Guilherme Gonçalves de Aquino Saglietti

Estudo da reação de oxidação de etanol em ânodos de células a combustível SOFC

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em ciências.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Edson Antonio Ticianelli

EXEMPLAR REVISADO

O exemplar original encontra-se em acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

São Carlos

2019

À minha esposa, Aline Roque, por ser um exemplo de mulher que, além de ter sido a responsável pela minha permanência em São Carlos, me incentivou, me acompanhou e me inspirou diariamente por todos esses anos.

Amo você.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Edson Ticianelli, por estes doze anos de amizade dos quais emergiram muitos frutos, sendo responsável por toda minha formação acadêmica.

Ao Fio, Valdecir Antonio Paganin, por todas as conversas, filosóficas ou não, no laboratório, por todo apoio técnico, imprescindível, disposição em sempre ajudar e por todos os ensinamentos durante todos estes anos e por me ensinar como fazer um reparo provisoriamente definitivo e funcional.

Ao Pietro Papa Lopes, por ter me iniciado no mundo científico, notadamente da eletroquímica, me ensinando os fundamentos e sempre sendo um parceiro.

Ao Rafael Reis, Vanessa Oliveira, Wanderson Oliveira, por terem desenvolvido conjuntamente trabalhos em SOFC e em SOEC.

A todos os colegas de laboratório, por todos os momentos descontraídos, pelo auxílio, pelas conversas filosóficas, pelos cafés, enfim, por ter contribuído positivamente por todos estes anos.

Ao Dr. Massimiliano Lo Faro pela paciência em ensinar as bases do trabalho aqui desenvolvido bem como por todo o apoio, ajuda, companheirismo, pelas ideias e parceria. Agradeço também à recepção, hospitalidade e grande profissionalismo em minha recepção no CNR-ITAE em Messina, Itália em 2016.

À amiga Dra. Sabrina Zignani pela amizade, por ter me recebido em sua família em Messina.

Aos colegas do CNR-ITAE em Messina pelo apoio durante minha estada.

Aos colegas de trabalho do Instituto de Criminalística de Americana, pela amizade e pela compreensão nos momentos em que precisei tirar férias e realizar trocas de plantão para a conclusão deste trabalho.

Aos técnicos do IQSC, Jonas, Ana, Marcelo, Márcio, Luís, André, pelo excelente trabalho de análises e pela cordialidade.

Às amigas Gizele Martins, Regiane Kindler, por serem este exemplo de amizade, sempre presente e solícita, e por terem me acolhido em São Carlos quando necessitei realizar experimentos e finalizar este trabalho.

À CAPES e ao CNPq, pelo apoio financeiro

“Os pescadores sabem que o mar é perigoso e que a tempestade é terrível, mas eles nunca julgaram esses perigos como razão suficiente para permanecer em terra.”

Vincent Van Gogh

RESUMO

Células a combustível de óxido sólido (SOFC) produzem energia elétrica em elevadas temperaturas e, devido a isto, não necessitam da utilização de metais nobres para a promoção das reações eletródicas. Entretanto, independentemente deste fato, quando biocombustíveis são utilizados diretamente nas células SOFC disponíveis comercialmente há a formação de carbono no ânodo (usualmente composto de Ni), o que promove a rápida degradação do dispositivo. Neste trabalho são preparados e estudados catalisadores baseados em níquel e num segundo metal para serem depositados sobre ânodos de células a combustível SOFC, adquiridas comercialmente, para operarem na temperatura de 800 °C visando-se mitigar os efeitos da formação de carbono, aumentar o desempenho e prolongar a vida útil do dispositivo em operação com biocombustíveis, especialmente o etanol. Foram estudados os metais Co, Cu, Ru, Pd, Rh, e Ba. Os materiais foram caracterizados fisicamente para se estabelecer as suas estruturas cristalográficas bem como composição e morfologia. O desempenho eletroquímico foi avaliado através do levantamento de curvas de polarização em estado estacionário, espectroscopia de impedância eletroquímica e cronoamperometria, e a técnica de espectrometria de massas foi utilizada para identificação de produtos reacionais. Da maneira como utilizados os catalisadores depositados sobre o ânodo constituíram camadas pré-anódicas, isto é, atuaram como um filtro catalítico, promovendo reações de reforma e entregando ao ânodo um combustível com menor teor carbonáceo, não somente para utilização de etanol, mas também para metano e propano. Além disso a técnica desenvolvida de deposição dos materiais sobre os contatos elétricos demonstrou-se eficaz em minimizar o efeito resistivo da adição de uma nova interface. Por fim foram realizados ensaios de durabilidade em célula contendo o material de NiRu e utilizando, possibilitando a operação por 150 h ininterruptas a 800 mV e sendo alcançadas densidades de potência próximas a 0,9 W cm^{-2} a 500 mV.

Palavras-Chave: Eletroquímica. Produção de energia elétrica. Células a combustível. SOFC. Etanol.

ABSTRACT

Solid Oxide Fuel Cells produce electrical energy at high temperatures without the need of noble metals. However, when a biofuel is directly used, carbon formation takes place at the nickel surface of the anode, a process also known as “coking”, which promotes rapid system degradation. In this work bimetallic nickel-based catalysts were prepared and deposited over nickel anodes of commercial SOFC working at 800 °C and fed with ethanol. The aims are to mitigate the effects of coking, improve the cell performance and extend the life usage of these devices when operating with biofuels, specially ethanol. As second metals Co, Cu, Ru, Pd, Rh and Ba were studied. The catalysts were physically characterized to establish their crystal structures as well as their chemical composition, and morphology. Electrochemical performance was studied using steady state polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy and chronoamperometry for lifetime tests. Mass spectrometry was used in order to identify reactional products. In the way they were conceived and used the catalysts worked as filters (anodic pre-layers) promoting reforming reactions and delivering to anode nickel surface a fuel with lower carbon content. All the studied materials showed in some extent activity for SOFC operating with biofuels, even making possible the operations with methane and propane. Furthermore the over the electrical contacts catalyst deposition technique developed in this work reduced the interlayer resistance effect due to addition of a new layer to the system. In the studies, NiRu material showed the best performance when operating with ethanol, reaching power densities as high as 0,9 W cm^{-2} at 500 mV. Endurance test made with this material showed that by using the NiRu based anode pre-layer fed with ethanol, under different load conditions, it is possible to operate the SOFC for about 150 h without interruption, versus 15 minutes for the uncovered anode.

