

OTIMIZAÇÃO DA ESTRUTURA DO ELETRÓLITO EM PILHAS A COMBUSTÍVEL  
DE ÓXIDO SÓLIDO MONOCÂMARA

Roberto Salgado Amado

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

Aprovada por:

---

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

---

Prof<sup>a</sup>. Marta Eloísa Medeiros, D.Sc.

---

Prof. Francisco Manoel dos Santos Garrido, D.Sc.

---

Gilmar Clemente Silva, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MAIO DE 2004

AMADO, ROBERTO SALGADO

Otimização da Estrutura do Eletrólito em  
Pilhas a Combustível de Óxido Sólido  
Monocâmara [Rio de Janeiro] 2004

X, 104 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M. Sc.,  
Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2004)

Tese – Universidade Federal do Rio de  
Janeiro, COPPE

1. Pilha a Combustível de Óxido Sólido  
Monocâmara

2. Eletrólito Sólido

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Aos meus pais e familiares.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a todas as pessoas que contribuíram de alguma forma, para a conclusão deste trabalho. Em especial:

À Deus, por estar sempre presente em minha vida, dando-me coragem e ânimo a todo momento;

Aos meus pais, Ernesto e Matilde, minha tia Quinhas, a Patrícia e Marcelo, e a Carla, pelo apoio e incentivo, mesmo nos momentos mais difíceis;

Aos meus Professores orientadores Paulo Emílio Valadão de Miranda e Marta Eloísa Medeiros pelo apoio, orientação, compreensão e principalmente por aceitarem o desafio deste trabalho e acreditarem em mim;

Ao Doutor Gilmar Clemente Silva, pela atenção e algumas orientações, além dos preciosos conselhos;

Ao colega Pedro Villalobos, pelos valiosos comentários no decorrer deste trabalho;

Aos técnicos Marcos Antonio da Silva e Elaine Martins pela amizade e ajuda nos testes de pilha a combustível;

Ao Laboratório de Recobrimentos Biocerâmicos, coordenado pela professora Glória Soares, em especial ao Euler dos Santos, Lídia de Sena e Paola, por toda ajuda na prensagem das amostras;

À Márcia Sader, do laboratório de microscopia eletrônica; à Leila Maria Merat e ao Ricardo Aderne, do NUCAT-COPPE/UFRJ, e à Leonice Coelho, do laboratório de infravermelho IQ/UFRJ, pela paciência e por sempre estarem solícitos para o uso dos equipamentos para caracterização dos componentes. Além da ajuda e conselhos para com este trabalho;

Ao Laboratório de Fornos, do Pólo de Xistoquímica IQ/UFRJ, coordenado pelo professor Marcus Vinícius Fonseca, por deixar utilizar o forno de alta temperatura;

A todos meus amigos do mestrado, da graduação e do Laboratório de Hidrogênio, em especial a Anderson, Andressa, Ingrid, Isabel, Leandro e Márcio, pela amizade, solidariedade e principalmente, pelos momentos de descontração.

À Capes pelo suporte financeiro.

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

## OTIMIZAÇÃO DA ESTRUTURA DO ELETRÓLITO EM PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO MONOCÂMARA

Roberto Salgado Amado

Maio/2004

Orientadores: Paulo Emílio Valadão de Miranda

Marta Eloísa Medeiros

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Nesta dissertação foram realizadas a fabricação e caracterização dos eletrólitos, utilizando como material: zircônia estabilizada com 8% em mol de óxido de ítrio, com as seguintes características: alto índice de densificação estrutural e com canais de porosidade com diferentes graus de porosidade (~25 – 49 %), usando para este fim, um formador de canais. Neste trabalho avaliou-se também o potencial elétrico da pilha a combustível de óxido sólido monocâmara planar unitária.

Com base nos dados adquiridos pelas diferentes técnicas utilizadas, concluiu-se que a temperatura para maior densificação do material foi a de 1400 °C. Para o eletrólito denso com canais de porosidade, as melhores condições de maior porosidade e menor fragilidade ao manuseio, foi a da amostra com porosidade igual a 48,64 %.

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

## OPTIMIZATION OF THE ELECTROLYTE STRUCTURE IN SINGLE-CHAMBER SOLID OXIDE FUEL CELLS

Roberto Salgado Amado

May/2004

Advisors: Paulo Emílio Valadão de Miranda

Marta Eloísa Medeiros

Department: Metallurgical and Materials Engineering

This dissertation accomplished the fabrication and characterization of electrolytes, using as the starting material 8 mol % yttria-stabilized zirconia, with the following characteristics: high structural density and porous networks with different porosity ranges (~25 – 49 %), using for that pore forming agents. This work also evaluated the electric potential of single cell of the type planar single-chamber solid oxide fuel cell.

Based upon the data retrieved from different techniques of analysis, this work concluded that the most appropriate temperature for the highest densification was 1400 °C. For electrolytes exhibiting a porous network, the best processing condition - giving the highest porosity and smaller embrittlement for handling - was the sample with a porosity equal to 48,64 %.

## ÍNDICE

<b>CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO II - OBJETIVOS.....</b>	<b>4</b>
<b>CAPÍTULO III – FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ...</b>	<b>5</b>
III.1. Princípios Básicos de uma Pilha a Combustível .....	9
III.2. Tipos de Pilhas a Combustível .....	16
III.3. Pilha a Combustível de Óxido Sólido .....	17
III.4. Pilha a Combustível de Óxido Sólido Monocâmara .....	20
III.4.1. Eletrodos .....	23
III.4.2. Eletrólito .....	25
III.4.2.1. Sinterização.....	28
<b>CAPÍTULO IV – MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>31</b>
IV.1. Preparação e Caracterização Física do Eletrólito .....	31
IV.1.1. BET (Braunauer, Emmet e Teller).....	32
IV.1.2. Difração de Raios X.....	33
IV.1.3. Espectroscopia Vibracional no Infravermelho com Transformada de Fourier.....	34
IV.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	35
IV.1.5. Picnometria.....	35
IV.1.6. Porosimetria de Mercúrio.....	35

IV.2. Caracterização Física dos Materiais Utilizados como Eletrodos da Pilha a Combustível de Óxido Sólido Monocâmara .....	36
IV.2.1. Análise Elementar CHN.....	37
IV.2.2. Análise Térmica.....	38
IV.3. Processamento e Medida do Potencial em Circuito Aberto da Pilha a Combustível de Óxido Sólido Monocâmara.....	38
<b>CAPÍTULO V – RESULTADOS .....</b>	<b>45</b>
V.1. Caracterização do Eletrólito .....	45
V.2. Caracterização Física dos Eletrodos .....	59
V.3. Caracterização Morfológica da Pilha a Combustível de Óxido Sólido Monocâmara .....	62
V.4. Medidas do Potencial em Circuito Aberto da Pilha a Combustível de Óxido Sólido Monocâmara .....	68
V.5. Caracterização dos Componentes da Pilha Pós-operação .....	70
<b>CAPÍTULO VI – DISCUSSÃO.....</b>	<b>78</b>
VI.1. Caracterização do Eletrólito .....	78
VI.2. Caracterização Física dos Eletrodos.....	84
VI.3. Montagem e Caracterização da Pilha a Combustível de Óxido Sólido Monocâmara .....	85
VI.4. Medidas de Potencial de Circuito Aberto da Pilha a Combustível de Óxido Sólido Monocâmara .....	90
VI.5. Caracterização dos Componentes da Pilha Pós-operação .....	93
<b>CAPÍTULO VII – CONCLUSÕES .....</b>	<b>96</b>



**CAPÍTULO VIII – SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS..... 97**

**CAPÍTULO VIII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 98**

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>FIGURA 1.1: ALGUNS EXEMPLOS DE UTILIZAÇÃO DA PILHA A COMBUSTÍVEL: A) AUTOMÓVEL FABRICADO PELA GENERAL MOTORS (GERAÇÃO EMBARCADA); B) ESTAÇÃO DE ENERGIA EM NOVA IORQUE (GERAÇÃO ESTACIONÁRIA DESCENTRALIZADA). (EXTRAÍDO E ADAPTADO DE <a href="http://www.fuelcells.org">HTTP://WWW.FUELCELLS.ORG</a>. ACESSO EM: MAIO DE 2004).....</b>	<b>2</b>
<b>FIGURA 3.1: ESQUEMA DE OPERAÇÃO DAS PILHAS A COMBUSTÍVEL ALIMENTADAS COM H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>. .....</b>	<b>10</b>
<b>FIGURA 3.2: PACOS TUBULAR DESENVOLVIDA PELA SIEMENS – WESTINGHOUSE .....</b>	<b>18</b>
<b>FIGURA 3.3: O SISTEMA HEXIS DA SULZER PARA PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO .....</b>	<b>19</b>
<b>FIGURA 3.4: ESQUEMA DE UMA PILHA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO PLANAR .....</b>	<b>19</b>
<b>FIGURA 3.5: ESQUEMA PARA A PACOS MONOCÂMARA, COM ANODO E CATODO NA MESMA FACE DO ELETRÓLITO (A) E COM ANODO E CATODO NAS FACES OPOSTAS (B) .....</b>	<b>22</b>

<b>FIGURA 3.6: CONDUTIVIDADE ELETRÔNICA DO <i>CERMET</i> DE NI/YSZ COMO FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE NÍQUEL A 1000 °C .....</b>	<b>24</b>
<b>FIGURA 3.7: ESQUEMA DE CRESCIMENTO DE GRÃOS, PESCOÇOS E REDUÇÃO DE POROS, DO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO, COMPARADA A CURVA DE RETRAÇÃO LINEAR EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA .....</b>	<b>30</b>
<b>FIGURA 4.1: ZIRCÔNIA ESTABILIZADA COM 8% EM MOL DE ÓXIDO DE ÍTRIO MANUFATURADO PELA TÉCNICA DE “TAPE CASTING” .....</b>	<b>31</b>
<b>FIGURA 4.2: SUSPENSÕES CERÂMICAS ADQUIRIDAS PARA A CONFECCÃO DOS ELETRODOS: (A) SUSPENSÃO DO <i>CERMET</i> NIO/YSZ PARA ANODO; (B) SUSPENSÃO DE LSM PARA CATODO.....</b>	<b>37</b>
<b>FIGURA 4.3: PROCEDIMENTO DE DEPOSIÇÃO DA CAMADA DO <i>CERMET</i> NIO/YSZ PARA A CONFECCÃO DO ELETRODO. ....</b>	<b>39</b>
<b>FIGURA 4.4: DEPOSIÇÃO DA SEGUNDA CAMADA DO <i>CERMET</i> NIO/YSZ JUNTO A MALHA DE PLATINA.....</b>	<b>40</b>
<b>FIGURA 4.5: REPRESENTAÇÃO DOS ELEMENTOS UNITÁRIOS DA PILHA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO MONOCÂMARA .....</b>	<b>42</b>
<b>FIGURA 4.6: FOTOGRAFIA DA PILHA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO DOS DIFERENTES LADOS: (A) PARTE ANÓDICA; (B) PARTE CATÓDICA. ....</b>	<b>43</b>
<b>FIGURA 4.7: REPRESENTAÇÃO DA CÂMARA DE REAÇÃO .....</b>	<b>44</b>

<b>FIGURA 5.1: DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO PÓ DE YSZ. ....</b>	<b>46</b>
<b>FIGURA 5.2: ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DA YSZ, NA REGIÃO DE 4000 A 200 CM<sup>-1</sup> .....</b>	<b>47</b>
<b>FIGURA 5.3: MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA DISPERSÃO DO PÓ. AUMENTO ORIGINAL DE 19000 VEZES .....</b>	<b>48</b>
<b>FIGURA 5.4: MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS ELETRÓLITOS SINTERIZADO EM DIVERSAS TEMPERATURAS: (A) 1000 °C; (B) 1100 °C; (C) 1200 °C; (D) 1300 °C; (E) 1400 °C. AUMENTOS ORIGINAIS DE 10000 (A1, B1, C1, D1 E E1) E 19000 (A2, B2, C2, D2 E E2) VEZES.....</b>	<b>53</b>
<b>FIGURA 5.5: MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS ELETRÓLITOS SINTERIZADOS DE DIFERENTES ADIÇÕES EM PORCENTAGEM EM MASSA DO FORMADOR DE POROS: (A) 10 %, COM AUMENTOS ORIGINAIS DE 1210 (A1) E 2500 (A2) VEZES; (B) 20 %; (C) 30 %; (D) 40 %, COM AUMENTOS ORIGINAIS DE 500 (B1, C1 E D1) E 1000 (B2, C2 E D2) VEZES.....</b>	<b>57</b>
<b>FIGURA 5.6: DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO PÓ OBTIDO APÓS A DECOMPOSIÇÃO DA SUSPENSÃO DO CERMET NIO/YSZ .....</b>	<b>59</b>
<b>FIGURA 5.7: DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO PÓ OBTIDO APÓS A DECOMPOSIÇÃO DA SUSPENSÃO DE LSM. ....</b>	<b>60</b>

<b>FIGURA 5.8: ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO <i>CERMET</i> NIO/YSZ, NA REGIÃO DE 4000 A 200 CM<sup>-1</sup>.....</b>	<b>61</b>
<b>FIGURA 5.9: ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DA LSM, NA REGIÃO DE 4000 A 200 CM<sup>-1</sup> .....</b>	<b>62</b>
<b>FIGURA 5.10: CURVAS DE TGA E DTA DA SUSPENSÃO DO <i>CERMET</i> NIO/YSZ (A) E DA SUSPENSÃO DA LSM (B).....</b>	<b>62</b>
<b>FIGURA 5.11: MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS SUPERFÍCIES DA PILHA: (A) ANÓDICA, COM AUMENTO ORIGINAL DE 9000 VEZES E, (B) CATÓDICA, COM AUMENTO ORIGINAL DE 10000 VEZES. ....</b>	<b>63</b>
<b>FIGURA 5.12: MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DA PILHA: (A) ANÓDICA E, (B) CATÓDICA, AMBAS COM AUMENTO ORIGINAL DE 10000 VEZES.....</b>	<b>64</b>
<b>FIGURA 5.13: MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO COMPRIMENTO DOS ELETRODOS E ELETRÓLITOS: (A) ANÓDICA E, (B) CATÓDICA, AMBOS COM AUMENTO ORIGINAL DE 1030 VEZES.....</b>	<b>65</b>
<b>FIGURA 5.14: MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS SEÇÕES TRANSVERSAIS DAS PILHAS UTILIZANDO ELETRÓLITO DENSO COM CANAIS DE POROSIDADE COM 40 % DE PORCENTAGEM EM MASSA DO FORMADOR DE POROS: (A) ANÓDICA, COM AUMENTO ORIGINAL DE 1220 VEZES E, (B) CATÓDICA, COM AUMENTO ORIGINAL DE 1560 VEZES. ....</b>	<b>66</b>

**FIGURA 5.15: MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS ESPESSURAS DOS ELETRODOS E DO ELETRÓLITO DA PILHA UTILIZANDO ELETRÓLITO DENSO COM CANAIS DE POROSIDADE COM 40 % DE PORCENTAGEM EM MASSA DO FORMADOR DE POROS: (A) ANÓDICA E, (B) CATÓDICA, COM AUMENTO ORIGINAL DE 281 E 266 VEZES, RESPECTIVAMENTE..... 67**

**FIGURA 5.16: POTENCIAL DA PILHA COMERCIAL, EM DIFERENTES RAZÕES METANO/AR..... 68**

**FIGURA 5.17: POTENCIAL DA PILHA DENSA FABRICADA, EM DIFERENTES RAZÕES METANO/AR..... 69**

**FIGURA 5.18: POTENCIAL DA PILHA UTILIZANDO ELETRÓLITO DENSO COM CANAIS DE POROSIDADE COM 40 % DE PORCENTAGEM EM MASSA DO FORMADOR DE POROS EM DIFERENTES RAZÕES METANO/AR ..... 69**

**FIGURA 5.19: CURVAS DE DTA E TGA DA PARTE ANÓDICA DA PILHA COMERCIAL PÓS-OPERAÇÃO..... 70**

**FIGURA 5.20: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA PARTE ANÓDICA DA PILHA PÓS-OPERAÇÃO. .... 71**

**FIGURA 5.21: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA PARTE CATÓDICA DA PILHA PÓS-OPERAÇÃO. .... 72**

<b>FIGURA 5.22: ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DA PILHA PÓS-OPERAÇÃO: (A) CERMET NIO/YSZ; (B) LSM. ....</b>	<b>74</b>
<b>FIGURA 5.23: MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DA PILHA PÓS-OPERAÇÃO: (A) ANÓDICA E, (B) CATÓDICA, AMBOS COM AUMENTO ORIGINAL DE 3000 VEZES .....</b>	<b>75</b>
<b>FIGURA 5.24: MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DA PILHA UTILIZANDO ELETRÓLITO DENSO COM CANAIS DE POROSIDADE COM 40 % DE PORCENTAGEM EM MASSA PÓS-OPERAÇÃO: (A) ANÓDICA E, (B) CATÓDICA, AMBOS COM AUMENTO ORIGINAL DE 100 VEZES.....</b>	<b>77</b>
<b>FIGURA 6.1: CURVA DA RAZÃO DENSIDADE DO SÓLIDO/DENSIDADE TEÓRICA PELA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO.....</b>	<b>82</b>
<b>FIGURA 6.2: RETRAÇÃO DO MATERIAL CERMET NIO/YSZ SOBRE O COLETOR DE CORRENTE DE PLATINA .....</b>	<b>86</b>
<b>FIGURA 6.3: DELAMINAÇÃO DO ELETRODO NO ELETRÓLITO DA PILHA. ....</b>	<b>87</b>
<b>FIGURA 6.4: PILHA PÓS-OPERAÇÃO, COM ELETRODO DEPOSITADO NO ELETRÓLITO .....</b>	<b>88</b>
<b>FIGURA 6.5: FORMAÇÃO DE ÁGUA NA CÂMARA DE REAÇÃO.....</b>	<b>92</b>

**FIGURA 6.6: DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA PARTE ANÓDICA DA PILHA PÓS-OPERAÇÃO E ANTES DA OPERAÇÃO (CERMET NIO/YSZ)..... 93**

**FIGURA 6.7: DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA PARTE CATÓDICA DA PILHA PÓS-OPERAÇÃO E ANTES DA OPERAÇÃO (LSM). ..... 94**



## ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 3.1: GASES EMITIDOS PELA GERAÇÃO TÉRMICA DE ENERGIA ELÉTRICA COM COMBUSTÍVEL FÓSSIL (CF) E PELA GERAÇÃO ELETROQUÍMICA COM PILHA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO (PACOS) .....	7
TABELA 3.2: POTENCIAL IDEAL EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DA PILHA A COMBUSTÍVEL H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> .....	13
TABELA 3.3: EFEITO DE DIVERSAS SUBSTÂNCIAS SOBRE O FUNCIONAMENTO DAS PILHAS A COMBUSTÍVEL.....	15
TABELA 3.4: AS DIFERENTES PILHAS A COMBUSTÍVEL QUE TÊM SIDO ATUALMENTE DESENVOLVIDAS .....	17
TABELA 4.1: PROGRAMA DE TRATAMENTO TÉRMICO DO <i>CERMET</i> NIO/YSZ.....	40
TABELA 4.2: PROGRAMA DE TRATAMENTO TÉRMICO DO LSM .....	41
TABELA 5.1: VALORES DA ÁREA DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA E DIÂMETRO MÉDIO DA PARTÍCULA DO PÓ E DA AMOSTRA SINTERIZADA A 1400 °C DE YSZ.....	45

<b>TABELA 5.2: COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS DE DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DA AMOSTRA DE YSZ DA LITERATURA E OS OBTIDOS EXPERIMENTALMENTE.....</b>	<b>46</b>
<b>TABELA 5.3: RESULTADO DA INDEXAÇÃO DO PÓ DE YSZ OBTIDOS PELOS PROGRAMAS DICVOL 91 E ERACEL.....</b>	<b>47</b>
<b>TABELA 5.4: RESULTADOS DE DENSIDADE CALCULADOS POR PICNOMETRIA.....</b>	<b>58</b>
<b>TABELA 5.5: DENSIDADE DAS AMOSTRAS DE YSZ SINTERIZADAS EM DIFERENTES TEMPERATURAS.....</b>	<b>58</b>
<b>TABELA 5.6: RESULTADOS DAS ANÁLISES FEITAS POR POROSÍMETRIA DE MERCÚRIO DOS ELETRÓLITOS DENSO COM CANAIS DE POROSIDADE, COM DIFERENTES ADIÇÕES EM PORCENTAGEM EM MASSA DO FORMADOR DE POROS.....</b>	<b>59</b>
<b>TABELA 5.7: COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS DE DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DA AMOSTRA DO <i>CERMET</i> NIO/YSZ DA LITERATURA E OS OBTIDOS EXPERIMENTALMENTE.....</b>	<b>60</b>
<b>TABELA 5.8: COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS DE DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DA AMOSTRA DO LSM DA LITERATURA E OS OBTIDOS EXPERIMENTALMENTE.....</b>	<b>61</b>

<b>TABELA 5.9: RESULTADOS DA ANÁLISE DE CHN DA PILHA COMERCIAL PÓS-OPERAÇÃO.....</b>	<b>70</b>
<b>TABELA 5.10: COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS DE DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DA PARTE ANÓDICA DA PILHA PÓS-OPERAÇÃO DA LITERATURA E OS OBTIDOS EXPERIMENTALMENTE.....</b>	<b>71</b>
<b>TABELA 5.11: COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS DE DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DA PARTE CATÓDICA DA PILHA PÓS-OPERAÇÃO DA LITERATURA E OS OBTIDOS EXPERIMENTALMENTE .....</b>	<b>73</b>
<b>TABELA 6.1: RESULTADO DA INDEXAÇÃO DO PÓ DE YSZ OBTIDO PELO PROGRAMA DICVOL 91 E ERACEL E O PARÂMETRO ENCONTRADO NA LITERATURA .....</b>	<b>80</b>
<b>TABELA 6.2: VALORES DE ESPESSURA DO ELETRÓLITO.....</b>	<b>89</b>

## LISTA DE SÍMBOLOS

BET	Brunauer, Emmet e Teller
CF	Combustível fóssil
d	Distância interplanar
D	Diâmetro médio da partícula
DRX	Difratometria de Raios X
DTA	Análise térmica diferencial
$E^{\circ}$	Potencial padrão da pilha
F	Constante de Faraday
FTIR	Espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier
$\Delta G$	Varição de energia livre de Gibbs
$\Delta G^{\circ}$	Varição de energia livre de Gibbs nas condições padrões
$\Delta H$	Varição de entalpia
HEXIS	Heat exchanger integrated stack
I	Intensidade do pico
$I_0$	Intensidade do maior pico
$\Delta L$	Varição do tamanho de grão
$L_0$	Tamanho de grão inicial
LSM	Manganita de lantânio dopada com estrôncio
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
n	Número de mols de elétrons envolvidos na reação
$\Pi (P_{produtos})$	Produtório das pressões parciais dos produtos
$\Pi (P_{reagentes})$	Produtório das pressões parciais dos reagentes
P	Pressão
$\rho$	Densidade
PaCOS	Pilha a combustível de óxido sólido

R	Constante universal dos gases
S	Área superficial específica
$\Delta S$	Varição de entropia
T	Temperatura
TGA	Análise termogravimétrica
$\Delta U$	Varição da energia interna
$\Delta V$	Varição de volume
YSZ	Zircônia estabilizada com 8 % em mol de óxido de ítrio

## Capítulo I

### INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o mundo se voltou para discussões em relação ao crescente aquecimento global, o chamado “efeito estufa”, ocasionado principalmente pela emissão de gases tóxicos, como o dióxido de carbono, decorrentes da queima de combustíveis fósseis utilizados como fonte de geração de energia. Esta tendência climática do planeta vem trazendo desafios econômicos e ambientais, proporcionando um grande interesse em pesquisas voltadas a formas alternativas de produção de energia elétrica.

Neste sentido, um dos maiores desafios futuros é promover o aumento da quantidade e da qualidade do sistema energético, mantendo e ampliando sua sustentabilidade ambiental e econômica, enfatizando o uso eficiente dos recursos energéticos renováveis. Dentro deste enfoque, é fundamental o desenvolvimento de novas tecnologias para a geração de energia, em especial aquelas provenientes de fontes renováveis, visando colocar o Brasil numa posição de destaque no uso efetivo de fontes alternativas para a geração de energia. Destacam-se como novas tecnologias as: microturbinas, uso de biomassa, células fotovoltaicas, energia eólica, sistemas geotérmicos e as pilhas a combustível. Dentre estes sistemas, as pilhas a combustível apresentam-se como uma tecnologia bastante promissora.

Pilha a combustível é um dispositivo eletroquímico inventado por William R. Grove [1], que realiza a conversão da energia química dos combustíveis em energia elétrica, sendo um método limpo e altamente eficiente de geração de eletricidade e calor. O combustível mais utilizado e de melhor eficiência é o hidrogênio, porém podem-se utilizar reagentes que são reformados como gás natural, etanol, amônia, metanol, ou ainda, biomassa ou biogás.

Esta tecnologia foi empregada pela primeira vez no programa espacial americano (NASA) na década de 60. A NASA considerou que o possível uso de energia nuclear poderia ocasionar um alto risco de contaminação e a energia gerada por células solares, ocasionava um alto custo na fabricação. Assim, as pilhas a combustível foram escolhidas

para serem usadas nos foguetes dos programas Gemini (pilha a combustível de membrana polimérica) e Apollo (pilha a combustível alcalina) [1]. A partir dos anos 80, esta mesma tecnologia de pilhas a combustível foram testadas em protótipos de veículos de transporte. Atualmente, tais aplicações podem ser vistas em diversas finalidades como em automóveis de diversas montadoras (Figura 1.1a) nos Estados Unidos, na Europa e no Japão, com capacidade de geração de 94 kW de potência e em estações montadas em Nova Iorque e Tóquio (Figura 1.1b) no final da década passada, com geração de 2 MW de potência [2,3].



(a)

(b)

Figura 1.1: Alguns exemplos de utilização da pilha a combustível: a) Automóvel fabricado pela General Motors (Geração embarcada); b) Estação de energia em Nova Iorque (Geração estacionária descentralizada). (Extraído e adaptado de <http://www.fuelcells.org>. Acesso em: Maio de 2004) .

O avanço dos estudos em pilhas a combustível permitiu o desenvolvimento de vários tipos de dispositivos visando a geração de energia de forma limpa, ou seja, minimizando os impactos ambientais, proporcionando energia mais confiável, a partir de combustíveis alternativos.

Neste contexto, novos conceitos em pilhas a combustível ganham destaque, tornando-se objeto de estudos tecnológicos. Uma opção bastante interessante é a utilização de pilhas a combustível de óxido sólido, que apresentam algumas vantagens em relação a outros tipos de pilhas, por exemplo, ser um dispositivo inteiramente de estado sólido, podendo utilizar processos de fabricação em camadas finas e compactas; a diminuição na

dependência do uso de metais de maior custo como catalisadores; o alto valor de eficiência teórica de conversão e a capacidade de co-produção eletricidade/calor. A elevada temperatura de operação favorece a velocidade das reações químicas e eletroquímicas e permite a reforma do combustível na própria pilha [4].

Recentemente, um tipo de pilha a combustível de óxido sólido vem apresentando características promissoras, como o baixo custo na sua manufatura, uma maior densidade de potência e um aumento da confiabilidade do sistema. Esta pilha é conhecida como pilha a combustível de óxido sólido monocâmara.

A pilha a combustível de óxido sólido monocâmara diferencia-se da convencional por não utilizar o eletrólito como uma membrana que separa combustível e oxidante. Estes são injetados juntos em uma câmara única, onde estão o eletrólito e os eletrodos, anodo e catodo, seletivos às reações de oxidação do combustível e redução do oxigênio respectivamente.

Deste modo, um estudo sobre o comportamento deste novo tipo de pilha, de modo especial de um de seus componentes (eletrólito), faz-se necessário para a obtenção dos melhores resultados em relação aos outros tipos de tecnologias conhecidas.



## **Capítulo II**

### **OBJETIVOS**

Os objetivos desta dissertação são:

Fabricação e caracterização de eletrólitos, utilizando como material: zircônia estabilizada com 8% em mol de óxido de ítrio, com as seguintes características: denso e denso com canais de porosidade, usando para este fim, um formador de canais. Estes terão como finalidade, a utilização como eletrólitos em pilha a combustível de óxido sólido monocâmara.

Caracterização dos componentes da pilha, tendo como elementos estruturais: o eletrólito sólido de zircônia estabilizada com ítria; o anodo de óxido de níquel sinterizado com zircônia estabilizada com ítria (*cermet* NiO/YSZ); e o catodo de manganita de lantânio dopada com estrôncio.

Montagem da pilha a combustível de óxido sólido monocâmara planar unitária (anodo e catodo nas faces opostas do eletrólito), utilizando como eletrólitos, o adquirido comercialmente e os fabricados experimentalmente; e caracterização do potencial elétrico da pilha.

### Capítulo III

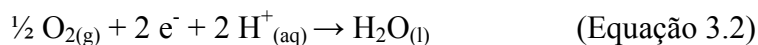
#### FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Grove [1], em 1839, explorou a energia produzida por reações químicas simples. Verificou-se na ocasião que elétrons passavam por um circuito externo acoplado ao dispositivo montado, ou seja, que a energia química era transformada em energia elétrica. A pilha então produzida utilizava solução diluída de ácido sulfúrico como eletrólito, oxigênio como agente oxidante e hidrogênio como combustível [5]. As reações envolvidas neste dispositivo foram as seguintes:

Anodo



Catodo



Na segunda metade do século XIX, o químico Ludwig Mond e seu assistente Carl Langer descreveram suas experiências com uma pilha a combustível que usava eletrodos de platina. Infelizmente, impurezas nos gases utilizados por Mond envenenavam o catalisador, gerando um baixo potencial. Além disso, o custo deste metal nobre não viabilizava o uso desta pilha [6]. Em 1896, William W. Jacques construiu uma pilha chamada de “pilha a carvão”. A bateria consistia em 100 pilhas arranjadas em série e colocadas no alto de uma fornalha que mantinha a temperatura do eletrólito por volta de 400 – 500° C [7]. A vida útil desta pilha era muito limitada, por empregar eletrólitos alcalinos fundidos que não são estáveis na presença de carbono [6].

No início do século XX, o suíço Emil Bauer estudou uma série de eletrólitos capazes de operarem a temperaturas elevadas, incluindo carbonato fundido. Bauer foi o primeiro cientista a utilizar zircônia estabilizada com ítria como eletrólito.

Em 1932, o pesquisador inglês Francis T. Bacon produziu a primeira pilha a combustível alcalina e também estudou o emprego de catalisadores menos onerosos, como o níquel. Em 1959, Bacon desenvolveu uma pilha a combustível alcalina com capacidade de produzir 5 kW de potência, que utilizava um eletrólito líquido de hidróxido de potássio e empregando os mesmos gases, hidrogênio e oxigênio, que foram utilizados na primeira pilha de Grove [5].

Em 1950, G. Broers e J. Ketelaar, na Holanda, realizaram experimentos com pilhas a combustível de carbonato fundido. Mais tarde, Broers desenvolveu a primeira pilha a combustível de membrana polimérica, que devido à instabilidade da membrana, não correspondeu às expectativas [4].

No final dos anos 60, teve início o desenvolvimento de pilhas a combustível de ácido fosfórico, pela empresa United Technology Corporation. Este tipo de pilha a combustível, ao contrário das pilhas a combustível alcalinas, não são sensíveis ao dióxido de carbono do ar e pouco sensível ao monóxido de carbono, que envenena o catalisador, permitindo um teor de até 1 % de monóxido de carbono no gás de alimentação anódico a 200° C [4].

