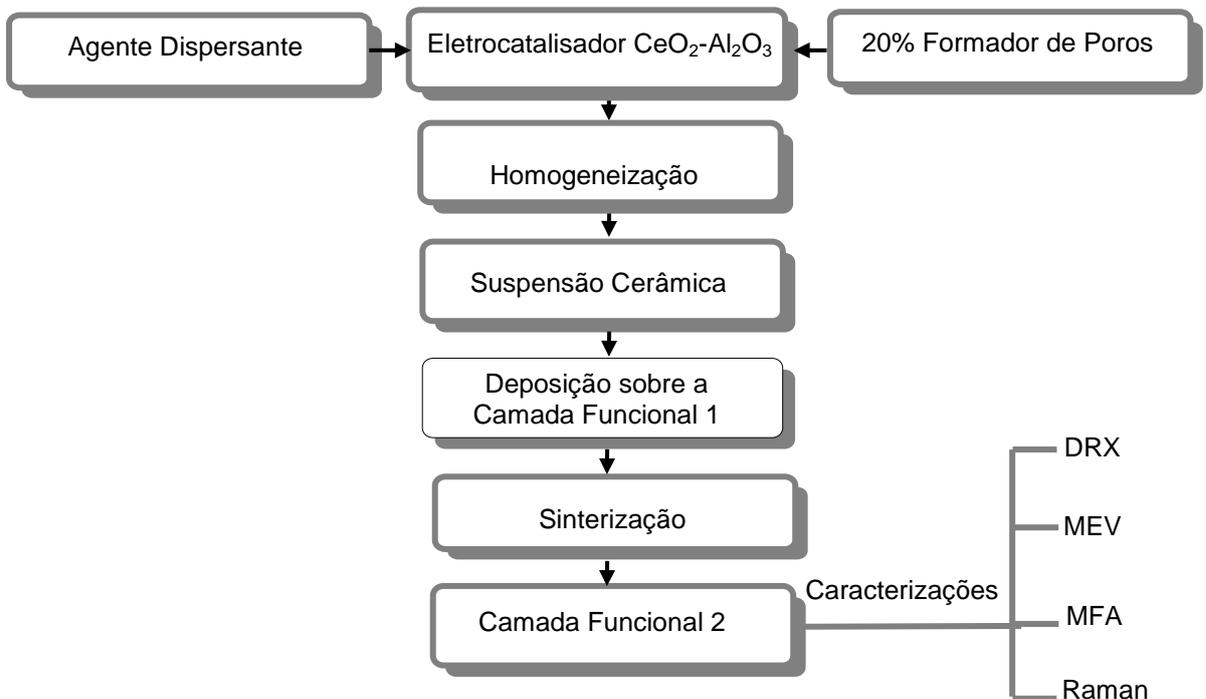


Figura 24: Fluxograma esquemático da terceira etapa (produção da camada funcional 2), de desenvolvimento da PaCOS unitária.

4ª Montagem da PaCOS Unitária

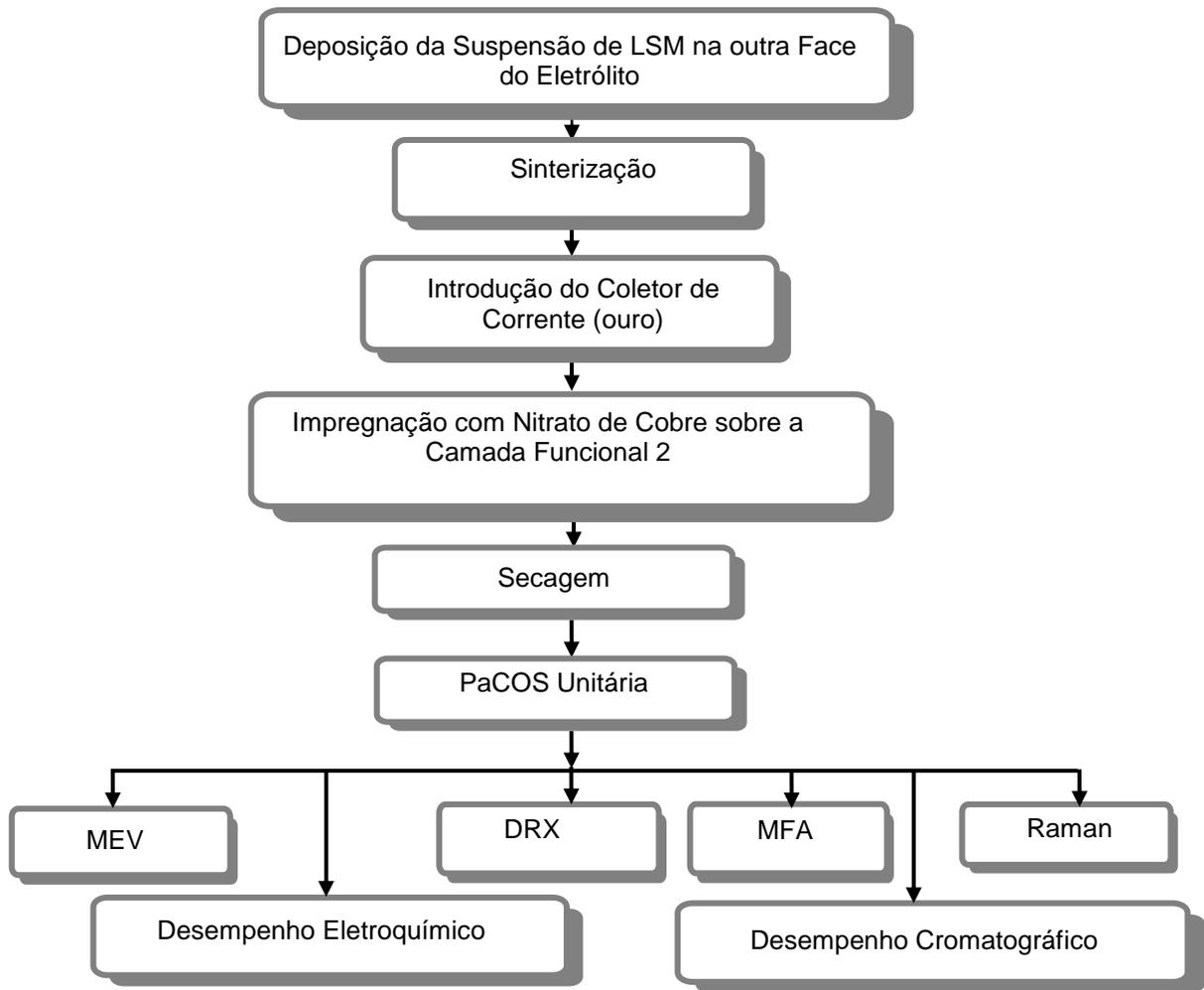


Figura 25: Fluxograma esquemático da quarta etapa (montagem da PaCOS unitária e impregnação com cobre) de desenvolvimento da PaCOS unitária.

3.2.2.1. Síntese do Eletrocatalisador $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Para preparação do anodo, $\text{Cu-(CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{)-(CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZEI)}$, fez-se necessário realizar a síntese do eletrocatalisador $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, devido ao fato de não ser encontrado comercialmente.

A síntese do óxido foi realizada pelo método do citrato amorfo, conforme descrito no item 2.9.1. Os sais precursores utilizados foram nitrato de cério $[(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})]$, nitrato de alumínio $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, solução aquosa de ácido cítrico $(\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O})$ como agente de complexação e hidróxido de amônio (NH_4OH) para ajuste do pH.

O princípio desta técnica consiste em preparar uma solução inicial contendo os cátions de interesse. Para isto, inicialmente foram preparadas soluções dos nitratos dos cátions em água deionizada. A quantidade de ácido cítrico utilizada está relacionada em equivalente-grama: um equivalente-grama de ácido cítrico para cada equivalente-grama total de metal é suficiente para a complexação dos cátions. Neste trabalho, foram utilizadas as proporções de metal:ácido cítrico e Ce:Al iguais a 1:1.

A solução de citrato de cério, a partir da mistura de nitrato de cério e ácido cítrico foi preparada sob agitação magnética; a solução de citrato de alumínio foi preparada de forma análoga. A mistura do citrato de cério com citrato de alumínio foi mantida sobre agitação magnética para homogeneização. Ainda sob agitação o pH da solução foi ajustado para 7 através da adição de uma solução de amônia gota a gota. Após esta etapa de homogeneização, a temperatura da solução foi controlada entre 70-80 °C e mantida sobre a agitação. A partir de certo tempo, tiveram início os processos de evaporação da água e saída de vapores de NO_x. O aumento da viscosidade da solução resultou na formação de um gel. Mantendo a agitação e o aumento da temperatura para 90 °C, mais NO_x foi eliminado com conseqüente formação de uma resina, como observado na Figura 26.

A resina obtida foi tratada termicamente a 200 °C por seis horas em forno tipo mufla com taxa de aquecimento de 10 °C/minuto para eliminação inicial da matéria orgânica. O produto foi desagregado em almofariz de ágata. O eletrocalisador, CeO₂-Al₂O₃, como sintetizado apresentou coloração preta, Figura 27 (b), e seu difratograma de raios X mostrou ser constituído essencialmente da fase CeAlO₃ (JCPDS 28-0260) com pequenos picos de CeO₂ (JCPDS 43-1002), como apresentado na Figura 27 (a).

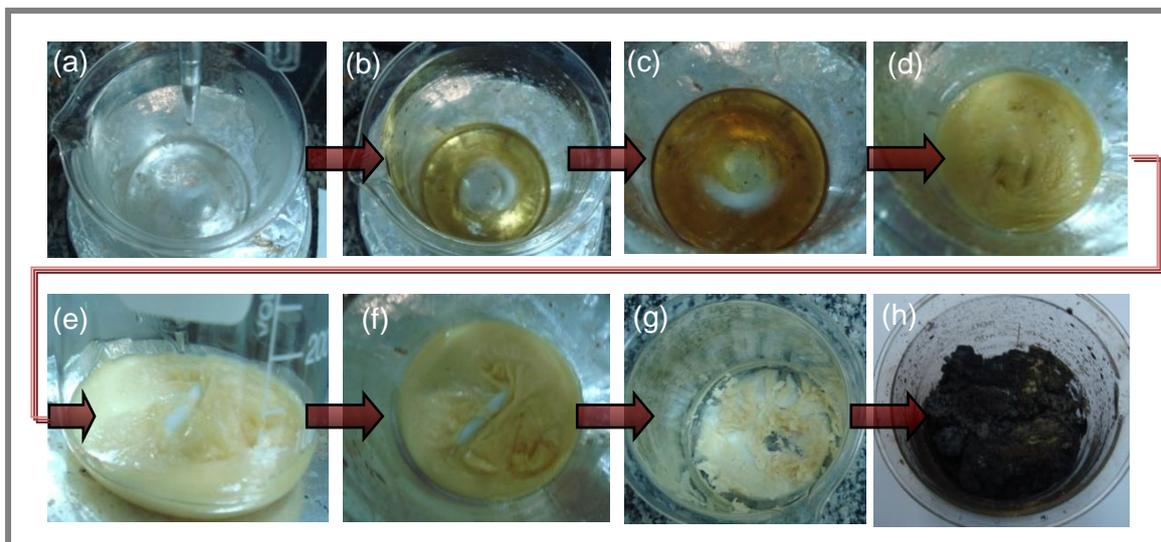


Figura 26: Etapas da síntese pelo método citrato amorfo: (a) solução aquosa de citrato de cério e citrato de alumínio, (b) após ajuste do pH da solução, (c) aquecimento e agitação, (d-f) aspecto viscoso, (g) resina, (h) material como sintetizado.

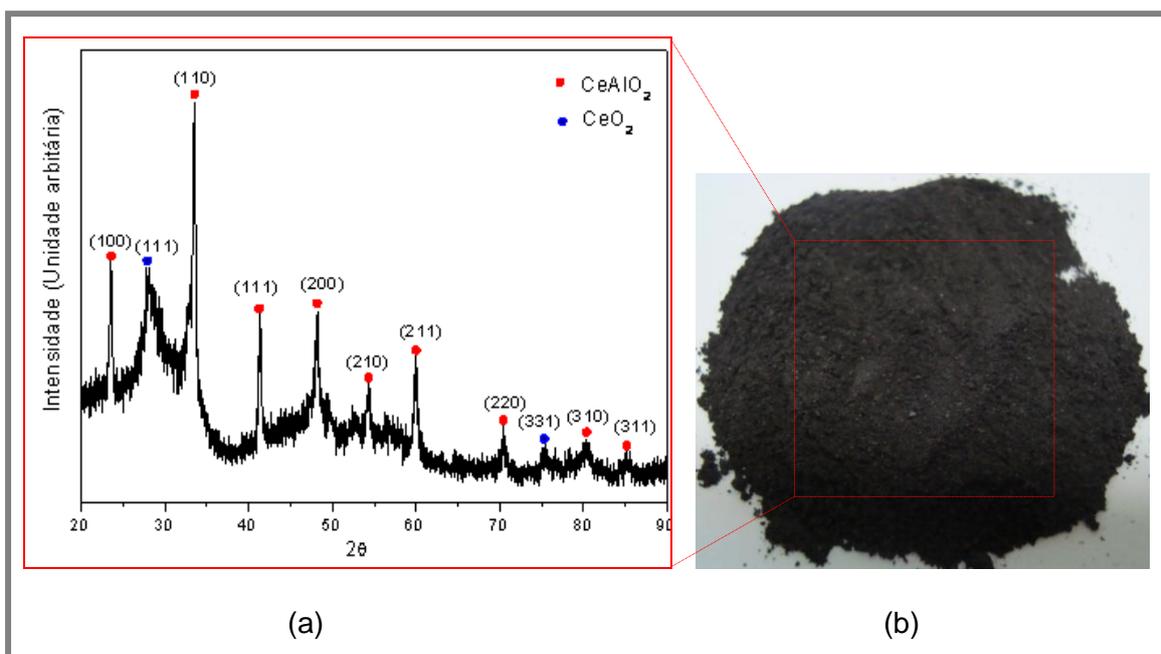


Figura 27: Espectro de difração de raios X (a), e fotografia (b) do pó eletrocatalisador, $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, como sintetizado.

Posteriormente, os pós foram calcinados nas temperaturas de 300, 400, 600, 800 e 900 °C por seis horas com taxa de aquecimento de 10 °C/minuto para eliminação total dos resíduos orgânicos. As amostras preparadas nestas condições foram nomeadas como CeAl3, CeAl4, CeAl6, CeAl8 e CeAl9, respectivamente, onde:

CeAl representa os metais presentes na composição do material e os números indicam a temperatura de calcinação dos eletrocatalisadores. Na amostra calcinada a 900 °C foi feito um tratamento de redução em atmosfera de hidrogênio, a qual é denotada de CeAl9RH. O fluxograma esquemático do procedimento experimental que foi empregado na síntese e caracterização do eletrocatalisador está representado na Figura 28.

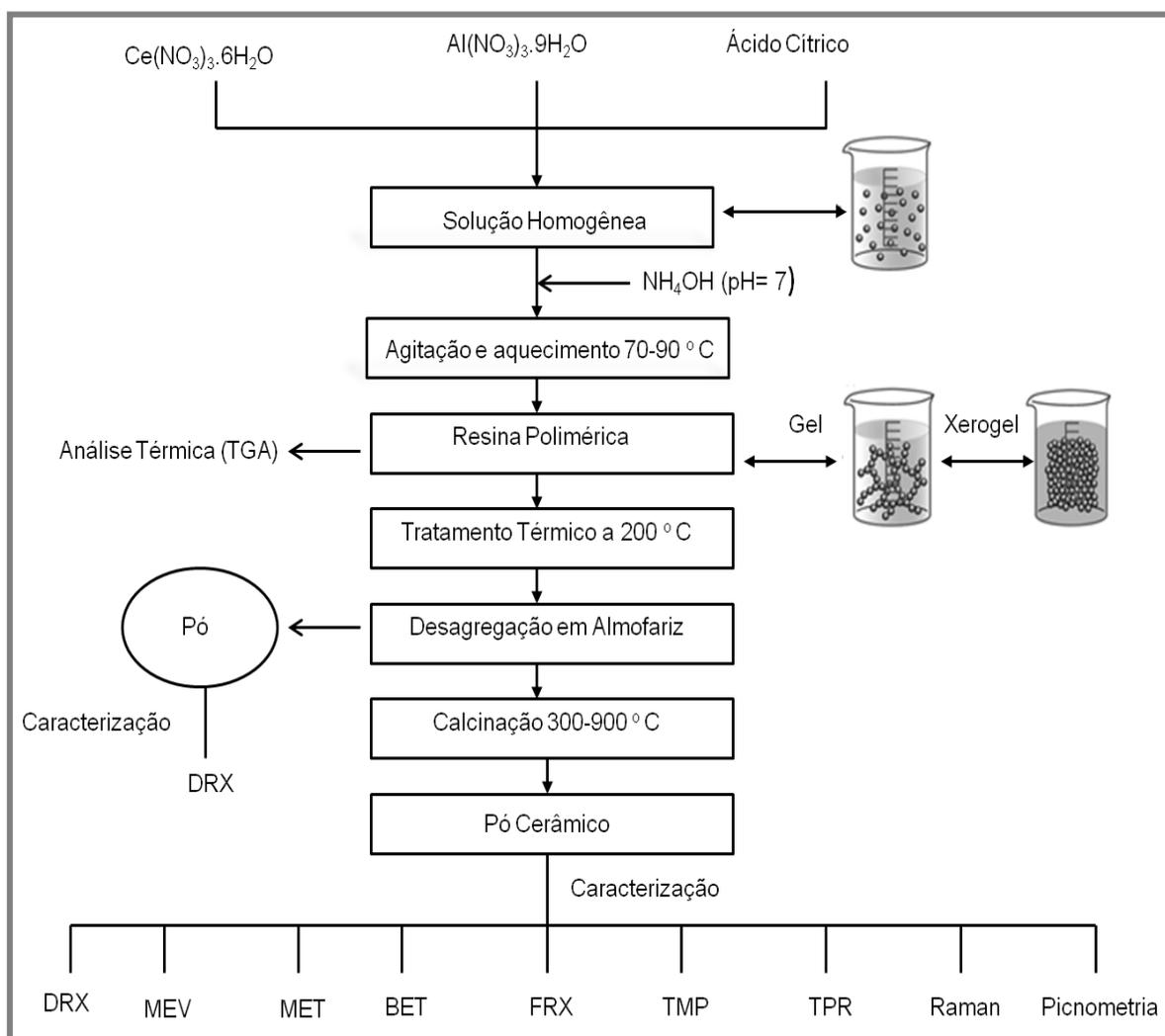


Figura 28: Fluxograma esquemático do procedimento experimental empregado para a síntese e caracterização do eletrocatalisador, $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, pelo método citrato amorfo.

O estudo do eletrocatalisador em todas as temperaturas de calcinação fez-se necessário para melhor compreender o comportamento do material em relação a transformação de fases. No entanto, para a produção do anodo foi utilizado o pó

eletrocatalisador calcinado a 900 °C, CeAl9, por apresentar melhor cristalização da fase CeO₂. Além disso, o CeAl9 apresenta as propriedades, tais como: tamanho de partícula, área superficial e coeficiente de expansão térmico necessárias para o processamento cerâmico como anodo de PaCOS.

3.2.2.2. Processamento Cerâmico

Após a obtenção do material, CeO₂-Al₂O₃, na forma de pó, realizaram etapas de processamento cerâmico do CeAl9, para a produção de anodos das pilhas a combustível de óxido sólido unitárias Cu-(CeO₂-Al₂O₃)-(CeO₂-Al₂O₃-ZEI)/ZEI/LSM.

3.2.2.2.1. Preparação do Anodo Cu-(CeO₂-Al₂O₃)-(CeO₂-Al₂O₃-ZEI)

Para a fabricação das suspensões cerâmicas do anodo Cu-CeO₂-Al₂O₃-(CeO₂-Al₂O₃-ZEI) foram utilizados pós de zircônia estabilizada com 8% molar de ítria adquiridos comercialmente e o pó CeAl9 sintetizado.

Foram preparadas duas diferentes suspensões cerâmicas, cujas composições podem ser observadas na Tabela 6. Cada suspensão foi utilizada para a deposição de uma camada funcional do anodo e tem uma função específica. A primeira promove uma melhor adesão do anodo ao eletrólito e a segunda é o anodo propriamente dito, que promove a atividade eletrocatalítica para a oxidação do combustível. A terceira camada não é depositada a partir de suspensão cerâmica, esta é formada pela impregnação de nitrato de cobre e é adicionada para promover melhor condução eletrônica ao anodo.

Tabela 6: Composição do anodo Cu-(CeO₂-Al₂O₃)-(CeO₂-Al₂O₃-ZEI).

Suspensão		
Cerâmica	Composição	Função
1	CeAl9(30%peso)/ZEI(70%peso) + 20% Amido de milho	Promover melhor adesão
2	CeAl9 + 20% Amido de milho	Anodo (ação eletrocatalítica)
Elemento impregnado	Cobre	Condução eletrônica

Para a preparação da suspensão cerâmica 1, primeira camada funcional, inicialmente, os pós de CeAl9 e zircônia estabilizada com ítria foram tratados termicamente. Este tratamento térmico prévio dos pós 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. Num gral de ágata foram misturados os pós eletrocatalisadores, o veículo e o amido de milho. Para esta suspensão cerâmica foram utilizados 20% de formador de poros. Em seguida a mistura foi processada no moinho planetário de bolas, por 360 minutos a 250 rpm.

Em uma etapa subsequente, foi preparada a suspensão cerâmica 2, segunda camada funcional, composta somente do pó CeAl9. A suspensão foi preparada adicionando-se ao pó eletrocatalisador CeAl9, veículo e 20% de amido de milho. O material foi cominuído em moinho de bolas por 180 minutos a 250 rpm para ocorrer a dispersão da partícula.

Para a preparação do anodo, as suspensões cerâmicas foram depositadas, camada por camada, por serigrafia sobre o eletrólito de ZEI. Inicialmente, foi depositada a primeira camada, suspensão cerâmica 1, seguida de calcinação a 1000 °C por 60 minutos. Após o tratamento térmico foi depositada a segunda camada, suspensão cerâmica 2, para, finalmente, o anodo ser sinterizado [172]. Para a

determinação das condições de calcinação, fez-se uso da análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA) das suspensões. A partir das informações obtidas, observou-se que a suspensão cerâmica apresentou comportamento semelhante ao da suspensão cerâmica do suporte poroso, podendo então, seguir a mesma programação de forno, estipulada, para a calcinação do anodo Cu-(CeO₂-ZrO₂).

Subseqüente à sinterização, foi colocada a terceira camada do anodo, que foi processada através da impregnação com solução de nitrato de cobre. Este processo é similar ao descrito para impregnação do anodo Cu-(CeO₂-ZrO₂).

3.2.2.2.2. Montagem da PaCOS Unitária Cu-(CeO₂-Al₂O₃)-(CeO₂-Al₂O₃-ZrO₂)/ZrO₂/LSM

Para a preparação da PaCOS unitária, Cu-(CeO₂-Al₂O₃)-(CeO₂-Al₂O₃-ZrO₂)/ZrO₂/LSM, foi empregado um processo semelhante ao utilizado na montagem da PaCOS unitária Cu-(CeO₂-ZrO₂)/ZrO₂/LSM. Primeiramente, foi depositada e calcinada a suspensão cerâmica 1. Em seguida, foram introduzidos os elementos coletores de corrente, fio, rede e suspensão de platina. Este passou por um processo de sinterização (processo descrito na Figura 20). Sobre o coletor de corrente foi então, depositada e sinterizada a suspensão cerâmica 2.

Na face oposta do eletrólito, a suspensão catódica comercial a base de La_{0,8}Sr_{0,2}MnO₃ foi depositada e sinterizada. O processo de colocação de coletor de corrente no catodo foi similar ao empregado e descrito para a pilha unitária Cu-(CeO₂-ZrO₂)/ZrO₂/LSM.

Por fim, foi feito o processo de impregnação com solução de nitrato de cobre obtendo-se a última camada. Os eletrodos foram caracterizados através de análise estrutural e morfológica antes e após operação com etanol. As PaCOS unitárias foram investigadas quanto ao desempenho eletroquímico e cromatográfico quando operadas

com etanol anidro e hidrogênio. Todo processo de preparação da PaCOS unitária está esquematizado na Figura 29.

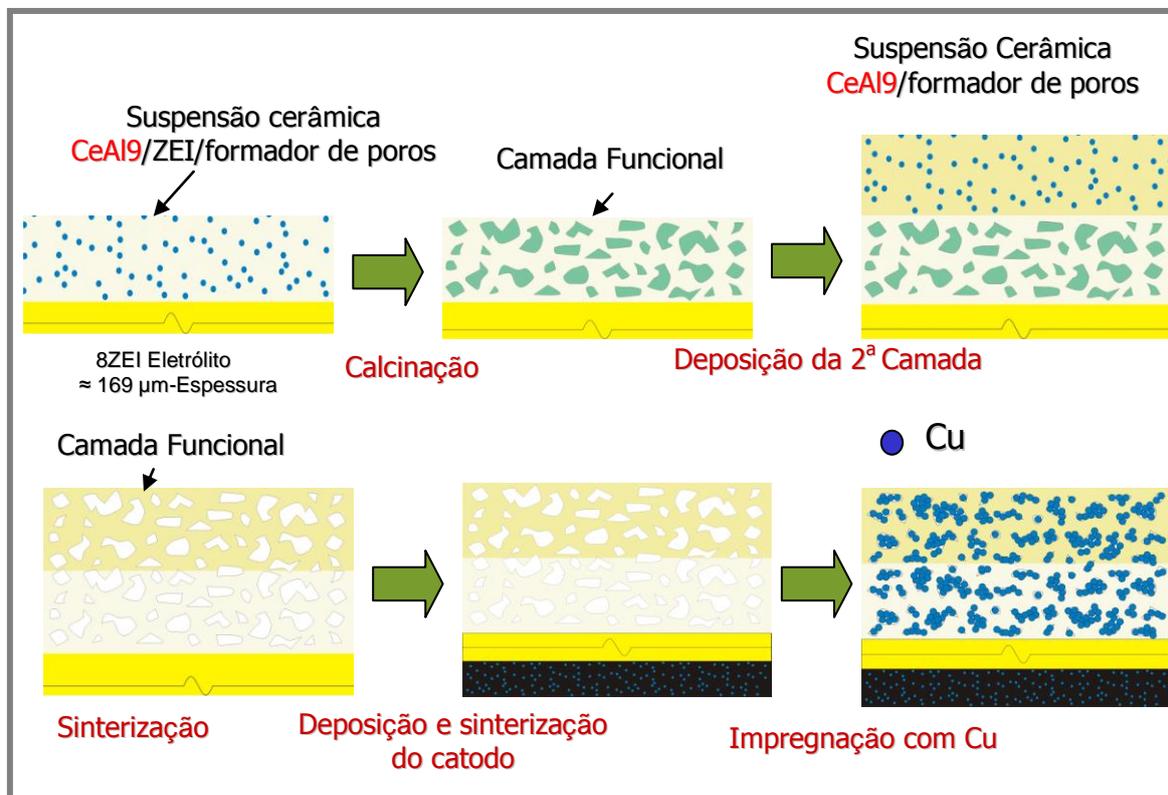


Figura 29: Montagem da PaCOS unitária $\text{Cu}-(\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3)-(\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZEI})/\text{ZEI}/\text{LSM}$.

3.2.2.3. Processo de Deposição das Suspensões Cerâmicas

Suspensões cerâmicas são compostas por pós cerâmicos finos dispersados em solvente e alguns aditivos orgânicos que conferem a estas certas características importantes de viscosidade, homogeneidade e estabilidade [174]. Aditivos orgânicos normalmente utilizados são, dispersantes a base de texanol, terpineol, etilcelulose, poli (éter imida) [174], entre outros. Solventes a base de água, etanol e terpineol são utilizados.

Assim, durante o processo de produção do anodo [175], o valor da tensão superficial da suspensão é alterado com a evaporação de solvente, pois o teor de sólidos está relacionado com um valor de tensão superficial. Suspensões com alto teor

de sólido relacionam-se a um menor volume de solvente a ser eliminado, e assim a uma menor variação na tensão superficial [173, 175].

Para aumentar a porosidade do anodo é utilizado, na suspensão cerâmica, o formador de poros. Este é uma partícula orgânica empacotada junto com as partículas cerâmicas e extraída por dissolução ou por degradação durante a etapa de queima. A eliminação do formador de poros deixa, no anodo, uma porosidade interconectada devido aos canais formados durante a eliminação da massa orgânica.

Como já mencionado, as PaCOS foram preparadas por meio da deposição das suspensões cerâmicas dos eletrodos sobre eletrólitos comerciais de zircônia estabilizada com 8% molar de ítria de geometria circular com diâmetro igual a 20 mm e espessura de aproximadamente 169 μm , de maneira que os eletrodos ficassem centralizados neste, com formato de um disco em torno de 1cm de diâmetro.

Para a produção de todas as PaCOS unitárias, primeiramente as camadas funcionais anódicas foram depositadas e sinterizadas em virtude da sua mais alta temperatura de sinterização. O equipamento de serigrafia marca Aurel, modelo C880, mostrado na Figura 30, foi utilizado para a deposição dos eletrodos.

A serigrafia é um processo mecânico de fabricação de filmes espessos, largamente utilizado no mercado, onde uma mistura viscosa de pós cerâmicos e aditivos orgânicos é passada através das aberturas de uma tela e depositada sobre um substrato [176]. Esta técnica foi inicialmente desenvolvida para atender as necessidades da indústria de circuitos eletrônicos [177], mas mostrou-se bastante interessante para a fabricação de eletrodos para pilhas a combustível de óxido sólido, pois, além de ter um baixo custo de operação, produz filmes homogêneos com espessuras que podem chegar a menos de 10 μm [178], dependendo da abertura da tela utilizada.

Porém, alguns parâmetros devem ser controlados para a produção do filme da melhor maneira possível, para que este fique homogêneo e tenha uma boa adesão com o substrato ao final do processamento. Desta forma, as características da

suspensão, da tela, a preparação do substrato e a reologia da suspensão devem ser observadas e otimizadas [178]. A preparação do substrato é muito importante para que a suspensão possa molhar bem a superfície do mesmo, isto porque a presença de impurezas e gordura pode modificar a energia superficial do substrato diminuindo a molhabilidade da suspensão.

Tendo em vista estes parâmetros, para todos os anodos desenvolvidos, a primeira camada, antecedente ao coletor de corrente, e a segunda camada, depositada subsequente à etapa de colocação do coletor de corrente, foram produzidas no equipamento de serigrafia utilizando-se uma tela de aço inox com abertura de 400 mesh, que corresponde a uma camada depositada em torno de 20 a 30 μm .

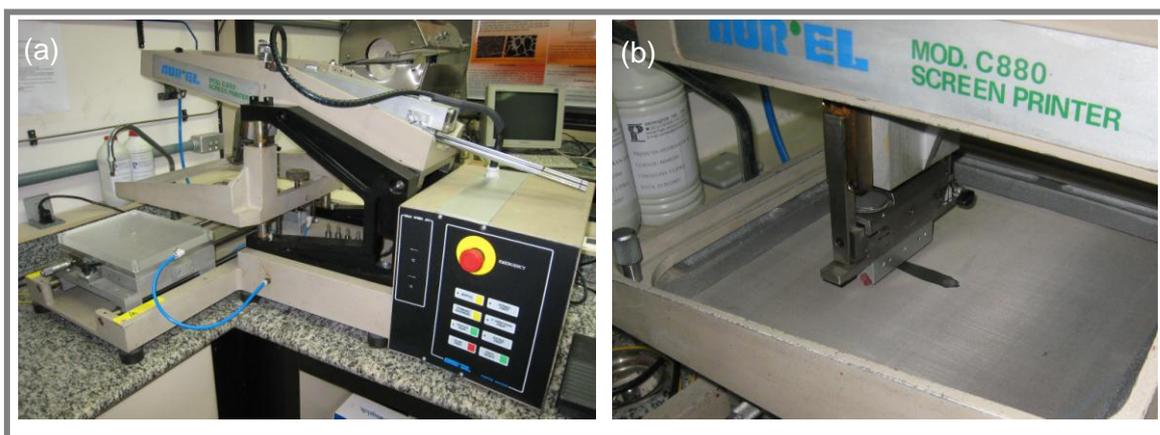


Figura 30: Equipamento de serigrafia (a) e processo de deposição (b).

3.2.3. Caracterização dos Eletrocatalisadores Cerâmicos Sintetizados

Para melhor compreensão do desempenho do eletrocatalisador $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, a utilização de técnicas de caracterização se faz necessária, pois permite quantificar as propriedades físicas e químicas das amostras sintetizadas. Assim, neste trabalho, os efeitos das condições de preparação na morfologia e na formação do cristal foram investigados por diferentes técnicas de caracterização. A temperatura de cristalização foi avaliada por análise térmica diferencial (DTA) e as informações sobre o conteúdo

dos componentes voláteis foram obtidas por análise termogravimétrica (TG). A estrutura e as fases cristalinas dos eletrocatalisadores foram obtidas por difração de raios X e espectroscopia Raman; a composição química foi determinada por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX); a morfologia foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV); a microscopia eletrônica de transmissão (MET) permitiu obter informações a respeito da microestrutura, cristalografia e estrutura dos pós eletrocatalisadores; tamanho de partículas e área superficial foram obtidos por BET (BRUNAUER, EMMETT, TELLER) e a densidade dos eletrocatalisadores foi obtida por picnometria a gás Hélio.

3.2.3.1. Análise Térmica Diferencial (DTA) e Análise Termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica (TG) baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da temperatura. Os principais dados obtidos a partir da análise de uma curva de TG são a temperatura inicial de cada etapa de decomposição da amostra, temperatura em que a velocidade de cada decomposição é máxima e a temperatura final de decomposição, além da perda de massa da amostra, que é proporcional à área abaixo de cada pico da derivada de TG (DTG).

Na análise térmica diferencial (DTA) é medida a diferença de temperatura entre a amostra e uma substância inerte (referência) quando ambas são submetidas a um tratamento térmico, aquecimento ou resfriamento. As mudanças de temperatura causam reações entálpicas na amostra, ou seja, quando um material sofre mudança de estado físico ou quando reage quimicamente calor é absorvido ou liberado levando a mudanças endotérmicas ou exotérmicas. Geralmente, transição de fase, desidratação, reduções e algumas reações de decomposição produzem efeitos

endotérmicos, enquanto que cristalização, oxidação e outras reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos [179].

As análises termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTA) do eletrocatalisador $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram realizadas simultaneamente em um aparelho RIGAKU TAS 100 equipado com um TG8110 usando como material de referência Al_2O_3 , com aquecimento até 1000 °C a uma taxa de 10 °C/min e fluxo de ar de 70mL/min. É importante destacar que a análise termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTA) de todas as suspensões cerâmicas analisadas neste trabalho foram realizadas no mesmo equipamento e com a mesma programação empregada para a análise do eletrocatalisador $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, diferenciando-se somente na atmosfera, já que, no caso das suspensões cerâmicas foi utilizada atmosfera de nitrogênio.

3.2.3.2. Estrutura Cristalina por Difractometria de Raios X (DRX) e Refinamento pelo Método de Rietveld

A difração de raios X é aplicada principalmente na identificação de compostos cristalinos orgânicos e inorgânicos. A técnica fundamenta-se na produção de raios X pelos fenômenos físicos da difração e da interferência, ou seja, quando os raios X incidem sobre um cristal ocorre a sua penetração na rede cristalina, provocando difrações e também interferências construtivas e destrutivas.

Os raios X interagem com os elétrons da rede cristalina e são difratados pelo cristal, quando são obedecidas as condições da lei de Bragg, Equação 28, que estabelece a relação entre as posições angulares (2θ) dos feixes difratados, o comprimento de onda (λ) da radiação de raios X e as distâncias interplanares (d) dos planos cristalinos [180].

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (28)$$

As estruturas cristalinas dos óxidos tratados em diferentes temperaturas foram identificadas por difração de raios X, método do pó, usando difratômetro de raios X

XRD-6000, Shimadzu Corporation, Japão, com radiação monocromática $\text{CuK}_\alpha = 0,154060\text{nm}$, operando a 40kV e 30mA. A varredura em 2θ foi realizada entre 20 e 90°, num passo de 0,05° e 2 segundos por passo. As interpretações qualitativas do espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS)

Para calcular o tamanho médio do cristalito (D_{hkl}) foi utilizada a equação de Debye Scherrer [181], Equação 29.

$$D_{hkl} = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (29)$$

Onde: λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, θ é o ângulo de difração e β é a largura a meia altura do pico de difração.

A fim de obter informações adicionais, como o refinamento das estruturas cristalinas e análise de microestrutura, foi realizado o refinamento das estruturas cristalinas pelo método de Rietveld através do programa *FullProf*.

O método de Rietveld emprega um algoritmo baseado no método dos mínimos quadrados para o refinamento da estrutura cristalina, fazendo uso dos dados de difração de raios X. A estrutura cristalina é refinada, de forma a fazer com que o difratograma calculado, com base na estrutura cristalina, se aproxime o melhor possível do difratograma observado. Este método permite realizar simultaneamente o refinamento de célula unitária, refinamento da estrutura cristalina, análise de microestrutura, análise quantitativa de fases e determinação da orientação preferencial [180]. Os dados cristalográficos para construção dos padrões teóricos para o refinamento foram obtidos do banco de dados *ICSD* [182].

A qualidade do refinamento deve ser acompanhada através de alguns índices que são calculados ao final de cada ciclo de refinamento e que fornecem um subsídio para tomar decisões sobre dar prosseguimento ou finalizar o refinamento. Esses índices são o R ponderado (R_{wp}) e o, “*Goodness of Fit*” (χ^2 ou S). Se R_{wp} e S diminuem, isso representa uma indicação de que o refinamento está sendo bem

sucedido. Ao final do refinamento eles não devem mais variar, e S deve se aproximar de 1, significando que o mínimo já foi atingido [180].

3.2.3.3. Composição Química por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX)

A fluorescência de raios X utiliza radiação incidente de raios X para excitar elétrons presentes na amostra a ser analisada. Os elementos individuais presentes emitem raios X característicos, os quais são detectados e interpretados, sendo convertidos em medidas qualitativa e semi-quantitativa dos elementos químicos presentes nas amostras. Ou seja, a determinação da composição química de uma amostra é possível através da aplicação de raios X na superfície da mesma e posterior análise dos raios emitidos.

Análises por fluorescência de raios X foram realizadas com o objetivo de identificar e quantificar os elementos presentes nos eletrocatalisadores sintetizados e também seus níveis de pureza. Para estas análises foi utilizado equipamento X-Ray Spectrometer, marca Bruker, modelo S4 Explorer, com software Spectra Plus. Para cada análise, realizada sob atmosfera de He foram utilizados 6g do eletrocatalisador.

3.2.3.4. Área Superficial Específica por BET

A natureza da superfície individual das partículas, com área superficial específica (área/unidade de massa) e topografia são parâmetros relevantes no processo de sinterização. Pós eletrocatalisadores cerâmicos obtidos por métodos químicos podem apresentar superfície rugosa o que irá influenciar sua área superficial específica. Este valor é inversamente proporcional ao tamanho de partícula, além de aumentar consideravelmente com o acréscimo da rugosidade superficial de tais partículas. Eletrocatalisadores que apresentam porosidade elevada geralmente assumem altos valores de área superficial específica. O método de síntese utilizado na

preparação dos eletrocatalisadores é determinante sobre a morfologia das partículas, devendo, portanto, ser escolhido criteriosamente.

A área específica dos eletrocatalisadores CeAl₃, CeAl₄, CeAl₆, CeAl₈, CeAl₉ e CeAl₉RH foi obtida pela técnica de BET (Brunauer, Emmett e Teller), a partir de isotermas de absorção e dessorção de nitrogênio utilizando equipamento ASAP 2010 da Micrometrics. Da mesma forma, foram obtidos o volume de poros e a área de microporos.

3.2.3.5. Tamanho Médio de Partícula

A estrutura de grãos de pós eletrocatalisadores cristalinos e a presença de porosidade dentro das partículas têm forte influência no comportamento do eletrocatalisador, durante os processos de preparação da suspensão cerâmica e sinterização, além de influenciar nas propriedades do produto final. Nos eletrocatalisadores, geralmente, as partículas não têm o mesmo tamanho, sendo necessário considerar-se a distribuição de tamanho de partícula para descrevê-lo. Com relação à distribuição, deve-se considerar ainda que os estados de aglomeração são freqüentemente observados, principalmente em pós finos. A análise do pó por MEV pode auxiliar na identificação destas partículas e esclarecer os resultados encontrados.

Neste trabalho, a determinação da distribuição de tamanho de partículas inicialmente foi realizada por sedimentação, utilizando-se um equipamento a laser modelo *Mastersizer 2000*, acessório *MU* marca *Malvern Instruments*. Os eletrocatalisadores foram dispersos, gradualmente até atingir a obscuração necessária, em água deionizada e mantida sob agitação a 1450 rpm por 30 minutos no próprio equipamento. Os parâmetros utilizados nos cálculos foram sensibilidade normal e partícula esférica. Para a adequação da medida na elaboração das curvas de distribuição granulométrica foi utilizado o princípio de *Fraunhofer* uma vez que sua

teoria, por ser uma aproximação, não leva em consideração o índice de refração do material, já que os eletrocatalisadores analisados são compostos por mais de um elemento. Os resultados foram determinados sendo cada medida a média de cinco leituras.

No entanto, alto valor de tamanho médio de partícula foi encontrado o que pode estar associado ao fato de que as partículas com tamanhos menores do que 1 μm quando são colocadas em suspensão para a análise, se aglomeram. Assim, a partir dos dados obtidos por esta técnica pode-se concluir que os resultados obtidos não são o tamanho médio de partícula, mas sim o diâmetro médio dos aglomerados. Desta forma, para efeito de comparação, os tamanhos médios das partículas dos eletrocatalisadores foram calculados a partir da área superficial específica pelo método de BET (*Brunauer, Emmet e Teller*), utilizando a Equação 30 [183], pois, há a possibilidade do tamanho de partícula encontrar-se fora ou no limite de detecção do equipamento de sedigrafia a laser (0,1 – 500 μm).

$$D_{BET} = \frac{f}{\rho \cdot S} \quad (30)$$

Onde:

D_{BET} = diâmetro médio da partícula (μm);

f = fator de forma (igual a 6 para partículas esféricas);

ρ = densidade teórica do material (g/cm^3);

S = área específica da partícula (m^2/g).

3.2.3.6. Densidade por Picnometria por Gás Hélio

A análise por picnometria por gás hélio consiste na obtenção do volume de um sólido pela redução do fluxo de gás em uma câmara de medida, causada pela presença de um sólido. O gás hélio penetra nas superfícies irregulares e nos poros,

onde o volume obtido e a massa determinada permitem o cálculo da densidade real de um sólido.

As análises de densidade foram realizadas em um aparelho *AccuPyc 1330 Pycnometer* a hélio (He) da *Micrometics Instrument Corporation* para os eletrocatalisadores CeAl₃, CeAl₄, CeAl₆, CeAl₈, CeAl₉ e CeAl₉RH. As amostras foram secas em estufa a 60 °C até peso constante. Na cubeta do picnômetro colocou-se volume suficiente para encher 1/3 da capacidade do cadinho, aproximadamente equivalendo ao volume calibrado, cujo peso foi determinado em balança analítica. Foram realizadas 15 purgas antes do início da leitura. Os resultados obtidos são decorrentes da média de cinco leituras.

3.2.3.7. Análise Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Técnicas de microscopia eletrônica são muito empregadas para examinar a microestrutura e a morfologia das partículas. Neste trabalho, a morfologia dos pós eletrocatalisadores foi obtida utilizando microscópio eletrônico de varredura (MEV), *JEOL modelo JSM-6460LV*, com software EDS, *Noram System Six 200*, acoplado, que permitiu a identificação dos elementos químicos presentes na amostra. Os eletrocatalisadores foram dispersos em álcool isopropílico e depositados sobre porta-amostras de latão. Estes foram recobertos com Au por pulverização catódica, em equipamento marca *Emitech* modelo *K550*, a fim de tornar a superfície da amostra condutora e melhorar o sinal gerado pelo microscópio e a qualidade da imagem. A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi utilizada para obter informações complementares a respeito da microestrutura, cristalografia e estrutura dos eletrocatalisadores. Para estes fins utilizou-se um microscópio eletrônico de transmissão modelo *TECNAI 200-STEM FEI*.

No MEV um feixe de elétrons gerado a partir de um filamento (geralmente tungstênio) interage com a região de incidência da amostra gerando sinais que são detectados por um detector de elétrons e utilizados para a formação da imagem e para microanálise. Da mesma forma, quando o feixe de elétrons atinge a amostra seus átomos são excitados e, ao voltarem para o estado fundamental, emitem fótons com energias características dos átomos que os emitiram. Esses fótons são identificados e contados por um detector de raios X localizado dentro da câmara de vácuo do microscópio. Um conjunto de hardware e software EDS faz a aquisição de dados e gera o espectro relativo, que possibilita a identificação dos elementos químicos presentes na amostra.

No MET, a imagem é formada por um feixe de elétrons que passa através da amostra. Os detalhes das características da microestrutura interna tornam-se acessíveis à observação; os contrastes na imagem são gerados pelas diferenças produzidas entre os vários elementos da microestrutura no espalhamento ou difração do feixe. O feixe transmitido é projetado sobre uma tela fluorescente ou um filme fotográfico, de modo que a imagem possa ser vista.

3.2.3.8. Redução à Temperatura Programada (TPR)

A técnica de redução à temperatura programada é fundamentada na medida de consumo de hidrogênio, associada à redução das espécies oxidadas presentes na amostra, quando esta é submetida a um regime de aquecimento em condições de temperatura programada. Esta técnica pode ser utilizada tanto como um método para o estudo da distribuição de espécies oxidadas presentes na amostra, como para o estudo dos mecanismos e temperaturas de redução, sendo que, o processo pode ser aplicado para sólidos com um ou mais óxidos redutíveis presentes e tem sido largamente aplicada na caracterização de catalisadores metálicos [184].

Ensaio de redução à temperatura programada foram realizados em um reator de quartzo utilizando massa de 10 mg do pó (eletrocatalisador) e um fluxo de 30

mL/min de Argônio com 10% de H₂. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min até 1000 °C. Antes do teste de TPR a amostra foi seca em fluxo de argônio a 150 °C por 30 minutos.

O ensaio de redução à temperatura programada foi realizado no Laboratório do Núcleo de Catálise (NUCAT) da COPPE/UFRJ. A curva de redução à temperatura programada foi obtida através da aquisição contínua da variação do potencial elétrico entre dois lados de um detector de condutividade térmica. O fluxo do gás na entrada do reator passa por um lado do detector. Na saída do reator encontra-se um reator contendo sílica gel a fim de reter a água formada na redução dos óxidos e finalmente o gás passa novamente no detector de condutividade térmica.

3.2.3.9. Espectroscopia Raman

A análise por espectroscopia Raman baseia - se no espalhamento inelástico de luz, que possibilita obter medidas diretas dos modos vibracionais da amostra, as quais dependem das interações entre os átomos constituintes, ou seja, fundamenta-se na incidência de um feixe de luz monocromático sobre uma amostra. [185]. A luz que é espalhada pela amostra, geralmente, apresenta a mesma freqüência da luz incidente, no entanto, devido à interação da luz com os níveis quantizados da matéria, uma fração muito pequena apresenta uma mudança na freqüência [185]. Assim, as informações sobre a composição molecular da amostra são obtidas através da luz espalhada (conhecida como espalhamento Raman), que apresenta freqüências distintas em relação à radiação [186]. Deste modo, as freqüências Raman são características da natureza química e do estado físico da amostra e independe da radiação incidente. No fenômeno de espalhamento Raman, as variações de freqüência são equivalentes às variações de energia [186].

Os modos normais de vibração da rede cristalina podem ser compreendidos como uma onda elástica no sólido. Os fônons de rede, caracterizados por um quantum

de energia são conduzidos pela quantização da energia do sistema. Assim, os fônons atuais explicitam o estado quântico.

Existem diversas componentes do espectro de fônons, e estas são coligadas à ativação dos diferentes modos vibracionais da rede cristalina. Portanto, em todos os cristais que possuem mais que um átomo por célula unitária existe a componente dos fônons ópticos. A caracterização da distorção elástica nestes cristais é obtida pela ativação de dois tipos de modos vibracionais: (1) modo acústico, acústico longitudinal (LA), e acústico transversal (TA). Neste caso, uma deformação homogênea da rede cristalina é obtida através de um movimento, em fase, dos átomos na célula unitária; (2) modo óptico, longitudinal (LO), e óptico transversal (TO). Neste modo, os átomos movem-se no interior da célula unitária em posição de fase [185]. Estes modos normais de vibração dos átomos da rede cristalina são ilustrados na Figura 31 [187].

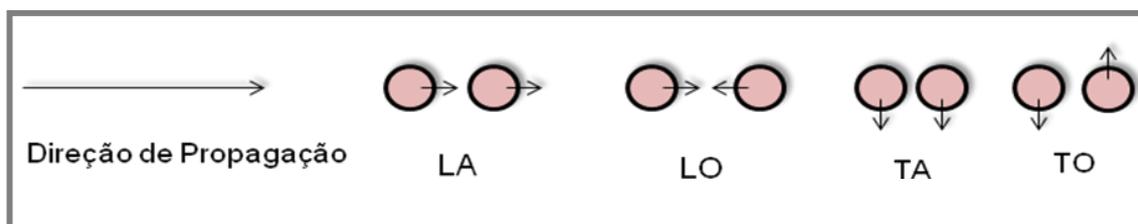


Figura 31: Movimento típico de um par de átomos pertencentes a uma célula unitária. Representação dos diferentes modos vibracionais: 'L' longitudinal, 'T' transversal, 'A' acústico e 'O' óptico (adaptado de [187]).

Todos os experimentos Raman apresentados nesse trabalho foram realizados no Laboratório de Caracterização de Superfície, do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ. As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas no equipamento marca *Witec, Raman sensivity modelo alpha 300*. As análises foram realizadas à temperatura ambiente. Um feixe de luz monocromática com $\lambda = 785$ nm, na faixa do ultravioleta foi utilizado. As análises foram realizadas a fim de obter informações químicas e estruturais dos eletrocatalisadores sintetizados e das camadas funcionais dos anodos.

3.2.3.10. Coeficiente de Expansão Térmica por Dilatometria

A dilatometria mede as variações das dimensões (expansão e retração térmica) de uma determinada amostra em função da temperatura. As mudanças dimensionais são ocasionadas devido ao aumento na amplitude vibracional entre os átomos da amostra na temperatura analisada. A variação dimensional é determinada pela força de ligação e pelo arranjo atômico do material, sendo que o aumento das forças de ligação aumenta relativamente à temperatura de fusão e reduz o coeficiente de expansão térmica.

Para a dilatometria, foram utilizadas amostras cilíndricas do eletrocatalisador CeAl6 e CeAl9, conformadas por prensagem uniaxial, com aproximadamente 6 mm de diâmetro, 8 mm de comprimento e sinterizadas a 1500 °C. Os resultados foram obtidos em um dilatômetro marca *BP Engenharia*, modelo *RB-3000* interfaceado pelo *software RB 3000-20*, com taxa de aquecimento e resfriamento de 5 °C/min até 1000 °C em atmosfera de ar.

3.2.4. Caracterização dos Eletrodos e das PaCOS Unitárias

Os eletrodos foram caracterizados, individualmente, por: difração de raios X, procedimento descrito em 3.2.3.2, e espectroscopia Raman, método descrito em 3.2.3.9, para verificar as fases e estrutura cristalina presentes nas amostras após sinterização em altas temperaturas; análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura, método descrito em 3.2.3.7 e microscopia de força atômica (MFA), para avaliar o grau de adesão dos eletrodos ao eletrólito, o nível de porosidade dos eletrodos e a eventual presença de defeitos estruturais, como: microtrincas e porosidade: e a composição química e distribuição dos elementos foram obtidas através da análise por espectroscopia de dispersão de energia (EDS), com mapeamento.

A PaCOs unitária tipo botão foi avaliada quanto ao seu desempenho eletroquímico em um reator fabricado no LabH2, modelo descrito em 3.2.4.2, e quanto aos efluentes gasosos em um cromatógrafo gasoso de marca *Shimadzu* modelo GC-2014.

3.2.4.1. Microscopia de Força Atômica (MFA)

O princípio de funcionamento do MFA baseia - se na medida das deflexões de um suporte, de comprimento na ordem de 100 a 200 μm e com diâmetro em torno de nanômetros, em cuja extremidade livre está montada a sonda. As forças de interação entre os átomos da superfície da amostra e da sonda que causam estas deflexões. Os modos de operação referem-se à distância entre a sonda e a amostra, no momento da varredura na superfície da amostra, e às formas de movimentar a ponteira sobre esta superfície.

Com a aproximação da sonda à amostra, os átomos de ambas tornam-se tão próximos que seus orbitais eletrônicos começam a se repelir. Assim, esta repulsão eletrostática enfraquece a força atrativa à medida que a distância diminui [188]. Se as forças são positivas é porque os átomos da sonda e da amostra estão em contato [188].

Os modos de operação da técnica de MFA podem ser classificados em três diferentes tipos: contato, não-contato e contato intermitente. Para a obtenção das imagens deste trabalho utilizou o modo de não-contato, onde, a sonda é mantida a alguns nanômetros da superfície da amostra e a força interatômica entre a ponta e a amostra é atrativa. Neste caso a ponta oscila em alta frequência, a poucos nanômetros acima da superfície e a força total entre a ponta e a amostra é muito baixa [189].

As análises de microscopia de força atômica foram geridas no microscópio de força atômica marca *Witec*. A visualização da estrutura e morfologia das camadas funcionais 1, 2 e do anodo após impregnação e redução do óxido de cobre a cobre

metálico em atmosfera de hidrogênio foram analisadas em modo de não contato utilizando agulhas de nitreto de silício, marca-*nanoworld*, modelo – *NCLR-20*, montadas em uma haste com constante de mola igual a 48 N/m e frequência de ressonância de 190 kHz. As amostras foram fixadas em suporte de vidro com fita dupla face e as imagens de MFA foram obtidas em atmosfera de ar.

3.2.4.2. Teste de Desempenho Eletroquímico

As pilhas a combustível unitárias foram testadas quanto ao seu desempenho eletroquímico em uma bancada de testes com um reator conforme os esquemas mostrados na Figuras 32 (a e b). A bancada disponibiliza um reator que pode operar até 1200 °C (a temperatura de operação da PaCOS, neste trabalho, variou entre 800 a 950 °C); tubulação e distribuição de gases; controladores de fluxo MKS para nitrogênio, hidrogênio, oxigênio e metano; um cromatógrafo a gás da marca Shimadzu GC-2014, operando em linha com o reator; potenciostato/galvanostato desenvolvido no LabH2, modelo Galvpot; um multímetro digital marca Agilent de 6 ½ dígitos, utilizado para obter dados de densidade de corrente e de densidade de potência; e um conjunto de cargas resistivas que variam de 10,26 MΩ até 1,2 Ω. Estas cargas são colocadas em paralelo com a PaCOS para que curvas de potencial *versus* densidade de corrente, e de densidade de potência *versus* densidade de corrente possam ser traçadas.

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.

A montagem da bancada de testes consistiu na centralização da PaCOS unitária sobre dois tubos de alimentação de gases; a estanqueidade aos gases é feita pela vedação com anéis de Pirex com $\approx 0,3$ mm de espessura; a corrente é coletada,

como já citado, por fios de Au e Pt colocados no catodo e no anodo, respectivamente. Após a montagem do aparato experimental (reator/PaCOS unitária) é realizado um teste de estanqueidade para garantir que durante a operação da PaCOS não ocorram vazamentos de gases. Este teste foi realizado com uma vazão de nitrogênio de aproximadamente $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Estando a PaCOS 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.

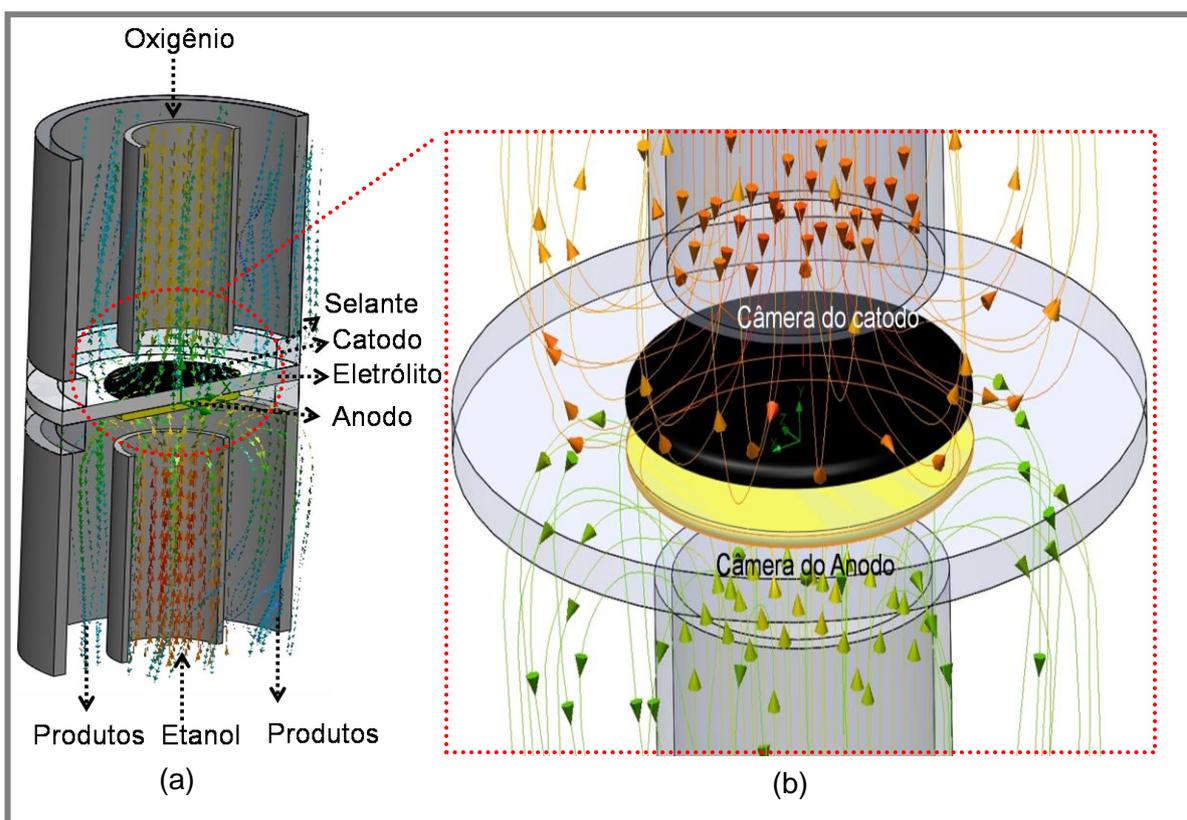


Figura 32: Arranjo experimental do reator para operação de PaCOS unitária com controle dos fluxos dos gases oxidante e combustível.

Para a operação das PaCOS unitárias $\text{Cu}-(\text{CeO}_2\text{-ZEI})/\text{ZEI}/\text{LSM}$ e $\text{Cu}-(\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3)\text{-}(\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ZEI})/\text{ZEI}/\text{LSM}$, os anodos foram reduzidos em atmosfera de H_2 à $800 \text{ }^\circ\text{C}$ por duas horas previamente aos testes das PaCOS. Para evitar a sinterização do cobre e manter o desempenho eletroquímico do anodo, os testes foram realizados nas temperaturas de $800, 850, 900$ e $950 \text{ }^\circ\text{C}$. Etanol puro, hidrogênio e metano foram utilizados como combustíveis e oxigênio como oxidante. O combustível líquido, etanol,

foi adicionado ao sistema por meio de um saturador e vaporizado por um banho termostático a 70 °C, sendo conduzido pelo gás de arraste, nitrogênio, até a superfície do anodo. O fluxo dos gases combustível e oxidante foi controlado a aproximadamente 25 mL/min⁻¹. A análise da composição da mistura gasosa efluente do reator foi realizada através do cromatógrafo gasoso equipado com um detector de ionização de chama (FID) e um detector de condutividade térmica (TCD). Toda a bancada de teste montada para esta operação é apresentada na Figura 33.