Keywords: Electrochemistry. Electrical Energy production. Fuel Cells. SOFC. Ethanol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Gráfico comparativo das matrizes de produção de energia elétrica em 1973 e em 2016. 19
Figura 2 – Concentração de CO_2 média na atmosfera em função do tempo. 21
Figura 3 – Matriz energética brasileira, em 2017. 22
Figura 4 – Produção anual de etanol ao redor do mundo. 23
Figura 5 – Esquema ilustrativo de uma célula a combustível cujo eletrólito é condutor de íons O^{2-}. 25
Figura 6 – Classificação das células a combustível. 26
Figura 7 - Aspecto da formação de carbono sobre o ânodo de célula a combustível SOFC convencional após operação com etanol. 31
Figura 8 - Logaritmo natural das constantes de equilíbrio das reações de Boudouard, Cracking de metano e de reversão da reação de formação de gás de síntese em função da temperatura. 36
Figura 9 - Diagrama esquemático do método de síntese por decomposição de oxalatos por $NaBH_4$. 42
Figura 10 - Diagrama esquemático da síntese por coprecipitação. 43
Figura 11 - Diagrama esquemático do método de síntese por impregnação de NiO 44
Figura 12 – Desenho esquemático representando o sistema de célula a combustível SOFC para o caso da deposição da camada protetora sob os contatos elétricos anódicos. 50
Figura 13 - Desenho esquemático representando o sistema de célula a combustível SOFC para o caso da deposição da camada protetora sob os contatos elétricos anódicos. 51
Figura 14 -Sistema utilizado para as medidas, com vista para o cátodo (parte exterior do tubo cerâmico). 52
Figura 15 - Difratogramas de Raios-X para material contendo Ni e Co 59
Figura 16 - Difratogramas de Raios-X para material contendo Ni e Cu 61
Figura 17 - Difratogramas de Raios-X para material contendo Ni e Pd, após preparação e tratamento térmico a 600°C, sob fluxo de ar sintético. 62
Figura 18 - Difratogramas de Raios-X para material contendo Ni e Rh após preparação e tratamento térmico a 600°C, sob fluxo de ar sintético. 63
Figura 19 - Difratogramas de Raios-X para material contendo Ni e Ru 64
Figura 20 - Difratograma de Raios-X para material contendo Ba e Cu, suportados em GDC. 66
Figura 21 - Micrografia obtida das partículas do material de NiRu calcinado. À direita tem-se ampliação do aglomerado visualizado à esquerda. 69
Figura 22 - Micrografia obtida das partículas do material de NiRu tratado em H_2 70
Figura 23 - Micrografia obtida de uma partícula cerâmica contendo partículas de NiRu, após tratamento em H_2. 71
Figura 24 - Mapeamento elementar realizado nas partículas da Figura 23 71

Figura 25 - Curvas de polarização em estado estacionário de células ESC 75
Figura 26 - Micrografia obtidas por MEV da seção transversal de uma célula suportada em eletrólito, cujo ânodo e cátodo foram depositados em laboratório via spray 77
Figura 27 - Curvas de polarização em estado estacionário de células SOFC/ASC sem modificações, obtidas com três diferentes combustíveis. 81
Figura 28 - Micrografias obtidas por MEV da seção transversal de uma célula SOFC/ASC 82
Figura 29 - Curvas de polarização em estado estacionário e de potência obtidas utilizando-se H_2 como combustível, em ânodos recobertos com NiCo e com NiCu.....83
Figura 30 – Curvas de polarização em estado estacionário e de potência, obtidas utilizando-se etanol como combustível, em eletrodos recobertos com NiCo e com NiCu.....85
Figura 31 - Curvas de polarização em estado estacionário e de potência obtidas utilizando-se H2 como combustível, em eletrodos recobertos com NiRu, NiRh e com NiPd 89
Figura 32 - Curvas de polarização em estado estacionário e de potência obtidas utilizando-se etanol como combustível, em eletrodo sem camada protetora e também em eletrodos recobertos com NiRu, NiRh e com NiPd. 91
Figura 33 - Cronoamperometria (à esquerda), a 800 mV, e curvas de polarização em estado estacionário (à direita), tomadas em diferentes dias de operação consecutiva utilizando-se etanol 96 ºº GL como combustível numa célula ASC com ânodo recoberto com NiRu. 93
Figura 34 - Difratograma de Raios-X de pré-camada anódica contendo NiRu de célula a combustível SOFC após operação com etanol. 96
Figura 35 - Seção transversal da célula, identificando-se a localização da camada pré-anódica de NiRu. 98
Figura 36 - Ampliações sucessivas da região indicada na Figura 35.....99
Figura 37 - microfotografia da superfície de célula SOFC, tal como descrito acima, após operação com etanol. 100
Figura 38 - Particulado obtido de raspagem da superfície anódica de SOFC com camada pré-anódica de NiRu, após operação com etanol. 100
Figura 39 - Curvas de polarização em estado estacionário, utilizando-se H_2 como combustível, em células SOFC contendo diversos materiais depositados no ânodo, como indicados. 102
Figura 40 - Curvas de polarização em estado estacionário, utilizando-se etanol como combustível, obtidas em células SOFC contendo diversos materiais depositados no ânodo, como indicados.....103
Figura 41 - Curvas de polarização em estado estacionário, utilizando-se metano como combustível, obtidas em células SOFC contendo diversos materiais depositados no ânodo, como indicados.....104

Figura 42 - Curvas de polarização em estado estacionário, utilizando-se propano como combustível, obtidas em células SOFC contendo diversos materiais depositados no ânodo, como indicados.....105
Figura 43 - Teste operacional em células SOFC a 800 °C e 800 mV, contendo CuBa/GDC como camada pré anódica, utilizando-se diversos combustíveis, como indicado. 108
Figura 44 - Teste operacional em células SOFC a 800 °C e 800 mV, contendo NiRu como camada pré anódica, utilizando-se diversos combustíveis, como indicado. 109
Figura 45 - Ganhos de corrente iônica para célula ASC/SOFC operando com etanol e utilizando NiRu como camada protetora.....110
Figura 46 - Diagrama de impedância obtido a 800 mV com combustível H2, para célula com camada protetora constituída do material contendo NiRu. As informações mais relevantes para este estudo estão indicadas na figura. 122