A partir da década de 80, houve um grande progresso diante ao desenvolvimento de pilhas a combustível por diversas companhias, tendo como um dos principais fatores para este desenvolvimento, o aumento das preocupações sobre as conseqüências ambientais do uso de combustíveis fósseis na produção de eletricidade e para propulsão de veículos. Mais importante, entretanto, é o aumento global das atividades humanas que influenciam o meio ambiente e a necessidade de um desenvolvimento sustentável.

Pilhas a combustível podem ajudar a diminuir a dependência de combustíveis fósseis e diminuir a emissão de gases tóxicos na atmosfera, já que estas têm maior eficiência elétrica, quando comparadas com a geração termoelétrica. Usando hidrogênio puro, as pilhas a combustível somente produzem água, assim eliminando todas as outras emissões causadas na produção de eletricidade a partir de combustíveis fósseis. A Tabela 3.1 apresenta a quantidade de gases emitidos por uma máquina de combustão que utiliza combustível fóssil (CF) e uma planta geradora de energia que utiliza pilha a combustível de óxido sólido (PaCOS) com gás natural como combustível.

Tabela 3.1: Gases emitidos pela geração térmica de energia elétrica com combustível fóssil (CF) e pela geração eletroquímica com pilha a combustível de óxido sólido (PaCOS) [6].

<b>Emissão<sup>1</sup></b>	<b>SO<sub>x</sub></b>	<b>NO<sub>x</sub></b>	<b>CO</b>	<b>Partículas</b>	<b>Compostos Orgânicos</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>
CF	12.740	18.850	12.797	228	213	1.840.020
PaCOS	0	0	32	0	0	846.300

<sup>1</sup> Emissão em Kg por 1650 MWh no período de um ano

A contribuição de geração de energia pelo vento, água e o sol irão aumentar, mas estas fontes não são suficientes para cobrir a base elétrica devido a disponibilidade irregular. A combinação destas fontes, entretanto, para a produção de hidrogênio em co- operação com pilhas a combustível pode ser uma opção para o futuro da geração de energia elétrica.

As pilhas a combustível, de modo geral, apresentam vantagens inerentes em relação aos motores de combustão e outras máquinas térmicas. Entre elas [8]:

1. Maior eficiência energética: as pilhas a combustível convertem a energia química do combustível diretamente em energia elétrica, sem passar pela transformação intermediária em energia térmica como fazem os geradores baseados em motores de combustão. O resultado prático é que apresentam eficiência na conversão da energia que pode ser mais que o dobro da apresentada por sistemas que envolvam combustão. Isto significa uma relação energia gerada / combustível utilizado favorável para as pilhas a combustível;
2. Maior eficiência em carga parcial: as pilhas a combustível possuem eficiência alta mesmo em valores baixos da curva de potência, ao contrário do motor de combustão, que apresenta maior eficiência apenas próximo da potência nominal;
3. Menor impacto ambiental: as pilhas a combustível, quando alimentadas com hidrocarbonetos de cadeia curta, geram menos dióxido de carbono por energia produzida

devido à maior eficiência na transformação de energia e também geram menos poluentes locais e regionais como monóxido de carbono, hidrocarbonetos volatilizados,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$  e particulados.

4. Menor poluição sonora: as pilhas a combustível não possuem peças móveis, embora em seus periféricos possam haver compressores, e não realizam explosões, por isso são mais silenciosas;
5. Maior confiabilidade: por não possuírem peças móveis, as pilhas a combustível sofrem menor desgaste das partes e a manutenção é mais fácil. Entretanto, o uso de combustível com características inadequadas pode ser extremamente prejudicial para as pilhas a combustível;
6. Modularidade: as pilhas a combustível são constituídas por agrupamentos de pilhas unitárias, estes arranjos, por sua vez, também podem ser agrupados. Esta característica confere grande flexibilidade de escalagem da potência e facilidade de manutenção às pilhas a combustível;
7. Possibilidade de co-geração: principalmente nas pilhas a combustível de alta temperatura, o calor gerado pode ser utilizado para aquecer ambientes, água, gerar vapor, gerar eletricidade e aquecer outros equipamentos, por exemplo, reformadores. A eficiência elétrica de uma pilha de alta temperatura em conjunto com uma turbina a gás pode chegar a mais de 70% (considerando o poder calorífico superior do combustível), e quando o calor também é utilizado, a eficiência energética total é próxima dos 85%;
8. Flexibilidade de combustível: as pilhas a combustível podem operar, além do hidrogênio, com os mais diversos combustíveis, renováveis ou não, como: os derivados dos combustíveis fósseis (gás natural, destilados de petróleo, gás de síntese da gaseificação do carvão), os álcoois (principalmente metanol e etanol), gases resultantes da gaseificação da biomassa e nitrogenados (amônia e hidrazina). Nas pilhas a combustível de alta temperatura é possível realizar a reforma dos hidrocarbonetos e

álcoois internamente, mas já existem equipamentos, desenvolvidos ou em fase final de desenvolvimento, que permitem gerar hidrogênio a partir destes combustíveis para alimentação das pilhas a combustível que operam em temperatura mais baixa;

9. Flexibilidade de aplicação: as pilhas a combustível podem ser aplicadas nas mais diversas áreas hoje atendidas por baterias, motores de combustão interna, geradores, turbinas e pilhas. As aplicações embarcadas vão desde motos até navios, passando por carros, caminhões, ônibus, trens, aviões e veículos militares. As aplicações estacionárias incluem sistemas de segurança tipo *no-break*, geração isolada ou ligada à rede, desde poucos kW até dezenas de MW. Há também a possibilidade de uso em portáteis, como: telefones celulares, *palmtops*, *notebooks*, *laptops* e outros equipamentos alimentados por baterias ou pilhas. Outra possibilidade é o uso múltiplo como, por exemplo, fazer uso da energia elétrica gerada num automóvel com pilha a combustível para alimentar uma residência.

### **III.1. Princípios Básicos de uma Pilha a Combustível**

Pilhas a combustível são pilhas galvânicas, na qual a energia livre de uma reação química é convertida em energia elétrica (via uma corrente elétrica). Esta conversão de energia está livre das limitações do ciclo de Carnot, apresentando níveis de eficiência mais elevados que as formas de geração por combustíveis fósseis [9].

As estruturas básicas de todas as pilhas a combustível convencionais são similares (Figura 3.1): a pilha consiste de dois eletrodos separados por um eletrólito e conectados em um circuito externo. Os eletrodos são expostos a um gás ou um líquido, por exemplo: hidrogênio, oxigênio ou metanol, e devem ter permeabilidade, portanto, possuir uma estrutura porosa.

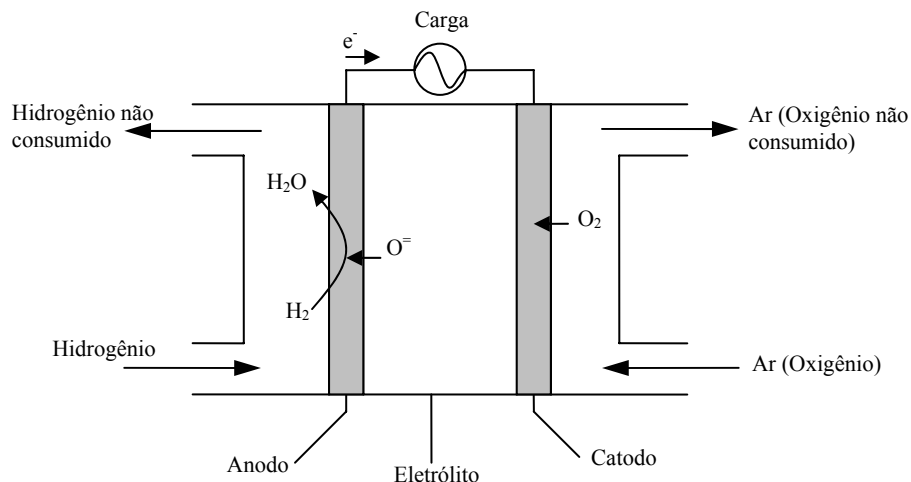


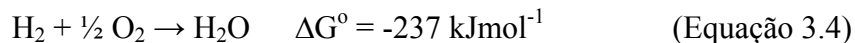
Figura 3.1: Esquema de operação das pilhas a combustível alimentadas com H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> [8].

A variação da energia livre de Gibbs de uma reação química é relacionada à voltagem de uma pilha através da equação [10].

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ} \quad (\text{Equação 3.3})$$

Onde  $n$  é o número de mols de elétrons envolvido na reação,  $F$  é a constante de Faraday, e  $E^{\circ}$  é o potencial padrão da pilha para o equilíbrio termodinâmico na ausência de um fluxo de corrente. A reação anódica na pilha a combustível constitui a oxidação do combustível, tanto de forma direta (H<sub>2</sub>), quanto indireta, via um passo de reforma, como no caso do metano. A reação catódica na pilha a combustível é a de redução do oxigênio, na maioria dos casos, proveniente do ar.

Para o caso de uma pilha a combustível hidrogênio/oxigênio – o princípio é mostrado na Figura 3.1 – a reação geral é [10]:



Com uma pilha em equilíbrio,  $E^{\circ}$  na condição padrão é [10]:

$$E^{\circ} = \frac{\Delta G^{\circ}}{nF} = 1,23 \text{ V} \quad (\text{Equação 3.5})$$

Nas situações reais, este potencial não é atingido. Quando uma carga é aplicada em uma pilha a combustível em que os eletrodos estão em circuito aberto, cada um dos dois eletrodos polariza em direções opostas. Os potenciais dos catodos se tornam menos catódicos e os potenciais dos anodos menos anódicos, diminuindo o potencial disponível da pilha a combustível. Perdas adicionais importantes são provocadas pela resistência ôhmica dos componentes, principalmente no eletrólito. Os mecanismos responsáveis pelas perdas por polarização nos eletrodos são [8]:

- a) polarização química, relacionada com a energia de ativação das etapas dos processos eletroquímicos que ocorrem nos eletrodos;
- b) polarização de concentração no eletrólito, relacionada com a variação da concentração das espécies determinantes do potencial na vizinhança da superfície dos eletrodos;
- c) polarização de concentração no lado do gás, relacionada com a diferença de pressão parcial dos reagentes ou produtos entre a região de reação e o volume do gás;
- d) polarização de resistência, relacionada com as mudanças de condutividade específica do eletrólito provocadas pelas reações eletroquímicas nos eletrodos.

As perdas por polarização química e por polarização de concentração do lado do gás são mais significativas que as outras duas. A primeira tem influencia em correntes baixas e pode ser reduzida com uso de catalisadores com menor resistência à ativação e maior superfície de catálise por unidade de volume do eletrodo. A segunda tem peso maior nas correntes altas e pode ser minimizada através do aumento da pressão dos gases e da melhoria do sistema de distribuição destes para os eletrodos.

Com relação às perdas ôhmicas, estas são proporcionais à corrente e podem ser diminuídas pelo uso de eletrólitos mais finos e com menor resistência ao transporte iônico, assim como, pela utilização de conectores com menor resistência elétrica. Uma pilha a combustível unitária real opera com uma voltagem média de 0,7 ~ 0,8 V.



O potencial real de uma pilha a combustível é alterado por diversos fatores, como: densidade de corrente elétrica, perdas faradaicas, temperatura, pressão, composição química do combustível [8], discutidas a seguir:

a) Densidade de corrente elétrica

O potencial da pilha a combustível decresce com o aumento da densidade de corrente elétrica. Menor densidade de corrente elétrica resulta em maior potencial e, conseqüentemente, maior eficiência. Mas para operar com densidade de correntes elétrica mais baixa sem diminuir a potência fornecida pela pilha a combustível é preciso aumentar a área ativa desta, o que aumenta os custos de produção do equipamento. Torna-se necessário buscar uma solução de compromisso entre estes fatores.

b) Perdas faradaicas

Nem todo reagente fornecido à pilha a combustível é utilizado eletroquimicamente de acordo com as leis de Faraday para as reações assumidas. Diversas são as causas: os reagentes não são totalmente consumidos em sua passagem pela pilha a combustível, perdas por vazamento, decomposição não eletroquímica dos reagentes em reação heterogênea catalisada pelos próprios eletrodos ou por materiais de construção da pilha a combustível e de seus auxiliares.

c) Temperatura

Da segunda lei da termodinâmica aplicada a um sistema reversível que se transforma em pressão e temperatura constantes, tem-se:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{Equação 3.6})$$

Onde  $\Delta S$  é a variação de entropia. Substituindo-se  $\Delta G$  na equação pela expressão dada na Equação 3.3, tem-se:

$$- E nF = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{Equação 3.7})$$

Derivando-se a Equação 3.7 em função da temperatura, tem-se:

$$(\delta E / \delta T)_P = \Delta S / nF \quad (\text{Equação 3.8})$$

Para a maioria dos sistemas de interesse prático,  $\Delta S$  é negativo e isto significa que  $E$  diminui quando a temperatura aumenta. Na Tabela 3.2 são apresentados alguns valores de potencial ideal da reação  $H_2/O_2$  em função da temperatura, resultando na formação de vapor d'água. A redução de  $E$  é importante quando são consideradas as pilhas a combustível de alta temperatura, como as de carbonato fundido e as de óxido sólido. Por outro lado, a perda por polarização nos eletrodos decresce drasticamente em temperaturas mais elevadas, assim o potencial real pode vir a ser maior.

Tabela 3.2: Potencial ideal em função da temperatura da pilha a combustível  $H_2/O_2$  [11]

<b>Temperatura</b>	25°C	80°C	205°C	650°C	1100°C
<b>Tipo de Pilha a Combustível</b>	Teórico	Membrana Polimérica	Ácida	Carbonato Fundido	Óxido Sólido
<b>Potencial Ideal (V)</b>	1,18	1,17	1,14	1,03	0,91

#### d) Pressão

Em um sistema reversível que se transforma a pressão e temperatura constantes, tem-se:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad (\text{Equação 3.9})$$

Onde  $\Delta U$  é a variação na energia interna,  $P$  é a pressão e  $\Delta V$  é a variação de volume. Substituindo-se  $\Delta H$  na Equação 3.7, tem-se:

$$-E nF = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S \quad (\text{Equação 3.10})$$

Derivando-se a Equação 3.10 em função da pressão, tem-se:

$$(\delta E / \delta P)_T = - \Delta V / nF \quad (\text{Equação 3.11})$$

Para os sistemas em que o volume dos produtos é menor que os volumes dos reagentes, isto é,  $\Delta V$  é negativo, o aumento da pressão implica no aumento do potencial da pilha a combustível. Por exemplo, para uma pilha a combustível  $H_2/O_2$ , produzindo água no estado líquido e operando a  $25^\circ C$  de temperatura e a 60 atm de pressão, o potencial em circuito aberto é de 1,31 V, contra 1,23 V na condição padrão.

#### e) Composição química do combustível

O potencial de uma pilha a combustível também pode ser calculado pela equação de Nernst:

$$E = E^\circ + (RT / nF) \ln [ \Pi (P_{reagentes}) / \Pi (P_{produtos}) ] \quad (\text{Equação 3.12})$$

Onde  $R$  é a constante universal dos gases,  $\Pi (P_{reagentes})$  é o produtório das pressões parciais dos reagentes e  $\Pi (P_{produtos})$  é o produtório das pressões parciais dos produtos. Assim, a mudança na composição do gás entre a entrada e a saída da pilha a combustível, causada pela reação eletroquímica, leva à redução do potencial. Isto ocorre, porque o potencial da pilha a combustível se ajusta para o menor potencial de eletrodo dado pela equação de Nernst para as várias composições de gás na saída das câmaras do anodo e do catodo. Como os eletrodos são normalmente bons condutores eletrônicos e superfícies equipotenciais, o potencial da pilha não excede ao valor mínimo local do potencial de Nernst.

A mudança na composição do gás causa maiores perdas no potencial das pilhas a combustível de alta temperatura.

Nas situações reais, a composição dos gases é importante também pelo risco da presença de contaminantes que podem reagir com os catalisadores e eletrólitos e reduzir drasticamente a eficiência das pilhas a combustível. Na Tabela 3.3 são apresentados os efeitos de várias substâncias que podem estar presentes nos combustíveis mais usuais das pilhas a combustível.

Tabela 3.3: Efeito de diversas substâncias sobre o funcionamento das pilhas a combustível [11].

Constituintes do Combustível	Tipo de Pilha a Combustível				
	Alcalina	Membrana Polimérica	Ácida	Carbonato Fundido	Óxido Sólido
H <sub>2</sub>	Combustível	Combustível	Combustível	Combustível	Combustível
CO	Veneno	Veneno	Veneno >3%	Combustível	Combustível
CH <sub>4</sub>	Veneno	Diluidor	Diluidor	Combustível	Combustível
NH <sub>3</sub>	Veneno	Veneno	Veneno	Diluidor	Combustível
Cl <sub>2</sub>	Veneno	Veneno	Veneno	Veneno	Veneno?
S <sub>2</sub>	Veneno	Veneno	Veneno	Veneno	Veneno

A parcela  $T\Delta S$  constante na Equação 3.7 corresponde ao fluxo de calor entre o sistema e a vizinhança quando aquele opera isotermicamente em condições reversíveis.

Quando  $\Delta S$  é negativa, como é o caso na maioria das pilhas a combustível operando com os combustíveis de interesse prático, o fluxo de calor direciona-se para a vizinhança. A

esta parcela ainda deve ser adicionado o calor gerado pelas perdas já mencionadas. Este calor rejeitado pode ser aproveitado através da co-geração e é tanto mais valioso quanto mais alta for a temperatura em que a pilha a combustível funcionar.

### **III.2. Tipos de Pilha a Combustível**

Pilhas a combustível são usualmente classificadas pelo eletrólito empregado em seu projeto. São também divididos em dois grupos, que podem ser descritos por operarem em temperaturas diferentes. São elas: pilhas a combustível de baixa temperatura e de alta temperatura.

São consideradas pilhas a combustível de baixa temperatura:

- Pilhas a combustível alcalina;
- Pilha a combustível de membrana polimérica;
- Pilha a combustível de metanol direto;
- Pilha a combustível de ácido fosfórico.

Pilhas a combustível de alta temperatura:

- Pilha a combustível de carbonato fundido e,
- Pilha a combustível de óxido sólido.

Suas principais características são apresentadas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: As diferentes pilhas a combustível que têm sido atualmente desenvolvidas [10].

	Tipo de Pilha a Combustível					
	Alcalina	Membrana Polimérica	Metanol Direto	Ácido Fosfórico	Carbonato Fundido	Óxido Sólido
Temperatura de operação (° C)	<100	60 – 120	60 – 120	160 – 220	600 – 800	800 – 1000
Reação anódica	$H_2 + 2 OH^- \rightarrow 2 H_2O + 2 e^-$	$H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6 H^+ + 6 e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2 e^-$	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2 e^-$	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2 e^-$
Reação catódica	$\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2 e^- \rightarrow 2 OH^-$	$\frac{1}{2} O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O$	$\frac{3}{2} O_2 + 6 H^+ + 6 e^- \rightarrow 3 H_2O$	$\frac{1}{2} O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O$	$\frac{1}{2} O_2 + CO_2 + 2 e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	$\frac{1}{2} O_2 + 2 e^- \rightarrow O^{2-}$
Aplicações	Transportes, espaço, militares e sistema de estocagem de energia			Sistema de força descentralizado	Transporte e sistemas descentralizados	
Dimensão em Potência	5 – 150 kW	5 – 250 kW	5 kW	50 kW – 11 MW	100 kW – 2 MW	100 kW – 250 kW
Portador no eletrólito	$OH^-$	$H^+$	$H^+$	$H^+$	$CO_3^{2-}$	$O^{2-}$

### III.3. Pilha a Combustível de Óxido Sólido

Em princípio, seria possível que uma pilha a combustível convertesse toda a energia livre de combustão do processo eletroquímico em energia elétrica, uma vez que não estão envolvidas as perdas características para processos térmicos de geração de energia. Na realidade, atingir a eficiência de 100 % em uma pilha a combustível é praticamente impossível, pois a sobretensão em cada eletrodo e perdas de potencial no eletrólito devido a sua resistência elétrica são inevitáveis [1]. O desafio é saber se é possível desenvolver uma pilha a combustível com eficiência de geração de energia elétrica superior a 50 %, considerando a co-geração de calor.

Nas duas últimas décadas, várias companhias vêm desenvolvendo pesquisas para a produção de pilhas a combustível baseadas, geralmente, em cerâmicas condutoras do tipo eletrólito sólido, com temperatura de operação ao redor de 1000° C. Diferentes sistemas de PaCOS têm sido desenvolvidos nos últimos anos. O formato tubular tem sido projetado

pela Siemens – Westinghouse, tendo uma estrutura vedada na qual aperfeiçoa a sua estabilidade, eliminando a utilização de um selante. A pilha (Figura 3.2) consiste de um tubo suportado pelo catodo, de composição de manganita de lantânio dopado com estrôncio, no qual aumenta a sua densidade de potência por volta de 35 % [12]. Este projeto tem como desvantagem, problemas inerentes a vedação. Dado esta fragilidade, o formato tubular só pode ser usado em geração estacionária.

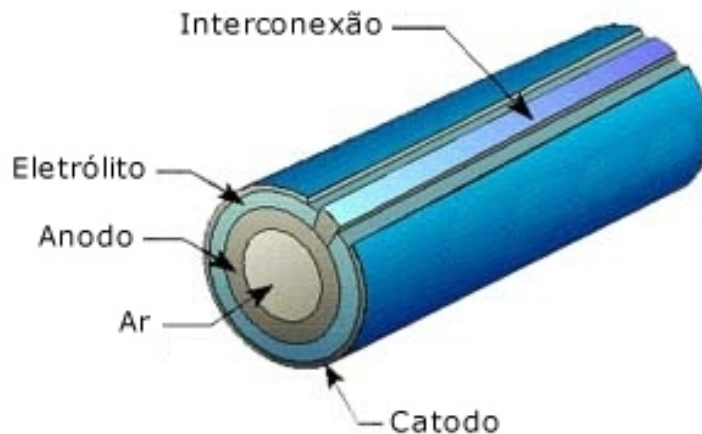


Figura 3.2: PaCOS tubular desenvolvida pela Siemens – Westinghouse [9].

Um outro tipo de formato de PaCOS está sendo desenvolvido pela Sulzer-Hexis. O HEXIS (Heat Exchanger Integrated Stack) (Figura 3.3), pode ser utilizado para pequenas plantas de co-geração de energia. O interconector neste caso serve como um trocador de calor ou como um coletor de corrente [10].

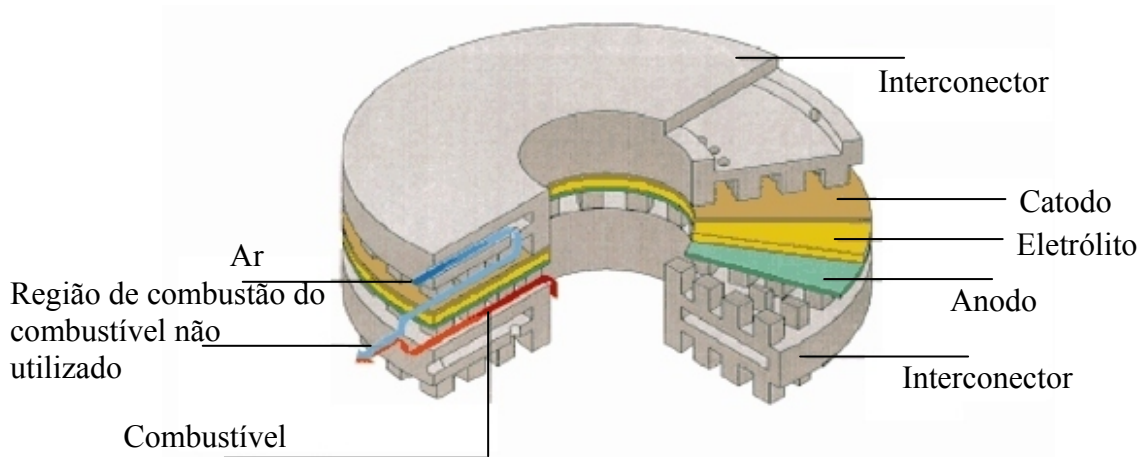


Figura 3.3: O sistema HEXIS da Sulzer para pilhas a combustível de óxido sólido [10].

O formato planar (Figura 3.4) é o mais eficiente e o mais barato dos três, tendo como desvantagem, a fácil ocorrência de trincas em relação as PaCOS tubulares. As placas bipolares são fabricadas com ligas metálicas resistentes ao calor. Mas durante a ciclagem térmica da pilha, a diferença do coeficiente de expansão térmica entre os materiais das placas bipolares e do eletrólito podem provocar trincas na região de vedação. Este aspecto pode ser melhorado pelo uso de fibra cerâmica como material de vedação.

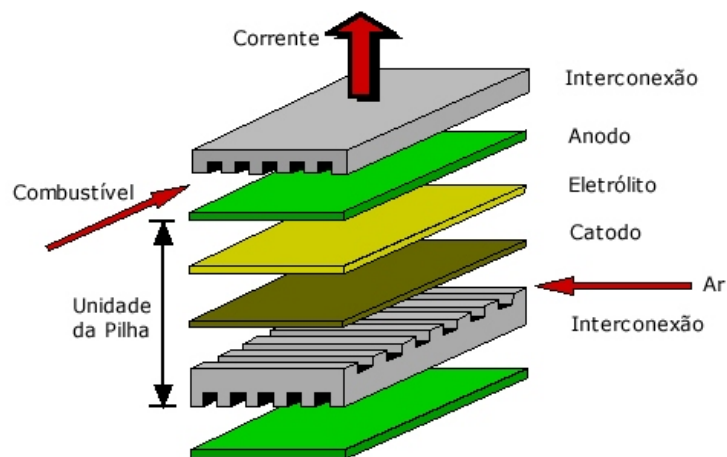


Figura 3.4: Esquema de uma pilha a combustível de óxido sólido planar [10].



O interconector é o componente que apresenta mais exigências: deve ser impermeável ao combustível e ao oxidante, porque funciona como coletor de corrente; quimicamente estável quando exposto a diferentes pressões de oxigênio (ambientes oxidantes e redutores), pois tem contato com ambos os eletrodos, o anodo e o catodo; sua condutividade eletrônica a 1000 °C deve ser elevada [8]. Tipicamente, usa-se cromita de lantânio dopada com magnésio ou estrôncio.

Como desvantagem potencial da PaCOS, pode-se citar a alta temperatura de operação, necessária para a obtenção dos valores de condutividade iônica no eletrólito, e conseqüente demanda de desempenho dos componentes constituintes a tais temperaturas.

#### **III.4. Pilha a Combustível de Óxido Sólido Monocâmara**

As PaCOS convencionais consistem de duas câmaras divididas por um eletrólito. O princípio de funcionamento destas pilhas é baseado na alimentação separada de combustível e ar para o anodo e o catodo, respectivamente. Outro tipo de PaCOS baseado em um princípio diferente tem sido recentemente relatado. Este tipo de pilha consiste de somente uma câmara, onde o anodo e o catodo são expostos a uma única mistura de combustível e ar [13].

Um eletrodo tem uma alta atividade catalítica para a oxidação do combustível, enquanto que o outro eletrodo tem uma maior atividade electrocatalítica para a redução do oxigênio, assim, resultando em uma força eletromotriz entre os dois eletrodos em uma atmosfera uniforme. Este tipo de pilha oferece duas vantagens principais, se comparada com as pilhas a combustível convencionais [13]:

1. A construção deste tipo de pilha a combustível é mais simples comparada à pilha convencional, porque não precisa de uma separação entre a alimentação de combustível e o ar;

2. Se o anodo e o catodo são dispostos na mesma face do eletrólito ou, se em faces opostas em eletrólitos com espessura muito pequena, a resistência ôhmica da pilha diminui devido à redução da separação entre os dois eletrodos;

3. As pilhas unitárias monocâmaras com catodo e anodo depositados na mesma face ou em faces opostas podem ser conectados em série ou em paralelo, respectivamente entre elas [14].

E destacam-se como as principais vantagens tecnológicas desta pilha a combustível [8]:

1. Diminuição de custos de manufatura, decorrente da simplificação do projeto da pilha;

2. Aumento da densidade de potência, em virtude da eliminação de estruturas complexas, volumosas, que agregam peso, e agora desnecessárias, como por exemplo, separadores e selagens de alta temperatura;

3. Aumento da confiabilidade e vida útil do sistema, através da sua simplificação e eliminação das estruturas de vedação interna, sujeitas a trincas e perda de funcionalidade.

Um exemplo do impacto da aplicação deste conceito, que não está restrito ao sistema PaCOS, pode ser observado na eliminação das placas separadoras bipolares em pilha a combustível de membrana polimérica. Isto resulta em uma redução de volume da pilha entre 80 e 90 %, aumentando enormemente a densidade de potência volumétrica da pilha, bem como a eliminação de um componente que, isoladamente, conta com 30 a 60% dos custos da pilha a combustível de membrana polimérica [8].

Outra consequência interessante para o campo de pilhas a combustível de óxido sólido é a diminuição da espessura do eletrólito para camadas mais finas, e um menor distanciamento entre anodo e catodo, o que viabiliza a diminuição da temperatura de operação.

Na Figura 3.5, apresentam-se os dois esquemas de uma pilha unitária de óxido sólido monocâmara.

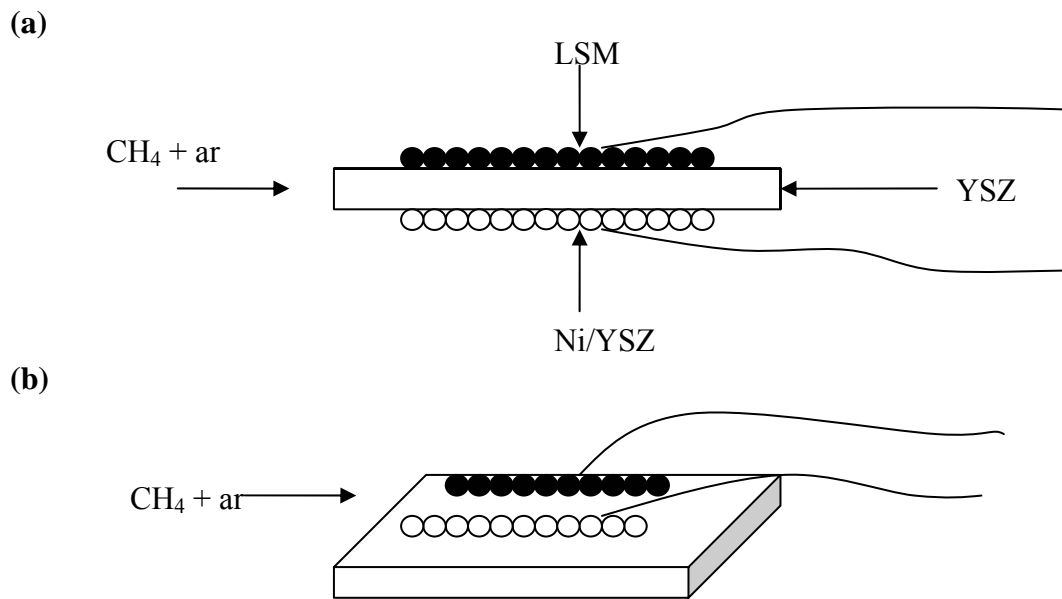


Figura 3.5: Esquema para a PaCOS monocâmara, com anodo e catodo na mesma face do eletrólito (a) e com anodo e catodo nas faces opostas (b) [13].