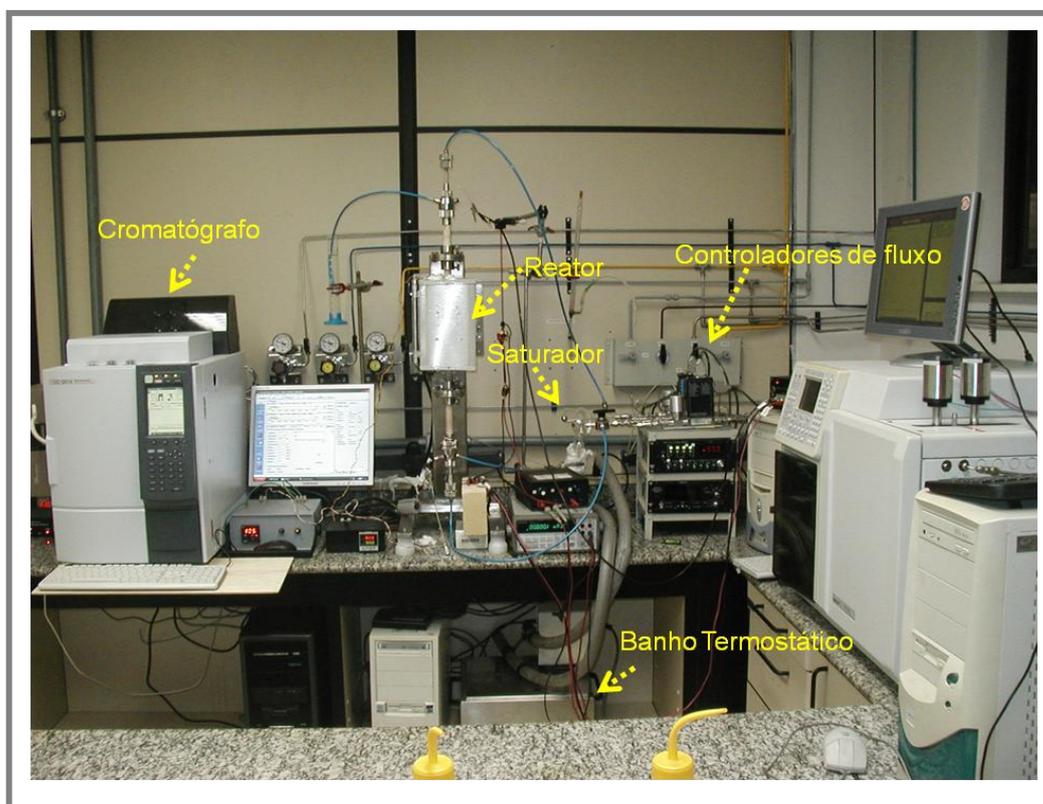


Figura 33: Bancada de teste de desempenho eletroquímico e cromatográfico.

Os testes foram realizados nas seguintes condições:

1. O teste da efetividade do processo de utilização direta do etanol foi feito em PaCOS idênticas, testadas à mesma temperatura, sendo o anodo alimentado com o combustível anidro vaporizado.
2. Utilizou-se um procedimento de testes para avaliar o grau de coqueificação do anodo e sua influência na degradação da PaCOS quando foram operadas com etanol, que se procedeu da seguinte maneira: depois do

procedimento convencional de ativação do anodo, realizou-se uma bateria de testes, com levantamento de curvas $V \times I$ usando hidrogênio como combustível, em seguida, realizaram-se os testes com etanol anidro;

3. Comparou-se ao longo do tempo de realização dos testes as curvas de potencial e densidade de potência em função da temperatura com os gases-produtos formados ao longo do tempo, esta última determinada por cromatografia gasosa.
4. Realizou-se análise da pirólise do etanol em temperaturas entre 750 °C a 950 °C, obtendo os efluentes da reação.

3.2.4.3. Análise dos Efluentes da Reação Eletroquímica por Cromatografia Gasosa

A cromatografia gasosa (CG) é uma técnica que separa e analisa as misturas de substâncias voláteis. A amostra é vaporizada e introduzida em um fluxo de um gás de arraste apropriado denominado de fase móvel. Esta mistura passa pela coluna cromatográfica (um tubo contendo a fase estacionária), onde ocorre a separação da mesma [190, 191]. Esta técnica tem elevado poder de resolução, sendo possível analisar diferentes substâncias em uma mesma amostra. Para a análise, uma pequena quantidade de amostra é suficiente, pois esta técnica possui excelente sensibilidade [190].

O gás de arraste tem a função de levar as moléculas da amostra até o detector, passando pela coluna onde ocorre a separação, este, não pode interagir com a fase estacionária e nem com a amostra [191]. Para a escolha do gás de arraste, o parâmetro mais importante que se deve considerar, é a sua compatibilidade com o detector. Os gases mais empregados são H_2 , He e N_2 e a vazão do gás de arraste deve ser controlada e mantida constante durante a análise.

O TCD é um detector de resposta universal, sensível à concentração. Seu princípio de funcionamento é baseado no fato de que a velocidade de perda de calor de um corpo quente para um corpo mais frio é proporcional, entre outros fatores, a condutividade térmica do gás que separa estes corpos. Deste modo, a velocidade de perda do calor pode ser usada como medida da composição do gás [190].

Na análise cromatográfica, os produtos obtidos da reação eletroquímica do etanol foram identificados utilizando um cromatógrafo a gás da marca Shimadzu GC - 2014, com método de análise específico.

Para calibração do método foi utilizado um padrão de hidrocarbonetos da Linde Gases nº. 858/11, composto de eteno (2% mol/mol), etano (2% mol/mol), acetileno (2.01% mol/mol), propano (2% mol/mol), propeno (2% mol/mol), formaldeído (2.01% mol/mol), e metano (83.98% mol/mol). Hidrogênio e etanol puros foram também utilizados para esta finalidade. O método utiliza um detector de ionização de chama (FID), um detector de condutividade térmica (TCD) mantidos a 220 °C, e duas colunas em série, uma peneira molecular, 30m x 0,32 mm e outra *CarboxenTM 1006 Plot*, 30 m x 0,32 mm, específica para separação de hidrocarbonetos leves. A temperatura das colunas é mantida a 33 °C por 5 min, sendo aquecida a uma taxa de 10 °C/min até 140 °C onde permanece por 20 min. O gás de arraste utilizado foi hélio com pressão de 20 kPa.

CAPÍTULO 4

Caracterização dos Materiais Precursores

Este capítulo apresenta as características dos materiais precursores utilizados na preparação dos anodos, Cu-(CeO₂-ZrO₂) e Cu-(CeO₂-Al₂O₃)-(CeO₂-Al₂O₃/ZrO₂). É feita a análise estrutural, de tamanho de partícula e de área superficial do pó de ZrO₂. O estudo do comportamento térmico do dispersante e da suspensão cerâmica de catodo LSM é também apresentado.

4.1. Resultados

As propriedades dos pós de ZrO₂ utilizados para preparação do suporte poroso e na produção de ambos os anodos, Cu-(CeO₂-ZrO₂) e Cu-(CeO₂-Al₂O₃)-(CeO₂-Al₂O₃/ZrO₂), são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Área superficial, volume de poros e tamanho médio de partículas calculado fazendo uso da equação de BET (Equação 30) para o óxido de ZrO₂ tratado termicamente.

Amostra	Área superficial (m ² /g)	Volume de poros (g/cm ³)	Tamanho de partículas
*ZrO ₂ _{st}	15-40 ± 0,2065	0,000994	30-60 nm
**ZrO ₂ _{tt}	4,0508 ± 0,0094	0,000104	244 nm

*ZrO₂_{st} adquirida sem tratamento térmico.

**ZrO₂_{tt} tratada termicamente.

A distribuição do tamanho de partícula de ZrO₂ fornecido pelo fabricante é da ordem de 30 a 60 nm. A partir desta informação, fez-se um tratamento de calcinação nos pós de ZrO₂ a 1200 °C por 1 hora e sua caracterização antecedendo sua mistura ao eletrocatalisador CeO₂-Al₂O₃ (CeAl9), e ao processamento cerâmico. Este tratamento térmico do pó de ZrO₂ é muito importante para controlar e compatibilizar o seu comportamento de sinterização junto ao eletrocatalisador CeAl9 de forma que, os anodos sinterizados possam apresentar uma superfície homogênea e livre de trincas.

A partir da técnica de BET foi possível determinar o tamanho médio das partículas de ZEI, de acordo com a Equação (30), comprovando que houve crescimento das partículas.

As análises das fases cristalinas presentes nos pós cerâmicos de zircônia estabilizada com 8% molar de ítria, como adquirido e tratado termicamente a 1200 °C foram realizadas pela técnica de difração de raios X. A Figura 34 apresenta os difratogramas de raios X destes pós cerâmicos.

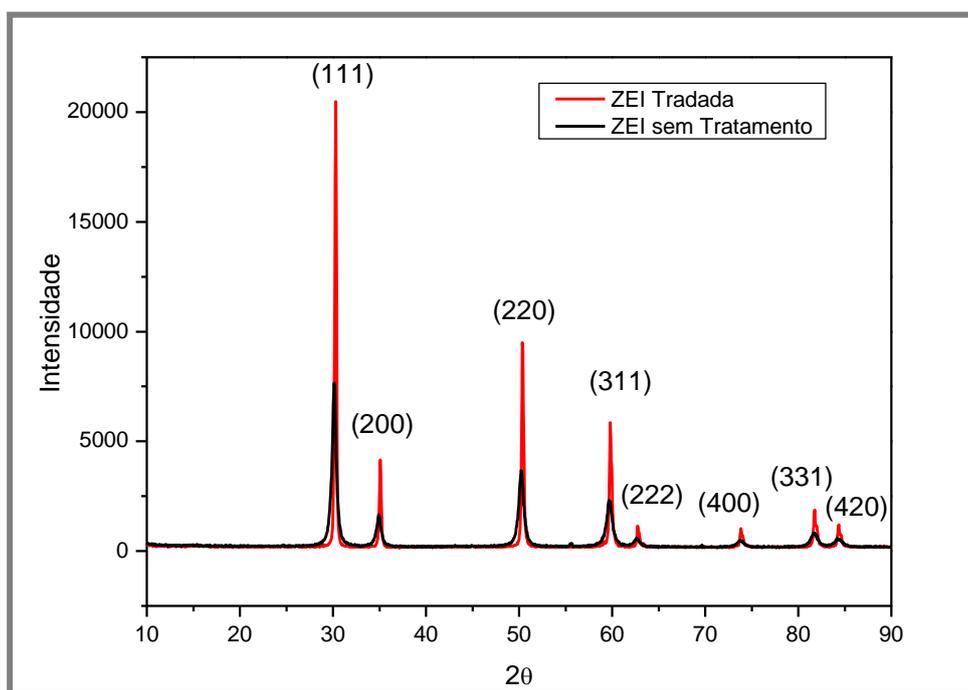


Figura 34: Difratograma de raios X dos pós de ZEI como adquirido e tratado termicamente a 1200 °C.

Observa-se que, após o tratamento térmico, os pós de ZEI mantiveram a mesma estrutura cristalina e um crescimento do tamanho médio de partícula, o que era esperado. Os difratogramas de raios X de ambos os pós de ZEI evidenciam a presença da estrutura cúbica tipo fluorita, com alta cristalinidade, a qual aumenta com a temperatura de calcinação, isso revela o elevado grau de pureza do material utilizado, visto que nenhuma outra fase foi detectada. Não houve transformação de fase após o tratamento de calcinação. Os parâmetros de rede obtidos para a ZEI como

recebida e tratada termicamente são apresentados, respectivamente, na Tabela 8. A fase cristalina, os parâmetros de rede e o volume da célula unitária foram identificados através dos dados do arquivo JCPDS (30-1468) e (49-1642), respectivamente, para ZEI como adquirida e tratada termicamente.

Tabela 8: Comparação entre os dados de DRX do pó de ZEI sem tratamento de calcinação e o calcinado.

ZEI_{st}		ZEI_{tt}		
a = 0,51400 nm		a = 0,51353 nm		
Volume da célula unitária 13,572 nm ³		Volume da célula unitária 13,485 nm ³		hkl
2θ (°)	I/I₀	2θ (°)	I/I₀	
30,09	100	30,12	100	1 1 1
34,89	25	34,96	17	2 0 0
50,18	55	50,22	32	2 2 0
59,65	40	59,74	16	3 1 1
62,60	6	62,68	2	2 2 2
73,73	5	73,94	1	4 0 0
81,7	10	81,76	2	3 3 1
84,3	6	84,40	3	4 2 0

Após o pó de ZEI ser devidamente caracterizado, o veículo comercial a base de terpineol e a suspensão cerâmica de LSM utilizada na preparação do catodo da PaCOS foram submetidos, individualmente, a análises térmicas de TG e DTA para determinar mudanças de fases, reações de desidratação e decomposição. Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 35 e 36, respectivamente.

Através da Figura 35, observam-se as curvas de TG e DTA obtidas para o veículo comercial a base de terpineol. Analisando os dados, verifica-se uma reação endotérmica entre 200 °C e 260 °C, acompanhada de uma perda de massa de aproximadamente 85%, e em seguida, uma reação exotérmica entre 260 °C e 550 °C acompanhada de uma perda de massa de aproximadamente 13%, totalizando até 550 °C uma perda de massa em torno de 98% da massa da amostra. A decomposição do

veículo se encerra por volta de 780 °C, quando não se observam reações e nem perdas de massa.

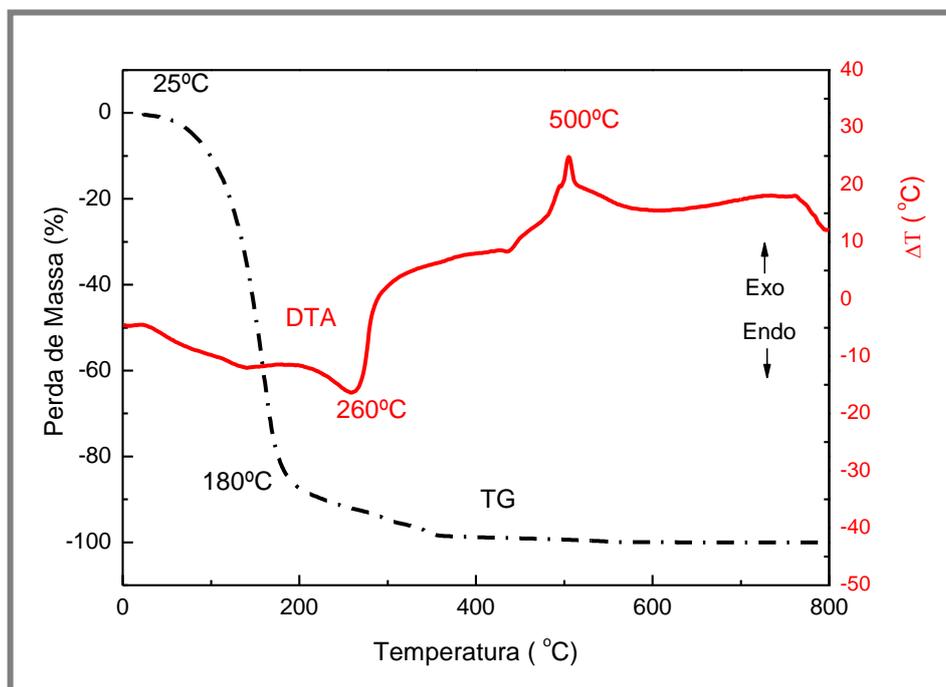


Figura 35: Curvas de TG/DTA para o veículo comercial adquirido da *Fuel Cell Materials*.

A suspensão catódica de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ tem seu comportamento térmico mostrado na Figura 36. A decomposição térmica iniciou em aproximadamente 40 °C e terminou em 350 °C. Podem ser observadas duas faixas de decomposição distintas: a primeira de 40 a 170 °C corresponde a uma perda em massa de $\approx 22,2\%$ e pode ser atribuída à eliminação de compostos orgânicos; na segunda de 170 a 350 °C foi observada perda de massa de $\approx 8,03\%$ acompanhada de uma variação exotérmica de energia que pode ser atribuída ao veículo comercial. Esta amostra teve uma perda de massa total de $\approx 30,25\%$.

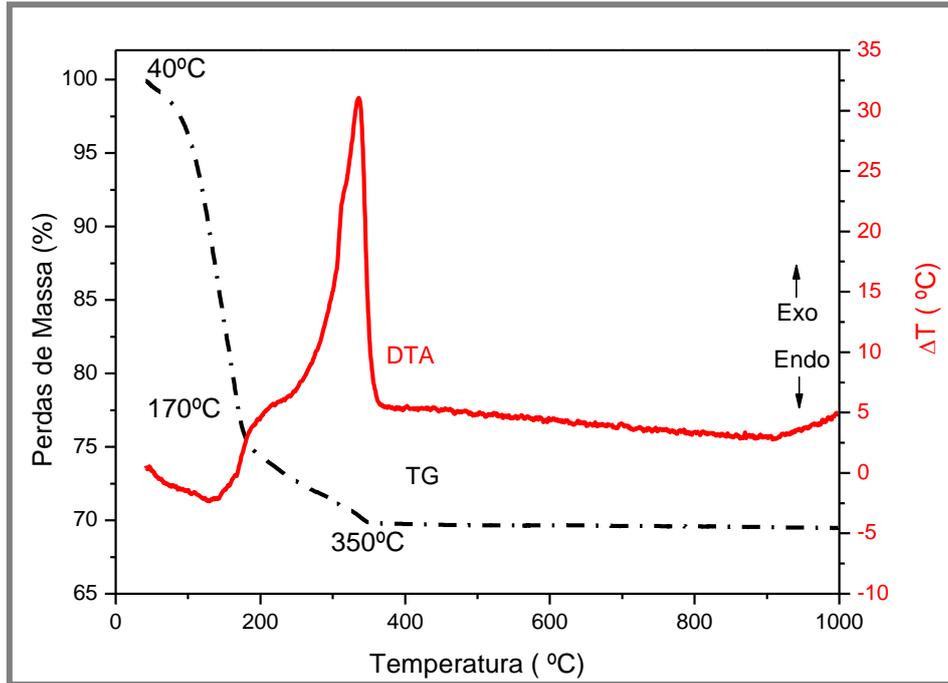


Figura 36: Curvas de TG/DTA para a suspensão de catodo LSM adquirido da *Fuel Cell Materials*.

4.2. Discussão

As características dos pós precursores, tais como: tamanho médio de partícula; distribuição de tamanho de partícula; área superficial e o comportamento de contração têm um efeito muito significativo sobre o processo de fabricação e o desempenho eletroquímico dos anodos. No caso da mistura dos pós para o processamento cerâmico, se os tamanhos de partículas forem muito diferentes, conseqüentemente o comportamento de sinterização será significativamente diferente. Estas características do pó variam consideravelmente para cada material.

Assim, considerando que para a produção do anodo Cu-(CeO₂-Al₂O₃)-(CeO₂-Al₂O₃-ZEI) os pós de ZEI e de CeAl9 são processados juntos, foi imprescindível controlar o tamanho de partícula dos precursores no processo de sinterização. Observou-se que, no anodo produzido com o pó de ZEI como recebido, não ocorria sinterização suficiente para formar o eletrodo. Deste modo, realizou-se um tratamento de coalescimento do pó precursor de ZEI, a fim de compatibilizar seus comportamentos

de sinterização. O tamanho de partícula aumentou cerca de quatro vezes, em relação ao pó como recebido (tabela 7). Neste caso, tem-se uma razão de tamanho de partícula entre CeAl9/ZEI em torno de 0,2. Após este tratamento foi possível sinterizar adequadamente o material, obtendo-se uma solução sólida de fase $Zr_{0.84}Ce_{0.16}O_2$. Acredita-se que este comportamento ocorreu devido à distribuição e arranjo das partículas, de modo que o posicionamento da céria nos interstícios da ZEI favoreceu a sinterização e a formação da solução sólida entre ambas. A obtenção da solução sólida entre estes materiais foi possível devido o pó CeAl9 apresentar somente a fase CeO_2 (capítulo 6), que possui a mesma estrutura cristalina da ZEI, cúbica tipo fluorita.

CAPÍTULO 5

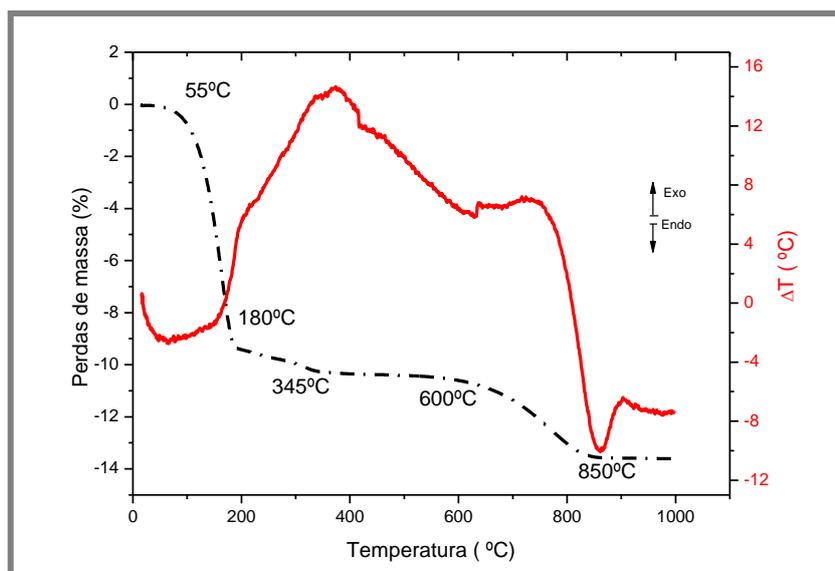
Estudo da PaCOS Unitária Cu-(CeO₂-ZEI)/ZEI/LSM

Neste capítulo, é apresentado um trabalho inicial sobre a otimização da microestrutura do anodo Cu-(CeO₂-ZEI) e um estudo do desempenho da PaCOS unitária, Cu-(CeO₂-ZEI)/ZEI/LSM, alimentada diretamente com etanol anidro. A PaCOS unitária foi também operada com os combustíveis metano e hidrogênio a fim de estabelecer os desempenhos que podem ser obtidos com combustíveis padrão.

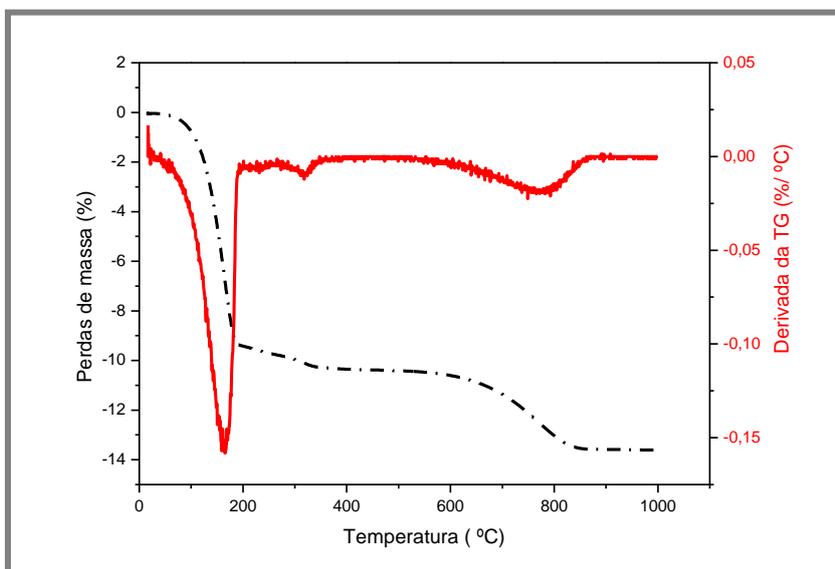
5.1. Resultados

5.1.1. Análise Térmica (TG e DTA) da Suspensão Cerâmica ZEI/Formador de Poros

Na etapa de pré-sinterização do suporte poroso, fez-se necessário saber a temperatura de queima dos voláteis. Para isso, foram obtidas curvas termogravimétricas e térmica diferencial, apresentadas na Figura 37 (a), e a derivada da TG, Figura 37 (b). A decomposição térmica teve início a aproximadamente 55 °C e término em 850 °C. São observadas quatro faixas de decomposição: de 55 a 180 °C corresponde a uma perda em massa de 33,33%, que é atribuída à evaporação de compostos orgânicos; de 180 a 345 °C a perda de massa foi de 3,34%; e na faixa que compreende as temperaturas de 345 a 600 °C a perda de massa observada foi de 1,03% acompanhada de uma reação exotérmica, podendo ser atribuída ao dispersante; e na faixa de temperaturas entre 600 e 850 °C houve uma perda de massa de 6 % com variação de energia acompanhada de intensa reação exotérmica, fato que pode ser atribuído à reação de decomposição do formador de poros utilizado na preparação da suspensão cerâmica. Nesta amostra a perda de massa total observada foi de aproximadamente 48%.



(a)



(b)

Figura 37: Curvas TG/DTA (a); e derivada da TG (b), da suspensão cerâmica de ZEI/formador de poros.

5.1.2. Análise Morfológica do Anodo

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada para investigar a morfologia dos anodos produzidos através do método de impregnação com soluções. A Figura 38 mostra a microestrutura em imagem de superfície do suporte poroso de ZEI sinterizado a 1500 °C por 180 minutos. Observa-se uma quantidade significativa

de poros, resultado da pirólise do amido de milho. Poros maiores observados foram provavelmente formados pela aglomeração de amido de milho e também pela saída dos gases durante a pré-sinterização. Observa-se também a formação de regiões de alta porosidade em toda a amostra, tendo em vista que as micrografias apresentam regiões diferentes de um mesmo corpo cerâmico; e que os poros apresentam formato aproximadamente esférico, caracterizando os grãos de amido de milho.

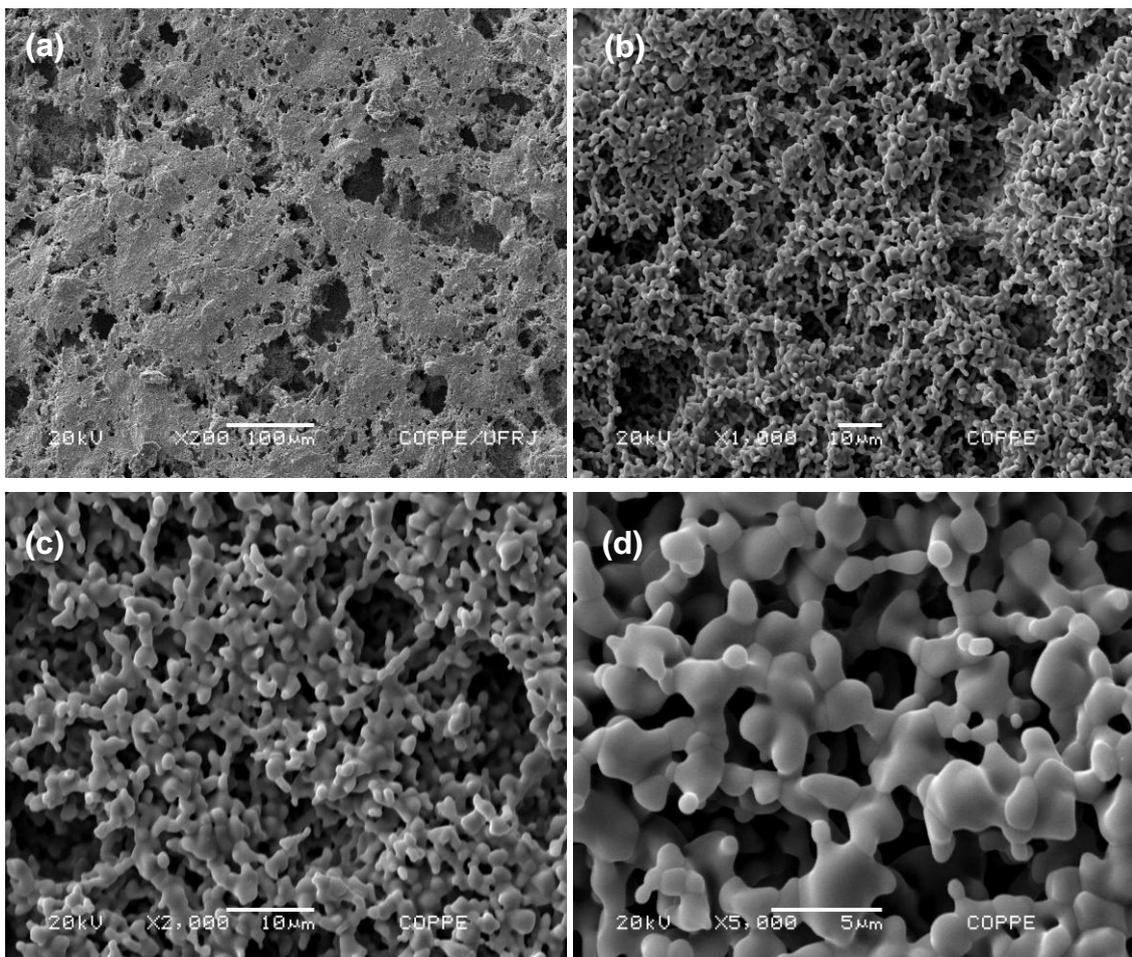


Figura 38: Micrografia eletrônica de varredura da superfície do suporte poroso de ZEI. Aumentos: (a) 200x; (b) 1.000x; (c) 2.000x e (d) 5.000x.

No perfil microestrutural do suporte poroso mostrado na Figura 39 a amostra apresentou-se livre de defeitos, com uma rede de grãos de ZEI, porém com alta porosidade. A interface entre as duas camadas mostra boa aderência, com vários pontos de contato (Figura (a) e (b)).

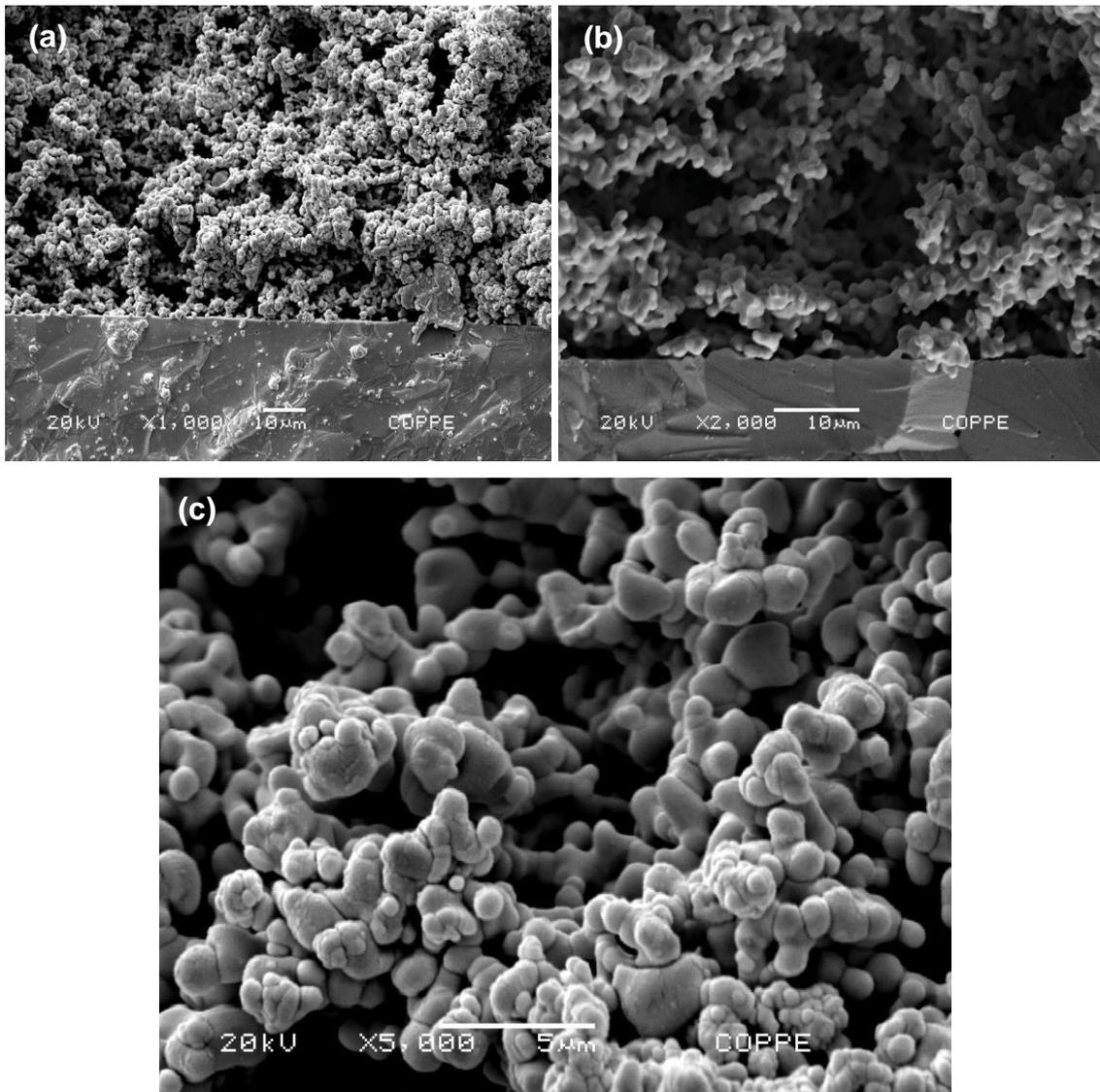


Figura 39: Micrografia eletrônica de varredura da seção transversal do suporte poroso de ZEI. Aumentos: (a) 1.000x; (b) 2.000x e (c) 5.000x.

Na Figura 40, observa-se a microestrutura do suporte poroso após a impregnação com nitrato de cério ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). A solução aquosa de nitrato de cério forma um filme de óxido de cério na superfície, presente na Figura 40 (a). A estrutura porosa do anodo promove a distribuição da solução por todo o volume da amostra, Figura 40 (b). Este comportamento é confirmado através da análise por espectroscopia de dispersão de energia (EDS) que mostra a concentração de Céria e ZEI em todo o volume do suporte poroso, Figura 40 (c).

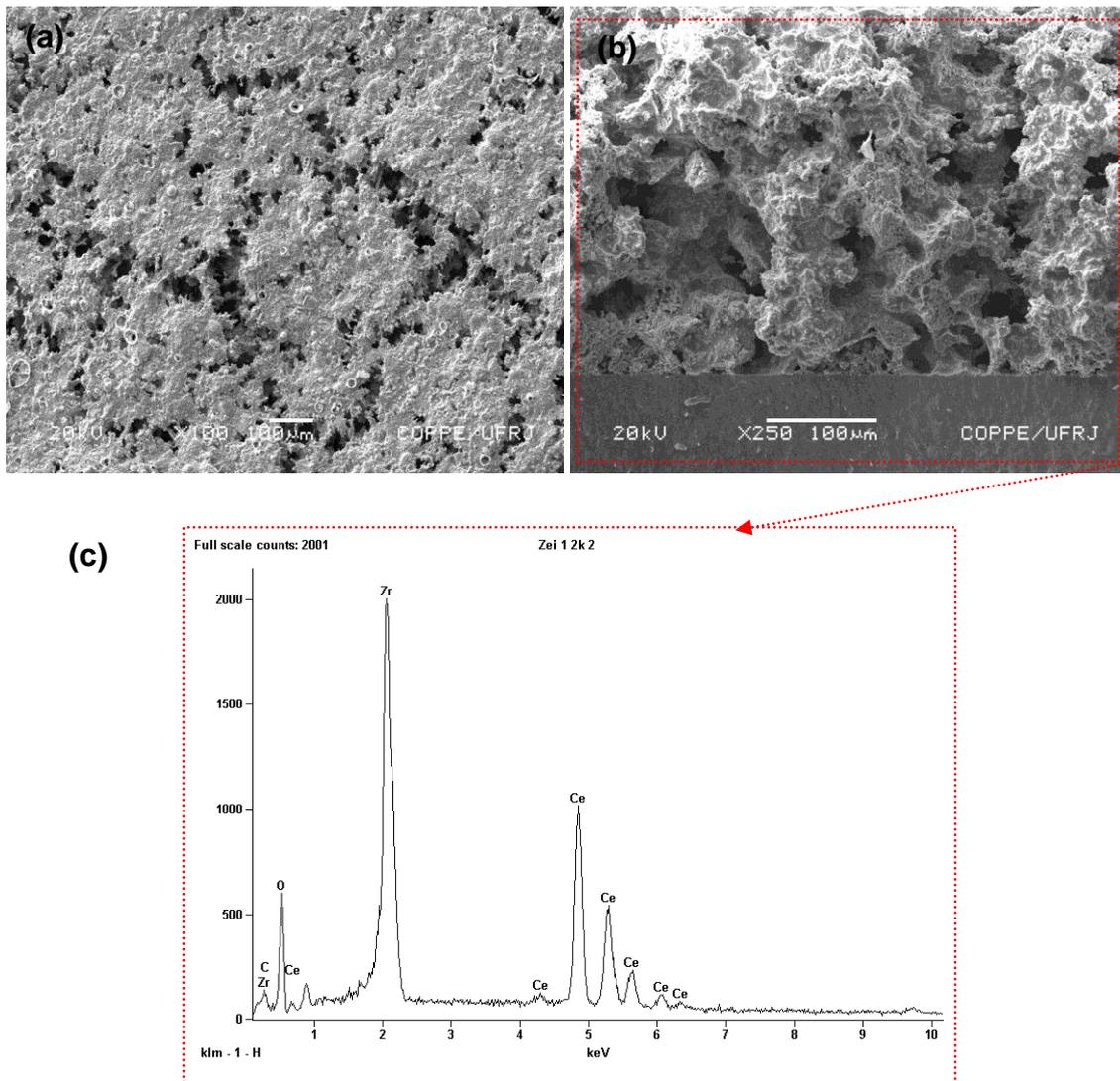


Figura 40: Micrografia eletrônica de varredura do suporte poroso ZrO₂ impregnado com nitrato de cério (Ce(NO₃)₃·6H₂O); (a) superfície, (b) secção transversal e (c) espectroscopia de dispersão de energia (EDS). Aumentos: (a) 100x; (b) 250x.

A impregnação com solução de nitrato de cobre (Cu(NO₃)₂·3H₂O), produziu uma quantidade relativamente grande de precipitados (aglomerados) de cobre, provavelmente formados durante a evaporação da água, no processo de secagem. A evaporação da água na estrutura do material durante o processo de secagem força as partículas adjacentes a se atraírem, devido à elevada tensão superficial. Isso leva à formação de aglomerados, que é resultado da colisão e adesão entre as partículas coloidais, resultando, em partículas relativamente grandes de cobre, como mostrado nas micrografias da superfície e secção transversal apresentadas nas Figuras 41 (a e

b) e 42 (a e b), respectivamente. Os precipitados são subsequentemente reduzidos para Cu metálico nas condições de operação da PaCOS.

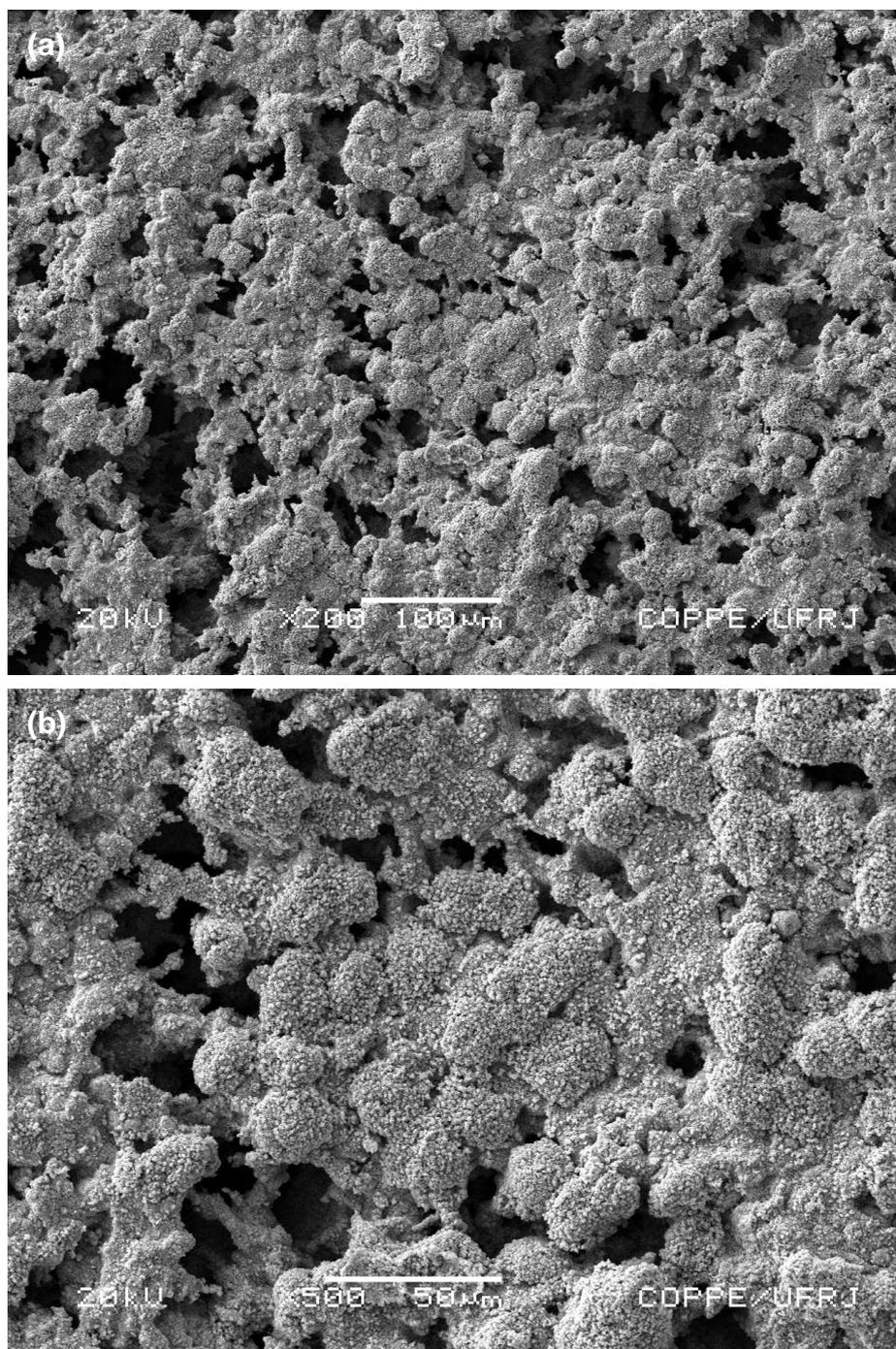


Figura 41: Micrografia eletrônica de varredura da superfície do anodo Cu-(CeO₂-ZEI) após as impregnações com nitrato de cobre (Cu(NO₃)₂·3H₂O). Aumentos: 200x e (b) 500x.

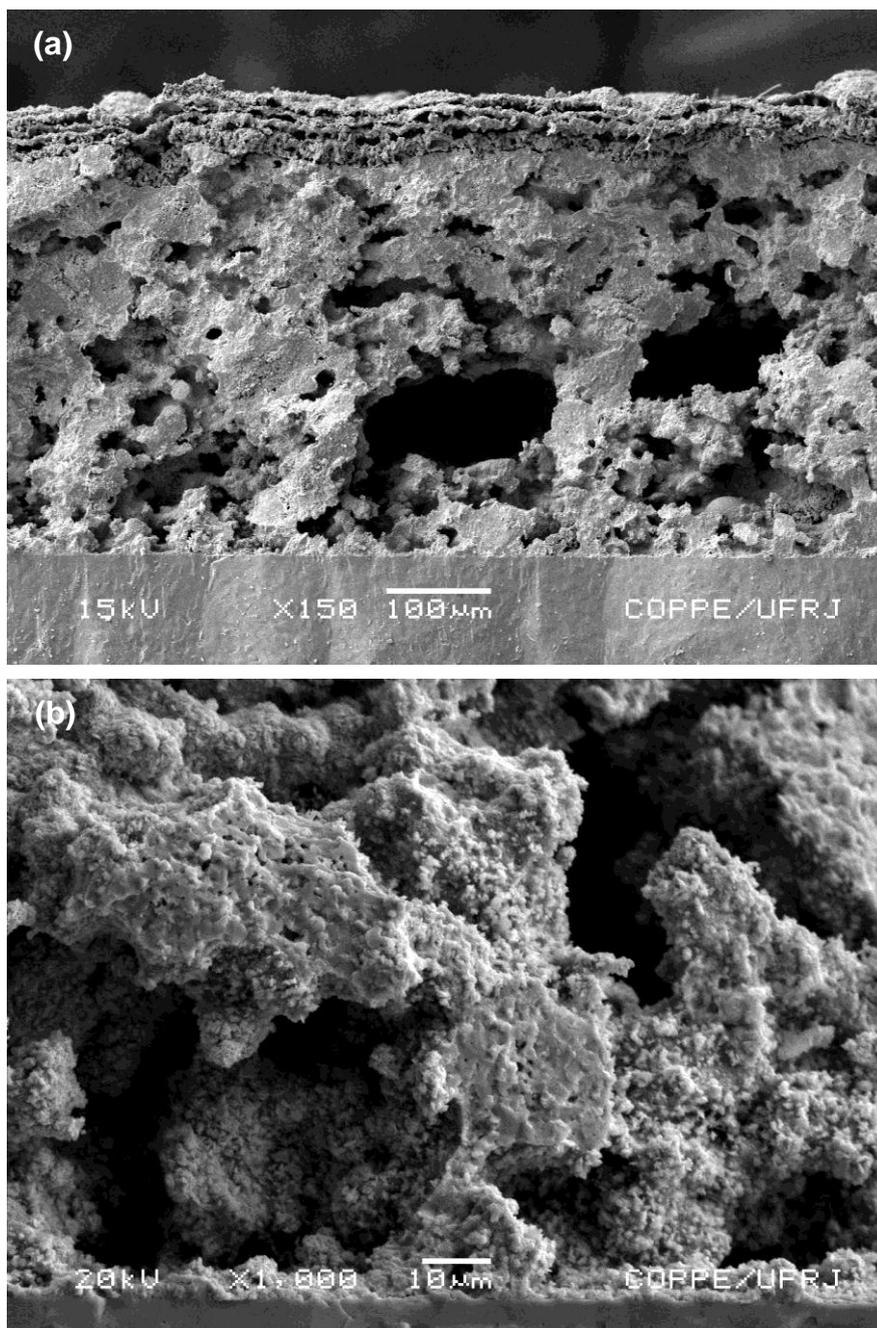


Figura 42: Micrografia eletrônica de varredura da seção transversal do anodo Cu-(CeO₂-ZEI) após as impregnações com Cu(NO₃)₂.3H₂O. Aumentos: (a) 150x e (b) 1.000x.

O controle da distribuição espacial e da morfologia dos elementos céria e cobre no anodo, é muito importante para o bom desempenho da PaCOS, pois a céria permite a transferência dos íons de oxigênio do eletrólito para a superfície catalítica e auxilia os processos de transferência de carga no contorno de fase tripla. A Figura 43 apresenta as imagens obtidas por mapeamento microscópio (MEV) para verificar,

aproximativamente, a quantidade dos elementos químicos, presentes no anodo. Observa-se uma maior concentração de cobre na superfície da amostra, mostrando uma menor distribuição em todo o volume do anodo. Maior concentração de céria é observada na interface eletrodo/eletrólito.

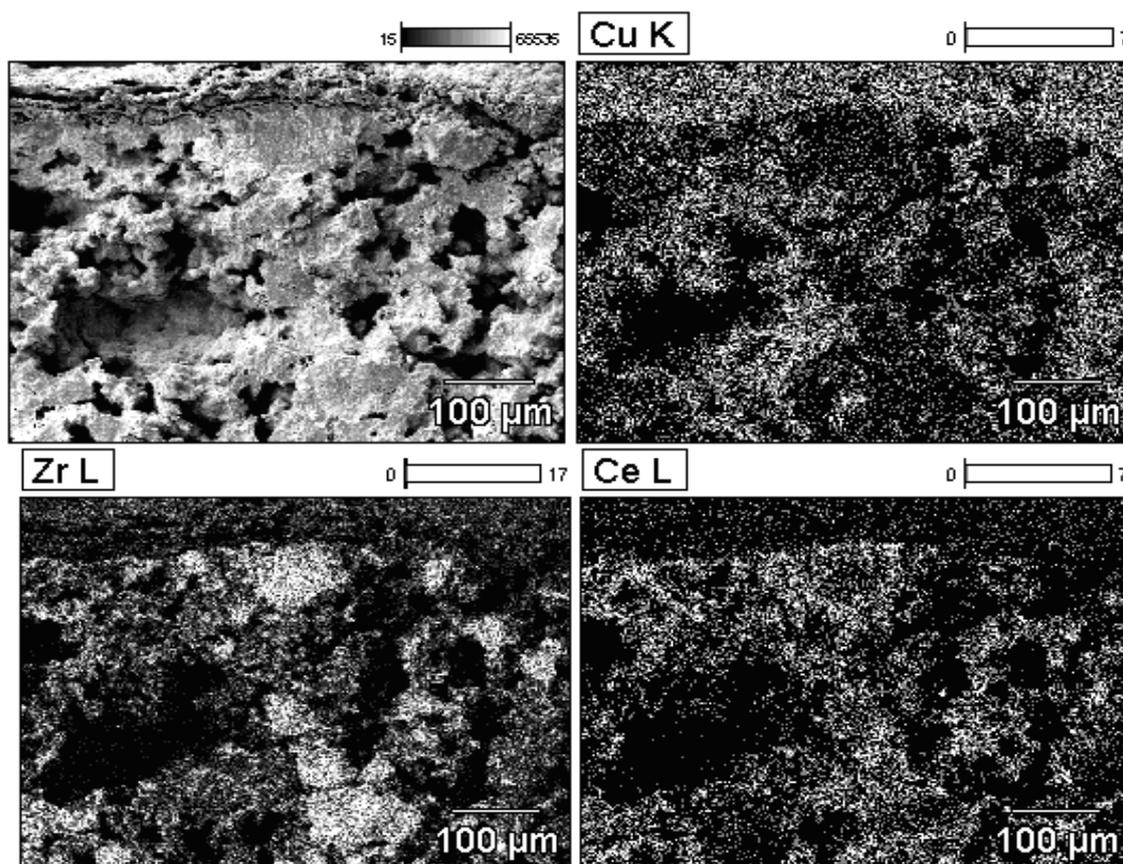


Figura 43: Micrografia eletrônica de varredura, mapeamento por EDS; distribuição dos elementos Cu, Zr e Ce em todo o volume (seccção transversal) do anodo Cu-(CeO₂-ZEI).

A distribuição relativa do Cu e da céria no anodo é essencial, pois a céria deve transportar os íons de oxigênio. Estas observações podem ser confirmadas através da análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), considerando o mapeamento em linha K α dos elementos Cu, Ce e Zr, como mostrado na Figura 44. Três regiões ((1), (2) e (3)), foram analisadas quanto à presença destes elementos. Os resultados confirmam os dados observados por mapeamento, no qual verifica-se a incidência de alta concentração de Cu na região (1), sendo que nas regiões (2) e (3) vê-se a

existência de uma maior concentração de Zr e Ce e menor de Cu em relação à região (1).

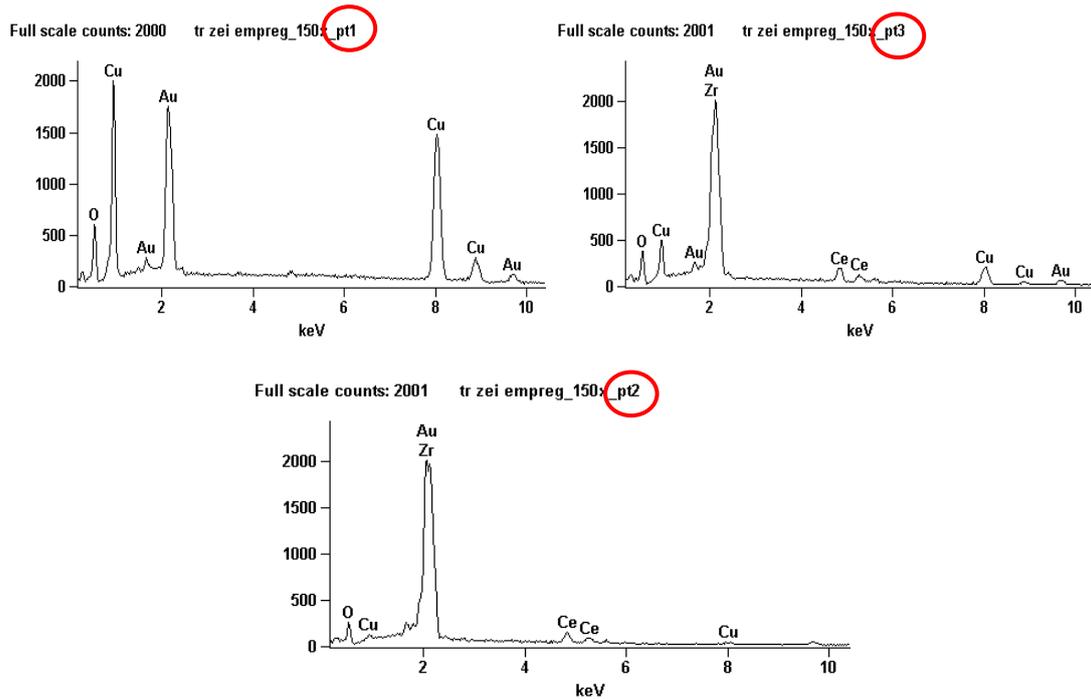
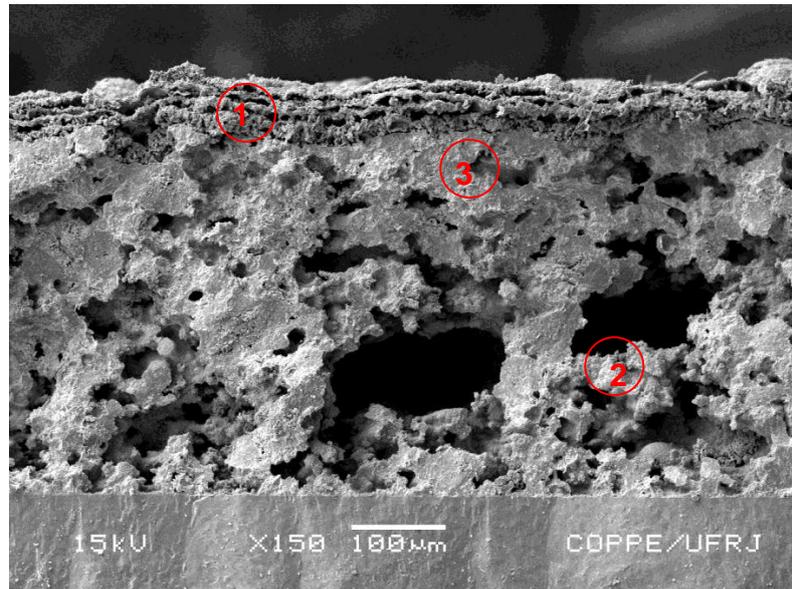


Figura 44: Micrografia eletrônica de varredura, aumento 150x, e Espectroscopia de energia dispersiva mostrando a concentração dos elementos, Cu, Ce e Zr, no volume do anodo Cu- $(\text{CeO}_2\text{-ZEI})$, existentes nas regiões: 1, 2 e 3.

Após a operação da PaCOS com hidrogênio, metano e etanol anidro vaporizado, o anodo apresentou microestrutura sem aparente deposição de carbono como observado na Figura 45 (a). Esta observação pode ser confirmada através da análise de espectroscopia de energia dispersiva, considerando o mapeamento em

linha $K\alpha$ dos elementos Cu, Ce e Zr, como mostrado na Figura 45 (b). Duas regiões ((1) e (2)), foram analisadas quanto à presença destes elementos. Observa-se a incidência de altas concentrações de Cu tanto na região (1) quanto na (2). Na região (2) vê-se também a existência de uma considerável concentração de Ce. Somente um pequeno vestígio da incidência de carbono é observado, com concentração muito baixa, a qual não influencia no desempenho do anodo. Os precipitados observados são identificados como sendo de cobre sinterizado na superfície do anodo. Este fato era esperado, pois o cobre tende a sinterizar em temperaturas acima de 700 °C. Como verificado na Figura 45 (a), ocorreu a formação de partículas esféricas isoladas de Cu de aproximadamente 2 μm após operação da PaCOS, no entanto, estas partículas, provavelmente encontram-se nos poros de menor dimensão não impedindo a percolação dos gases para os sítios da reação eletroquímica.

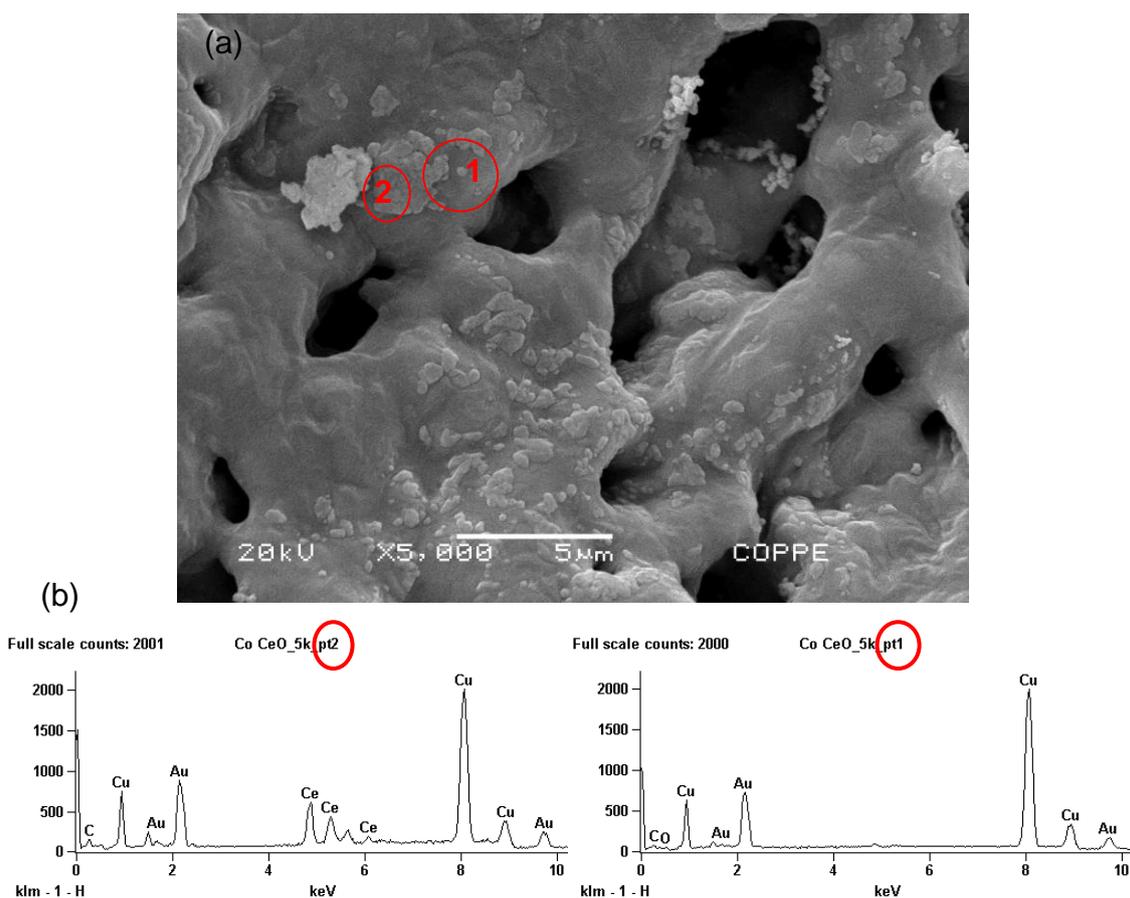


Figura 45: (a) Micrografia eletrônica de varredura da superfície do anodo Cu-(CeO₂-ZEI) após operação da PaCOS e (b) espectroscopia de dispersão de energia mostrando a concentração dos elementos presentes na superfície do anodo, existentes na região 1 e 2.

5.1.3. Desempenho Eletroquímico

As Figuras 46 (a) e (b), e a Figura 47 mostram as curvas de potencial e densidade de potência versus densidade de corrente quando a PaCOS unitária Cu-(CeO₂-ZEI)/ZEI/LSM foi operada com H₂ e CH₄, e C₂H₅OH, respectivamente, a 800, 850, 900 e 950 °C.