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resumo dos testes realizados em células SOFC. 54
Tabela 2 - Fragmentos de massa para os diversos compostos passíveis de estarem presentes na saída de gases do ânodo de célula SOFC alimentada com etanol.....56
Tabela 3 - Concentrações entre os metais dos materiais estudados, como obtido pelo método de fluorescência de Raios-X. 57
Tabela 4 - Parâmetros cristalográficos dos metais Ni, Ru, Co, Cu, Pd e Rh e alguns de seus óxidos.....58
Tabela 5 - Tamanhos médios de cristalitos (TMC) para os materiais sintetizados, quando possível o cálculo. 67
Tabela 6 - R_s e R_t para as células SOFC/ASC utilizadas para o levantamento das curvas de polarização da Figura 27.....82
Tabela 7 - Rs e Rt para células SOFC sem modificações, com camada protetora anódica de NiCu e de NiCo e operando com H_2 85
Tabela 8 - R_s para células SOFC sem modificações, com camada protetora anódica de NiCu e de NiCo operando com H_2, durante operação com etanol e durante operação com H_2 após utilização de Etanol. Os valores estão apresentados em unidades de Ω cm^2. 86
Tabela 9 - Valores de R_s e R_t para células SOFC sem modificações, com camada protetora anódica de NiCu e de NiCo obtidos a partir de espectros de impedância (diagramas de Nyquist), a 800 mV, em células recém-preparadas operando com H_2.....89
Tabela 10 - R_s e R_t para células SOFC sem modificações, com camada protetora anódica de NiRu, NiPd e de NiRh operando com H_2, durante operação com etanol e durante operação com H_2 após utilização de Etanol. Os valores estão apresentados em unidades de Ω cm^2.....92
Tabela 11 - Valores de resistência em série obtidos de experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica, a 800 mV, com sistema operando com etanol, em diferentes dias.....95
Tabela 12 - Resistência em série (R_s) das células a combustível SOFC operando com os diferentes materiais em estudo depositados sobre o ânodo e utilizando-se H_2 como combustível. Os valores encontram-se em unidades de Ω cm^2 106

LISTA DE ABREVIAÇÕES

AFC	“Alkaline Fuel Cell”
ASC	“Anode Supported Cell”
CERMET	Cerâmico-Metálico
CNR	“Consiglio Nazionale dele Ricerche”
CSC	“Cathode Supported Cell”
CVD	“Chemical Vapour Deposition”
DMFC	“Direct Methanol Fuel Cell”,
EERE	“Energy Efficiency and Renewable Energy”
ESC	“Electrolyte Supported Cell”
FCM	“Fuel Cell Materials”
FID	“Flame Ionization Detector”
GDC	“Gadolinium Dopped Ceria”
HT-PEFC	“High Temperature PEFC”
ICDD	“International Centre for Diffraction Data”
ITAE	“Istituto di Tecnologie Avanzate per l’Energia”
LSCF	“Lanthanum Strontium Cobalt Ferrite”
LSM	“Lanthanum strontium manganite”
LT-SOFC	“Low Temperature SOFC”
MCFC	“Molten Carbonate Fuel Cell”
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de Varredura

MME	Ministério de Minas e Energia do Governo Brasileiro
NEMCA	“Non Electrochemical Modification of Catalyst Activity”
NOAA	“National Oceanic and Atmospheric Administration”
PAFC	“Phosphoric Acid Fuel Cell”
PDF	“Powder Diffraction Files”
PEFC	“Polymer Electrolyte Fuel Cell”
PTFE	Politetrafluoretileno
PVE	Pesquisador Visitante Especial
RFA	“Renewable Fuels Association”
SDC	“Samarium Doped Ceria”
SOFC	“Solid Oxide Fuel Cells”
TCD	“Thermal Conductivity Detector”
TMC	Tamanho Médio do Cristalito
TPB	“Triple Phase Boundary”
UNFCC	“United Nations Framework Convention on Climate Change”
YSZ	“Yttria Stabilized Zirconia”

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 15
1.1 Breve panorama histórico 15
1.2 O panorama atual da produção de energia elétrica 18
1.3 Células a Combustível como alternativa para geração de energia elétrica 24
1.4 Células a Combustível de Óxido Sólido 27
2 OBJETIVOS 40
3 MATERIAIS E MÉTODOS 41
3.1 Síntese dos catalisadores 41
3.1.1 Decomposição de oxalatos por $NaBH_4$ 42
3.1.2 Coprecipitação 43
3.1.3 Impregnação de NiO 43
3.2 Caracterizações Físicas dos materiais 45
3.2.1 Difração de Raios X (DRX) 45
3.2.2 Fluorescência de Raios-X (XRF) 46
3.2.3 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) 46
3.2.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) 46
3.3 Células a combustível utilizadas 47
3.4 Preparação das camadas pré-anódicas 49
3.5 Testes Eletroquímicos 51
3.6 Ensaios catalíticos 54
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 57
4.1 Caracterização dos eletrocatalisadores 57
4.1.1 Fluorescência de Raios-X 57
4.1.2 Difração de Raios-X 58
4.1.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) 67
4.1.3.1 MET – Após calcinação 68
4.1.3.2 MET – Após Redução 69
4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 72
4.2 Desempenho eletroquímico 73
4.2.1 SOFC do tipo ESC 73
4.2.2 SOFC/ASC sem camada protetora 80

4.2.3 SOFC/ASC com ânodo modificado: Camadas pré anódicas de NiCo e NiCu 83
4.2.4 SOFC/ASC com ânodo modificado: Camadas pré anódicas de NiRu, NiRh e NiPd 88
4.3 Ensaios de durabilidade: Pré camada anódica de NiRu operando com Etanol 93
4.4 Versatilidade na utilização de combustíveis: Camadas pré-anódicas de CuBa/GDC e NiRu. 101
4.5 Ensaios catalíticos 110
5 CONCLUSÕES 112
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 113
APÊNDICE A – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) 122

1 INTRODUÇÃO

1.1 Breve panorama histórico

As mais profundas mudanças ocorridas no mundo têm se relacionado aos meios de produção, às comunicações e ao comércio, ou seja, tratam-se principalmente de mudanças relacionadas à economia. Nestes processos faz-se imprescindível que haja máxima eficiência na consecução de seus objetivos, alcançando a hegemonia (domínio econômico) apenas aqueles que aliam uma maior produção, em menor tempo, a um custo baixo, juntamente com uma eficiente logística para o escoamento desta produção. Tais processos somente podem ser integrados se houver uma excelente comunicação entre todas as etapas da cadeia produtiva, conferindo desta forma uma perfeita sincronia.