Mesmo sem a disponibilidade de materiais para catodo e anodo idealmente seletivos, que levariam o desempenho igual a dos sistemas convencionais estanques, as vantagens em custos e manufatura antevista para as pilhas a combustível desenvolvidas sob este conceito podem superar as perdas por uma seletividade imperfeita dos catalisadores, viabilizando a difusão em larga escala da tecnologia de pilhas a combustível de óxido sólido [13].

Em virtude deste fato, e mesmo apesar das pilhas de óxido sólido monocâmara ainda não terem sido testadas em períodos longos de operação e nem ter havido a fabricação de baterias de pilhas com esta concepção, as vantagens tecnológicas descritas anteriormente transformaram esta tecnologia em alvo de interesse por parte dos maiores laboratórios envolvidos no desenvolvimento e fabricação de pilhas a combustível. Assim, encontram-se em desenvolvimento o emprego de diferentes componentes em PaCOS monocâmara, com bom comportamento elétrico [15, 16, 17], sem uma maior avaliação em relação ao refinamento das propriedades do material utilizado.

### III.4.1. Eletrodos

Os eletrodos, além de ser eletronicamente condutores, devem: ser porosos para permitir a permeabilidade dos gases; apresentarem propriedades eletrocatalíticas e ser impermeáveis ao eletrólito [10].

Nos eletrodos são criadas interfaces com três fases (reagentes, eletrólito e catalisador) que têm papel fundamental no bom desempenho da pilha a combustível.

As condições de redução presentes no eletrodo anódico da PaCOS permite o uso de um metal, tal como o níquel, podendo também ser cobalto, platina, paládio ou rutênio. O níquel é um excelente catalisador com a vantagem de apresentar um baixo custo. Entretanto, a expansão térmica do níquel é consideravelmente alta em relação a da zircônia estabilizada com ítria (YSZ). Além disso, o níquel pode também sinterizar na temperatura de operação da pilha, resultando numa diminuição na porosidade do eletrodo. Por isso, estes problemas são circundados pela formação de um esqueleto de YSZ em volta das partículas de níquel (*cermet* de Ni/YSZ). O esqueleto impede a sinterização, diminuindo o coeficiente de expansão térmica do eletrodo, dando uma melhor adesão entre o eletrodo e o eletrólito [18].

A condutividade eletrônica do *cermet* de Ni/YSZ é função da concentração de níquel. Esta função mostra uma curva predita pela teoria de percolação (Figura 3.6). O limiar da percolação de condutividade é aproximadamente a concentração de níquel igual a 30 % em volume. Este comportamento deve-se pela presença de dois mecanismos de condução pelo *cermet*: uma eletrônica através da fase de níquel e uma outra iônica através da fase YSZ. Abaixo desta concentração, a condutividade do *cermet* é similar a da YSZ, indicando uma condução iônica através da fase YSZ. Acima desta concentração, a condutividade pode atingir três ordens de magnitude maior, correspondendo à mudança do mecanismo de condução eletrônica através da fase de níquel. Isto é suportado pelo fato que a condutividade do *cermet* de Ni/YSZ contendo uma concentração maior de níquel que 30% em volume diminui com o aumento da temperatura, e a energia de ativação para a condução é similar àquela do níquel puro ( $5,38 \text{ kJmol}^{-1}$ ) [19].

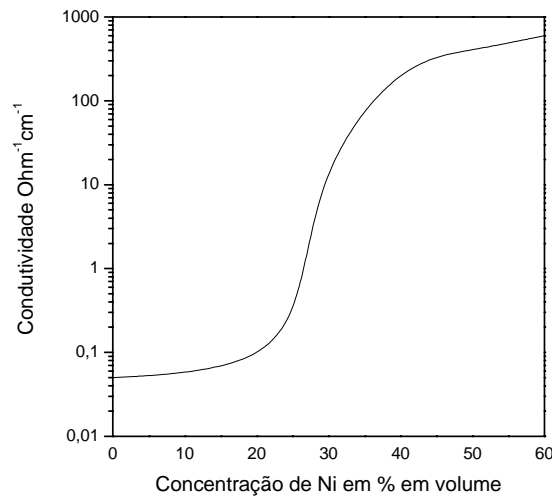


Figura 3.6: Condutividade eletrônica do *cermet* de Ni/YSZ como função da concentração de níquel a 1000 °C [19].

Como eletrodo catódico, destacam-se a manganita de lantânio dopada com estrôncio ((LaSr)MnO<sub>3</sub>), ferrita de lantânio dopada com estrôncio ((LaSr)(Fe)O<sub>3</sub>), cobaltita de lantânio dopada com estrôncio ((LaSr)CoO<sub>3</sub>), ferrita cobaltita de lantânio dopada com estrôncio ((LaSr)(CoFe)O<sub>3</sub>) e ferrita cobaltita de lantânio dopada com cálcio ((LaCa)(CoFe)O<sub>3</sub>) [6].

Dos materiais citados, o que apresenta melhores resultados é a manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM), que tem uma alta atividade para a redução do oxigênio em temperaturas elevadas e é estável nas condições de operação. Este composto tem estrutura tipo perovskita, tendo célula unitária ortorrômbica (a temperatura ambiente) ou romboédrica (em temperaturas acima de 387 °C). Perovskitas de lantanídeos mostram uma alta condutividade e alta atividade catalítica para a redução do oxigênio [20].

A condutividade eletrônica ocorre devido a retirada de um elétron do manganês aumentando a valência de +3 para +4, pela substituição do íon La<sup>3+</sup>. Esta condutividade é dada pela dopagem com um íon divalente tal como estrôncio, bário, níquel, magnésio ou cálcio [9].

### III.4.2. Eletrólito

São condutores iônicos tais que encontram aplicação não só em pilhas a combustível, mas também em outros dispositivos eletroquímicos como sensores e medidores de oxigênio e baterias.

As vantagens dos eletrólitos sólidos sobre os eletrólitos líquidos no emprego em dispositivos eletroquímicos podem ser enumeradas: longa vida útil; operação em largas faixas de temperatura, principalmente no caso de cerâmicos devido a sua alta estabilidade, e possibilidade de miniaturização são algumas delas; também a possibilidade de se modular as suas propriedades pelo seu processamento, principalmente pela síntese química, torna estes materiais promissores para aplicação.

Atualmente, de uma forma geral, pode-se dizer que duas grandes classes de eletrólitos sólidos encontram-se sob estudo: poliméricos e cerâmicos.

Eletrólitos sólidos poliméricos são obtidos a partir de reações de polimerização de monômeros, visando fornecer cadeias orgânicas de alto peso molecular médio e que possuam um alto grau de alinhamento e linearidade das suas cadeias. Nos últimos anos, estudos visando incrementar as propriedades destes condutores moleculares proporcionaram o desenvolvimento de métodos de produção destes, como por exemplo, por via eletroquímica e por síntese em espaços confinados. Este último, principalmente, merece destaque por permitir a síntese de polímeros condutores com um altíssimo grau de alinhamento entre suas cadeias graças à polimerização iniciada, geralmente, por agente oxidante, por exemplo, um íon metálico sob alto estado de oxidação, intercalado a uma matriz inorgânica lamelar; como por exemplo, o bis-hidrogenofosfato de zircônio (IV). De uma forma geral, a dispersão de sais com propriedades específicas, tais como o perclorato de lítio, em matrizes poliméricas com características acima citadas permite a obtenção de altos valores de condutividade iônica. Uma limitação deste tipo de eletrólito é a baixa estabilidade em altas temperaturas. Uma vantagem é a obtenção de altos valores de condutividade elétrica em baixas temperaturas [21].

Eletrólitos sólidos cerâmicos, por sua vez, são bem mais estáveis e por isso geralmente encontram emprego em dispositivos que atuam em altas temperaturas, de forma a obter valores de condutividade iônica relevantes. Estudos desenvolvidos nos últimos anos

apontam cada vez mais para uma otimização da operação destes eletrólitos em temperaturas mais baixas, como uma forma de diminuir o custo do produto final obtido [21].

Segundo Chandra [22], o primeiro eletrólito sólido foi usado por Nernst em 1899, e tinha a provável composição de 85 % de  $ZrO_2$  e 15 % de  $Y_2O_3$ . Mais tarde, Baur e Preis, em 1937, usaram este material em uma pilha a combustível. O mecanismo de condutividade em termos das lacunas de oxigênio foi proposta por Wagner, em 1943, e posteriormente verificada por Hund (1952). Entretanto, o aumento do interesse científico em tais materiais começou depois que Kiukola e Wagner (1957) demonstraram o uso da zircônia em medidas termodinâmicas a alta temperatura em pilhas a combustível.

A zircônia, em sua forma pura, não serve como um bom eletrólito, principalmente por causa de sua condutividade iônica ser muito baixa. À temperatura ambiente, a zircônia tem estrutura cristalina monoclinica. A estrutura monoclinica muda para a forma tetragonal acima de  $1170^\circ C$  e para a estrutura cúbica acima de  $2370^\circ C$ . A transformação de fase monoclinica-tetragonal é martensítica, associada com um aumento do volume da estrutura cristalina (3 a 5 %) e de cisalhamento (8 %). A fase cúbica existe até o ponto de fusão a  $2680^\circ C$  [23].

Entretanto, a adição de uma certa quantidade de óxidos aliovalentes, estabiliza a estrutura cúbica da zircônia na temperatura ambiente, ao mesmo tempo em que aumenta a mobilidade dos íons de oxigênio. Desta forma, aumenta-se a condutividade iônica, fazendo com que a zircônia estabilizada possa ser utilizada como um eletrólito em PaCOS. Os mais utilizados como dopantes são o óxido de cálcio, o óxido de magnésio e o óxido de ítrio [22]. Estes dopantes impedem a transição de fase cristalina mantendo a zircônia na fase cúbica.

A zircônia pode ser totalmente ou parcialmente estabilizada. A zircônia parcialmente estabilizada consiste em uma mistura das estruturas cúbica e monoclinica ou tetragonal. O interesse nas zircônias parcialmente estabilizadas é grande devido ao seu comportamento mecânico. Pode-se fazer uso da transformação tetragonal-monoclinica para aumentar a resistência mecânica e a tenacidade à fratura dessa cerâmica [23].

A zircônia totalmente estabilizada tem a forma cristalina cúbica, em particular, com defeitos estruturais com uma concentração finita de lacunas octaédricas. As lacunas na rede

crystalina têm sido calculadas para abrigarem uma maior concentração de íons oxigênio do que de íons zircônio. Os íons oxigênio são as espécies difundidas no processo.

A estabilização da zircônia é acompanhada por uma substituição direta de cátions divalentes ou trivalentes de tamanhos apropriados para lacuna do cátion  $Zr^{4+}$ . Esta substituição não somente estabiliza a estrutura cúbica, mas também cria uma grande concentração de lacunas de oxigênio por compensação de cargas [9].

Esta alta concentração cria um aumento na mobilidade destes íons. Sobre um aumento na temperatura, a condutividade iônica da zircônia estabilizada é independente da pressão de oxigênio sobre certas ordens de magnitude. Sobre estas condições, o número de transporte iônico é baixo. A condutividade elétrica da zircônia estabilizada depende da concentração do dopante [19].

A estabilização da estrutura cúbica da zircônia é dependente da temperatura. As reações de decomposição podem ocorrer tal que deve ter-se o cuidado na escolha da composição do eletrólito a ser usado. As soluções sólidas têm as reações de decomposição produzindo compostos complexos, e a presença disto afeta as propriedades elétricas do material.

A zircônia estabilizada, especialmente a zircônia estabilizada com ítria, é o eletrólito mais comum utilizado em PaCOS já que possui um nível adequado de condutividade devido ao íon oxigênio, é inerte aos outros componentes da PaCOS e exibe uma estabilidade em ambas atmosferas, oxidante e redutora [24].

Os eletrólitos de YSZ formam uma solução sólida substitucional, por atração eletrostática de espécies de cargas opostas envolvendo a produção de uma lacuna de  $O^{2-}$  para cada dois íons de  $Y^{3-}$  que entram na solução. São essas lacunas que permitem o transporte iônico nesses materiais [25].

Estes eletrólitos de YSZ devem ser densos para o uso em PaCOS. Uma maneira de processar este pó consiste na prensagem com posterior sinterização a alta temperatura. Em geral, a densificação deste tipo de material ocorre pelo crescimento seguido da formação dos contornos dos grãos. Este processo é dependente de alguns fatores, tais como as características do pó (reatividade, pureza e morfologia), prensagem do pó (densidade a verde), e condições de processamento (temperatura, tempo e atmosfera) [19].



O pó de YSZ deve ser composto de pequenas partículas esféricas (alta área superficial) e bem distribuídas. Estas distribuições de partículas possuem uma alta reatividade e uma alta densidade de empacotamento, permitindo uma completa densificação do pó para a formação de uma estrutura não porosa com uma microestrutura uniforme a baixa temperatura de sinterização [19, 26].

#### **III.4.2.1. Sinterização**

A sinterização é um processo no qual, pós cristalinos ou não, compactados, são tratados termicamente, em uma temperatura abaixo de sua temperatura de fusão, envolvendo uma mudança na microestrutura desse material, por meio de um ou mais mecanismos de transporte, que podem ser concorrentes ou consecutivos, para se obter um único sólido coerente [27].

As reações que ocorrem na sinterização são termicamente ativadas e algumas dessas reações ocorrem espontaneamente quando uma temperatura particular é atingida; outras reações ocorrem lentamente em um amplo intervalo de temperatura e somente entre as partículas em contato. Nesse caso, não só a temperatura, mas também o tamanho da partícula e a área de contato entre elas são muito importantes.

O parâmetro mais precioso na sinterização é a redução da energia livre de superfície do sistema, ou seja, a tendência do sistema de atingir o estado de menor energia livre. Esta é acompanhada por uma redução nas áreas das superfícies e interfaces dos pós compactados, sendo que essa redução se consegue pela combinação de dois processos. Basicamente o que ocorre é a conversão de muitas partículas pequenas em partículas maiores em menor número, ou seja, crescimento de grão e a substituição das interfaces gás-sólido, por interfaces sólido-sólido de menor energia (densificação) [28].

O estudo de sinterização é simplificado, assumindo que o processo ocorre em estágios. Dessa forma, a sinterização é dividida em três estágios: inicial, intermediário e final.

O estágio inicial é definido como a parte do processo onde ocorre o arredondamento das partículas; a formação de pescoços ou de contornos entre as mesmas, o desenvolvimento dos pescoços com pouco crescimento de grão e uma significativa redução

na área específica de superfície e na porosidade. Este estágio avança até o ponto onde os pescoços interferem uns com os outros.

No estágio intermediário ocorre acentuado crescimento de grão e fechamento de poros, acompanhado de densificação devido à ação das respectivas energias de tensões superficiais. O estágio final é caracterizado pela eliminação de poros residuais com pouca ou nenhuma densificação. Quando ela ocorre, observa-se crescimento de grãos [29].

O crescimento de grão ocorre em todos os estágios de sinterização. O modelo mais simples de crescimento de grão leva em consideração o movimento dos contornos de grão, que é inversamente proporcional ao tamanho médio de grão. Dessa forma, a segregação de impurezas nos contornos de grão pode reduzir a energia livre do sistema e conseqüentemente diminuir a taxa de crescimento do grão [28].

Desta forma, podemos associar os estágios de sinterização às curvas que expressam retração linear em função de tempo/temperatura. O esquema da Figura 2.7, apresenta a curva de retração linear  $\Delta L/L_0$  até a densidade teórica e, paralelamente, é representada a variação microestrutural da cerâmica durante o processo de sinterização.

Assim, na Figura 3.7, está representada a fase pré-inicial de sinterização (1) variando de 0 % até aproximadamente 3 % seguida da fase inicial (2) de 3 % a 10 % passando pela fase intermediária (3) de 10 % até 22 % aproximadamente e terminando na fase final de sinterização (4), que deve compreender de 22 % até 25 % da retração linear [30].

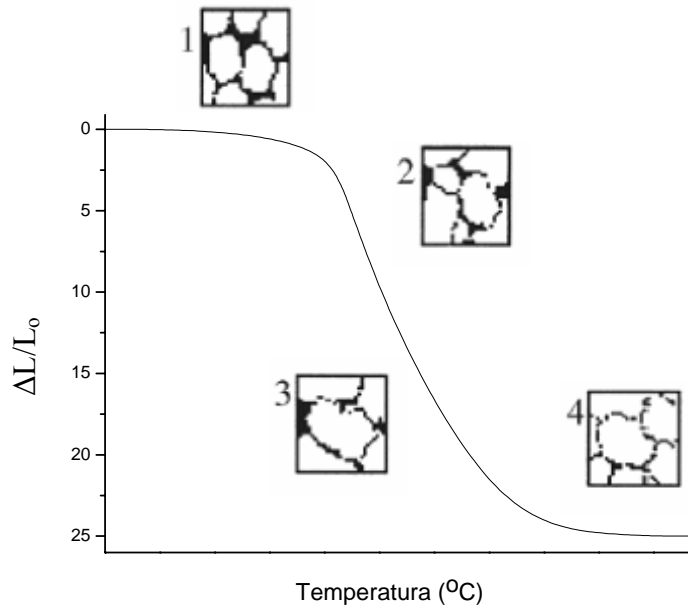


Figura 3.7: Esquema de crescimento de grãos, pescoços e redução de poros, do processo de sinterização, comparada a curva de retração linear em função da temperatura [30].

Um outro tipo de eletrólito bastante estudado são os baseados em céria ( $\text{CeO}_2$ ), mais utilizados em PaCOS de temperatura intermediária (aproximadamente 700 °C), que são mais condutores que os eletrólitos estabilizados com ítria, contudo, apresenta desvantagens como dificuldades na redução do íon cério de seu estado de valência (IV) para o de valência (III) sob atmosfera redutora no anodo na faixa de temperatura de operação da pilha. Esta mistura do tipo  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  introduz no material uma apreciável condutividade eletrônica gerando uma autodescarga elétrica, diminuindo a eficiência do dispositivo [31]. As vantagens dos eletrólitos estabilizados com ítria, como a expansão térmica de todos os seus componentes do sistema e sua resistência mecânica têm sido marcantes para o seu maior desenvolvimento [10].

## Capítulo IV

### MATERIAIS E MÉTODOS

#### **IV.1. Preparação e Caracterização Física do Eletrólito**

O material utilizado como eletrólito foi a zircônia estabilizada com 8% em mol de óxido de ítrio, disponível comercialmente, manufaturado pela técnica de “tape casting” – adequada à manufatura em escala de filmes cerâmicos uniformes (Figura 4.1). Tem como características uma espessura de  $150\mu\text{m} \pm 10\%$ , planaridade superior a  $50\mu\text{m}$  e condutividade iônica superior a  $10 \text{ Sm}^{-1}$  a  $1000^\circ\text{C}$ .



Figura 4.1: Zircônia estabilizada com 8% em mol de óxido de ítrio manufaturado pela técnica de “tape casting”

Os pós utilizados para a fabricação do eletrólito denso e denso com canais de porosidade foram extraídos através da maceração da placa a verde, após a eliminação do plastificante orgânico dioctilftalato a temperatura de  $600^\circ\text{C}$  ao ar, num forno tipo mufla

modelo FSQC 1300/3 marca MAITEC. Esses pós foram conformados em amostras cilíndricas, com diâmetro de 17 mm e espessura de 1,5 mm, por compactação uniaxial e pressão de 10 kPa por 20 minutos, em matriz de aço inoxidável, utilizando-se prensa Carvet.

As amostras foram repousadas em navícula de alumina e sinterizadas num forno tipo mufla modelo 46100 marca Thermolyne, com faixa de temperaturas de 1000 a 1400 °C ao ar, com taxa de aquecimento de 5 °Cmin<sup>-1</sup> e taxa de resfriamento de 10 °Cmin<sup>-1</sup>.

Os eletrólitos denso com canais de porosidade foram fabricadas a partir da mistura do pó de YSZ com adição em porcentagem em massa (10 – 40 %) de amido de milho, que teve a função de formador de canais para que houvesse a livre permeação dos gases através do eletrólito. O amido de milho é um polissacarídeo de fórmula molecular (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub> e densidade de 1,45 gcm<sup>-3</sup>.

Esta mistura é preparada em almofariz de ágata, utilizando-se acetona P.A., marca Vetec, para facilitar a homogeneização. O material final permanece por 24 horas em um dessecador, para a evaporação total do solvente orgânico e posteriormente, prensado. A amostra foi tratada termicamente a temperatura de 400 °C para a decomposição do formador de canais e por fim, foi sinterizado nas mesmas condições escolhidas para a YSZ densa.

A caracterização física do eletrólito foi feita através das técnicas de BET (Brunauer, Emmet e Teller), Difração de Raios X, Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier, Microscopia Eletrônica de Varredura, Picnometria e Porosimetria de Mercúrio.

#### **IV.1.1. BET (Brunauer, Emmet e Teller)**

Uma maneira bem simples de determinar a área superficial total de sistemas porosos é através do método de adsorção gasosa. Este método determina a área superficial, distribuição dos tamanhos de poros e a porosidade dos materiais através da adsorção física da mistura de gases nitrogênio e hélio em baixas temperaturas (nitrogênio líquido).

O método de BET foi utilizado para a determinação da área de superfície das partículas do pó de YSZ. O pó foi tratado termicamente para a evaporação da água existente

no material e analisado em um equipamento ASAP 2000 marca Micrometrics. Com base nos resultados, pode-se calcular o tamanho médio da partícula de cada pó (Equação 4.1) [32].

$$d = \frac{6}{\rho \cdot S} \quad (\text{Equação 4.1})$$

Onde  $d$  é o diâmetro médio da partícula,  $\rho$  é a densidade teórica do pó de zircônia e  $S$  é a área superficial específica.

#### **IV.1.2. Difração de Raios X**

Um dos principais usos da difratometria de Raios X (DRX) está na determinação da estrutura cristalina. O tamanho e a geometria da célula unitária podem ser resolvidos a partir das posições angulares dos picos de difração, enquanto o arranjo dos átomos dentro da célula unitária está associado com as intensidades relativas desses picos [33].

A caracterização da estrutura cristalina (ordenamento a longa distância) dos sólidos utilizados na pilha, foi realizada pela técnica de DRX, método do pó, utilizando um difratômetro marca Shimadzu modelo XRD6000 radiação  $\text{CuK}\alpha$  de comprimento de onda igual a 0,1542 nm. Estas amostras foram compactadas em um porta-amostra de vidro e analisadas com varredura contínua com  $\theta/2\theta$  acoplados entre 10 a 70° (em  $2\theta$ ) e velocidade de 1 °min<sup>-1</sup>. As fendas utilizadas foram de 0,5° (divergente e espalhamento) e 0,5 mm (coleta), enquanto a fonte de cobre teve sua tensão e corrente de trabalho respectivamente ajustadas para 40 kV e 30 mA.

O Dicvol 91, escrito em Fortran 77, trata-se de um rigoroso programa de tratamento matemático. Foi elaborado por Louër e Louër em 1972, e testado primeiramente para sistema ortorrômbico [34]. Este método é baseado na variação dos parâmetros, espaço de direção, densidade, peso molecular, comprimento da borda da cela e os seus ângulos, na qual são progressivamente reduzidos pelo procedimento de dicotomia e chegando assim uma possível solução. Com essa estratégia de solução são pesquisados em  $n$  espaços dimensionais, sendo este  $n$ , o número desconhecido de parâmetros da unidade de cela [35,36].

Através dos pontos provenientes de cada pico observado na difração de Raios X do sólido, que é repassado para um cartão de entrada, o programa calcula o melhor sistema cristalino (monoclínico, triclínico, cúbico, tetragonal, hexagonal ou ortorrômbico) e coloca como resposta quais poderiam ser as prováveis estruturas e seus respectivos  $h, k, l$  (Índices de Miller).

O Eracel, também escrito em Fortran, trata-se de um programa que usa como base de cálculo o método dos mínimos quadrados. Foi elaborado por Laugier e Filhol em 1978. O seu objetivo é refinar os parâmetros de cela. No cartão de entrada é colocado além dos picos observados no difratograma, os  $h, k, l$ . Neste caso, o programa faz um refinamento dos dados, apresentando como resultado os valores dos eixos cristalográficos:  $a, b$  e  $c$ .

#### **IV.1.3. Espectroscopia Vibracional no Infravermelho com Transformada de Fourier**

A caracterização da estrutura a curta distância nos sólidos utilizados na confecção da pilha foi realizada pela técnica de Espectroscopia Vibracional no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). A chamada radiação infravermelha corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas.

Embora o espectro na região do infravermelho seja característico da molécula como um todo, deformação nas ligações dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independente da estrutura da molécula. É justamente a presença destas bandas características de grupos, que permite a obtenção através de simples exame do espectro, de informações estruturais úteis [37].

Os FTIR, foram feitos na região de  $4000$  à  $200\text{ cm}^{-1}$ , com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , utilizando um espectrômetro Nicolet-Magna IR 760 Spectrometer. As amostras foram preparadas usando-se a técnica de pastilha de brometo de potássio (KBr) e de placas de iodeto de cério (CsI).

O FTIR foi utilizado para observar as bandas relacionadas aos modos vibracionais das ligações químicas do eletrólito e dos eletrodos da pilha.

#### **IV.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura**

Uma técnica de investigação adequada à análise morfológica de materiais é a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A superfície de uma amostra a ser examinada é rastreada com um feixe de elétrons, e o feixe de elétrons refletido (ou retroespalhado) é coletado e então mostrado à mesma taxa de varredura sobre um tubo de raios catódicos. A imagem na tela, que pode ser fotografada, representa as características da topologia da superfície da amostra [38].

Utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura marca Lyca modelo S 440, operando com 20kV de aceleração do feixe, no estudo e na caracterização morfológica dos materiais; determinando o tamanho de grão e de poros, e a uniformidade da composição da amostra.

#### **IV.1.5. Picnometria**

O método do picnômetro está ligado diretamente à densidade do material utilizado. A densidade é uma grandeza intensiva, isto é, não muda, por exemplo, ao dobrar-se o tamanho do sistema. Se o material é homogêneo, o seu valor é o mesmo para todos os pontos do volume que ocupa. A densidade depende do tipo da substância, mas é fortemente influenciada pela temperatura e pressão [27].

O método de picnometria teve como finalidade, o cálculo da densidade do pó de YSZ.

#### **IV.1.6. Porosimetria de Mercúrio**

A porosimetria por injeção de mercúrio é utilizada como uma técnica experimental para se caracterizar vários aspectos dos materiais porosos e dos pós. A técnica baseia-se no fato de que o mercúrio se comporta como um fluido não-molhante em relação à maior parte das substâncias. Por conseqüência, não penetra espontaneamente em pequenos furos ou fissuras destes materiais a menos que se aplique uma pressão sobre ele [39].



A técnica de porosidade por mercúrio foi utilizada com a função de determinar a porosidade aparente, a densidade volumétrica, a distribuição de tamanho e distribuição de poros e a área específica existentes nas amostras de zircônia sinterizadas com o formador de canais.

O porosímetro usado foi um Micrometrics PoreSizer 9320, poros de diâmetro a partir de 0,7  $\mu\text{m}$  podem ser investigados, a uma pressão de aproximadamente 0,0017 MPa até poros de 6 nm de diâmetro, que correspondem a uma pressão de 212 MPa.

#### **IV.2. Caracterização Física dos Materiais Utilizados como Eletrodos da Pilha a Combustível de Óxido Sólido Monocâmara**

O material utilizado como anodo foi composto de uma dispersão da mistura *cermet* de óxido de níquel e YSZ, com 30% em volume de níquel após redução. O produto assim obtido é uma suspensão cerâmica que após a decomposição térmica gera um sólido na forma de pó de coloração verde, com área de superfície entre 15 e 20  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ; e o catodo, composto de uma dispersão de manganita de lantânio dopada com estrôncio, com a estequiometria:  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MgO}_3$ . O produto final obtido é uma suspensão cerâmica que após a decomposição térmica gera um sólido na forma de pó de coloração negra, com área de superfície entre 4 e 8  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ . Estes precursores estão disponíveis comercialmente (Figura 4.2).



(a)

(b)

Figura 4.2: Suspensões cerâmicas adquiridas para a confecção dos eletrodos: (a) Suspensão do *cermet* NiO/YSZ para anodo; (b) Suspensão de LSM para catodo.

A caracterização física dos eletrodos foi feita através das técnicas de DRX, FTIR (antes e após a operação da pilha a combustível), análise de carbono, hidrogênio e nitrogênio CHN (após a operação) e análise térmica.

#### IV.2.1. Análise Elementar CHN

O princípio básico da análise quantitativa de CHN é a combustão a alta temperatura de compostos orgânicos, de muitos sólidos inorgânicos ou amostras líquidas. É utilizado para a determinação quantitativa dos compostos contendo carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre. Os produtos de combustão podem ser purificados e analisados por infravermelho ou ultravioleta.

A realização da análise de CHN teve como objetivo determinar um possível resquício de carbono existente na superfície dos eletrodos pós-operação.

A análise de CHN foi realizada em analisador elementar de marca Perkin Elmer, modelo 2400 CHN Elemental Analyser. Estas amostras foram compactadas em um porta-amostra de estanho e analisado sob atmosfera de hélio.

#### **IV.2.2. Análise Térmica**

A estrutura cristalina ou a composição dos materiais pode mudar durante o aquecimento ou o resfriamento. Pela análise térmica é possível observar estas variações. As vantagens desta técnica são: as amostras podem ser analisadas em larga faixa de temperatura; as amostras podem ser sólidas, líquidas ou géis; necessita-se de pequena quantidade de amostra e; a atmosfera de ensaio é padronizada (inerte, oxidante ou uma composição de gases) [40].

As técnicas de análise térmica utilizadas foram a análise termogravimétrica (TGA), que mede a variação de massa em função da temperatura; e a análise térmica diferencial (DTA), que analisa a mudança na quantidade de calor liberado ou absorvido.

As técnicas de TGA e DTA foram empregadas sob atmosfera de nitrogênio e oxigênio, utilizando-se uma taxa de variação da temperatura de  $10^{\circ} \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , na faixa de temperatura de 400 a 1000  $^{\circ}\text{C}$ , num aparelho de marca Rigaku, modelo Thermoflex TG 8110. Esta técnica teve como objetivo, a obtenção da temperatura de eliminação da parte orgânica dos dispersantes dos precursores e a observação de possíveis transformações em elevadas temperaturas.

#### **IV.3. Processamento e Medida do Potencial em Circuito Aberto da Pilha a Combustível de Óxido Sólido Monocâmara**

A manufatura da pilha foi realizada a partir da deposição das suspensões do *cermet* NiO/YSZ sobre o eletrólito de YSZ denso e a rede de  $0,25 \text{ cm}^2$ . Para deposição, foi aplicada uma camada fina de aproximadamente  $50 \mu\text{m}$  de espessura da suspensão, com o auxílio de um “guia” e espátula. Este depósito cobriu uma área de  $0,25 \text{ cm}^2$  em um dos lados do eletrólito (Figura 4.3).

Em seguida este conjunto sofreu tratamento térmico em navícula de alumina à temperatura de  $200^{\circ}\text{C}$ , por 0,5 hora em atmosfera ambiente. Esta temperatura foi programada para ser atingida com taxa de aquecimento de  $2^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , num forno tipo mufla modelo FSQC 1300/3 marca MAITEC. Este procedimento com taxa relativamente lenta de

aquecimento garante que durante a evolução do dispersante da suspensão não haja formação de bolhas que possam deixar o filme irregular e prejudicar sua adesão.



Figura 4.3: Procedimento de deposição da camada do *cermet* NiO/YSZ para a confecção do eletrodo.