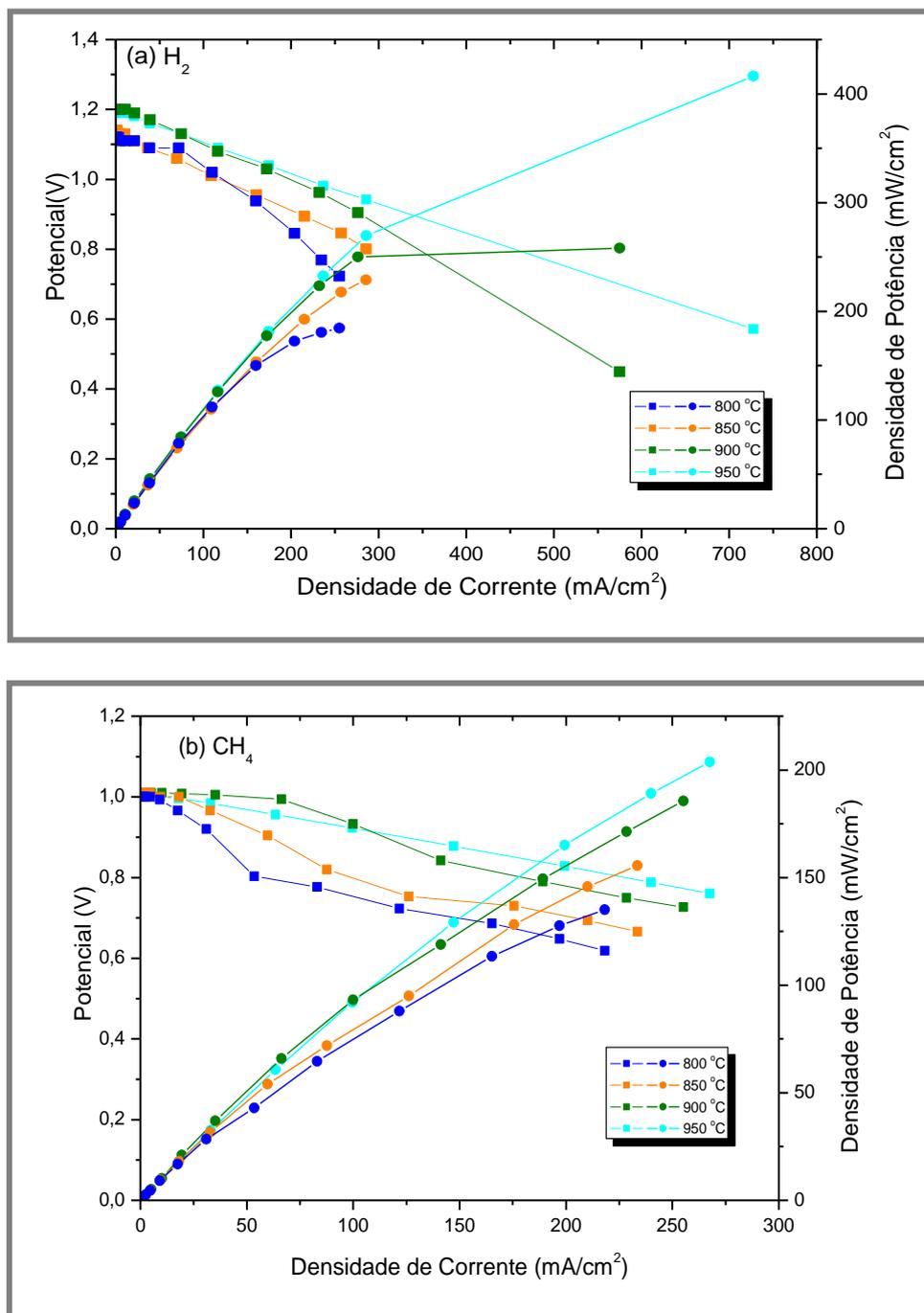


Figura 46: Curvas de densidade de potência e potencial contra densidade de corrente para a PaCOS, Cu-(CeO₂-ZEI)/ZEI/La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃, operada com H₂ (a), CH₄ seco (b).

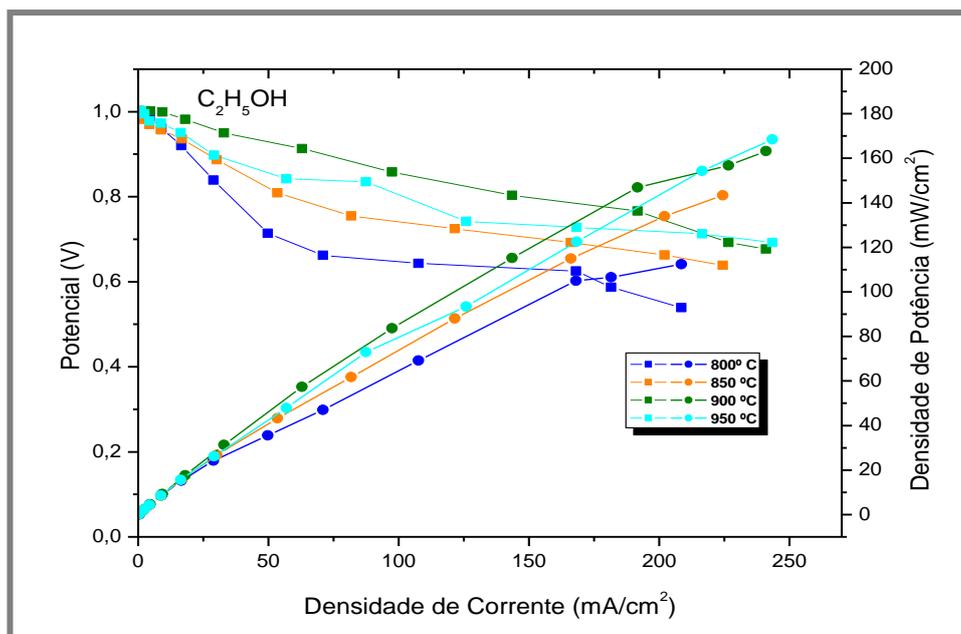


Figura 47: Curvas de densidade de potência e potencial contra densidade de corrente para a PaCOS, Cu-(CeO₂-ZrO₂)/ZrO₂/La_{0,8}Sr_{0,2}MnO₃, operada com C₂H₅OH seco.

A densidade de potência máxima na respectiva densidade de corrente obtida pela operação das PaCOS unitárias alimentadas com hidrogênio, metano ou etanol anidro estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Densidade de potência máxima e densidade de corrente da PaCOS unitária, operada com H₂, CH₄ e C₂H₅OH secos as temperaturas de 800, 850 e 900 e 950 °C.

Temperatura de Operação	H ₂		CH ₄		C ₂ H ₅ OH	
	Densidade Potência (mW/cm^2)	Densidade Corrente (mA/cm^2)	Densidade Potência (mW/cm^2)	Densidade Corrente (mA/cm^2)	Densidade Potência (mW/cm^2)	Densidade Corrente (mA/cm^2)
800 °C	184,58	255,30	135,11	218,27	112,38	208,50
850 °C	228,82	285,67	155,57	233,59	143,36	224,36
900 °C	258,23	575,13	185,56	255,25	163,15	240,99
950 °C	416,25	727,70	203,70	267,67	168,46	243,44

* Dispersão dos dados inferior a 5%.

Observa-se que, à medida que se eleva a temperatura de operação, o desempenho da PaCOS melhora. Como esperado, melhores resultados foram obtidos para operação com H₂, no entanto, o desempenho da PaCOS operada com C₂H₅OH

foi muito significativo, considerando que não ocorreu depósito de carbono que pudesse comprometer o desempenho do anodo.

Estes resultados foram obtidos após aproximadamente 200 horas de teste. Isso leva a concluir que a PaCOS, com o anodo Cu-CeO₂/ZEI, tem perspectiva de apresentar longa vida útil com bom desempenho durante sua operação com alimentação direta de etanol. Isto caracteriza estes componentes como fortes candidatos potenciais à utilização direta de etanol e hidrocarbonetos.

A redução da densidade de corrente das PaCOS operadas com etanol direto em relação às PaCOS operadas com hidrogênio pode estar relacionada ao maior peso das moléculas de etanol e dos produtos formados pela decomposição ou oxidação parcial das moléculas do combustível, que induz difusão mais lenta do gás combustível, aumentando a polarização por concentração.

5.2. Discussão

A PaCOS unitária, Cu-(CeO₂-ZEI)/ZEI/LSM, suportada por um eletrólito de aproximadamente 169 µm, cujos resultados estão reportados na Tabela 9, mostrou-se mais eficiente na geração de energia elétrica do que aquelas utilizadas para gerar os dados obtidos por Gorte *et al.* [192]. Estes autores estudaram o desempenho eletroquímico de uma PaCOs suportada pelo anodo de Cu-(CeO₂-ZEI), com espessura do eletrólito de 45 µm, operada com hidrogênio umidificado. A densidade de potência máxima obtida com alimentação de H₂ para a PaCOS unitária foi de 252 mW/cm² a 700 °C, decaiu para 224 mW/cm² a 800 °C e, adicionalmente, para 134 mW/cm² a 900 °C [192]. Segundo estes autores, o aumento da temperatura de operação causa redução no desempenho da PaCOS devido a uma provável sinterização do cobre na superfície do anodo, principalmente em temperaturas acima de 700 °C. Foi mostrado [192] que nódulos sinterizados de cobre cobriam parcialmente os poros do anodo. Isto não ocorreu no presente trabalho, em cujos anodos foi observada a sinterização apenas de partículas isoladas de Cu, conforme mostrado na micrografia da Figura 45

(a). O sucesso obtido na preparação dos anodos pode ser explicado pela tecnologia de impregnação utilizada e também pela maior dispersão conseguida dos sais de Cu no anodo, Venâncio *et al.* [193].

Somente um trabalho sobre a utilização direta de etanol em anodo Cu-CeO₂ foi publicado. No trabalho referido, Cimenti e Hill [63] estudaram o desempenho eletroquímico e a estabilidade de uma PaCOS botão suportada pelo anodo Cu-(CeO₂-ZEI), com espessura do eletrólito de 45 µm, operada diretamente com etanol. Através dos experimentos, os autores observaram que nas primeiras 4 horas de operação da PaCOS, a densidade de potência aumentou de 65 mW/cm² para 72 mW/cm² e a tensão aumentou de 0,5 V para 0,61 V. Nas 60 horas seguintes, a densidade de potência decaiu para um valor estável final de 45 mW/cm² com tensão de 0,475 V. Uma possível explicação para este comportamento foi dado por McIntosh *et al.* [3], isto é, o carbono depositado, inicialmente causa uma melhoria na condutividade do eletrodo, favorecendo o aumento do desempenho eletroquímico da PaCOS, mas, eventualmente, esses depósitos obstruem os sítios ativos e os poros, resultando em redução do desempenho. Segundo Cimenti e Hill [63] após 24 horas em etanol, a PaCOS foi re-exposta a hidrogênio umidificado, mas, uma significativa perda de desempenho foi observada (densidade de potência caiu de 80 mW/cm² para 40 mW/cm²). Esta redução no desempenho é, provavelmente, de acordo com estes autores, causada pela instabilidade térmica da céria e do Cu e pela a formação de carbono.

Acredita-se que no trabalho desenvolvido por Cimenti e Hill [63], a superfície do suporte poroso de ZEI que inicialmente é pouco condutora, torna-se condutora, nas primeiras horas, quando a PaCOS é operada diretamente com etanol, pois os depósitos carbonáceos são eletricamente condutores, minimizando a resistência ôhmica, melhorando assim, o desempenho da PaCOS. Uma simulação da microestrutura do anodo desenvolvido por Cimenti e Hill [63] é mostrado na Figura 48

(a). Neste caso, inicialmente, os depósitos de carbono melhoram a conectividade da fase condutiva, Cu por exemplo.

No presente trabalho, este fato não ocorreu. Após aproximadamente 200 horas de operação, a PaCOS não apresentou degradação de desempenho. A posição relativa de cada elemento na microestrutura e na interface do anodo contribuiu para o desempenho final da PaCOS, reduzindo a resistência ôhmica. A polarização ôhmica é considerada como uma resistência ao fluxo das cargas elétricas. Para se minimizar este tipo de perda 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. Embora, a PaCOS desenvolvida no presente trabalho, tenha sido operada com eletrólito cerca de quatro vezes mais espesso que aqueles utilizados Cimenti e Hill. [63] e Gorte *et al.* [192], a PaCOS apresentou melhor desempenho tanto quando operada com etanol quanto com hidrogênio. A Figura 48 (b) mostra uma simulação da microestrutura do anodo desenvolvido no presente trabalho.

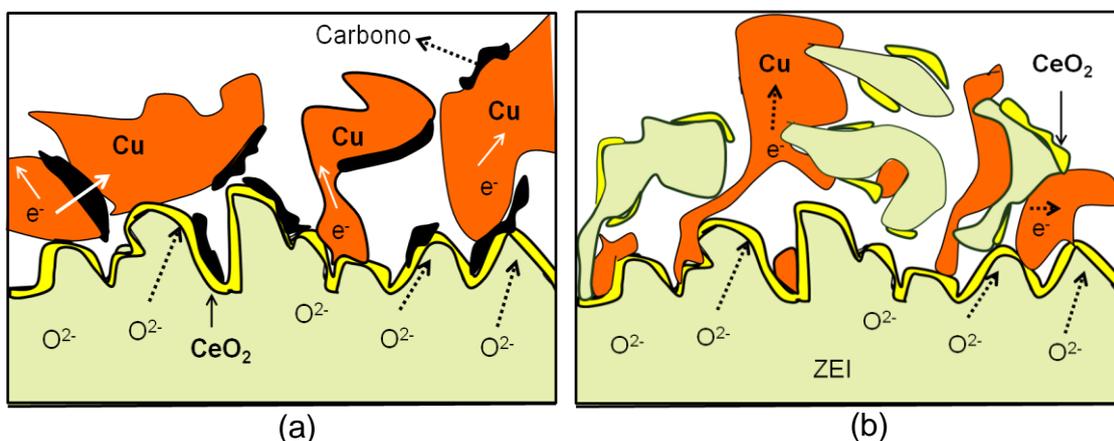


Figura 48: (a) Depósitos de carbono na microestrutura do anodo da PaCOS. Os depósitos de carbono melhoram a conectividade da fase condutiva. (b) Esquema da região de tripla fase reacional (RTF) do anodo Cu-(CeO₂-ZEI), mostrando a localização de céria, componente cataliticamente ativo e do cobre, componente condutor.

A mais simples explicação desses resultados é que a céria age como catalisador na RTF e, quando reduzida, apresenta condutividade mista contribuindo na transferência de carga na RTF. Céria é oxidada pelos íons de oxigênio O^{2-} vindos

através do eletrólito e posteriormente reduzida pelo combustível. De acordo com essa interpretação, a reação na RTF é um processo redox simples, no entanto, com fonte de oxigênio não-convencional. Assim, todo o processo de produção do anodo e de operação da PaCOS deve ser minuciosamente controlado para que haja sucesso na operação da pilha a combustível.

CAPÍTULO 6

Síntese do Eletrocatalisador $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Este capítulo apresenta o estudo da síntese e caracterização do eletrocatalisador, $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, utilizado na produção do anodo $\text{Cu-(CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{)-(CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZEI)}$. Este estudo irá fornecer a ferramenta para avaliar a aplicabilidade do eletrocatalisador no anodo.

6.1. Resultados

6.1.1. Decomposição dos Precursores

Para as análises termogravimétricas (TG) e térmica diferencial (DTA) utilizou-se a resina (gel polimérico) obtida na síntese dos eletrocatalisadores previamente seca a 90 °C. Tais análises foram realizadas em atmosfera de ar, em temperaturas de até 1000 °C, cujos resultados obtidos são observados na Figura 49.

O pico exotérmico em torno de 280 °C está provavelmente relacionado com a decomposição da matéria orgânica na forma de CO e CO_2 , pois concorda com resultados obtidos para outros materiais cerâmicos preparados por esta técnica de síntese [194, 195]. A curva TG mostra uma perda de massa inicial entre 25 e 150 °C, de aproximadamente 5% da massa da amostra. A perda de massa para temperaturas mais altas ocorre de maneira contínua até aproximadamente 280 °C. Estas estão relacionadas tanto com a eliminação de água quanto do ácido cítrico livre da resina [194, 196, 197]. Estas perdas acentuadas correspondem a aproximadamente 65% da massa da amostra. Isto confirma a higroscopicidade da resina já observada por outros pesquisadores [163]. A partir daí o óxido se torna estável com relação às perdas de massa e reações entálpicas. Como apresentado no item 2.9.1, os compostos preparados pela complexação de cátions com ácido cítrico podem apresentar dois tipos de decomposição térmica: contínua (tipo I) ou com uma etapa intermediária onde

ocorre a formação de um complexo e a decomposição de uma fração de ácido cítrico livre (tipo II) [194]. A diferença fundamental entre os dois tipos de decomposição está na estabilidade térmica do citrato metálico produzido durante a perda de nitratos da solução [163, 194].

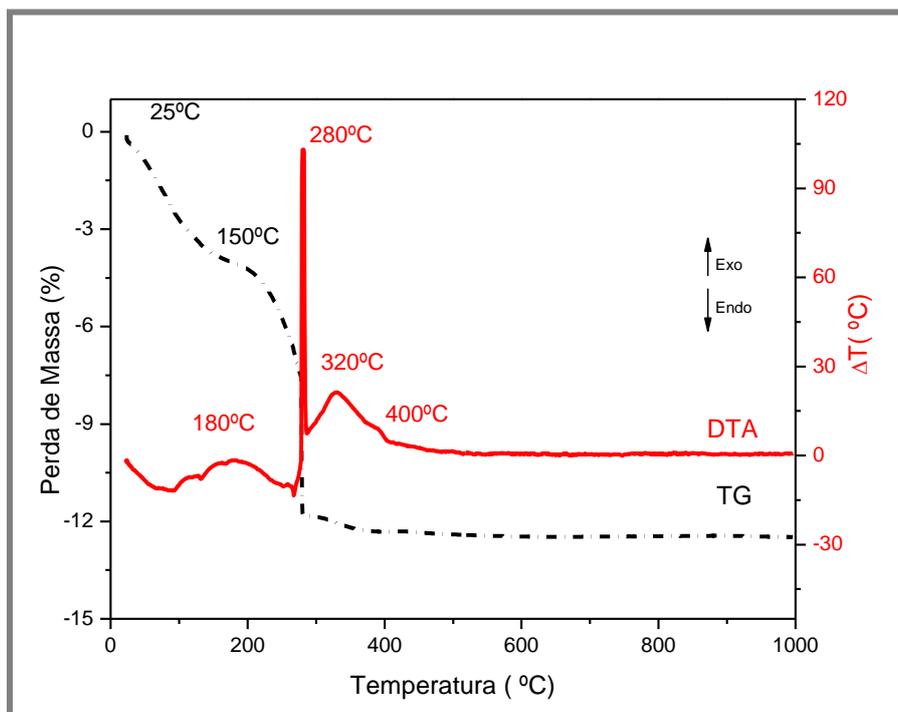


Figura 49: Curvas TG e DTA da resina obtida no processo de síntese.

A curva DTA mostra que na faixa de temperatura de aproximadamente 90 a 250 °C ocorre a variação de energia liberada, devido aos seguintes fatores: (1) vaporização dos nitratos provenientes dos precursores; (2) combustão da matéria orgânica; e (3) liberação do gás CO_2 . Conseqüentemente, na faixa de temperatura entre 290 a 400 °C, ocorre uma provável oxidação do CeAlO_3 , Ce^{+3} para Ce^{+4} , gerando um pico exotérmico com um máximo a aproximadamente 320 °C.

Com base nos resultados obtidos das análises térmicas desse material, definiram-se as temperaturas iguais e superiores a 300 °C para a calcinação do pó contendo os precursores de nitratos.

6.1.2. Caracterização dos Eletrocatalisadores CeO₂-Al₂O₃

6.1.2.1. Composição Química dos Eletrocatalisadores por FRX

Para a determinação das concentrações dos elementos Ce e Al em cada pó eletrocatalisador foi realizada a caracterização química dos mesmos nas diferentes temperaturas de calcinação, pela técnica de fluorescência de raios X (FRX). Os resultados desta técnica apresentaram teores dos elementos do material em percentagem de massa, na seqüência, transformados em percentagem molar. Na Tabela 10, são apresentados os teores dos elementos químicos (em termos de percentagem em massa e das concentrações molares). A partir dos resultados obtidos para as diferentes temperaturas de calcinação pode-se verificar que houve um pequeno desvio em relação à composição nominal (1:1 em mol de Ce:Al). A concentração molar de Ce é ligeiramente maior do que a de Al para todas as amostras, incluindo a amostra reduzida em atmosfera de hidrogênio, CeAl9RH.

Esta análise não mostrou a presença de nenhum outro elemento metálico além do Ce e Al. As composições químicas das amostras sintetizadas apresentaram concentrações molares praticamente iguais para as diferentes temperaturas.

Tabela 10: Teores metálicos expressos em percentagem em peso e em mol nos pós eletrocatalisadores.

Amostra	Ce (%p/p)	Al (%p/p)	Ce (%mol)	Al (%mo)
CeAl3	87,00	13,00	56,30	43,70
CeAl4	86,50	13,50	55,23	44,77
CeAl6	86,00	14,00	54,20	45,80
CeAl8	86,40	13,60	54,95	45,05
CeAl9	87,44	12,40	57,59	42,41
CeAl9RH	87,20	12,80	56,75	43,25

6.1.2.2. Análise Morfológica por MEV e Macroscopia por Fotografia

A fim de estudar a morfologia do produto obtido, e a variação de fases ocorrida com calcinação a diferentes temperaturas, os pós eletrocatalisadores como preparados e tratados termicamente foram analisados em detalhe. Uma observação visual foi acompanhada por uma minuciosa análise por MEV de todas as amostras, conforme apresentado na Figura 50. A parcela do produto dentro do cadinho de alumina, após a calcinação em ar a 300 °C (Figura 50 (a)), apresentou duas colorações, ou seja, partículas verdes e amarelas, indicando que a amostra pode ser uma mistura de dois compostos, apresentando a fase CeO_2 e em maior concentração a fase CeAlO_3 . A pequena fração de CeO_2 presente no produto, observado no difratograma do pó, pode ser devido à oxidação superficial [197]. Para as duas subsequentes temperaturas de calcinação (400 e 600 °C, Figuras 50 (b e c), respectivamente) em atmosfera rica em oxigênio, os pós eletrocatalisadores apresentaram o mesmo comportamento, ou seja, partículas de cor verde e amarela. Aumentando a temperatura de calcinação para 800 e 900 °C (Figuras 50 (d) e (e), respectivamente), em atmosfera oxidante, os pós eletrocatalisadores apresentaram-se uniformemente de cor amarelo pálido, contendo somente picos de DRX referentes à fase CeO_2 . Após a calcinação do pó amarelo, como mostrado na Figura 50 (e), a 900 °C por 6 horas em atmosfera redutora de hidrogênio, obtém-se novamente um pó de cor verde (Figura 50 (f)), apresentando a fase dominante de CeAlO_3 e com uma pequena concentração da fase CeO_2 .

Para elucidar a natureza das partículas dos pós, os eletrocatalisadores CeAl3 , CeAl4 , CeAl6 , CeAl8 , CeAl9 e CeAl9R foram caracterizados por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), como apresentado, também, na Figura 50. A presença dos principais elementos químicos que devem constituir as partículas do pó, Ce, Al e O, se confirmou. Picos referentes ao Au, Cu e Zn ocorrem devido ao recobrimento com ouro, e ao porta-amostra utilizado (latão), respectivamente.

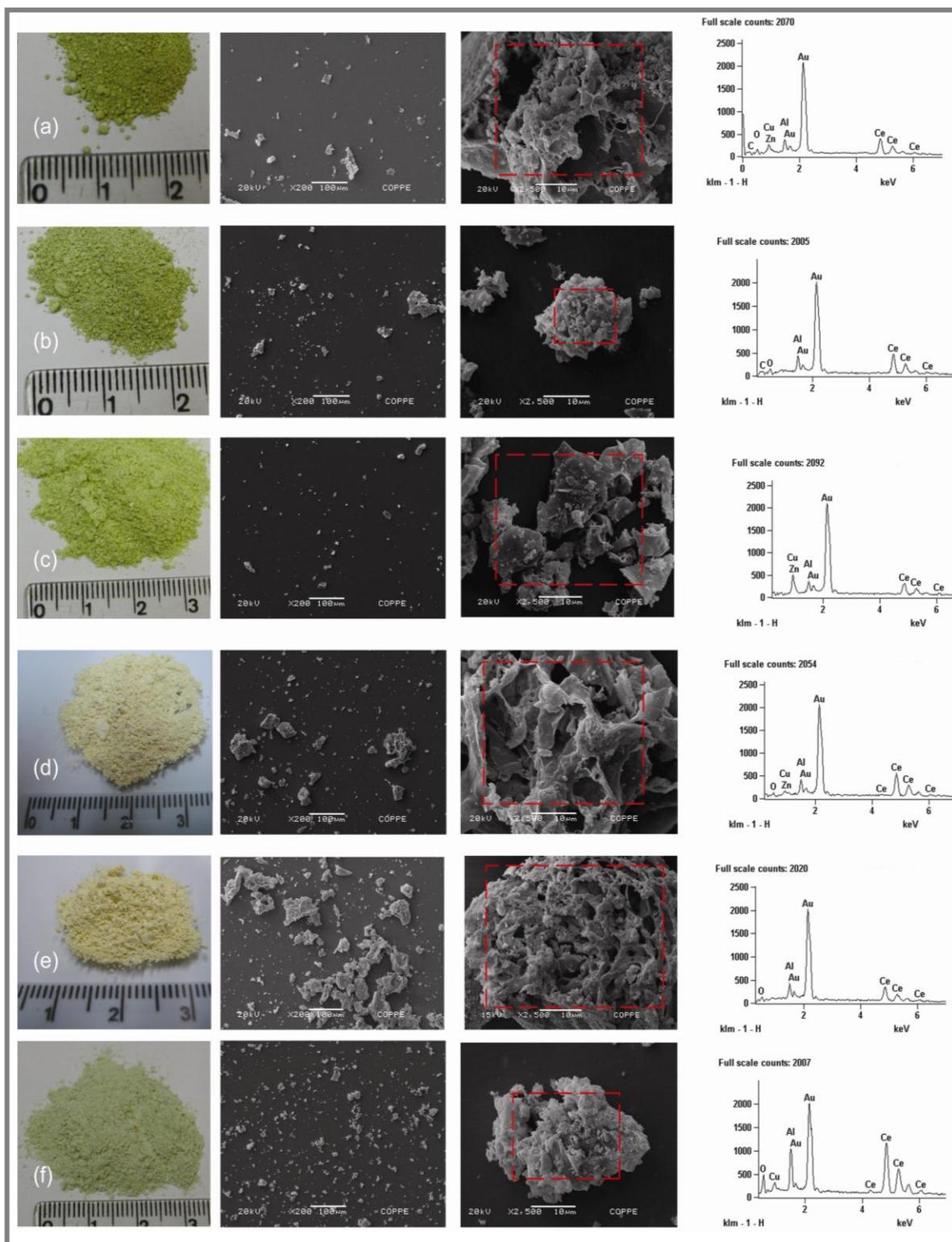


Figura 50: Observação visual por fotografia macroscópica, assim como análise morfológica e análise química qualitativa por MEV acompanhado da espectroscopia de energia dispersiva (sobre a área interna do quadrado tracejado alinhada na microestrutura) são apresentados para as amostras: a) CeAl3; b) CeAl4; c) CeAl6; d) CeAl8; e) CeAl9 e f) CeAl9RH. Aumentos originais das micrografias mostradas são iguais a 200x e 2.500x.

Análise morfológica por MEV revelou para todas as amostras, uma ampla distribuição de tamanho de aglomerados fracos devido ao agrupamento de partículas menores (formados por forças fracas de Van der Waals). Em ampliações maiores, verifica-se a presença de partículas aglomeradas com aspecto de esponjas irregulares e heterogêneas. Sugere-se uma distribuição bimodal do tamanho dos aglomerados, com formas heterogêneas. Estes aglomerados apresentaram aspecto frágil, ou seja, de fácil desaglomeração. A formação de estrutura porosa é atribuída à evolução de gases durante o processo citrato. Porém, não se observa diferença significativa em relação à porosidade, com o aumento da temperatura de calcinação.

6.1.2.3. Microestrutura por Microscopia Eletrônica de Transmissão

Para melhor estudar a morfologia das partículas, a análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET), foi realizada, conforme apresentado na Figura 51.

A seqüência das imagens de MET, Figura 51 (a-e), das amostras CeAl3, CeAl4, CeAl6, CeAl8, CeAl9 calcinadas em atmosfera de ar, revela que a estrutura dimensional das partículas das amostras CeAl3 e CeAl4 apresenta-se semelhante em tamanho e forma. A partir da amostra CeAl6, calcinada em ar a 600 °C, começam a aparecer pequenas partículas suportadas, da ordem de 5 a 10nm. Nas amostras CeAl8 e CeAl9 esse efeito se pronuncia, porém, as partículas suportadas aumentam de tamanho chegando a 7-12nm e 13-22nm, respectivamente.

Além disso, pode ser racionalizado e inferido que as minúsculas partículas suportadas podem se tratar de cristalitos de CeO₂ que crescem sobre a fase do CeAlO₃ com o aumento da temperatura de calcinação ao ar.

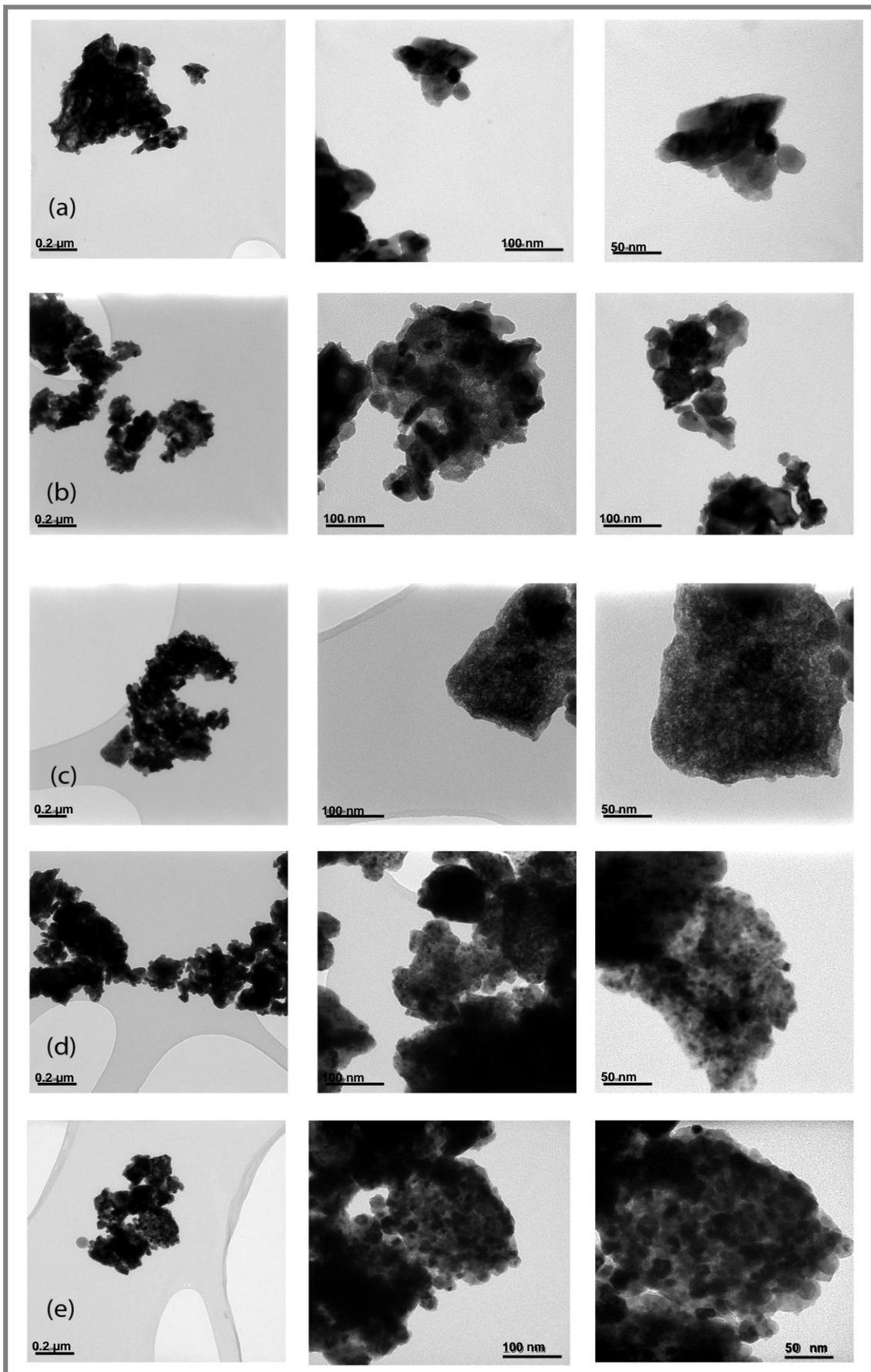


Figura 51: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) para as amostras a) CeAl3; b) CeAl4; (c) CeAl6; d) CeAl8 e e) CeAl9.

6.1.2.4. Estrutura por Difração de Raios X

Os padrões de difração de raios X obtidos para cada amostra são mostrados na Figura 52, cujos picos de cada fase cristalina presentes estão marcados com (°) para CeO₂, e (*) para CeAlO₃. Observa-se que os pós eletrocatalisadores calcinados ao ar, em temperaturas de até 600 °C apresentam, principalmente, picos correspondentes à fase CeAlO₃, juntamente com alguns picos de baixa intensidade de CeO₂. A partir daí, com o aumento da temperatura de calcinação a altura relativa dos picos de difração correspondentes ao CeO₂ vai se tornando mais nítida com picos mais definidos. Para os pós calcinados a 800 e 900 °C somente a fase CeO₂ está presente, as fases CeAlO₃ e/ou Al₂O₃ não foram detectadas dentro da precisão da medição. A maioria dos picos de CeAlO₃ se sobrepõem ou estão muito próximos aos de CeO₂, exceto os picos (1 0 0) e (1 1 1) de CeAlO₃ que aparecem isoladamente em $2\theta = 23,5^\circ$ e $2\theta = 41,4^\circ$, respectivamente.

É curioso, porém, que aparentemente, não há formação da fase Al₂O₃. Considerando que Al está presente em proporções significativas nos componentes utilizados para a síntese dos pós, é surpreendente encontrar, basicamente, CeO₂ e CeAlO₃ nas amostras analisadas. Além disso, todas as amostras calcinadas ao ar em temperaturas mais elevadas estão bem oxidadas, mas não apresentaram a fase Al₂O₃ apesar do fato de que, o metal alumínio constitui aproximadamente, em média, 44,35% da sua proporção molar, considerando todas as amostras em estudo, como mostrado na Tabela 10.

Com base nesses resultados, pode-se presumir que o óxido de alumínio está presente nas amostras, mas não pode ser facilmente detectado. As possíveis razões para isso incluem as dificuldades de detectar alumina (mesmo sabendo que ela pode possuir quatro diferentes estruturas cristalinas), devido à sobreposição dos seus picos com os da céria. Outra possível explicação está na enorme diferença dos pesos atômicos de cério e alumínio, respectivamente 140,12 g e 26,98 g, desta forma, a intensidade dos picos de céria é tão elevada que os picos de alumina não seriam

facilmente visíveis. Entretanto, pode-se ainda considerar que o óxido de alumínio está em estado amorfo, o que dificulta sua detecção pelos métodos experimentais utilizados.

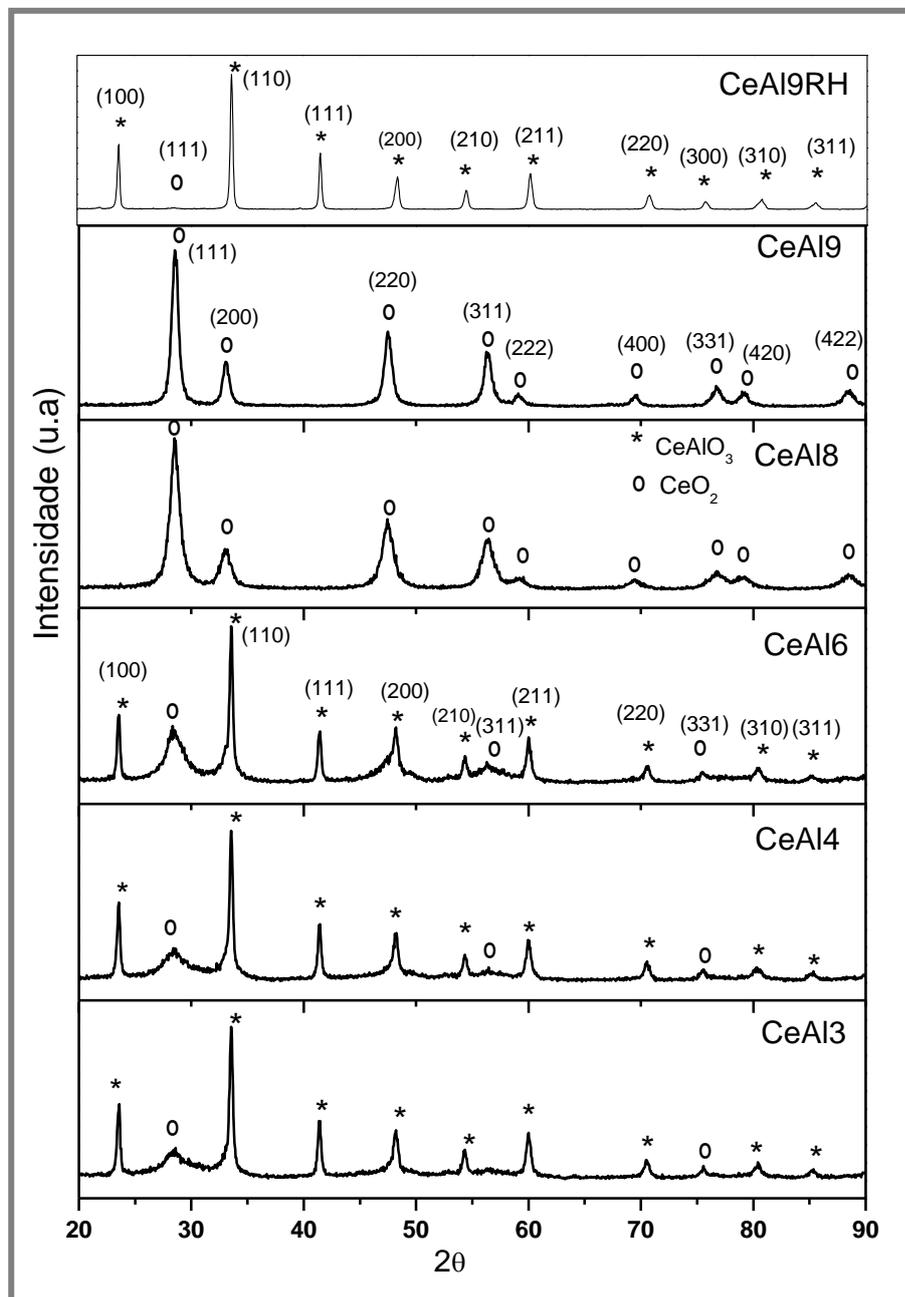


Figura 52: Espectro de difração de raios X dos pós eletrocatalisadores CeAl₃; CeAl₄; CeAl₆; CeAl₈; CeAl₉ e CeAl₉RH. Os picos de raios X para CeO₂ e CeAlO₃ são identificados por círculos abertos (°) e asteriscos (*), respectivamente.

O óxido de alumínio Al₂O₃ sofre uma seqüência de transformações estruturais a partir de γ -Al₂O₃ para a forma mais estável α -Al₂O₃ como segue: $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$. É

conhecido [195] que a estabilidade de uma dada fase da alumina é dependente das condições de reação durante o processo da síntese. Um exemplo citado foi o uso de um determinado combustível na síntese por combustão de Al_2O_3 , o hexametilenotetramina, resultando na formação de Al_2O_3 amorfa, porém, com a adição de um oxidante extra no combustível, tal como NH_4ClO_4 , ocorreu a cristalização da fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [198-201]. Isso ocorre porque a combinação de um agente oxidante forte (NH_4ClO_4) e um combustível redutor dão origem a uma forte reação exotérmica, com o conseqüente aumento da temperatura da reação, facilitando a cristalização de Al_2O_3 . Além disso, para um determinado combustível, quando houver mais de uma fase presente, a estabilidade de fase de qualquer uma das fases depende da composição da mistura.

No presente caso, quando as amostras foram sintetizadas na forma de nanopartículas, os componentes do sistema binário $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ retardam a cristalização um do outro. Portanto, a supressão da cristalização de Al_2O_3 nas amostras pode ser atribuída à presença de CeO_2 e do CeAlO_3 no sistema binário. Em outras palavras, nas amostras, toda a energia térmica da síntese é utilizada para a cristalização da céria e do CeAlO_3 quando a alumina está presente [201, 202].

6.1.2.5. Estrutura por Refinamento pelo Método Rietveld

Uma grande variedade de estruturas cristalinas tem sido reportadas para o CeAlO_3 [198, 204-210]. O primeiro estudo estrutural sobre o sistema assumiu uma célula unitária tetragonal com parâmetros de rede $a=b=0,3760$ nm e $c=0,3787$ nm [202]. Posteriormente, outras configurações foram propostas, incluindo uma célula unitária romboédrica com $a=0,5327$ nm, e $\alpha = 60,25^\circ$ [203]; uma célula unitária tetragonal com $a=b=0,3763$ nm e $c=0,3792$ nm e uma célula ortorrômbica com $a=0,5316$ nm, $b = 0,5314$ nm e $c=0,7576$ nm [197], também têm sido relatadas.

Além disso, citações de relatos de células unitárias com estruturas hexagonal, trigonal e cúbicas para CeAlO_3 também podem ser vistos na literatura [195]. Estas

variações estruturais ocorrem possivelmente devido à simetria da estrutura e por causa de uma pequena distorção devido à inclinação dos octaedros AlO_6 [205, 206]. As duas estruturas mais amplamente aceitas para CeAlO_3 são: (1) uma célula primitiva tetragonal com grupo espacial $P4/mmm$ e com parâmetros de rede $a=0,37669$ nm e $c=0,37967$ nm [204, 206], e (2) uma célula unitária tetragonal de corpo centrado com grupo espacial $I4/mcm$ e parâmetros de rede $a=0,532489$ nm e $c=0,758976$ nm [197, 205, 206].

Para estudar a estrutura do cristal em detalhes, refinamentos pelo método de Rietveld foram realizados para todas as amostras com as duas estruturas cristalinas já mencionadas. O perfil foi ajustado com uma função pseudo-Voigt. Os parâmetros de rede refinados determinados para a fase principal, CeAlO_3 , para as amostras CeAl3; CeAl4; CeAl6 e CeAl9RH, que mostra uma célula primitiva tetragonal com grupo espacial $P4/mmm$ são: $a=b=0,37758$ nm e $c=0,37740$ nm; $a=b=0,37652$ nm e $c=0,37333$ nm; $a=b=0,37979$ nm e $c=0,37644$ nm; $a=b=0,37719$ nm e $c=0,37730$ nm, respectivamente. Por outro lado, os parâmetros de rede refinados para a fase CeO_2 , fase única contida nas amostras CeAl8 e CeAl9, apresentando a célula unitária cúbica com grupo espacial $FM-3M$, são iguais a $a=0,54112$ nm e $a=0,54157$ nm, respectivamente. Estes dados estão de acordo com os reportados de $a=0,54113$ nm para CeO_2 e $a=0,3773$ nm e $c=0,37967$ nm para CeAlO_3 [198]. A Figura 53 mostra a representação esquemática da estrutura cristalina de CeAlO_3 , amostra CeAl9RH, demonstrando o octaedro AlO_6 e os átomos de Ce.

Os resultados do refinamento da estrutura CeAlO_3 com o grupo espacial $P4/mmm$ para a amostra CeAl9RH, e da estrutura CeO_2 com o grupo espacial $FM-3M$ para a amostra CeAl9 estão apresentados nas Tabelas 11 e 12, respectivamente. O número total de parâmetros refinados em ambos os casos foi de 43 pontos.

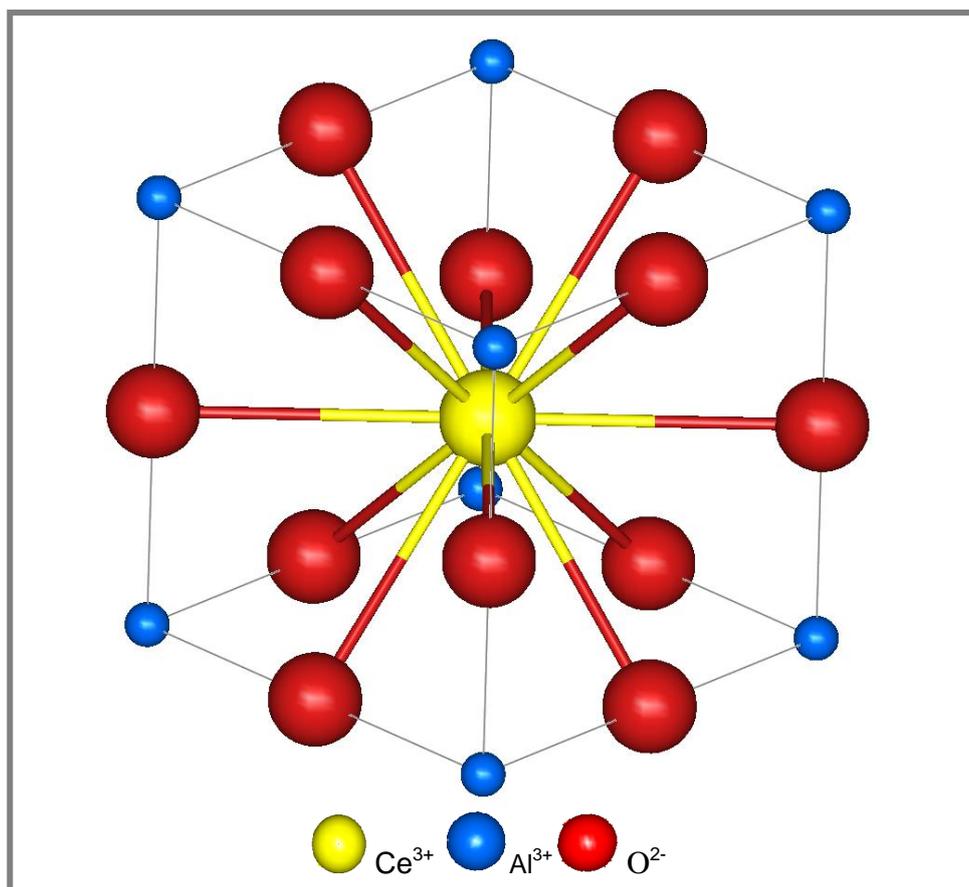


Figura 53: Célula unitária Tetragonal do CeAlO_3 , amostra CeAl9RH, ilustrando as posição dos íons de Ce, Al e O, imagem tridimensional.

Tabela 11: Parâmetro estrutural com posição atômica de CeAlO_3 no grupo espacial $P4/mmm$ presente na amostra CeAl9RH.

Átomos	Tipo	Posição	x	y	Z	B_{iso}
Ce	Ce^{3+}	1d	0,53904	0,50000	0,44082	0,20222
Al	Al^{3+}	1a	0,00000	0,00000	0,00000	0,24000
O (1)	O^{2-}	2f	0,50000	0,75708	0,00000	0,59000
O (2)	O^{2-}	2f	0,27317	0,50000	0,00000	0,73000
O (3)	O^{2-}	1b	0,00000	0,00000	0,50000	0,74000

$R_{\text{wp}} = 16,7$; $R_p = 14,4$; $\chi^2 = 1,713$; B_{iso} = deslocamento atômico isotrópico.

Tabela 12: Parâmetro estrutural para a fase CeO_2 com grupo espacial $FM-3M$ presente na amostra CeAl9.

Átomos	Tipo	Posição	x	y	Z	B_{iso}
Ce (1)	Ce^{4+}	4a	0,00000	0,00000	0,00000	0,29000
O (1)	O^{2-}	8c	0,25000	0,25000	0,25000	1,82000

$R_{\text{wp}} = 17,3$; $R_p = 14,4$; $\chi^2 = 1,875$.

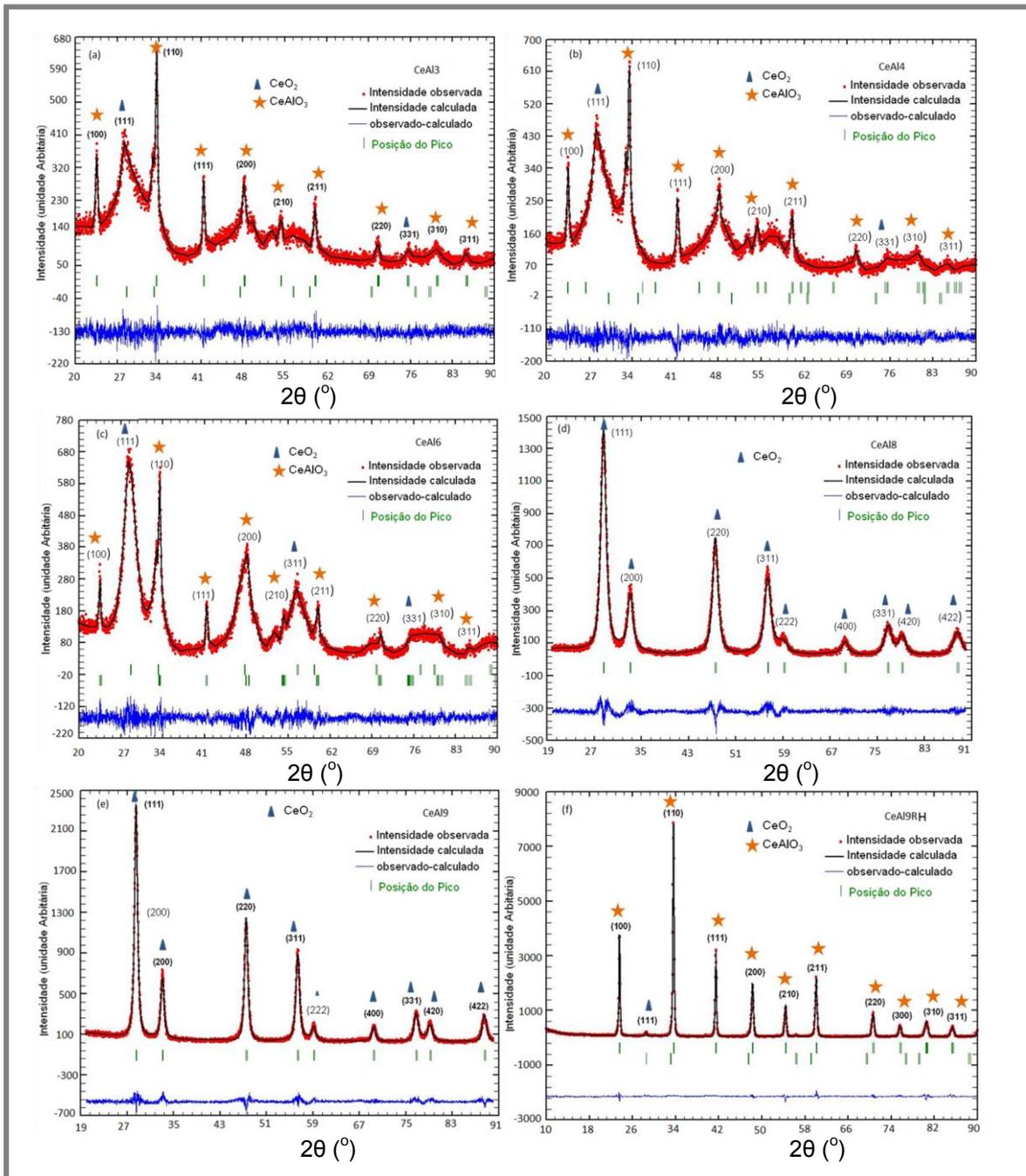


Figura 54: Padrão de difração calculado e observado para os pós eletrocatalisadores: a) CeAl₃; b) CeAl₄; c) CeAl₆; d) CeAl₈; e) CeAl₉; e f) CeAl₉RH.

O refinamento pelo método de Rietveld dos difratogramas de raios X, observados nos gráficos traçados para cada tipo de amostra, Figura 54, mostrou que os indicadores estatísticos da qualidade do ajuste matemático (χ^2) com valores entre 1,3 e 1,9, considerando todas as amostras analisadas, estão dentro dos valores aceitáveis (valores mais próximos de 1,0). Os outros indicadores estatísticos da

qualidade do refinamento R_{wp} e R_p apresentaram valores na faixa de 17 e de 14, respectivamente mostrando um refinamento de boa qualidade.

Os tamanhos dos cristalitos, (D_{hkl}), calculados a partir da Equação 29, para as amostras CeAl3, CeAl4, CeAl6, resultaram em 31,75 nm, 30,22 nm e 17,33 nm, respectivamente. A redução do tamanho do cristalito com o aumento da temperatura, provavelmente está relacionada com a redução da fração em massa da fase $CeAlO_3$ e maior cristalização da fase CeO_2 . Como picos exclusivos para a fase CeO_2 nestas amostras são muito poucos, não foi possível estimar o tamanho do cristalito para as mesmas. Para a amostra reduzida em atmosfera de hidrogênio o tamanho do cristalito para as fases $CeAlO_3$ e CeO_2 foi de 64,20 e 28,00 nm, respectivamente.

O D_{hkl} , determinado para CeO_2 , a única fase presente nas amostras CeAl8 e CeAl9, foi igual a 7,65 e 13,70 nm, respectivamente. A partir desta análise, pode-se concluir que o processo de síntese utilizado forneceu óxidos com tamanho de cristalito nanométrico, para os quais os cristalitos de CeO_2 são muito menores do que os de $CeAlO_3$. Como esperado, o aumento da temperatura de calcinação contribuiu para o crescimento dos cristalitos de tal forma que isso também é observado quando os pós são retratados termicamente a 900 °C em atmosfera de hidrogênio.

É interessante destacar que, em todos os padrões de difração de raios X, a largura dos picos de difração, que é uma indicação do tamanho do cristalito, é diferente para as duas fases. Picos de $CeAlO_3$ parecem ser acentuados, em contraste com os de CeO_2 , que são amplos. Cabe salientar que os picos de $CeAlO_3$ são muito nítidos, indicando um alto grau de cristalinidade.

6.1.2.6. Densidade por Picnometria a Gás Hélio

Com o objetivo de avaliar a densidade e a porosidade das partículas dos pós eletrocatalisadores, foi realizada a análise de picnometria a gás hélio em todas as amostras (CeAl3, CeAl4, CeAl6, CeAl8, CeAl9 e CeAl9HR).

As densidades das amostras obtidas por picnometria foram acopladas com os dados determinados por difração de raios X, de tipo de fase, volume da célula unitária e concentração de fase, para compilar os dados apresentados na Tabela 13. A partir destes dados foi possível calcular a densidade teórica das amostras e compará-los com o valor da densidade obtida experimentalmente por picnometria, como apresentado, também, na Tabela 13.

Tabela 13: Densidade calculada e experimental, volume das células unitárias, concentração das fases e volume de poros para os pós eletrocatalisadores.

Amostra/fase		Volume da Célula Unitária (nm ³)	Concentração das Fases (%)	Densidade - Calculada (g/cm ³)	Densidade - Experimental (g/cm ³)	Volume dos Poros (cm ³)
CeAl3	CeAlO ₃	5,8805	99,72			
	CeO ₂	15,8551	0,28	6,07	6,06 ±0,1575	0,124±0,0028
CeAl4	CeAlO ₃	5,2927	99,21			
	CeO ₂	13,6308	0,79	6,76	6,09 ±0,0429	0,116±0,0007
CeAl6	CeAlO ₃	5,4299	70,36			
	CeO ₂	15,7170	29,64	7,05	7,04 ±0,1896	0,075±0,0002
CeAl8	CeO ₂	15,8245	100	7,21	7,14 ±0,0285	0,1865±0,0009
CeAl9	CeO ₂	15,8392	100	7,21	7,19 ±0,1588	0,1941±0,0020
CeAl9RH	CeAlO ₃	5,3680	98,71			
	CeO ₂	15,8841	1,29	6,01	5,75 ±0,5472	0,998±0.031

As concentrações das fases mostradas na Tabela podem ser afetadas por outros parâmetros analisados na seção 6.2. - Discussão.

Considerando que as amostras CeAl3, CeAl4, CeAl6 e CeAl9RH contêm duas fases cristalinas, CeAlO₃ de estrutura tetragonal tipo perovskita e CeO₂ de estrutura cúbica tipo fluorita, como indicado pelas análises de difração de raios X realizadas, estas duas fases e suas concentrações foram levadas em conta para calcular as densidades das amostras. A densidade, ρ , obtida a partir dos dados de refinamento de raios X é expressa de acordo com as Equações 31 e 32:

Assim, a densidade, (ρ), para cada fase seria:

$$\rho = \frac{M \cdot 10^{24}}{V \cdot 6,023 \times 10^{23}} \quad (31)$$

Onde M é a massa molecular e V é o volume da célula unitária. A densidade, ρ_c , calculada ponderando as proporções das fases presentes é dada por:

$$\rho_c = \frac{\rho_1 \cdot \rho_2}{\rho_2 X_{m_1} + \rho_1 X_{m_2}} \quad (32)$$

Onde ρ_1 e ρ_2 , X_{m_1} e X_{m_2} , são, respectivamente as densidades e as percentagens da fase 1 e 2.

Os valores experimentais de densidade determinados por picnometria para todas as amostras são inferiores, mas, próximos aos valores de densidade calculados usando os dados de difração de raios X. Os valores de densidade para CeAlO_3 , com célula unitária tetragonal (grupo espacial $P4/mmm$), são bastante compatíveis com dados reportados previamente [207], igual a $6,64 \text{ g/cm}^3$. Os valores de densidade calculados, aqui apresentados para CeO_2 , são também compatíveis com os dados obtidos através do JCPDS (43-1002), igual a $7,215 \text{ g/cm}^3$.

Nesta análise verificou-se um pequeno aumento da densidade do electrocatalisador com o aumento da temperatura de calcinação até $600 \text{ }^\circ\text{C}$, assim como, redução da porosidade, Tabela 13. Este resultado era esperado uma vez que o aumento da temperatura de calcinação promove redução da estrutura porosa devido à conseqüente eliminação dos resíduos orgânicos.

No entanto, com o aumento da temperatura de calcinação, para 800 e $900 \text{ }^\circ\text{C}$, os valores das densidades calculadas são maiores, devido à presença predominante da fase CeO_2 , mas as densidades determinadas experimentalmente são um pouco menores do que a esperada, devido ao aumento de porosidade observada, possivelmente causado por desvios originados nos processos de transformações de fases. O valor de densidade encontrado para a amostra CeAl9RH é muito compatível

com o da amostra como sintetizado, ambos contendo basicamente a fase CeAlO_3 . A menor densidade determinada experimentalmente, em comparação com a calculada, para a amostra reduzida em presença de hidrogênio, é atribuída pelo aumento da sua porosidade, mostrando que o tratamento térmico nesta atmosfera promove o aumento da porosidade do material.

É possível notar então que, o aumento da temperatura de calcinação promove o aumento da densidade do material, isso se este apresenta a mesma fase. Acima de $800\text{ }^\circ\text{C}$ ocorre uma mudança na principal fase do material formado, não sendo possível comparar diretamente a densidade dos dois. Dentre os fatores que impossibilitam a comparação, pode-se citar: alteração na morfologia das partículas, devido à variação de volume na transformação de fases; energia de superfície; e fator de empacotamento atômico.

6.1.2.7. Diâmetro Médio Equivalente de Aglomerados por Malvern

Os diâmetros médios dos aglomerados, obtidos a partir das curvas de distribuição pela análise granulométrica feita por espalhamento de feixe de laser, estão mostrados na Figura 55. Considerando o valor de diâmetro esférico equivalente para $D_{(0,1)}$, $D_{(0,5)}$ e $D_{(0,9)}$ pode-se dizer que, os pós cerâmicos encontram-se bastante aglomerados e que esse tipo de análise fornece o tamanho médio de aglomerados, e não de partículas como almejado. Resultados de microscopia eletrônica de varredura confirmam o discurso mencionado anteriormente, Figura 50, onde foi observado que os pós apresentam uma larga distribuição de tamanho, com aglomerados pequenos e grandes. Os resultados obtidos mostram que as amostras CeAl3 , CeAl4 , CeAl6 , CeAl8 , CeAl9 e CeAl9RH (sem moagem após a calcinação), apresentam dois picos centrados entre, aproximadamente, $120\text{ }\mu\text{m}$ e $210\text{ }\mu\text{m}$, característica de uma distribuição bimodal, o que indica a presença de aglomerados em todas as amostras.