Estes fenômenos puderam ser vistos em grande escala na história moderna da humanidade, principalmente nas grandes navegações e nas revoluções industriais, conferindo o domínio econômico às potências Ibéricas no primeiro caso e à Grã-Bretanha no segundo. Em ambas as situações o desenvolvimento tecnológico alcançado foi essencial para que ocorressem as mudanças necessárias, estas sendo sempre atreladas ao maior aproveitamento energético, seja pela utilização de caravelas (aproveitamento da força dos ventos e otimização hidrodinâmica), seja pelo desenvolvimento de máquinas à vapor (maior aproveitamento da energia mecânica), sem que houvesse preocupações com a sustentabilidade e com o meio-ambiente [1–3]. Dentre as formas de energia que revolucionaram o comportamento humano bem como possibilitaram os maiores avanços tecnológicos e, consequentemente, econômicos, destaca-se, ao final da era dos Impérios (final do século XIX), a energia elétrica, comumente tratada simplesmente como “eletricidade”[4].

A eletricidade fora sempre presente em meio a vida dos seres humanos sendo nos primórdios das civilizações comumente associada a divindades e personificando-se, na mitologia ocidental, a exemplo do deus nórdico Thor, o deus grego Zeus, Júpiter em Roma, dentre outros. A natureza do mundo passou a ser discutida de uma nova forma, chamada de “filosofia”, no período pré-Socrático, no qual as até então respostas mitológicas para os fenômenos naturais passaram não mais a serem

aceitas, introduzindo-se um pensamento racional às explicações. O primeiro registro que se tem de uma menção às propriedades da eletricidade data dos arredores de 600 a.C. pelo filósofo grego Thales de Mileto, que observou ocorrer a atração de fragmentos de palha por um pedaço de âmbar após esfregar este último em pele de carneiro. Destaque-se o fato de o nome de o mineral âmbar, em grego, ser "ἤλεκτρο" (elektron), derivou a palavra utilizada hoje, eletricidade[5].

Entretanto, foi somente após o período da revolução científica (séculos XVI e XVII), que ocorreu avanço significativo no estudo da eletricidade com os trabalhos de Guericke (repulsão eletrostática), Boyle (força elétrica é transmitida no vácuo), Gray (trabalhos em condutores e isolantes e indução eletrostática a distância), Dufay (trabalho em condutores, isolantes e cargas negativas e positivas), dentre outros[6].

A eletricidade passou então, a partir do século seguinte (XVIII e XIX), a denotar aspectos práticos, principalmente com os trabalhos de Franklin, Galvani, Volta, Ampère, Faraday, Ørsted, Maxwell e Ohm. Em seus estudos eles estabeleceram as bases teóricas, as quais culminaram em sua aplicabilidade, selando-a na sociedade, com os trabalhos vindouros, dos próximos séculos, de Bell, Edison, Thomson, Siemens, Tesla, Hertz e outros incontáveis nomes ilustres da ciência e tecnologia.

Desta maneira a eletricidade passou a exercer o papel de força motriz para a segunda revolução industrial, entre o final do século XIX e início do século XX. Não somente a eletricidade, mas também toda a ciência e, consequentemente, a sociedade como um todo, experimentou neste período um momento de intenso desenvolvimento, resultando no surgimento de teorias fundamentais em diversas áreas, como por exemplo a Teoria da Evolução de Charles Darwin e a Teoria Quântica, levada a cabo por cientistas como Planck, Einstein, Heisenberg dentre outros. Neste período realizaram-se os avanços que se tornaram forças motrizes do desenvolvimento global, levando à exploração de partes mais remotas do globo, principalmente devido às ferrovias, navios a vapor e o telégrafo.

De fato, observa-se que a segunda revolução industrial, conhecida como a revolução tecnológica, se deu nos países em que houve maior número de pesquisas relacionadas à energia elétrica, tais como Estados Unidos, Inglaterra, França, Itália, Países Baixos e Alemanha, levando-os a uma maciça industrialização e desenvolvimento econômico. Além disso, paralelamente, de maneira suporte ao

desenvolvimento industrial e por este desencadeado, deu-se também o desenvolvimento das telecomunicações, que possibilitou a difusão da informação ao redor do mundo através do telégrafo, ondas de rádio e TV, dentre outros, o que deu início à era da globalização, com o surgimento de grandes conglomerados industriais e organizações multinacionais. Isto modificou não somente a economia, mas também, de maneira geral, o entendimento do Ser Humano com o mundo ao seu redor e com os seus semelhantes, desencadeando uma revolução cultural sem precedentes. Desta maneira passou-se em pouco menos de um século, de uma sociedade iluminada por velas e cuja informação era transmitida por intermédio de folhas celulósicas manuscritas e transportadas sobre lombo de animais para uma sociedade dinâmica, iluminada por lâmpadas elétricas de filamentos e com a informação viajando através do ar e chegando em seus destinos em questão de segundos[1,7].

O desdobramento dos acontecimentos acima relatados é de conhecimento comum, refletindo-se no dia a dia e resultando numa sociedade altamente dependente da energia elétrica. No período entre guerras (a despeito do elevado custo social) foi possível dominar-se a técnica de fissão nuclear, que possibilitou a obtenção de energia elétrica de maneira mais eficiente e, a princípio (apesar dos rejeitos gerados) menos poluente desenvolvida até o momento. Após a segunda guerra mundial, com o surgimento do transístor[8], deu-se início ao acelerado desenvolvimento de dispositivos microprocessados, culminando na década de 1980 com o florescer de linguagens de programação e de microcomputadores. Desde então estes vêm assumindo os mais variados papéis na sociedade, destacando-se o desenvolvimento da robótica, constituindo-se no que alguns autores assumem ser a terceira revolução industrial, que perdura e é constantemente aprimorada até o presente momento[9,10].