Após o período de aquecimento, o eletrodo foi resfriado até a temperatura ambiente, sem controle da troca de calor do forno com o meio ambiente. Após atingir a temperatura ambiente, sobre o filme foi colocada uma malha de platina, adquirida da empresa Goodfellow Cambridge Ltda - abertura nominal de 250  $\mu\text{m}$ , diâmetro de fio de 60  $\mu\text{m}$  e 65% de área aberta - para atuar como coletor de corrente. Após sua colocação, foi aplicada uma segunda camada de suspensão, nas mesmas condições descritas acima, sobre a superfície da malha (Figura 4.4). O conjunto resultante foi submetido ao processo de sinterização descrito na Tabela 4.1.

O coletor de corrente do anodo foi conectado a um fio condutor elétrico de platina 99,99% de pureza com 500  $\mu\text{m}$  de diâmetro, por micro-soldagem a ponto. Para este propósito empregou-se equipamento da empresa Biotherapy modelo EW 600. Todas as soldagens foram realizadas no modo capacitivo de descarga, pois este modo permite controle mais fino do processo.



Figura 4.4: Deposição da segunda camada do *cermet* NiO/YSZ junto a malha de platina.

As suspensões de LSM foram aplicadas na segunda face (face oposta ao anodo) da placa do eletrólito, o que proporciona um distanciamento entre o catodo e o anodo, garantindo a uniformidade da separação entre estes elementos e excluindo a possibilidade de sua sobreposição. A aplicação ocorreu de maneira similar ao modo de aplicação do *cermet* NiO/YSZ, porém com o coletor de corrente na forma de uma malha de ouro - especificações similares às do coletor de corrente anódico.

Tabela 4.1: Programa de tratamento térmico do *cermet* NiO/YSZ

Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento (°Cmin <sup>-1</sup> )	Tempo de Tratamento (min)
200	2	30
600	5	30
800	5	30
1000	5	30
1200	5	300
600 <sup>1</sup>	5	30

<sup>1</sup> – abaixo de 600 °C a taxa de resfriamento não foi controlada . No forno utilizado as trocas de calor em temperatura abaixo de 600 graus resultam em taxas de resfriamento inferiores a 5 °C por minuto, ou seja, taxas mais lentas que as utilizadas nos procedimentos de queima e portanto, sem a necessidade de controle externo.

A temperatura final de sinterização para a segunda aplicação foi, no entanto, de 1000 °C, em virtude da temperatura de fusão do ouro ser de 1064 °C. O programa de tratamento térmico para esta etapa está descrito na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Programa de tratamento térmico do LSM

<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Taxa de aquecimento (°Cmin<sup>-1</sup>)</b>	<b>Tempo de Tratamento (min)</b>
200	2	30
600	5	30
800	5	30
1000	5	300
600 <sup>1</sup>	5	30

<sup>1</sup> – abaixo de 600 °C a taxa de resfriamento não foi controlada . No forno utilizado as trocas de calor em temperatura abaixo de 600 graus resultam em taxas de resfriamento inferiores a 5 °C por minuto, ou seja, taxas mais lentas que as utilizadas nos procedimentos de queima e portanto, sem a necessidade de controle externo.

Uma representação dos elementos da pilha pelas projeções dos dispositivo podem ser observados na Figura 4.5.

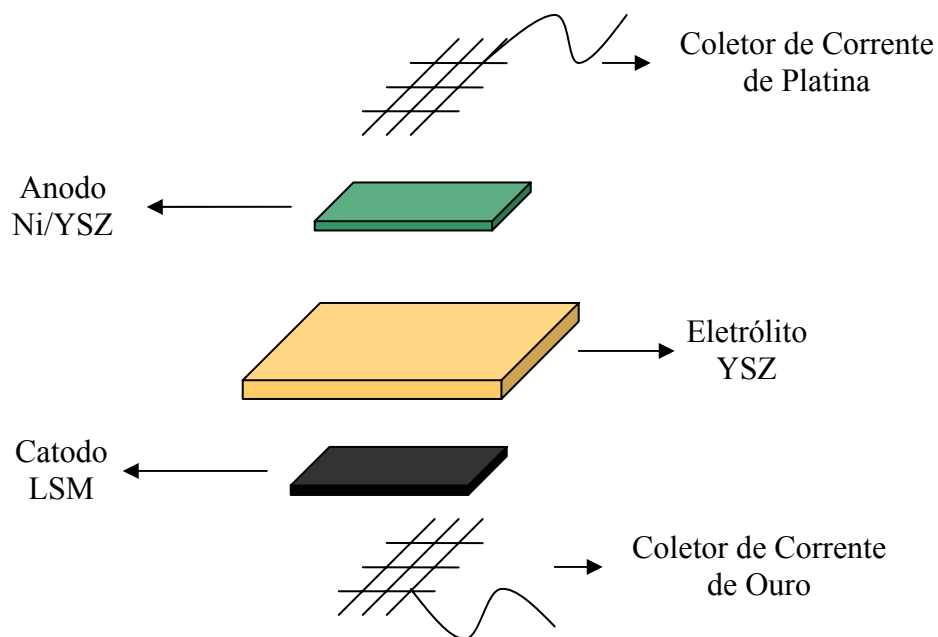


Figura 4.5: Representação dos elementos unitários da pilha a combustível de óxido sólido monocâmara.

A pilha obtida através do procedimento descrito pode ser visualizada na Figura 4.6, mostrando na Figura 4.6.a. a face do anodo, com a deposição do *cermet* e o coletor de corrente de platina, e na Figura 4.6.b. a face do catodo, com a deposição de LSM e o coletor de corrente de ouro.



Figura 4.6: Fotografia da pilha a combustível de óxido sólido dos diferentes lados: (a) parte anódica; (b) parte catódica.

A pilha foi fixada em um suporte de quartzo de maneira que a mesma ficasse na posição horizontal. O conjunto pilha-suporte foi introduzido em um dos lados da câmara de reação. A câmara de reação é formada pelo tubo de quartzo, de diâmetro de 31 mm, um termopar para leitura da temperatura da pilha, e um duto de alumina por onde passam os fios condutores (platina e ouro), que fazem conexão com o meio externo (Figura 4.7).

Em seguida para garantir condições de segurança fez-se teste de estanqueidade do sistema, garantindo que não existe troca de gases entre o ambiente interno e externo à câmara de reação.

Devido ao fato do sistema de pilhas a combustível de óxido sólido do tipo monocâmara envolver em um mesmo ambiente materiais na forma óxido, gás combustível, gás oxidante e condições de alta temperatura os procedimentos de inicialização de cada teste requerem cuidado.

Após confirmar que não havia vazamento de gases, o forno foi acionado e programado para operar com taxa de aquecimento de  $5\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$  até  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , permanecendo nesta temperatura durante 30 minutos, e seguindo, à mesma taxa de aquecimento, até  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Durante este tratamento manteve-se o fluxo de uma mistura nitrogênio/oxigênio simulando o ar.



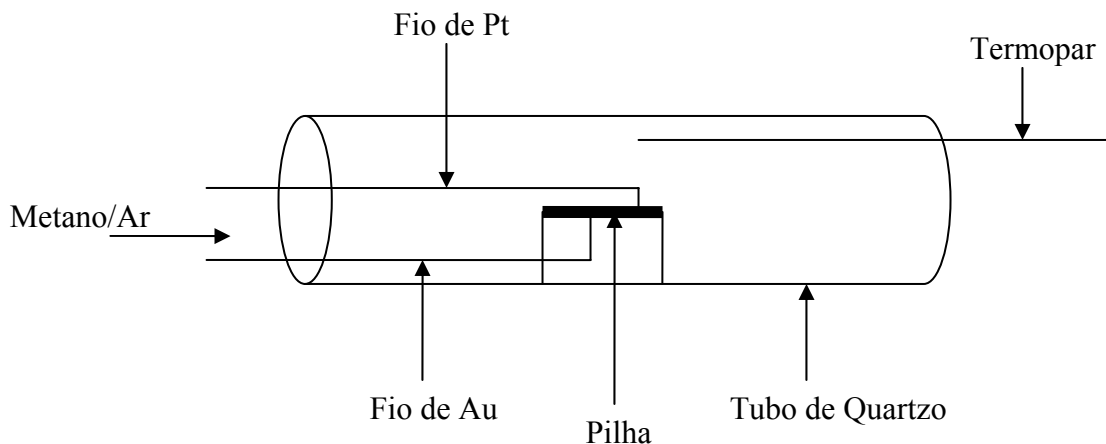


Figura 4.7: Representação da câmara de reação.

A análise da magnitude de potencial e estabilidade do mesmo em função do tempo de operação da pilha foi feita monitorando-se o potencial em circuito aberto, medido por um potenciostato/galvanostato. Um potenciostato é um dispositivo que aplica uma diferença de potencial entre os eletrodos de trabalho e auxiliar (contra eletrodo) de modo que se obtenha um potencial desejado lido entre os eletrodos de trabalho e de referência.

Para este propósito utilizou-se um potenciostato/galvanostato programável portátil, marca TAI modelo GP 201 H, denominado Galvpot, desenvolvido pelo Laboratório de Hidrogênio da COPPE/UFRJ. Este equipamento permite aquisição de dados com frequência de 2 segundos, faz leitura simultânea de corrente e tensão e os armazena no disco rígido do computador.

O processo de operação da pilha inicia-se pela redução do óxido de níquel no anodo através da injeção de um fluxo de  $3,6 \text{ mlmin}^{-1}$  de metano com pureza de 99,9 % em um fluxo fixo de  $14,4 \text{ mlmin}^{-1}$  de oxigênio 99,5 % e  $65,4 \text{ mlmin}^{-1}$  de nitrogênio 99,9 %. O fluxo de metano é elevado seqüencialmente a 7,2; 14,4 e  $21,6 \text{ mlmin}^{-1}$ , sempre sendo dado ao sistema tempo suficiente para que o potencial apresentado pela pilha esteja estabilizado.

## Capítulo V

### RESULTADOS

#### **V.1. Caracterização do Eletrólito**

A caracterização física do eletrólito foi feita pelas técnicas de BET (Brunauer, Emmet e Teller), Difração de Raios X, Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier, Micrografia Eletrônica de Varredura, Picnometria e Porosímetro de Mercúrio.

Os resultados das medidas de BET, da área de superfície específica das partículas do pó e da amostra sinterizada a 1400 °C do eletrólito de YSZ, são mostradas na Tabela 5.1. Também são apresentados os valores obtidos para o diâmetro médio das partículas (d) calculados a partir dos valores obtidos para a área de superfície.

Tabela 5.1: Valores da área de superfície específica e diâmetro médio da partícula do pó e da amostra sinterizada a 1400 °C de YSZ.

<b>Amostra</b>	<b>Área Superficial (m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Diâmetro Médio das Partículas (µm)</b>	<b>Volume de Poros (cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>)</b>
YSZ (pó)	10,0129	0,11	0,00
YSZ (1400 °C)	0,2124	4,83	0,00

A difração de Raios X da amostra de zircônia estabilizada com 8 % em mol de ítria pode ser visualizado na Figura 5.1 sendo que a indexação de seus picos de difração encontra-se na Tabela 5.2, assim como os índices de Miller, calculados pelo programa Dicvol 91.

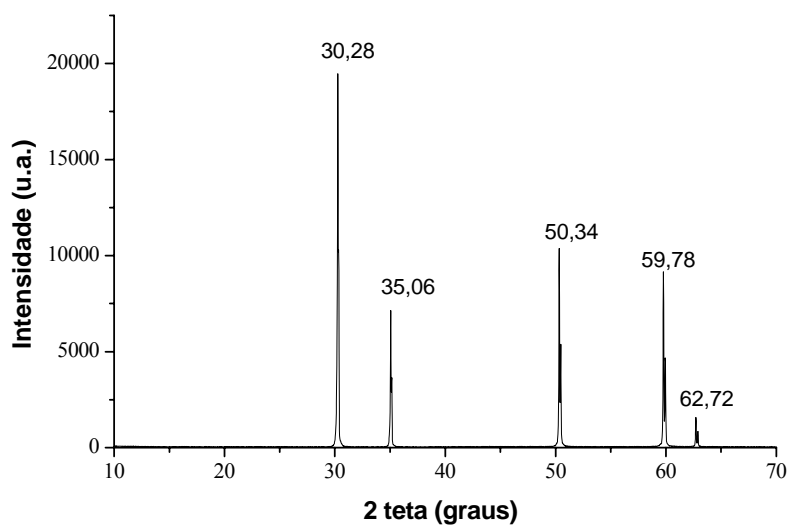


Figura 5.1: Difratoograma de Raios X do pó de YSZ.

Tabela 5.2: Comparação entre os dados de difratometria de raios X da amostra de YSZ da literatura [41] e os obtidos experimentalmente.

Literatura [41]		Experimental		
$d$ (Å) / $2\theta$ (°)	$I/I_0$	$d$ (Å) / $2\theta$ (°)	$I/I_0$	$h k l$
2,97 / 30,04	1	2,95 / 30,28	1	1 1 1
2,57 / 34,825	0,23	2,56 / 35,06	0,38	2 0 0
1,82 / 50,08	0,40	1,81 / 50,34	0,53	2 2 0
1,55 / 59,51	0,26	1,55 / 59,78	0,47	3 1 1
1,49 / 62,44	0,05	1,48 / 62,72	0,08	2 2 2

A partir dos dados da Tabela 5.2, foi feita a indexação do difratograma de Raios X do pó de YSZ pelos programas Dicvol 91 e Eracel, sendo que os resultados estão apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Resultado da indexação do pó de YSZ obtidos pelos programas Dicvol 91 e Eracel.

Material	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Figura de Mérito	Desvio Padrão	Volume (Å <sup>3</sup> )
YSZ	5,127(5)	5,127(5)	5,127(5)	38,6	0,5648	134,811

Os espectros de infravermelho do pó de YSZ, na faixa de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$ , podem ser vistos na Figura 5.2.

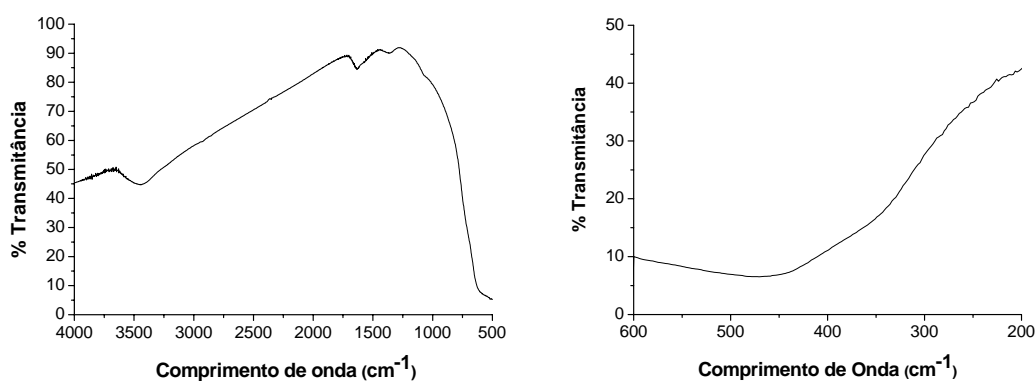


Figura 5.2: Espectro de infravermelho da YSZ, na região de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$ .

As micrografias foram feitas da dispersão do pó (Figura 5.3), da superfície do eletrólito sinterizado com faixa de temperatura de 1000 a 1400  $^{\circ}\text{C}$  (Figura 5.4), com duração de 3 horas, e também fez-se a micrografia da seção transversal das amostras com diferentes porcentagens em massa (10 a 40 %) do formador de poros sinterizadas na temperatura de 1400  $^{\circ}\text{C}$  (Figura 5.5).

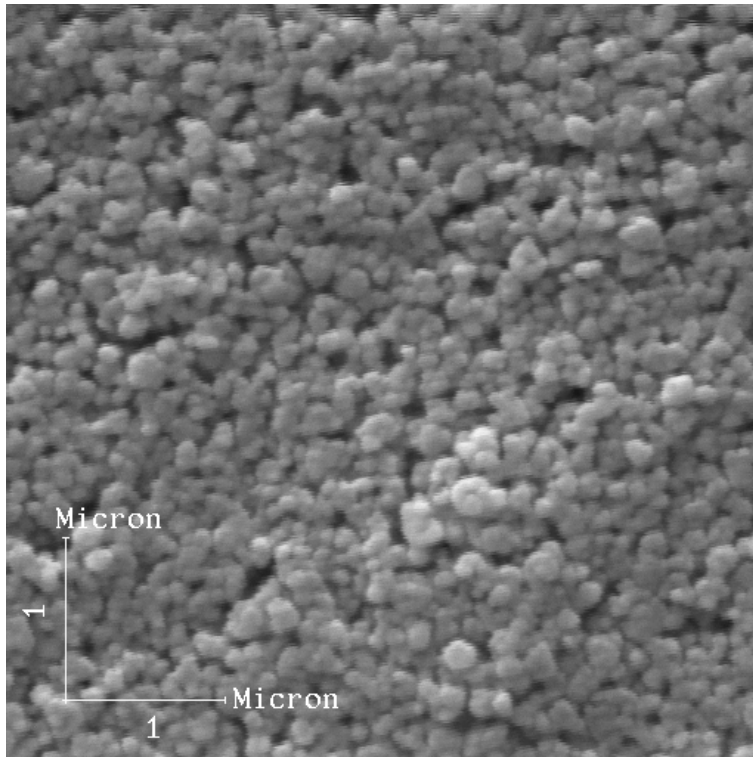
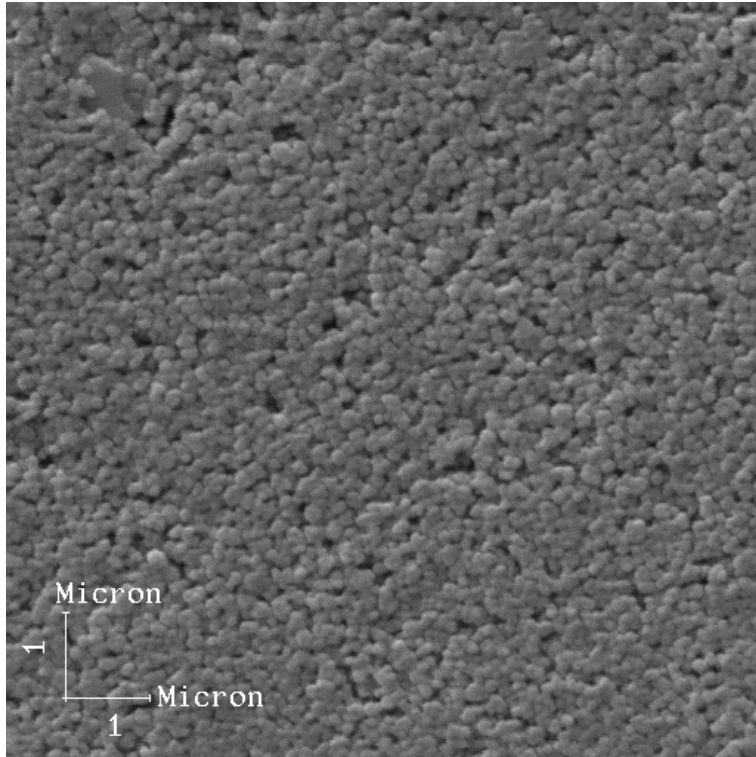
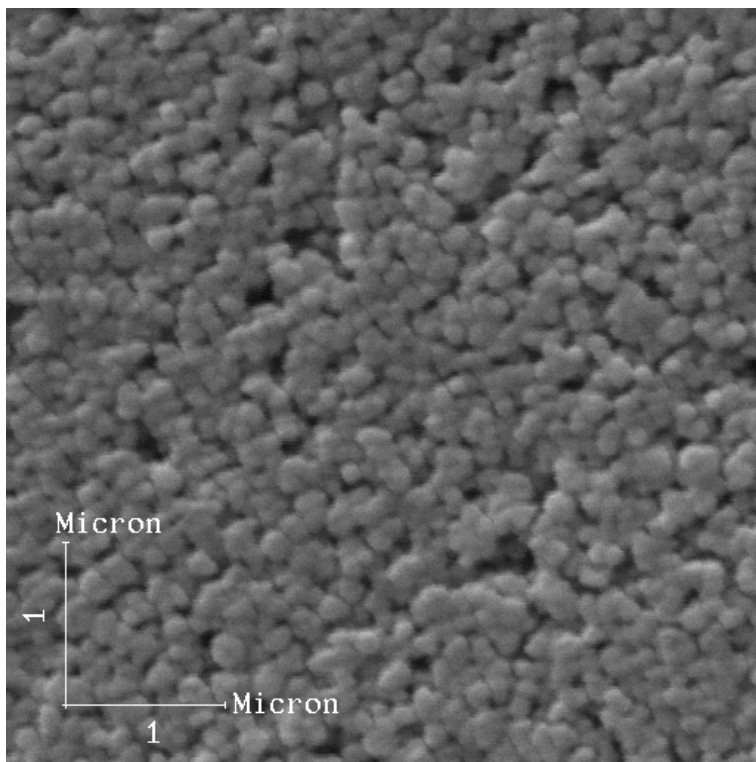


Figura 5.3: Micrografia Eletrônica de Varredura da dispersão do pó. Aumento original de 19000 vezes.

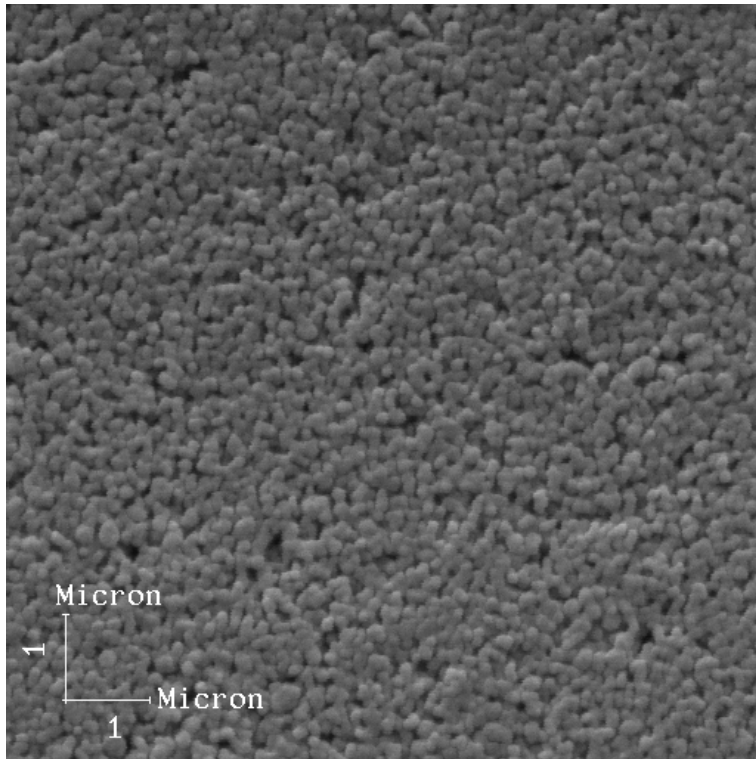
As micrografias do eletrólito sinterizado em diferentes temperaturas (1000 a 1400 °C), são mostradas a seguir:



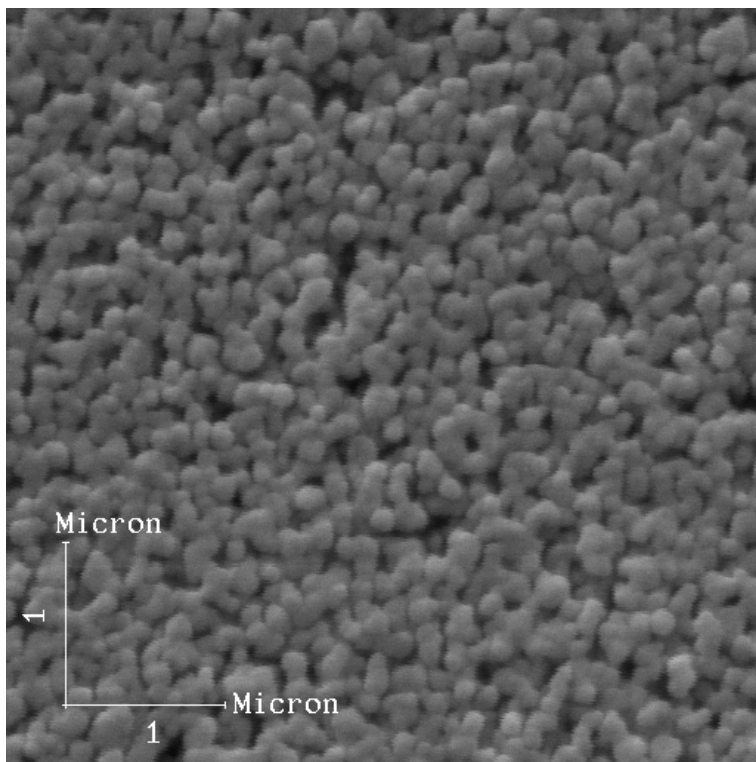
(a1)



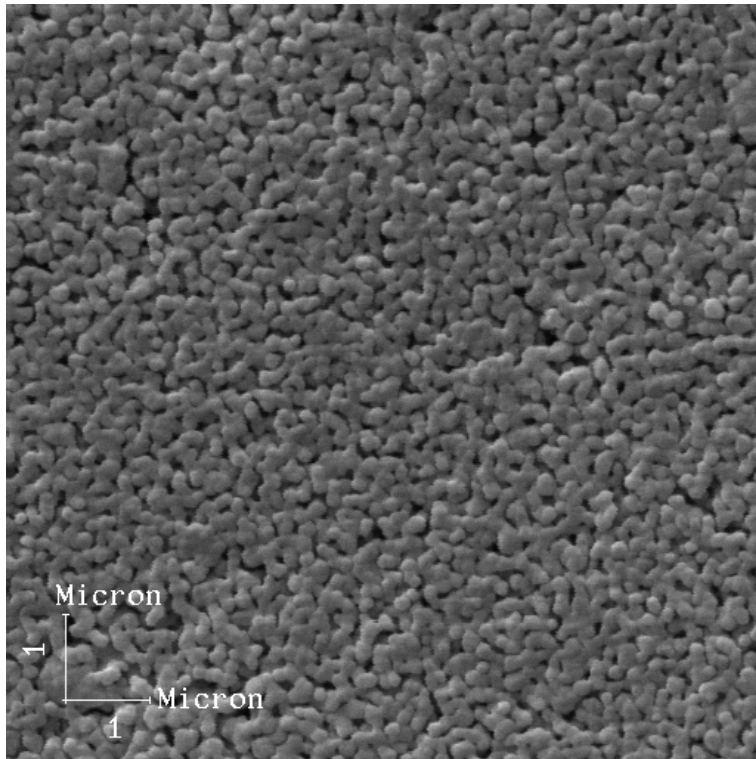
(a2)



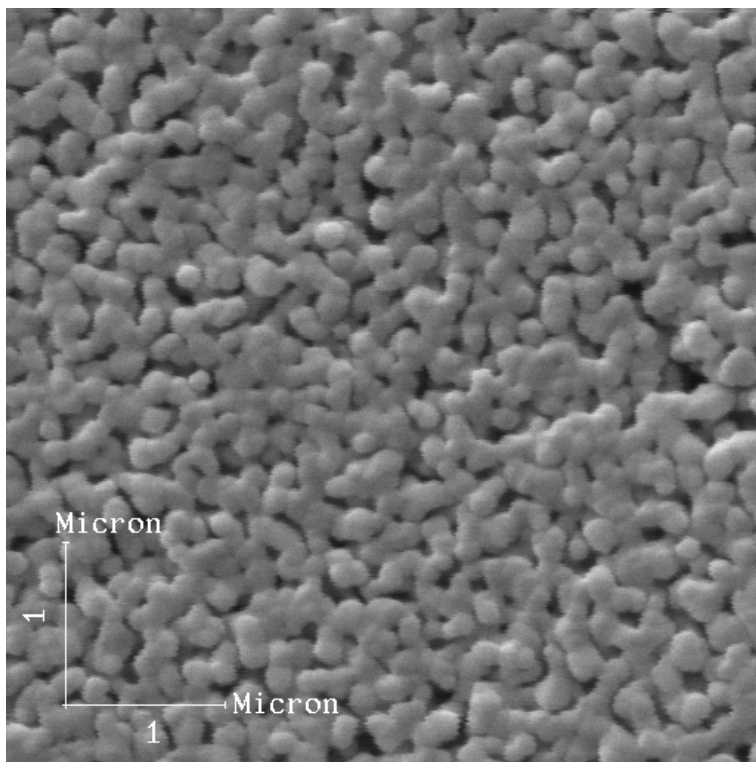
(b1)



(b2)

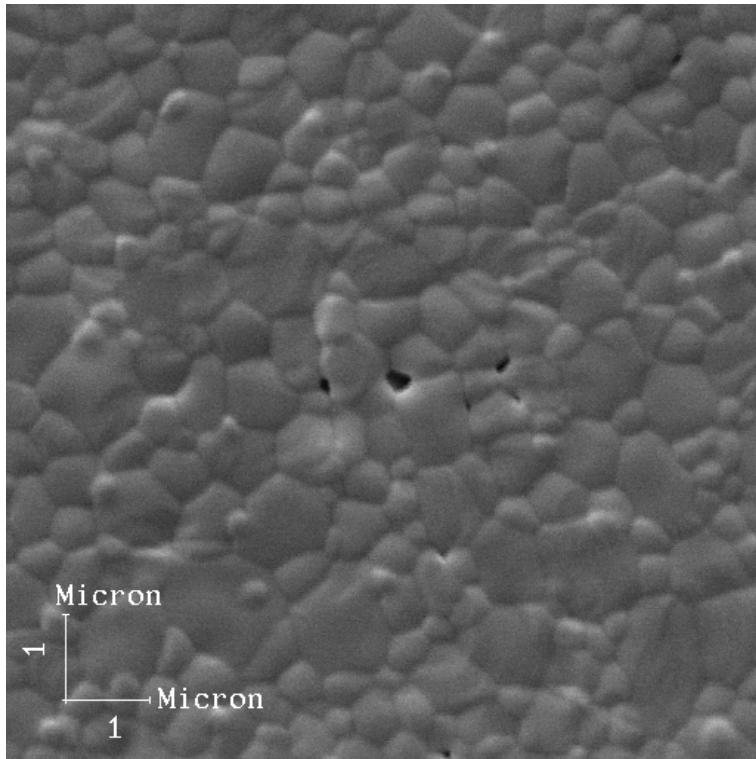


(c1)

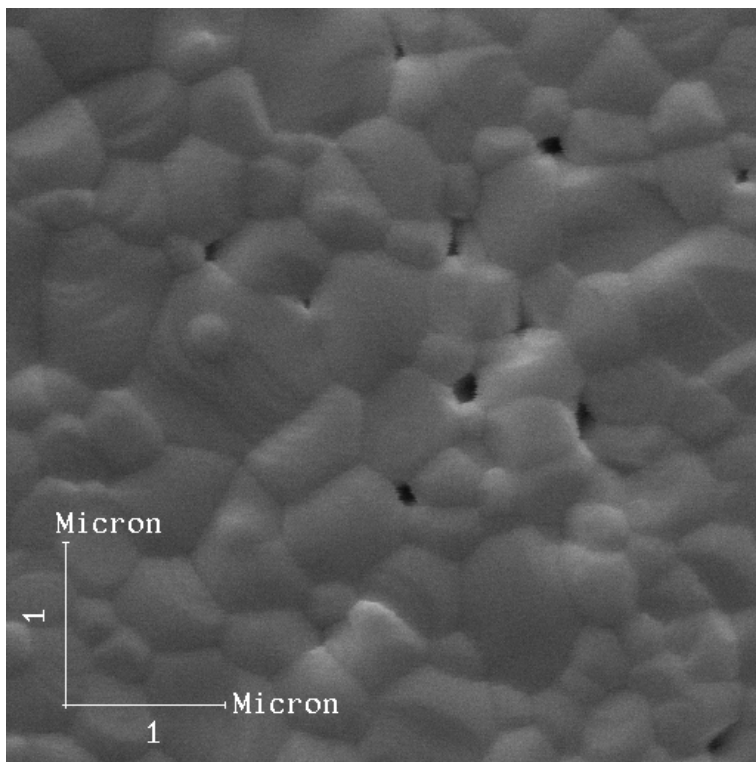


(c2)