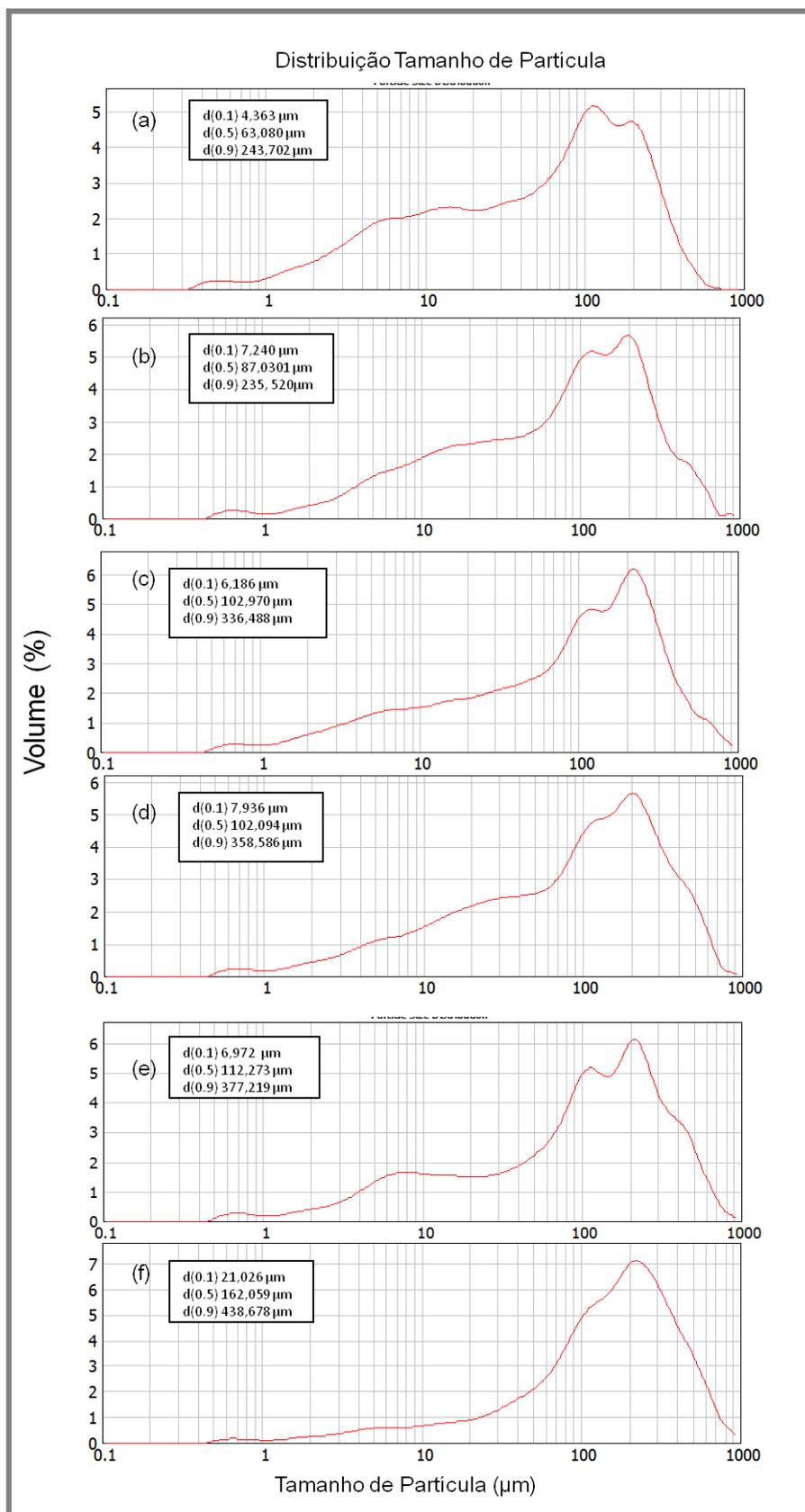


Figura 55: Curvas de distribuição granulométrica dos pós eletrocatalisadores. a) CeAl3; b) CeAl4; c) CeAl6; d) CeAl8; e) CeAl9 e f) CeAl9RH.

Acredita-se que este resultado possa estar relacionado à má dispersão das partículas na análise. Isto porque, materiais preparados por via química apresentam tamanhos de partículas muito pequenos e muito aglomerados, sendo, portanto de difícil dispersão.

Esta análise é importante para mostrar que partículas nanométricas, com altas áreas superficiais, freqüentemente aglomeram-se formando partículas secundárias, a fim de minimizar a superfície total ou a energia interfacial do sistema. A atração entre as partículas advém de forças eletrostáticas, forças de Van der Waals e forças de adsorção de superfície que se tornam muito mais significativas com a redução do tamanho de partículas. O tamanho de aglomerado, mais do que o das partículas em si, controla o comportamento de sinterização e, quanto menor o tamanho de partículas, maior o tamanho de aglomerados.

6.1.2.8. Área de Superfície Específica e Tamanho de Partícula por BET

A área superficial específica de todas as amostras foi determinada por BET para melhor entender a segregação das fases durante a síntese e também avaliar sua estabilidade, reatividade química e outras propriedades dos materiais.

Os valores de área superficial específica de cada amostra foram utilizados para calcular o tamanho de partículas (D_{BET}) dos pós, empregando a Equação 30.

A Tabela 14 apresenta estes dados juntamente com os tamanhos de cristalitos obtidos por tratamento dos dados dos difratogramas da fase cristalina predominante, com o refinamento pelo método de Rietveld. A área superficial específica diminui progressivamente com o aumento da temperatura de calcinação, indicando aumento do tamanho das partículas. Este comportamento é esperado devido ao provável coalescimento das partículas resultantes das elevadas temperaturas de calcinação.

No entanto, as transições de fases e a variação do grau de cristalinidade chegou a afetar esses dados, como descritos pelo tamanho de cristalitos calculados.

Estes são bastante coincidentes com o tamanho das partículas obtidos nas temperaturas de calcinação mais baixas, mas, muito afetado pelos fatores acima mencionados nas temperaturas de calcinação mais altas.

Tabela 14: Área superficial específica e tamanho de partícula das amostras.

Amostra	Área Específica (m².g⁻¹)	D_{BET} (nm)	D_{hkl} (nm) (fase predominante)
CeAl3	34,0 ± 0,0243	29,00	31,75(CeAlO ₃)
CeAl4	28,9 ± 0,2119	30,70	30,22(CeAlO ₃)
CeAl6	22,1 ± 0,1251	38,50	17,33(CeAlO ₃)
CeAl8	17,3 ± 0,0313	48,10	7,65(CeO ₂)
CeAl9	16,8 ± 0,0037	49,50	13,70(CeO ₂)
CeAl9RH	7,4 ± 0,0026	134,90	64,20(CeAlO ₃)

6.1.2.9. Redução a Temperatura Programada (TPR)

A redução da CeO₂, com hidrogênio, ocorre inicialmente na superfície e depois afeta progressivamente o volume do material. O progresso da redução é altamente sensível à área superficial das amostras e somente quando todos os sítios superficiais são completamente reduzidos que inicia a redução do volume, favorecido pela alta mobilidade de oxigênio na rede da CeO₂ [208].

Ao procurar uma explicação mais aprofundada dos mecanismos de redução da CeO₂, a amostra CeAl9 foi submetida a análise de redução a temperatura programada (TPR). A Figura 56 mostra o perfil de TPR-H₂ para a amostra CeAl9 que apresenta somente uma região de redução, com temperatura máxima de aproximadamente 920 °C. Este pico obtido em alta temperatura está associado à redução de Ce⁴⁺ para Ce³⁺ com a formação de CeAlO₃, como evidenciado pelos dados de difração de raios X (Figuras 52 e 54) e apoiado pela literatura [208]. É reportado [208] que a redução dos óxidos CeO₂-Al₂O₃ começa a ocorrer em temperaturas acima de 800 °C, e corresponde à remoção de oxigênio do volume do material. A alta temperatura pode

ter favorecido a interação das espécies de óxido de cério com a alumina. Acontece que, durante o processo de redução das amostras, os íons de cério da superfície são reduzidos do estado de 4+ para 3+. Conseqüentemente, novos tipos de interações entre estes íons e a alumina podem ser considerados para formar o CeAlO_3 por ocupação dos sítios catiônicos do Al^{3+} pelos cátions Ce^{+3} . Segundo Humbert *et al.* [208], a nucleação do CeAlO_3 ocorre por difusão de íons Al^{3+} na rede de CeO_2 parcialmente reduzido. O pequeno raio iônico do Al^{3+} comparado ao do Ce^{+3} (0,050 nm e 0,103 nm, respectivamente) [206, 207], facilita a difusão.

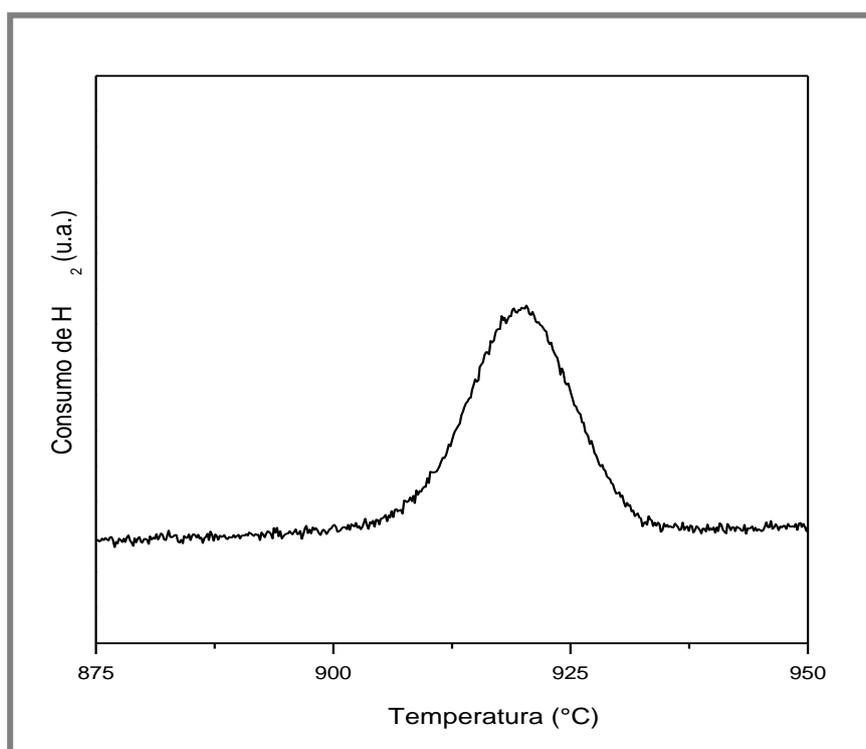


Figura 56: Padrão de TPR obtido para o pó eletrocatalisador CeAl9.

No presente trabalho, a redução de $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ para CeAlO_3 é também suportada pela observação visual de mudança de cor da amostra CeAl9, que modifica de amarelo pálido para verde pálido, como mostrado na Figura 50. Esta afirmação é

apoiada pelos resultados obtidos através das análises de difração de raios X, apresentados na Figura 52.

A presença de uma pequena quantidade de CeO_2 após a redução pode ser devido ao fato de que durante a formação de CeAlO_3 , a partir das partículas CeO_2 , fases de Ce_x (Ce_2O_3 , no presente caso, pois a temperatura de redução é superior a $800\text{ }^\circ\text{C}$), são formadas. Algumas espécies de Ce_x podem formar uma solução sólida com a alumina, e as espécies restantes são reoxidadas quando expostas ao ar. Parece que a formação de CeAlO_3 , a partir de partículas CeO_2 (ambos pequenos cristais e grandes partículas) em alumina envolve um estado intermediário no qual a céria é, pelo menos, parcialmente reduzida.

6.2. Discussão

Um dos principais pontos escolhidos para ser discutido com os resultados obtidos para os eletrocatalisadores é a ausência de alumina em todas as análises cristalográficas de difração de raios X, feitas nas amostras no estado oxidado, em especial, as amostras tratadas em ar a $900\text{ }^\circ\text{C}$, amostra tipo CeAl9, que foi utilizada na produção do anodo.

Isso motivou a elaboração de um tratamento térmico em alta temperatura para todos os eletrocatalisadores, sob atmosfera oxidante ($1300\text{ }^\circ\text{C}$ ao ar por 6 horas), seguindo a indicação da literatura [211], onde é suposto ser observada, nestas condições, a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ cristalina. Assim, este tratamento térmico teve como objetivo avaliar a estabilidade dos eletrocatalisadores desenvolvidos e também confirmar se a fase cristalina Al_2O_3 não seria observada, uma vez que não tinha sido detectada em nenhuma das amostras que foram submetidas a tratamentos de calcinação ao ar em diferentes temperaturas.

A Figura 57 mostra os padrões de difração de raios X para todas as amostras, CeAl3, CeAl4, CeAl6, CeAl8 e CeAl9 tratadas termicamente em ar a $1300\text{ }^\circ\text{C}$, a seguir

denominadas: CeAl3tr13; CeAl4tr13; CeAl6tr13; CeAl8tr13 e CeAl9tr13. Picos de difração de raios X correspondentes à fase de Al₂O₃ são claramente observados na Figura 57 em adição aos picos correspondentes à fase CeO₂.

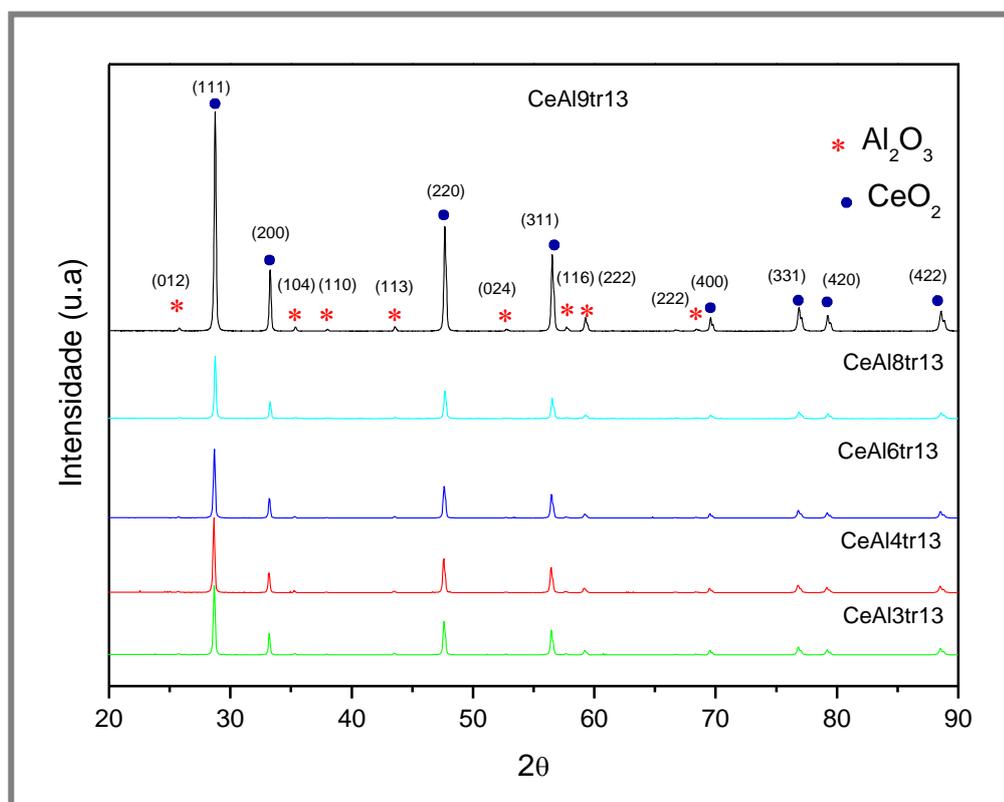


Figura 57: Espectro de difração de raios X dos pós eletrocatalisadores, CeAl3tr13, CeAl4tr13, CeAl6tr13, CeAl8tr13, e CeAl9tr13 tratados termicamente em ar a 1300 °C. Os picos dos difratogramas de raios X para CeO₂ e Al₂O₃ são identificados por círculos azuis e asteriscos vermelhos, respectivamente.

Após o tratamento dos pós eletrocatalisadores a 1300 °C, as fases cristalinas presentes foram quantificadas, pelo método de Rietveld. A Figura 58 mostra os gráficos de Rietveld plotados para cada amostra. O resultado do refinamento obtido para as fases CeO₂ e Al₂O₃, estão apresentados na Tabela 15. Os parâmetros de rede refinados para a Al₂O₃ considerando uma célula unitária romboédrica com grupo espacial R-3C e para o CeO₂, célula unitária cúbica com grupo espacial FM-3M, estão apresentados na Tabela 16.

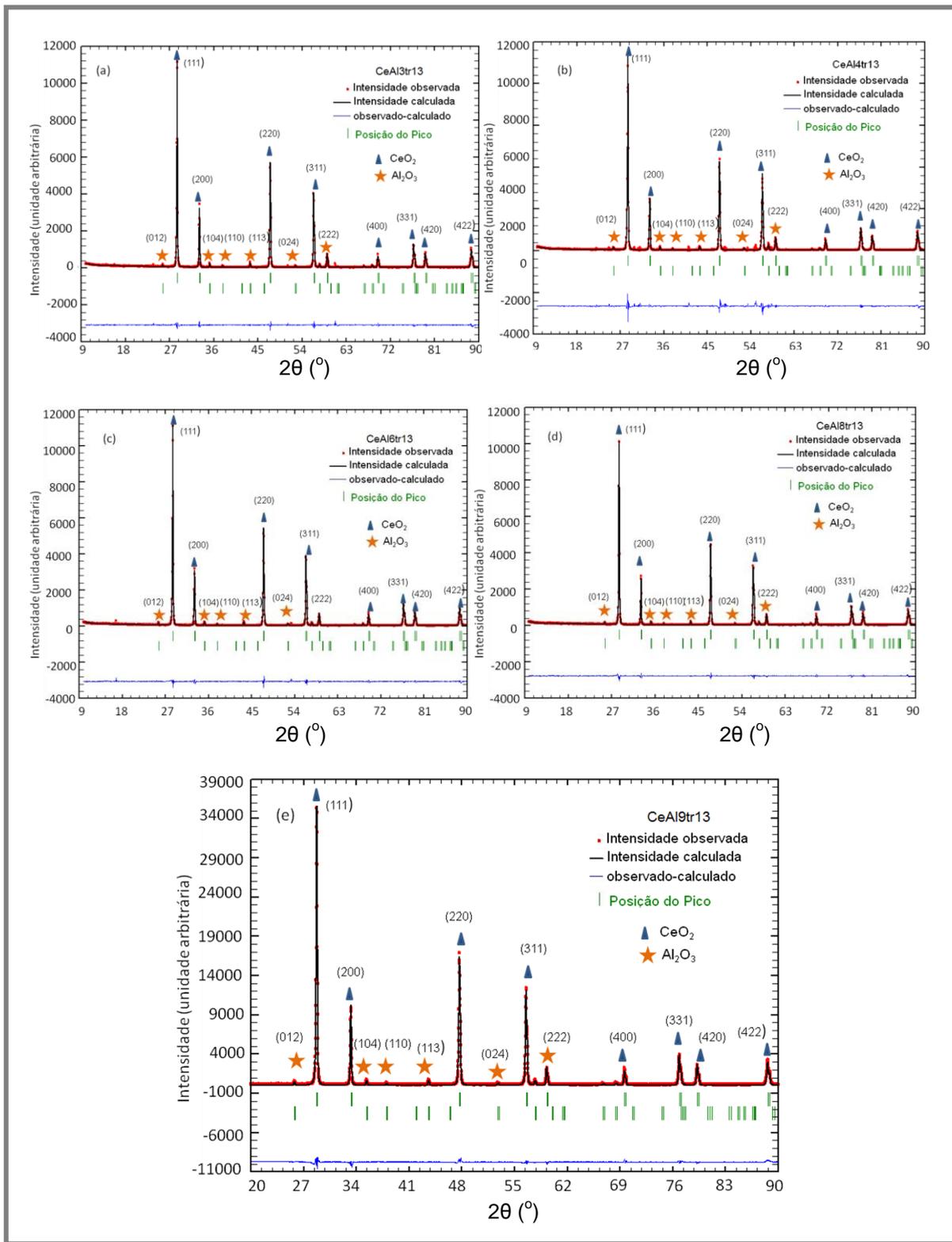


Figura 58: Padrão de difração calculado e observado para os pós eletrocatalisadores a) CeAl3tr13 ; b) CeAl4tr13 ; c) CeAl6tr13 ; d) CeAl8tr13 ; e) CeAl9tr13 .

Tabela 15: Parâmetros estruturais para CeO₂ e Al₂O₃ em grupo espacial: FM-3M e R-3C, respectivamente.

Amostra/ Átomos		Tipo	X	y	Z	B _{iso}
CeAl3Tr13	Ce	Ce ⁴⁺	0,0000	0,00000	0,00000	0,2900
		O ²⁻	0,25000	0,25000	0,25000	1,8200
	Al	Al ³⁺	0,00000	0,00000	0,35215	0,3100
		O ²⁻	0,30966	0,00000	0,25000	0,3300
CeAl4Tr13	Ce	Ce ⁴⁺	0,00000	0,00000	0,00000	0,2900
		O ²⁻	0,25000	0,25000	0,25000	1,8200
	Al	Al ³⁺	0,00000	0,00000	0,34435	0,3100
		O ²⁺	0,32093	0,00000	0,25000	0,3300
CeAl6Tr13	Ce	Ce ⁴⁺	0,00000	0,00000	0,00000	0,2900
		O ²⁻	0,25000	0,25000	0,25000	1,8200
	Al ₂	Al ³⁺	0,00000	0,00000	0,35181	0,3100
		O ²⁺	0,30824	0,00000	0,25000	0,3300
CeAl8Tr13	Ce	Ce ⁴⁺	0,00000	0,00000	0,00000	0,2900
		O ²⁻	0,25000	0,25000	0,25000	1,8200
	Al	Al ³⁺	0,00000	0,00000	0,35029	0,3100
		O ²⁺	0,30753	0,00000	0,25000	0,3300
CeAl9Tr13	Ce	Ce ⁴⁺	0,00000	0,00000	0,00000	0,2900
		O ²⁻	0,25000	0,25000	0,25000	1,8200
	Al	Al ³⁺	0,00000	0,00000	0,35134	0,3100
		O ²⁺	0,30565	0,00000	0,25000	0,3300

Tabela 16: Parâmetros de rede das fases indicadas.

Fase	Al ₂ O ₃		CeO ₂
	Célula unitária Romboédrica		Célula unitária Cúbica
Tipo de Amostra	Grupo Espacial R-3C		Grupo Espacial FM-3M
	a=b (nm)	c (nm)	a (nm)
CeAl3Tr13	0,47570	1,29793	0,54107
CeAl4Tr13	0,47558	1,29526	0,54094
CeAl6Tr13	0,47560	1,29796	0,54107
CeAl8Tr13	0,47565	1,29828	0,54112
CeAl9Tr13	0,47552	1,29830	0,54107

A análise pelo método de Rietveld indicou a ocupação dos sítios com os átomos de Ce em CeO_2 , célula unitária cúbica, cristalizado no grupo espacial FM-3M e de átomos de Al em Al_2O_3 cristalizado no grupo espacial R-3C, como apresentado nas Figuras 59 e 60, respectivamente.

O CeO_2 apresenta estrutura fluorita, nesta, íons Ce^{4+} formam um cubo de arranjo empacotado e todos os sítios tetraédricos são ocupados por íons de oxigênio enquanto que os sítios octaédricos permanecem vazios. A célula unitária pode ser considerada uma estrutura cúbica de faces centradas, na qual os centros das faces e as extremidades são ocupados por íons Ce^{4+} . Os sítios tetraédricos podem ser visualizados dividindo o cubo em oito pequenos cubos. As posições centrais de todos os pequenos cubos são ocupadas por íons de oxigênio enquanto que as extremidades alternadas são ocupadas por Ce^{4+} [212].

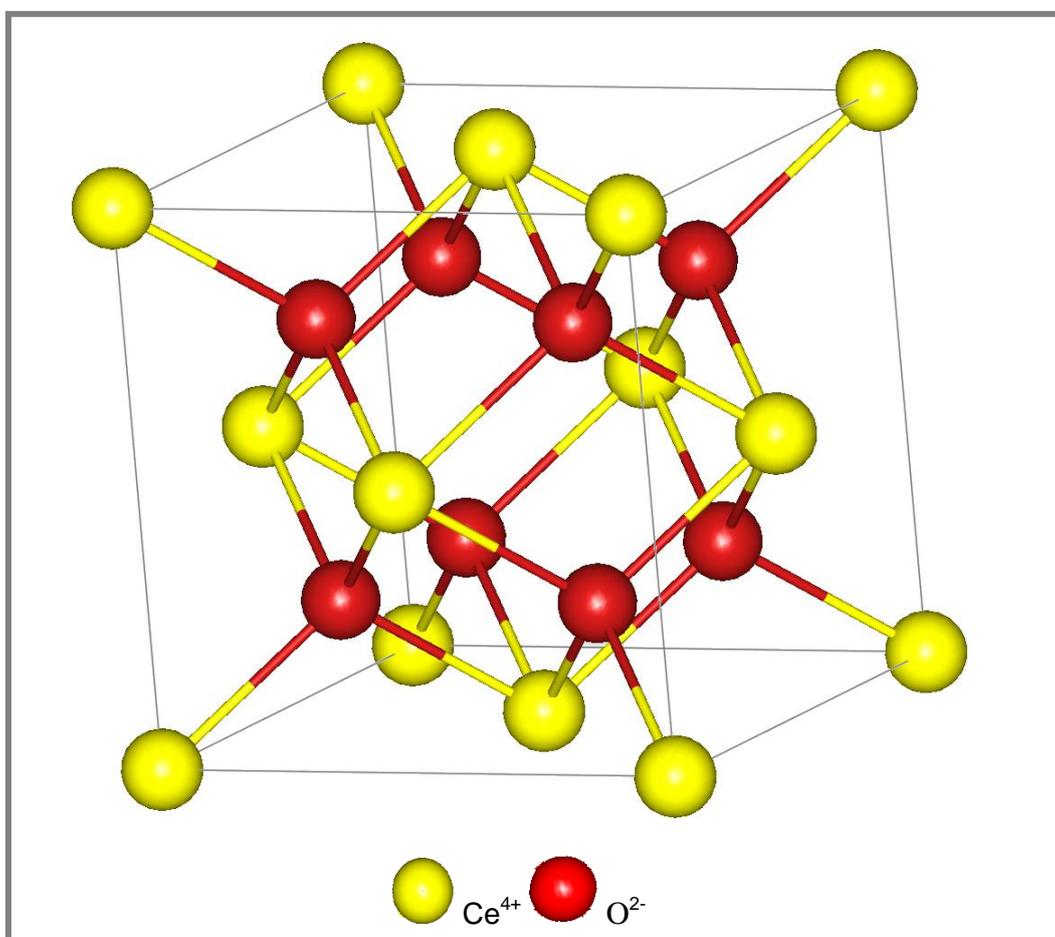


Figura 59: Célula unitária cúbica de CeO_2 ilustrando as posições dos íons de Ce e O, imagem tridimensional.

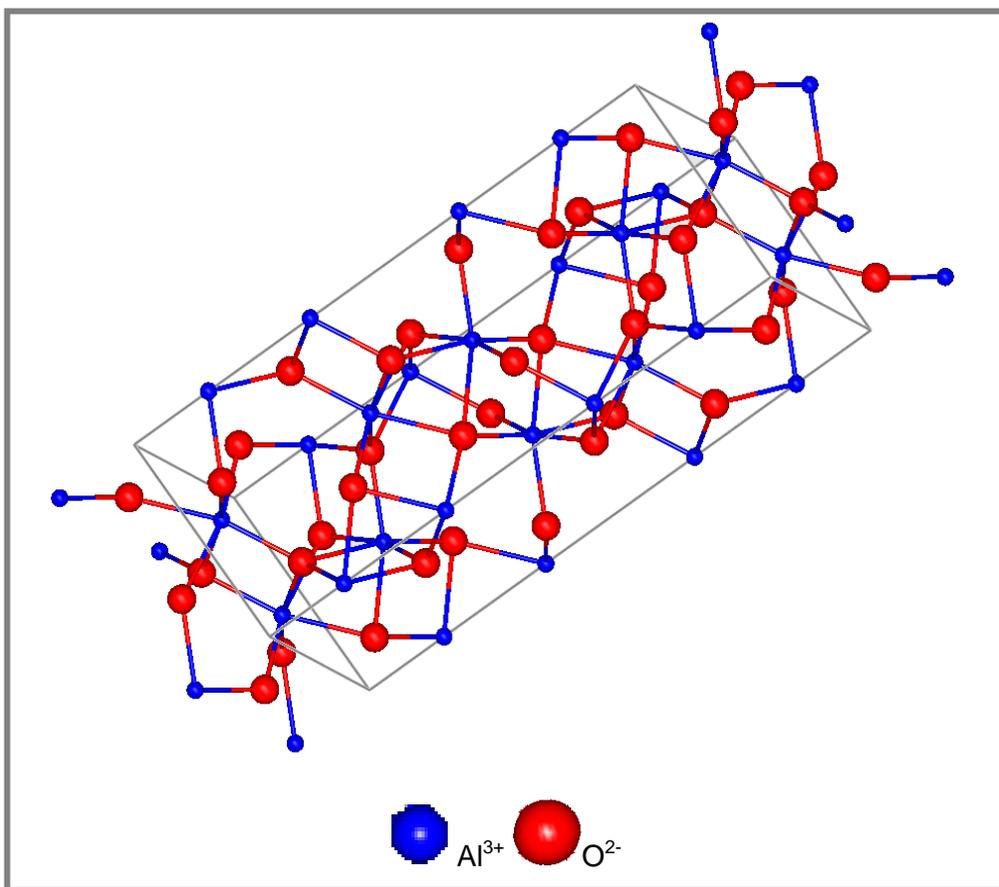


Figura 60: Célula unitária romboédrica da Al_2O_3 ilustrando as posições dos átomos de Al e O, imagem tridimensional.

Estes resultados mostraram que, sem dúvida, o tratamento térmico a altas temperaturas sob atmosfera oxidante rende uma importante quantidade de fase cristalina Al_2O_3 . Seria então, importante utilizar outra racionalização para identificar se a alumina amorfa não está presente na constituição das amostras avaliadas no presente trabalho.

Primeiramente, foi feita uma análise do processo de síntese utilizado para a obtenção dos pós eletrocatalisadores, em que o CeAlO_3 é o principal componente obtido. Enquanto sob a forma de CeO_2 o estado de oxidação estável do cério é 4+, como CeAlO_3 , o cério está no estado de oxidação 3+, requerendo uma atmosfera altamente redutora para se formar. Essa atmosfera redutora é fornecida mediante a mistura de ácido cítrico e amônia no processo de síntese.

Na verdade, foi experimentalmente demonstrado que a seguinte reação é reversível:



Ou seja, CeAlO_3 pode ser oxidado a Al_2O_3 e CeO_2 quando submetido a temperaturas suficientemente altas ao ar, enquanto o CeO_2 e a Al_2O_3 podem ser reduzidos a CeAlO_3 (este efeito é mais pronunciado contanto que espécies Ce^{3+} estejam presentes na superfície da alumina) por aquecimento em atmosfera de H_2 . Este fato é demonstrado na Figura 52, onde intensos picos de CeAlO_3 são observados para a amostra CeAl9RH e nas Figuras 57 e 58, onde os picos de CeO_2 e Al_2O_3 são observados para todas as amostras tratadas termicamente a 1300 °C.

No entanto, apesar da Al_2O_3 cristalina ter sido facilmente detectada nas amostras tratadas termicamente a 1300 °C, este óxido não foi identificado por difração de raios X nas demais amostras quando calcinadas em temperaturas inferiores. Na verdade, a ordem-desordem de cátion e a distorção da rede cristalina podem, em princípio, ser facilmente detectadas por análise convencional de difração de raios X, mas não é possível detectar com precisão distorções da subrede de oxigênio e/ou defeitos estruturais devido à fraca sensibilidade desta técnica para os átomos de oxigênio na presença de átomos mais pesados, como Ce e Al. Uma vez que a mobilidade dos átomos de oxigênio na rede confere aos materiais propriedades fundamentais, tanto para catalisadores redox, quanto para condutores iônico/eletrônico, é aconselhável investigar profundamente detalhes estruturais. A espectroscopia Raman surge como uma poderosa técnica para a presente consideração. Assim, espectros Raman foram obtidos para as amostras CeAl6, CeAl9, CeAl9RH, e CeAl9tr13, como mostrado na Figura 61.

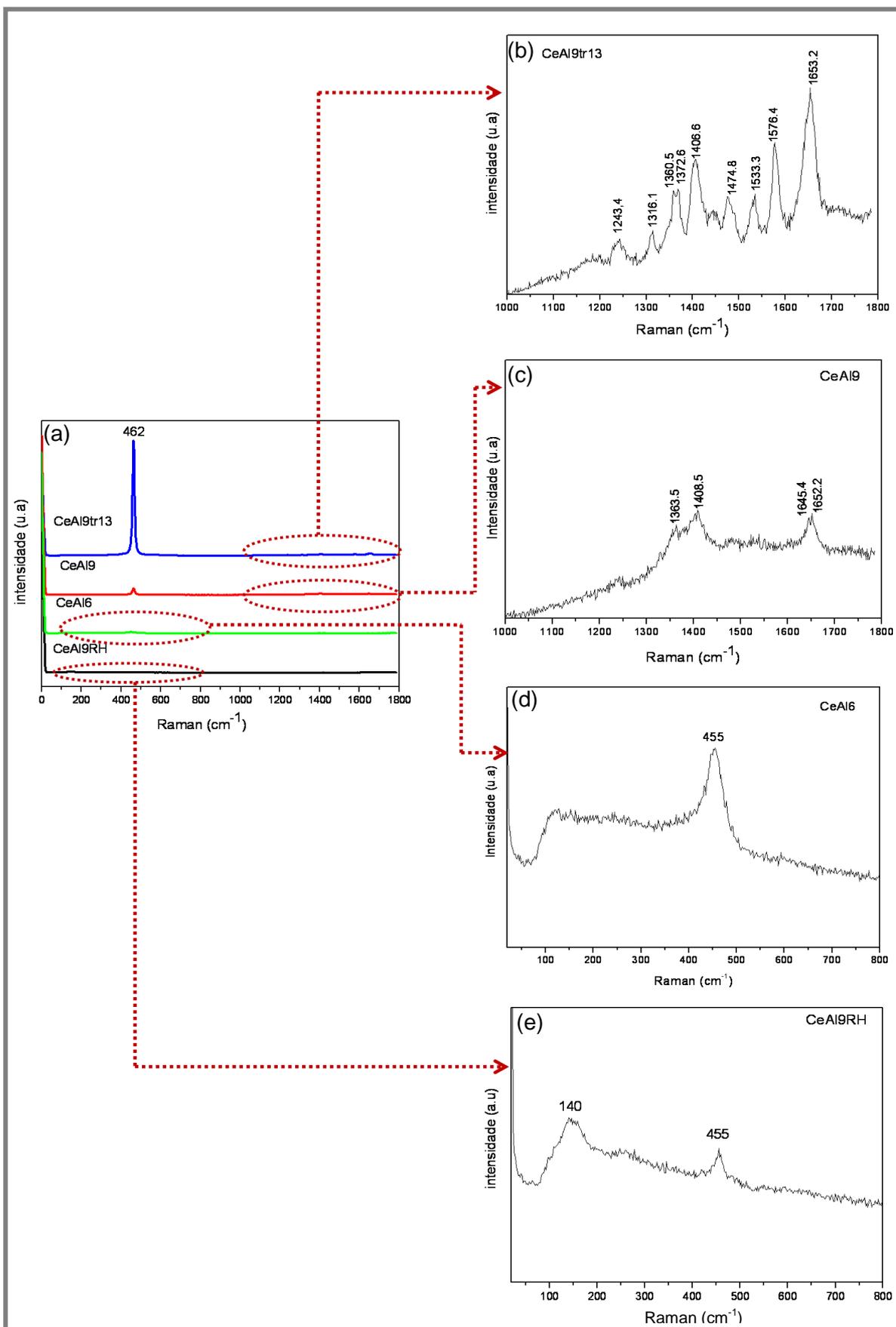


Figura 61: Espectros Raman para os pós eletrocatalisadores correspondentes as amostras tipo CeAl6, CeAl9, CeAl9RH e CeAl9tr13 (a). Ampliações dos espectros Raman para os eletrocatalisadores, CeAl9tr13 (b), CeAl9 (c), CeAl6 (d) e CeAl9RH (e).

A amostra CeAl9RH está em condições reduzidas, em que CeAlO₃ é susceptível de ser observado. Este apresenta estrutura do tipo perovskita, levemente distorcida da estrutura perovskita cúbica simples. A natureza destas distorções, entretanto, não está completamente entendida. Embora o desvio a partir da simetria cúbica seja extremamente pequeno, a localização dos átomos dentro da célula não é bem conhecida. Para a estrutura perovskita cúbica não há modos de vibração Raman ativos. Para a estrutura tetragonal, assumindo-se que é tetragonal como a de BaTiO₃, haveria oito modos Raman ativos: $T = 3A_1 + B_1 + 4E$ [202]. Para uma estrutura do tipo romboédrica, assumindo-se que seja como a do LaAlO₃ romboédrico [213], pode-se encontrar cinco modos ativos Raman: $T = A_{1g} + 4E_g$ [195]. Assim, devido à distorção muito pequena da simetria cúbica, todos os modos Raman devem ser muito fracos. Na verdade, para os resultados apresentados, relativos às amostras CeAl9RH e CeAl6, não foram observadas linhas Raman claras, em que o componente principal é CeAlO₃. Somente uma larga banda com fraca intensidade foi observada na faixa de número de comprimento de onda entre 37,75 cm⁻¹ e 230,21 cm⁻¹, como mostrado na Figura 61 (d) e (e), as quais apresentam ampliações do espectro da Figura 61 (a). Coerente com o que foi demonstrado pelos resultados de difração de raios X, estes espectros mostram uma banda de baixa intensidade, com número de comprimento de onda em aproximadamente 455 cm⁻¹, que pode indicar uma mistura de CeO₂ e CeAlO₃. O tratamento sob atmosfera redutora, amostra CeAl9RH, pode ter resultado no deslocamento da principal banda a 462 cm⁻¹, referente à característica mais pronunciada no espectro da amostra de CeO₂ para 455 cm⁻¹ que é um indicativo da introdução de Al₂O₃ na rede de CeO₂, formando o CeAlO₃.

As amostras CeAl9 e CeAl9tr13 estão em condição oxidada, sendo a última totalmente oxidada e cristalizada. Os espectros Raman, obtidos para as amostras oxidadas, são caracterizados por bandas de altas intensidades na faixa de número de comprimento de onda em aproximadamente 462 cm⁻¹ que são características da estrutura tipo fluorita de CeO₂ [214]. Este modo é atribuído à simetria F_{2g}, modo

Raman ativo, que é um modo triplamente degenerado, associado à vibração dos átomos de oxigênio ao redor dos cátions Ce^{4+} . Este representa um modo simétrico conhecido como “modo de respiração ou expansão-e-contração” dos átomos de O ao redor de cada átomo de Ce.

Maior simetria é encontrada na faixa de comprimento de onda de 462 cm^{-1} para a amostra CeAl9tr13 do que para a amostra CeAl9. Isto ocorre devido à melhor cristalização da céria com o aumento da temperatura de tratamento térmico, como confirmado pela difração de raios X.

As Figuras 61 (b e c), apresentam ampliações dos espectros Raman da Figura 61 (a), para as amostras CeAl9tr13 e CeAl9, respectivamente. Isso foi feito para investigar a presença de alumina, tirando proveito de uma importante vantagem da técnica Raman sobre a convencional análise de difração de raios X, por possuir uma maior intensidade de sinal luminescente que permite discriminar informação útil sobre a presença de Al_2O_3 , mesmo se ela está presente em pequenas quantidades e/ou com baixo nível de características cristalinas.

Esta abordagem é particularmente adequada para acompanhar a evolução da fase alumina devido às condições de aumento da temperatura de tratamento térmico. Por exemplo, dois grupos de sinais são revelados na Figura 61 (c) para o tratamento térmico realizado a $900\text{ }^\circ\text{C}$, CeAl9, na faixa de comprimento de número de onda entre $1363,5$ e $1408,5\text{ cm}^{-1}$ e entre 1645 e $1652,2\text{ cm}^{-1}$, que são bandas de fraca intensidade e podem ser atribuídas à Al_2O_3 , a qual não foi detectada pela análise de difração de raios X. O aumento da temperatura de tratamento térmico para $1300\text{ }^\circ\text{C}$, amostra CeAl9tr13, foi suficiente para fazer a fase alumina tornar-se claramente detectável pela convencional análise por difração de raios X, como mostrado nas Figuras 57 e 58. Isso é compatível com o que é mostrado pelos espectros Raman da Figura 61 (b), pelas bandas na faixa de número de comprimento de onda variando de $1243,4$ a $1653,2\text{ cm}^{-1}$, que podem estar relacionadas com a melhor cristalização da fase Al_2O_3 com o aumento da temperatura de tratamento térmico de 900 para $1300\text{ }^\circ\text{C}$.

A Tabela 17 condensa os principais resultados obtidos após as apropriadas correções de porcentagem das fases efetivamente presentes nos pós eletrocatalisadores produzidos. O aumento da temperatura de calcinação sob atmosfera rica em oxigênio induz uma redução na área de superfície específica, nos volumes dos poros e no tamanho do cristalito, e aumenta o tamanho das partículas, como determinado por BET. Estas características dos eletrocatalisadores são fortemente dependentes das fases presentes e de suas proporções relativas.

Tratar termicamente as amostras oxidadas em atmosfera redutora provoca uma redução importante na área superficial específica do material e um aumento no tamanho das partículas, tornando possível correlacionar estes parâmetros com o consumo de hidrogênio durante o tratamento. Provavelmente, cátions Ce^{3+} ocupam sítios octaédricos na superfície da alumina. Ao mesmo tempo, tal ocupação destes sítios octaédricos por cátions Ce^{3+} pode impedir a passagem dos cátions Al^{3+} dos sítios tetraédricos para octaédricos durante o tratamento térmico, levando a uma redução da área superficial específica [215].

O comportamento apresentado pelas amostras dos eletrocatalisadores estudados, que diz respeito à área superficial específica, tamanho de partícula, tamanho de cristalito e proporções de fases é bem compatível com os resultados morfológicos obtidos por MET e MEV.

O valor de densidade calculado para Al_2O_3 é de $3,99\text{ g/cm}^3$ e de $7,22\text{ g/cm}^3$ para CeO_2 , dados que estão de acordo com JCPDS (10-0173) e (43-1002), respectivamente.

Tabela 17: Valores de densidade e concentrações de fases presentes baseados em análises pelo método de Rietveld para os eletrocatalisadores produzidos e tratados termicamente a 1300 °C.

Amostras/(fase)	Volume célula unitária (nm ³)	Concentração de fases (%)	Densidade calculada (g/cm ³)	Volume de Poros (cm ³)	Parâmetros	
					Gof	
CeAl3Tr13	CeO ₂	15,839	78,07 ± 0,41	6,12	0,124±0,0028	1,63
	Al ₂ O ₃	25,4363	21,93 ± 0,51			
CeAl4Tr13	CeO ₂	15,8288	76,76 ± 0,55	6,08	0,116±0,0007	1,95
	Al ₂ O ₃	25,3710	23,24 ± 0,33			
CeAl6Tr13	CeO ₂	15,8404	78,00 ± 0,39	6,12	0,075±0,0002	1,74
	Al ₂ O ₃	25,4260	22,00 ± 0,52			
CeAl8Tr13	CeO ₂	15,8448	77,74± 0,44	6,11	0,1865±0,0009	1,52
	Al ₂ O ₃	25,4370	22,26± 0,39			
CeAl9Tr13	CeO ₂	15,8405	77,07 ± 0,25	6,09	0,1941±0,0020	1,49
	Al ₂ O ₃	25,4238	22,93 ± 0,21			

Após o tratamento térmico dos pós eletrocatalisadores a 1300 °C foi possível detectar e quantificar, nas amostras, a fase cristalina Al₂O₃ (Tabela 17). A quantidade de alumina cristalina encontrada foi compatível com a fração molar de alumínio encontrada utilizando os dados dos difratogramas de raios X para determinar a composição química pelo método de Rietveld, como mostrado na Tabela 18.

Tabela 18: Composição química calculada para Ce e Al a partir da concentração das fases obtidas por Rietveld.

Amostras	Calculado a partir do Rietveld			
	Ce (%p/p)	Al (%p/p)	Ce (mol)	Al (mol)
CeAl3tr13	84,56	15,44	51,50	48,50
CeAl4tr13	83,55	16,45	49,45	50,55
CeAl6tr13	84,50	15,50	51,00	49,00
CeAl8tr13	84,30	15,70	50,8	49,20
CeAl9tr13	83,80	16,20	50,00	50,00

A composição química encontrada e apresentada na Tabela 18 está mais próxima da composição nominal, composição molar 1:1 de Ce:Al, do que o determinado por fluorescência de raios X. Este resultado comprova, mais uma vez, que a alumina amorfa estava presente nas amostras tratadas termicamente em temperaturas inferiores a 1300 °C.

Os parâmetros composicionais e estruturais apresentados nas Tabelas 16 a 18 caracteriza completamente a presença de alumina amorfa nos pós cerâmicos como sintetizado e explicam o provável desvio da composição química de cério e alumínio, determinados por fluorescência de raios X, apresentados na Tabela 10. Infere-se que a condição estrutural do óxido de alumínio no eletrocatalisador desenvolvido influencia intensamente na sua transformação de fase durante os tratamentos térmicos de calcinação. A alumina amorfa presente no pó como sintetizado é totalmente cristalizada durante os procedimentos utilizados para a preparação do anodo de PaCOS por causa das elevadas temperaturas alcançadas durante os procedimentos de sinterização do anodo, da ordem de 1500 °C.

Nas PaCOS, os materiais funcionais (anodo, catodo, eletrólito, interconector, selante) estão em contato. Logo, um desafio principal nesta linha de pesquisa é encontrar materiais com expansão térmica similar para evitar as tensões mecânicas especialmente durante o ciclo térmico.

Além das propriedades elétricas e eletrocatalíticas de uma PaCOS, as propriedades termomecânicas, por exemplo, o coeficiente de expansão térmica (CET), estabilidade morfológica e geométrica em diferentes atmosferas, resistência mecânica, entre outros, são critérios importantes na seleção do material para os componentes e aplicação a altas temperaturas. Assim, o estudo da expansão térmica do pó eletrocatalisador $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ sintetizado neste trabalho é de grande importância, uma vez que este material ainda não foi empregado em anodo de PaCOS e que será submetido a diferentes ciclos térmicos em altas temperaturas. Com este objetivo realizam-se análises dilatométricas, o que permitiu obter os coeficientes de expansão

térmica (CET) para os pós eletrocatalisadores CeAl6 e CeAl9 sinterizados. As análises foram realizadas ao ar até a temperatura de 1.000 °C, e estão apresentadas nas Figuras 62 e 63, respectivamente. Observa-se nestes gráficos que o comportamento dos eletrocatalisadores é similar. O intervalo de temperatura considerado para os cálculos dos CET foi de 200 a 1000 °C, que inclui as temperaturas geralmente consideradas para operação da PaCOS.

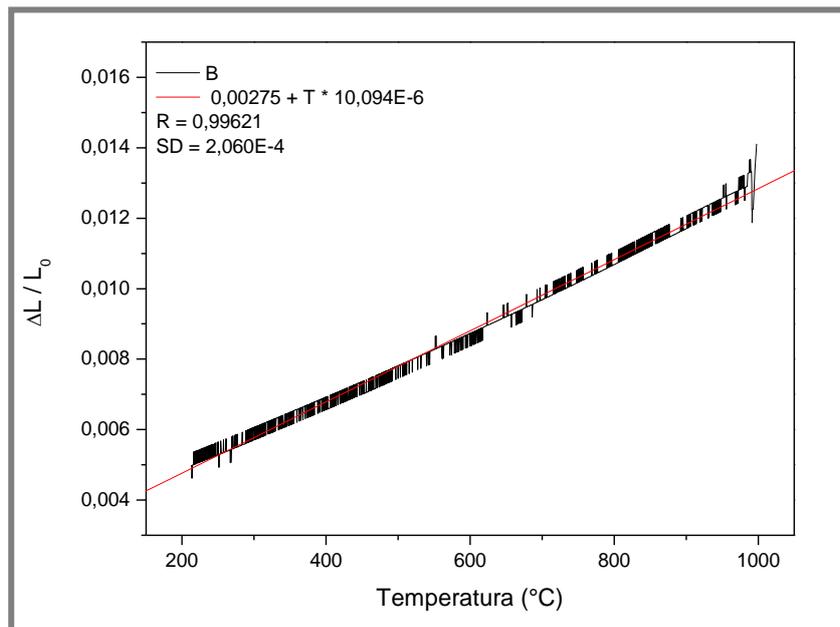


Figura 62: Análise dilatométrica do eletrocatalisador CeAl6 no intervalo entre 200 e 1.000 °C.

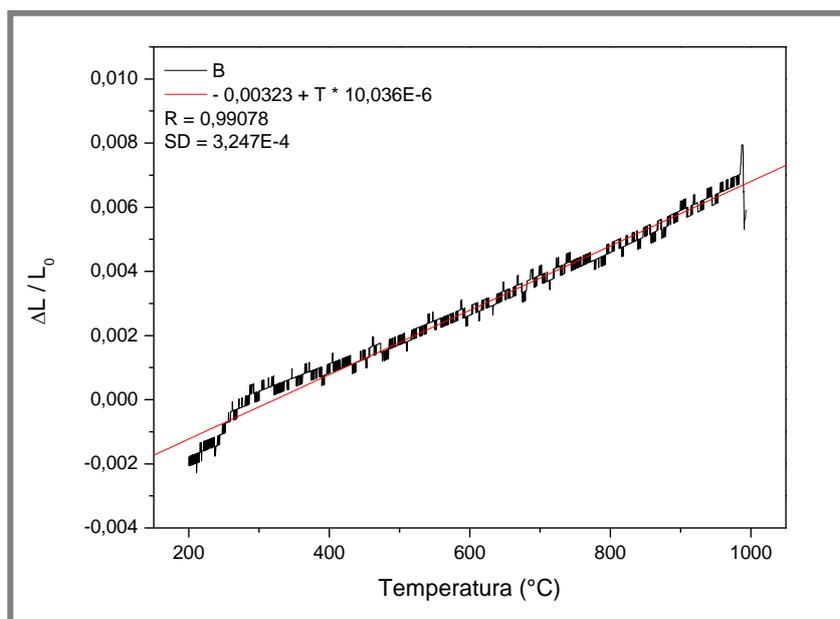


Figura 63: Análise dilatométrica do eletrocatalisador CeAl9 no intervalo entre 200 e 1.000 °C.

Os valores de CET obtidos, $10,094 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ para CeAl6 e $10,036 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ para CeAl9, são bastante próximos aos coeficientes de expansão térmica dos demais componentes tradicionalmente utilizados em PaCOS, que apresentam os seguintes CET: anodo cermet Ni/ZEI = $12 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$, catodo de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ = $11,3 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$, principalmente os eletrólitos sólidos de ZEI, encontrados na literatura [9, 216], cujo valor de CET é da ordem de $10,5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ao ar.

É importante salientar que a fase CeAlO_3 observada no eletrocatalisador $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ não deve ser formada em condições de operação da PaCOS. O aparecimento da fase CeAlO_3 (a qual não é capaz de armazenar O_2), após desoxidação a alta temperatura pode destruir a capacidade de estocagem/liberação de oxigênio do material do anodo. Contudo, a reação do eletrocatalisador $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ com zircônia pode prevenir a formação de CeAlO_3 [217].

CAPÍTULO 7

Estudo da PaCOS Unitária Cu-(CeO₂-Al₂O₃)-(CeO₂-Al₂O₃-ZEI)/ZEI/LSM

Neste capítulo são apresentados os resultados e discussões do efeito do processamento cerâmico dos pós eletrocatalisadores, a interação entre seus elementos componentes, sua estabilidade térmica, propriedades texturais, compatibilidade com o eletrólito e com os demais componentes da PaCOS nas camadas funcionais e no anodo, obtidos através das técnicas de análise térmica das suspensões cerâmicas, difração de raios X, espectroscopia Raman, microscopias de força atômica e eletrônica de varredura.

O estudo do desempenho eletroquímico da PaCOS unitária, Cu-(CeO₂-Al₂O₃)-(CeO₂-Al₂O₃-ZEI)/ZEI/LSM, operada em atmosfera de hidrogênio e etanol puro é também apresentado e analisado. Além disso, antes de estudar a estabilidade do anodo em relação à deposição de carbono, pareceu essencial estabelecer o desempenho que pode ser obtido em anodos tradicionais de Ni-ZEI. Isto forneceu-nos a ferramenta para avaliar o desempenho do material produzido em relação à coqueificação.

7.1. Resultados

7.1.1. Análise Térmica da Suspensão Cerâmica 1

Para conhecer o comportamento de calcinação da camada funcional 1, fez-se necessário o estudo do comportamento térmico da suspensão cerâmica 1. Na Figura 64, é mostrado o comportamento térmico da suspensão cerâmica 1 composta de 25% CeAl9 + 75% ZEI + 20% de amido de milho. A decomposição térmica teve início a aproximadamente 25 °C e término em 480 °C. São observadas três faixas de decomposição, de 25 a 190 °C que corresponde a uma perda em massa de ≈ 38% e pode ser atribuída ao processo físico de evaporação de compostos orgânicos; de 190

a 315 °C a perda de massa é de $\approx 12\%$, acompanhada de uma reação química exotérmica que pode ser devido à decomposição do amido; na faixa que compreende as temperaturas de 315 a 485 °C a perda de massa observada foi de 5,65%, acompanhada de uma reação exotérmica que, pode ser atribuída ao dispersante (veículo comercial). A partir daí até aproximadamente 970 °C observa-se uma variação de energia não acompanhada por variação de massa, fato que pode ser atribuído à etapa de cristalização das fases. Esta amostra teve uma perda de massa total de aproximadamente 55,65%.

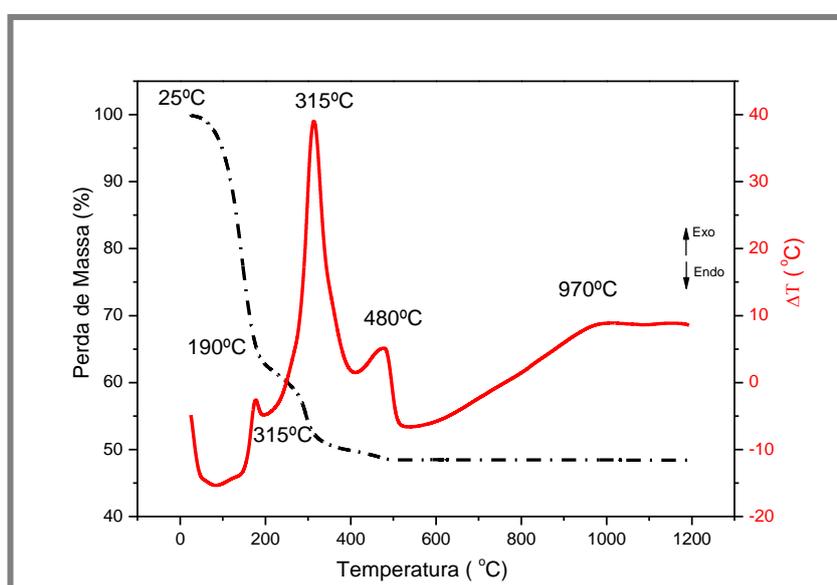


Figura 64: Curvas TG e DTA da suspensão cerâmica 1 composta por 25% CeAl9 +75% ZEI + 20% de amido de milho.

7.1.2. Análise Térmica da Suspensão Cerâmica 2

Na Figura 65, é observado o comportamento térmico da suspensão cerâmica 2, CeAl9 + 20% amido de milho, bastante similar ao da suspensão cerâmica 1, devido ao fato de ter utilizado o mesmo dispersante e formador de poros. Verifica-se que na faixa de temperaturas de aproximadamente 25 a 190 °C há uma perda acentuada de $\approx 30\%$ de massa e pode ser atribuída ao processo físico de evaporação de compostos orgânicos; na faixa de temperaturas de aproximadamente 190 a 315 °C há perda de massa de aproximadamente 15,04%, acompanhada de uma reação química

exotérmica o que pode ser devido à decomposição do amido; a faixa de temperatura de 315 a 480 °C apresentou perda de massa de $\approx 7,94\%$ acompanhada de variação de energia, porém, dados obtidos para o dispersante, utilizado na preparação da suspensão, apresentam comportamento similar, desta forma, esta decomposição acompanhada de uma reação exotérmica pode ser devido ao dispersante. A partir de aproximadamente 480 °C ocorreu variação de energia não acompanhada por variação de massa, fato que pode ser atribuído à cristalização das fases. No entanto, esta variação de energia é menos acentuada do que a observada para a suspensão cerâmica 1. A perda em massa total da suspensão CeAl9 + 20% amido foi de aproximadamente 51,98%.

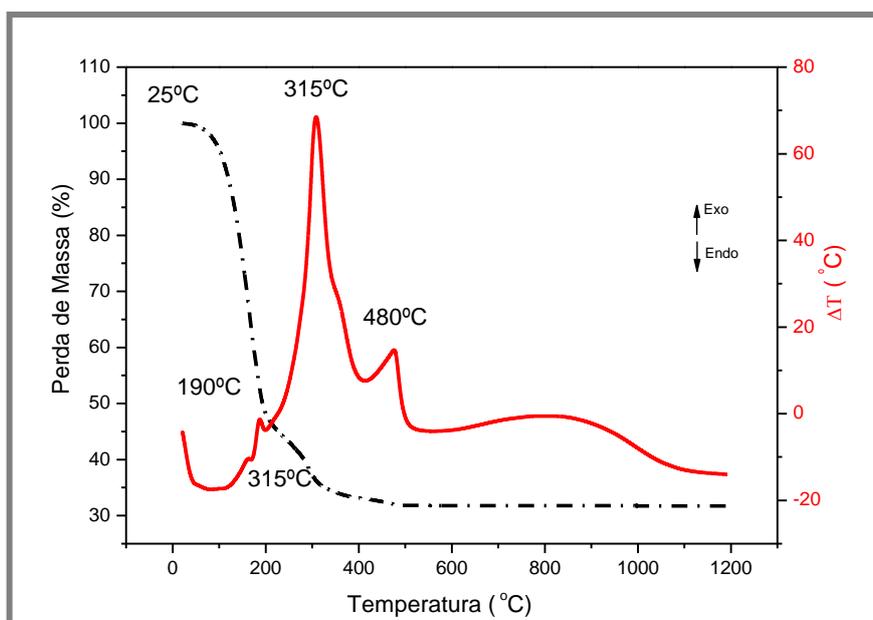


Figura 65: Curvas TG e DTA da suspensão cerâmica 2, CeAl9 + 20% de amido de milho.

7.1.3. Estudo do Anodo Cu-(CeO₂-Al₂O₃)-(CeO₂-Al₂O₃/ZEI)

Com o objetivo de identificar as fases cristalinas presentes nas camadas funcionais do anodo após o processamento cerâmico e sinterização, as técnicas de difração de raios X e espectroscopia Raman foram utilizadas. A análise das possíveis correlações entre as interações dos óxidos precursores é um fator extremamente

importante, pois dessas interações dependem as propriedades do anodo eletrocatalisador.

7.1.3.1. Análise de Difração de raios X das Camadas Funcionais do Anodo

Na Figura 66, são apresentados os difratogramas de raios X da camada funcional 1, sinterizada a 1500 °C. Observa-se a formação de um óxido misto (solução sólida) $Zr_{0,84}Ce_{0,16}O_2$, célula tetragonal, grupo espacial $P4_2/nmc$ com parâmetros de rede $a=b=0,36377$ nm e $c=0,52394$ nm, picos de difração com alta intensidade, identificado através do padrão JCPDS (38-1437). Este resultado indica que ocorreu a adição de zircônia na rede da CeO_2 . Nenhuma evidência de picos de difração referentes às fases isoladas de zircônia foi observada. Comparando estes perfis de difração de raios X com os obtidos para os óxidos antes do processamento cerâmico, observa-se um deslocamento dos picos do CeO_2 para valores de 2θ mais elevados, $2\theta=28,6^\circ$ para $2\theta=29,87^\circ$ e de $2\theta=33,1^\circ$ para $2\theta=34,8^\circ$. Estes deslocamentos nos valores de 2θ são provocados pelas mudanças nos parâmetros da rede cristalina desses materiais, e são um indicativo da interação entre os óxidos de cério e óxido de zircônio formando uma solução sólida [160].

Nesta amostra, são também encontrados picos de difração, de baixa intensidade, correspondentes a Al_2O_3 , célula romboédrica, grupo espacial R-3C, com parâmetros de rede $a=b=0,4758$ nm e $c=1,2991$ nm, identificados através do padrão JCPDS (10-0173). A baixa intensidade dos picos de alumina apresentados para a camada funcional 1 é um indicativo de sua baixa cristalinidade ou devido ao seu menor tamanho de partícula em relação aos outros óxidos presentes na amostra. Este resultado é condizente com aqueles apresentados para os pós eletrocatalisadores, tratados termicamente a 1300 °C, onde foi observada Al_2O_3 cristalina, como apresentado na seção 6.2.