Nos dias atuais há o entendimento, que foi inclusive tema do encontro anual do Fórum Econômico Mundial de 2019 em Davos, na Suíça, de que o mundo vive a quarta revolução industrial[10]. Nesta nova era tem-se o desenvolvimento de áreas totalmente dependentes da eletrônica e robótica, como a biotecnologia, nanotecnologia, inteligência artificial, veículos autônomos, computação em nuvem, pagamentos digitais, dentre outros. De fato tem-se recentes acontecimentos que corroboram a importância da tecnologia da informação a qual, se colocada em risco, pode ser utilizada para se pôr em xeque a segurança mundial bem como a

estabilidade política da sociedade, a exemplo da organização conhecida pelo seu principal editor e porta voz, Julian Assange, a “WikiLeaks”, a qual se tornou mundialmente conhecida por disponibilizar pela rede mundial dados sensíveis e confidenciais de governos, políticos e organizações[11].

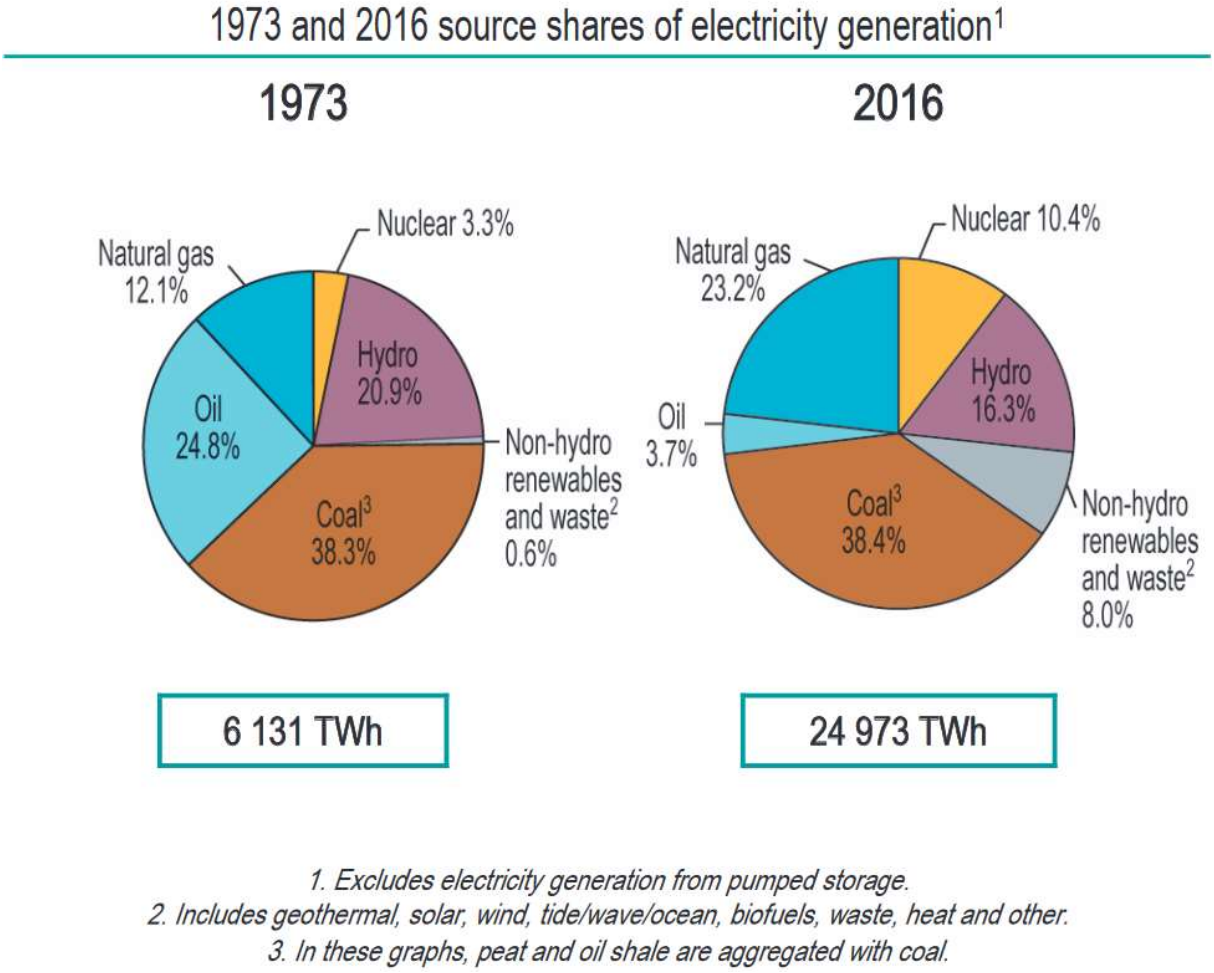
Em consequência do panorama acima delineado tem-se observado que o mundo se tornou dependente da tecnologia e, consequentemente, da eletricidade, seja pelo consumismo, seja pelas questões de inteligência governamental, bélica, pelo armazenamento de informações, dados bancários, enfim, de toda a espinha dorsal do sistema político/econômico e social mundial, tanto de maneira pública como privada. Desta maneira não é exagero se postular que a produção e o armazenamento de energia elétrica representam a parte mais sensível da sociedade contemporânea, tratando-se de assuntos estratégicos para governos. Como pôde-se concluir do que foi discutido até o momento, houve um crescente aumento da utilização de tecnologias que se utilizam de energia elétrica. Consequentemente também houve a necessidade, em paralelo, do desenvolvimento e expansão de sua produção. Caso haja esgotamento na produção ou até mesmo alguma falha de armazenamento e/ou transmissão, uma situação caótica pode ser desencadeada levando a uma reação sequencial de colapso de todo a cadeia produtiva e enfim o completo caos social. Neste cenário pode-se afirmar que o sucesso e a estabilidade de uma nação estão ligados intrinsicamente ao desenvolvimento e consequente domínio de tecnologias mais eficientes para produção, transporte e armazenamento de energia elétrica, de forma a garantir todas as atividades essenciais à manutenção da sociedade.