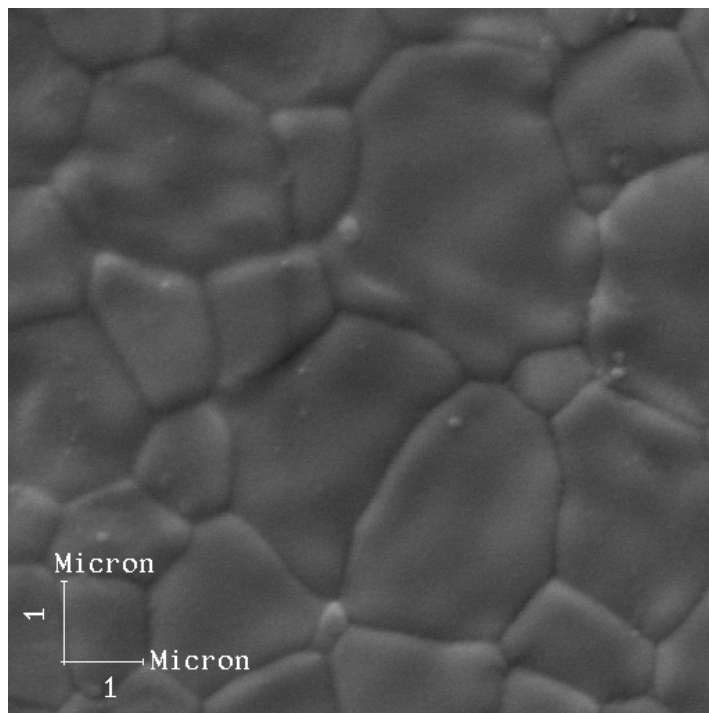




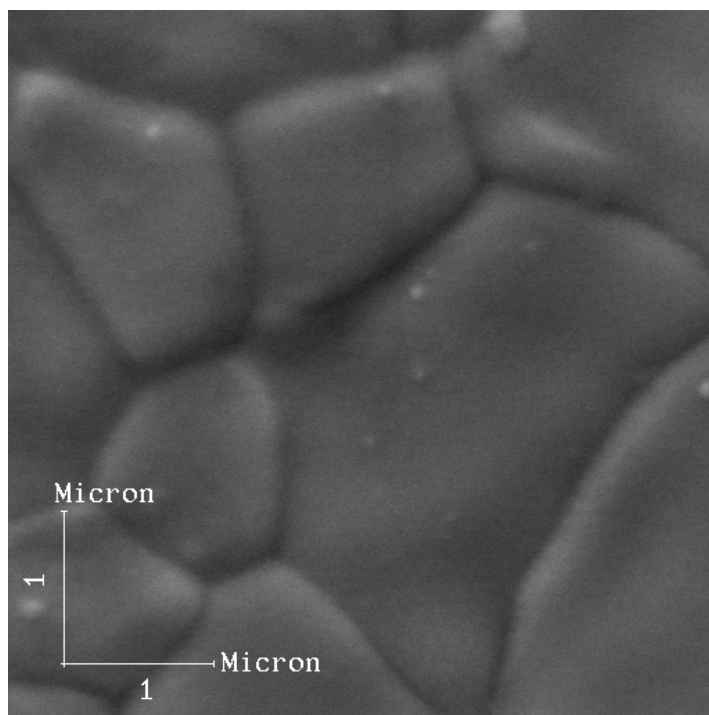
(d1)



(d2)



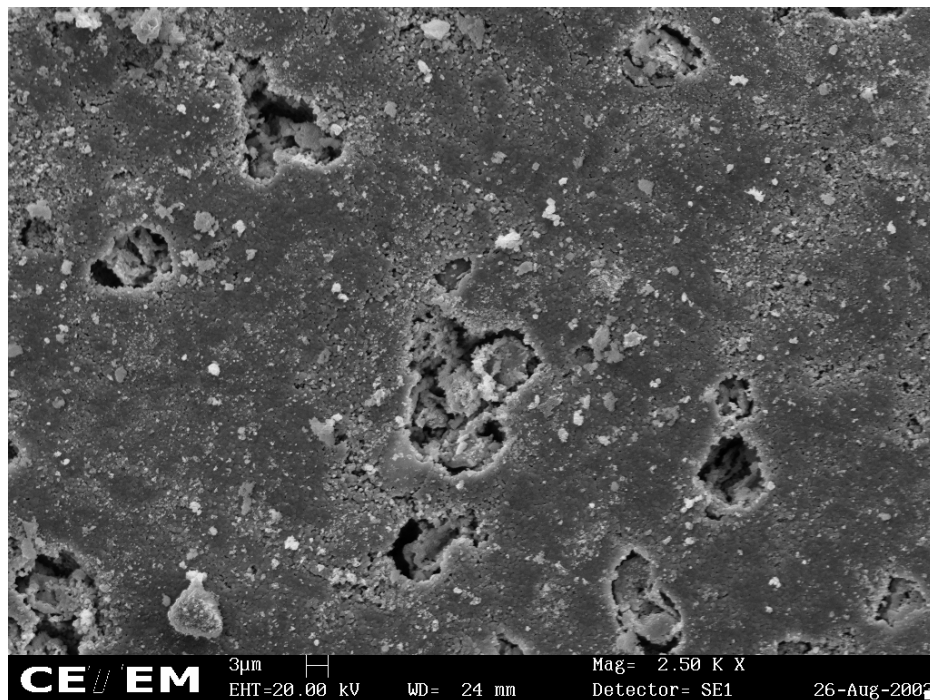
(e1)



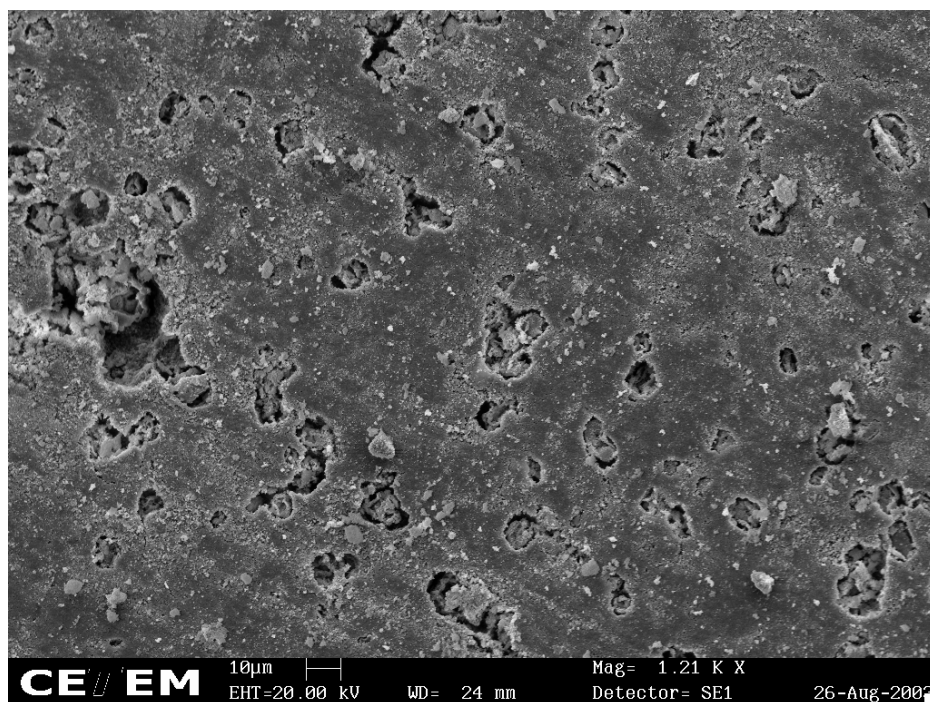
(e2)

Figura 5.4: Micrografias Eletrônicas de varredura dos eletrólitos sinterizado em diversas temperaturas: (a) 1000 °C; (b) 1100 °C; (c) 1200 °C; (d) 1300 °C; (e) 1400 °C. Aumentos originais de 10000 (a1, b1, c1, d1 e e1) e 19000 (a2, b2, c2, d2 e e2) vezes.

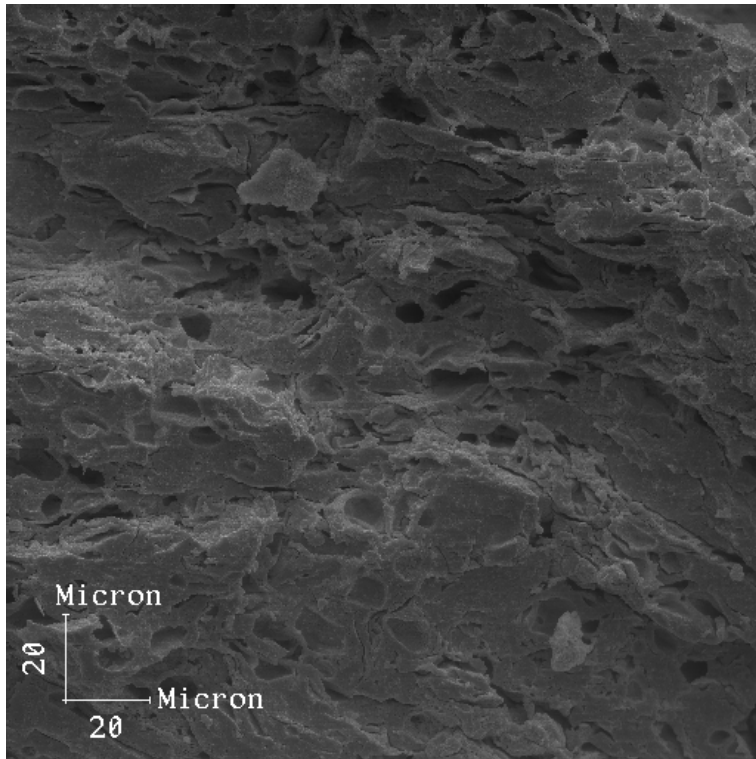
As micrografias das seções transversais do eletrólito denso com canais de porosidade, com diferentes adições em porcentagem em massa do formador de poros, apresentaram as características indicadas na Figura 5.5:



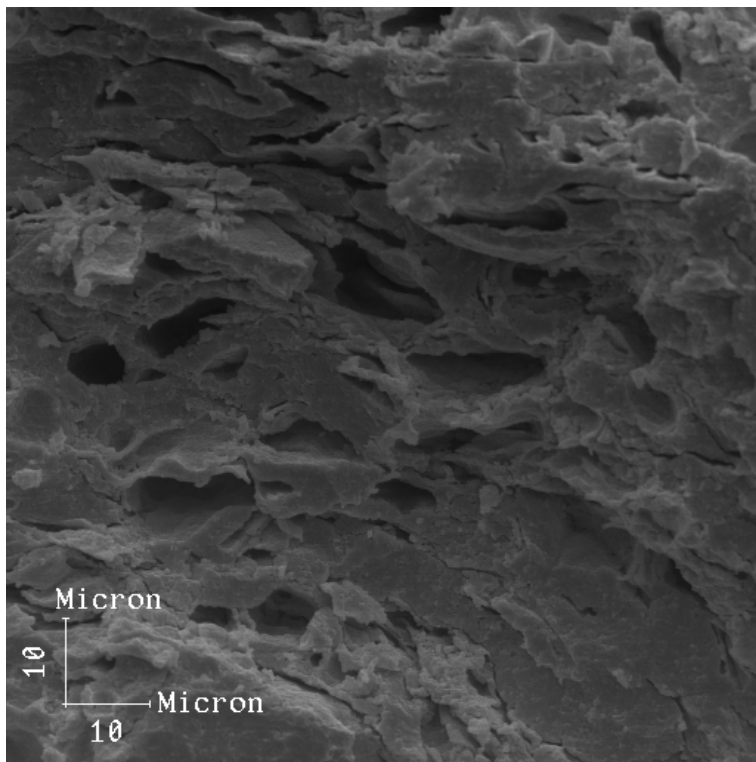
(a1)



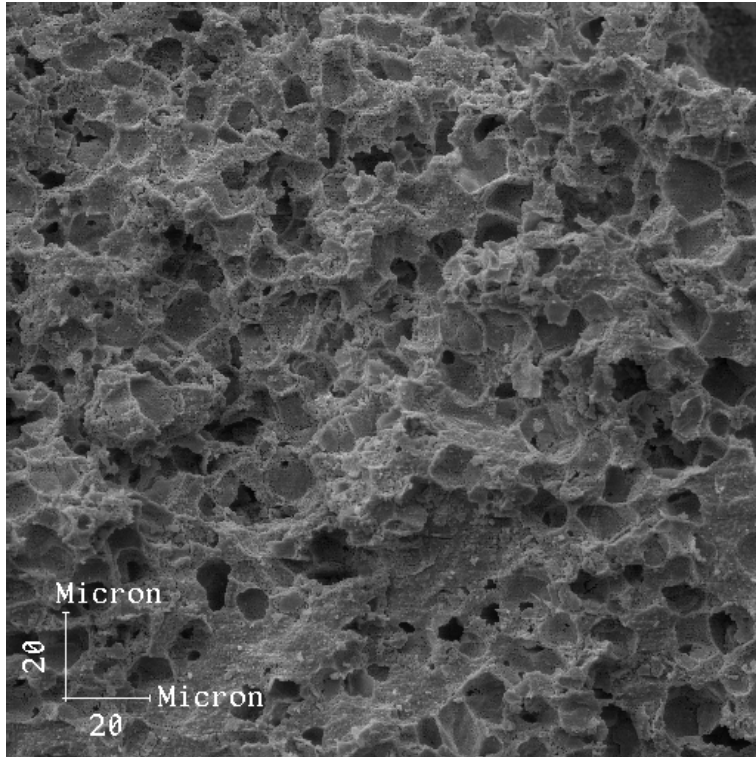
(a2)



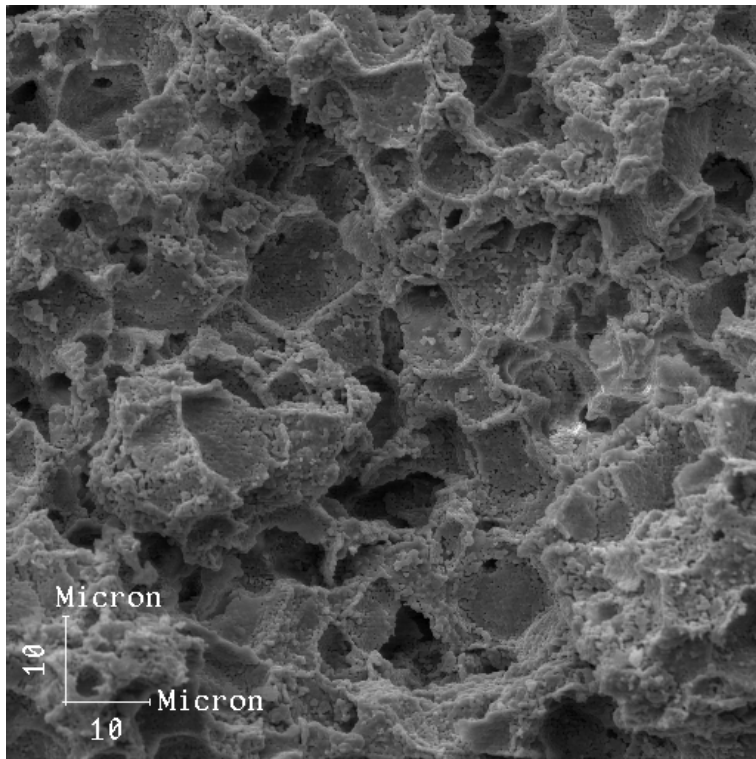
(b1)



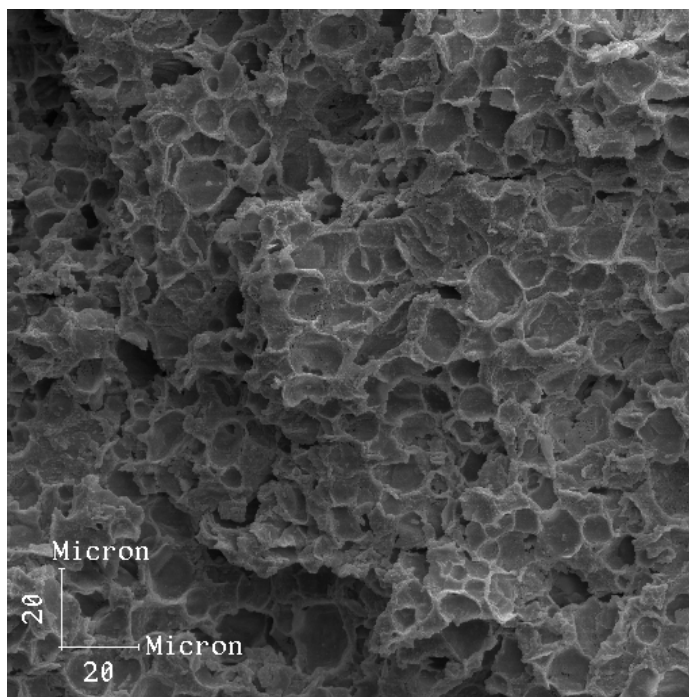
(b2)



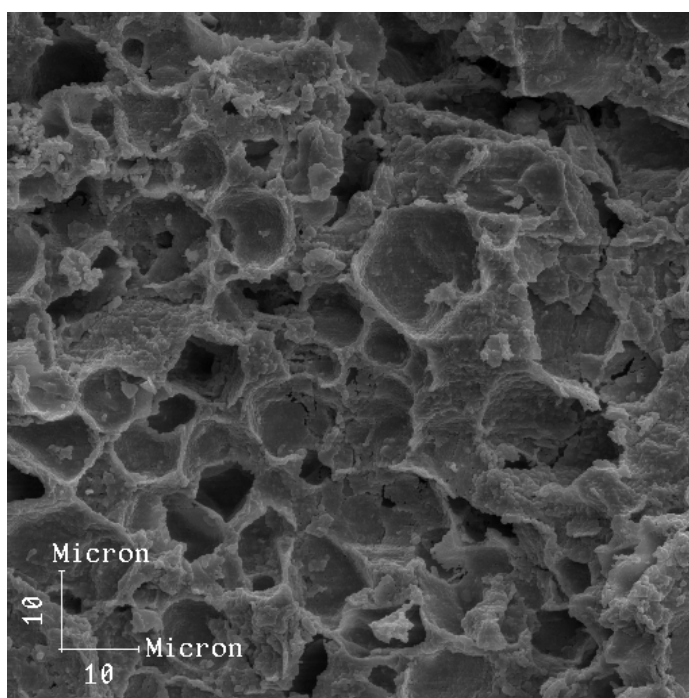
(c1)



(c2)



(d1)



(d2)

Figura 5.5: Micrografias Eletrônicas de Varredura dos eletrólitos denso com canais de porosidade, com diferentes adições em porcentagem em massa do formador de poros: (a) 10 %, com aumentos originais de 1210 (a1) e 2500 (a2) vezes; (b) 20 %; (c) 30 %; (d) 40 %, com aumentos originais de 500 (b1, c1, e d1) e 1000 (b2, c2 e d2) vezes.

Os resultados da densidade do pó calculada pelo método de picnometria, utilizando um picnômetro de água, e a razão da densidade da amostra a verde pela densidade teórica da YSZ ( $5,85 \text{ gcm}^{-3}$  [42]), podem ser vistos na Tabela 5.4:

Tabela 5.4: Resultados de densidade calculados por picnometria.

<b>Material</b>	<b><math>\rho_{\text{verde}} (\text{gcm}^{-3})</math></b>	<b><math>\rho_{\text{verde}}/\rho_{\text{teórica}} (\%)</math></b>
YSZ	$5,62 \pm 0,2$	$96,04 \pm 3,32$

Na Tabela 5.5, são mostrados os valores da densidade das amostras, preparada por diferentes temperaturas de sinterização, e também a relação entre a densidade do material obtido pela densidade teórica do material.

Tabela 5.5: Densidade das amostras de YSZ sinterizadas em diferentes temperaturas.

<b>Temperatura de sinterização (°C)</b>	<b><math>\rho_{\text{sólido}} (\text{gcm}^{-3})</math></b>	<b><math>\rho_{\text{sólido}}/\rho_{\text{teórica}} (\%)</math></b>
1000	$2,80 \pm 0,02$	$46,94 \pm 0,34$
1100	$2,92 \pm 0,02$	$48,83 \pm 0,30$
1200	$3,79 \pm 0,03$	$65,11 \pm 0,56$
1300	$5,43 \pm 0,01$	$92,93 \pm 0,26$
1400	$5,83 \pm 0,03$	$99,70 \pm 0,45$

Os resultados da análise de porosimetria de mercúrio para os diferentes eletrólitos denso com canais de porosidade, com a adição em massa do formador de poros (10 – 40 %), são apresentados na Tabela 5.6:

Tabela 5.6: Resultados das análises feitas por porosimetria de mercúrio dos eletrólitos denso com canais de porosidade, com diferentes adições em porcentagem em massa do formador de poros.

Amostra	Área Total de Poros ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	Volume médio de Poros ( $\text{\AA}^3$ )	Área Média dos Poros ( $\text{\AA}^2$ )	Porosidade (%)
10 %	6,522	4927	77	24,73
20 %	10,534	10711	73	38,21
30 %	13,541	26670	73	46,91
40 %	7,027	12804	77	48,64

## V.2. Caracterização Física dos Eletrodos

A caracterização física dos eletrodos foi feita através das técnicas de DRX, FTIR e Análise térmica.

A Figura 5.6 apresenta o difratograma de Raios X do pó do *cermet* NiO-YSZ obtido após a decomposição do composto  $\alpha$ -Terpineol, utilizado como veículo da suspensão, sendo que a indexação dos picos de difração está mostrada na Tabela 5.7.

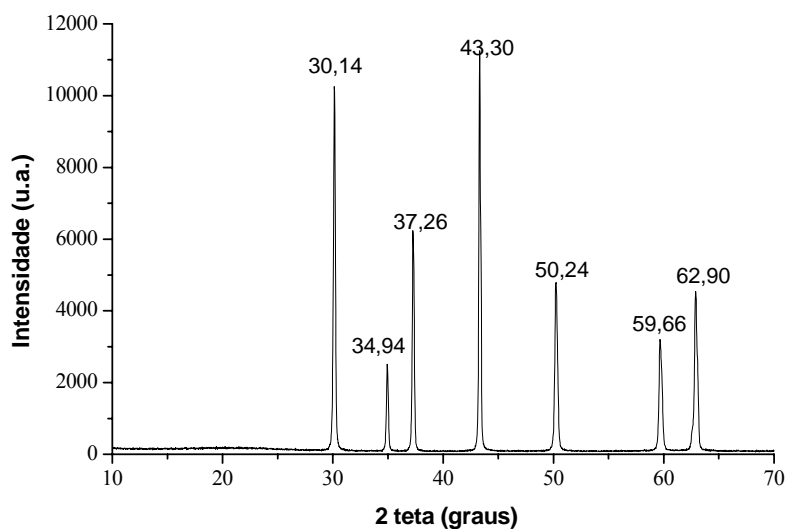


Figura 5.6: Difratograma de Raios X do pó obtido após a decomposição da suspensão do *cermet* NiO/YSZ.



Tabela 5.7: Comparação entre os dados de difratometria de raios X da amostra do *cermet* NiO/YSZ da literatura [41, 43] e os obtidos experimentalmente.

Literatura				Experimental		
YSZ [41]		NiO [43]		<i>cermet</i> NiO/YSZ		
d (Å) / 2θ (°)	I/I <sub>0</sub>	d (Å) / 2θ (°)	I/I <sub>0</sub>	d (Å) / 2θ (°)	I/I <sub>0</sub>	h k l
2,97 / 30,04	1			2,97 / 30,14	0,91	1 1 1
2,57 / 34,825	0,23			2,58 / 34,94	0,22	2 0 0
		2,41 / 37,29	0,60	2,41 / 37,26	0,55	1 0 1
		2,09 / 43,32	1	2,09 / 43,30	1	0 1 2
1,82 / 50,08	0,40			1,82 / 50,24	0,43	2 2 0
1,55 / 59,51	0,26			1,55 / 59,60	0,28	3 1 1
1,49 / 62,44	0,05	1,48 / 62,91	0,30	1,48 / 62,90	0,40	sobreposição

A estrutura do material resultante da decomposição da suspensão de LSM foi caracterizada de mesma forma que o *cermet* NiO/YSZ, sendo o difratograma apresentado na Figura 5.7, e o resultado da sua indexação na Tabela 5.8:

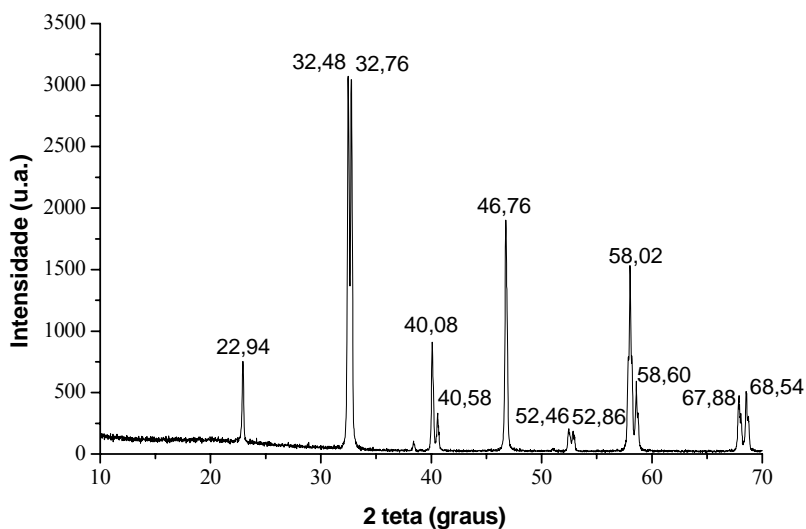


Figura 5.7: Difratograma de Raios X do pó obtido após a decomposição da suspensão de LSM.

Tabela 5.8: Comparação entre os dados de difratometria de raios X da amostra do LSM da literatura [44] e os obtidos experimentalmente.

Literatura [44]		Experimental		h k l
d (Å) / 2θ (°)	I/I <sub>0</sub>	d (Å) / 2θ (°)	I/I <sub>0</sub>	
3,89 / 22,88	0,23	3,89 / 22,94	0,24	0 1 2
2,76 / 32,46	0,97	2,76 / 32,48	1	1 1 0
2,74 / 32,71	1	2,73 / 32,76	0,99	1 0 4
2,25 / 40,08	0,24	2,25 / 40,08	0,30	2 0 2
2,23 / 40,51	0,08	2,22 / 40,58	0,11	0 0 6
1,94 / 46,75	0,58	1,94 / 46,76	0,62	0 2 4
1,74 / 52,49	0,05	1,74 / 52,46	0,07	1 2 2
1,73 / 52,84	0,04	1,73 / 52,86	0,06	1 1 6
1,59 / 58,06	0,41	1,59 / 58,02	0,50	2 1 4
1,58 / 58,55	0,15	1,58 / 58,60	0,17	0 1 8
1,38 / 67,96	0,13	1,38 / 67,88	0,15	2 2 0
1,37 / 68,56	0,14	1,37 / 68,64	0,16	2 0 8

Os espectros de infravermelho dos eletrodos, na região de 4000 a 200 cm<sup>-1</sup>, para o *cermet* NiO/YSZ e o LSM são apresentados nas Figuras 5.8 e 5.9, respectivamente.

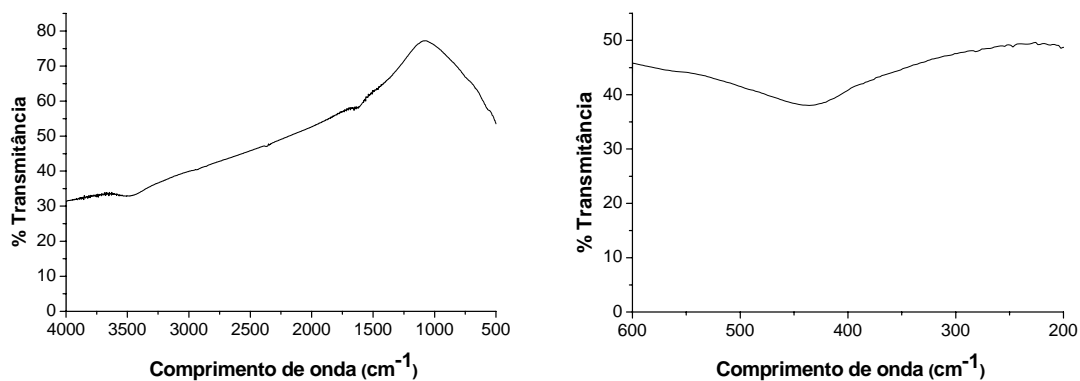


Figura 5.8: Espectro de infravermelho do *cermet* NiO/YSZ, na região de 4000 a 200 cm<sup>-1</sup>.

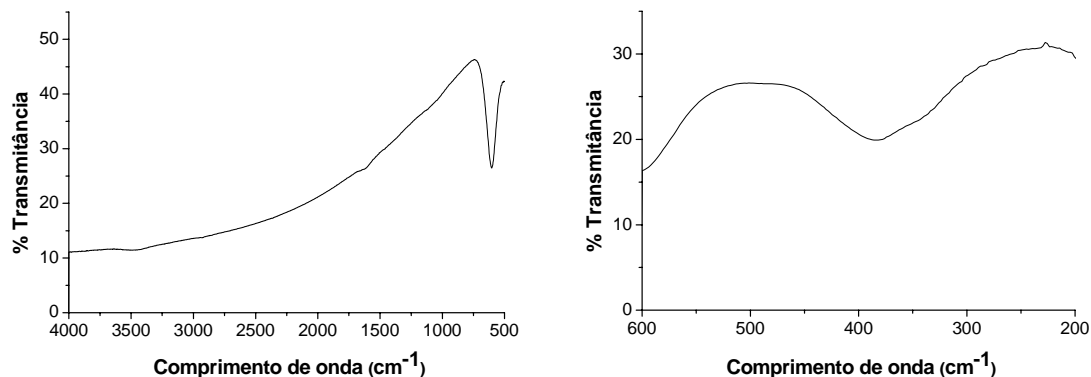


Figura 5.9: Espectro de infravermelho da LSM, na região de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$ .

As curvas de análise térmica (TGA e DTA) da suspensão do *cermet* NiO/YSZ e da suspensão da LSM, podem ser vistas na Figura 5.10.