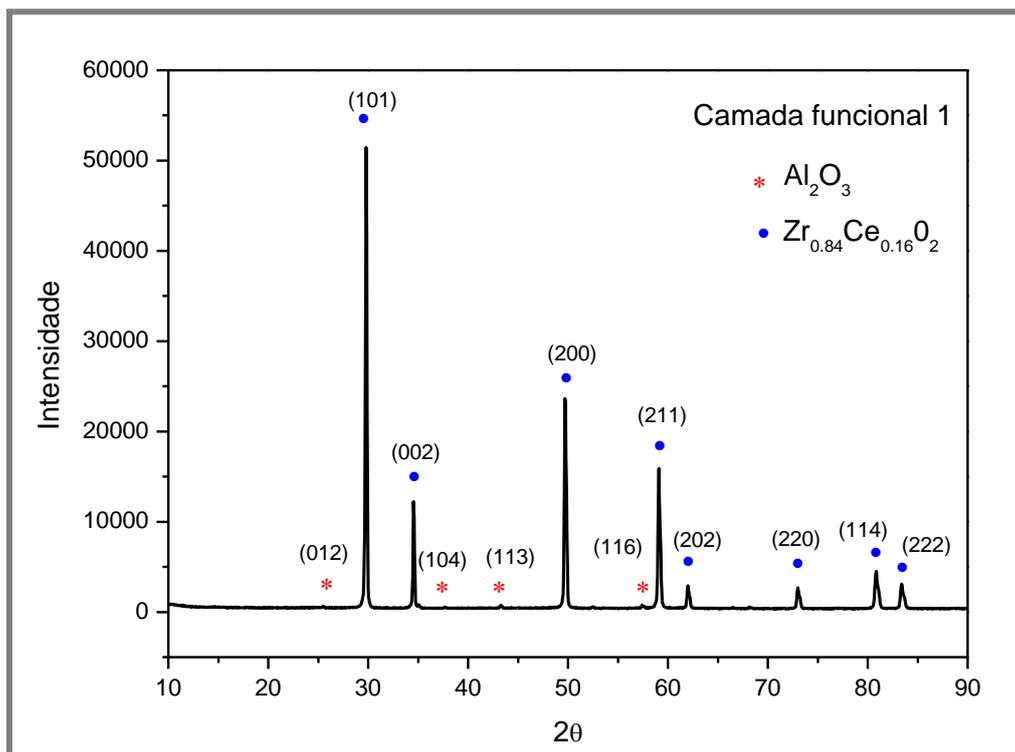


Figura 66: Espectro de difração de raios X da camada funcional 1. Os picos dos difratogramas de raios X para Al_2O_3 e $\text{Zr}_{0.84}\text{Ce}_{0.16}\text{O}_2$, são identificados por asteriscos vermelhos e círculos azuis para cada fase, respectivamente.

O padrão de difração de raios X obtido para a camada funcional 2 é mostrado na Figura 67. Observa-se um aumento na intensidade dos picos de difração referentes à fase Al_2O_3 , em relação aos da camada funcional 1, devido ao aumento da concentração do óxido $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ na composição da amostra. Observa-se, também, a formação de uma solução sólida com composição $\text{Zr}_{0.84}\text{Ce}_{0.16}\text{O}_2$, célula tetragonal, grupo espacial $\text{P4}_2/\text{nmc}$ (mesma composição observada na camada funcional 1), e uma outra fase que aparece em maior quantidade, $\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2$, célula tetragonal, grupo espacial $\text{P4}_2/\text{nmc}$ com parâmetros de rede $a=b=0,37205$ nm e $c=0,53039$ nm (JCPDS 38-1436).

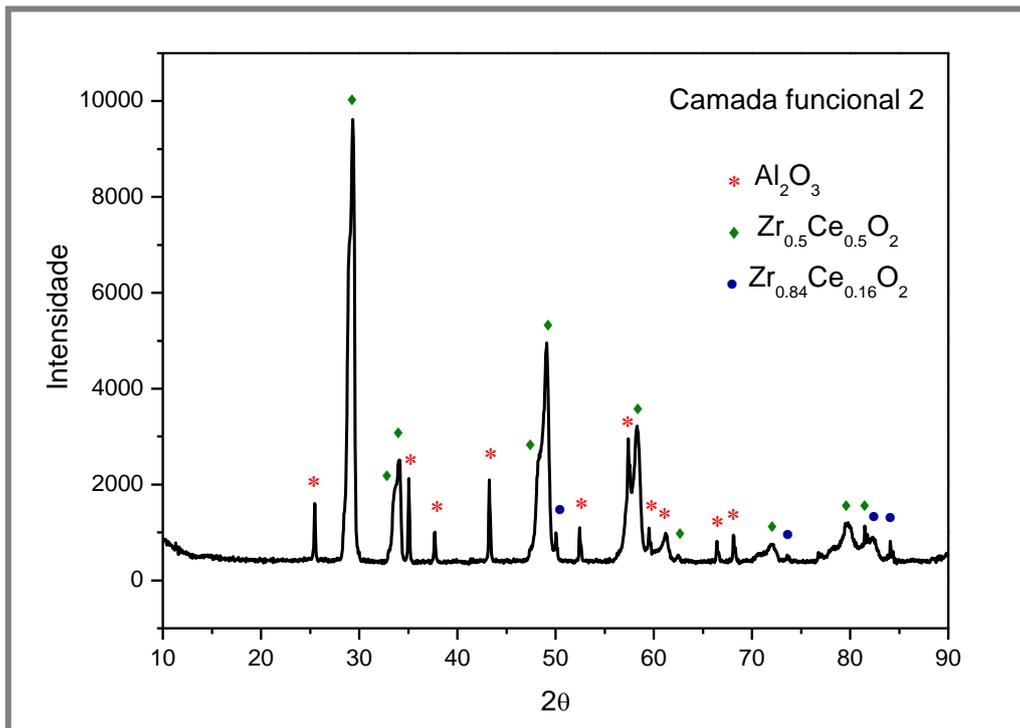


Figura 67: Espectro de difração de raios X da camada funcional 2. Os picos dos difratogramas de raios X para Al_2O_3 , $\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2$ e $\text{Zr}_{0.84}\text{Ce}_{0.16}\text{O}_2$, são identificados por asteriscos vermelhos, triângulos verdes e círculos azuis para cada fase, respectivamente.

Nota-se que os picos em $2\theta = 34,03^\circ$; $48,72^\circ$; $57,66^\circ$ não são simétricos apresentando ombros. Com o objetivo de verificar a homogeneidade das soluções sólidas formadas, foi feita, então, uma decomposição destes picos e os resultados obtidos (curvas azuis) são apresentados nas Figuras 68 (a), (b) e (c), respectivamente. A figura 68 (a) mostra a presença de um pico de maior intensidade com máximo em $2\theta = 34,06^\circ$ e um pico de menor intensidade em $2\theta = 33,7^\circ$. Enquanto a figura 66 (b) mostra a presença de um pico de maior intensidade com máximo em $2\theta = 48,9^\circ$ e um pico de menor intensidade em $2\theta = 48,5^\circ$. Estas posições são referentes aos picos característicos da solução sólida $\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2$. Já a Figura 68 (c) mostra a presença de três picos, que podem ser representados pela solução sólida $\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2$ ($2\theta = 57,6^\circ$ e $58,02^\circ$) e por outra fase, Al_2O_3 ($2\theta = 57,4^\circ$). Este fato pode ser atribuído a uma menor interação do óxido de zircônio com a alumina na presença da céria, levando então, à formação de óxidos mistos mais homogêneos com o óxido de cério.

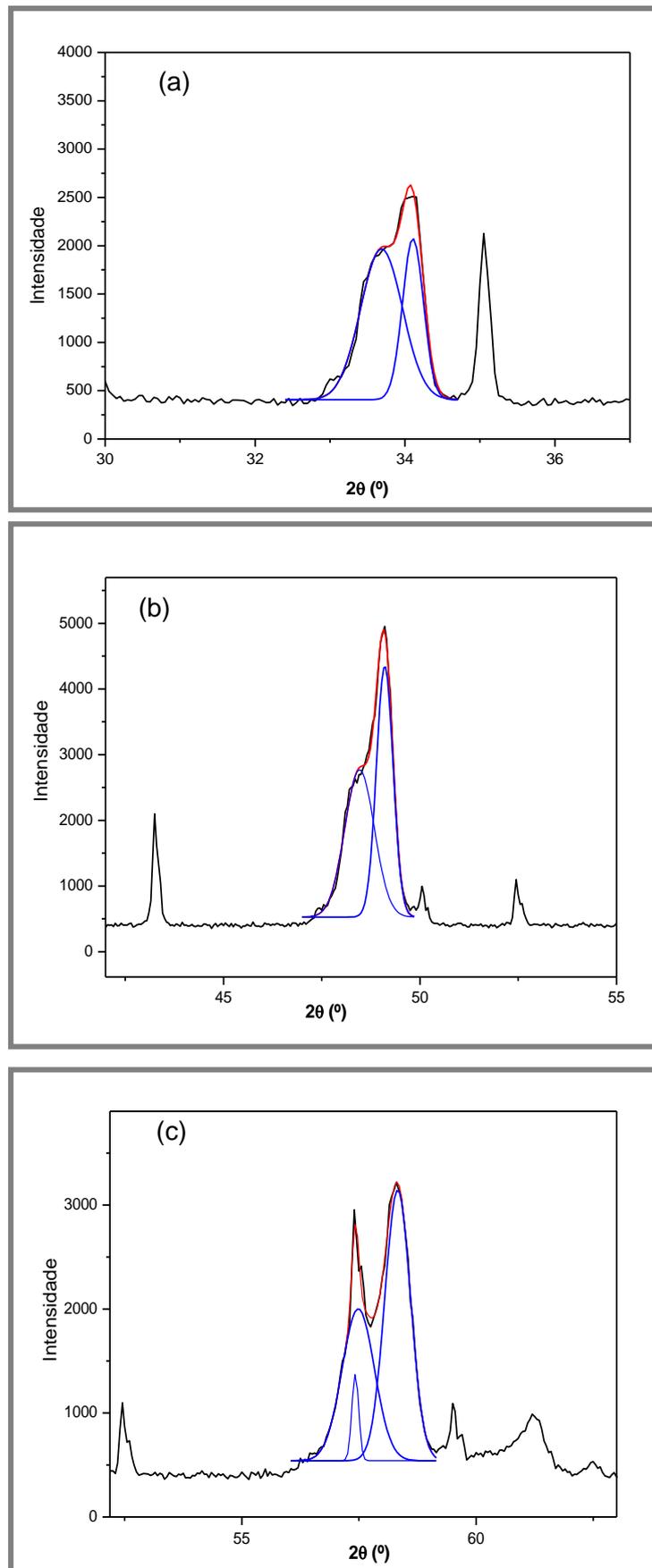


Figura 68: Decomposição dos picos de difração de raios X em $2\theta = 34,03^\circ$, (a) $48,72^\circ$, (b) e $57,66^\circ$ (c).

Observa-se que, a camada funcional 1, apresenta um maior deslocamento dos picos característicos do óxido de cério, para 2θ mais elevados, devido à maior inserção da zircônia na rede de CeO_2 . Esta observação pode ser atribuída ao encolhimento da rede cristalina devido à troca do Ce^{4+} pelo Zr^{4+} para os quais os raios iônicos são 0,097 nm e 0,084 nm, respectivamente [218].

Assim, pelos resultados obtidos, para as duas camadas funcionais do anodo, pode-se concluir que a adição de ZrO_2 à amostra CeAl9 não provoca o aparecimento de fases isoladas de ZrO_2 ou de CeO_2 nos óxidos mistos, e que o deslocamento dos sinais relativos à CeO_2 indica a interação entre os óxidos, que podem possuir estruturas cristalinas distintas dependendo do teor de CeO_2 e de ZrO_2 presente no material. Além disso, os processamentos cerâmicos feitos nos pós, tais como, preparação da suspensão cerâmica e sinterização do anodo, promoveram um alto grau de interação entre céria e zircônia para formar $\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. A solução sólida formada é caracterizada por uma maior redutibilidade, estabilidade térmica e maior capacidade de armazenamento de oxigênio se comparado à céria pura. Esta melhoria está relacionada a um aumento da mobilidade do oxigênio e a um aumento da atividade do par redox $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, que ocorre como consequência da criação de defeitos na superfície e no volume da solução sólida, induzida pela introdução de pequenos cátions Zr^{4+} na estrutura fluorita. Este tipo de solução sólida apresenta condutividade mista, eletrônica e iônica, com ótima característica para processos eletrocatalíticos, possuindo grande potencial para eletrodo de PaCOS [225].

Os experimentos de síntese e caracterização do eletrocatalisador $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ confirmaram que a céria pode reagir com a alumina formando CeAlO_3 após tratamento de redução. Porém, não foi detectada a presença de CeAlO_3 nas amostras reduzidas que continham Zr. Essa observação implica que a zircônia altamente dispersa pode prevenir a reação da céria com a alumina. O aparecimento do CeAlO_3 após a desoxidação a altas temperaturas pode prejudicar a capacidade de armazenamento

de oxigênio deste material, no entanto, a interação entre céria e zircônia para formar $Zr_{1-x}Ce_xO_2/Al_2O_3$ impede a formação de $CeAlO_3$ [217].

Os padrões de difração de raios X para o anodo após impregnação com nitrato de cobre e redução em atmosfera de hidrogênio, são apresentados na Figura 69.

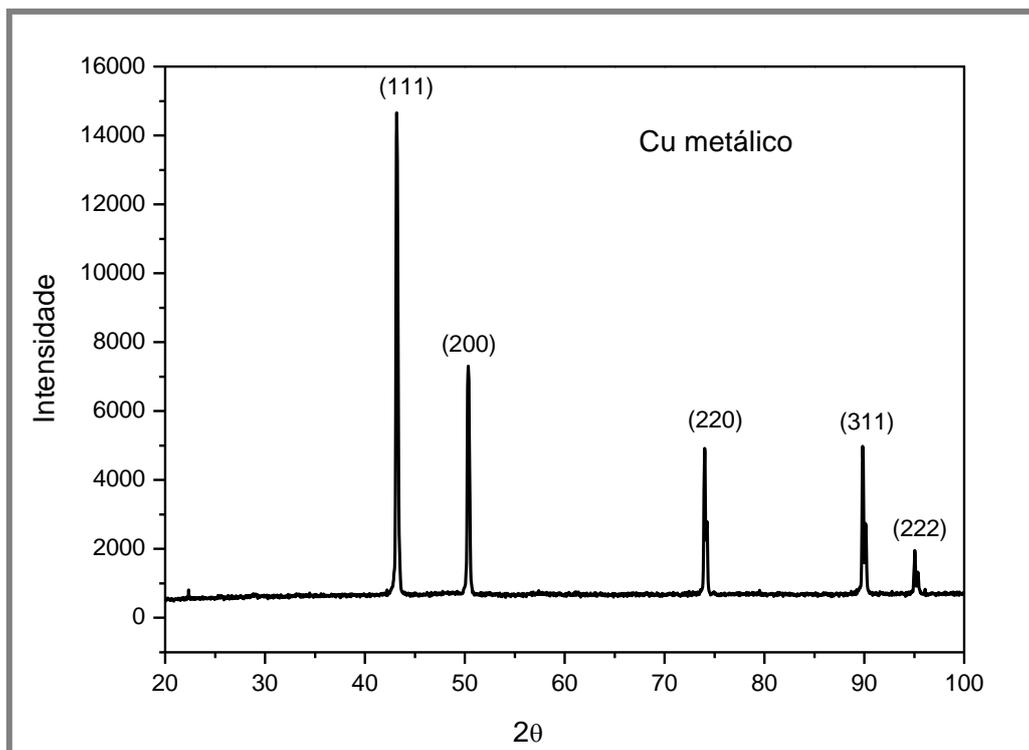


Figura 69: Espectro de difração de raios X do anodo $Cu-(CeO_2-Al_2O_3)-(CeO_2-Al_2O_3/ZEI)$, após redução em atmosfera de hidrogênio.

Picos de difração, com alta intensidade, referentes ao cobre metálico ($2\theta = 43,29^\circ, 50,43^\circ, 74,12^\circ, 89,92^\circ, 95,135^\circ$), célula cúbica, grupo espacial FM-3M com parâmetro de rede $a=0,36150$ nm (JCPDS 04-0836) são observados. A presença dos picos referentes ao cobre metálico indica a aglomeração dos sítios de cobre quando reduzidos. Nenhum pico de difração referente ao CuO foi observado, indicando que não ocorreu oxidação superficial quando exposto em atmosfera oxidante para análise.

Nenhum pico de difração referente às fases apresentadas nas camadas funcionais 1 e 2 foi observado, concluindo que os sinais de raios X emitidos foram da superfície da amostra.

7.1.3.2. Espectroscopia Raman das Camadas Funcionais do Anodo Cu-(CeO₂-Al₂O₃)-(CeO₂-Al₂O₃/ZEI)

Nas Figuras 70 e 71 são apresentados os espectros Raman das camadas funcionais 1 e 2, respectivamente. Conforme observado, os espectros de ambas as camadas funcionais, apresentam quatro fortes bandas Raman aproximadamente entre 1262,80 a 1652,24 cm⁻¹. No entanto, na camada funcional 2, há um pequeno deslocamento em direção a um maior nível de frequência destas bandas. Por combinação com os dados obtidos por difração de raios X, atribui-se estas bandas Raman à Al₂O₃. O deslocamento destas bandas Raman, para um maior nível de energia, pode estar associado à maior concentração de alumina cristalina no material.

Somente para a camada funcional 2, Figura 71, pode-se observar uma banda Raman de alta intensidade em torno de 465 cm⁻¹, que é atribuída ao modo ativo Raman triplamente degenerado de simetria F_{2g}, vibração da rede do CeO₂ de estrutura cúbica tipo fluorita, com grupo espacial FM-3M. Pode ser visto como um modo de respiro simétrico dos átomos de oxigênio ao redor dos cátions Ce⁴⁺. Este fato é devido à maior concentração do eletrocatalisador CeO₂-Al₂O₃ na composição do material.

Já para a camada funcional 1, Figura 70, verificam-se ombros de baixas frequências nas regiões de aproximadamente 120 e 600 cm⁻¹. O ombro em 600 cm⁻¹ pode ser atribuído ao modo Raman não degenerado longitudinal óptico (LO) em fase cúbica, defeito induzido, ou seja, lacunas de oxigênio que perturbam a simetria local da ligação M-O quebrando as regras de seleção de simetrias. Em particular, a substituição de zircônia na rede da céria, com a alta temperatura, aumenta as lacunas de oxigênio, que são responsáveis pela emergência da banda. O fraco ombro em 120 cm⁻¹, assinalado na camada funcional 1, foi relacionado anteriormente por alguns autores [219], e pode ser atribuído ao deslocamento tetragonal do oxigênio da estrutura fluorita ideal em decorrência da introdução de zircônio na rede cristalina de céria, resultando na formação de óxidos mistos.

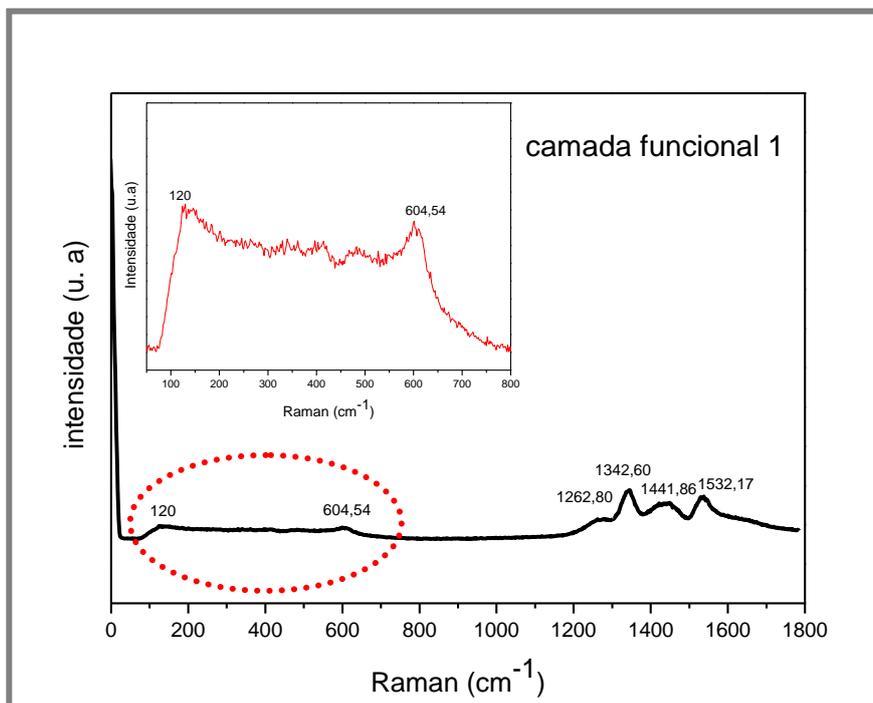


Figura 70: Espectro Raman da camada funcional 1.

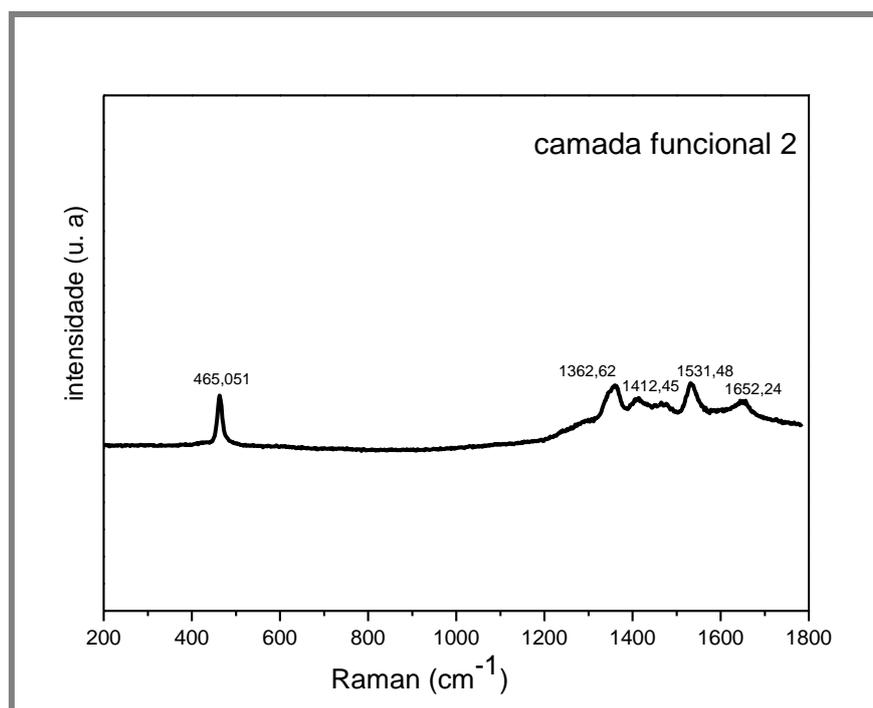


Figura 71: Espectro Raman da camada funcional 2.

Como observado, com o aumento da concentração de Zr^{4+} , a banda do modo ativo Raman F_{2g} a partir da fase cúbica, presente na camada funcional 2, foi alargada

e enfraquecida enquanto as bandas relacionadas aos defeitos tornaram-se mais pronunciadas, na camada funcional 1. Pode ter ocorrido uma contração da rede ocasionada pela substituição dos cátions maiores Ce^{4+} pelos menores Zr^{4+} , como claramente demonstrado no deslocamento dos picos de difração de maior ângulo, com um aumento da concentração de Zr^{4+} . Esta substituição resulta na redução da distância média da ligação M-O (M = Ce ou Zr). Conseqüentemente, as constantes forças correspondentes às vibrações da ligação M-O aumentariam, levando ao deslocamento das bandas Raman de alta energia [219].

Particularmente estas bandas são devidas à deficiência de Ce^{3+} , indicando que a substituição de Zr^{4+} induziu à deficiência de Ce^{3+} no domínio cúbico.

Com base nisso, o deslocamento da banda Raman para regiões de mais alta frequência com substituição Zr^{4+} , acompanhando a retração da estrutura, apóia-se na possibilidade de que as heterogeneidades das fases foram envolvidas em um grão idêntico ao invés de estarem presentes em grãos separados.

Na Figura 72 tem-se o espectro Raman do anodo após a impregnação com cobre e redução em atmosfera de hidrogênio. Observam-se dois ombros de baixa frequência nas regiões entre 130 e 620 cm^{-1} . O ombro em 620 cm^{-1} pode ser atribuído à formação de lacunas de oxigênio gerada pela incorporação de Cu^{2+} na estrutura do CeO_2 . O aparecimento deste ombro sugere, portanto, que a impregnação com óxido de cobre na superfície do anodo favorece uma estreita interação entre o cobre e espécies de céria, que permitem a incorporação de íons de cobre na estrutura do óxido de cério, dando origem à lacunas de oxigênio [220].

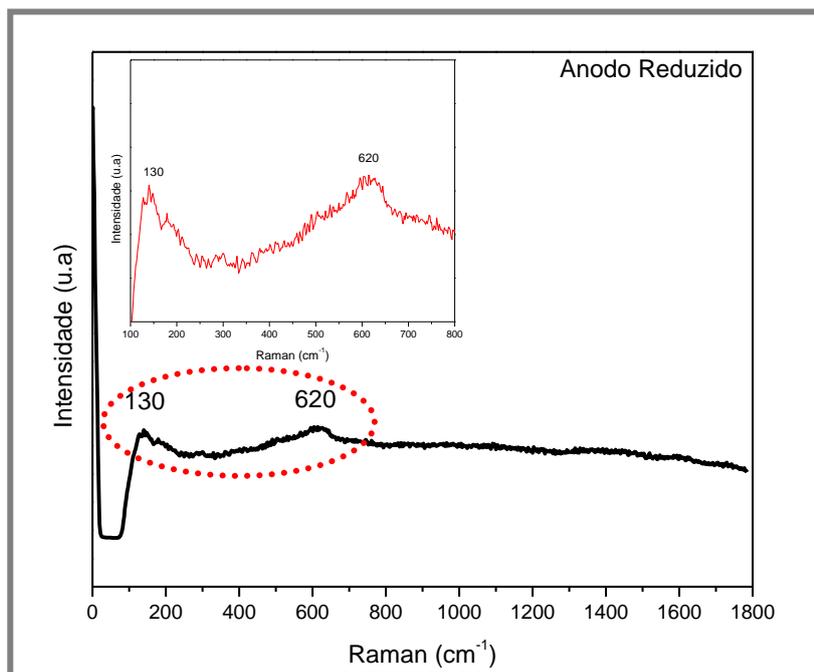


Figura 72: Espectro Raman do anodo após redução em atmosfera de hidrogênio.

De um modo geral, normalmente difração de raios X e espectroscopia Raman dão informações a partir do volume e da superfície de uma amostra sólida. No entanto, o sinal do volume é atenuado para o espalhamento Raman, particularmente quando a amostra absorve a excitação da luz do laser e o espalhamento de luz. Portanto, espalhamento Raman, principalmente vem da região superior da superfície, quando a amostra absorve a excitação da luz do laser. Neste caso, como a superfície do anodo estava coberta com cobre, a emissão destes sinais foram preferenciais.

7.1.3.4. Análises de Imagens por Microscopia

Óxido de cério com ZEI são altamente móveis em temperaturas relativamente moderadas, e sua morfologia depende da atmosfera em que é exposto. O contato íntimo entre céria e zircônia é essencial para a estabilização das propriedades redox da céria. O interesse em interações entre céria e zircônia se estende às PaCOS, onde céria é usada para melhorar as propriedades de transporte iônico, proporcionar

atividade eletrocatalítica para a oxidação do combustível [221-224] e evitar reações deletérias na interface eletrodo/eletrólito.

Neste sentido, as técnicas de caracterização MEV e MFA foram utilizadas para caracterizar o anodo através da análise microestrutural e análise de superfície das camadas funcionais depositadas sobre o eletrólito de ZEI.

7.1.3.4.1. Microscopia de Força Atômica (MFA) das Camadas Funcionais

A Figura 73 (a), contraste topográfico, com sua respectiva imagem em três dimensões, Figura 73 (b), mostram imagens MFA 10 μm x 10 μm da camada funcional 1. As imagens indicam que o filme da camada funcional cobre completamente a superfície do eletrólito de ZEI. A sinterização levou à formação de estrutura com formas bem definidas alinhadas com várias direções cristalográficas. Como a região é totalmente recoberta, é difícil observar alguma diferença. No entanto, a amostra é caracterizada por duas regiões que se entremeiam sobre a superfície, onde são observados grãos menores com formatos de barras, possivelmente devido à presença da Al_2O_3 . Grãos maiores podem ser atribuídos à mistura de óxido de cério e zircônia, ou seja, há uma aglomeração de grãos destes materiais, resultando na formação de ilhas com formatos de grandes barras. Os grãos relacionados à interação entre estes óxidos não são orientados aleatoriamente, mas estão alinhados com várias direções cristalográficas distintas. Esta interação entre os óxidos é consistente com os resultados prévios obtidos por difração de raios X e espectroscopia Raman, onde não foram observadas fases isoladas destes óxidos e sim de óxidos mistos.

Através das imagens topográficas, é também possível observar que a amostra é rugosa. Esta rugosidade na superfície pode ser atribuída à característica da deposição da camada funcional, realizada por serigrafia, ou mesmo, à cinética de acolhimento dos diferentes átomos sobre a superfície da amostra.

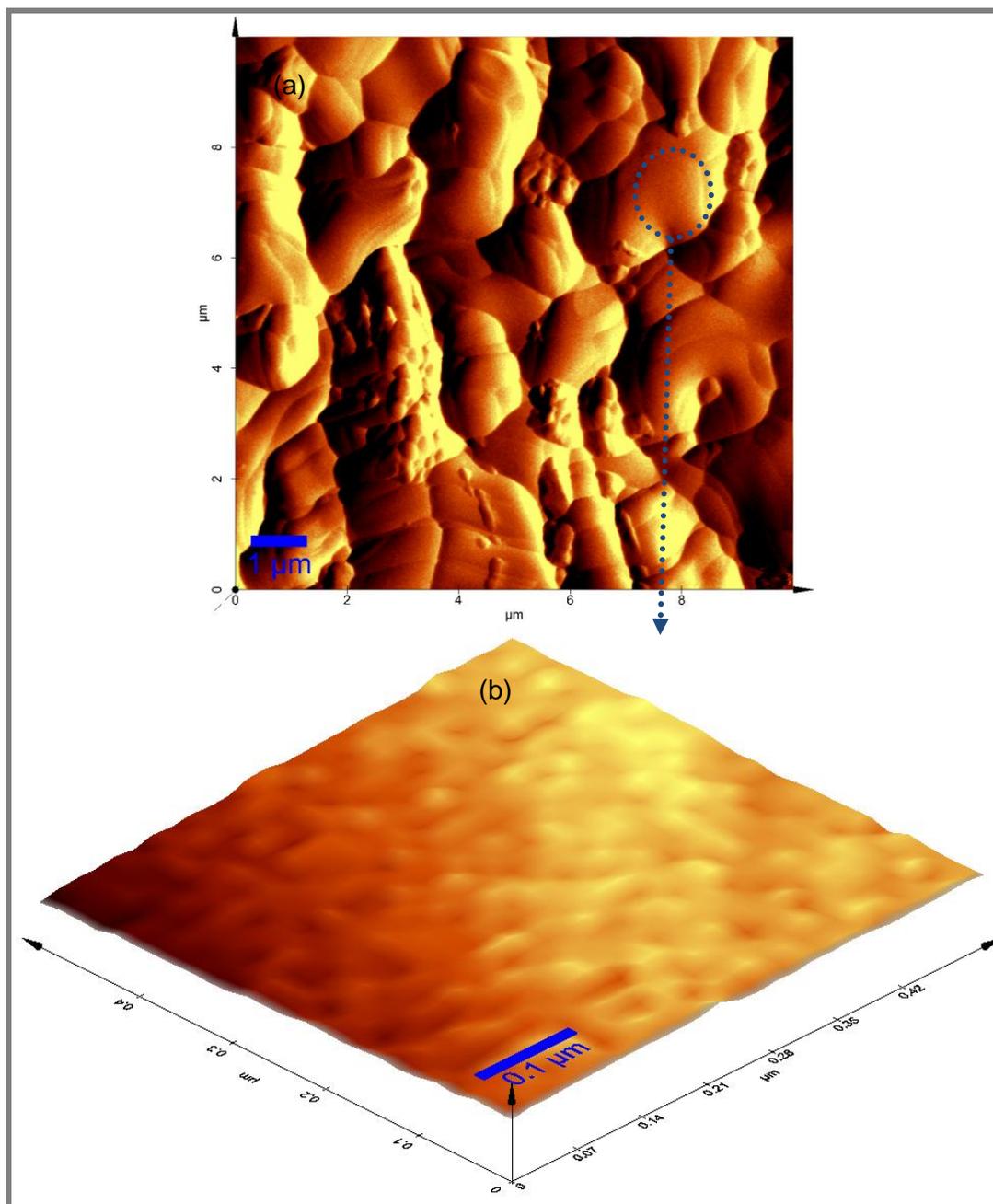


Figura 73: Micrografia de força atômica da superfície da camada funcional 1, após deposição e sinterização sobre o eletrólito de ZEI, (a) contraste topográfico com sua respectiva imagem em três dimensões (b).

A Figura 74 (a), contraste topográfico, com sua respectiva imagem em três dimensões, Figura 74 (b), mostram imagens MFA 10 μm x 10 μm do anodo após a deposição e sinterização da camada funcional 2. As imagens indicam que a superfície é coberta por grãos maiores, com formato triangular e grãos no formato de barras alongadas com maior intensidade que as apresentadas para a camada funcional 1.

Assim, uma interpretação desta imagem seria que os grãos em formato de pequenas barras estariam relacionados à Al_2O_3 ; grãos em formato de barras maiores ocorreriam como resultado da interação entre os óxidos de cério e zircônio, formando a solução sólida, $\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$; grãos com formatos de pirâmides triangulares estariam relacionados ao óxido de cério em estado de oxidação 3+, que neste caso, a alta temperatura de sinterização induz à redução de uma significativa parcela de cátion de cério 4+ para 3+.

Estes dados corroboram com os encontrados por espectroscopia Raman, que revelaram bandas isoladas relacionadas ao óxido de cério. Os resultados obtidos a partir do formato dos grãos estão de acordo com aqueles obtidos por difração de raios X, onde são observadas fases relativas a Al_2O_3 e $\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$.

Através das imagens topográficas, é também possível observar que, apesar das duas camadas funcionais terem sido depositadas e sinterizadas em condições idênticas, parece haver uma alteração significativa em suas superfícies. Acredita-se que o aumento do teor de CeAl9 na camada funcional 2, aumenta o tamanho de cristalito (maior concentração de átomos de Ce e Al) e, portanto, aumenta a rugosidade da amostra. É importante salientar que este aumento de rugosidade pode estar, também, relacionado com a deposição da camada funcional 2, sobre a superfície da camada funcional 1, a qual já apresentava superfície rugosa.

A Figura 75 (a), contraste topográfico, com sua respectiva imagem em três dimensões, Figura (b), mostram imagens MFA $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ do anodo após a impregnação com cobre e redução em atmosfera de hidrogênio em condições de operação da PaCOS. As imagens mostram que a superfície é coberta com grãos aproximadamente esféricos, por toda a superfície da amostra, característicos das partículas de cobre impregnado no anodo. Este formato de grão estava ausente em ambas as imagens obtidas das camadas funcionais 1 e 2, indicando que são devido à camada de cobre. Dados estes, que são condizentes com os resultados prévios obtidos por espectroscopia Raman e difração de raios X.

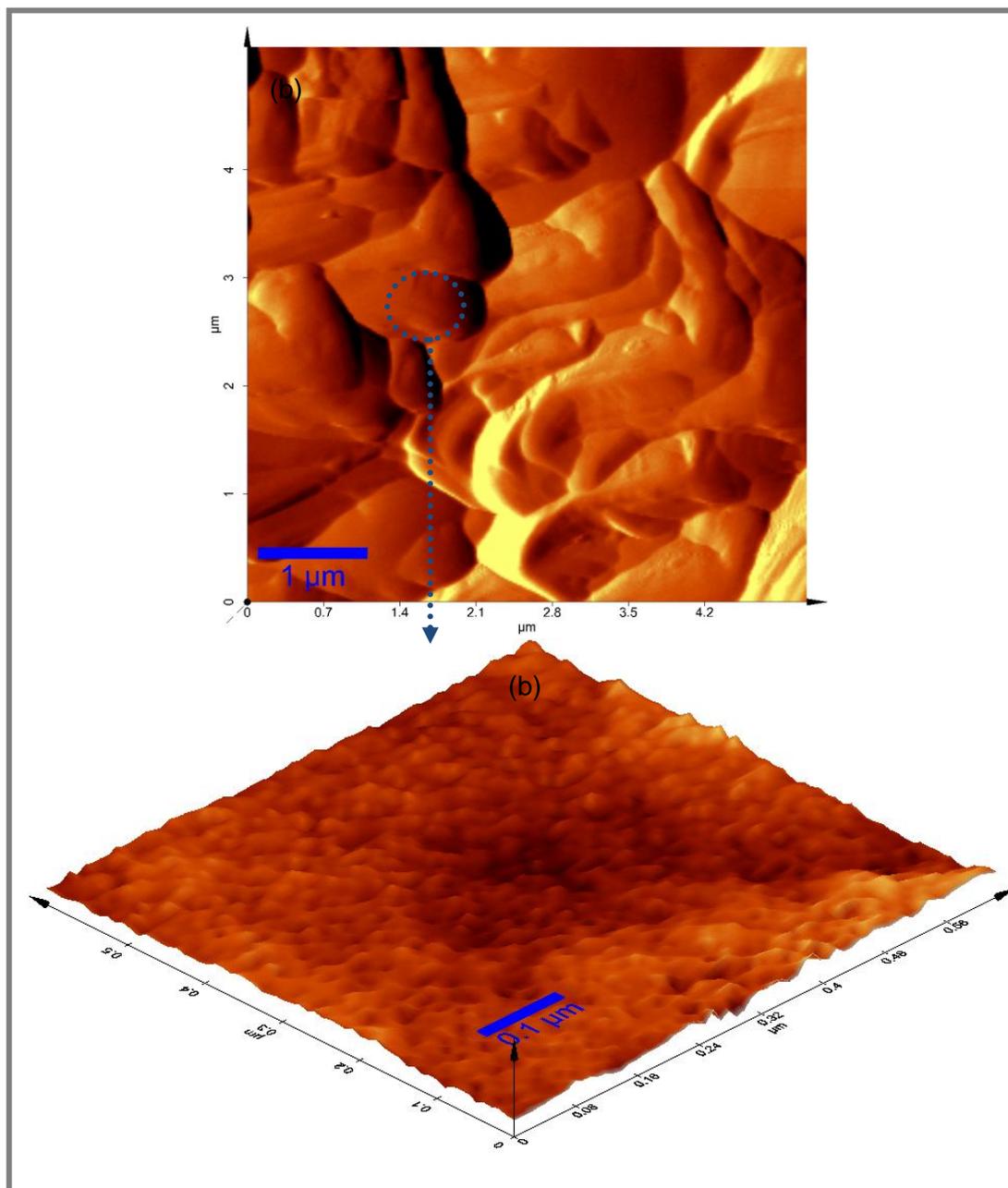


Figura 74: Micrografia de força atômica da superfície da camada funcional 2, após deposição e sinterização sobre o eletrólito de ZEI, (a) contraste topográfico com sua respectiva imagem em três dimensões (b).

Através das imagens topográficas das Figuras 75 (a) e (b), é também possível ressaltar que a amostra apresenta-se mais rugosa que as camadas funcionais 1 e 2. Este fato pode ser atribuído à precipitação de partículas de cobre na superfície do anodo. Este dado corrobora com os obtidos por difração de raio X e espectroscopia Raman, Figuras 69 e 72, respectivamente.

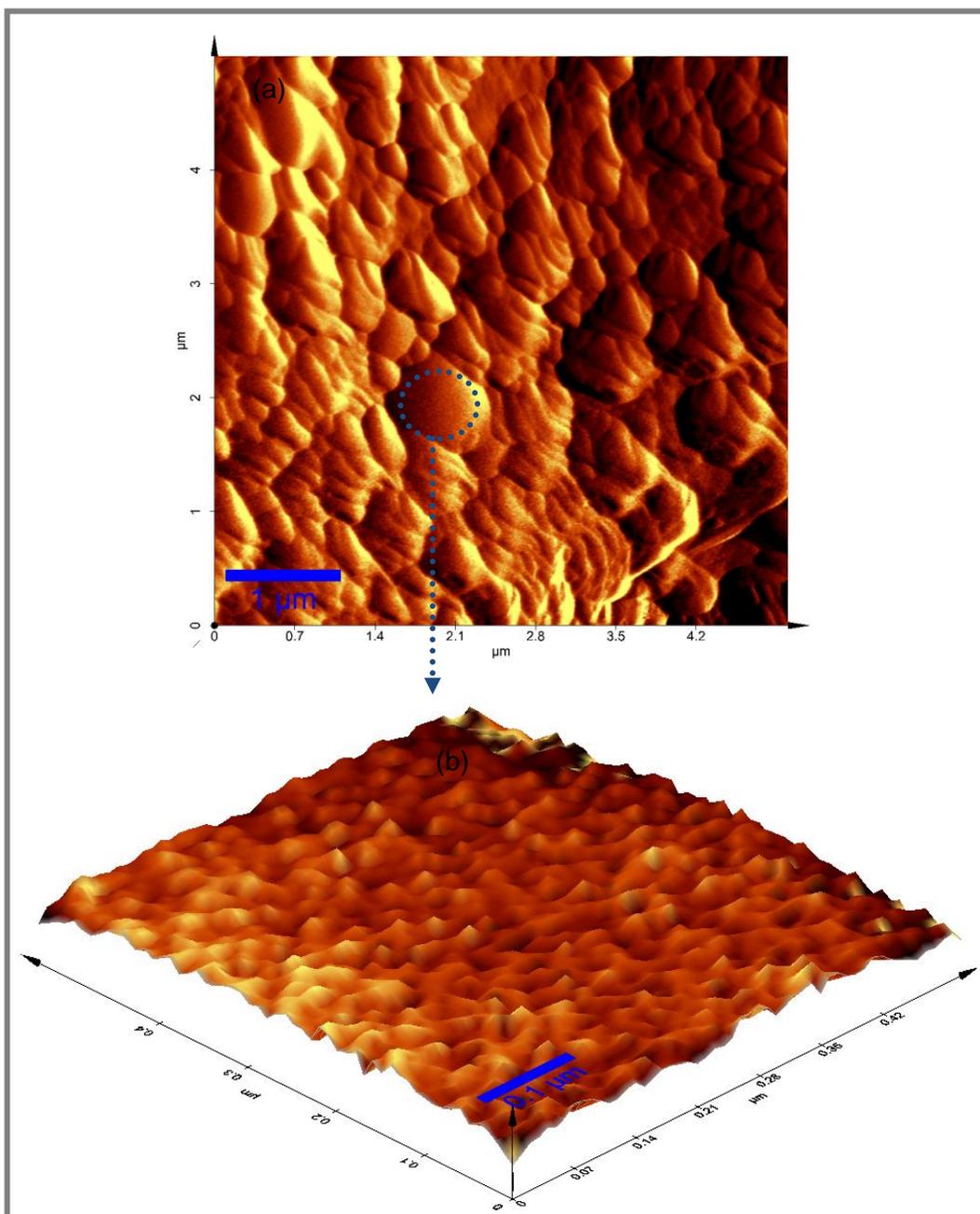


Figura 75: Micrografia de força atômica da superfície do anodo, após redução em atmosfera de hidrogênio, (a) contraste topográfico com sua respectiva imagem em três dimensões (b).

7.1.3.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura das Camadas Funcionais

A compreensão das reações no anodo é importante para o entendimento da microestrutura almejada. Como já foi mencionado, uma das funções do anodo é permitir o transporte de íons de oxigênio até a RTF e o transporte de elétrons da RTF até o coletor de corrente. Ou seja, tem que permitir o fornecimento do reagente para que as reações ocorram. Portanto é necessário ter uma rede tridimensional

interconectada de material condutor metálico que representa o sumidouro de produtos da reação. Além disso, outra necessidade do ponto de vista da microestrutura para o desenvolvimento das funções do anodo é que se deve ter uma rede tridimensional de condutor iônico que ofereça condução iônica na temperatura de operação da PaCOS de maneira a não limitar a reação. Além disso, a microestrutura do anodo deve ser porosa para permitir o acesso dos reagentes à região de RTF. A porosidade, o tamanho de poros e a tortuosidade são fatores que irão afetar o fluxo de gás no anodo e, portanto, a taxa de reação.

Com base nestas características microestruturais requeridas para um eficiente anodo de PaCOS, descrevem-se as propriedades obtidas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura.

A Figura 76 ((a), (b), (c) e (d)) mostra as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da camada funcional 1, sendo a Figura 76 (a) e (d) da superfície e (b) e (c) da secção transversal. Observa-se uma microestrutura com pequenos e grandes poros, os maiores, esféricos, $\approx 40 \mu\text{m}$, são devido à pirólise de pequenos aglomerados de amido de milho, usado como formador de poros. Observa-se também, que o material apresenta características típicas de início de sinterização, com início de formação de “pescoços” nas partículas, gerando elevado grau de porosidade e maior resistência mecânica. Estas características estruturais são importantes, pois os gases de reação precisam difundir-se pelos poros para reagirem na região de tripla fase. Nas micrografias da secção transversal da meia PaCOS, fica claro que a camada funcional 1 é bem aderida ao eletrólito (suporte), com inúmeros pontos de contato.

Através das micrografias, Figura 76 (c e d), é possível confirmar a interação entre CeO_2 e a ZEI, representada por grãos maiores, e grãos menores relacionados a Al_2O_3 . Estes dados foram comprovados por análise de difração de raios X e espectroscopia Raman, apresentados nos itens 7.1.3.1 e 7.1.3.2, respectivamente.

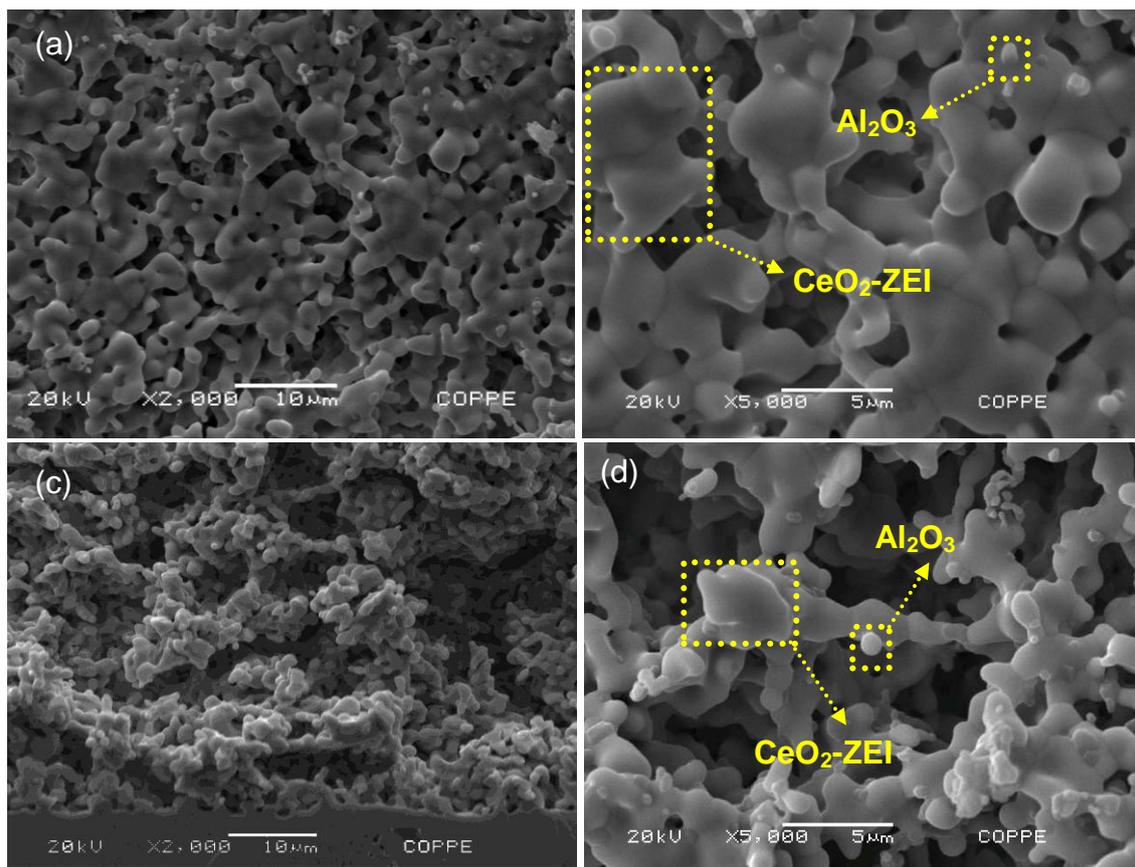


Figura 76: Micrografia eletrônica de varredura da camada funcional 1, (a e b) superfície aumentos: 2000x e 5000x, respectivamente, (c e d) secção transversal, aumentos: 2000x e 5000x, respectivamente.

Na Figura 77 é mostrada outra imagem de superfície da camada funcional 1, aumento de 1000x, a qual foi analisada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), considerando o mapeamento da linha K α dos elementos Ce, Al, Zr e O. Esta análise confirma a incidência de altas concentrações de Zr em relação às concentrações de Ce, Al e O. A alta intensidade do pico de Zr está associada a sua alta concentração na composição da camada funcional e a sua interação com CeO₂, resultando na formação de uma solução sólida, Zr_{0.84}Ce_{0.16}O₂, com alta concentração de Zircônia.

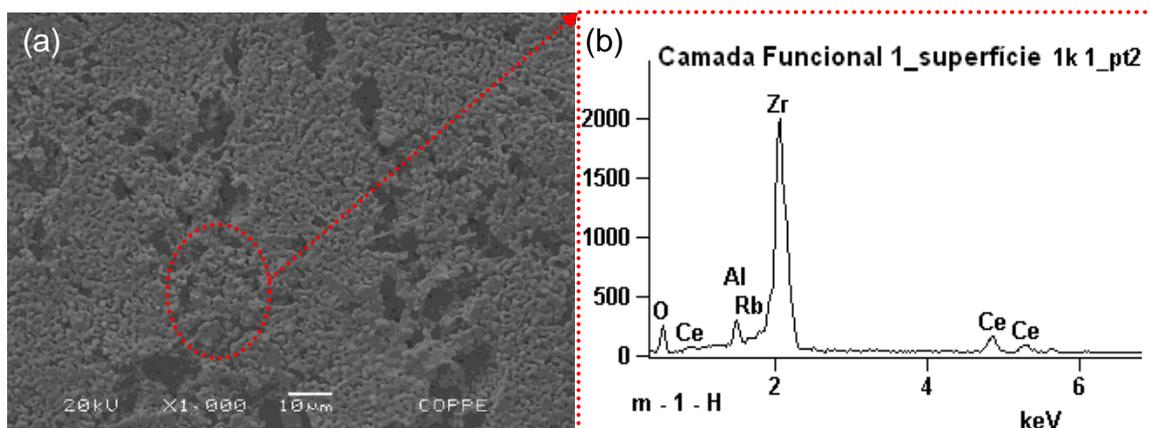


Figura 77: (a) Micrografia eletrônica de varredura da camada funcional 1, aumento de 1000x e (b) espectro do EDS na linha K α dos elementos existentes na região pontilhada.

Nas Figuras 78 (a) e (b), são mostradas imagens de MEV da superfície da camada funcional 2 em aumentos de 2000x e 5000x. Nota-se que esta camada do anodo é bastante porosa como almejado, uma vez que o gás combustível deve entrar nesta e alcançar a camada funcional 1 onde, nos sítios eletrocatalíticos, ocorrerão as reações eletroquímicas.

Para elucidar a composição da camada funcional 2, esta foi, então, caracterizada por espectroscopia de energia dispersiva, Figura 78 (c). Duas regiões (1) e (2), foram analisadas quanto à presença dos elementos constituintes da camada funcional. Estas análises confirmam a presença dos elementos Ce, Al, Zr e O. Observa-se que esta camada funcional apresenta uma maior concentração de picos relacionados ao Al e Ce que os observados na camada funcional 1, sendo que somente um pico de baixa intensidade é observado para Zr. Este resultado é condizente com a composição dos precursores da camada funcional, sabendo-se que esta é composta somente pela amostra CeAl9. No entanto, zircônia é também detectada, devido à interação entre CeO₂, presente no eletrocatalisador CeO₂-Al₂O₃, e a ZEI presente na camada funcional 1, ocorreu a interação entre os óxidos, formando uma solução sólida durante o processo de sinterização a 1500 °C. Estas observações estão em concordância com os dados obtidos por difração de raios X, espectroscopia Raman e microscopia de força atômica, que indicaram esta interação entre os óxidos,

formando uma solução sólida com menor concentração de Zircônia que a observada para a camada funcional 1.

A maior intensidade dos picos de Al, está relacionada com o fato desta camada funcional ter sido produzida somente com o eletrocatalisador $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Esta observação, também está de acordo com os resultados obtidos por difração de raios X e espectroscopia Raman, que apresentam maior cristalinidade referente à Al_2O_3 , e banda Raman atribuída a simetria F_{2g} da CeO_2 para esta camada funcional.

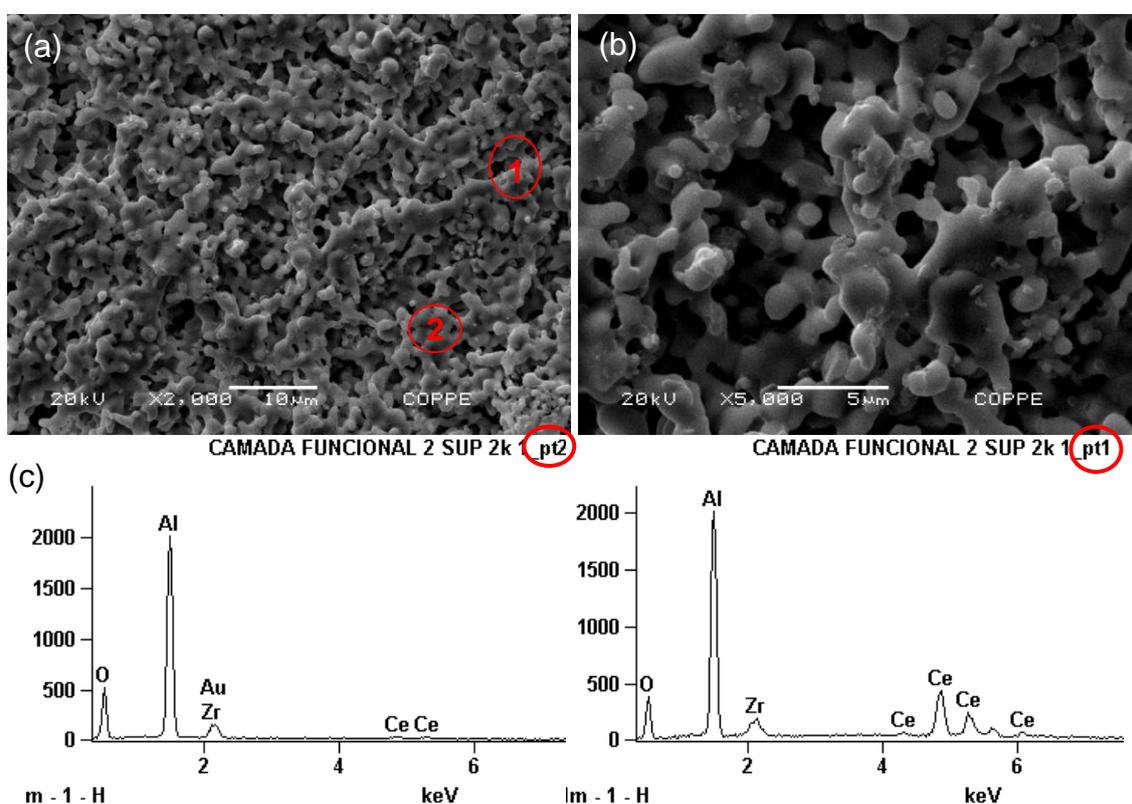


Figura 78: Micrografia eletrônica de varredura da camada funcional 2, aumentos: 2000x e 5000x, respectivamente (a) e (b); espectro do EDS na linha $K\alpha$ dos elementos existentes nas regiões pontilhadas 1 e 2 (c).

A Figura 79 mostra uma imagem do corte transversal do anodo após a deposição e sinterização das duas camadas funcionais. O contato da região de interface anodo/eletrólito apresenta um elevado grau de adesão entre as camadas, sendo observados vários pontos de contato. Grãos dos óxidos mistos cério-zircônia são responsáveis pelo contato. O contato da interface camada funcional 1/camada

funcional 2 é também muito bom, indicando a boa interação entre as mesmas. Esta boa interação entre as duas camadas funcionais deve-se à compatibilidade do coeficiente de expansão térmica do eletrocatalisador $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ com o da ZEI, e à fase formada pela interação dos mesmos, garantindo uma rede interconectada deste material.

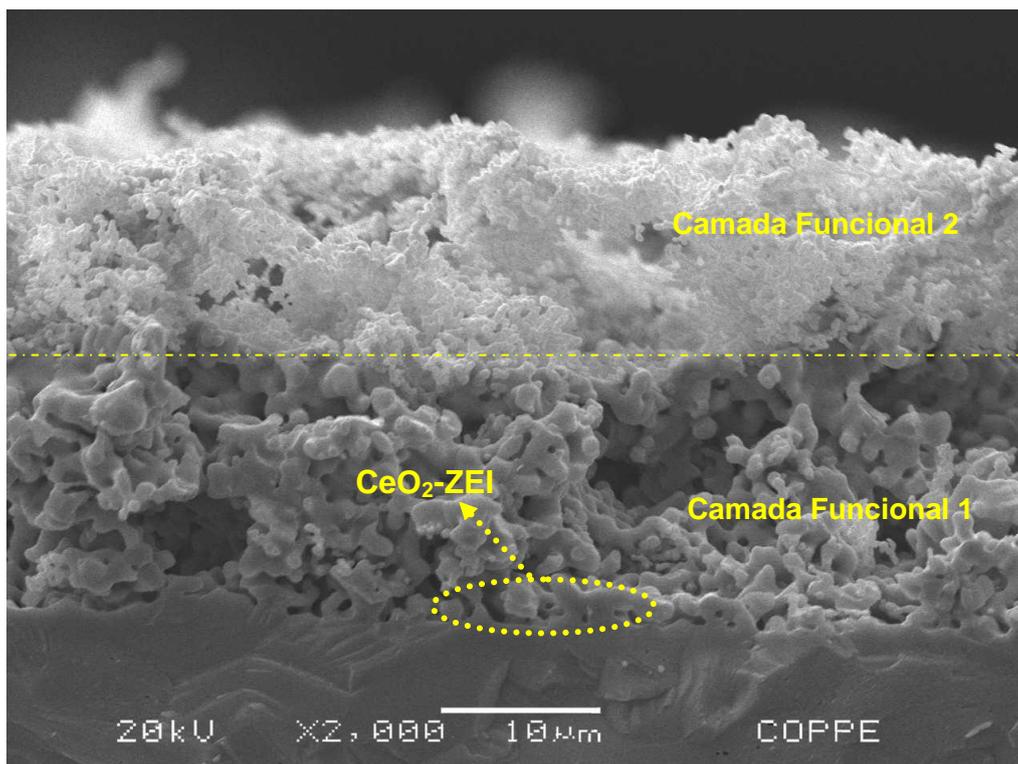


Figura 79: Micrografia eletrônica de varredura, seção transversal do anodo, antes da impregnação com nitrato de cobre, aumento de 2000x.

A Figura 80 mostra o mapeamento dos elementos analisados na seção transversal da meia PaCOS. O mapeamento de Zr mostrou alta concentração destes íons no eletrólito (suporte) e que é distribuído por toda a microestrutura do anodo; menor concentração é observada na camada funcional 2. Este resultado confirma os apresentados anteriormente e mostra a importância da formação de solução sólida, $\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$, com diferentes concentrações de ZEI. A interação entre CeO_2 e Zircônia, promoveu uma rede tridimensional de condutor misto, eletrônico e iônico, com ótimas características eletrocatalíticas.

O mapeamento de Ce, mostrou concentração destes íons em ambas as camadas funcionais 1 e 2, sendo que um pequeno aumento pode ser observado para a camada funcional 2. Já o mapeamento do Al, mostrou uma alta concentração destes íons na camada funcional 2, somente uma pequena concentração é observado na camada funcional 1.

Esta distribuição dos elementos promove uma ampliação da região de tripla fase, pois há o encontro de grãos Al_2O_3 com grãos de $\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ e poros. Assim, os sítios reativos estão espalhados ao longo de toda a interface eletrólito/anodo e volume do próprio anodo, e pode ter uma atividade eletrocatalítica elevada devido à facilidade da chegada do combustível e dos produtos, propiciadas pelos poros, à condutividade iônica e eletrônica, promovida pela interação entre as partículas de CeO_2 e ZrO_2 . Soluções sólidas ricas em zircônia são excelentes condutores iônicos e composições ricas em céria são exploradas devido as suas propriedades eletrocatalíticas [225]. Assim, pode-se dizer que as camadas funcionais são bastante permeáveis aos gases e com uma grande região de tripla fase, ou seja, apresenta os pré-requisitos para um eletrodo de alto desempenho.