1.2 O panorama atual da produção de energia elétrica

Em nível mundial, a produção de energia elétrica, seja pela sua facilidade de obtenção ou por questões históricas, ainda se encontra amplamente baseada nos combustíveis de origem fóssil. Dados da “International Energy Agency”[12] (IEA), apresentados na Figura 1, mostram que em 1973 a principal fonte de obtenção de energia elétrica (aproximadamente 75,8 %) advinha de combustíveis fósseis, enquanto aproximadamente 0,6 % advinha de outras fontes renováveis (exceto hidrelétrica). Em 2016 a principal fonte de energia continua sendo, conforme ilustrado

pela IEA, os combustíveis fósseis. Entretanto, a sua participação fora reduzida a uma alíquota de 65,3% do total, tendo a matriz energética de fontes renováveis alcançado a fração de 8,0%.

Figura 1 - Gráfico comparativo das matrizes de produção de energia elétrica em 1973 e em 2016.



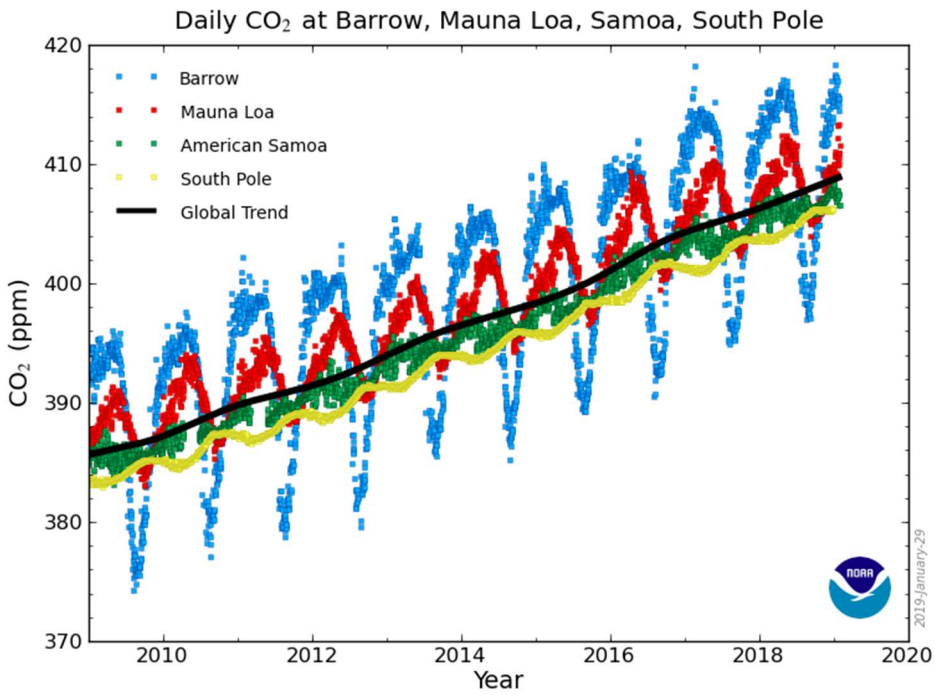
Fonte: website da IEA, https://webstore.iea.org/, acessado em 03/02/2019

Entretanto há de se considerar que entre 1973 e 2016 a sociedade sofreu consideráveis mudanças, seja em seus costumes, seja no tamanho da população. Desta forma faz-se necessária a análise dos valores em absoluto a fim de se verificar, por exemplo, se perante o crescimento da demanda energética, as matrizes fósseis ou as renováveis colocaram-se de maneira mais representativa.

Considerando-se os valores absolutos, no intervalo compreendido entre 1973 e 2016 a produção total de energia elétrica no mundo quadruplicou, saltando de 6131 TWh em 1973 para 24973 TWh em 2016. Nestes termos tem-se que em 1973 foram produzidos 4647 TWh de energia elétrica utilizando-se de matrizes fósseis, enquanto em 2016 foram 16307 TWh, um aumento de aproximadamente três vezes e meia. Já a produção de energia elétrica por matrizes renováveis, exceto hidrelétrica, passou de 37 TWh em 1973 para 1998 TWh em 2016, um aumento de 54 vezes.

Tais dados, conforme apresentados, sugerem uma tendência em maior utilização de combustíveis de fontes renováveis para produção de energia elétrica, delineando-se assim uma das facetas da quarta revolução industrial. Entretanto, a ainda elevada e crescente utilização dos combustíveis fósseis reflete um panorama preocupante face aos conhecidos problemas climáticos enfrentados, contribuindo para o aumento da emissão de gases estufa Segundo dados da “National Oceanic and Atmospheric Administration” (NOAA), entre 1958 e 2015 houve aumento de 25% na concentração de CO_2 na atmosfera, ou seja, uma taxa de elevação de 0,44% ao ano. Conforme observa-se na Figura 2, entre 2009 e 2019 houve um aumento de 6% na concentração de CO_2 atmosférico, ou seja, uma taxa de crescimento de 0,6% ao ano. Desta maneira conclui-se que nos últimos anos a concentração de CO_2 na atmosfera vêm aumentando mais rapidamente. Como consequência, tem havido agravamento das condições climáticas (degelo polar e de glaciares, aumento do nível dos oceanos, anomalias de precipitações e temperaturas), tal como apontado por diversas organizações como “Intergovernmental Panel on Climate Change”, (IPCC), “United Nations Environment Programme” (UNEP), “United Nations Framework Convention on Climate Change” (UNFCC)[13,14].