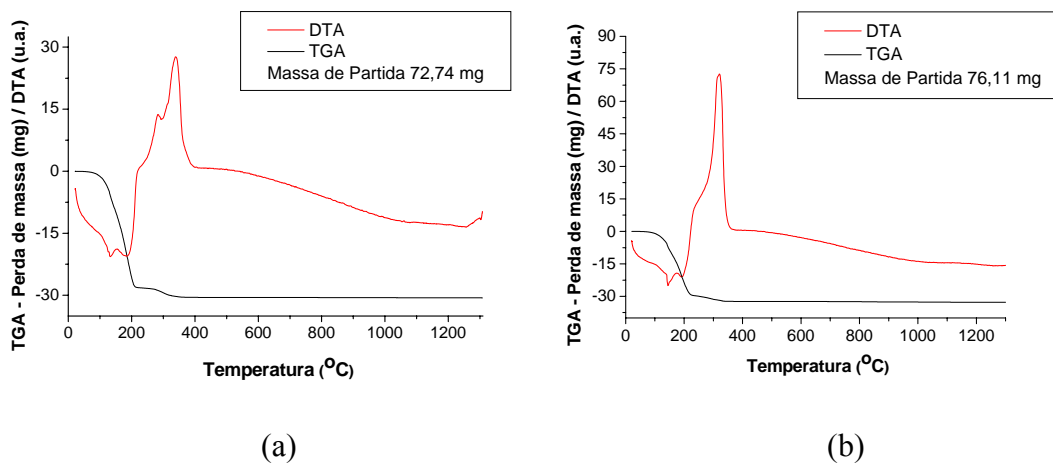
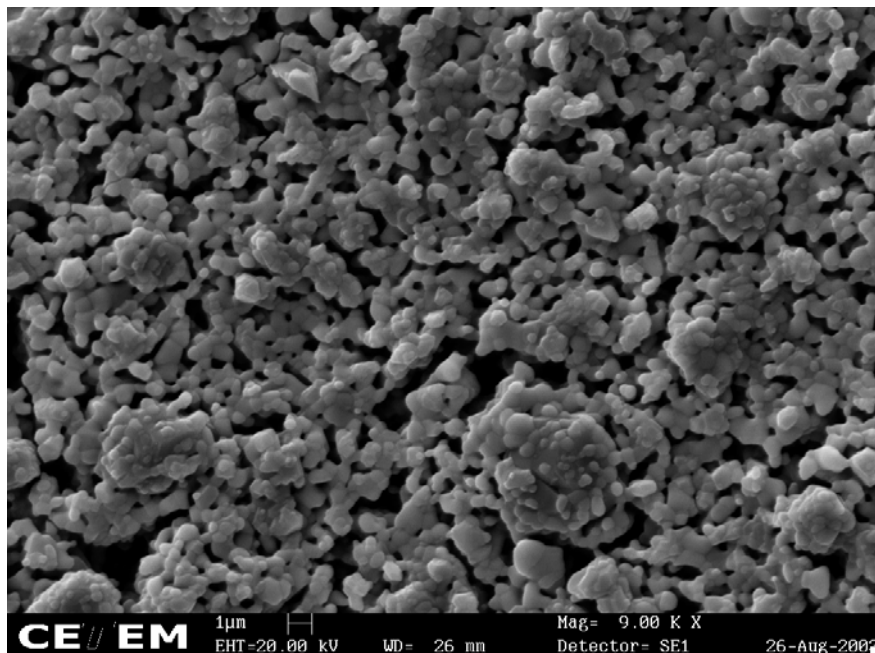


Figura 5.10: Curvas de TGA e DTA da suspensão do *cermet* NiO/YSZ (a) e da suspensão da LSM (b).

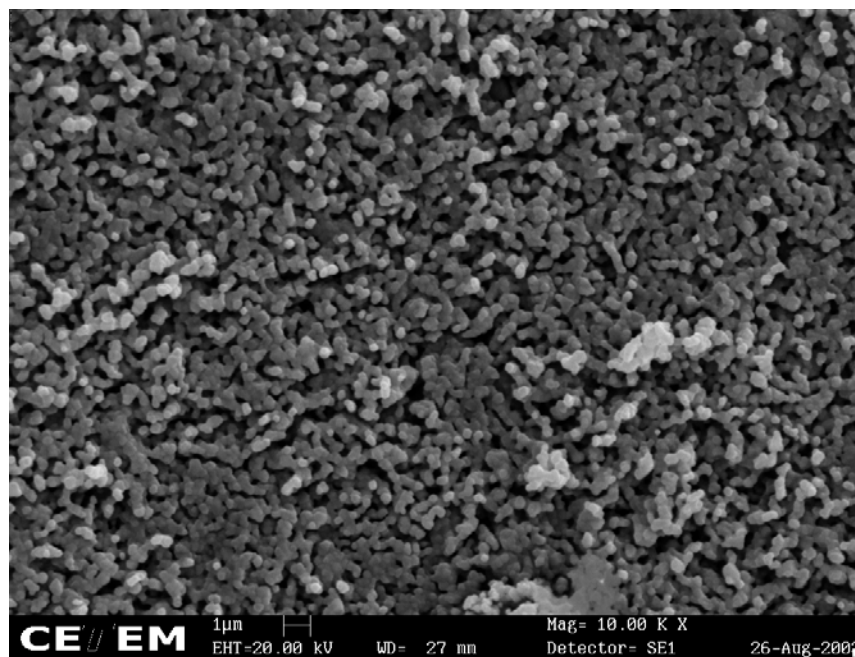
### V.3. Caracterização Morfológica da Pilha a Combustível de Óxido Sólido Monocâmara

A caracterização da pilha a combustível de óxido sólido monocâmara foi feita através da técnica de micrografia eletrônica de varredura.

Nas Figuras 5.11 e 5.12, são mostradas as micrografias obtidas da superfície e da seção transversal, podendo observar a interface eletrodo/eletrólito das pilhas produzidas com eletrólito denso comercial.

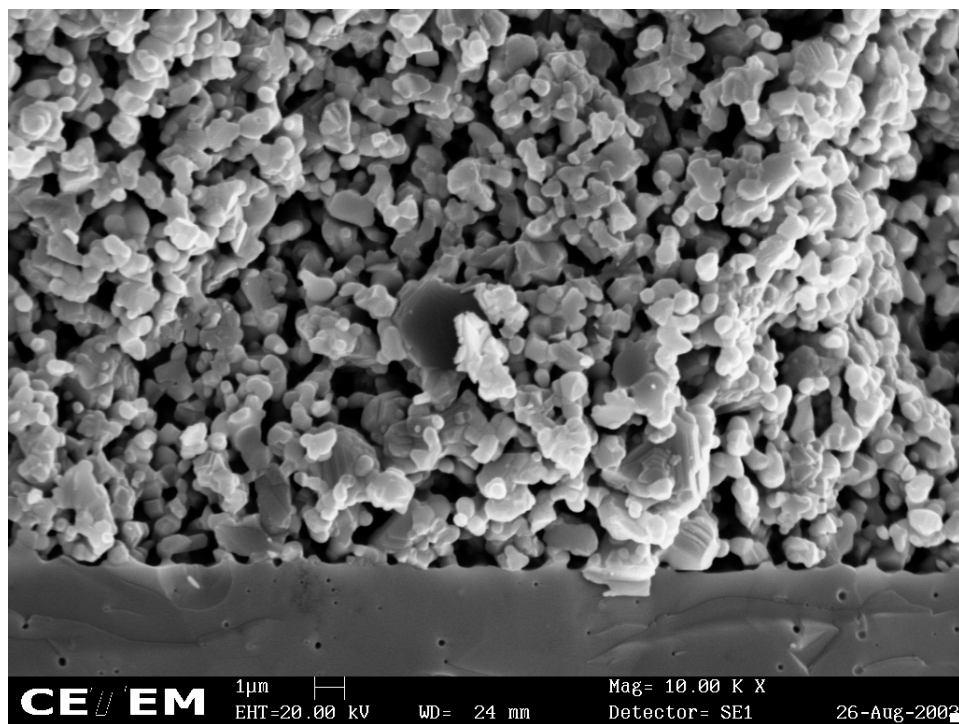


(a)

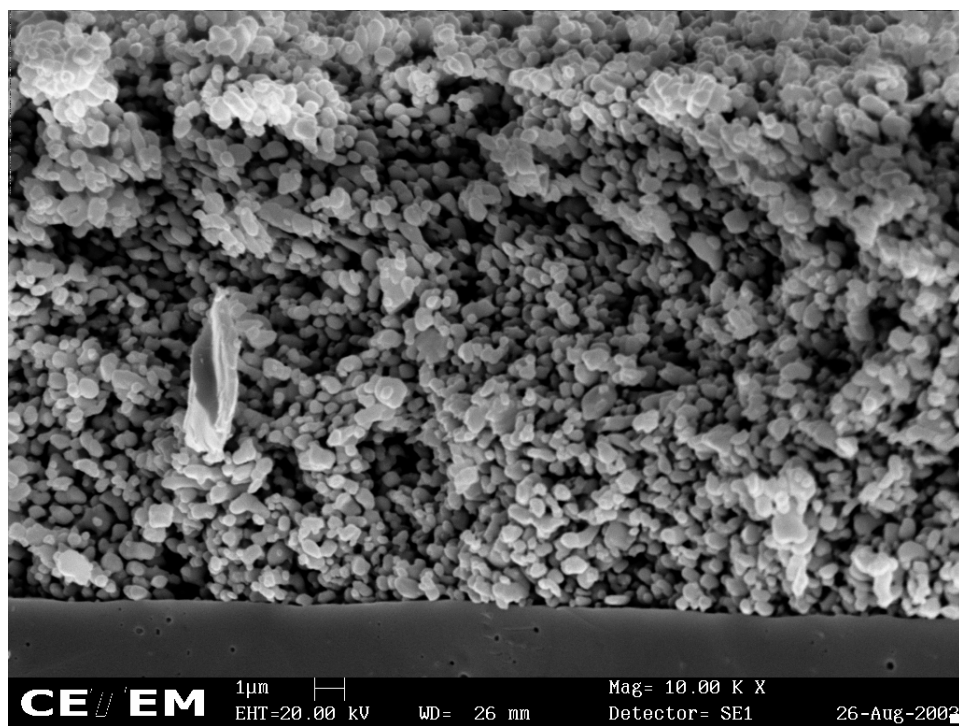


(b)

Figura 5.11: Micrografia eletrônica de varredura das superfícies da pilha: (a) anódica, com aumento original de 9000 vezes e, (b) catódica, com aumento original de 10000 vezes.



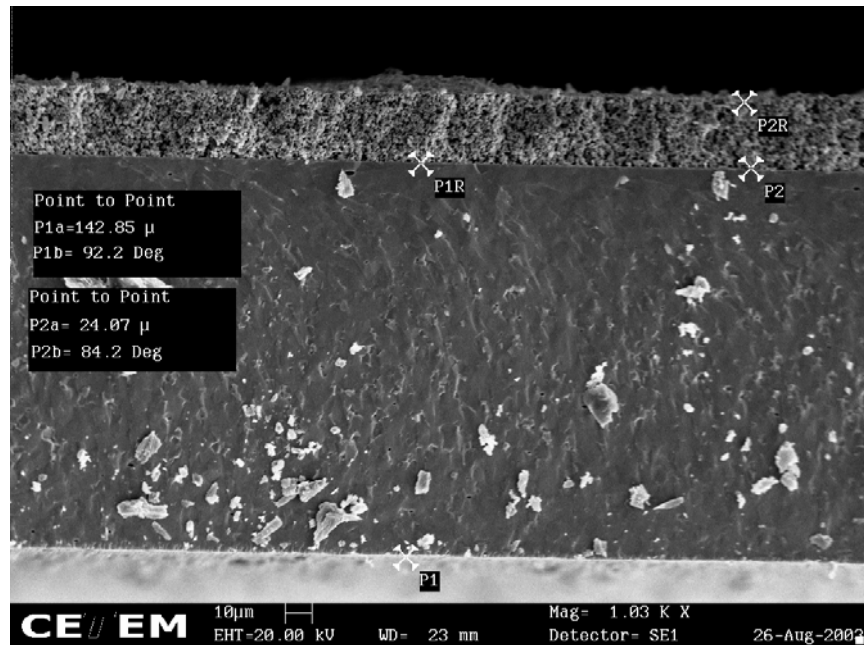
(a)



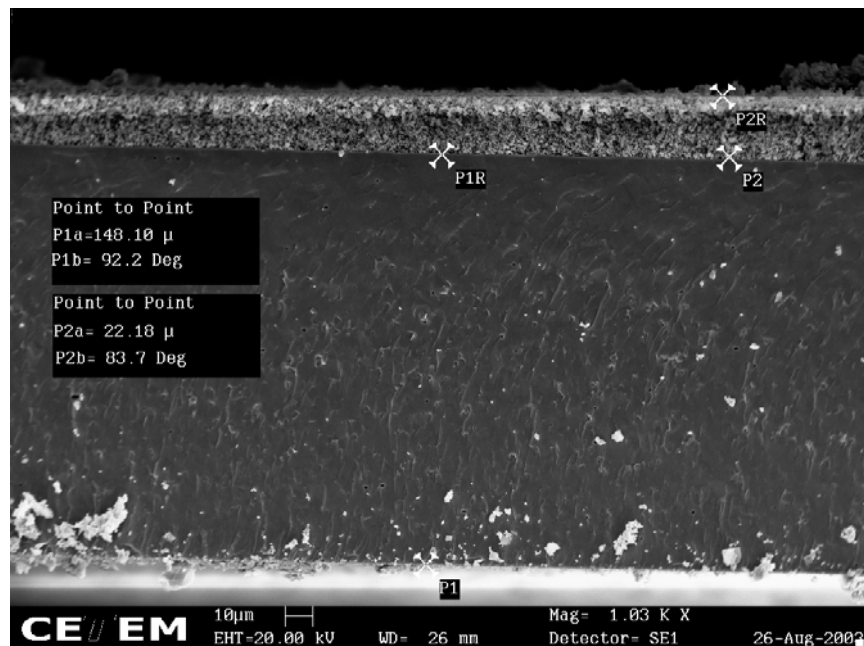
(b)

Figura 5.12: Micrografia eletrônica de varredura da seção transversal da pilha: (a) anódica e, (b) catódica, ambas com aumento original de 10000 vezes.

Na Figura 5.13, podem-se observar as medidas, em micrômetros, de espessura dos eletrodos e do eletrólito denso.



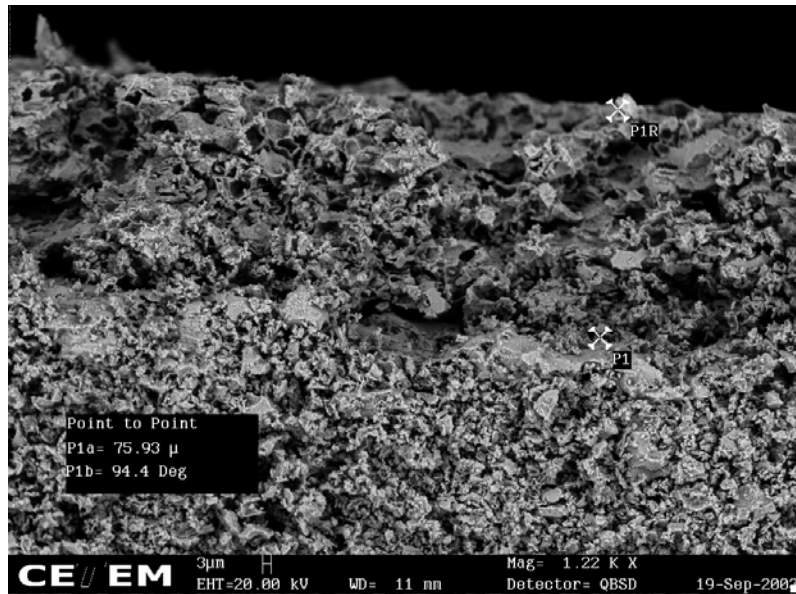
(a)



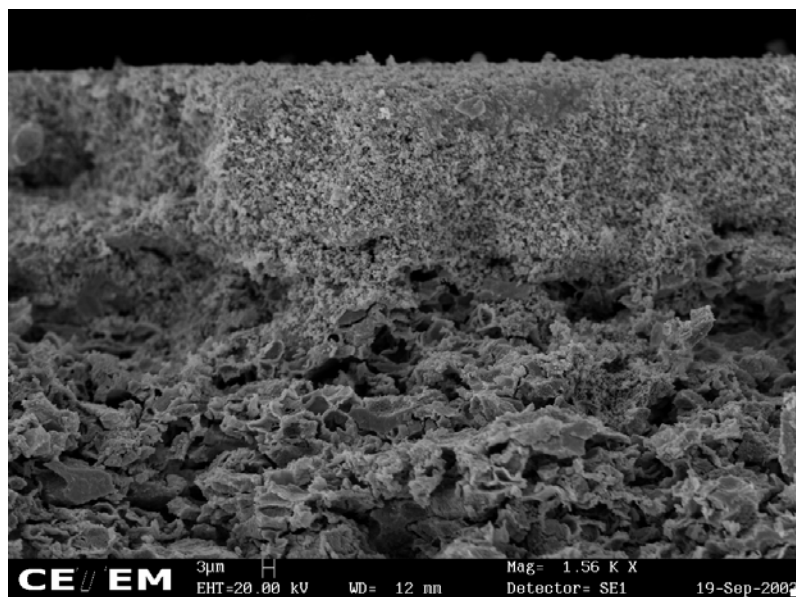
(b)

Figura 5.13: Micrografia eletrônica de varredura do comprimento dos eletrodos e eletrólitos: (a) anódica e, (b) catódica, ambos com aumento original de 1030 vezes.

A micrografia obtida da seção transversal da pilha utilizando eletrólito denso com canais de porosidade com 40 % de porcentagem em massa do formador de poros, pela interface eletrólito/eletrodo é mostrada na Figura 5.14.



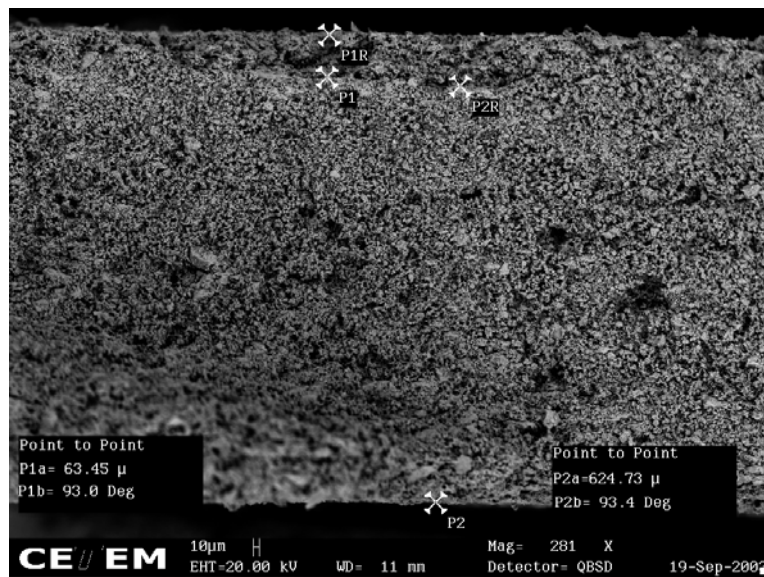
(a)



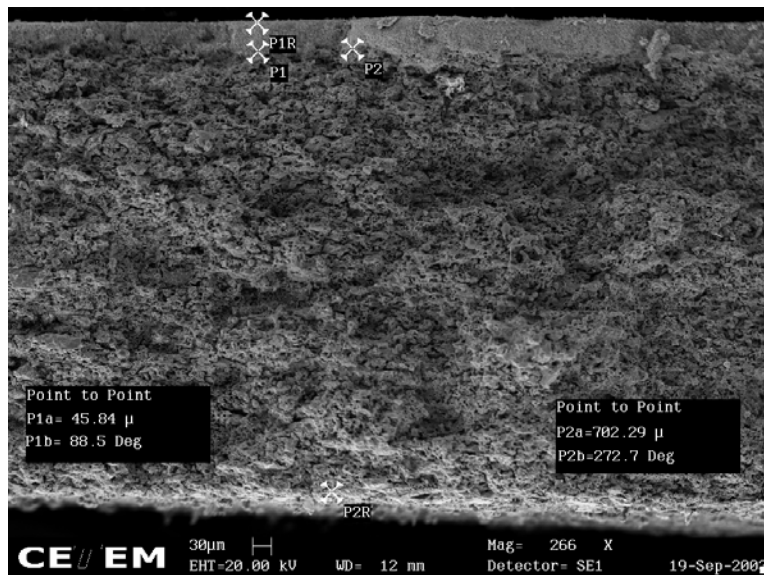
(b)

Figura 5.14: Micrografia eletrônica de varredura das seções transversais das pilhas utilizando eletrólito denso com canais de porosidade com 40 % de porcentagem em massa do formador de poros: (a) anódica, com aumento original de 1220 vezes e, (b) catódica, com aumento original de 1560 vezes.

As micrografias das medidas de espessura dos eletrodos e do eletrólito das pilhas utilizando eletrólito denso com canais de porosidade com 40 % de porcentagem em massa do formador de poros estão apresentadas na Figura 5.15.



(a)



(b)



Figura 5.15: Micrografia eletrônica de varredura das espessuras dos eletrodos e do eletrólito da pilha utilizando eletrólito denso com canais de porosidade com 40 % de porcentagem em massa do formador de poros: (a) anódica e, (b) catódica, com aumentos originais de 281 e 266 vezes, respectivamente.

#### V.4. Medidas do Potencial em Circuito Aberto da Pilha a Combustível de Óxido Sólido Monocâmara

A pilha produzida com os componentes comprados comercialmente, medidos na razão metano/ar 0,5:1, 1:1 e 1,5:1, obteve os resultados de potencial elétrico que estão apresentados na Figura 5.16.

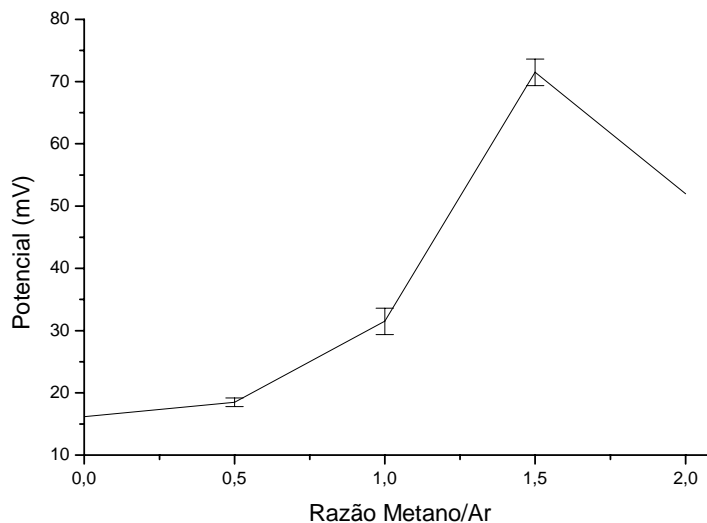


Figura 5.16: Potencial da pilha comercial, em diferentes razões metano/ar.

Na Figura 5.17, observam-se as médias do potencial elétrico obtido, com a margem de erro, para a pilha densa fabricada, em diferentes razões de fluxo.

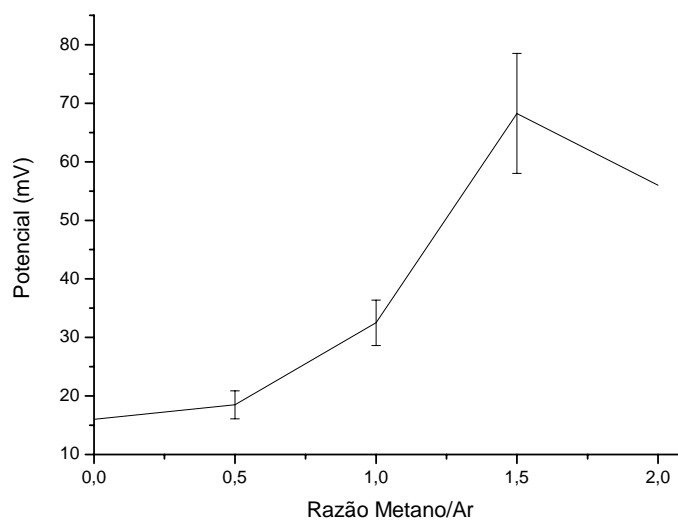


Figura 5.17: Potencial da pilha densa fabricada, em diferentes razões metano/ar.

O potencial elétrico da pilha utilizando eletrólito denso com canais de porosidade com 40 % de porcentagem em massa do formador de poros, é apresentado na Figura 5.18.

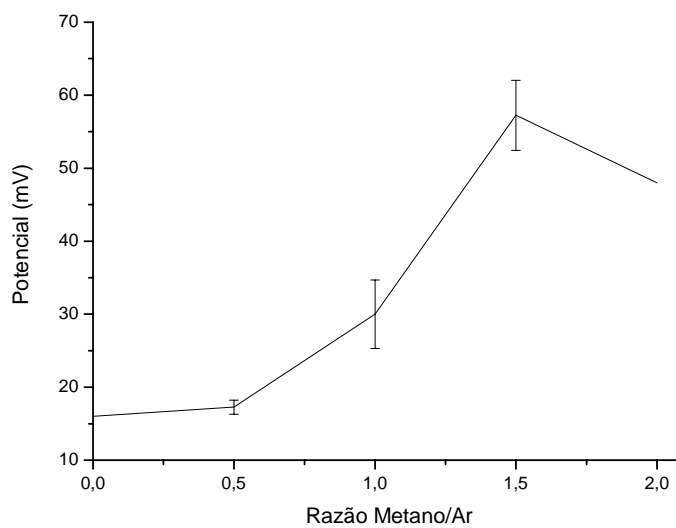


Figura 5.18: Potencial da pilha utilizando eletrólito denso com canais de porosidade com 40 % de porcentagem em massa do formador de poros em diferentes razões metano/ar.

## V.5. Caracterização dos Componentes da Pilha Pós-operação

A caracterização dos componentes da pilha após o uso, foi feita pela técnica de análise de CHN, análise térmica, difratometria de raios X, espectroscopia vibracional na região do infravermelho e micrografia eletrônica de varredura.

Os resultados da análise de CHN dos eletrodos, após a operação da pilha comercial, podem ser apreciados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9: Resultados da análise de CHN da pilha comercial pós-operação.

Eletrodo	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)
<i>cermet</i> NiO/YSZ	0,10	0,00	0,09
LSM	0,13	0,00	0,05

As curvas de análise térmica (TGA e DTA) para o eletrodo anódico pós-operação utilizando atmosfera de ar, apresentaram os perfis que podem ser vistos na Figura 5.19.

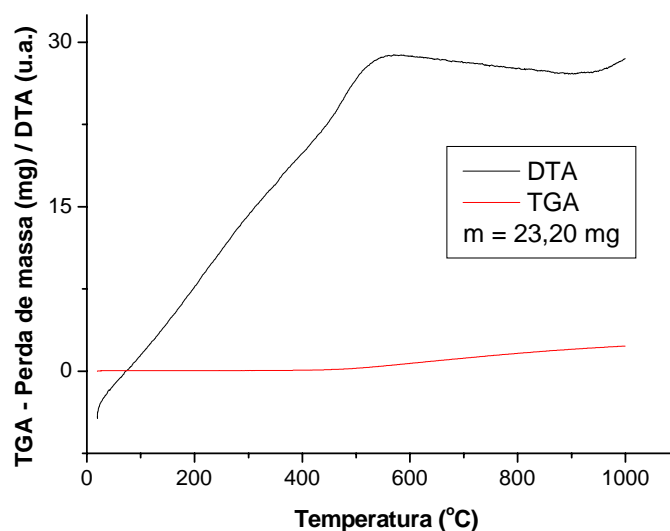


Figura 5.19: Curvas de DTA e TGA da parte anódica da pilha comercial pós-operação.

Os resultados das difrações de Raios X da parte anódica e da parte catódica da pilha pós-operação e suas respectivas indexações, estão apresentados nas Figuras 5.20 e 5.21 e Tabelas 5.10 e 5.11.

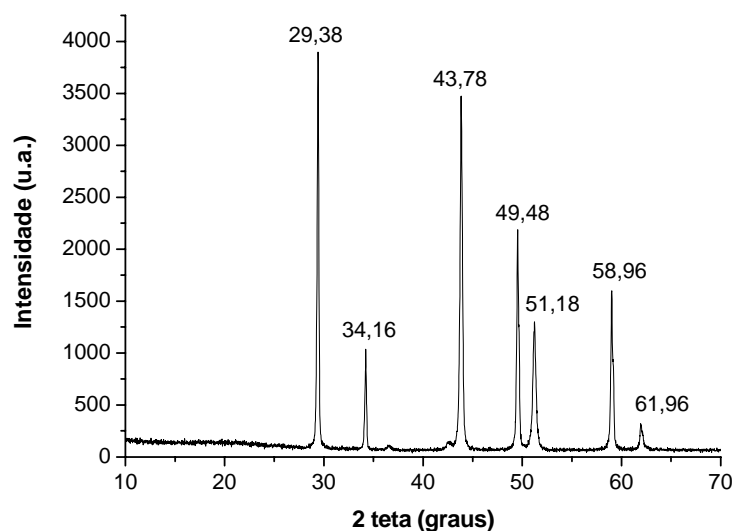


Figura 5.20: Difratoograma de Raios X da parte anódica da pilha pós-operação.

Tabela 5.10: Comparação entre os dados de difratometria de raios X da parte anódica da pilha pós-operação da literatura e os obtidos experimentalmente.

Literatura						Experimental		
YSZ [41]		NiO [43]		Ni [45]		cermet NiO/YSZ		
d(Å)/2θ(°)	I/I <sub>o</sub>	d(Å)/2θ(°)	I/I <sub>o</sub>	d(Å)/2θ(°)	I/I <sub>o</sub>	d(Å)/2θ(°)	I/I <sub>o</sub>	h k l
2,97/30,04	1					3,04/29,38	0,84	1 1 1
2,57/34,825	0,23					2,63/34,16	0,40	2 0 0
		2,09/43,32	1	2,03/44,55	1	2,07/43,78	1	sobreposição
1,82/50,08	0,40					1,84/49,48	0,48	2 2 0
				1,76/51,89	0,42	1,79/51,18	0,46	2 0 0
1,55/59,51	0,26					1,57/58,96	0,32	3 1 1
1,49/62,44	0,05	1,48/62,91	0,30			1,50/61,96	0,08	sobreposição

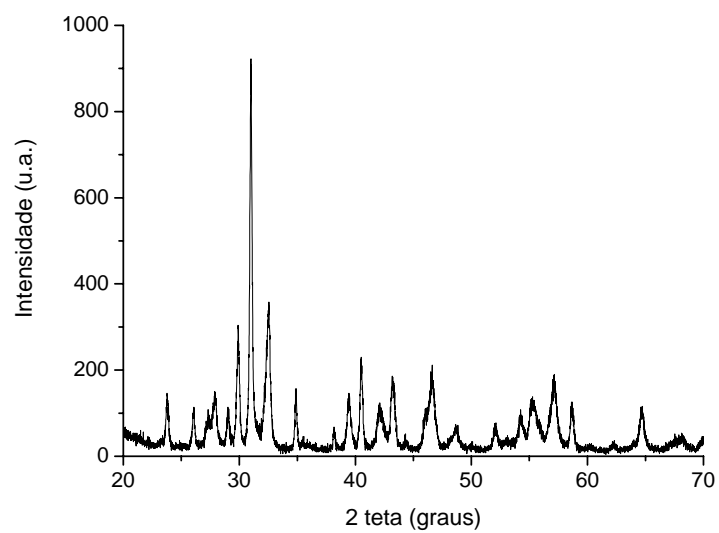


Figura 5.21: Difratoograma de Raios X da parte catódica da pilha pós-operação.

Tabela 5.11: Comparação entre os dados de difratometria de raios X da parte catódica da pilha pós-operação da literatura e os obtidos experimentalmente.