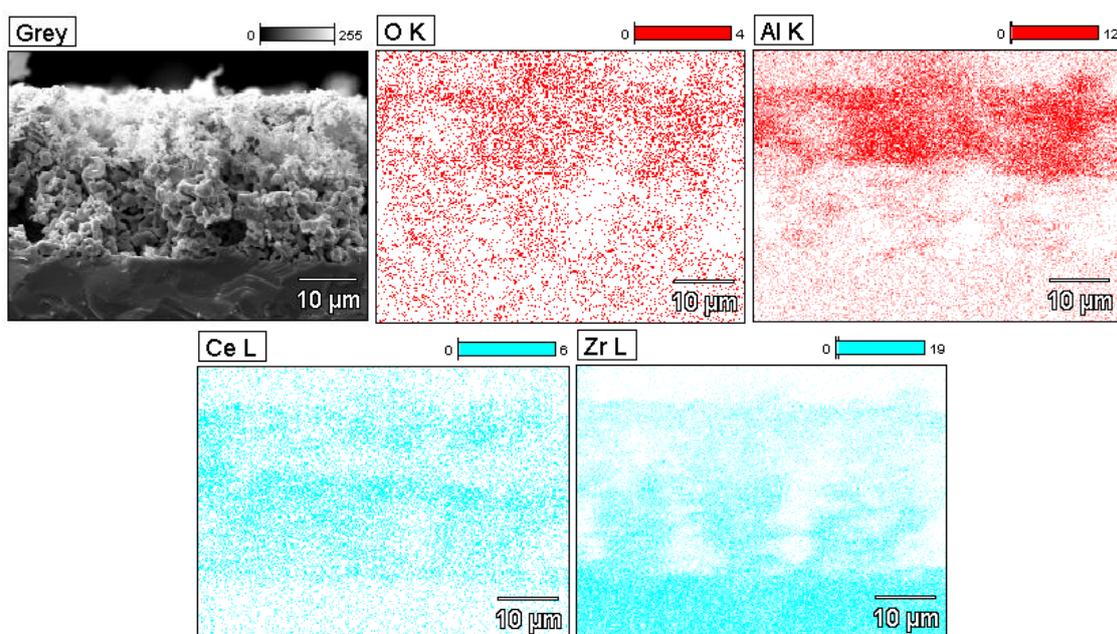


Figura 80: Micrografia eletrônica de varredura e mapeamento dos elementos, por EDS, do anodo $\text{Cu}-(\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3)-(\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZEI})$, antes da impregnação com cobre.

Na Figura 81 é observada uma micrografia obtida por MEV da superfície do anodo após impregnação com cobre e redução em atmosfera de hidrogênio. Nota-se que a camada funcional 2 é bastante porosa contendo, poros grandes, com aproximadamente 60 μm . Para melhor entender a distribuição dos elementos nesta superfície, o anodo foi analisado por EDS, considerando o mapeamento da linha $K\alpha$ dos elementos Ce, Zr, Al, Cu e O. Duas regiões (1) e (2), foram analisadas quanto à presença destes elementos.

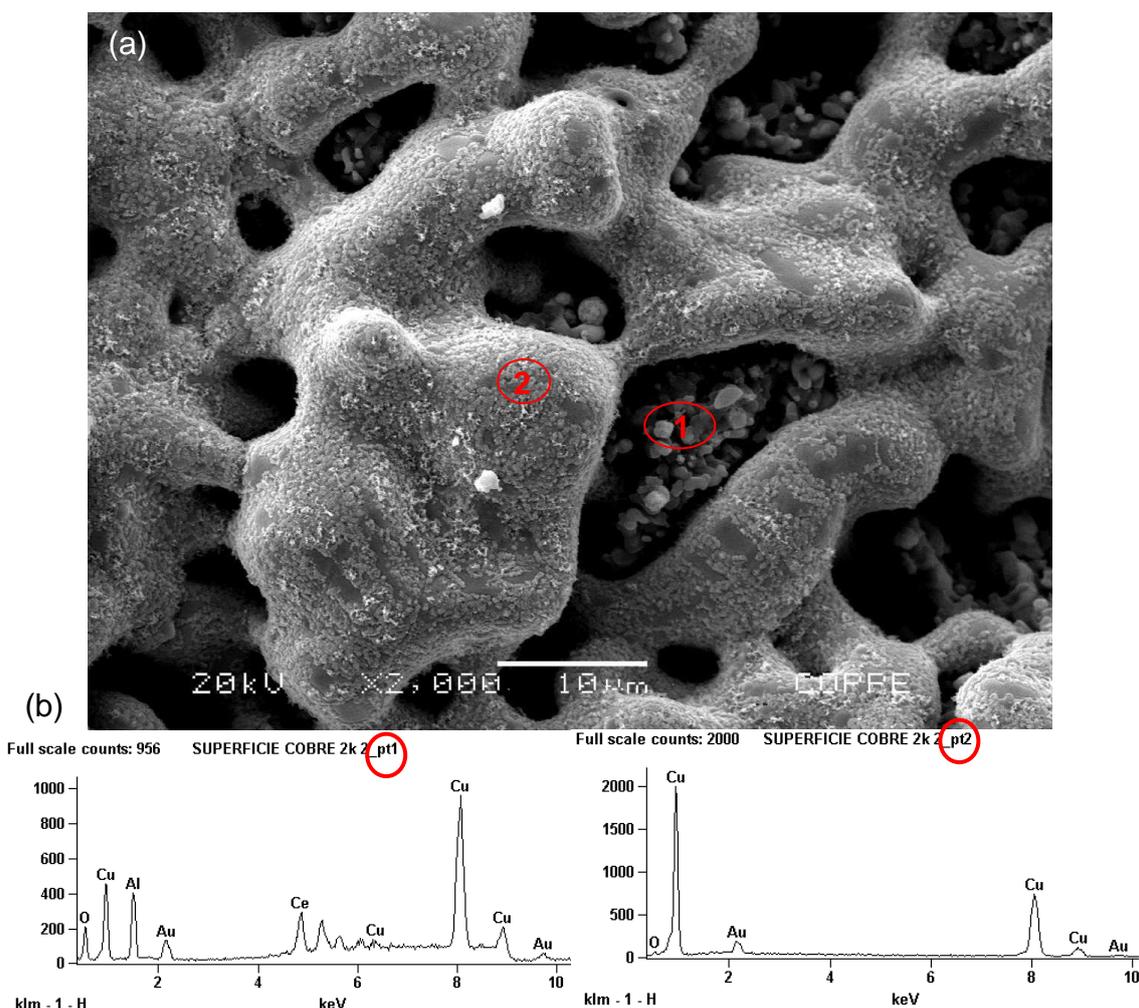


Figura 81: (a) Micrografia eletrônica de varredura da superfície do anodo Cu-($\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$)-($\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{/ZEI}$), após impregnação com cobre, seguida de redução em atmosfera de hidrogênio, aumento 2000x e (b) espectro do EDS na linha $K\alpha$ dos elementos existentes nas regiões 1 e 2.

Na região 1, vê-se uma distribuição de todos os elementos constituintes do anodo. Maior concentração de Cu é observada, isso era esperado uma vez que este elemento foi impregnado sobre a superfície. Zircônio é observado em menor

quantidade, sugerindo sua reação com a camada funcional 1. Na região 2, observou-se, somente, a incidência de Cu, mostrando que este está presente em grande concentração na superfície do anodo.

Para melhor visualização da porosidade e das partículas de cobre impregnado sobre a superfície do anodo, apresenta-se na Figura 82 (a) uma micrografia de superfície do anodo, juntamente com análise de EDS, realizada em duas diferentes regiões (1) e (2), Figura 82 (b).

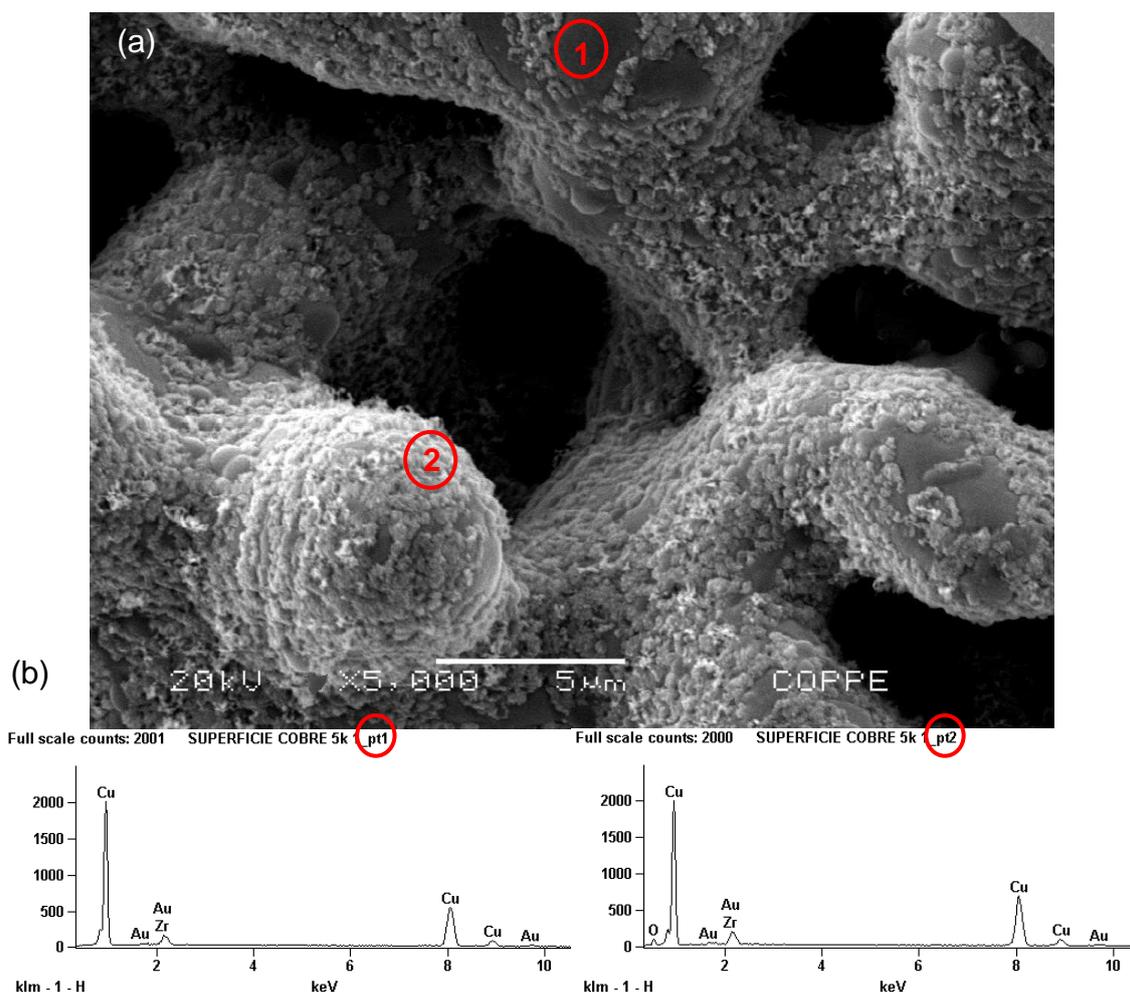


Figura 82: (a) Micrografia eletrônica de varredura da superfície do anodo Cu-(CeO₂-Al₂O₃)-(CeO₂-Al₂O₃/ZEI), após impregnação com cobre, seguida de redução em atmosfera de hidrogênio, aumento de 5000x e (b) espectro do EDS na linha Kα dos elementos existentes nas regiões 1 e 2.

A partir desta análise pode-se observar que a camada funcional 2 apresenta uma elevada quantidade de poros grandes e através destes é possível contado direto com a camada funcional 1. O cobre quando depositado por impregnação fica mais

concentrado sobre a camada 2, mas, é também distribuído por toda a camada funcional 1 (camada mais interna). Esta observação é confirmada através da análise realizada por espectroscopia de energia dispersiva no perfil microestrutural do anodo, Figura 83. Três regiões, (1), (2) e (3), foram analisadas quanto à presença dos elementos Cu, O, Ce, Al e Zr. Vê-se a incidência de altas concentrações de Cu na superfície da camada funcional 2, sendo esta concentração reduzida ao longo do volume do anodo, no entanto, presente em considerável quantidade.

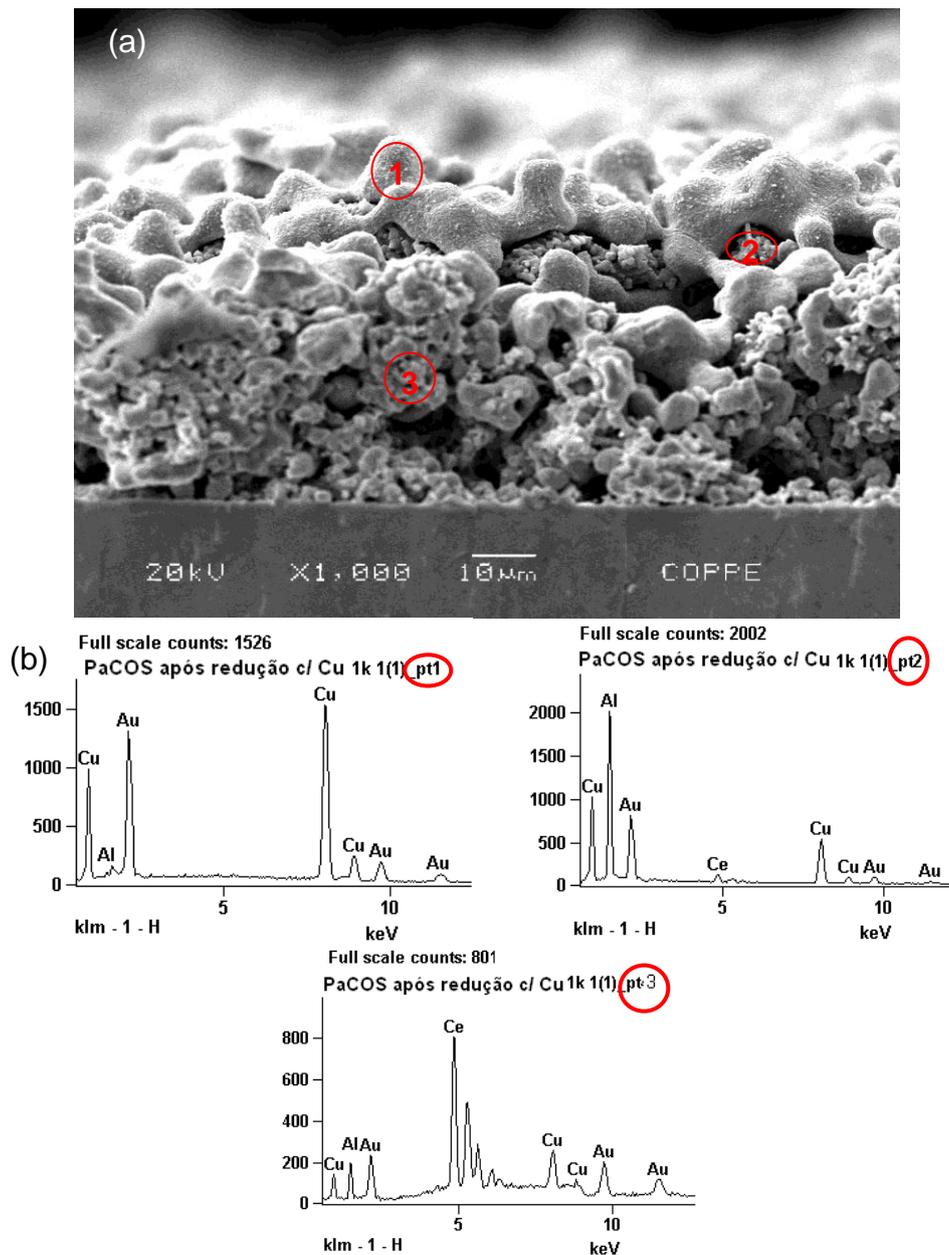


Figura 83: (a) Micrografia eletrônica de varredura da seção transversal do anodo Cu-(CeO₂-Al₂O₃)-(CeO₂-Al₂O₃/ZEI), após impregnação com cobre, seguida de redução em atmosfera de hidrogênio, aumento 1000x e (b) espectro do EDS na linha K α dos elementos existentes nas regiões 1, 2 e 3.

No perfil microestrutural do anodo, Figura 84 (a) e (b), observa-se uma rede de partícula do óxido misto $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, com formato de barras irregulares, relacionadas à interação entre Ce e ZEI, grãos menores relacionados à Al_2O_3 e grãos com formato de gotas relacionadas ao cobre. Em princípio, tem-se um grande número de pontos de contato entre as redes percoladas. O anodo aparenta possuir uma porosidade interconectada expressiva, com os poros adentrando no corpo do material.

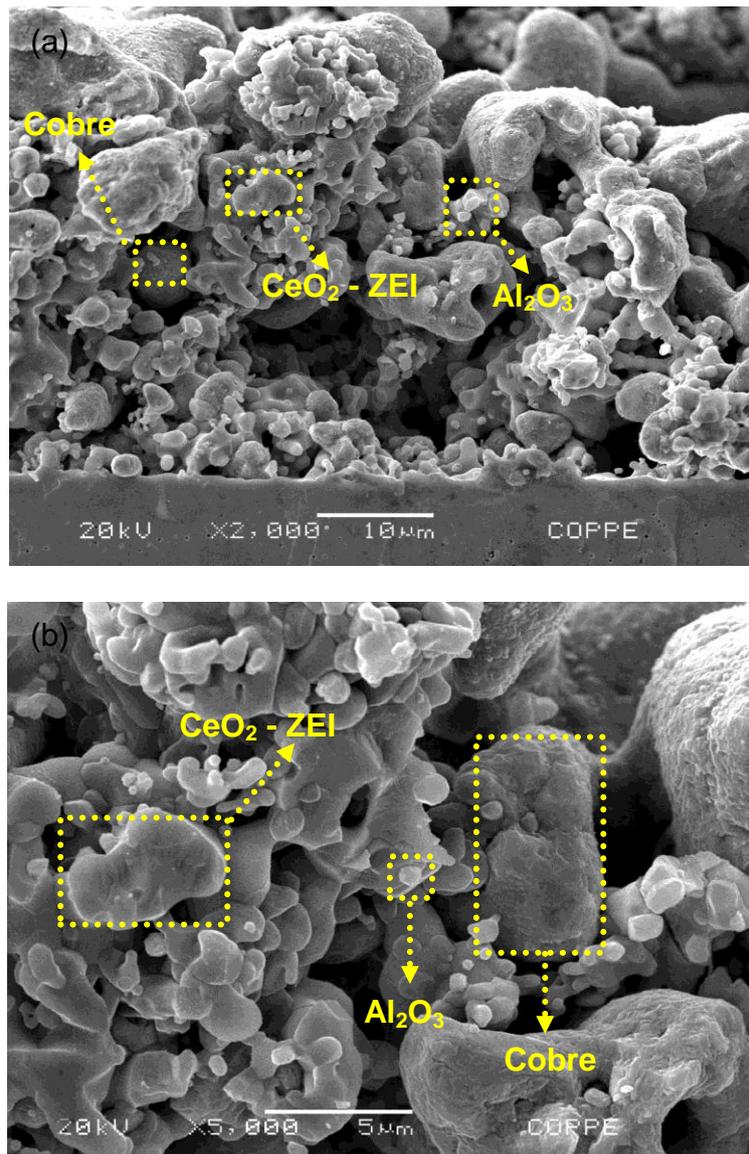


Figura 84: Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal do anodo, após redução com cobre, mostrando os elementos constituintes da amostra. Aumentos: (a) 2000x e (b) 5000x.

A seção transversal completa da PaCOS unitária é apresentado na Figura 85, mostrando a aderência entre os eletrodos e o eletrólito, e análise do mapeamento dos

elementos Al, Ce, Cu, O e Zr presentes no anodo; La, Mn, Sr e O presentes no catodo; e Zr presente no eletrólito. Observa-se a incidência de altas concentrações de Zr no eletrólito suporte, sendo distribuído por toda a microestrutura do anodo. Adicionalmente, Ce e Al também estão, presentes em toda a microestrutura do anodo.

Com base nesta micrografia, pode-se dizer que a amostra apresenta área com sítios eletrocatalíticos em todo seu volume. Além disso, apresenta característica microestrutural que pode refletir em um bom comportamento elétrico minimizando a deposição de carbono, uma vez que tem-se uma maior concentração de Cu na superfície, o qual apresenta superior estabilidade em relação à coqueificação e neste caso não precisa cumprir papel de eletrocatalisador, agirá somente como um condutor eletrônico.

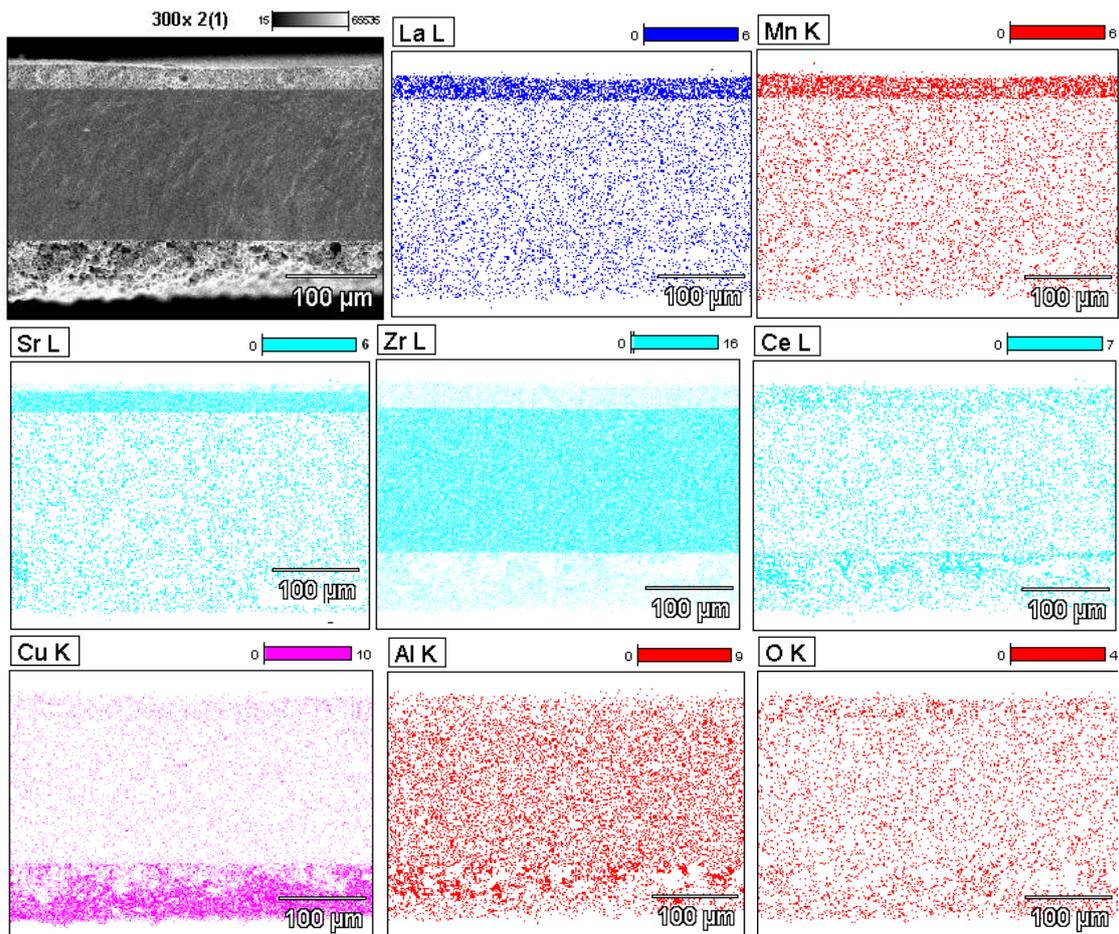


Figura 85: Micrografia eletrônica de varredura e mapeamento dos elementos, por EDS, da PaCOS unitária após redução em atmosfera de hidrogênio.

Na Figura 86 tem-se uma imagem de corte transversal da PaCOS unitária, mostrando a espessura dos eletrodos e eletrólito. O eletrólito suporte possui aproximadamente 168,7 μm de espessura, enquanto que para o anodo e o catodo observam-se espessuras de aproximadamente 46,3 e 48,7 μm , respectivamente. Estes valores estão de acordo com os valores normalmente exibidos por outros trabalhos propostos na literatura, mostrando-se adequados a um bom transporte de massa pelo volume do eletrodo [8, 9, 14, 25].

Através desta análise observa-se que nesta PaCOS, um eletrólito relativamente espesso foi usado para prover o suporte mecânico do conjunto. O eletrólito apresenta-se densificado, com contornos de grãos pouco definidos e ausentes de poros interconectados, conferindo as especificações de estanqueidade a gás.

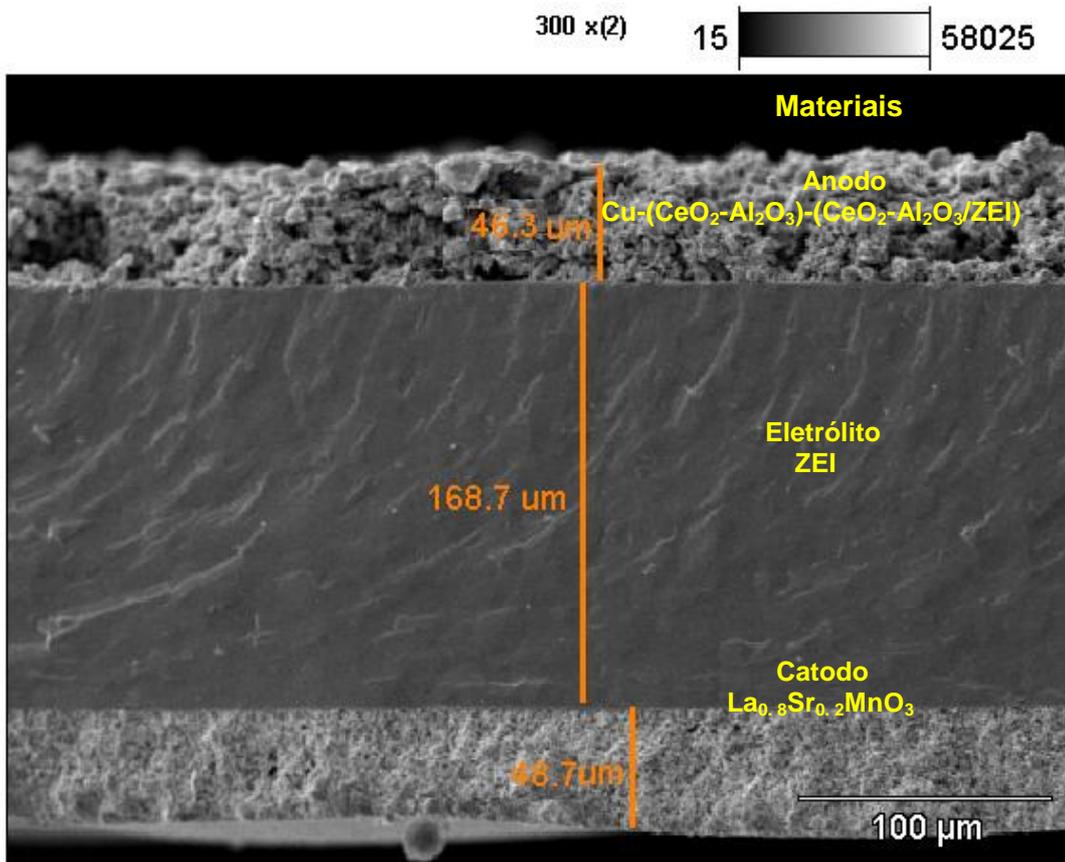


Figura 86: Micrografia eletrônica de varredura da seção transversal da PaCOS unitária, mostrando a espessura dos elementos constituintes.

7.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura do Catodo

Na Figura 87 (a) e (b) apresentam-se imagens da secção transversal do catodo de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, suspensão cerâmica comercial, com aumentos de 2000x e 5000x, respectivamente. Observa-se uma boa aderência do catodo ao eletrólito suporte, com microestrutura bastante homogênea. Os poros são bem distribuídos na amostra, porém, apresentam-se com menores tamanhos e quantidade em relação ao anodo.

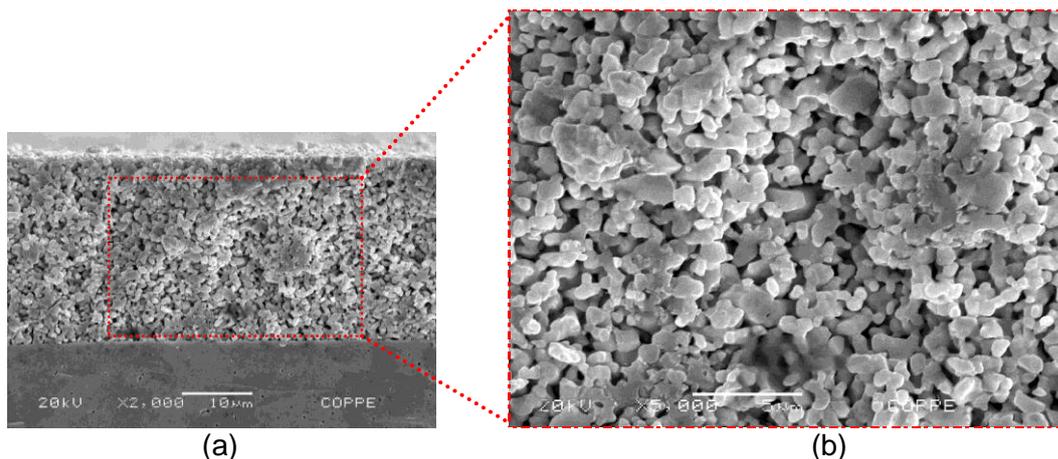


Figura 87: Micrografia eletrônica de varredura da secção transversal do catodo, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, aumentos: (a) 2000x e (b) 5000x.

7.1.5. Desempenho Eletroquímico e Cromatográfico da PaCOS Cu-($\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZEI)/ZE/LSM}$

As Figuras 88 (a e b) mostram as curvas de potencial e densidade de potência versus densidade de corrente para a PaCOS operada com $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ anidro e H_2 , respectivamente, a 800, 850, 900 e 950 °C. Observa-se que, à medida que se eleva a temperatura de operação, o desempenho da PaCOS melhora. Como esperado, melhores resultados foram obtidos para a PaCOS operada com H_2 , no entanto, o desempenho da PaCOS operada com $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ foi muito significativo, considerando que não ocorreu depósito de carbono no anodo eletrocatalisador de forma marcante e que a pilha a combustível possui um eletrólito altamente espesso, como mostrado na Figura 86. A redução do desempenho da PaCOS operada com etanol direto em relação à PaCOS operada com hidrogênio pode estar relacionada ao maior peso das

moléculas de etanol e dos produtos obtidos pela decomposição térmica e eletroquímica ou até mesmo pela oxidação parcial das moléculas do combustível, que induz difusão mais lenta do gás combustível, aumentando a polarização por concentração. Este fato pode também estar conexo com a taxa relativa em que estes combustíveis são capazes de se reduzir na superfície do anodo. Hidrogênio é, obviamente, mais reativo e mais efetivo para a redução.

O potencial em circuito aberto (PCA), para a PaCOS alimentada com hidrogênio foi igual a 1,00 V nas temperaturas de 800, 850 e 1,05 V, quando a PaCOS foi testada a 900 e 950 °C. Após a operação da pilha a combustível alimentada diretamente com etanol anidro, os valores de PCA observados para cada temperatura foram: 0,99 V a 800 °C; 1,00 V a 850 °C; 1,01 V a 900 °C e 1,03V a 950 °C.

A densidade de potência máxima alcançada, com as PaCOS alimentadas com hidrogênio nas quatro temperaturas testadas na faixa de 800-950 °C foram iguais a 204,05; 229,68; 296,88 e 424,65 mW.cm⁻² em 0,75; 0,79; 0,59 e 0,57 V, respectivamente. Após a alimentação da PaCOS diretamente com etanol anidro, as densidades de potência máximas observadas foram menores e atingiram, nas mesmas faixas de temperaturas de operação, os valores de 155,38; 162,07; 185,16 e 188,07 mW.cm⁻² em 0,66; 0,66; 0,71 e 0,71 V, respectivamente.

É provável, que as moléculas de gás mais pesadas e mais complexas, presentes na região do anodo da pilha a combustível abastecida diretamente com etanol, afete tanto o PCA quanto a densidade de potência de saída, especialmente a última, devido ao menor potencial e corrente retirados do dispositivo. Parte do etanol fornecido à PaCOS, se decompõe termicamente em seu caminho para a câmara do anodo e parte é convertido eletrocataliticamente no volume do anodo. Como resultado disso, as reações eletroquímicas que ocorrem na região de tripla fase reacional do anodo, na presença de etanol, dióxido de carbono, metano, eteno, etano e hidrogênio, entre outros produtos, são certamente menos eficazes para liberar elétrons para compor o fluxo principal de corrente do que se o hidrogênio puro é oxidado no anodo

da pilha de combustível. No entanto, o anodo eletrocatalisador utilizado foi consistentemente eficaz para manter uma produção estável de densidade de potência por proximadamente 200 horas de funcionamento no âmbito da alimentação direta de etanol em todas as temperaturas testadas. As condições de entrada do fluxo do combustível e a distribuição de temperatura são também fatores importantes que contribuem para a definição do principal rendimento eletroquímico da pilha a combustível.

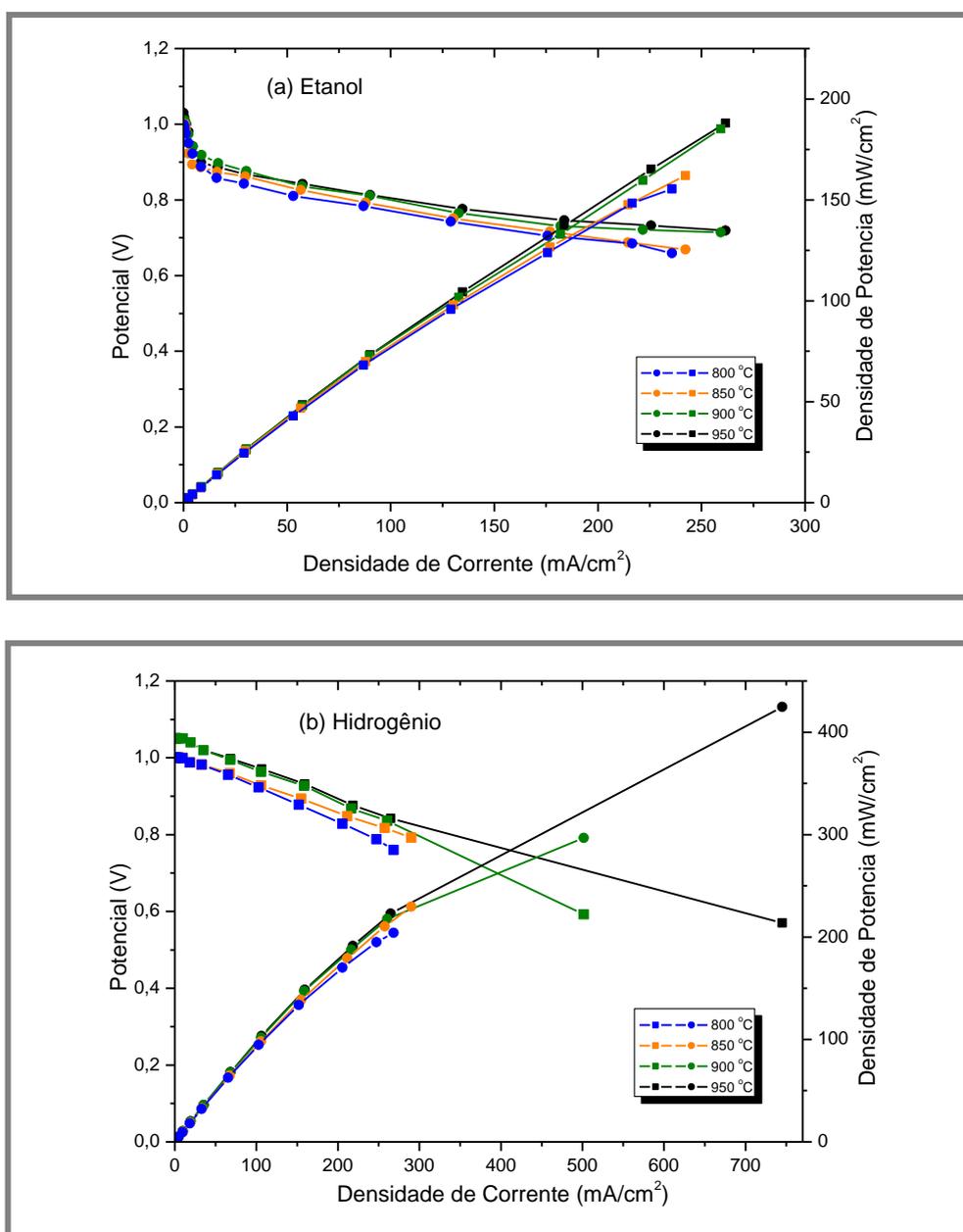


Figura 88: Curvas de densidade de potência e potencial versus densidade de corrente para a PaCOS, Cu-(CeO₂-Al₂O₃)-(CeO₂Al₂O₃-ZEI)/ZEI/LSM, operada com C₂H₅OH (a) e H₂ (b).

Os efluentes das reações eletroquímicas da PaCOS alimentada diretamente com etanol puro, nas temperaturas de 750, 850 e 950°C foram, então, analisados na densidade de potência máxima através de cromatografia gasosa, como apresentado na Figura 89.

Através desta análise, observou-se que em todas as temperaturas de operação da PaCOS, o etanol foi completamente decomposto em CH_4 , H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , CO e CO_2 . A presença de água foi observada no sistema, mas não foi possível quantificá-la. Com o aumento da temperatura de operação e da densidade de potência da PaCOS, verificou-se o aumento da concentração de CH_4 , CO_2 e CO . Embora uma ligeira redução na concentração de C_2H_4 e C_2H_6 tenha sido observada, significativas quantidades destes hidrocarbonetos permanecem até a temperatura de operação mais elevada 950 °C.

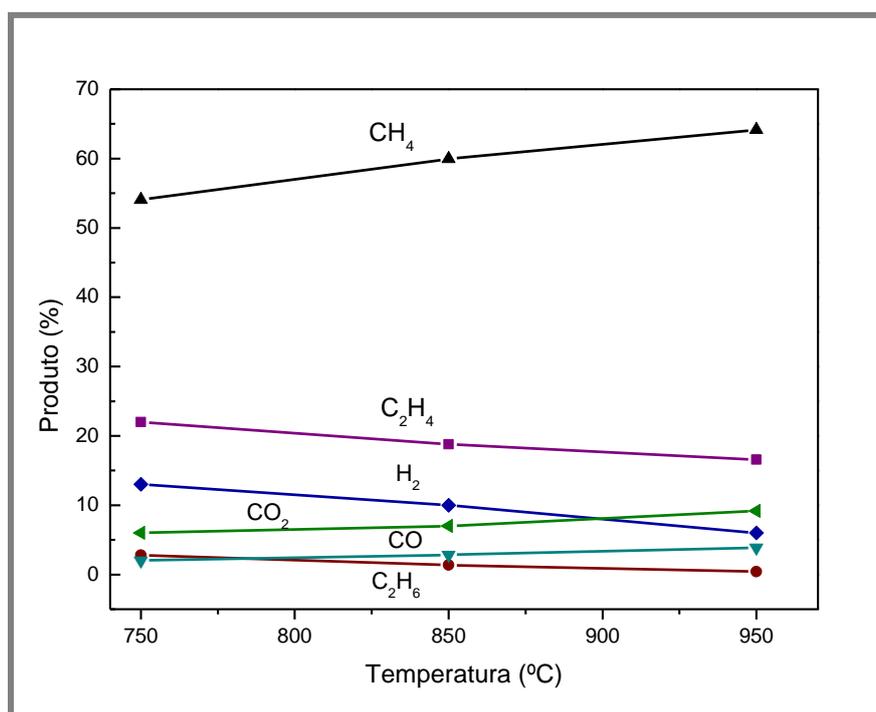


Figura 89: Produtos da reação eletroquímica do etanol em 750, 850 e 950 °C usando a PaCOS unitária com anodo $\text{Cu}-(\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3)-(\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZEI})$.

Baseado nestes resultados pode-se dizer que a conversão do etanol segue por um caminho diferente da oxidação direta, ou seja, por craqueamento seguido por

oxidação eletroquímica dos produtos craqueados. Além disso, o potencial de Nernst, calculado, considerando a oxidação direta do etanol, reação 11, e pressão de 1atm, como apresentado na Figura 90, mostra que o potencial em circuito aberto para a PaCOS operada com hidrogênio é compatível com o calculado, no entanto, o PCA obtido para a PaCOS operada com etanol anidro é bem menor que o previsto pela termodinâmica. Interpreta-se o menor PCA como resultado do fato de que a oxidação do combustível pode ocorrer em múltiplas etapas, de modo que o equilíbrio é estabelecido entre os produtos da decomposição e da oxidação parcial. O PCA varia de acordo com a mudança na composição do gás na proximidade do anodo.

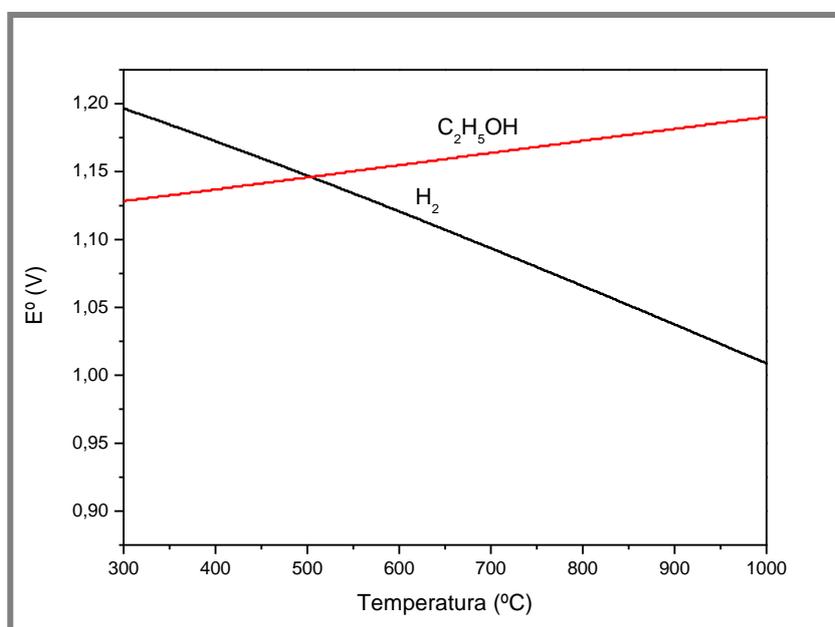


Figura 90: Potencial padrão calculado considerando a oxidação direta do etanol e hidrogênio.

Assim, para a utilização direta de etanol em uma PaCOS, os processos que geram a mistura de gases no compartimento anódico são a decomposição térmica e eletrocatalítica do álcool. O processo precedente depende do regime do fluxo e do perfil da temperatura da PaCOS. A decomposição eletrocatalítica é influenciada também, pelas condições da superfície do eletrodo, que atua como um eletrocatalisador.

7.2. Discussão

Os resultados obtidos através da análise dos efluentes gasosos das reações eletroquímicas da PaCOS operada com etanol anidro mostraram que, o eteno (C_2H_4), e o metano (CH_4) estiveram presentes em quantidades, significativas, em todas as temperaturas de operação. No entanto, vale ressaltar que, de acordo com a literatura [63], essas espécies são importantes precursoras da formação de carbono, conseqüentemente, esse torna-se um dos principais assuntos a ser discutido.

Uma questão primordial na operação de qualquer pilha a combustível de óxido sólido utilizando como combustível o etanol, com ou sem a adição de vapor d' água, é a exigência de que a pilha a combustível não seja contaminada por deposição de carbono. Em altas temperaturas de operação de uma PaCOS, nas condições do compartimento do anodo (isto é, $pO_2 < 10-20 \text{ atm}$ e $T > 700 \text{ }^\circ\text{C}$), o álcool pode reagir na superfície do anodo, nas placas de interconexão, e na tubulação que conduz os gases ao anodo. Além disso, podem também reagir em fase gasosa através de radicais livres, rachaduras e polimerização, formando alcatrões que precipitarão contaminando a superfície do anodo [6].

A formação de carbono sobre Ni, Fe e Co tem sido amplamente estudada [3]. Recentemente, as propriedades de Ni para a formação de carbono têm sido propostas até mesmo, para uso na fabricação de nanotubos de carbono [3]. O mecanismo em cada um desses metais envolve a deposição de carbono na superfície do metal, dissolução do carbono no volume do mesmo e, finalmente, precipitação de fibras de carbono na superfície de algumas partículas metálicas [89].

Assim, antes de estudar a estabilidade em relação à coqueificação do anodo desenvolvido no presente trabalho, parece-nos essencial estabelecer a estabilidade que pode ser obtida em anodos convencionais de Ni/ZEI. Os resultados obtidos com o anodo de Ni/ZEI, quando submetido a etanol puro nas condições de operação da PaCOS, auxiliam e complementam a discussão dos resultados.

As Figuras 91 (a e b) mostram, respectivamente, uma fotografia e uma micrografia de um anodo convencional Ni/ZEI antes de ser submetido a qualquer atmosfera redutora. Nestas, observa-se que a superfície é bastante homogênea, livre de defeitos, com alto empacotamento de partículas e com rede de grãos de zircônia e níquel interconectados, além de um bom nível de porosidade.

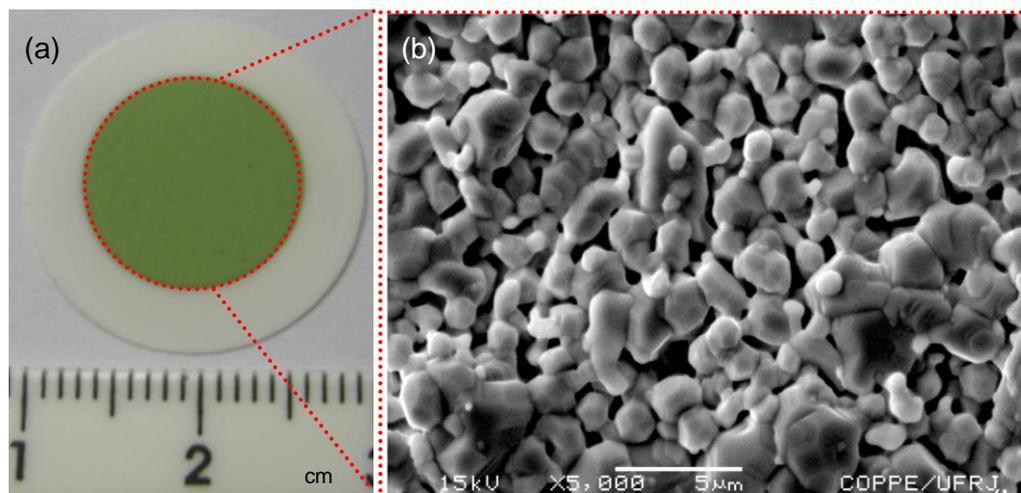
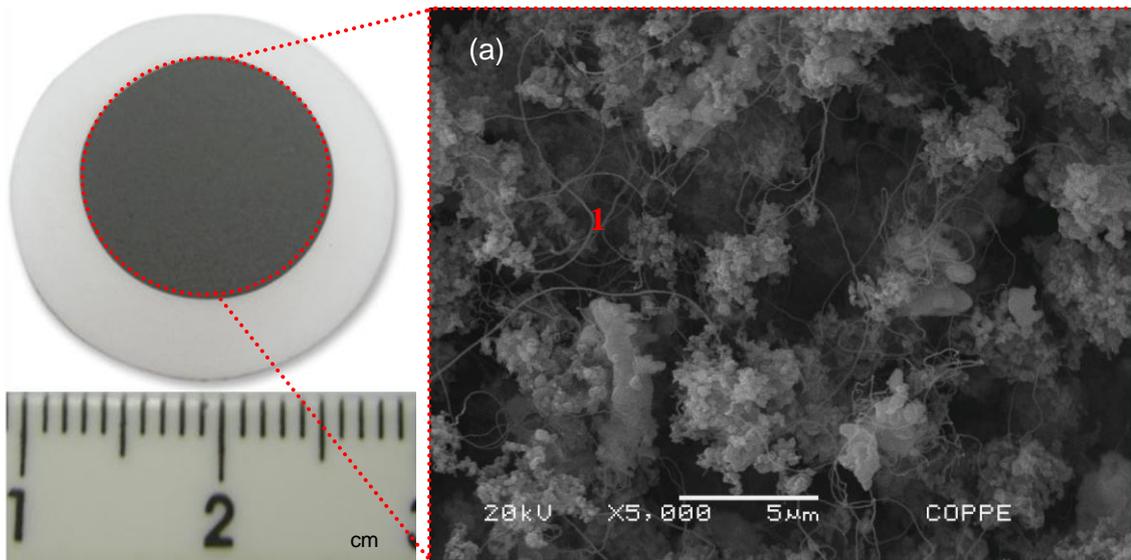


Figura 91: (a) Fotografia e (b) micrografia eletrônica de varredura de um anodo Ni/ZEI, aumento de 5000x.

Este anodo, Ni/ZEI, foi então, reduzido em atmosfera de hidrogênio e exposto a etanol anidro por uma hora a 750 °C. O problema da formação de carbono neste anodo é demonstrado pelos resultados das Figuras 92 e 93, que apresentam a microestrutura do anodo Ni/ZEI, tomada por numerosas fibras de carbono.

Estas fibras de carbono foram analisadas por EDS, considerando o mapeamento da linha $K\alpha$ dos elementos C, Ni e Zr. Três pontos, (1), (2) e (3), foram analisados quanto à presença destes elementos. Ponto (1), Figura 92, e pontos (2) e (3), Figura 93. Em todos os pontos, vê-se a incidência de altas concentrações de C na superfície do anodo, indicando que, provavelmente, não somente fibras de carbono são formadas, mas outras diferentes morfologias de carbono possam estar presentes.



(b)

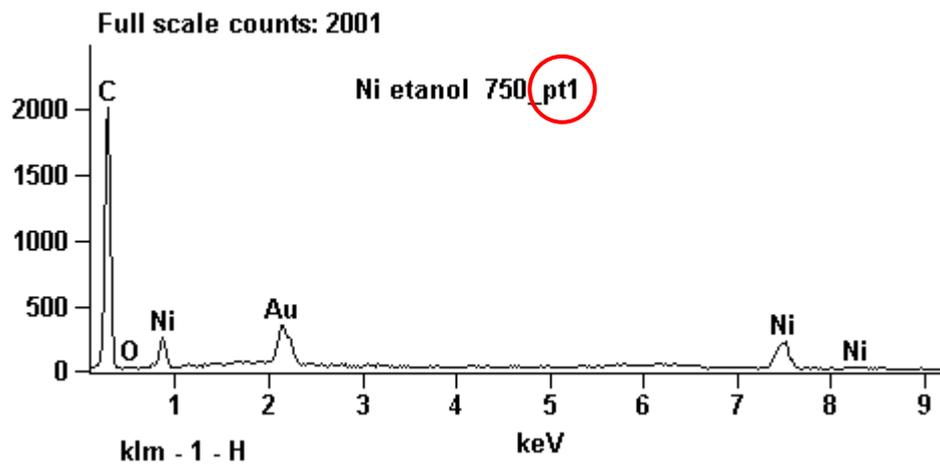
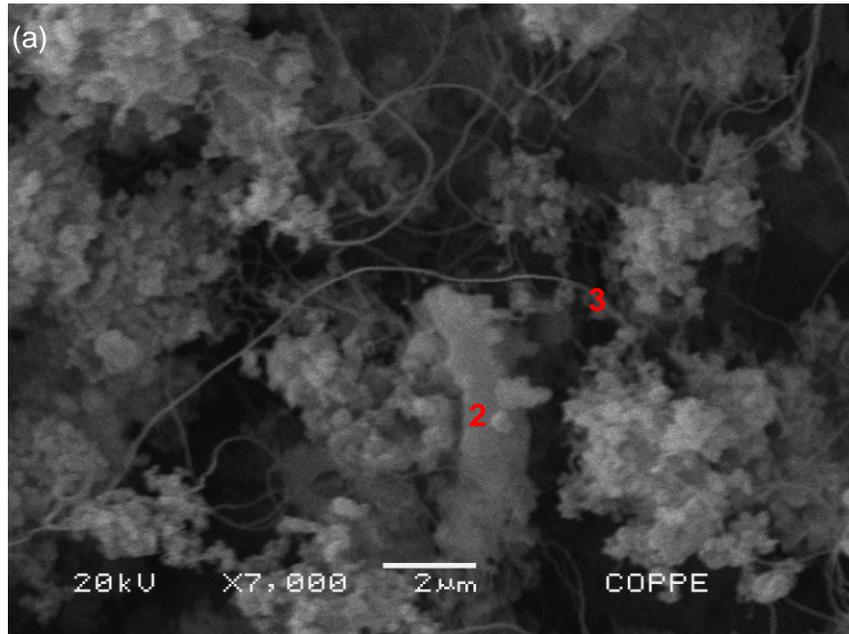


Figura 92: (a) Micrografia eletrônica de varredura, aumento 5000x, do anodo Ni/ZEI após exposição ao etanol puro por uma hora e (b) espectro do EDS na linha $K\alpha$ dos elementos existentes no ponto 1.

A micrografia do perfil da meia PaCOS com o anodo de Ni/ZEI, exposto ao etanol anidro a 750 °C, é apresentada na Figura 94. Através desta micrografia, é possível observar o crescimento das fibras de carbono sobre o níquel metálico. A formação de fibras de carbono sobre Ni ocorre mais rapidamente do que a reação de remoção de carbono por meio de vapor, devido à ausência de água no combustível.



(b)

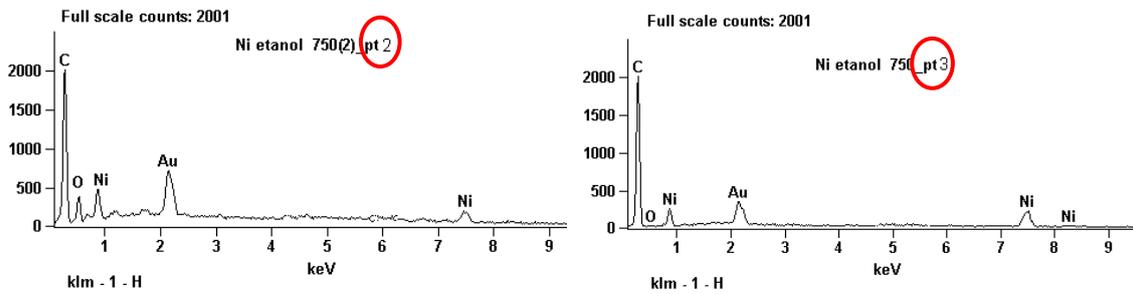


Figura 93: (a) Micrografia eletrônica de varredura, aumento 7000x, do anodo Ni-ZEI após exposição ao etanol puro por uma hora e (b) espectro do EDS na linha K α dos elementos existentes no ponto 2 e 3.

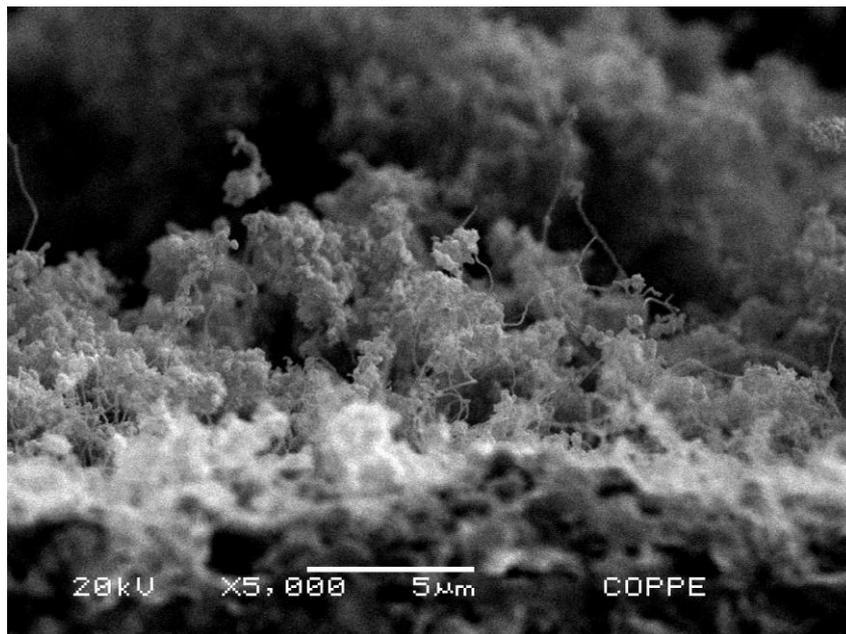


Figura 94: Micrografia eletrônica de varredura, aumento 5000x, do perfil da meia PaCOS com anodo Ni/ZEI após exposição ao etanol anidro.

O motivo que torna a utilização direta de etanol anidro no anodo de Ni/ZEI inaceitável é mais uma vez demonstrado nas Figuras 95 (a) e (b). A Figura 95 (b) mostra a micrografia da região circulada na fotografia da Figura 95 (a), do anodo de cermet Ni/ZEI operado com etanol anidro por 1 hora a 950 °C. O anodo de cermet Ni/ZEI teve sua superfície e microestrutura totalmente destruídas pelo carbono, confirmando dados obtidos na literatura [80, 87], onde foi relatado que em temperaturas acima de 700 °C a maior parte do carbono desativa as partículas de Ni, causando um aumento de volume que pode levar, eventualmente, à ocorrência de trincas e/ou de delaminação do anodo e do eletrólito da PaCOS. Este fato ocorre provavelmente, devido à expansão do Ni após a formação de Carbetto de níquel (NiC) [4, 30]. Algumas fibras de carbono são observadas, porém em quantidade muito inferior às observadas para o anodo exposto ao etanol na temperatura de 750 °C.

Obviamente, o cermet Ni/ZEI não é estável para o funcionamento da PaCOS com etanol puro. No entanto, a formação de carbono é, também, geralmente grave com outros hidrocarbonetos.

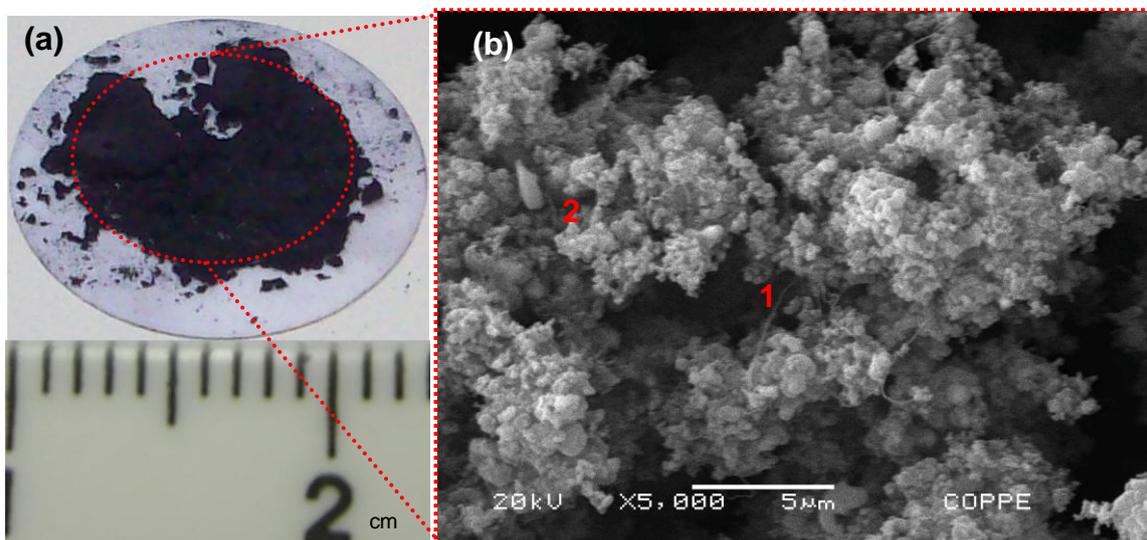


Figura 95: (a) Fotografia e (b) micrografia eletrônica de varredura, aumento 5000x, do anodo de Ni/ZEI após exposição ao etanol a 950 °C, por uma hora.

A microestrutura deste anodo foi também analisada por EDS, considerando o mapeamento da linha K α dos elementos C, Ni Zr. Dois pontos, (1) e (2), marcados na

Figura 95 (b), foram analisados quanto à presença destes elementos e são apresentados na Figura 96. Em ambos os pontos analisados, vê-se a incidência de altas concentrações de C no anodo, indicando que a quantidade de carbono formada no anodo cermet de níquel/ZEI é totalmente inaceitável ao operar com etanol como combustível.