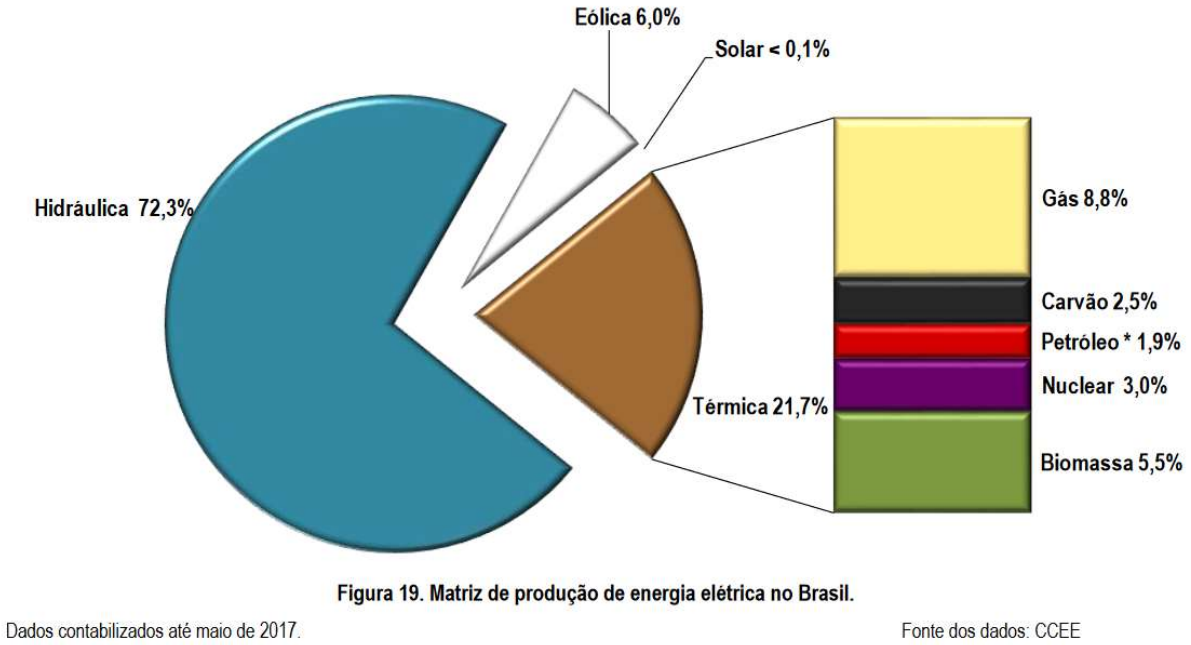
Figura 2 – Concentração de CO_2 média na atmosfera em função do tempo.



Fonte: Website da "National Oceanic and Atmospheric Administration" (NOAA), https://www.esrl.noaa.gov/, acessado em 03/02/2019

No Brasil historicamente a principal maneira de produção de energia elétrica é através das usinas hidrelétricas. Conforme boletim de monitoramento do sistema elétrico brasileiro de junho de 2017[15] e ilustrado na Figura 3, a matriz hidráulica corresponde a uma fatia de 72,3% na produção de energia elétrica brasileira, seguida pela produção por via térmica a qual representando 21,7% do total. Dentre estes 21,7% o boletim relata que 5,5% do total da matriz brasileira (ou seja, 25,3% da energia produzida pelas usinas termelétricas) é obtido através da utilização da biomassa enquanto 13,2% do total da matriz nacional (60,8% da energia produzida via termelétrica) advém de fontes fósseis.

Figura 3 – Matriz energética brasileira, em 2017.



Fonte: website do Ministério de Minas e Energia do Governo Brasileiro (MME), http://www.mme.gov.br, acessado em 03/02/2019.

A maior contribuição da matriz hidrelétrica pelo Brasil é compreensível face à elevada extensão territorial e disponibilidade hídrica do país. Entretanto, este método de produção de energia elétrica ainda apresenta severos problemas tais como impacto ambiental devido a inundações à montante da represa e consequente diminuição do fluxo hídrico à jusante, além da necessidade de desapropriações. Ademais, uma vez operando a usina hidrelétrica apresenta certa sazonalidade, estando suscetível às anomalias pluviométricas da região na qual encontra-se instalada, não sendo raros os episódios em que se faz necessária a operação temporária de usinas termelétricas, as quais usualmente são movidas a combustíveis fósseis, para se suprir a demanda faltante.

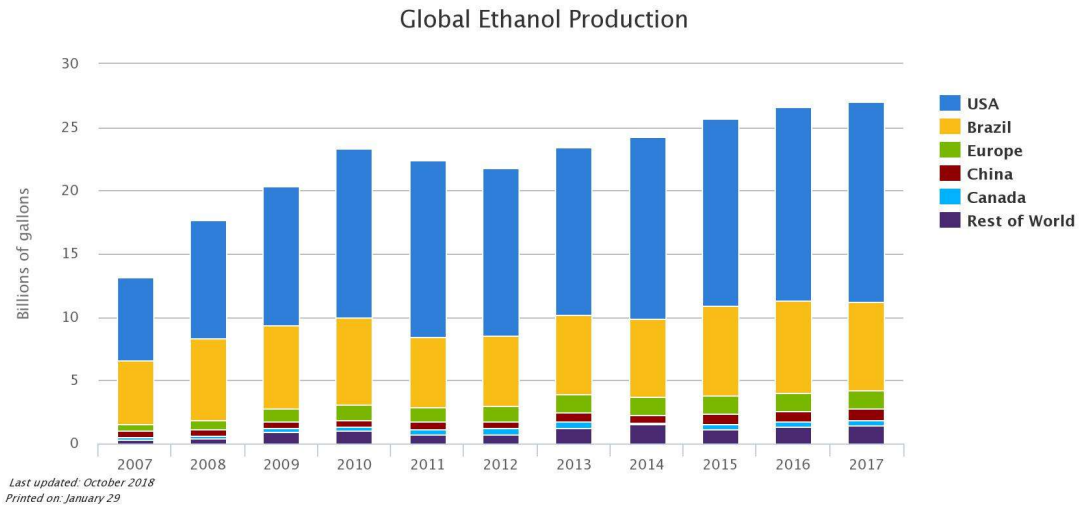
Entretanto, a utilização de termelétricas que operem com combustíveis fósseis trata-se de uma alternativa a ser evitada. Como sabe-se, a utilização de combustíveis fósseis eleva a produção de gases estufa e outros poluentes. Usualmente, no Brasil, o período no qual há maior escassez hídrica se dá no inverno. Desta maneira, o aumento da queima de combustíveis fósseis dá-se no mesmo período, deteriorando ainda mais a qualidade do ar. Além disso, a maior demanda por combustíveis fósseis

pode esbarrar na oferta e procura no mercado internacional, dependendo de fatores como o preço do dólar no momento da negociação, fato este que sabidamente encarece o preço da energia elétrica assim gerada.