Literatura								Experimental		h k l
LSM [44]		MnO [46]		La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [47]		LaMnO [48]		LSM		
d (Å) / 2θ (°)	I/I <sub>0</sub>	d (Å) / 2θ (°)	I/I <sub>0</sub>	d (Å) / 2θ (°)	I/I <sub>0</sub>	d (Å) / 2θ (°)	I/I <sub>0</sub>	d (Å) / 2θ (°)	I/I <sub>0</sub>	
3,89 / 22,884	0,23					3,91 / 22,746	0,12	3,75 / 23,77	0,15	sobreposição
				3,41 / 26,132	0,34			3,42 / 26,07	0,12	1 0 0
				3,06 / 29,155	0,314			3,08 / 29,01	0,12	0 0 2
				2,98 / 29,986	1			2,99 / 29,89	0,32	1 0 1
2,76 / 32,46	1					2,77 / 32,387	1	2,75 / 32,55	1	sobreposição
		2,56 / 35,049	0,64					2,57 / 34,87	0,38	1 1 1
2,35 / 38,385	0,15							2,36 / 38,16	0,18	1 1 3
				2,28 / 39,561	0,58	2,26 / 39,944	0,17	2,28 / 39,49	0,15	sobreposição
2,23 / 40,51	0,08	2,22 / 40,692	1					2,23 / 40,51	0,26	sobreposição
1,94 / 46,75	0,58			1,97 / 46,124	0,63	1,95 / 46,484	0,28	1,95 / 46,62	0,24	sobreposição
1,74 / 52,49	0,05			1,75 / 52,179	0,52	1,75 / 52,330	0,05	1,76 / 52,11	0,08	sobreposição
				1,71 / 53,764	0,04			1,69 / 54,24	0,12	2 0 0
				1,66 / 55,489	0,24			1,66 / 55,27	0,15	1 1 2
1,59 / 57,889	0,19			1,64 / 56,004	0,17	1,60 / 57,784	0,40	1,61 / 57,15	0,21	sobreposição
1,58 / 58,556	0,15	1,57 / 58,906						1,57 / 58,65	0,15	sobreposição
				1,49 / 62,316	0,05			1,44 / 64,74	0,15	2 0 2

Os espectros de infravermelho da parte anódica da pilha pós-operação e da parte catódica, apresentaram os seguintes perfis (Figura 5.22):

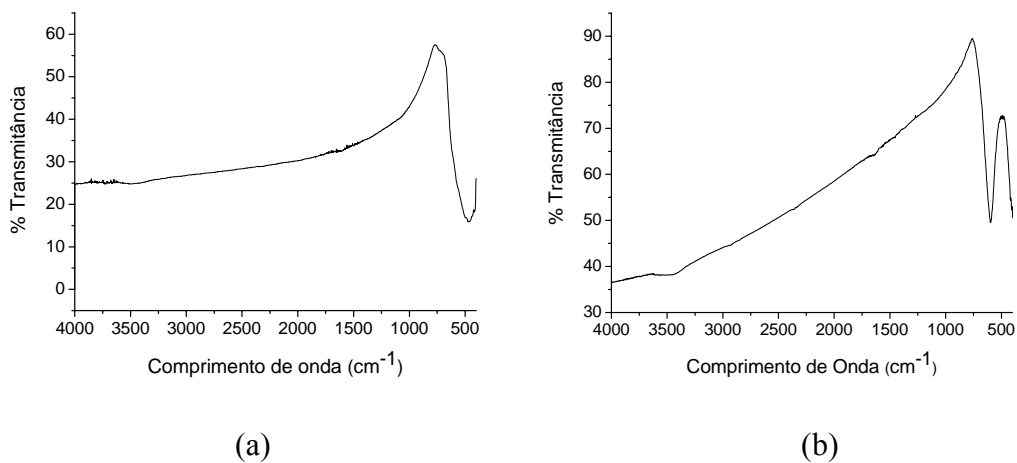
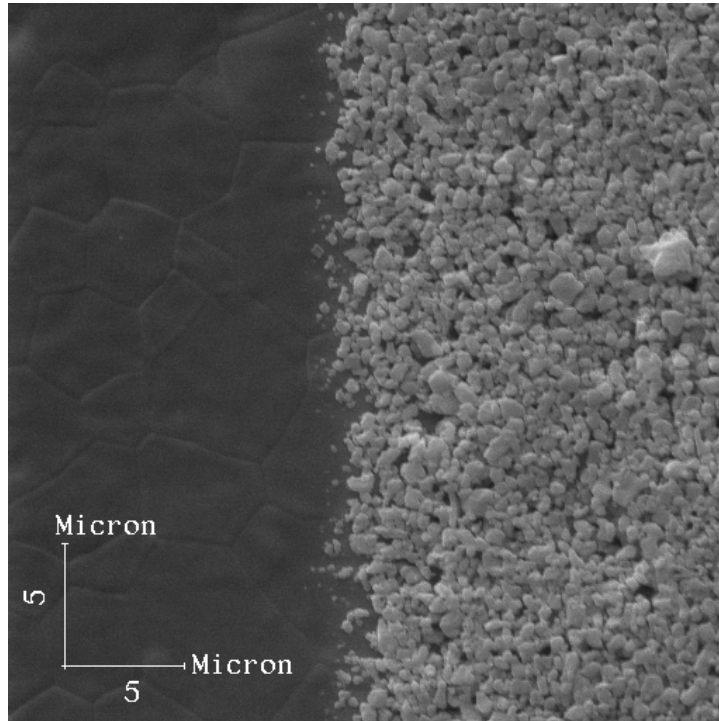
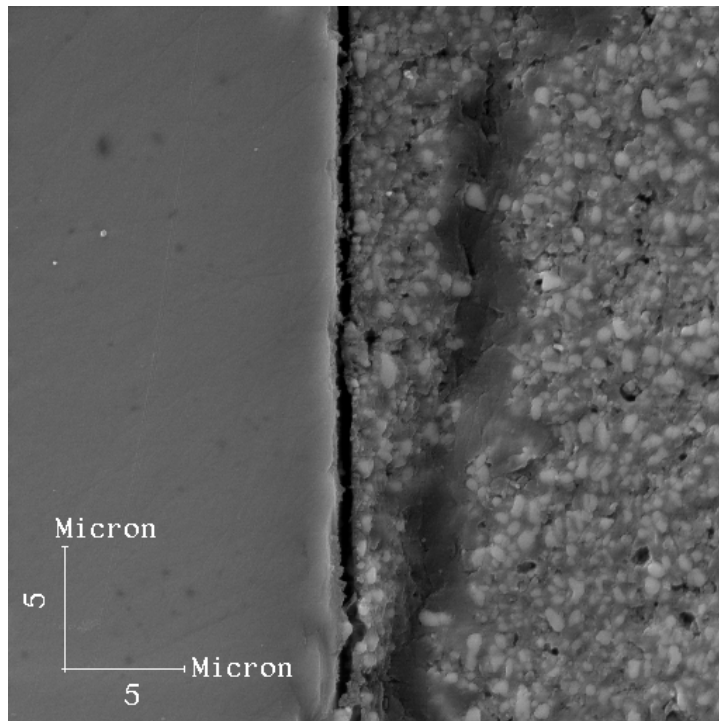


Figura 5.22: Espectro de infravermelho da pilha pós-operação: (a) *cermet* NiO/YSZ; (b) LSM.

Na Figura 5.23, são apresentadas as micrografias obtidas da seção transversal das pilhas pós-operação, produzidas com eletrólito denso comercial.



(a)

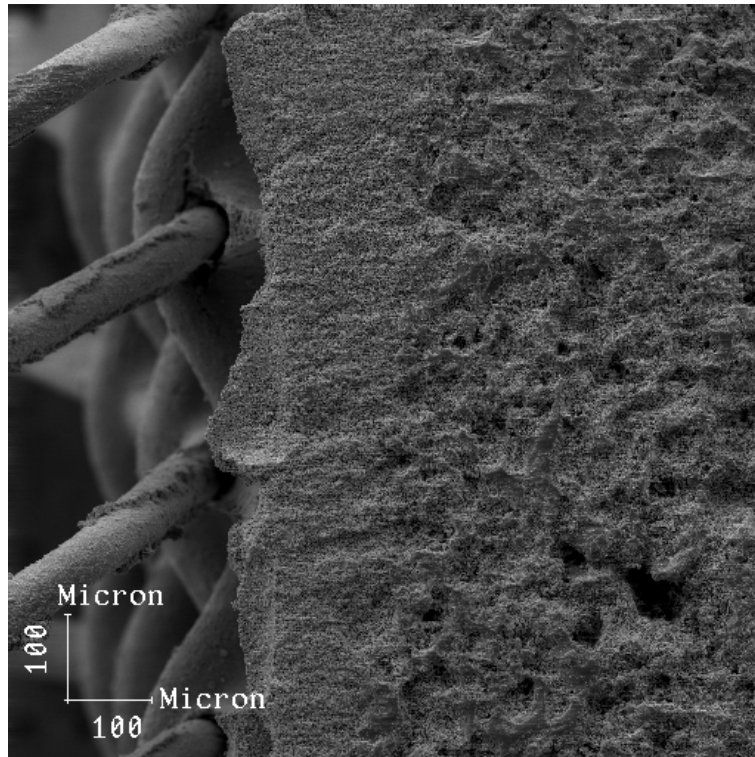


(b)

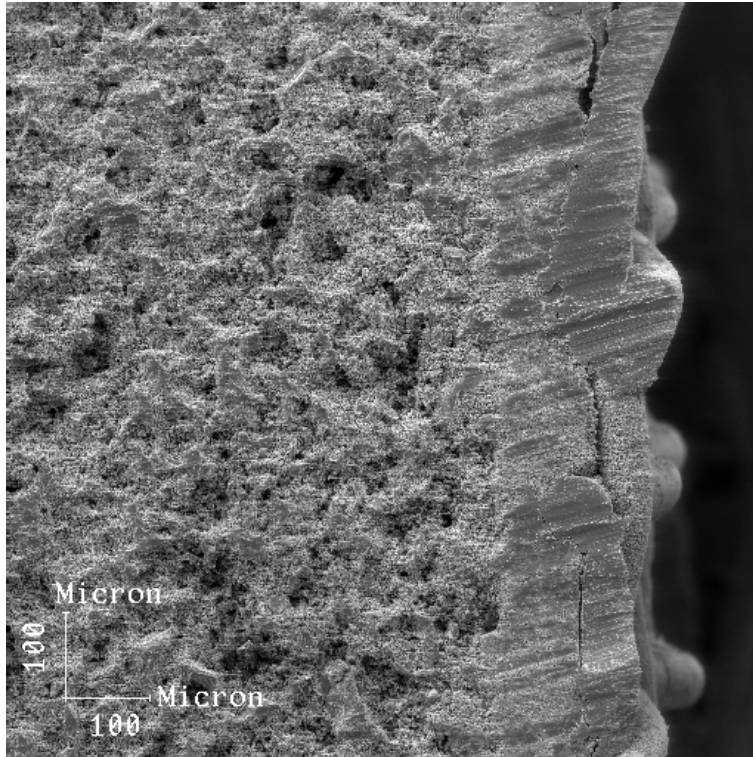
Figura 5.23: Micrografia eletrônica de varredura da seção transversal da pilha pós-operação: (a) anódica e, (b) catódica, ambos com aumento original de 3000 vezes.



O resultado das micrografias obtidas por micrografia eletrônica de varredura da seção transversal das pilhas utilizando eletrólito denso com canais de porosidade com 40 % de porcentagem em massa do formador de poros pós-operação pode ser visualizado na Figura 5.24.



(a)



(b)

Figura 5.24: Micrografia eletrônica de varredura da seção transversal da pilha utilizando eletrólito denso com canais de porosidade com 40 % de porcentagem em massa do formador de poros pós-operação: (a) anódica e, (b) catódica, ambos com aumento original de 100 vezes.

## Capítulo VI

### DISCUSSÃO

#### **V.1. Caracterização do Eletrólito**

A zircônia estabilizada com 8 % em mol de óxido de ítrio é o eletrólito mais comum utilizado em PaCOS já que possui um nível adequado de condutividade devido ao íon oxigênio, assim como é inerte aos outros componentes da PaCOS e exibe estabilidade em ambas atmosferas, oxidante e redutora [18]. Nesta dissertação, estudou-se este material com diferentes morfologias: denso, sendo um dos eletrólitos, adquirido comercialmente, e o outro fabricado no laboratório; e um eletrólito denso com canais de porosidade, esta feita por um formador de poros. Este último tipo de eletrólito pode permear os gases do ambiente monocâmara e por isso, atingir grande área de reação, e conseqüentemente uma maior quantidade de sítios catalíticos. Um outro fator, seria o menor volume de YSZ, que acarretaria no menor custo do eletrólito.

Por outro lado, os canais de porosidade deste eletrólito não podem diminuir a condução dos íons oxigênio no interior do eletrólito. Além disso, o eletrólito deve ter uma boa resistência mecânica.

Um dos possíveis usos deste eletrólito, seria em chaminés utilizadas para a queima dos gases, como o gás natural, muito comum em indústrias petroquímicas. O gás permearia por este eletrólito, reagindo na superfície dos eletrodos. Estes dispositivos poderiam ficar paralelos ou perpendiculares ao tubo.

A estrutura cristalina do pó de YSZ foi analisada pela técnica de difratometria de Raios X, e mostra um perfil bem definido e alta cristalinidade, que comparada com a literatura (Tabela 5.2), confirma a fase cúbica pura, com simetria Fm3m.

Para o cálculo da cela unitária do eletrólito, o resultado escolhido para a indexação do pó, obtido pelo programa Dicvol 91, tem como embasamento a observação e análise dos valores dos parâmetros de cela unitária  $a$ ,  $b$  e  $c$ , dados pelo programa, e a análise da figura de mérito.

A figura de mérito ( $M_n$ ) é definida por uma indexação de um modelo dado como [49]:

$$M_n = \frac{Q_n}{2 \cdot \varepsilon \cdot N_n} \quad (\text{Equação 6.1})$$

Onde  $Q$  é o inverso da distância interplanar,  $N_n$  é o número dos diferentes valores de  $Q$  calculados até  $Q_n$  e  $\varepsilon$  é a discrepância averiguada, portanto, quanto maior for seu valor, melhores serão os resultados da indexação.

Para poder afirmar que os dados impressos no cartão resposta do programa Eracel são precisos, deve-se observar se o desvio padrão é satisfatório.

O conceito envolvido no cálculo do desvio padrão determina a amplitude, dentro do qual variam as medições. O desvio padrão de um grande conjunto de dados experimentais é dado por:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (X_i - X_m)^2}{n - 1}} \quad (\text{Equação 6.2})$$

onde,

$$X_m = \frac{\sum X_i}{n} \quad (\text{Equação 6.3})$$

Essa equação satisfaz a condição de  $n \rightarrow \infty$ , na condição na qual  $X_m$  representa a média como ponto central da distribuição.

Quanto maior a dispersão dos dados em torno do valor verdadeiro, maior será o desvio padrão. À medida que os valores se diversificam, os extremos da série dão origem a desvios altos em torno da média, os quais concorrem para aumentar o valor absoluto do desvio padrão [50]. Deste modo, o melhor resultado, é aquele que fornece o menor valor de desvio padrão.

Pela indexação dos resultados obtidos por difratometria de Raios X pelos programas Dicvol 91 e Eracel, podem-se obter os valores dos índices de Miller (Tabela 5.2) e os parâmetros de cela (Tabela 5.3). Este parâmetro apresentou um valor muito próximo ao

encontrado na literatura [41], o que pode ser observado na Tabela 6.1, que mostra a razão do parâmetro calculado/literatura muito próximo de 1. Além disso, o alto valor da figura de mérito, assim como o baixo desvio padrão calculado pelos programas, confirmam estes dados.

Tabela 6.1: Resultado da indexação do pó de YSZ obtido pelo programa Dicvol 91 e Eracel e o parâmetro encontrado na literatura [41].

<b>Material</b>	<b>Sistema</b>	<b>Parâmetro Calculado (PC) (Å)</b>	<b>Parâmetro Literatura (PL) (Å)</b>	<b>Razão PC/PL (%)</b>
YSZ	Cúbico	5,127 (5)	5,1523(7)	99,51

A análise a curta distância feita por espectroscopia vibracional na região do infravermelho confirma a estrutura do eletrólito de YSZ (Figura 5.2), onde podem ser observadas duas bandas: uma em  $3442\text{ cm}^{-1}$  e outra em  $1634\text{ cm}^{-1}$ , relativas ao modo vibracional de estiramento O – H, da água existente no brometo de potássio utilizado para a fabricação da pastilha. Uma pequena banda em  $1367\text{ cm}^{-1}$  equivale ao modo vibracional de estiramento Y – O, e uma outra banda pode ser vista nos dois espectros de infravermelho, estruturada e centrada em  $471\text{ cm}^{-1}$ , característico da presença do estiramento Zr –O [51].

Pela técnica de picnometria de água (Tabela 5.4), a densidade específica do pó de YSZ foi de  $5,62\text{ gcm}^{-3}$ , o equivalente a 96,04 % em relação a densidade específica teórica encontrada na literatura, concluindo-se que o pó adquirido comercialmente trata-se de YSZ com elevado grau de pureza.

As micrografias feitas do pó de YSZ (Figura 5.3) mostraram que o material é composto por aglomerados micrométricos, esféricos e rugosos, e que o tamanho destas partículas observados na microscopia eletrônica de varredura tem o diâmetro médio de aproximadamente  $0,14\text{ }\mu\text{m}$ , sendo este valor concordante com o valor determinado a partir dos resultados da análise de BET, que apresentaram o diâmetro médio de partícula de aproximadamente  $0,11\text{ }\mu\text{m}$ .

As amostras foram sinterizadas a partir da temperatura de operação da pilha. Assim, para este primeiro ponto, a temperatura escolhida foi de 1000 °C, já que o tempo de densificação escolhido (três horas) é pequeno em relação ao tempo de utilização da pilha, de aproximadamente seis horas [13]. Pela micrografia, na faixa de temperatura entre 1000 e 1100 °C (Figura 5.4 (a) e (b)), pode-se observar o início do processo de sinterização do material, pela formação dos chamados “pequenos pescoços”, ou seja, crescimento de grão e a substituição das interfaces gás-sólido (poros), por interfaces sólido-sólido de menor energia (densificação) [28]. Com estas amostras também foram calculadas as densidades (Tabela 5.5), obtendo como resultado, a densidade da YSZ densificada a 1000 °C igual a 2,80 gcm<sup>-3</sup> e para a amostra processada a 1100 °C, uma densidade igual a 2,92 gcm<sup>-3</sup>; o que equivale na razão densidade geométrica sobre densidade teórica a 46,94 e 48,83 %, respectivamente.

Na Figura 5.4 (c), na temperatura de sinterização de 1200 °C, tem-se a formação de pescoços e contornos entre as partículas, com o desenvolvimento destes pescoços com pouco crescimento de grão e uma significativa redução na área específica de superfície e na porosidade [29]. Nesta temperatura, observa-se um aumento da densidade da YSZ para 3,79 gcm<sup>-3</sup>, o equivalente a 65,11 % em relação a densidade teórica.

A partir da temperatura de sinterização de 1300 °C (Figura 5.4 (d)), nota-se um acentuado crescimento de grão e o fechamento de quase a totalidade de poros apresentado no material, acompanhado de densificação devido à ação das respectivas energias de tensões superficiais. Isto pode ser verificado pelo acentuado aumento na densidade da YSZ, tendo como resultado o valor de 5,43 gcm<sup>-3</sup>, o que significa uma razão de 92,93 % da densidade teórica. Já na Figura 5.4 (e), na temperatura de densificação de 1400 °C, pode-se observar o chamado estágio final do processo de sinterização. Este estágio é caracterizado pela eliminação de poros residuais com pouca ou nenhuma densificação [29]. Nesta temperatura, houve um pequeno aumento em relação a densidade anterior, apresentando o valor de 5,83 gcm<sup>-3</sup>, equivalente a 99,70 % da densidade teórica da YSZ encontrada na literatura. A amostra sinterizada a 1400 °C com o tempo de três horas, foi avaliada pelo método de BET (Tabela 5.1) e apresentou como resultado, um volume de poros igual a 0 %, área de superfície específica de 0,2124 m<sup>2</sup>/g, com diâmetro médio de partícula de aproximadamente 4,83 µm.

A Figura 6.1 exibe a curva produzida na razão  $\rho_{\text{sólido}}/\rho_{\text{teórica}}$  em função da temperatura de sinterização, podendo-se observar que com o aumento da temperatura, houve um aumento na densificação do material, chegando-se próximo a 100 % na temperatura de 1400 °C.

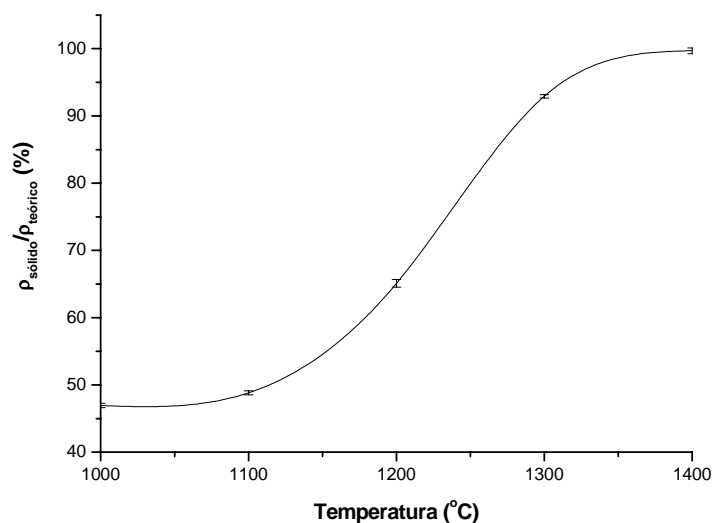


Figura 6.1: Curva da razão densidade do sólido/densidade teórica pela temperatura de sinterização.

Com base nos dados adquiridos pela técnica de MEV para as amostras obtidas em diferentes temperaturas de sinterização, pode-se concluir que a melhor temperatura para a densificação total das amostras de YSZ foi a de 1400 °C, concordante com a literatura que afirma uma alta razão densidade sólido/densidade teórica para temperaturas maiores que 1350 °C [25, 52, 53]. Deste modo, os eletrólitos manufaturados a partir de então seguiram estas condições.

Na Figura 5.5, mostram-se as micrografias obtidas pela sinterização do eletrólito denso com canais de porosidade, com a adição em porcentagem em massa (10 – 40 %) do formador de poros. Este formador de poros teve como objetivo, a formação de canais (poros interconectados) para que houvesse uma maior permeação dos gases no interior do eletrólito sinterizado. O amido de milho foi escolhido como um melhor formador de poros por ser um polissacarídeo, com alto valor de massa molecular e baixa temperatura de

decomposição e fácil manuseio, além de ser possível a sua utilização em qualquer atmosfera.

Para as amostras com adições de porcentagem em massa do formador de poros iguais a 10 e 20 %, (Figura 5.5 (a) e (b)) as micrografias eletrônicas apresentaram uma pequena distribuição de poros. Para a porcentagem em massa igual a 10 %, é observado tamanhos de poros de aproximadamente 15  $\mu\text{m}$ . Na porcentagem em massa igual a 20 % do formador de poros, esta distribuição de poros pode ser vista com tamanhos de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$ . A técnica de picnometria de água não pode ser usada, porque esta só apresenta valores precisos, para amostras com menos de 5 % de porosidade [54]. O volume de poros destas amostras foi calculado pela técnica de porosimetria de mercúrio (Tabela 5.6), obtendo como resposta, os valores iguais a 24,73 e 38,21 %, respectivamente.

Na Figura 5.5 (c) e (d), as micrografias eletrônicas das amostras com porcentagem em massa igual a 30 e 40 % do formador de poros, apresentaram uma grande distribuição de poros. Estes obtiveram tamanhos de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$ , tendo como vantagem em relação aos outros, a homogeneidade destes espaços vazios nas amostras. Os volumes de poros calculados pelo porosímetro de mercúrio apresentaram os resultados de 46,91 e 48,64 %, respectivamente.

Pela técnica de porosimetria de mercúrio (Tabela 5.6), pode-se observar o aumento nos valores de área total e volume médio de poros com o aumento da adição de porcentagem em massa do formador de poros até o valor de 30 %, havendo uma diminuição nestes parâmetros para o valor de 40 %. Entretanto, para os valores medidos para a área média de poros e para a porosidade total da amostra, este crescimento ocorre proporcionalmente aos valores de porcentagem em massa. Portanto, para a escolha de uma melhor porcentagem para o processamento do eletrólito de rede porosa de YSZ, teve-se como principal importância os valores da área dos poros, assim como a porosidade na amostra como um todo.

A amostra de porcentagem em massa igual a 40 % do formador de poros mostrou as melhores condições: grande porosidade e pouca fragilidade ao manuseio, sendo escolhida para posterior utilização como eletrólito em pilha a combustível de óxido sólido monocâmara.



## VI.2. Caracterização Física dos Eletrodos

O próximo passo para a fabricação das pilhas foi a deposição das suspensões cerâmicas sobre a superfície do eletrólito. Para definição de um programa de tratamentos térmicos eficiente, o comportamento das suspensões adquiridas comercialmente foi estudado.

Os dados de análise termogravimétrica (Figura 5.10) indicam que ambas as suspensões apresentam teores de voláteis semelhantes, de aproximadamente 28 – 30 % massa/massa. Pode-se verificar que as suspensões apresentam eventos endotérmicos até temperaturas próximas a 210 °C associados a perdas significativas de massa. Tal fenômeno é característico da decomposição do solvente orgânico  $\alpha$  – Terpineol, com ponto de ebulição em 217 – 218 °C e, portanto, define a temperatura final do tratamento térmico que deve ser utilizada na secagem da suspensão.

Observa-se ainda que ocorre uma perda de massa pouco definida e de menor proporção (2,0 - 2,5 % massa/massa) na faixa de temperatura de entre 210 e 350 °C, associada a pico exotérmico, característica da combustão de materiais orgânicos, provavelmente devido a presença de um estabilizante da suspensão ou plastificante para a melhora das propriedades mecânicas do filme depositado durante o processamento.

Em temperaturas mais elevadas não ocorre nenhum outro processo de perda de massa, o que indica uma estabilidade destes materiais à volatilização durante processamento. Pode-se, no entanto, ser identificado um evento endotérmico pouco definido, que parece estar associado ao envelhecimento de partículas de tamanho sub-micrométrico ou a processos de sinterização em temperaturas mais elevadas.

Os materiais obtidos após o tratamento térmico das suspensões foram caracterizados quanto à estrutura cristalina por difratometria de Raios X. A Figura 5.6 apresenta o difratograma do pó obtido após a decomposição da suspensão do *cermet* NiO/YSZ. A sobreposição dos picos de difração dos difratogramas do óxido de níquel e da YSZ (Tabela 5.7) confirmam a estrutura esperada do precursor do compósito cerâmico metálico a ser formado *in situ* durante os primeiros momentos de operação da pilha em ambiente redutor.

A estrutura do material resultante da decomposição da suspensão de LSM foi caracterizada de forma análoga, sendo o difratograma apresentado na Figura 5.7. A

comparação dos picos de difração apresentados pelo sólido obtido com os dados da literatura, como demonstrado pela Tabela 5.8, confirma a estrutura tipo perovskita esperada para este material.

Os materiais obtidos após o tratamento térmico foram igualmente analisados por uma técnica a curta distância (FTIR). Observa-se pelos espectro de infravermelho, feitos nas mesmas condições que os de YSZ, para o material anódico *cermet* NiO/YSZ (Figura 5.8) uma banda característica dos modos vibracionais de estiramento Ni – O, no comprimento de onda igual a  $436\text{ cm}^{-1}$ . Além disso, podem-se observar duas pequenas bandas em  $3450$  e  $1650\text{ cm}^{-1}$ , estas bandas são relativas aos modos vibracionais de estiramento O – H, da água existente no brometo de potássio utilizado para a fabricação da pastilha. Estas bandas encontram-se um pouco encobertas por uma banda larga encontrada na faixa de  $4000$  a  $1500\text{ cm}^{-1}$  chamada de banda excitônica, característico de materiais que são condutores eletrônicos como o óxido de níquel [55].

A análise dos espectros de infravermelho para a caracterização estrutural do eletrodo catódico de LSM (Figura 5.9) mostraram a mesma banda larga entre  $4000$  a  $1500\text{ cm}^{-1}$ , uma banda bem definida correspondente ao modo vibracional de estiramento Mn – O em  $603\text{ cm}^{-1}$ , e também, a presença de uma banda no espectro de infravermelho próximo em  $384\text{ cm}^{-1}$ , característico do estiramento de manganita [56].

Pelas análises descritas anteriormente, pode-se afirmar que o tratamento térmico mostrou-se adequado para obter os materiais para o uso em pilhas a combustível de óxido sólido monocâmara.

### **VI.3. Montagem e Caracterização da Pilha a Combustível de Óxido Sólido Monocâmara**

A partir dos estudos prévios, inicia-se então, a montagem e a caracterização da pilha a combustível de óxido sólido monocâmara, utilizando-se YSZ como eletrólito e *cermet* NiO/YSZ e LSM como eletrodos.

A temperatura e tempo de sinterização dos eletrodos da pilha seguiram os procedimentos utilizados por Reiss e colaboradores [28], e Hibino e colaboradores [13]. Na

densificação do anodo, observou-se alguns problemas neste processo, tais como a retração e sinterização do material *cermet* NiO/YSZ sobre o coletor de corrente de platina (Figura 6.2).



Figura 6.2: Retração do material *cermet* NiO/YSZ sobre o coletor de corrente de platina.

Para circundar esta dificuldade, teve-se que diminuir a temperatura de sinterização relatada pelos trabalhos publicados citados [13, 28]. Isto ocorreu devido ao tamanho de grão do material utilizado neste trabalho, que encontra-se na faixa de nanômetros, obtendo o eletrólito densificado em uma menor temperatura, diferente do utilizado na literatura, na faixa micrométrica.

Outro obstáculo encontrado foi da delaminação do eletrodo anódico no eletrólito, acarretando uma má interação entre estes dois componentes (Figura 6.3). O que pode ter ocorrido devido a superfície do eletrólito ser muito lisa, pelo polimento sofrido após o sua fabricação.

Esta dificuldade foi suprimida ao aumentar o tempo de sinterização dos eletrodos, além de tornar a superfície do eletrólito mais rugoso, através do desgaste da YSZ pelo uso de pasta de diamante, marca Arotec, modelo PD – 3, com tamanho de grão igual a 3  $\mu\text{m}$ .

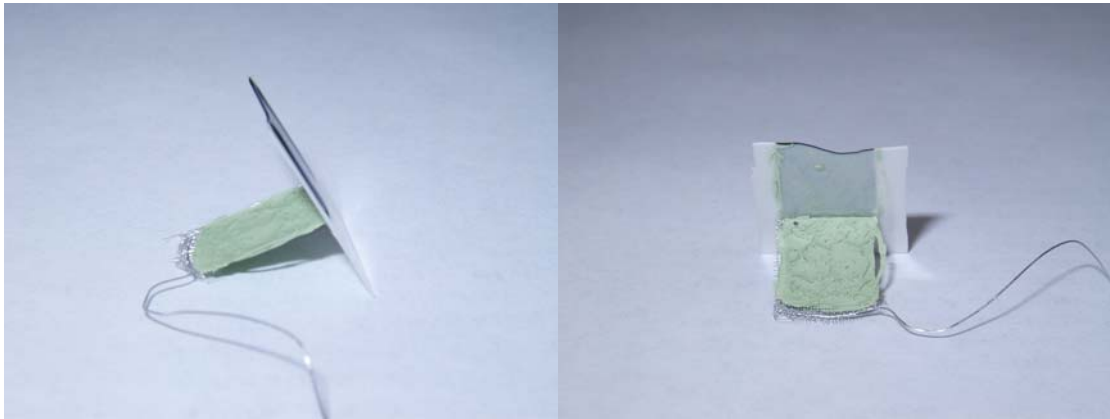


Figura 6.3: Delaminação do eletrodo no eletrólito da pilha.