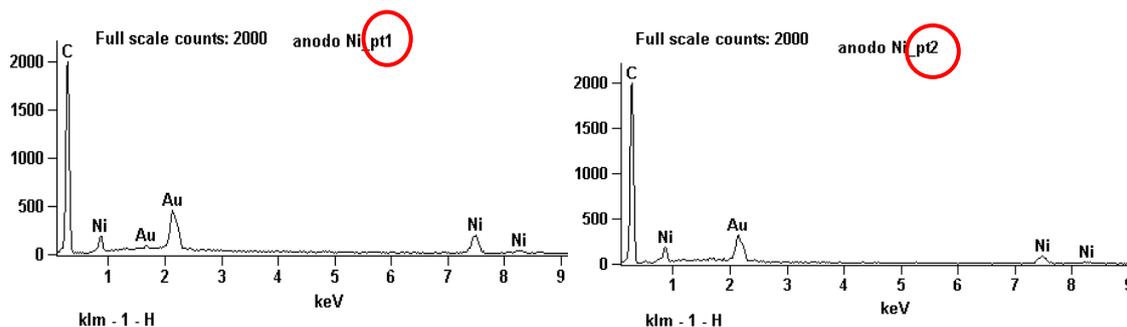


Figura 96: Espectro do EDS na linha K α dos elementos existentes nos pontos 1 e 2, apresentados na micrografia eletrônica de varredura do anodo de Ni/ZEI, Figura 95 (b).

Esta análise de EDS, portanto, revelou a presença de grande quantidade de carbono, aproximadamente 83%, como apresentada na Figura 97. As composições obtidas por EDS são somente semi-quantitativas e são reportadas, neste trabalho, para dar uma estimativa aproximada da quantidade de carbono formada no anodo de cermet de níquel/ZEI submetido ao etanol a 950 °C.

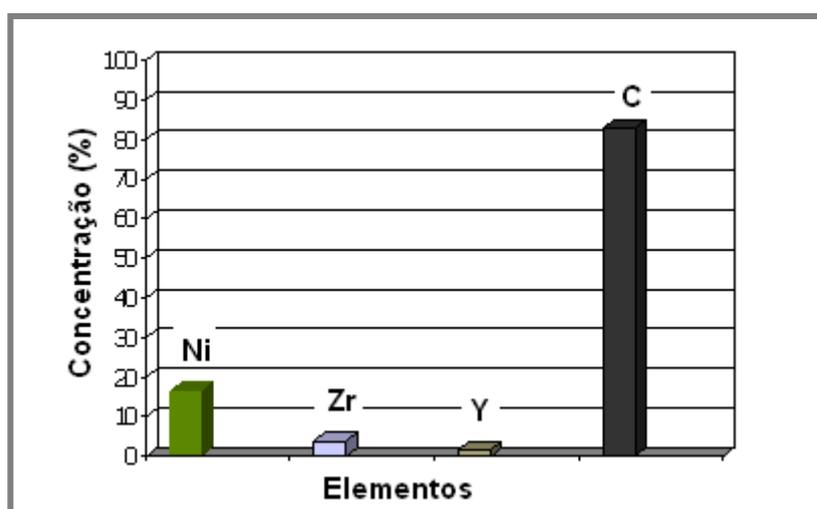


Figura 97: Estimativa das quantidades, obtidas por EDS, dos elementos presentes na microestrutura do anodo cermet Ni/ZEI após exposição ao etanol a 950 °C.

De acordo com McIntosh *et al.* [3], compostos carbonados podem também se formar na ausência de um eletrocatalisador por radicais livres, reações de condensação em fase gasosa. A formação deste carbono pirolítico é mais conhecida em reatores de reforma a vapor, onde podem ser controlados até certo ponto, minimizando o volume livre dentro da câmara do reator [3].

Os compostos formados por reações de radicais livres tendem a ser bastante diferentes do carbono grafítico formado por eletrocatalisadores metálicos. Além disso, o carbono formado por pirólise em fase gasosa é quimicamente diferente daquele formado cataliticamente sobre o Ni. É importante reconhecer que o carbono obtido por pirólise forma-se na superfície e não no volume do material.

Devido a isso, a pirólise, provavelmente, não resulta em corrosão nas superfícies em que o etanol é exposto. Além disso, em anodo poroso de cermet de Ni/ZEI, a formação de fibras de carbono pode levar à fratura do eletrodo causada pelas tensões induzidas por estas, como discutido anteriormente. Tais problemas não ocorrem na deposição de carbono pirolítico.

Para melhor compreensão do mecanismo de decomposição térmica do etanol em altas temperaturas, realizaram-se análises onde o etanol anidro, nas mesmas condições e concentrações utilizadas quando em operação da PaCOS, foi submetido às temperaturas de 700, 750, 800, 900 e 950 °C em um reator de quartzo. O carbono originário da fase gasosa (carbono pirolítico) é apresentado nas Figuras 98 (a - e). Como pode-se observar, a formação de carbono aumenta com o aumento da temperatura. A 700 °C, menor temperatura utilizada, não foi observado (visivelmente) a formação de carbono. A partir daí, a produção de carbono aumentou progressivamente com a elevação da temperatura.

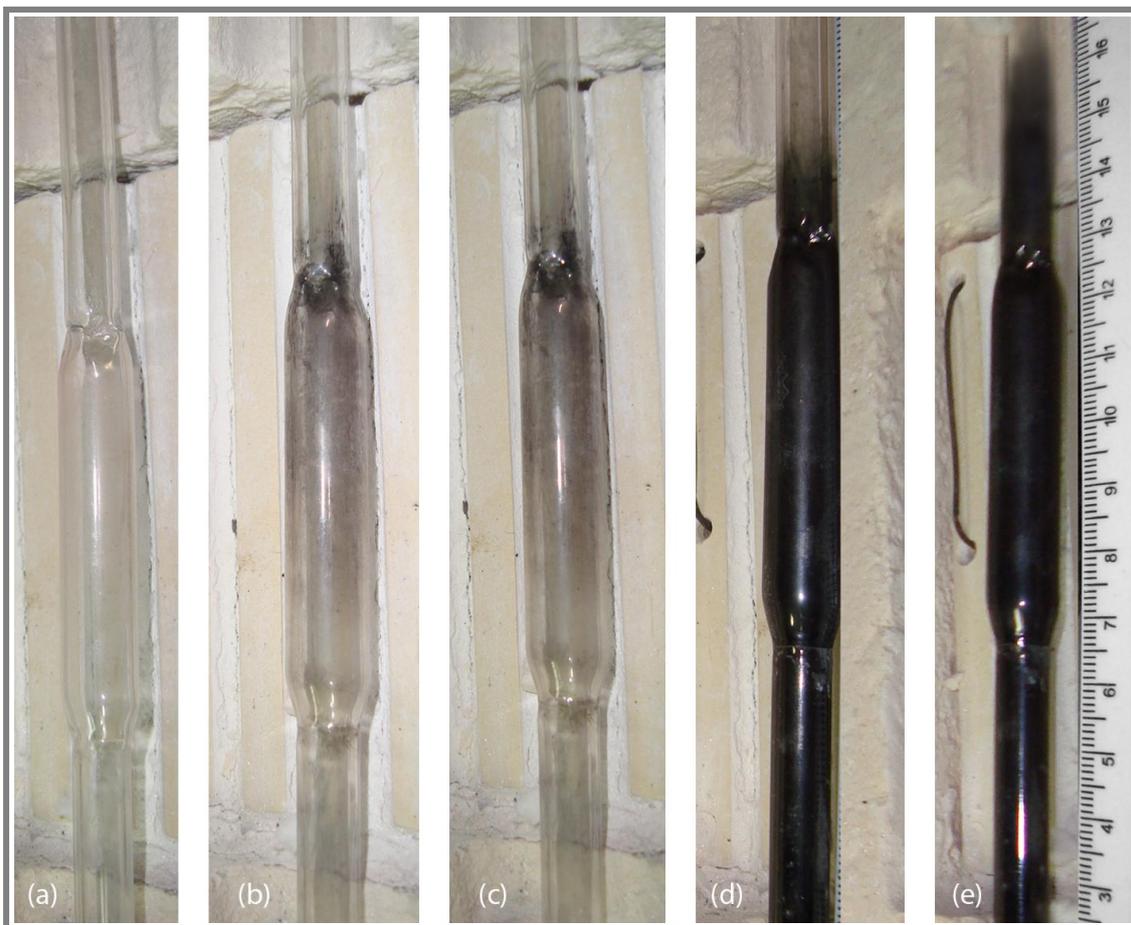


Figura 98: Fotografia de um reator de quartzo mostrando a deposição de carbono pirolítico nas temperaturas de 700 °C (a), 750 °C (b), 800 °C (c), 900 °C (d) e 950 °C (e).

As Figuras 99 (a) e (b) apresentam micrografias do carbono formado no tubo de quartzo quando o etanol foi submetido a 950 °C. Este material foi analisado por espectroscopia de energia dispersiva, considerando o mapeamento da linha $K\alpha$ do elemento C. Dois pontos, (1) e (2), foram avaliados quanto à presença deste elemento. Observou-se somente a incidência de altas concentrações de C, não sendo detectado nenhum outro elemento.

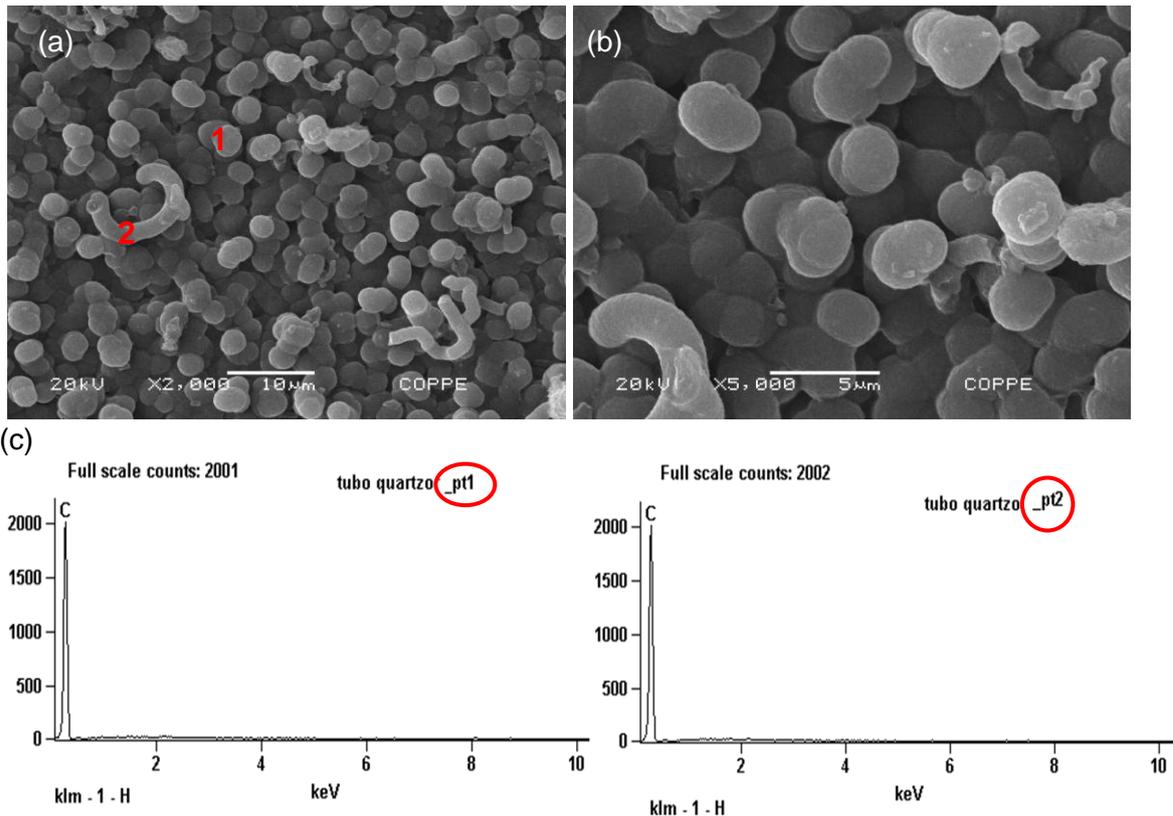


Figura 99: Micrografia eletrônica de varredura do carbono depositado no tubo de quartzo, aumentos: 2000x (a) e 5000x (b), e EDS do carbono pirolítico (c).

Através de uma análise visual da morfologia, acredita-se que o carbono formado seja fuligem, o qual cresce, aglomera e se condensa na superfície do tubo. Para confirmar esta observação, foram realizadas análises cromatográficas com o objetivo de conhecer as espécies precursoras produzidas durante a formação deste carbono. As análises foram processadas considerando as temperaturas típicas de operação da PaCOS (isto é, $> 700\text{ }^{\circ}\text{C}$), e os principais produtos observados foram CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , CO e H_2 . Com o aumento da temperatura, aumenta a concentração de CH_4 e reduz, ligeiramente, a de C_2H_4 , como observado no gráfico da Figura 100. Etanol foi quase completamente decomposto, sendo somente uma pequena concentração observada a $750\text{ }^{\circ}\text{C}$. Este resultado está de acordo com as observações apresentadas nas referências [68, 81], que relatam que a formação da fuligem envolve a formação de espécies precursoras, incluindo eteno, etano e metano.

Esta análise fez-se necessária devido ao fato de que uma vez que o carbono pirolítico é formado nos canais de fluxo, este pode precipitar-se na superfície do anodo.

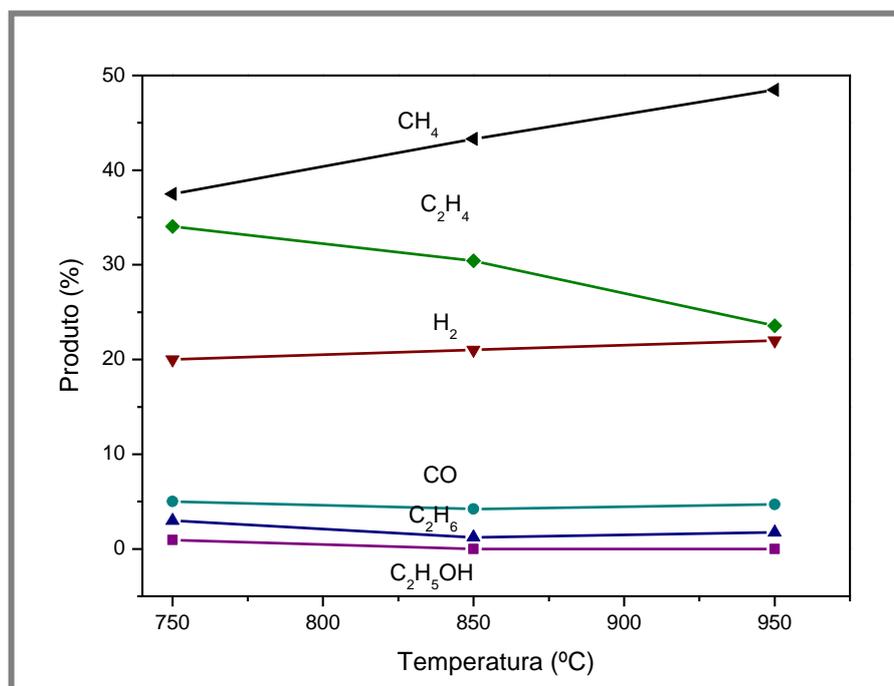


Figura 100: Efluentes gasosos da reação de decomposição térmica de etanol.

A partir destas análises, pode-se dizer que, para a utilização direta de etanol em PaCOS, é necessário o desenvolvimento de anodos que possam oxidar todas as espécies produzidas pela sua pirólise, decomposição eletrocatalítica e reforma, e tolerar a presença de carbono. Isto é particularmente desejável se os depósitos de carbono não alterarem e/ou danificarem a microestrutura dos anodos, de modo que o desempenho inicial possa ser recuperado através da variação das condições operacionais (por exemplo, purgar o anodo ocasionalmente com H₂ umidificado).

Um dos motivos de utilizar, neste trabalho, anodos a base de Cu para a utilização direta de etanol, enquanto os anodos cermetes a base de Níquel não são bem sucedidos, é graficamente apresentado na Figura 101, que mostra uma fotografia do anodo Cu-(CeO₂-Al₂O₃)-(CeO₂-Al₂O₃-ZEI) após operação na PaCOS com etanol anidro a 750 °C por aproximadamente 200 horas. Através desta Figura, não é possível

observar nenhuma evidência de depósito de carbono. Enquanto o anodo a base de Cu foi essencialmente inafetado por esse tratamento, o cermet de Ni/ZEI teve sua superfície e microestrutura totalmente coberta por fibras de carbono, como apresentado anteriormente nas Figuras (92-94).



Figura 101: Fotografia do anodo Cu-(CeO₂-Al₂O₃)-(CeO₂-Al₂O₃-ZEI) após operação da PaCOS a 750 °C em atmosfera de C₂H₅OH puro.

Para confirmar se realmente a microestrutura do anodo operado a 750 °C não foi afetada pelo carbono, realizou-se análise microestrutural juntamente com espectroscopia de energia dispersiva, como apresentado na Figura 102 (a e b). A Figura 102 (b) é uma ampliação da região pontilhada na Figura 102 (a). Na análise de EDS, dois pontos foram analisados quanto à presença dos elementos Cu, Ce, Al, Zr e C. Observa-se a incidência de altas concentrações de Cu, sendo observados, também, os elementos Ce e Al, os quais aparecem em menores concentrações devido ao fato da análise ter sido realizada na superfície da amostra. Um pequeno vestígio de C, com pico não definido, aparece com intensidade muito menor que os demais elementos, não prejudicando o desempenho da PaCOS. A análise de EDS, no entanto, revelou a presença de pequenas quantidades de carbono (<3% em peso). As

composições obtidas por EDS são apenas semi-quantitativas e são relatadas apenas para dar uma estimativa aproximada da quantidade de carbono depositada sobre os anodos.

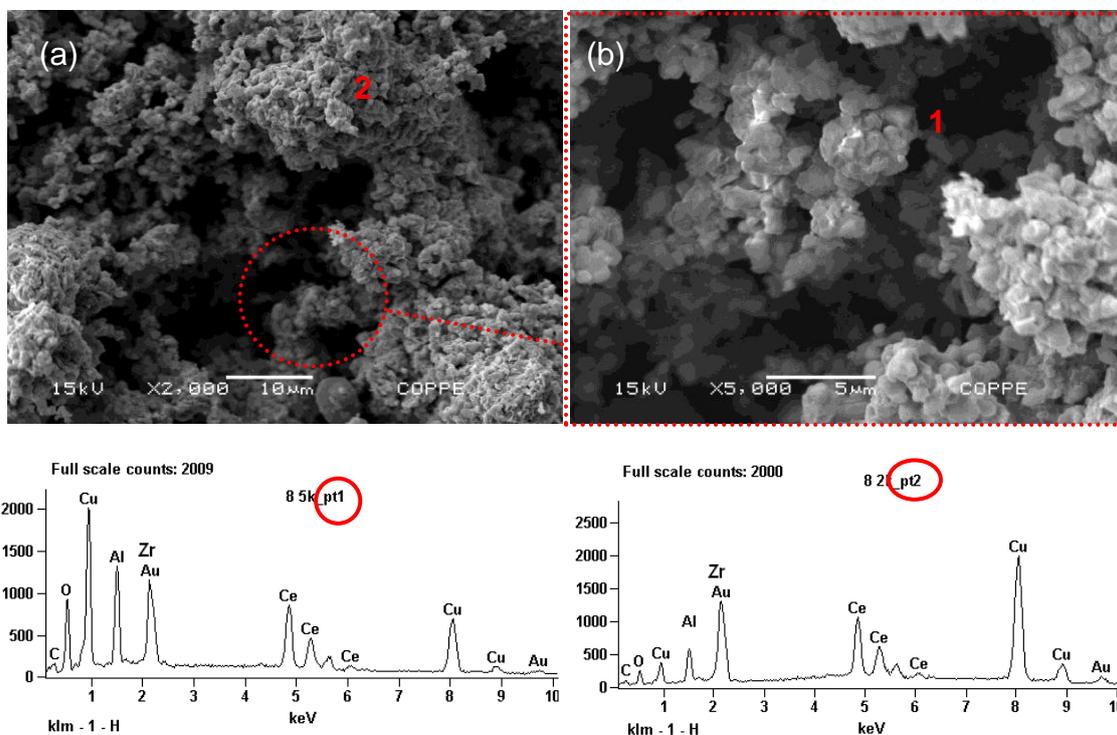


Figura 102: Microscopia eletrônica de varredura, aumentos: 2.000x (a) e 5.000x (b) e EDS do anodo Cu-(CeO₂-Al₂O₃)-(CeO₂Al₂O₃-ZEI) após operação da PaCOS a 750°C em atmosfera de C₂H₅OH puro.

De acordo com Gorte *et al.* [4, 30], apesar do carbono poder se formar sobre o Cu quando é exposto a hidrocarbonetos e alcoóis em altas temperaturas, é importante notar que há uma diferença fundamental no processo de formação de carbono sobre o Cu comparado aos outros metais tais como: Ni, Co e Fe. A evolução do carbono no volume do metal pode produzir pressões muito altas, o que pode causar fratura do material, como aconteceu nas análises realizadas neste trabalho, mostrado na Figura 95.

No caso do Cu, o carbono parece formar-se por simples deposição de compostos de carbono na superfície. Por exemplo, quando o anodo de Cu-(CeO₂-Al₂O₃)-(CeO₂-Al₂O₃-ZEI) foi exposto ao etanol puro a 950 °C durante várias horas (aproximadamente 200 horas), observou-se a presença de uma camada de grafite

brilhante sobre o Cu, Figura 103, porém, o anodo permaneceu íntegro e a remoção física da camada de grafite, raspando-a, revelou o anodo inalterado, como mostrado nas micrografias apresentadas nas Figuras 104, (a e b) superfície, e (c e d) secção transversal. A importância desta observação é que os danos físicos causados pela formação de carbono no anodo de cermets de Ni/ZEI não parecem representar um problema neste anodo a base de Cu.

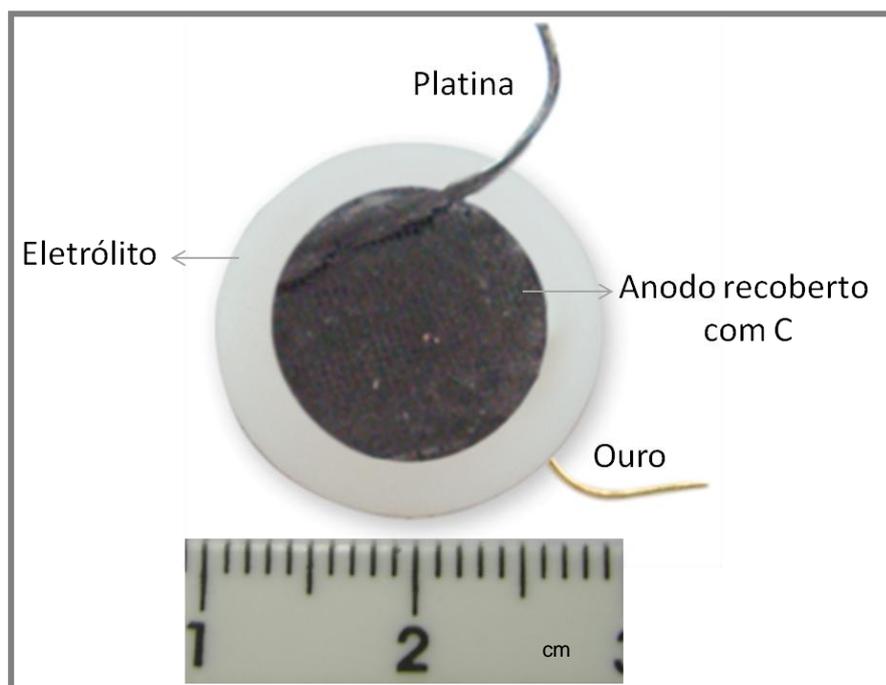


Figura 103: Fotografia do anodo de $(\text{Cu-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3)\text{-(CeO}_2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZEI)}$ após operação da PaCOS a 950 °C em atmosfera de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ puro.

Este anodo foi analisado por espectroscopia de energia dispersiva, considerando o mapeamento da linha $K\alpha$ dos elementos, Ce, Zr, O, Cu e Al. Duas regiões, (1) secção transversal e (2) superfície, foram avaliadas quanto à presença destes elementos. Através da análise de superfície, observa-se, somente, a incidência de altas concentrações de Cu, indicando que há um enriquecimento de cobre na superfície do anodo. Isso ocorre devido às forças capilares que trazem a solução de nitrato de cobre para a superfície do corpo poroso durante o processo de secagem. No entanto, a secção transversal revela a presença de todos os elementos químicos constituintes do anodo. Picos referentes ao Au ocorrem devido ao recobrimento da

amostra com ouro para realização da análise. Embora uma considerável quantidade de fuligem fosse depositada, visivelmente, na parede do tubo de alumina (reator), a microestrutura do anodo apresenta somente vestígios de carbono.

É provável que a sinterização de algumas partículas de cobre ocorra durante a operação da PaCOS, especialmente em temperaturas superiores a 700 °C [16]. No entanto, de acordo com as micrografias do anodo, após operação da PaCOS a 950 °C, o filme de cobre, tanto na superfície (Figuras a e b) quanto no volume do anodo (Figuras c e d), não sinterizou em partículas grandes e isoladas de cobre, de maneira que pudesse obstruir os poros do anodo prejudicando o desempenho através do aumento da resistência ôhmica, conforme reportado na literatura por [192].

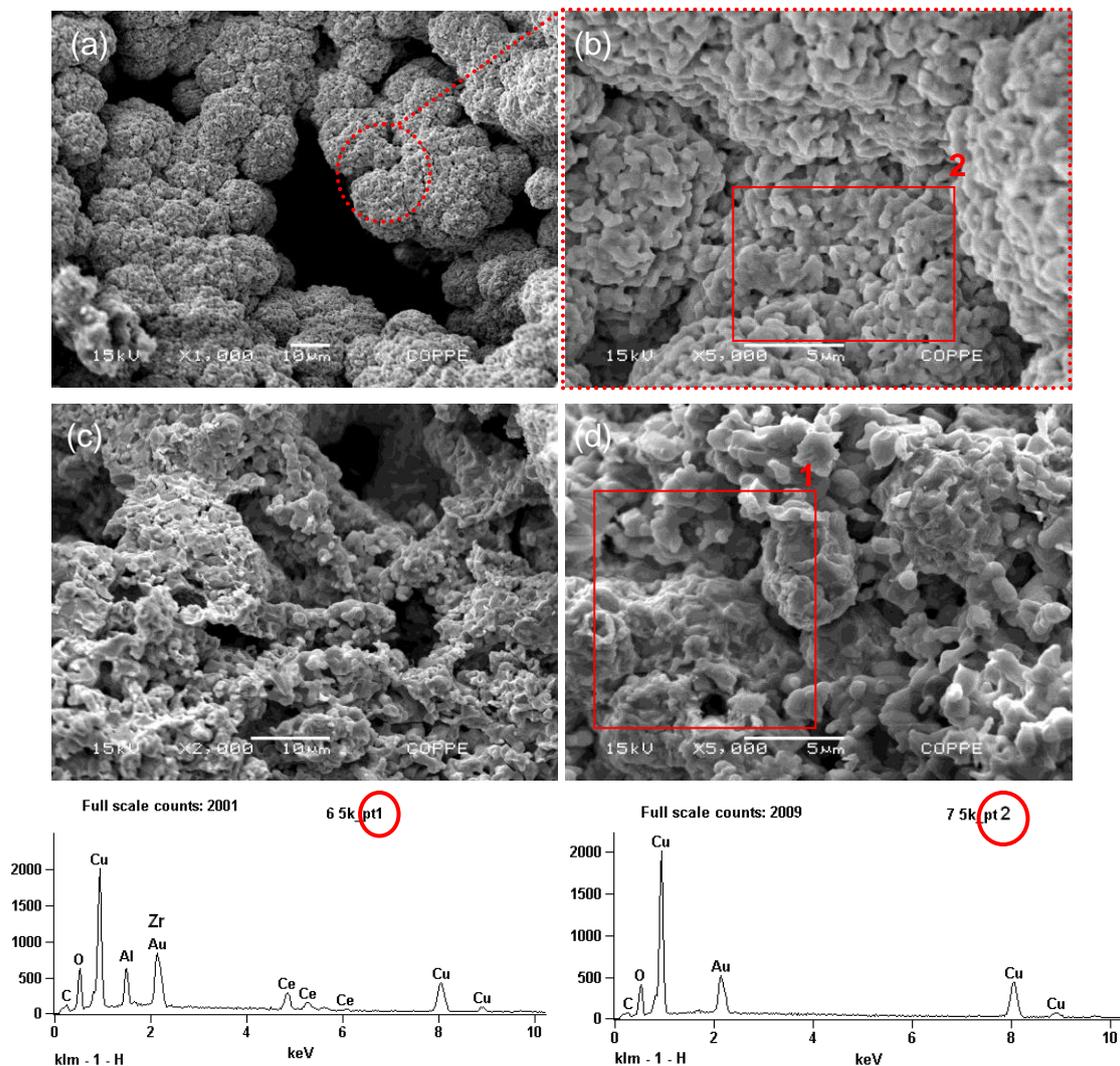
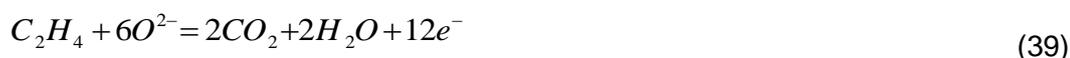


Figura 104: Microscopia eletrônica de varredura, (a) e (b) superfície, (c) e (d) secção transversal, e EDS do anodo Cu-(CeO₂-Al₂O₃)-(CeO₂-Al₂O₃-ZEI) após operação da PaCOS a 950 °C em atmosfera de C₂H₅OH puro.

Observando os resultados obtidos com a análise dos efluentes gasosos (Figura 89), acredita-se que o metano pode ter sido formado por decomposição do etanol (reação 20), ou por metanação (reações 35 e 36). Eteno e etano podem ter sido produzidos pela desidratação do etanol (Equação 19) e pela hidrogenação do eteno (Equação 34), respectivamente [206].



Os íons de oxigênio podem reagir com qualquer uma das espécies do sistema (H_2 , CO , CH_4 , CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6). Neste caso, as seguintes reações anódicas, considerando a oxidação total, são possíveis na PaCOS com eletrólito condutor de íons O^{2-} .



O aumento no teor de CO_2 sem o conseqüente aumento no teor de H_2 pode ser devido à ocorrência da decomposição do monóxido de carbono via reação de Boudouard (Equação 24). Como a quantidade de CO formado dentro da PaCOS aumenta, a reação de Boudouard também aumenta, favorecendo a produção de carbono. O CO produzido pela reação de Boudouard pode reagir com O^{2-} , (Equação

41), na interface eletrodo/eletrólito contribuindo para o aumento da geração de energia elétrica.



Assim, quando a PaCOS é operada com utilização direta do combustível etanol, é necessário considerar que parte das espécies gasosas que são produzidas é também consumida pela reação eletroquímica, produzindo água e eletricidade. Comparando os produtos da reação eletroquímica, apresentados na Figura 89, com os obtidos através da reação térmica, Figura 100, observa-se uma redução na concentração de H₂ quando a PaCOS foi operada com etanol anidro, Figura 89, mostrando que o hidrogênio pode ter sido um dos principais produtos consumidos pela reação eletroquímica. Com o aumento da temperatura de operação, mais H₂ é consumido e maior é o desempenho da PaCOS. Com o aumento do consumo de hidrogênio, a concentração de dióxido de carbono aumenta, enquanto que a concentração de monóxido de carbono diminui.

O desvio dos resultados experimentais, apresentados neste trabalho, em relação aos dados termodinâmicos, que prevêem que a formação de carbono é favorecida com a redução da temperatura (em torno de 600 °C), pode estar relacionado ao fato de que a formação de carbono ocorreu, principalmente, via metano (Equação 23), eteno (Equação 22) e etano (Equação 21), pelos produtos obtidos pela decomposição do etanol e ou pela oxidação parcial do metano (Equações 42 - 44) no anodo eletrocatalisador. À medida que a temperatura de operação da PaCOS aumenta a deposição de carbono torna-se favorável, bem como o aumento da concentração do metano. Eteno e etano mantêm-se em considerável quantidade. Como grande parte do etanol foi convertida a metano e eteno, a formação de hidrogênio foi muito baixa.



Os resultados obtidos no atual trabalho confirmam que o anodo a base de Ni/ZEI não é ideal para a utilização direta de etanol anidro em PaCOS, pois este, eletrocatalisa a formação de carbono nas temperaturas de operação da PaCOS. Por outro lado, os anodos de Cu-(CeO₂-ZEI) e Cu-(CeO₂-Al₂O₃)-(CeO₂-Al₂O₃-ZEI) mostraram ser resistentes à deposição de carbono por um longo período de operação da PaCOS em etanol anidro.

Cimenti e Hill [63] publicaram um trabalho referente à utilização direta de etanol em anodos de Cu-CeO₂ e Cu-Zr_{0.35}Ce_{0.65}O₂, (apresentado na seção 2.7.1.1). Neste contexto, a utilização direta se refere à alimentação de etanol puro, ou seja, sem outro agente oxidante (incluindo água). Naquele trabalho, Cimenti e Hill [63] relatam um desempenho superior do anodo Cu-Zr_{0.35}Ce_{0.65}O₂ em relação ao anodo de Cu-CeO₂. No entanto, segundo estes autores, ambos os anodos apresentam perda de desempenho devido à deposição de carbono.

No presente trabalho, pode-se verificar, que ambos os anodos desenvolvidos apresentaram resultados de desempenho eletroquímico superiores aos relatados por Cimenti e Hill. [63], mostrando também, estabilidade superior em relação à deposição de carbono. Esta estabilidade à coqueificação pode estar relacionada à capacidade de estocar oxigênio em solução sólida, Zr_{1-x}Ce_xO₂. Além disso, a propriedade redox do Zr_{1-x}Ce_xO₂ confere ao anodo eletrocatalisador mecanismos alternativos para a reação de oxidação do etanol.

A primeira observação importante sobre o desempenho dos anodos é a evidência da atividade dos óxidos nas amostras. Este resultado corrobora a importância da propriedade de cada material na atividade do anodo. Assim, vale à

pena destacar que a busca por estas composições alternativas para o anodo seguiu indicação da literatura [3, 4, 30, 53-56], onde é suposto que anodos a base de metal/céria, estão entre os mais ativos para a utilização direta de hidrocarbonetos em PaCOS. Deste modo, primeiramente foi desenvolvido o anodo metal/céria, Cu-(CeO₂-ZEI). Através do desenvolvimento deste anodo, pode-se demonstrar que é possível a utilização direta de etanol, o qual apresentou um desempenho eficaz quando operado com H₂, CH₄ ou C₂H₅OH. No entanto, os principais problemas apresentados por este material, de acordo com dados obtidos da literatura [63, 93], é a pobre estabilidade térmica da céria, que causa perda de atividade, e a sinterabilidade de cobre, que resulta na redução da condutividade eletrônica [93]. Deste modo, em razão à tendência de desativação sob alta temperatura, houve a necessidade de pesquisar materiais mais estáveis termicamente e resistentes a temperaturas acima de 900 °C por um longo período de tempo. Embora, na PaCOS, com o anodo Cu-(CeO₂-ZEI), desenvolvida e testada no presente trabalho, não tenham sido observados estes problemas, isso motivou-nos à investigação de novas composições de anodos.

Para isso, partiu-se do princípio de que o óxido de cério possui a capacidade de armazenar, transportar e liberar oxigênio que são propriedades de suma importância empregadas nas tecnologias de energia limpa, tais como as pilhas a combustível [227]. Além disso, soluções sólidas a base de céria-zircônia têm melhores propriedades eletrocatalíticas do que céria [159]. A partir destas informações, fez-se a síntese do pó eletrocatalisador CeO₂-Al₂O₃. Neste caso, a alumina contribui com a elevada área superficial e com a propriedade mecânica para sustentação do anodo. A estabilidade térmica é conseguida com a introdução de zircônia na rede da céria. Observando os resultados obtidos neste trabalho, pode-se dizer que o objetivo foi alcançado através do processamento cerâmico da misturas dos pós de CeO₂-Al₂O₃ (sintetizado) e ZEI por moagem de alta energia, produzindo uma suspensão cerâmica, a qual foi depositada e sinterizada sobre um eletrólito de ZEI a 1500 °C.

Os resultados obtidos por difração de raios X e por espectroscopia Raman (Figuras 66, 67, 70 e 71) das camadas funcionais do anodo Cu-(CeO₂-Al₂O₃)-(CeO₂-Al₂O₃-ZrO₂) indicaram claramente a formação de soluções sólidas e que essas são formadas através da inserção de íons Zr⁴⁺ com menor raio que os íons Ce⁴⁺ no reticulado da CeO₂, o que é evidenciado pelo deslocamento dos principais picos de CeO₂ com adição de ZrO₂. Resultados similares foram demonstrados por Hori *et al.* [160], Yao *et al.* [228] e Nelson *et al.* [229]. No presente trabalho, a ZrO₂ foi incorporada à CeO₂ a fim de aumentar a concentração de defeitos necessária à mobilidade do oxigênio e a estabilidade térmica. Essa última propriedade é muito importante uma vez que os anodos eletrocatalisadores de PaCOS devem suportar temperaturas elevadas sem perder propriedades reacionais. A zircônia foi introduzida na rede da céria produzindo uma solução sólida (Zr_{1-x}Ce_xO₂) de modo que as camadas funcionais 1 e 2 do anodo são compostas por um sistema CeO₂-ZrO₂/Al₂O₃ (Figuras 66 e 67).

Na literatura, não foram encontrados materiais de anodo de PaCOS com esta composição, no entanto, resultados obtidos por Kaspar *et al.* [230], mostraram uma habilidade superior dos óxidos mistos de CeO₂-ZrO₂ em relação à CeO₂ em função da área superficial e da capacidade de armazenamento e liberação de oxigênio para aplicação em catalisador automotivo.

Outra observação importante, é que nos experimentos realizados com o eletrocatalisador CeO₂-Al₂O₃, foi demonstrado que a céria pode reagir com a alumina formando CeAlO₃, dependendo da temperatura de calcinação e após tratamento de redução. Porém, não foi detectada a presença de CeAlO₃ nos anodos reduzidos que continham ZrO₂. Essa observação implica que a zircônia altamente dispersa pode prevenir a reação da céria com a alumina. Este fato é muito importante uma vez que o óxido de cério pode perder a sua capacidade de oxidação-redução quando a fase CeAlO₃ é formada.

Para avaliar se a composição de anodo é eficiente na utilização direta de etanol anidro e hidrogênio, realizou-se uma análise comparativa dos dados de densidade de

potência e corrente versus temperatura de operação das PaCOS com anodo de Cu-(CeO₂-Al₂O₃)-(CeO₂Al₂O₃-ZEI) e Cu-(CeO₂-ZEI), ambos suportados pelo eletrólito de ZEI com aproximadamente 168,7 μm de espessura. A PaCOS unitária com anodo de Cu-(CeO₂-Al₂O₃)-(CeO₂-Al₂O₃-ZEI), mostrou-se mais eficiente na geração de energia elétrica, como apresentado nas Figuras 105 e 106. A composição do anodo aumentou o desempenho da PaCOS, para todas as temperaturas, quando operada com hidrogênio e etanol. Demonstrou-se que, a substituição de CeO₂ por CeO₂-Al₂O₃/ZEI em anodos a base de Cu leva a um melhor desempenho eletroquímico. Esse aumento do desempenho pode ser atribuído à redutibilidade melhorada da solução sólida (Zr_{1-x}Ce_xO₂) em comparação com a céria pura.

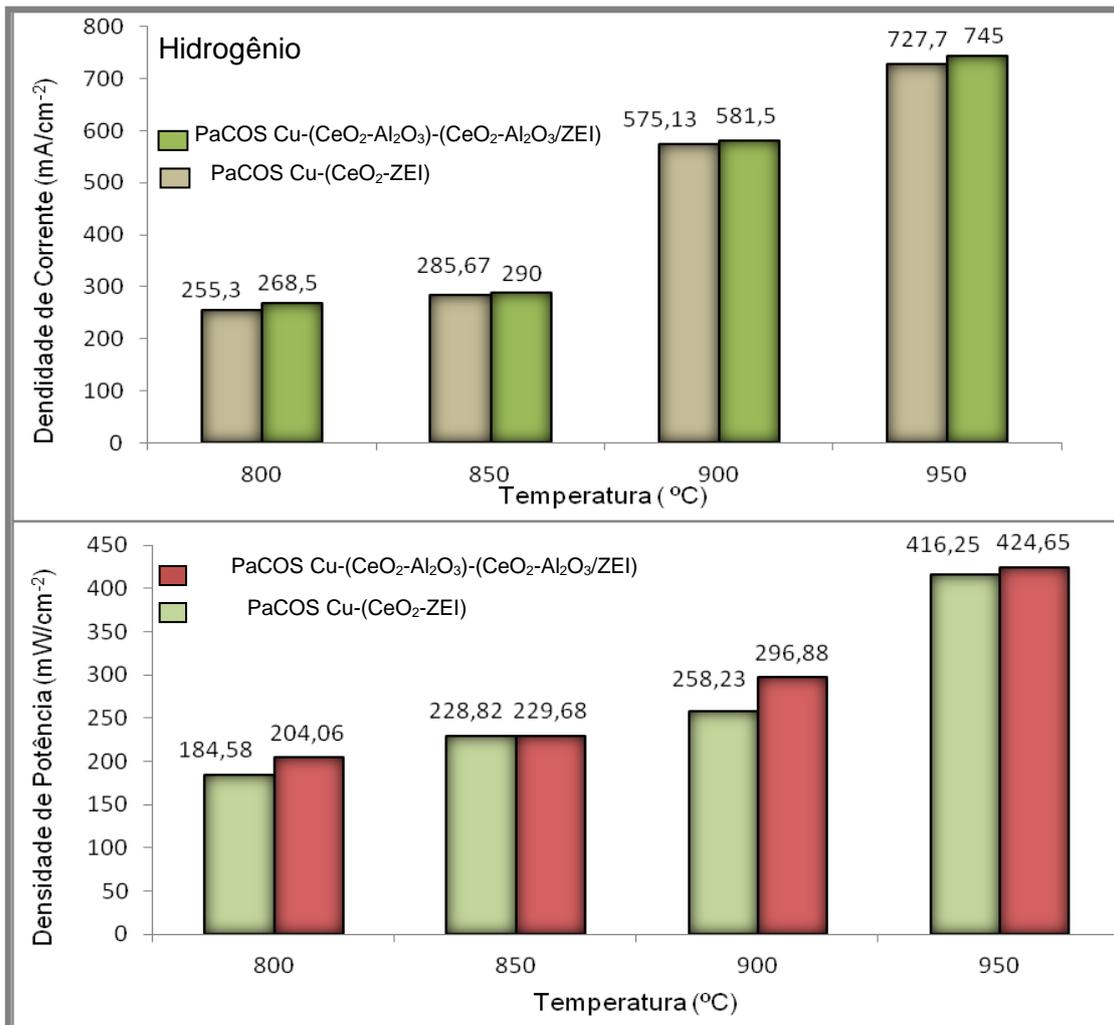


Figura 105: Gráfico comparativo da densidade de potência e corrente versus temperatura de operação das PaCOS com anodos de Cu-(CeO₂-Al₂O₃)-(CeO₂Al₂O₃-ZEI) e Cu-(CeO₂-ZEI) operadas com hidrogênio

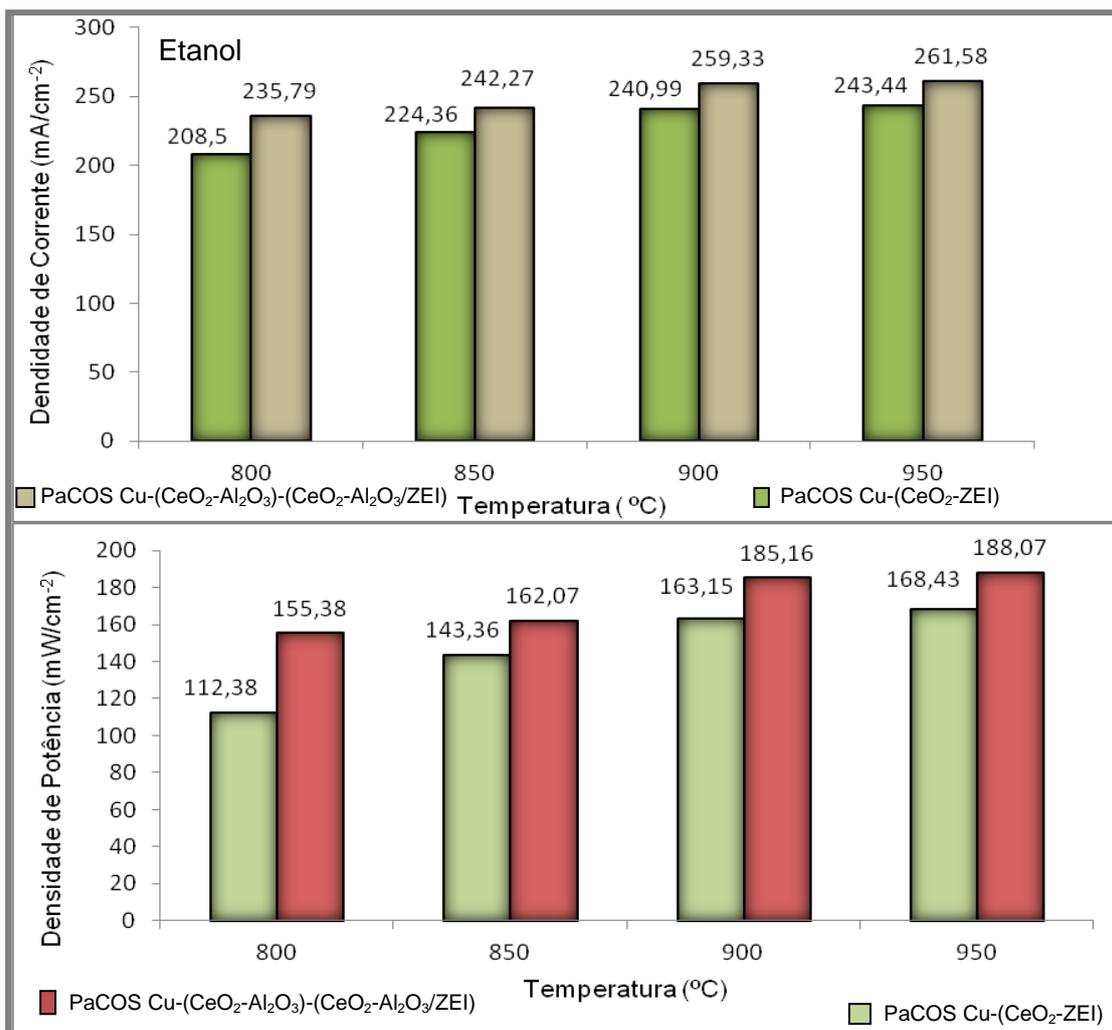


Figura 106: Gráfico comparativo da densidade de potência e corrente versus temperatura de operação das PaCOS com anodos de Cu-(CeO₂-Al₂O₃)-(CeO₂Al₂O₃-ZEI) e Cu-(CeO₂-ZEI) operadas com etanol.

Assim, pode-se dizer que o papel da ZEI, quando incorporada no eletrocatalisador CeO₂-Al₂O₃, foi retardar a sinterização dos cristalitos da céria, facilitar a redução do Ce⁴⁺ para Ce³⁺, e aumentar e preservar as lacunas de oxigênio, além de impedir a formação de CeAlO₃. Quando Ce⁴⁺, que tem número de coordenação igual a 8, é substituído por Zr⁴⁺, com número de coordenação igual a 6, defeitos estruturais são gerados.

Outro fato importante a ser discutido é que a condutividade eletrônica de ambos os materiais de anodo foi aumentada através da impregnação com soluções de nitratos de cobre. O Cu é um pobre catalisador para hidrogenólise de hidrocarbonetos

[4, 30, 137], e é provavelmente esta propriedade que dá aos cermets de Cu superior estabilidade em relação à coqueificação. No entanto, a fim de eletrocatalisar a reação de oxidação do etanol é necessária ter um bom eletrocatalisador de oxidação, de preferência um que também seja condutor iônico capaz de transferir os íons de oxigênio do eletrólito para a superfície do eletrocatalisador. Obviamente, o eletrocatalisador também não deve promover a formação de carbono.

No presente trabalho, a melhor maneira encontrada para alcançar ambas as propriedades de alta condutividade eletrônica e alta atividade eletrocatalítica, sem comprometer outras propriedades dos materiais, foi utilizar composto no qual as propriedades eletrocatalíticas e de condução eletrônicas são proporcionadas por diferentes materiais. Assim, o Cu não precisou cumprir o papel de eletrocatalisador. Entretanto, devido ao baixo ponto de fusão do cobre, deve-se dar uma atenção especial ao processo de impregnação. Para isso, foi realizado um estudo sobre, quanto de cobre poderia ser impregnado sobre as camadas funcionais de anodo quando estas foram produzidas com somente 20% de formador de poros, pois, enquanto o método de impregnação de soluções permite a adaptação da composição do anodo para aplicações específicas, a otimização da estrutura e da morfologia das espécies impregnadas são, também, importantes para a obtenção de alto desempenho das PaCOS.

Por exemplo, nos anodos de Cu-(CeO₂-Al₂O₃)-(CeO₂-Al₂O₃/ZEI) e Cu-(CeO₂-ZEI), o componente, cobre, fornece principalmente um caminho de condução para os elétrons produzidos pela oxidação do combustível na região de tripla fase reacional entre o anodo e o eletrólito. Assim, os depósitos de cobre precisam ser bem interligados de modo a proporcionar este caminho de condução. Da mesma forma, os eletrocatalisadores de CeO₂ e/ou CeO₂-Al₂O₃/ZEI precisam estar presentes nas regiões de triplas fases e, idealmente, ter alta área de superfície a fim de maximizar o número de sítios onde a reação de oxidação do combustível acontece.

Assim, a quantidade, a morfologia e a distribuição espacial de Cu impregnado e dos componentes CeO_2 , Al_2O_3 e ZEI influenciam o desempenho dos anodos quando operados com H_2 e etanol como combustível. Para controlar a distribuição espacial e a morfologia dos depósitos de Cu no anodo, o processo de impregnação deve ser muito cauteloso, pois as soluções impregnadas podem secar, resultando na formação de precipitados de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, que são posteriormente reduzidos para Cu metálico através do aquecimento em atmosfera de H_2 . Neste caso, a morfologia dos depósitos de cobre inicial deve ser controlada pelo processo de secagem, que pode não produzir uma distribuição uniforme de Cu no anodo. O efeito deste processo é mostrado na Figura 107 (a e b) onde se observa que a superfície do anodo $\text{Cu}-(\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3)-(\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZEI})$ é totalmente coberta por cobre sinterizado, depois de submetido à atmosfera de hidrogênio a $950\text{ }^\circ\text{C}$. A impregnação excessiva de Cu resultou no enriquecimento de Cu perto da superfície do anodo devido às forças capilares trazendo a solução de sal para a superfície do corpo poroso durante o processo de secagem. Este efeito é confirmado através da análise microestrutural da secção transversal do anodo mostrado na Figura 108 (a e b), juntamente com análise por espectroscopia de energia dispersiva. Dois pontos, (1) e (2), foram analisadas quanto à presença de Cu, O, Ce, Al e Zr. Vê-se uma menor incidência de Cu em relação ao observado na superfície, e microestrutura altamente porosa.

A importância deste resultado é mostrar que todo o processo de desenvolvimento do anodo deve ser cuidadosamente controlado, uma vez que, as alterações da morfologia do filme de cobre têm grande influência sobre o desempenho do anodo.

Estes resultados sugerem que, no caso do presente trabalho, para produzir uma distribuição homogênea de Cu no anodo, não se deve ultrapassar 20% de cobre impregnado quando somente 20% de amido foram utilizados como formador de poros na produção do anodo.

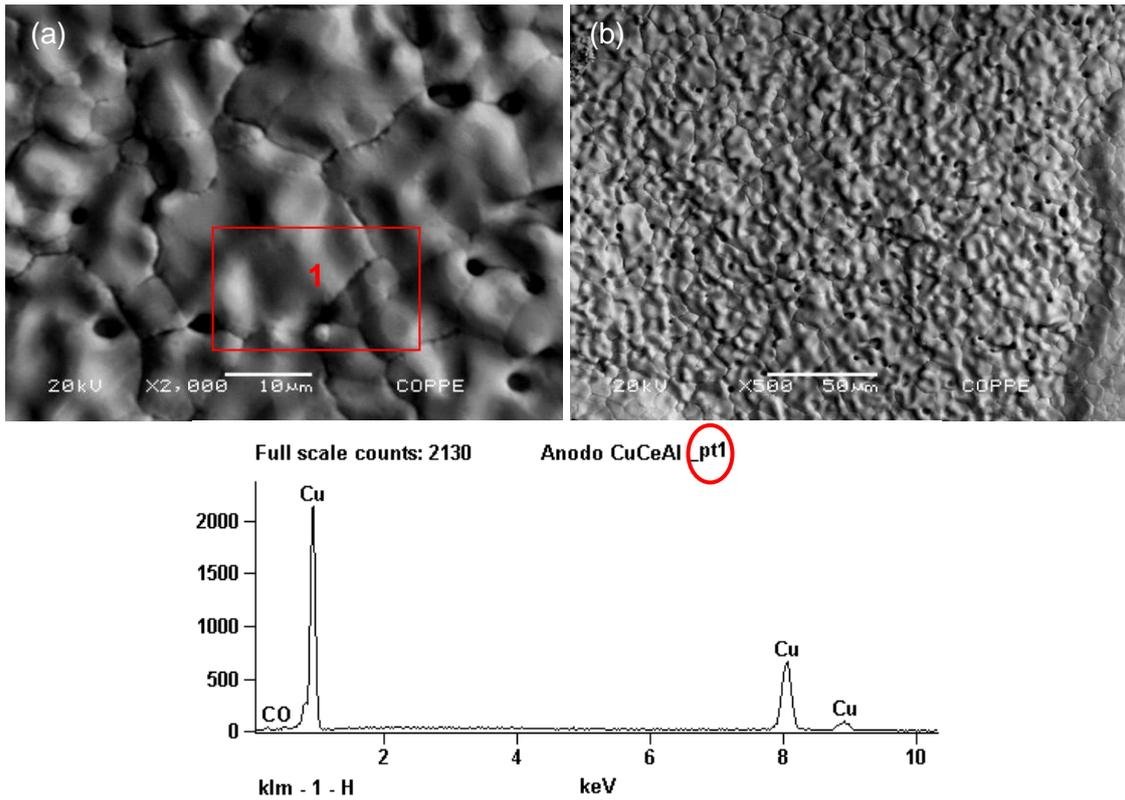


Figura 107: Micrografia da superfície e espectro do EDS na linha K α dos elementos existentes no ponto 1, do anodo produzido com excesso de cobre após ser submetido ao H₂. Aumento: 2000x (a) e 5000x (b).

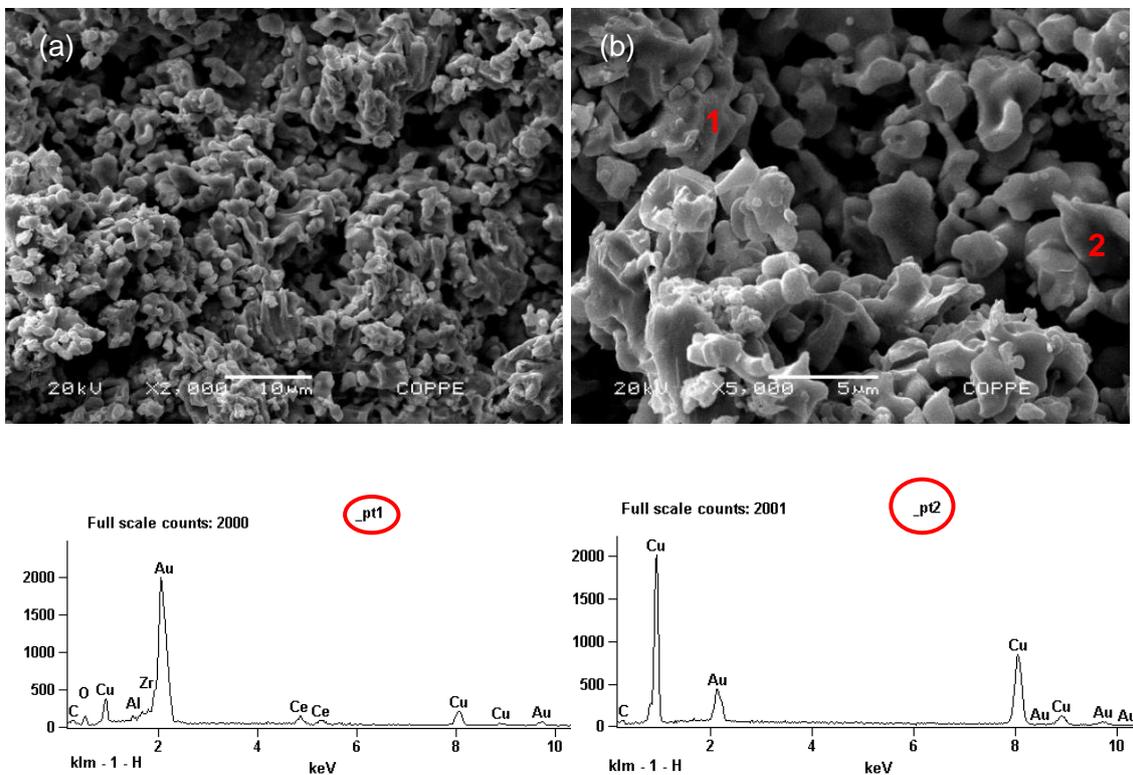


Figura 108: Micrografia da secção transversal e espectro do EDS na linha K α dos elementos existentes nas regiões 1 e 2 do anodo produzido com excesso de cobre após ser submetido ao H₂. Aumentos: (a) 2000x e (b) 5000x.

Não foi possível quantificar a porosidade obtida nos anodos produzidos, porém através das análises microestruturais obtidas por MEV, Figuras (76-84), é possível observar que ambos os anodos produzidos apresentaram altos níveis de porosidades, com poros adentrando nas camadas funcionais, caracterizando o processo de produção como adequado para aplicação em eletrodos de PaCOS. Além disso, ambos os anodos desenvolvidos apresentaram estabilidade em relação à formação de carbono após centenas de horas de operação em atmosfera de etanol anidro, enquanto o anodo tradicional cementado de Ni/Zn foi totalmente destruído por carbono após 1 hora de exposição às condições de operação da PaCOS. Este resultado mostra também, a superioridade do novo material desenvolvido.

CAPÍTULO 8

CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos e das discussões desenvolvidas no presente trabalho, pode-se concluir que:

1. Eletrocatalisador de $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ com partículas nanométricas foi sintetizado e caracterizado em termos de morfologia das partículas e propriedades estruturais com o objetivo de aplicá-lo na fabricação de anodos funcionais de PaCOS. Foi demonstrado que o aluminato de cério sofre reações reversíveis de oxidação-redução, sendo oxidado ao ar para óxidos de cério e de alumínio, os quais podem ser reduzidos, sob atmosfera de hidrogênio, a CeAlO_3 . Dependendo da temperatura de tratamento térmico do pó sintetizado, uma importante quantidade de óxido de alumínio encontra-se no estado amorfo. Isso foi observado para as amostras que foram tratadas termicamente ao ar a 800 e 900 °C, uma situação em que a alumina não foi detectada pela análise de difração de raios X. No entanto, a espectroscopia Raman mostrou a presença de alumina neste tipo de amostra. Além disso, após tratamento térmico a 1300 °C para a completa cristalização foram determinados amplos picos no difratograma de raios X e bandas no espectro Raman correspondentes à Al_2O_3 tendo-se verificado aumento (em massa) significativo de alumina;
2. Os anodos $\text{Cu-(CeO}_2\text{-ZrO}_2)$ e $\text{Cu-(CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3)\text{-(CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{/ZrO}_2)$ fabricados usando o método de impregnação sobre suporte poroso produzidos por serigrafia mostraram-se eficazes quando operados com H_2 e/ou $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Nenhuma perda de desempenho foi observada após aproximadamente 200 horas de operação da PaCOS. Após a operação, ambos os anodos apresentaram-se resistentes ao depósito de carbono, mostrando serem anodos

- com grande potencial para aplicações envolvendo a utilização direta de etanol e hidrocarbonetos;
3. Em ambos os anodos, maior desempenho eletroquímico foi observado para a PaCOS operada com hidrogênio, já que o etanol e seus produtos de decomposição apresentam maior peso molecular com menor difusão do gás combustível e provavelmente maior aumento de polarização por concentração;
 4. Para todos os combustíveis utilizados, as PaCOS mostraram melhor desempenho à medida que foi aumentada a temperatura de operação, concluindo-se que não houve sinterização de partículas de cobre na superfície do anodo. Estas partículas foram observadas apenas junto a pequenos poros, não prejudicando, por oclusão de poros, o desempenho eletroquímico da PaCOS;
 5. A PaCOS com o anodo Cu-(CeO₂-Al₂O₃)-(CeO₂-Al₂O₃/ZEI) apresentou melhor desempenho eletroquímico que o anodo Cu-CeO₂/ZEI quando operados nas mesmas condições com alimentação direta de etanol. Demonstrou-se que, a substituição de CeO₂ por CeO₂-Al₂O₃/ZEI produz uma solução sólida no anodo aumentando o desempenho do mesmo;
 6. O etanol foi completamente decomposto para CH₄, H₂, C₂H₄, C₂H₆, CO₂ e H₂O quando a PaCOS com o anodo Cu-(CeO₂-Al₂O₃)-(CeO₂-Al₂O₃/ZEI) foi operada a 850, 900 e 950 °C. Com o aumento da temperatura de operação e da densidade de potência da PaCOS, a concentração de CH₄ aumentou, assim como as concentrações de H₂O e CO₂ e redução de C₂H₄ e C₂H₆.
 7. Partes das espécies gasosas que são produzidas quando a PaCOS é operada com utilização direta do etanol são também consumidas pela reação eletroquímica, gerando água e eletricidade.

CAPÍTULO 9

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Seguem-se sugestões para posteriores trabalhos nesta linha de pesquisa:

1. Estudo das reações de decomposição do etanol nos anodos das PaCOS em temperaturas inferiores as estudas no presente trabalho;
2. Avaliar a que temperatura o etanol, não decomposto, é oxidado eletroquimicamente no anodo da PaCOS;
3. Produzir camadas funcionais com diferentes concentrações de ZEI e do eletrocatalisador $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$;
4. Estudar diferentes quantidades de formadores de poros na microestrutura do anodo, avaliar e quantificar a porosidade;
5. Estudar a influência de diferentes concentrações de Cu e CeO_2 ou $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{/ZEI}$ e analisar o efeito no desempenho final;
6. Fazer um estudo sobre a estabilidade térmica do anodo $\text{Cu-(CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{)-(CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{/ZEI)}$;
7. Avaliar o desempenho eletroquímico das PaCOS com eletrólitos mais finos, ou PaCOS suportadas pelo anodo.

CAPÍTULO 10

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] YI, Y., RAO, A. D., BROUWER, J., SAMUELSEN, G. S. “Fuel Flexibility Study of an Integrated 25 kW SOFC Reformer System”, **Journal of Power Sources** v. 144, n. 1, pp. 67-76, Junho 2004.

[2] KATZER, J. R., RAMAGE, M. P., SAPRE, A. V. “Petroleum Refining: Poised for Profound Changes”, **Chemical Engineering Progress**, v. 7, n. 96, pp. 41-51, Julho 2000.

[3] MCINTOSH, S., GORTE, R. J. “Direct Hydrocarbon Solid Oxide Fuel Cells”, **Chemical Reviews**, v. 104, n. 10, pp. 4845-4865, Julho 2004.

[4] GORTE, R. J., KIM, H., VOHS, J. M. “Novel SOFC Anodes for the Direct Electrochemical Oxidation of Hydrocarbon”, **Journal of Power Sources**, v. 106, n. 1-2, pp. 10-15, abril 2002.

[5] Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory., **Fuel Cell Handbook**. 7 ed. Morgantown, West Virginia, USA, EG&G Technical Services, Inc., 2004.

[6] CIMENTI, M., HILL, J. M. “Direct Utilization of Liquid Fuels in SOFC for Portable Applications: Challenges for the Selection of Alternative Anodes”, **Energies** v. 2, n. 2, pp. 377-410, Junho 2009.

[7] Plano Nacional de Energia - PNE 2030, Ministério de Minas. Disponível em: http://www.epe.gov.br/PNE/20070626_2.pdf. Acesso em: 21 junho 2011, 13:00:00.

[8] MINH, N. Q., TAKAHASHI, T., **Science and Technology of Ceramic Fuel Cells**. 1 ed. AEAmssterdam, the Netherlands, Elsevier science B.V, 1995.

[9] SINGHAL, S. C., KENDALL, K. E., **High Temperature Solid Oxide Fuel Cells - Fundamentals, Design and Applications**. 1 ed. AEAmssterdam, the Netherlands, Elsevier 2003.

[10] Karlsruher Institut Für Technologie. Disponível em: <http://www.itcp.kit.edu/deutschmann/736.php>. Acesso em: 12 junho 2011, 12:30:30.

[11] WEBER, A., TIFEE-ELEN, I. "Materials and Concepts for Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) in Stationary and Mobile Applications", **Journal of Power Sources** v. 127, n. 1-2, pp. 273-383, Março 2004.

[12] SCHOBERT, T. "Applications of Oxidic High-Temperature Proton Conductors", **Solid State Ionics**, v. 162-163, n. 2, pp. 277-281, Setembro 2003.

[13] YAMAMOTO, O. "Solid Oxide Fuel Cells: Fundamental Aspects and Prospects", **Electrochemical Acta**, v. 45, n.15-16, pp. 2423-2435, Maio 2000.

[14] HAILE, S. M. "Fuel cell Materials and Components", **Acta Materialia**, v. 51, n. 19, pp. 5981-6000, Agosto 2003.

[15] GOODENOUGH, J. B. "Oxide-ion electrolytes". **Annual Review of Materials Research**, v. 33, n. 1, pp. 91-128, Fevereiro 2003.

- [16] SNIJKERS, F. M. M., BUEKENHOUDT, A., COOYMANS, J. O., LUYTEN, J. J. "Proton conductivity and phase composition in $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-d}$ ", **Scripta Materialia**, v. 50, n. 5, pp. 655-659, Março 2004.
- [17] BONANOS, N., ELLIS, B., KNIGHT, K. S., MAHMOOD, M. N. "Ionic Conductivity of Gadolinium-Doped Barium Cerate Perovskites", **Solid State Ionics**, v. 35, n. 1-2, pp. 179-188, Julho 1989.
- [18] SUN, C.W., STIMMING, U. "Recent Anode Advances in Solid Oxide Fuel Cells", **Journal of Power Sources**, v. 171, n. 2, pp. 247-260, Junho 2007.
- [19] MAGUIRE, E., GHARBAGE, B., MARQUES, F. M. B., LABRINCHA, J. A. "Cathode Materials for Intermediate Temperature SOFCs", **Solid State Ionics**, v. 127, n. 3-4, pp. 329-335, Janeiro 2000.
- [20] LEE, S., LIM, Y., LEE, E. A., HWANG, H. J., MOON, J. W. " $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) and $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LBCF) Cathodes Prepared by Combined Citrate-EDTA Method for IT-SOFCs", **Journal of Power Sources**, v. 157, n. 2, pp. 848-854, Janeiro 2006.
- [21] BAUMANN, F. S., FLEIG, J., HABERMEIER, H. U., MAIER, J. "Impedance Spectroscopic Study on Well-Defined $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-d}$ Model Electrodes", **Solid State Ionics**, v. 177, n. 11-12, pp. 1071-1081, Janeiro 2006.
- [22] BAUMANN, F. S., FLEIG, J., HABERMEIER, H.U., MAIER, J. " $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Thin Film Microelectrodes Investigated by Impedance Spectroscopy", **Solid State Ionics**, v. 177, n. 35-36, pp. 3187-3191, Novembro 2006.

- [23] SCOTT, S. P., MANTZAVINOS, D., HARTLEY, A., SAHIBZADA, M., METCALFE, I. S. "Reactivity of LSCF Perovskites", **Solid State Ionics**, v. 152-153, n. 2, pp. 777-781, Dezembro 2002.
- [24] LIU, J., BARNETT, S. A. "Thin Yttrium-Stabilized Zirconia Electrolyte Solid Oxide Fuel Cells by Centrifugal Casting", **Journal of American Ceramics Society**, v. 85, n. 12, pp. 3096-3098, Setembro 2002.
- [25] MINH, N.Q. "Solid oxide fuel cell technology—features and applications", **Solid State Ionics**, v. 174, n. 1-4, pp. 271-277, Outubro 2004.
- [26] MENTUS, S., ADNADEVIC, B., JANKOVIC, B. "The kinetic study of temperature-programmed reduction of nickel oxide in hydrogen atmosphere", **Chemical Engineering Science**, v. 63, n. 3, pp. 567-575, Fevereiro 2008.
- [27] VIELSTICH, W., LAMM, A., GASTEIGER, H. E., **Handbook of Fuel Cells - Fundamentals Technology and Applications**. 1ed. : West Sussex, U.K, John Wiley & Sons Ltd, 2003.
- [28] MATSUZAKI, Y., YASUDA, I. "The Poisoning Effect of Sulfur-Containing Impurity Gas on a SOFC Anode: Part I. Dependence on Temperature, Time, and Impurity Concentration", **Solid State Ionics**, v.132, n. 3-4, pp. 261-269, Fevereiro 2000.
- [29] SARANTARIDIS, D., ATKINSON, A. "Redox Cycling of Ni-Based Solid Oxide Fuel Cell Anodes: A Review", **Fuel Cells**, v. 7, n. 3, pp. 246-258, Junho 2007.

- [30] GORTE, R.J., VOHS, J.M. "Novel SOFC Anodes for the Direct Electrochemical Oxidation of Hydrocarbons", **Journal of Catalysis**, v. 216, n. 1-2, pp. 477-486, Junho 2003.
- [31] TANNER, C.W., FUNG, K. Z., VIRKAR, A. V. "The effect of porous composite electrode structure on solid oxide fuel cell performance .1. Theoretical analysis", **Journal of the Electrochemical Society**, v. 144, n. 1, pp. 21-30, Janeiro 1997.
- [32] VIRKAR, A. V., FUNG, K. Z., TANNER, C. W. "Electrode Design for Solid State Devices, Fuel Cells and Sensors", **U.S. Patent n. 5**, pp. 543-239, Agosto1996.
- [33] SINGHAL, S. C. "Solid Oxide Fuel Cells for Stationary, Mobile, and Military Applications", **Solid State Ionics**, v. 152-153, n . 3, pp. 405-410, Dezembro 2002.
- [34] ROSTRUP-NIELSEN, J. R. "Industrial Catalysis, the Science and the Challenge: Conversion of Fossil Fuels", **Catalysis Today**, v. 18, n. 2, pp.125-145, Novembro 1993.
- [35] PETERS, R., DAHL, R., KLUTTGEN, U., PALM, C., STOLTEN, D. "Internal Reforming of Methane in Solid Oxide Fuel Cell Systems", **Journal of Power Sources**, v. 106, n.1-2, pp. 238-244, Abril 2002.
- [36] LIU, J. A., BARNETT, S.A. "Operation of Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells on Methane and Natural Gas", **Solid State Ionics**, v. 158, n. 1-2, pp. 11-16, Fevereiro 2003.
- [37] LEE, A. L., ZABRANSKY, R. F., HUBER, W. J. "Internal Reforming Development for Solid Oxide Fuel Cells", **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 29, n. 5, pp. 766-773, Maio 1990.

[38] FINNERTY, C. M., ORMEROD, R. M. "Internal Reforming Over Nickel/Zirconia Anodes in SOFCs Operating on Methane: Influence of Anode Formulation, Pre-Treatment and Operating Conditions", **Journal of Power Sources**, v. 86, n. 1-2, pp. 390-394, Março 2000.

[39] KLEIN, J.M., HENAULT, M., GELIN, P., BULTEL, Y. GEORGES, S. "A Solid Oxide Fuel Cell Operating in Gradual Internal Reforming Conditions under Pure Dry Methane". **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 11, n. 8, pp. B144-B147, 2008.

[40] CHEEKATAMARLA, P. K., FINNERTY, C. M., CAI, J. "Internal Reforming of Hydrocarbon Fuels in Tubular Solid Oxide Fuel Cells", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 7, pp. 1853-1858, Abril 2008.

[41] ZHAN, Z., BARNETT, S. A. "An Octane-Fueled Solid Oxide Fuel Cell". **Science**, v. 308, n. 5723, pp. 844-847, Março 2005.

[42] LIM, L. T., CHADWICK, D., KERSHENBAUM, L. "Achieving Autothermal Operation in Internally Reformed Solid Oxide Fuel Cells: Experimental Studies", **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 25, pp. 8518-8524, Junho 2007.

[43] JANARDHANAN, V. M., HEUVELINE, V., DEUTSCHMANN, O. "Performance Analysis of a SOFC under Direct Internal Reforming Conditions". **Journal of Power Sources**, v. 172, n. 1, pp. 296-307, Julho 2007.

[44] ZHAN, Z., BARNETT, S. A. "Use of a Catalyst Layer for Propane Partial Oxidation in Solid Oxide Fuel Cells", **Solid State Ionics**, v. 176, n. 9-10, pp. 871-879, Março 2005.

[45] WANG, W., ZHOU, W., RAN, R., CAI, R., SHAO, Z. P. "Methane-Fueled SOFC with Traditional Nickel-Based Anode by Applying Ni/Al₂O₃ as a Dual-Functional Layer", **Electrochemistry Communications**, v. 11, n. 1, pp. 194-197, Janeiro 2009.

[46] PILLAI, M. R., BIERSCHENK, D. M., BARNETT, S. A. "Electrochemical Partial Oxidation of Methane in Solid Oxide Fuel Cells: Effect of Anode Reforming Activity", **Catalysis Letter**, v. 121, n. 1-2, pp. 19-23, Outubro 2007.

[47] BOCKRIS, J. O. M., REDDY, A. K. N., GAMBOA-ALDECO, M., **Modern Electrochemistry**. 2 ed., New York, NY, USA, Kluwer Academic/Plenum Publisher, 2000.

[48] HORITA, T., YAMAJI, K., KATO, T., KISHIMOTO, H., XIONG, Y., SAKAI, N., BRITO, M. E., YOKOKAWA, H. "Imaging of CH₄ Decomposition Around the Ni/YSZ Interfaces under Anodic Polarization", **Journal of Power Sources**, v. 145, n. 2, pp.133-138, Agosto 2005.

[49] HORITA, T., YAMAJI, K., KATO, T., SAKAI, N., YOKOKAWA, H. "Comparison of Catalytic Activity for CH₄ Decomposition at the Metal/Oxide Interfaces by Isotope-Labeling Technique", **Solid State Ionics**, v. 172, n. 1-4, pp. 93-99, Agosto 2004.

[50] HORITA, T., YAMAJI, K., KATO, T., SAKAI, N., YOKOKAWA, H. "Design of Metal/Oxide Interfaces for the Direct Introduction of Hydrocarbons into SOFCs", **Journal of Power Sources**, v. 131, n. 1-2, pp. 299-303, Maio 2004.

[51] CIMENTI, M., HILL, J. M. "Thermodynamic Analysis of Solid Oxide Fuel Cells Operated with Methanol and Ethanol under Direct Utilization, Steam Reforming, Dry Reforming or Partial Oxidation Conditions", **Journal of Power Sources**, v. 186, n. 2, pp. 377-384, Janeiro 2009.

[52] MOGENSEN, M., KAMMER, K. "Conversion of Hydrocarbons in Solid Oxide Fuel Cells", **Annual Review of Materials Research**, v. 33, n.1, pp. 321-331, Agosto 2003.

[53] GORTE, R. J., PARK, S., VOHS, J. M., WANG, C.H. "Anodes for Direct Oxidation of Dry Hydrocarbons in a Solid-Oxide Fuel Cell", **Advanced Materials**, v. 12, n. 19, pp. 1465-1469, Outubro 2000 .

[54] KIM, H., PARK, S., VOHS, J. M., GORTE, R. J. "Direct Oxidation of Liquid Fuels in a Solid Oxide Fuel Cell", **Journal of the Electrochemical Society**, v. 148, n. 7, pp. A693-A695, Maio 2001.

[55] MARINA, O. A., MOGENSEN, M. "High-Temperature Conversion of Methane on a Composite Gadolinia-Doped Ceria-Gold Electrode", **Applied Catalysis A: General**, v. 189, n. 1, pp. 117-126, Novembro 1999.

[56] PARK, S. D., VOHS, J. M.; GORTE, R. J. "Direct Oxidation of Hydrocarbons in a Solid-Oxide Fuel Cell", **Nature**, v. 404, pp. 265-267, Março 2000.

[57] YAWS, C. L., **The Yaws Handbook of Physical Properties for Hydrocarbons and Chemicals: Physical Properties for More Than 41,000 Organic and Inorganic Chemical Compounds: Coverage for C1 to C100 Organics and Ac to Zr Inorganics**. 1 ed. USA, Houston, TX: Gulf Publishing Company, 2005.

[58] Termite Power. Disponível em:
http://www.jgi.doe.gov/education/bioenergy/bioenergy_4.html. Acesso em: 24
Dezeembro 2007).

[59] Brazilian Energy Balance 2010: Base Year 2009. Brazilian Company for Energy Research. Disponível em:
https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2010.pdf. Acesso em: 7
fevereiro de 2011, 14:10: 25.

[60] The Energy Balance of Corn Ethanol: An Update. Disponível em:
<http://www.transportation.anl.gov/pdfs/AF/265.pdf>. Acesso em: Agosto 2009, 13:12:00.

[61] VIGIER, F., COUTANCEAU, C., PERRARD, A., BELGSIR, E. M., LAMY, C.
“Development of Anode Catalysts for a Direct Ethanol Fuel Cell”, **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 34, n. 4, pp. 439-446, Abril 2004.

[62] NI, M., LEUNG, D. Y. C., LEUNG, M. K. H. “A Review on Reforming Bio-Ethanol for Hydrogen Production”, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 15, pp. 3238-3247, outubro 2007.

[63] CIMENTI, M., HILL, J. M. “Direct Utilization of Ethanol on Ceria-Based Anodes for Solid Oxide Fuel Cells”, **AsiaPacific Journal of Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, pp. 45-54, 2009.

[64] CAIRNS, E.J., TEVEBAUGH, A. D. HOLM, G. J. “Thermodynamics of Hydrocarbon Fuel Cells”, **Journal of Electrochemical Society**, v. 110, n.10, pp. 1025-1030, Outubro 1963.

[65] SASAKI, K.; TERAOKA, Y. "Equilibria in Fuel Cell Gases - I. Equilibrium Compositions and Reforming Conditions", **Journal of Electrochemical Society**, v. 150, n. 150, pp. A878-A884, Maio 2003.

[66] SASAKI, K., TERAOKA, Y. "Equilibria in Fuel Cell Gases - II. The C-H-O Ternary Diagrams", **Journal of Electrochemical Society**, v. 150, n. 7, pp. A885-A888, maio 2003.

[67] WALTERS, K. M., DEAN, A. M., ZHU, H., KEE, R. J. "Homogeneous Kinetics and Equilibrium Predictions of Coking Propensity in the Anode Channels of Direct Oxidation Solid-Oxide Fuel Cells Using Dry Natural Gas", **Journal of Power Sources**, v. 123, n. 2, pp.182-189,2003.

[68] SHENG, C. Y., DEAN, A. M. "Importance of Gas-Phase Kinetics within the Anode Channel of a Solid-Oxide Fuel Cell", **Journal of Physical Chemistry A**, v. 108, n. 17, pp. 3772-3783, Fevereiro 2004.

[69] HECHT, E. S., GUPTA, G. K.; ZHU, H. Y., DEAN, A.M., KEE, R.J., MAIER, L., DEUTSCHMANN, O. "Methane Reforming Kinetics within a Ni-YSZ SOFC Anode Support", **Applied Catalysis A: General**, v. 295, n. 1, pp. 40-51, 2005.

[70] GUPTA, G. K., MARDA, J.R., DEAN, A.M., COLCLASURE, A. M., ZHU, H. Y., KEE, R. J. "Performance Predictions of a Tubular SOFC Operating on a Partially Reformed JP-8 Surrogate", **Journal of Power Sources**, v.162, n. 1 pp. 553-562, Novembro 2006.

- [71] RANDOLPH, K. L.; DEAN, A. M. "Hydrocarbon Fuel Effects in Solid-Oxide Fuel Cell Operation: An Experimental and Modeling Study of n-Hexane Pyrolysis", **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, n. 31, pp. 4245-4258, Maio 2007.
- [72] GUPTA, G. K., DEAN, A. M., AHN, K., GORTE, R. J. "Comparison of Conversion and Deposit Formation of Ethanol and Butane under SOFC Conditions", **Journal of Power Sources**, v. 158, n. 1, pp. 497-503, Julho 2006.
- [73] ROSTRUP-NIELSEN, J. R., NIELSEN, R. "Fuels and Energy for the Future: The Role of Catalysis", **Catalysis Reviews Science and Engineering**, v. 46, n. 3-4, pp. 247-270, 2004.
- [74] ROSTRUP-NIELSEN, J. R., SEHESTED, J., NORSKOV, J. K. "Hydrogen and Synthesis Gas by Steam- and CO₂ Reforming", **Advances In Catalysis**, v. 47, pp. 65-139, 2002.
- [75] ROSTRUP-NIELSEN, J. R., ROSTRUP-NIELSEN, T. "Large-Scale Hydrogen Production, **Cattech**, v. 6, pp. 150-159, 2002.
- [76] ROSTRUP-NIELSEN, J. R., JOENSEN, F. "Conversion of Hydrocarbons and Alcohols for Fuel Cells", **Journal of Power Sources**, v. 3, n. 2, pp. 195-201, Março 2002.
- [77] PEPPEY, B. A., AMPHLETT, J. C., KEARNS, L. M., MANN, R.F. "Methanol-Steam Reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃. Part 1: The Reaction Network", **Applied Catalysis A: General**, v. 179, n.1-2, pp. 21-29, Abril1999.

[78] PEPPLEY, B. A., AMPHLETT, J. C., KEARNS, L. M., MANN, R. F. "Methanol-steam Reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalysts. Part 2. A Comprehensive Kinetic Model", **Applied Catalysis A: General**, v. 179, n. 1-2, pp. 31-49, Abril 1999.

[79] AMPHLETT, J. C., MANN, R. F., PEPPLEY, B. A. "The Steam Reforming of Methanol - Mechanism and Kinetics Compared to the Methanol Synthesis Process", **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 81, pp. 409-411, Abril 1994.

[80] CIMENTI, M., HILL, J. M. "Importance of Pyrolysis and Catalytic Decomposition for the Direct Utilization of Methanol in Solid Oxide Fuel Cells", **Journal of Power Sources**, v.195, n. 1, pp. 54-61, Janeiro 2009.

[81] TURNS, S. R. **An introduction to combustion - concepts and applications**, 2 ed. Boston, MA, USA, McGraw-Hill International Editions, 2000.

[82] BARTHOLOMEW, C.H. "Carbon Deposition in Steam Reforming and Methanation", **Catalysis Reviews: Science and Engineering**, v. 24, n. 1, pp. 67-112, Janeiro, 1982.

[83] BARTHOLOMEW, C. H. "Catalyst Deactivation: Causes, Mechanisms, and Treatment", **Chemical Engineering**, v. 91, n. 23, pp. 96-112, Janeiro 1984.

[84] BARTHOLOMEW, C. H. "Mechanisms of Catalyst Deactivation", **Applied Catalysis A: General**, v. 212, n.1-2, pp. 17-60, Abril 2001.

[85] TRIMM, D. L. "Coke Formation and Minimisation during Steam Reforming Reactions", **Catalysis Today**, v. 37, n. 3, pp. 233-238, Agosto 1997.

[86] TRIMM, D. L. "Catalysts for the Control of Coking during Steam Reforming" **Catalysis Today**, v. 49, n. 1, pp. 3-10, Fevereiro 1999.

[87] HE, H., HILL, J. M. "Carbon Deposition on Ni/YSZ Composites Exposed to Humidified Methane", **Applied Catalysis A: General**, v. 317, n. 2, pp. 284-292, Fevereiro 2007.

[88] NIKOOYEH, K., CLEMMER, R., ALZATE-RESTREPO, V., HILL, J. M. "Effect of Hydrogen on Carbon Formation on Ni/YSZ Composites Exposed to Methane", **Applied Catalysis A: General**, v. 347, n. 1, pp. 106-111, Setembro 2008.

[89] TOEBES, M. L., BITTER, J. H., VAN DILLEN, A. J., DE JONG, K.P. "Impact of the structure and reactivity of nickel particles on the catalytic growth of carbon nanofibers", **catalysis today**, v. 76, n. 1, pp. 33-42, Novembro 2002.

[90] LAOSIRIPOJANA, N., ASSABUMRUNGRAT, S. "Catalytic steam reforming of ethanol over high surface area CeO₂: The role of CeO₂ as an internal pre-reforming catalyst", **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 66, n. 1-2, pp. 29-39, Junho 2006.

[91] ASSABUMRUNGAT, S., PAVARAJARN, V., CHAROJROCHKUL, S., LAOSIRIPOJANA, N. "Thermodynamic analysis for a solid oxide fuel cell with direct internal reforming fueled by ethanol", **Chemical Engineering Science**, v. 59, n. 24, pp. 6015-6020, Dezembro 2004.

[92] WEBER, A., SAUER, B., MULLER, A. C., HERBSTTRITT, D., IVERS-TIFFEE, E. "Oxidation of H₂, CO and Methane in SOFCs with Ni/YSZ-Cermet Anodes", **Solid State Ionics**, v.152-153, pp. 543-550, Dezembro 2002.

[93] MCINTOSH, S., VOHS, J. M., GORTE, R.J. "Role of Hydrocarbon Deposits in the Enhanced Performance of Direct-Oxidation SOFCs", **Journal of the Electrochemical Society**, v. 150, n. 4, pp. A470-A476, 2003.

[94] REINHOLD, H., HANS-HEINRICH, M. "On a Thermodynamic Limitation of the Water-Gas Potentiometry Using Solid Electrolyte Cells", **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 394, n. 8-9, pp. 571-574, 1994.

[95] ATKINSON, A. BARNETT, S. GORTE, R. J. IRVINE, J. T. S. MCEVOY, A. J. MOGENSEN, M. SINGHAL, S. C. VOHS, J. "Advanced Anodes for High-Temperature Fuel Cells", **Nature Materials**, v. 3, n. 1, pp. 17-27, Janeiro 2004.

[96] GROSS, M. D., VOHS, J. M., GORTE, R. J. "Recent Progress in SOFC Anodes for Direct Utilization of Hydrocarbons", **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, n. 30, pp. 3071-3077, Maio 2007.

[97] ZHU, W .Z., DEEVI, S. C. "A Review on the Status of Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells", **Materials Science and Engineering A**, v. 362, n.1-2, pp. 228-239, 2003.

[98] GORTE, R. J., VOHS, J. M., MCINTOSH, S. "Recent Developments on Anodes for Direct Fuel Utilization in SOFC", **Solid State Ionics**, v. 175, n. 1-4, pp.1-6, Novembro 2004.

[99] JIANG, S. P., CHAN, S. H. "A review of anode materials development in solid oxide fuel cells", **Journal of Materials Science**, v. 39, n. 14, pp. 4405-4439, 2004.

[100] FERGUS, J. W. "Oxide Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells", **Solid State Ionics**, v. 177, n.17-18, pp.1529-1541, Julho 2006.

[101] LIU, J. "Direct-Hydrocarbon Solid Oxide Fuel Cells", **Progress in Chemistry**, v. 18, n. 7/8 , pp. 1026-1033, Agosto 2006.

[102] GOODENOUGH, J. B., HUANG, Y. -H. "Alternative Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells", **Journal of Power Sources**, v. 173, n. 1, pp. 1-10, Novembro 2007.

[103] FERGUS, J. W., HUI, R., LI, X., WILKINSON, D. P., ZHANG, J. **Solid oxide fuel cells: Materials Properties and Performance**. 1 ed. USA, Boca Raton, FL:CRC Press, 2008.

[104] SUN, C. W., STIMMING, U. "Recent Anode Advances in Solid Oxide Fuel Cells" **Journal of Power Sources**, v. 171, n. 2, pp. 247-260, Setembro 2007.

[105] LIN, Y. B., ZHAN, Z. L., LIU, J., BARNETT, S. A. "Direct Operation of Solid Oxide Fuel Cells with Methane Fuel", **Solid State Ionics**, v. 176, n. 23-24, pp. 1827-1835, Julho 2005.

[106] PROCTOR, I. A., HOPKIN, A. L., ORMEROD, R. M. "Development of Anodes for Direct Electrocatalytic Oxidation of Methane in Solid Oxide Fuel Cells", **Ionics**, v. 9, n. 3-4, pp. 242-247, 2003.

[107] ILIAS, G., STYLIANOS, N. "High Tolerant to Carbon Deposition Ni-based Electrodes under Internal Steam Reforming Conditions", **ECS Transactions**, v. 7, n.1, pp. 1483-1490, Junho 2007.

[108] NIKOLLA, E., SCHWANK, J., LINIC, S. "Promotion of the Long-Term Stability of Reforming Ni Catalysts by Surface Alloying", **Journal of Catalysis**, v. 250, n.1, pp. 85-93, Agosto 2007.

[109] FINNERTY, C. M., CUNNINGHAM, R. H., ORMEROD, R.M. "Study of the Catalysis and Surface Chemistry Occurring at Nickel/Zirconia Anodes in Solid Oxide Fuel Cells Running on Natural Gas", **Radiation Effects and Defects in Solid**, v.151, n. 1, pp. 77-81, Dezembro 1999.

[110] EGUCHI, K., KOJO, H., TAKEGUCHI, T., KIKUCHI, R. SASAKI, K. "Fuel Flexibility in Power Generation by Solid Oxide Fuel Cells", **Solid State Ionics**, v. 152-153, n. 3, pp. 411-416, Dezembro 2002.

[111] SUMI, H., UKAI, K., MIZUTANI, Y., MORI, H., WEN, C.J., TAKAHASHI, H., YAMAMOTO, O. "Performance of Nickel-Scandia-Stabilized Zirconia Cermet Anodes for SOFCs in 3% H₂O-CH₄", **Solid State Ionics**, v. 174, n. 1-4, pp. 151-156, Outubro 2004.

[112] GUNJI, A., WEN, C., OTOMO, J., KOBAYASHI, T., UKAI, K., MIZUTANI, Y., TAKAHASHI, H. "Carbon Deposition Behaviour on Ni-ScSZ Anodes for Internal Reforming Solid Oxide Fuel Cells", **Journal of Power Sources**, v. 131, n. 1-2, pp. 285-288, Maio 2004.

[113] KISHIMOTO, H., HORITA, T., YAMAJI, K., XIONG, Y., SAKAI, N., YOKOKAWA, H. "Attempt of Utilizing Liquid Fuels with Ni-ScSZ Anode in SOFCs", **Solid State Ionics**, v. 175, n.1-4, pp. 107-111, Novembro 2004.

[114] TAO, S. W., IRVINE, J. T. S. A. "Redox-Stable Efficient Anode for Solid-Oxide Fuel Cells", **Nature Materials**, v. 2, n. 2, pp. 320-323, Março 2003.

[115] ZHA, S. W., TSANG, P., CHENG, Z., LIU, M. L. "Electrical Properties and Sulfur Tolerance of $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ under Anodic Conditions", **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, n. 6, pp.1844-1850, Junho 2005.

[116] TAO, S.W.; IRVINE, J. T. S. "Phase Transition in Perovskite Oxide $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ Observed by in situ High-Temperature Neutron Powder Diffraction", **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 23, pp. 5453-5460, Outubro 2006.

[117] TAO, S. W., IRVINE, J. T. S., PLINT, S. M. "Methane Oxidation at Redox Stable Fuel Cell Electrode $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ", **The Journal Physical Chemistry B**, v. 110, n. 43, pp. 21771-21776, Outubro 2006.

[118] RUIZ-MORALES, J. C., CANALES-VAZQUEZ, J., BALLESTEROS-PEREZ, B., PENA-MARTINEZ, J., MARRERO-LOPEZ, D., IRVINE, J. T. S., NUNAZ, P. "LSCM-(YSZ-CGO) Composites as Improved Symmetrical Electrodes for Solid Oxide Fuel Cells", **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 13-15, pp. 4223-4227, Abril 2007.

[119] RUIZ-MORALES, J. C., CANALES-VAZQUEZ, J., PENA-MARTINEZ, J., LOPEZ, D. M., NUNEZ, P. "On the Simultaneous Use of $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ as Both Anode and Cathode Material with Improved Microstructure in Solid Oxide Fuel Cells", **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 1, pp. 278-284, Outubro 2006.

[120] PENA-MARTINEZ, J., MARRERO-LOPEZ, D., RUIZ-MORALES, J.C., BUERGLER, B.E., NUNEZ, P., GAUCKLER, L.J. "Fuel Cell Studies of Perovskite-Type Materials for IT-SOFC", **Journal of Power Sources**, v. 159, n. 2, pp. 914-921, Setembro 2006.

[121] BASTIDAS, D.M.; TAO, S.W.; IRVINE, J.T.S. "A Symmetrical Solid Oxide Fuel Cell Demonstrating Redox Stable Perovskite Electrodes", **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, n. 17, pp. 1603-1605, Março 2006.

[122] CHENG, Z., ZHA, S., AGUILAR, L., WANG, D., WINNICK, J., LIU, M. "A Solid Oxide Fuel Cell Running on H₂S/CH₄ Fuel Mixtures", **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 9, n. 1, pp. A31-A33, Março 2006.

[123] JIANG, S. P., CHEN, X. J., CHAN, S. H., KWOK, J. T. "GDC-Impregnated, (La_{0.75}Sr_{0.25})(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃ Anodes for Direct Utilization of Methane in Solid Oxide Fuel Cells", **Journal of the Electrochemical Society**, v. 153, n. 5, pp. A850-A856, janeiro 2006.

[124] Ruiz-Morales, J. C., Canales-Vazquez, J., Marrero-Lopez, D., Irvine, J. T. S., Nunez, P. "Improvement of the Electrochemical Properties of Novel Solid Oxide Fuel Cell Anodes, La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-d} and La₄Sr₈Ti₁₁Mn_{0.5}Ga_{0.5}O_{37.5-δ}, Using Cu-YSZ-Based Cermets", **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 25, pp. 7217-7225, Setembro 2007.

[125] HUI, S. Q., PETRIC, A. "Evaluation of Yttrium-doped SrTiO₃ as an Anode for Solid Oxide Fuel Cells", **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, n. 9-10, pp. 1673-1681, Setembro 2002.

[126] HE, H., HUANG, Y., VOHS, J. M., GORTE, R. J. "Characterization of YSZ-YST Composites for SOFC Anodes", **Solid State Ionics**, v.175, n. 1-4, pp. 171-176, Novembro 2004.

[127] MUKUNDAN, R., BROSHA, E. L., GARZON, F. H. "Sulfur Tolerant Anodes for SOFCs", **Electrochemical and Solid-State Letters**, v.7, n.1, pp. A5-A7, Novembro 2004.

[128] AGUILAR, L., ZHA, S., CHENG, Z., WINNICK, J., LIU, M. "A Solid Oxide Fuel Cell Operating on Hydrogen Sulfide (H₂S) and Sulfur-Containing Fuels", **Journal of Power Sources**, v. 135, n. 1-2, pp. 17-24, Setembro 2004.

[129] AGUILAR, L., ZHA, S., LI, S., WINNICK, J. LIU, M. "Sulfur-Tolerant Materials for the Hydrogen Sulfide SOFC", **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 7, n. 10, pp. A324-A326, Setembro 2004.

[130] HUANG, Y. H., DASS, R. I., DENYSZYN, J. C., GOODENOUGH, J. B. "Synthesis and Characterization of Sr₂MgMoO_{6-δ} : An Anode Material for the Solid Oxide Fuel Cell", **Journal of the Electrochemical Society**, v. 153, n. 7, pp. A1266-A1272, Dezembro 2006.

[131] HUANG, Y. H., DASS, R. I., XING, Z. L., GOODENOUGH, J. B. "Double Perovskites as Anode Materials for Solid-Oxide Fuel Cells", **Science**, v. 312, n. 5771, pp. 254-257, Abril 2006.

[132] JI, Y., HUANG, Y. H., YING, J. R., GOODENOUGH, J. B. "Electrochemical Performance of La-doped Sr₂MgMoO_{6-δ} in Natural Gas", **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 8, pp. 1881-1885, Agosto 2007.

[133] PUTNA, E. S., STUBENRAUCH, J., VOHS, J. M., GORTE, R. J. "Ceria-Based Anodes for the Direct Oxidation of Methane in Solid Oxide Fuel Cells", **Langmuir**, v. 11, n. 11, pp. 4832-4837, Dezembro 1995.

[134] MURRAY, E. P., TSAI, T., BARNETT, S. A. "A Direct-Methane Fuel Cell with a Ceria-Based Anode", **Letters Nature**, v. 400, n. 6745, pp. 649-651, Agosto 1999.

[135] ORMEROD, R. M. "Solid Oxide Fuel Cells", **Chemical Society Reviews**, v. 32, n. 1, pp.17-28, Novembro 2003.

[136] PARK, S., CRACIUN, R., VOHS, J. M., GORTE, R. J. "Direct Oxidation of Hydrocarbons in a Solid Oxide Fuel Cell I. Methane Oxidation", **Journal of Electrochemical Society**, v. 46, n. 10, pp. 3603-3605, Outubro 1999.

[137] CRACIUN, R., PARK, S., GORTE, R.J., VOHS, J.M., WANG, C., WORRELL, W.L. "Novel Method for Preparing Anode Cermets for Solid Oxide Fuel Cells", **Journal of Electrochemical Society**, v. 146, n. 11, pp. 4019-4022, Novembro 1999.

[138] JIANG, Y., VIRKAR, A. V. "A High Performance, Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cell Operating on Direct Alcohol", **Journal of the Electrochemical Society**, v. 148, n. 7, pp. A706-A709, Maio 2001.

[139] SASAKI, K.; WATANABE, K.; TERAOKA, Y. "Direct-Alcohol SOFCs: Current-Voltage Characteristics and Fuel Gas Compositions", **Journal of the Electrochemical Society**, v. 151, n. 7, pp. A965-A970, Maio 2004.

[140] HUANG, B., WANG, S. R., LIU, R. Z., YE, X. E., NIE, H. W., SUN, X.E., WEN, T. L. "Performance of $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ Perovskite-Structure Anode Material at Lanthanum Gallate Electrolyte for IT-SOFC Running on Ethanol Fuel", **Journal of Power Sources**, v. 167, n. 1, pp. 39-46, Maio 2007.

[141] YE, X. F., HUANG, B., WANG, S. R., WANG, Z. R., XIONG, L., WEN, T. L. "Preparation and Performance of a Cu-CeO₂-ScSZ Composite Anode for SOFCs Running on Ethanol Fuel", **Journal of Power Sources**, v. 164, n. 1, pp. 203-209, Janeiro 2007.

[142] PARK, S., GORTE, R. J., VOHS, J. M. "Tape Cast Solid Oxide Fuel Cells for the Direct Oxidation of Hydrocarbons", **Journal of Electrochemical Society**, v. 148, n. 5, pp. A443-A447, Maio 2001.

[143] KIM, H., VOHS, J. M., GORTE, R. J. "Direct Oxidation of Sulfur-Containing Fuels in a Solid Oxide Fuel Cell", **Chemical Communications**, v. 22, pp. 2334-2335, Outubro 2001.

[144] PARK, S., GORTE, R. J., VOHS, J. M. "Applications of Heterogeneous Catalysis in the Direct Oxidation of Hydrocarbons in a Solid-Oxide Fuel Cell", **Applied Catalysis A: General**, v. 200, n. 1-2, pp. 55-61, Agosto 2000.

[145] MCINTOSH, S., VOHS, J. M., GORTE, R. J. "An Examination of Lanthanide Additives on the Performance of Cu-YSZ Cermet anodes", **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 22-23, pp. 3815-3821, Agosto 2002.

[146] LU, C., WORRELL, W. L., VOHS, J. M., GORTE, R. J. "A Comparison of Cu-ceria-SDC and Au-ceria-SDC Composites for SOFC Anodes", **Journal of Electrochemical Society**, v. 150, n. 10, pp. A1357-A1359, Agosto 2003.

[147] MARINA, O. A., BAGGER, C., PRIMDAHL, S., MOGENSEN, M. "A Solid Oxide Fuel Cell with a Gadolinia-Doped Ceria Anode: Preparation and Performance", **Solid State Ionics**, v. 123, n. 1-4, pp. 199-208, Agosto 1999.

[148] LU, C., WORRELL, W. L., GORTE, R. J., VOHS, J. M. "SOFCs for Direct Oxidation of Hydrocarbon Fuels with Samaria-Doped Ceria Electrolyte", **Journal of Electrochemical Society**, v. 150, n. 3, pp. A354-A358, Fevereiro 2003.

[149] COSTA-NUNES, O., GORTE, R. J., VOHS, J. M. "High Mobility of Ceria Films on Zirconia at Moderate Temperatures", **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n. 15, pp. 1520-1522, Março 2005.

[150] Kim, H., LU, C., WORRELL, W. L., VOHS, J. M., GORTE, R.J. "Cu-Ni Cermet Anodes for Direct Oxidation of Methane in Solid-Oxide Fuel Cells", **Journal of Electrochemical Society**, v. 149, n. 3, pp. A247-A250, Janeiro 2002.

[151] LEE, S. I., VOHS, J. M., GORTE, R. J. "A Study of SOFC Anodes Based on Cu-Ni and Cu-Co Bimetallics in CeO₂-YSZ", **Journal of Electrochemical Society**, v. 151, n. 9, pp. A1319-A1323, 2004

[152] LEE, S. I., AHN, K., VOHS, J.M., GORTE, R. J. "Cu-Co Bimetallic Anodes for Direct Utilization of Methane in SOFCs", **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 8, n. 1, pp. A48-A51, 2004.

[153] JUNG, S., GROSS, M. D., GORTE, R. J., VOHS, J. M. "Electrodeposition of Cu into a Highly Porous Ni/YSZ Cermet", **Journal of Electrochemical Society**, v. 153, n. 8, pp. A1539-A1543, Junho 2006.

[154] GROSS, M. D., VOHS, J. M., GORTE, R. J. "Enhanced Thermal Stability of Cu-Based SOFC Anodes by Electrodeposition of Cr", **Journal of Electrochemical Society**, v. 153, n. 7, pp. A1386-A1390, Maio 2006.

[155] GROSS, M. D., VOHS, J. M., GORTE, R. J. "A study of Thermal Stability and Methane Tolerance of Cu-Based SOFC Anodes with Electrodeposited Co", **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 5, pp. 1951-1957, Janeiro 2007.

[156] GROSS, M. D., VOHS, J. M., GORTE, R. J. "A Strategy for Achieving High Performance with SOFC Ceramic Anodes", **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 10, n. 4, pp. B65-B69, Janeiro 2007.

[157] Gross, M. D., Vohs, J. M., Gorte, R. J. "An Examination of SOFC Anode Functional Layers Based on Ceria in YSZ", **Journal of the Electrochemical Society**, v. 154, n. 7, pp. B694-B699, Agosto 2007.

[158] PILLAI, M. R., KIM, I., BIRSCHENK, D. M., BARNETT, S. A. "Fuel-Flexible Operation of a Solid Oxide Fuel Cell with $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{TiO}_3$ Support". **Journal of Power Sources**, v. 185, n. 2, pp.1086-1093, Dezembro 2008.

[159] AHN, K., HONGPENG, HE., VOHS, J. M., GORTE, R. J. "Enhanced thermal stability of SOFC anodes made with $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ solutions", **Electrochemical and Solid State Letters**, v. 8, n. 8, pp. 414-417, 2005.

[160] HORI, C. E., PERMANA, H., SIMON NG, K. Y., BRENER, A., MORE, K., RAHMOELLER, K. M., BELTON, D. "Thermal stability of oxygen storage properties in a mixed oxide CeO₂-ZrO₂ system", **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 16, n. 2, pp. 105-117, Março 1998.

[161] LETICHEVSKY, S., TELLEZ, C. A., AVILLEZ, R. R., SILVA, M. I. P., FRAGA, M. A., APPEL, L. G. "Obtaining CeO₂-ZrO₂ Mixed Oxides by Coprecipitation: Role of Preparation Conditions", **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 58, n. 3-4, pp. 203-210, Junho 2005.

[162] CHIODELLI, G., FLOR, G., SCAGLIOTTI, M. "Electrical properties of the ZrO₂-CeO₂ system, **Solid State Ionics**, v. 9, n.1-2, pp. 109-121, Outubro, 1996.

[163] CHU, C-T., DUNN, B. "Preparation of high-Tc superconducting oxides by the amorphous citrate process", **Journal of American Ceramic Society**, v. 70, n. 12, pp. C-375–C–377, Dezembro 1987.

[164] BAYTHOUN, M. S. G., SALE, F. R., "Production of strontium-substituted lanthanum manganite perovskite powder by the amorphous citrate process", **Journal of Materials Science**, v. 17, n. 9, pp. 2757-2769, Fevereiro 1982.

[165] COURTY. P., DELMON, B., MARCILLY, C., SUGIER, A. FR patent n. 1.604.707, 1968.

[166] ROCHA, R. A., MUCCILLO, E. N. S. "Efeito da temperatura de calcinação e do teor de dopante nas propriedades físicas da céria-gadolínia preparada pela complexação de cátions com ácido cítrico", **Cerâmica**, v. 47, n. 304, pp. 219-224, Dezembro 2001.

[167] Marcilly, C., Courty, P., Delmon, B. "Preparation of Highly Dispersed Mixed Oxides and Oxide Solid Solutions by Pyrolysis of Amorphous Organic Precursors", **Journal of American Ceramic Society**, v. 53, n. 1, pp. 56-57, Janeiro 1970.

[168] COURTY, P., AJOT, H., MARCILLY, C., DELMON, B. "Highly dispersed mixed oxides or oxide solid solutions obtained by pyrolysis of amorphous precursors", **Powder Technology**, v. 7, n. 1, pp. 21-38, 1973.

[169] WILL, J., STADLER, M. K. M., HRUSCHKA, L. J. "Fabrication Processes for Electroceramic Components", **ChemInform**, v. 32, n. 14, pp. 3-17, Abril 2001.

[170] AMADO, R. S., MALTA, L. F. B., GARRIDO, F. M. S., MEDEIROS, M. E. "Pilha a Combustível de Óxido Sólido: Materiais, Componentes e Configurações", **Química Nova**, v. 30, n. 1, pp. 189-197, Fevereiro 2007.

[171] LIU, Y., COMPSON, C., LIU, M. "Nanostructured and functionally graded cathodes for intermediate-temperature SOFCs", **Journal of Power Sources**, v. 138, n. 1-2, pp.194-198, Novembro 2004.

[172] MIRANDA, P. E. V., VENÂNCIO, S. A., MIRANDA, H. V. "Processo para a oxidação direta e/ou reforma interna de etanol, pilha a combustível de óxido sólido utilizada para a oxidação direta e/ou reforma interna de etanol, catalisador e, anodo electrocatalisador multifuncional para a oxidação direta e/ou reforma interna de etano", patente **INPI**, PI0901921-9A2, Fevereiro 2011.

[173] MOULSON, A. J., HERBERT, J. M., **Electroceramics: Materials, Properties and Applications**, 2 ed. West Sussex, Inglaterra, John Wiley & Sons Ltd, 2003.

[174] PUGH, R. J.; BERGSTRÖM, L., **Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramics Processing**. v. 51. Nova York, Marcel Dekker, Inc., 1994.

[175] LIMA. A. B. M., 2007, *Desenvolvimento de eletrodo FGM a Base de Ni-Zircônia para Célula a Combustível de Óxido Sólido*. Dissertação de M.Sc., UFSC, São Carlos, SP, Brasil.

[176] WILL, J. MITTERDOFER, A., KLEINLOGEL, C., PEREDNIS, D., GAUKLER, L. J. "Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells", **Solid State Ionics**, v. 131, n. 1-2, p. 79-96, Junho 2000.

[177] ROTUREAU, D., VIRICELLE, J-P., PIJOLAT, C., CAILLOL, N., PIJOLAT, M. "Development of a planar SOFC device using screen-printing technology", **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, n. 12, pp. 2633-2636, Março 2005.

[178] DOLLEN, P. V., BARNETT, S. "A Study of Screen Printed Ytria-Stabilized Zirconia Layers for Solid Oxide Fuel Cells", **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 12, pp. 3361-3368, Dezembro 2005.

[179] MOTHE, C. G., AZEVEDO, A. D., **Análise Térmica de Materiais**. 1 ed. São Paulo, I editora, 2002.

[180] RIETVELD, H. M. "A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures", **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, n. 2, pp. 65-71, Junho 1969.

[181] GUINER, A., **X-ray Diffraction: In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies**. 1 ed. New York, Dover Publications Inc, 1994.

[182] ICSD—Inorganic Crystal Structure Database. Disponível em: www.periodicos.cappes.gov. Acesso em: 21 junho 2010, 14:10:00.

[183] RICCI, D. R., AMBRÓZIO FILHO, F. “Caracterização de pós utilizando-se métodos de determinação de tamanho médio de partículas”, **Cerâmica**, v. 30, n. 180, pp. 337-346, Novembro 1984.

[184] AGNELLI, M. E., DEMICHELI, M. C., PONZI, E. N. “Catalytic Deactivation of Methane Steam Reforming Catalysts. 1. Activation”, **Industrial Engineering Chemical Research**, v. 26, n. 8, pp. 1704-1707, Agosto 1987.

[185] RÖSSLER, U., **Solid State Theory**. 2 ed. Berlin, Springer, 2009.

[186] McCREERY, R. L., **Raman Spectroscopy for Chemical Analysis**. v. 157, New York, John Wiley & Sons Inc, 2000.

[187] FERNANDES V., 2007, *Ferromagnetismo Robusto em Filmes Fotoeletrodepositados de CeO₂ e CeO₂ dopados com Co sobre Si (001)*, Dissertação de M.Sc., UFPR, Curitiba, PR, Brasil, 2007.

[188] Microscopia de Força Atômica (MFA). Disponível em: www.biomaterial.com.br/capitulo7part02.pdf. Acesso em: 20 Fevereiro de 2011, 09:30:30.

[189] HUMPHRIS, A. D. L., MILES, M. J., HOBBS, J. K. “A Mechanical Microscope: High-Speed Atomic Force Microscopy”, **Applied Physics Letters**, v. 86, n. pp.1-3, Janeiro 2005.

[190] COLLINS, C. H., BRAGA, G. L., BONATO, P. S., **Introdução a Métodos Cromatográficos**. 7 ed. Campinas, Unicamp, 1997.

[191] LANÇAS, F. M., **Cromatografia em Fase Gasosa**. 1 ed, São Carlos, Acta, 1993.

[192] JUNG, S., GORTE, R. J., VOHS, J. M. "Influence of Composition and Cu Impregnation Method on the Performance of Cu/CeO₂/YSZ SOFC Anodes", **Journal of Power Sources**, v. 154, n. 1, pp. 42-50, Março 2006.

[193] VENÂNCIO, S. A., GUTIERRES, T. F., SARRUF, B. J. M., MIRANDA, P. E. V. "Oxidação direta do etanol no anodo de PaCOS", *Revista Matéria*, v. 13, n. 3, pp. 560-568, setembro 2008.

[194] COURTY, P., AJOT, H., MARCILL C., DELMON, B., "Oxydes mixtes ou en solution solide sous forme très divisée obtenus par décomposition thermique de précurseurs amorphes", **Powder Technology**, v. 7, n. 1, pp. 21-38, Janeiro 1973.

[195] KAKIHANA, M., KATO, S., YASHIMA, M., YOSHIMURA, M. "Preparation of tetragonal ZrO₂-12 mol% CeO₂ and ZrO₂-6 mol% YO_{1.5} solid solutions at reduced temperature by a simple aqueous solution route using citric acid as a complexant", **Journal of Alloys Compounds**, v. 280, n. 1-2, pp. 125-130, Outubro 1998.

[196] BAYTHOUN, M. S. G., SALE, F. R. "Production of strontium-substituted lanthanum manganite perovskite powder by the amorphous citrate process", **Journal of Materials Science**, v. 17, n. 9, pp. 2757-2769, Junho 1982.

[197] ARUNA, S. T., KINI, N. S., SHETTY, S., RAJAM, K. S. "Synthesis of nanocrystalline CeAlO_3 by solution-combustion route", **Materials Chemistry and Physics**, v. 119, n. 3, pp. 485-489, Fevereiro 2010.

[198] ARUNA, S. T., KINI, N. S., RAJAM, K. S. "Solution combustion synthesis of CeO_2 - CeAlO_3 nano-composites by mixture-of-fuels approach", **Materials Research Bulletin**, v. 44, n. 4, pp. 728-733, Abril 2009.

[199] HASSANZADEH-TABRIZI, S. A., TAHERI-NASSAJ, E. "Synthesis of high surface area Al_2O_3 - CeO_2 composite nanopowder via inverse co-precipitation method", **Ceramics International**, v. 37, n. 4, pp. 1251-1257, Maio 2011.

[200] DEB, A. K., CHATTERJEE, P., SEN GUPTA, S.P. "Synthesis and microstructural characterization of α - Al_2O_3 - t-ZrO_2 composite powders prepared by combustion technique", **Materials Science Engineering: A**, v. 459, n. 1-2, pp. 124-131, Junho 2007.

[201] BIAMINO, S., FINO, P., PAVESE, M., BADINI, C. "Alumina-zirconia-yttria nanocomposites prepared by solution combustion synthesis", **Ceramics International**, V. 32, n. 5, pp. 509-513, Janeiro 2006.

[202] ZACHARIASEN, W. H., **Crystal Chemical Studies of the 5f-series of elements. XII. New Compounds Representing Known Structure Types.** v. 2, Acta Crystallographica, 1949.

[203] KIM, Y.S., **Structural Crystallography and Crystal Chemistry.** v. B38, Acta Crystallographica-section B, 1982.

[204] Tanaka, M., Shishido, T., Horiuchi, H., Toyota, N., Shindo, D., Fukuda, T. "Structure studies of CeAlO_3 ", **Journal of Alloys and Compounds**, v. 192, n. 1-2, pp. 87- 89, Fevereiro 1993.

[205] VASYLECHKO, L., SENYSHYN, A., TROTS, D., NIEWA, R., SCHNELLE, W., KNAPP, M. " CeAlO_3 and $\text{Ce}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ (R: La, Nd) solid solutions: Crystal structure, thermal expansion and phase transitions", **Journal of Solid State Chemistry**, v. 180, n. 4, pp. 1277-1290, Abril 2007.

[206] Fu, W.T., Ijdo, D. J. W. "The structure of CeAlO_3 by Rietveld refinement of X-ray powder diffraction data", **Journal Solid State Chemistry**, v. 177, n. 9, pp. 2973-2976, Setembro 2004.

[207] FETEIRA, A., SINCLAIR, D. C., LANAGAN, M. T. "Structural and Electrical Characterization of CeAlO_3 Ceramics", **Journal of Applied Physics**, v. 101, n. 6, pp. 064110-064110-7, Março 2007.

[208] HUMBER, S. T, COLIN, A., MONCEAUX, L., OUDET, F., COURTINE, P. "Simultaneous atmosphere and Temperature Cycling of Three-way Automotive Exhaust Catalysts", **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 96, n. 3, pp. 829-839, junho 1995.

[209] SHANNON, R. D., "Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography", **Acta Crystallographica A**, v. 32, n. 5, pp. 751-767, Setembro 1976.

[210] LEE, J. S., CHOI, K. H., RYUB, B. K., SHIN, B. C., KIM, SOO I.S. "Effects of Alumina Additions on Sintering Behavior of Gadolinia-Doped Ceria", **Ceramics International**, v. 30, n. 5, pp. 807-812, Março 2004.

[211] BOULLOSA-EIRAS, S., VANHAECKE, E., ZHAO, T., CHEN, D., HOLMEN, A. "Raman Spectroscopy and X-ray Diffraction Study of the Phase Transformation of $ZrO_2-Al_2O_3$ and $CeO_2-Al_2O_3$ Nanocomposites", **Catalysis Today**, v. 166, n. 1, pp. 10-17, Maio 2010.

[212] RAO, G. R., MISHRA, B. G. "Structural, Redox and Catalytic Chemistry of Ceria based Materials", **Bulletin of the Catalysis Society of India**, v. 2, n. 5, pp. 122-134, Novembro 2003.

[213] MIRANDA, P. E. V., DE SÁ, L. G., GUTIERRES, T. E. F., VENÂNCIO, S. A., LEOCADIO, I. C. L., BALDANZA, M. A. S., SCHMAL, M., VICENTINI, V. P. "Processo para a produção de hidrocarbonetos leves a partir de gases ricos em metano, pilha a combustível de óxido sólido utilizada para a produção de hidrocarbonetos leves a partir de gases ricos em metano, e, catalisador para produção de hidrocarbonetos leves a partir de gases ricos em metano", patente **INPI**, PI0803895-3A2, Março 2010.

[214] MARTÍNEZ-ARIAS, A., FERNÁNDEZ-GARCÍAS, M., SALAMANCA, L.N., VALENZUELA, R.X., CONESA, J.C., SORIA, J. "Structural and Redox Properties of Ceria in Alumina-Supported Ceria Catalyst Supports", **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 17, pp. 4038-4046, Abril 2000.

[215] VENÂNCIO, S. A., DE MIRANDA, P. E. V. "Synthesis of $CeAlO_3/CeO_2-Al_2O_3$ for use as a solid oxide fuel cell functional anode material", **Ceramics International**, v. 37, n. 8, pp. 3139-3152, Maio 2011.

[216] TIETZ, F. "Thermal Expansion of SOFC Materials", **Ionics**, v. 5, n. 1, pp. 129-139, setembro 1999.

- [217] ZHENLING, W., HONGMEI, L., XIAOYU, Z., SHENGHUI, Y., ZHEN L., YAOQIANG, C., MAOCHU, G. "Preparation and property investigation of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ oxygen-storage compounds", **Journal of Alloys and Compounds**, v. 455, n. 1-2, pp. 322-326, Maio 2008.
- [218] LETICHEVSKYS, S., TELLEZ, C. A., AVILLEZ, R.R., SILVA, M. I. P., FRAGA, M. A., APPEL, L. G. "Obtaining $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxides by coprecipitation: role of preparation conditions", **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 58, n. 3-4, pp. 203-210, junho 2005.
- [219] BENJARAM, M. R., ATAULLAH, K. "Raman and X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ and $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ Catalysts", **Langmuir**, v. 19, n. 7, pp. 3025-3030, Fevereiro 2003.
- [220] LIU, L., YAO, Z., LIU B., LIN, D. "Correlation of Structural Characteristics with Catalytic Performance of $\text{CuO/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ Catalysts for NO Reduction by CO", **Journal of Catalysis**, v. 275, n. 1, pp. 45-60, Setembro 2010.
- [221] COSTA-NUNES, O., FERRIZZ, R. M., GORTE, R. J., VOHS, J. M., "Structure and Thermal Stability of Ceria Films Supported on YSZ (100) and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001)", **Surface Science**, v. 592, n.1-3, pp. 8-17, Novembro 2005.
- [222] KASPAR, J., FORNASIERO, P., GRAZIANI, M. "Use of CeO_2 -based Oxides in the Three-Way Catalysis", **Catalysis Today**, v. 50, n. 2, pp. 285-298, Abril 1999.
- [223] TROVARELLI, A. "Catalytic Properties of ceria and CeO_2 -Containing Materials", **Catalysis Reviews**, v. 38, n. 4, pp. 439-520, 1996.

[224] PUTNA, E. S., BUNLUESIN, T., FAN, X. L., GORTE, R. J., VOHS, J. M., LAKIS, R.E., EGAMI, T. "Ceria films on Zirconia Substrates: Models for Understanding Oxygen-Storage Properties", **Catalysis Today**, v. 50, n. 2, pp. 343-352, Abril 1999.

[225] MATTOS, L. V., RODINO, E., RESASCO, D. E., PASSOS, F. B., NORONHA, F. B. "Partial oxidation and CO₂ reforming of methane on Pt/Al₂O₃, Pt/ZrO₂ and Pt/Ce-ZrO₂ catalysts", **Fuel Processing Technology**, v. 83 n. 1-3, pp. 147-161, Setembro 2003.

[226] VENÂNCIO, S. A., DE MIRANDA P.E.V. "Solid oxide fuel cell anode for the direct utilization of ethanol as a fuel", **Scripta Materialia**, v. 65, n.12, pp.1065-1068, Setembro 2011.

[227] SHELEF, M., MCCABE, R. W. "Twenty-Five Years after Introduction of Automotive Catalysts: What Next?", **Catalysis Today**, v.62, n.1, pp. 35-50, Setembro 2000.

[228] YAO, M. H., BAIRD, R. J., KUNZ, F. W., HOOST, T. E. "An XRD and TEM Investigation of the Structure of Alumina-Supported Ceria-Zirconia", **Journal of Catalysis**, v. 166, n. 1, pp. 67-74, Fevereiro 1997.

[229] NELSON, A. E., SCHULZ, K. H., 2003, "Surface Chemistry and Microstructural Analysis of Ce_xZr_{1-x}O_{2-y} Model Catalyst Surface", **Applied Surface Science**, v. 210, n. 3-4, pp. 206-221, Abril 2003.

[230] KASPAR, J., FORNASIERO, P., HICKEY, N., "Automotive Catalytic Converters: Current Status and Some Perspectives", **Catalysis Today**, v. 77, n. 4, pp. 419-449, Janeiro 2003.