Por fim, pode-se observar na Figura 6.3 que a sinterização do eletrodo ocorria entre os vazios da malha de platina e de ouro, que atuam como coletores de corrente. Para findar este problema, foram colocadas diferentes etapas de sinterização para cada camada do material depositado. Estas etapas foram divididas em: sinterizar uma camada do eletrodo com uma certa temperatura e tempo e depois, depositar uma outra camada junto a malha do coletor, com um segundo tratamento térmico. Na Figura 6.4, a pilha pós-operação, exhibe o eletrólito com uma camada do eletrodo depositado, e o coletor de corrente, no caso o de platina, sem nenhuma deposição.

Como caracterização morfológica da pilha a combustível de óxido sólido monocâmara, utilizou-se a técnica de MEV. Pela análise desta técnica, pode-se caracterizar a superfície dos eletrodos (*cermet* NiO/YSZ e LSM) (Figura 5.11).

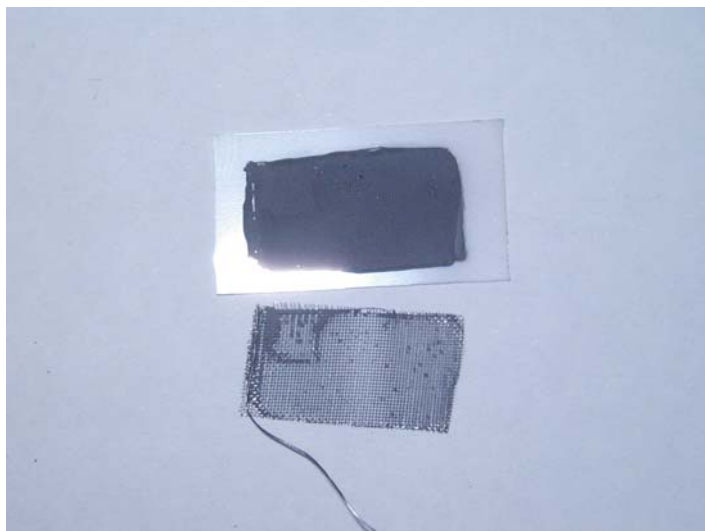


Figura 6.4: Pilha pós- operação, com eletrodo depositado no eletrólito.

Para a micrografia feita da superfície do anodo, observa-se o início do crescimento do grão pelo movimento dos contornos de grão, como pode ser visto pela formação de alguns aglomerados isolados. Em comparação com a superfície do catodo, já se compreende a formação de pescoços entre as partículas. Por fim, pode-se concluir que em ambas as micrografias, os eletrodos apresentam característica de porosidade.

A micrografia da seção transversal da pilha (Figura 5.12) mostra a interface eletrodo/eletrólito nos dois pólos. Para a parte anódica, pode-se observar a aderência de algumas partículas do eletrodo na superfície do eletrólito denso. Além disso, o eletrodo apresenta características típicas de início de sinterização, com início de formação de pescoços nas partículas, gerando elevado grau de porosidade.

Para a parte catódica, observa-se a aderência do eletrodo na superfície do eletrólito. Assim como, o elevado grau de porosidade. A micrografia eletrônica da superfície mostra o composto de LSM com o início do processo de sinterização, através do crescimento dos grãos e pela formação de pescoços, além da camada de LSM ser um pouco menos porosa que a do *cermet* NiO/YSZ (Figura 5.11).

Na Figura 5.13, a micrografia eletrônica da seção transversal exibe a espessura dos componentes da pilha. Para os eletrólitos adquirido comercialmente, a espessura de 142,85 e 148,10  $\mu\text{m}$ . Estes valores estão condizentes com o dado fornecido pelo fabricante de 150

$\mu\text{m} \pm 10\%$ . Para a parte anódica, a espessura de 24,07  $\mu\text{m}$  e para a parte catódica, 22,18  $\mu\text{m}$ . Estes valores encontram-se próximos aos comumente descritos na literatura [57].

Durante a aplicação do eletrodo, há a colocação de uma malha, sendo de platina para a confecção do anodo e de ouro para o catodo, obtendo-se uma espessura próxima a 60  $\mu\text{m}$ . Toda a aplicação do eletrodo feita ao eletrólito foi seguida de pesagem para posterior cálculo de volume e assim, a obtenção do valor da espessura real, assumindo como valores de densidade dos eletrodos, 6,39  $\text{gcm}^{-3}$  para a LSM e 6,96  $\text{gcm}^{-3}$  para o *cermet* NiO/YSZ [58]. Os resultados da espessura final após a aplicação das duas camadas são dados na Tabela 6.2.

Tabela 6.2: Valores de espessura dos eletrodos.

<b>Eletrodo</b>	<b>Espessura Final Calculada (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Espessura Encontrada na Literatura (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
<i>cermet</i> NiO/YSZ	120	50
LSM	65	50

Ambos os eletrodos foram depositados da mesma forma, utilizando a mesma “guia”. Observa-se para a LSM um valor de espessura próxima a descrita na literatura. Entretanto, para o *cermet* NiO/YSZ, um elevado valor de deposição. Esta espessura não interfere nas propriedades elétricas da pilha, tendo casos relatados de pilhas suportados pelo anodo com espessura próxima a de 150  $\mu\text{m}$  [20].

Para as micrografias feitas da interface eletrodo/eletrólito, da pilha fabricada com eletrólito denso com canais de porosidade, pode-se observar na Figura 5.14, a interação entre o eletrodo e o eletrólito para os dois pólos. Os materiais apresentam-se porosos, tanto na interface, quanto em seu interior. Inclusive, o eletrólito mostra-se mais poroso que os eletrodos.

Na Figura 5.15, as medidas de espessuras para os dois eletrodos e para o eletrólito denso com canais de porosidade. A superfície do eletrólito não se encontra regular como o adquirido comercialmente, havendo uma pequena dificuldade em aferir os dados. Por fim, os valores de espessura obtidos para o eletrólito foram de 624,73 e 702,29  $\mu\text{m}$ . Estes

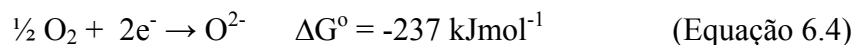
valores de espessuras são grandes em relação ao denso, mas necessários para que a peça mantenha a integridade física em seu manuseio. Já para os eletrodos, a medição ocorreu nas posições onde havia uma maior deposição destes. Assim, os valores de espessuras apresentaram-se iguais a 63,45  $\mu\text{m}$  para o eletrodo anódico e 45,84  $\mu\text{m}$  para o eletrodo catódico. Estes valores concordam com a espessura descrita na literatura.

#### VI.4. Medidas de Potencial de Circuito Aberto da Pilha a Combustível de Óxido Sólido Monocâmara

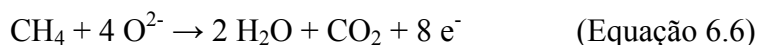
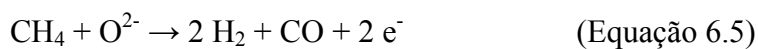
Após a montagem da pilha a combustível de óxido sólido monocâmara, foram medidos os potenciais elétricos, onde pelos gráficos (Figuras 5.16, 5.17 e 5.18) de potencial em circuito aberto em função da razão metano/ar injetado na câmara de reação, para as diferentes morfologias do eletrólito, as pilhas apresentaram valores próximos a 70 mV.

O combustível utilizado foi o metano, principal componente do gás natural, que tem apresentado um grande destaque, por ser um composto em grande abundância nos jazigos petrolíferos brasileiros.

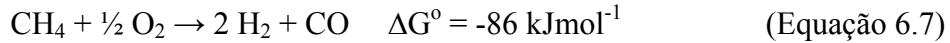
Pelos dados apresentados, pode-se observar o aumento no potencial com o aumento na razão metano/ar, devido a uma maior concentração de combustível dentro da câmara de reação, havendo assim, um aumento em relação ao potencial da pilha. A reação que ocorre na pilha a combustível de óxido sólido monocâmara na parte catódica, onde o gás oxigênio penetra no eletrodo poroso e é reduzido (interface LSM e YSZ) é a seguinte:



Os elétrons fluem pelo circuito externo durante a reação no anodo, e os íons oxigênio reagem com o metano, na interface *cermet* e eletrólito, ocorrendo as seguintes reações:



Ou ainda,



Uma grande quantidade de hidrogênio e monóxido de carbono formado deposita-se sobre o *cermet* NiO/YSZ devido a sua alta atividade catalítica, fazendo as seguintes reações [15]:



Entretanto, ao aumentar a concentração de metano 1,5:1 para 2:1, diminui-se o potencial medido, para aproximadamente 55 mV. Isto se dá pelo fato de ocorrer deposição de carbono, resultado da pirólise hidrocarbônica sobre o eletrodo anódico da pilha, seguindo a equação abaixo [59]:



A reforma do metano é uma reação altamente exotérmica. Isto acarreta o aumento na instabilidade do potencial elétrico [59]. Deste modo, os testes feitos posteriormente para as pilha estudadas (eletrólito comercial, denso e o denso com canais de porosidade), teve como condição um valor máximo de obtenção do potencial em circuito aberto na concentração metano/ar igual a 1,5:1.

No final da operação da pilha, observou-se a presença de água na câmara de reação (Figura 6.5), afirmando a ocorrência da Equação 6.6 em paralelo a formação de dióxido de carbono, justificando a formação deste composto.

Os gases provenientes da câmara de reação não foram caracterizados, mas acredita-se que as reações descritas nas Equações 6.6 e 6.7, ocorram ao mesmo tempo.

Por fim, pode-se concluir que o eletrólito denso comercial e o fabricado no laboratório apresentaram potenciais elétricos próximos ao serem testados em circuito



aberto, aproximadamente 70 mV. Além disso, o eletrólito denso com canais de porosidade, com 40 % em massa do formador de poros, mostrou potencial elétrico semelhante aos obtidos pelo eletrólito denso. Entretanto, estes dados não são suficientes para se concluir a viabilidade do sistema.



Figura 6.5: Formação de água na câmara de reação

Trabalhos publicados [59, 60] mostram que pilhas de óxido sólido monocâmara em circuito aberto geram potenciais elétricos menores que 0,8 V para todos os tipos de eletrólitos já testados. Utilizando eletrólito de YSZ com platina e ouro como eletrodos, obtêm-se valores de aproximadamente 0,2 V. A razão deste baixo potencial deve-se à baixa concentração de oxigênio no catodo e/ou à baixa concentração de catalisador no anodo.

No catodo, isto pode ocorrer devido à reação entre oxigênio e metano antes de chegar na superfície do catodo e/ou reações entre o oxigênio e componentes reduzidos, tais como hidrogênio ou monóxido de carbono provenientes do lado anódico, vindo pela difusão dos gases pelo material [60].

No anodo, o baixo rendimento da reação pode estar ligada à baixa atividade catalítica do níquel, ou ainda, devido à competição da reação de oxidação do níquel com o gás oxigênio da câmara de reação [60].

Estes fatos indicam que possa ter havido uma baixa conversão na interface dos eletrodos da pilha.

## VI.5. Caracterização dos Componentes da Pilha Pós-operação

A caracterização física dos eletrodos pós-operação foi feita pelas técnicas de difração de Raios X, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, análise de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) e análise térmica. Como caracterização morfológica da pilha, usou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura.

Os dados de difratometria de Raios X indicaram a redução da parte anódica da pilha (Figura 5.20), ou seja, a redução do composto de óxido de níquel para níquel metálico, conforme o aumento do tempo de exposição da pilha as condições atmosféricas no interior da câmara de reação, o que pode ser visto pela comparação dos difratogramas da parte anódica da pilha pós-operação e do *cermet* NiO/YSZ na Figura 6.6.

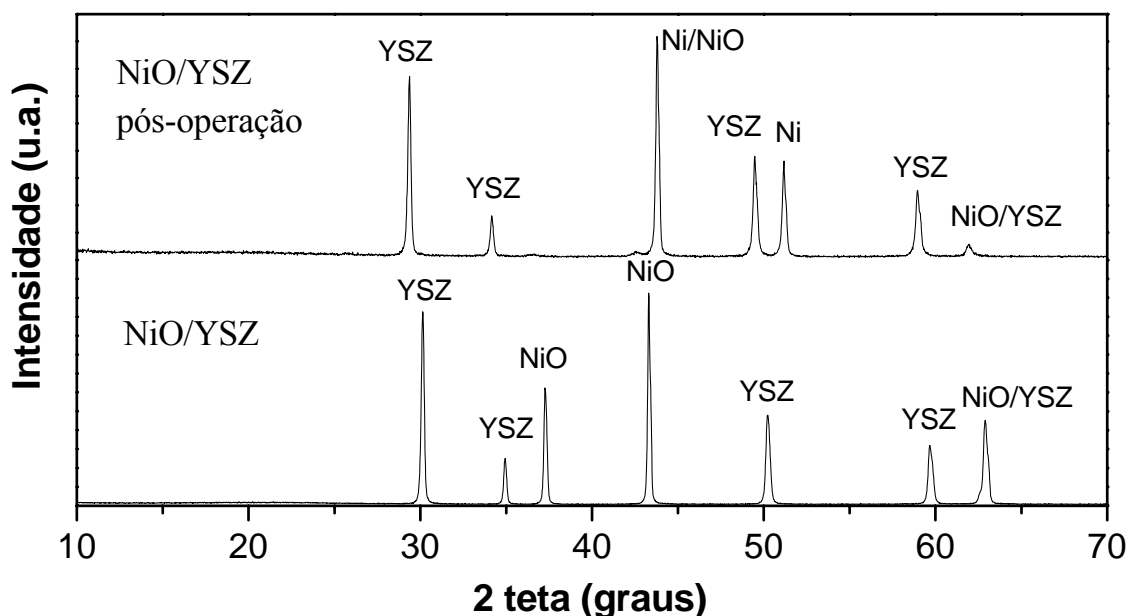


Figura 6.6: Difratoograma de Raios X da parte anódica da pilha pós-operação e antes da operação (*cermet* NiO/YSZ).

Para a parte catódica (Figura 6.7), verifica-se a dissociação do eletrodo de LSM em manganita de lantânio ( $\text{La}_2\text{MnO}_4$ ), óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) e óxido de manganês ( $\text{MnO}_2$ ). Isto ocorre em condições muito redutoras [19], afirmando que a atmosfera utilizada nestas

operações encontrava alta taxa de oxidação do metano e baixa de redução do oxigênio, acarretando a redução do eletrodo da pilha.

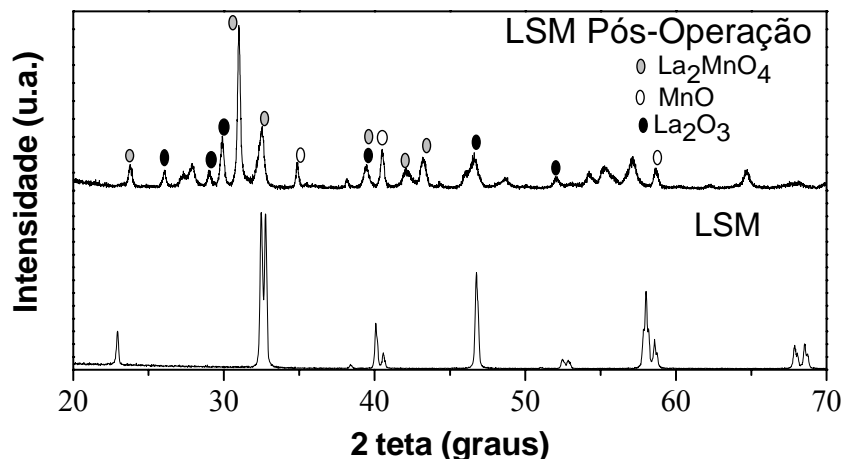
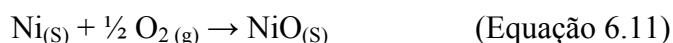


Figura 6.7: Difratograma de Raios X da parte catódica da pilha pós-operação e antes da operação (LSM).

Pela análise de espectroscopia no infravermelho, observa-se que os espectros obtidos (Figura 5.21) não apresentam características que possam ser atribuídas à deposição de algum composto orgânico. O espectro de infravermelho próximo ( $600 - 200 \text{ cm}^{-1}$ ) não foi feito, não podendo afirmar por esta técnica alterações na parte catódica.

A análise térmica (Figura 5.19) da parte anódica mostrou que não houve perda de massa, como era de se esperar se houvesse queima de carbono proveniente da amostra. A não deposição de carbono, também pode ser confirmada após a análise de CHN. Apesar deste tipo de análise ter apresentado valores ínfimos de porcentagem de carbono (Tabela 5.9), a margem de erro é maior que os próprios valores obtidos, concluindo-se que para as pilhas operadas, não houve esta deposição. Outro fato que reforça esta afirmação é que a análise térmica também exibiu um ganho na massa do anodo, em atmosfera oxidante. Isto deve-se a oxidação do níquel metálico remanescente do pós-operação.



A análise térmica da parte catódica não foi feita devido a atividade catalítica da pilha ocorrer na parte anódica tendo, portanto, maior probabilidade de deposição de carbono.

Um outro fato que pode explicar o baixo valor de potencial, pode ser observado pela técnica de microscopia eletrônica de varredura da pilha pós-operação (Figura 5.22) utilizando eletrólito denso fabricado comercialmente. Para a parte catódica da pilha, houve o desprendimento do eletrodo no eletrólito. Pode-se concluir então, que isto acarretou a diminuição do valor do potencial, ocorrendo um mal funcionamento neste dispositivo.

Para o eletrólito denso com canais de porosidade, as micrografias (Figuras 5.23) apresentaram os materiais porosos, sendo que o eletrólito mostra-se mais poroso que os eletrodos. Por outro lado, estas micrografias podem sugerir que devido a alta densificação dos eletrodos, houve uma maior dificuldade na permeação dos gases, podendo ter sido esta, um dos motivos para o baixa conversão na interface dos eletrodos da pilha.

## Capítulo VII

### CONCLUSÕES

As conclusões mais relevantes obtidas nesta dissertação foram as seguintes:

- A melhor temperatura de densificação para o eletrólito de zircônia estabilizada com 8 % em mol de óxido de ítrio foi a de 1400 °C com o tempo de três horas. Nestas condições, obteve-se um material com densidade de 99,70 % em relação à densidade teórica;
- O eletrólito de zircônia estabilizada com 8 % em mol de óxido de ítrio denso fabricado com 40 % em massa do formador de poros obtido na temperatura de sinterização de 1400 °C, com o tempo de três horas, mostrou-se o eletrólito mais poroso (48,64 %). Além disso, apresentou pouca fragilidade ao manuseio, sendo escolhido para uso como eletrólito em pilha a combustível de óxido sólido monocâmara;
- Pilhas a combustível de óxido sólido monocâmara fabricados com cada um dentre três eletrólitos, o comercial, e mais dois fabricados no laboratório, denso e denso com canais de porosidade, apresentaram os mesmos potenciais elétricos ao serem testados em circuito aberto. Em função disso, nas condições estudadas, os dados adquiridos não foram suficientes para diferenciar o comportamento desses eletrólitos.

## **Capítulo VIII**

### **SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS**

Como sugestões de trabalhos futuros:

- Produção de eletrólitos densos com canais de porosidade com a espessura próxima a do eletrólito comercial, com a finalidade da diminuição da resistência ôhmica. Para isto, deve-se fabricar os eletrólitos utilizando um outro processo, como por exemplo “tape casting”.
- Estabelecer uma nova metodologia de sinterização para os eletrodos, para que haja uma melhor aderência na interface eletrodo/eletrólito, e assim a obtenção de um maior potencial elétrico em circuito aberto na pilha a combustível de óxido sólido monocâmara.
- Estudos de novos materiais para serem empregados como eletrodos e eletrólitos no sistema monocâmara.

## Capítulo IX

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] *Fuel Cell Handbook*, 6<sup>th</sup> edition, West Virginia, U.S. Department of Energy, Nov. 2002.

[2] Fuel Cells 2000, <http://www.fuelcells.org>. Acessado em: Maio de 2004

[3] PERRY, M. L., FULLER, T. F. "A Historical Perspective of Fuel Cell Technology in the 20th Century". *Journal of the Electrochemical Society*, v. 149, n. 7, pp. 59 – 67. 2002.

[4] WENDT, H., GÖTZ, M., LINARDI, M. “Tecnologia de Células a Combustível”. *Química Nova*, v. 23, n. 4, pp. 538 – 546. 2000.

[5] BOSSEL, U., *The Birth of the Fuel Cell*, 1<sup>st</sup> edition, Switzerland, European Fuel Cell Forum, 2000.

[6] STAMBOULI, A. B., TRAVERSA, E. "Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs): A Review of a Environmentally Clean and Efficient Source of Energy". *Renewable e Sustainable Energy Reviews*, v. 6, pp. 433 – 455. 2002.

[7] Fuel Cells: Origins of the Technology, <http://fuelcells.si.edu/origins/origins.htm>. Acessado em: Maio de 2004.

[8] MIRANDA, P. E. V., BUSTAMANTE, L. A. C., CERVEIRA, M., “Pilhas a Combustível”. In: Tomasquim, M. T., *Fontes Alternativas de Energia no Brasil*, Rio de Janeiro, Editora Ciência Moderna, 2003.

- [9] RAMANARAYANAN, T. A., SINGHAL, S. C., WACHSMAN, E. D. "High temperature Ion Conducting Ceramics". *The Electrochemical Society Interface*, pp. 22 – 27. Summer 2001.
- [10] CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. "Fuel Cell – Fundamentals and Applications". *Fuel Cell*, v. 1, n. 1, pp. 5 – 39. 2001.
- [11] PENNER, S.S. "Commercialization of Fuel Cells". *Energy*, v. 20, n. 5, pp. 331 – 470. 1995. Citado na referência [8].
- [12] WILLIAMS, M. C., STRAKEY, J. P., SINGHAL, S. C. "U. S. Distributed Generation Fuel Cell Program". *Journal of Power Sources*. 2004. Aceito para publicação.
- [13] HIBINO, T., WANG, S., KAKIMOTO, S. et al. "One – Chamber Solid Oxide Fuel Cell Constructed from a YSZ Electrolyte with a Ni Anode and LSM Cathode". *Solid State Ionics*, v. 127, pp. 89 – 98. 2000.
- [14] HIBINO, T., USHIKI, K., KUWAHARA, Y. "New Concept for Simplifying SOFC System". *Solid State Ionics*, v. 91, pp. 69 – 74. 1996.
- [15] HIBINO, T., TSUNEKAWA, H., TANIMOTO, S. et al. "Improvement of a Single – Chamber Solid – Oxide Fuel Cell and Evaluation of New Cell Designs". *Journal of the Electrochemical Society*, v. 147, n. 4, pp. 1338 – 1343. 2000.
- [16] HIBINO, T., HASHIMOTO, A., SUZUKI, M. et al. "A Solid Oxided Fuel Cell with a Novel Geometry that Eliminates the Need for Preparing a Thin Eletrolyte Film". *Journal of the Electrochemical Society*, v. 149, n. 2, pp. 195 – 200. 2002.



- [17] NAPPORN, T. W., MORIN, F., MEUNIER, M. "Evaluation of the Actual Working Temperature of a Single-Chamber SOFC". *Electrochemical and Solid-State Letters*, v. 7, n. 3, pp. A60 – A62. 2004.
- [18] SINGHAL, S. C. "Advances in Solid Oxide Fuel Cell Technology". *Solid States Ionics*, v. 135, pp. 305 – 313. 2000.
- [19] MINGH, N. Q. "Ceramic Fuel Cell". *Journal American of Ceramics Society*, v. 76, n. 3, pp. 563 – 588. 1993.
- [20] SINGHAL, S.C., KENDALL, K., *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells. Fundamentals, Design and Applications*, London, Elsevier, Ltd., 2003.
- [21] SMART, L; MOORE, E., *Solid State Chemistry – An Introduction*, 2<sup>nd</sup> edition, London, Chapman and Hall, 1996.
- [22] CHANDRA, S., *Superionics Solids – Principles and Applications*, 1<sup>st</sup> edition, Amsterdam, North-Holland publishing Company, 1981.
- [23] STEVENS, R., *An Introduction to Zirconia*, 2<sup>nd</sup> edition, United Kingdom, Magnesium Elektron Ltda., 1986.
- [24] ZAVODINSKY, V. G. "The Mechanism of Ionic Conductivity in Stabilized Cubic Zirconia". *Physics of the Solid State*, v. 46, n. 3, pp.441 – 445. 2004.
- [25] DE FLORIO, D. Z., MUCCILLO, R. "Sintering of Zirconia-Yttria Ceramics Studied by Impedance Spectroscopy". *Solid State Ionics*, v. 123, pp. 301 – 305. 1999.
- [26] LABERTY-ROBERT, C., ANSART, F., DELOGET, C., et al. "Dense Yttria Stabilized Zirconia: Sintering and Microstructure". *Ceramics International*, v. 29, pp. 151 – 158. 2003.

- [27] KINGERY, W.D., BOWEN, H. K., UHLMANN, D. R., *Introduction to Ceramics*, 2<sup>nd</sup> edition, USA, John Wiley & Sons Ltda., 1976.
- [28] TULLER, H.L., SCHOONMAN, I., RIESS, I., *Oxygen Ion and Mixed Conductors and their Technological Applications*, Netherlands, Kluwer Academic Publishers, 2000.
- [29] VARELA, J. A., LONGO, E. "Princípios de Sinterização em Estado Sólido - Parte I: Modelos Teóricos". *Cerâmica*, v. 30, n. 172, pp. 95 – 110. 1984.
- [30] TEBCHERAN, S. M., VARELA, J. A., BRANKOVIC, Z. et al. "Cinética de Sinterização para Sistemas à Base de SnO<sub>2</sub> por Taxa de Aquecimento Constante". *Cerâmica*, v. 49, pp. 99 – 109. 2003.
- [31] HUIJSMANS, J. P. P. "Ceramics in Solid Oxide Fuel Cells". *Current Opinion in Solid State e Materials Science*, v. 5, pp. 317 – 323. 2001.
- [32] CIACCHI, F. T., CRANE, K. M., BADWAL, S. P. S. "Evaluation of Commercial Zirconia Powders for Solid Oxide Fuel Cells". *Solid State Ionics*, v. 73, pp. 49 – 61. 1994.
- [33] CULLITY, B. D., *Elements of X-Ray Diffraction*, 2<sup>nd</sup> edition, USA, Addison-Wesley Publishing Company, 1978.
- [34] LOUËR, D., LOUËR, M. "Méthodes d'Essais et Erreurs pour l'Indexation Automatique des Diagrammes de Poudre". *Journal Appl. Cryst.*, v. 5, pp. 271 – 275. 1972.
- [35] BOULTIF, A., LOUËR, D. "Indexing of Powder Diffraction Patterns for Lower-Symmetry Lattices by the Successive Dichotomy Method". *J. Appl. Cryst.*, v. 24, pp. 987 – 993. 1991.

- [36] LOUËR, D., VARGAS, R. “Indexation Automatique des Diagrammes de Poudre par Dichotomies Successives”. *J. Appl. Cryst.*, v. 15, pp. 542 – 545. 1982.
- [37] SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C., MORRIL, J. C., *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 5ª edição, Rio de Janeiro, Guanabara Koogan, 1994.
- [38] CALLISTER JR, W. D., *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, 5ª edição, Rio de Janeiro, LTC editora, 2002.
- [39] LOWELL, S., *Introduction to Power Surface Area and Porosity*, 2<sup>nd</sup> edition, London, Champton and Haal, 1982.
- [40] QUINN, F. X., *Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science*, England, John Wiley & Sons Ltda., 1994.
- [41] Biblioteca Eletrônica de Difractometria de raios X - *Power Diffraction file – 1997 PDF-2 V 1.30*; International Centre for Diffraction Data; Pennsylvania, USA, 1997 - Registro # 81-1551
- [42] Kerafol – Keramische Folien GmbH, <http://www.kerafol.com>. Acessado em: Maio de 2004.
- [43] Biblioteca Eletrônica de Difractometria de raios X - *Power Diffraction file – 1997 PDF-2 V 1.30*; International Centre for Diffraction Data; Pennsylvania, USA, 1997 - Registro # 44-1159.
- [44] Biblioteca Eletrônica de Difractometria de raios X - *Power Diffraction file – 1997 PDF-2 V 1.30*; International Centre for Diffraction Data; Pennsylvania, USA, 1997 - Registro # 89-0648.

[45] Biblioteca Eletrônica de Difractometria de raios X - *Power Diffraction file – 1997 PDF-2 V 1.30*; International Centre for Diffraction Data; Pennsylvania, USA, 1997 - Registro # 04-0784.

[46] Biblioteca Eletrônica de Difractometria de raios X - *Power Diffraction file – 1997 PDF-2 V 1.30*; International Centre for Diffraction Data; Pennsylvania, USA, 1997 - Registro # 75-0626.

[47] Biblioteca Eletrônica de Difractometria de raios X - *Power Diffraction file – 1997 PDF-2 V 1.30*; International Centre for Diffraction Data; Pennsylvania, USA, 1997 - Registro # 05-0602.

[48] Biblioteca Eletrônica de Difractometria de raios X - *Power Diffraction file – 1997 PDF-2 V 1.30*; International Centre for Diffraction Data; Pennsylvania, USA, 1997 - Registro # 51-1516.

[49] WOLFF, P. M. "A Simplified Criterion for the Reliability of a Power Pattern Indexing". *Journal Appl. Cryst.*, v. 1, pp. 108 – 113. 1968.

[50] SKOOG, D. A., WEST, D. N., HOLLER, F. J., *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 7<sup>th</sup> edition, USA, Saunders College Publishing, 1997.

[51] "SADTLER RESEARCH LABORATORIES" - Inorganic and Related Compounds, USA, Sadtler Standard Spectra, 1965.

[52] BADWAL, S. P. S. "Grain Boundary Resistivity in Zirconia-based Materials: Effect of Sintering Temperatures and Impurities". *Solid State Ionics*, v. 76, pp. 67 – 80. 1995.

[53] BADWAL, S. P. S. "Zirconia-based Solid Electrtolytes: Microstructure, stability and Ionic Conductivity". *Solid State Ionics*, v. 52, pp. 23 – 32. 1992.

[54] GIBSON, I. R., DRANSFIELD, G. P., IRVINE, J. T. S. "Sinterability of commercial 8 mol % Yttria-Stabilized Zirconia Powders and the Effect of Sintered Density on the Ionic Conductivity". *Journal of Materials Science*, v. 33, pp. 4297 – 4305. 1998.

[55] NYQUIST, R. A., KAGEL, N. O., *Infrared Spectra of Inorganic Compounds (3800 - 45 cm<sup>-1</sup>)*, USA, Academic Press, Inc., 1971.

[56] NAKAMOTO, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4<sup>th</sup> edition, USA, John Wiley e Sons, Inc, 1986.

[57] SIMNONIS, D., THÜLEN, H., DIAS, F. J. et al. "Properties of NiO/YSZ Porous Cermets for SOFC Anode Substrates Prepared by Tape Casting and Coat-Mix Process". *Journal of Materials Processing Technology*, v. 92 – 93, pp. 107 – 111. 1999.

[58] OHRUI, H., MATSUSHIMA, T., HIRAI, T. "Performance of a Solid Oxide Fuel Cell Fabricated by Co-Firing". *Journal of Power Sources*, v. 71, pp. 185 – 189. 1998.

[59] ORMEROD, R. M. "Solid Oxide Fuel Cells". *Chemical Society Reviews*, v. 32, pp. 17 – 28. 2003.

[60] DEMIN, A. K., GULBIS, F. Y. "Zirconia-based SOFC with non-noble electrodedes fed by air-methane mixture". *Solid State Ionics*, v. 135. pp. 451 – 456. 2000.