Como alternativa à utilização dos combustíveis fósseis tem-se a possibilidade, neste caso, de operação de usinas termelétricas utilizando-se combustíveis renováveis, como etanol ou, até mesmo, o completo aproveitamento da cana-de-açúcar, cujo bagaço pode também ser queimado para a produção de energia elétrica[16]. A utilização de combustíveis renováveis trata-se de alternativa mais eficiente no que concerne ao ciclo do carbono bem como também perante o panorama sócio-econômico. A produção e utilização do combustível pode-se dar de maneira local aproveitando-se desta forma do potencial produtivo oferecido por cada região do país, diminuindo os problemas relacionados a transporte, disponibilidade e impacto ambiental gerado pela produção e utilização dos diferentes biocombustíveis.

Tal panorama retrata, portanto, a necessidade de novas políticas que possibilitem um maior eficiência no transporte e utilização de combustíveis renováveis, principalmente devido ao fato de o Brasil ser o segundo maior produtor mundial de etanol, tendo respondido em 2017 por aproximadamente 26% da produção mundial[17], segundo a “Renewable Fuels Association” (RFA), conforme ilustra a Figura 4

Figura 4 – Produção anual de etanol ao redor do mundo.



Fonte: website da “Alternative Fuels Data Center”, do “U. S. Department of Energy”, “Energy Efficiency and Renewable Energy” (EERE), https://afdc.energy.gov/data/10331, acessado em 03/02/2019.

Um ponto adicional a ser discutido refere-se à viabilidade da utilização de bicombustíveis em detrimento aos combustíveis fósseis para a geração de energia elétrica por usinas termelétricas. Neste aspecto, cabe considerar que, além dos problemas relacionados à poluição atmosférica devido à queima de combustíveis (emissão de partículas, gases estufas, enxofre, etc..), o método termomecânico possui seu desempenho limitado aos ciclos energéticos utilizados, tal como o ciclo de Carnot, Otto ou Diesel, o que contribui para o menor aproveitamento da matéria prima e dos recursos naturais, já que a eficiência de conversão de energia destes sistemas não ultrapassa 30%.

1.3 Células a Combustível como alternativa para geração de energia elétrica

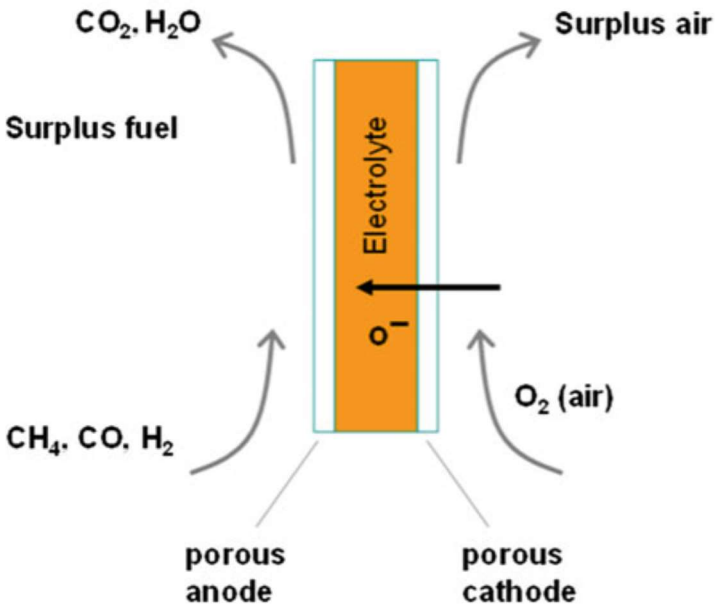
Considerando-se os dados acima elencados bem como as diversas tecnologias existentes para a geração de energia elétrica tem-se que, dentre estas, uma das que possuem maior eficiência e versatilidade, no que diz respeito à temperatura de operação e tipo de combustível, é a de células a combustível[18].

As células a combustíveis são sistemas eletroquímicos que convertem com eficiências teóricas acima de 80% a energia de ligações químicas entre átomos de moléculas de combustíveis em energia elétrica, utilizando-se de catalisadores apropriados. Tratam-se de sistemas versáteis na medida em que podem utilizar os mais variados combustíveis para obter-se energia elétrica, tais como o hidrogênio, etanol, metanol, biodiesel, dentre outros[19,20]. Além disso, também podem operar em diversas temperaturas, desde temperatura ambiente até temperaturas tão altas quanto 1000 °C. Diferentemente dos geradores elétricos por combustão, as células a combustível podem ser muito leves e não produzem poluição sonora por não possuírem partes móveis. Todas estas características possibilitam que estes sistemas possam ser utilizados para os mais diversos fins, desde aplicações móveis como em aparelhos eletrônicos e carros, até aplicações estacionárias, como produção de energia elétrica para utilização em residências e para distribuição na rede[21].

Sendo uma célula eletroquímica, conforme esquematizado na Figura 5, as células a combustível são compostas por um eletrodo utilizado como ânodo, no qual

ocorrem os processos oxidativos, e um eletrodo utilizado como cátodo, no qual ocorrem os processos redutivos, sendo estes separados entre si por um eletrólito. O sistema gera energia elétrica na medida em que combustível é fornecido ao ânodo bem como o cátodo deve receber quantidade suficiente de oxigênio para a manutenção das reações globais. A energia elétrica é aproveitada por meio de circuito externo e os íons gerados nas reações anódica e/ou catódica dirigem-se ao outro eletrodo por intermédio do eletrólito.[22]

Figura 5 – Esquema ilustrativo de uma célula a combustível cujo eletrólito é condutor de íons O^{2-}.



Fonte: Boaro, M. Aricò, A. S. (Eds) **Advances in Medium and High Temperature Solid Oxide Fuel Cell Technology**. Chamonix: Springer Nature, 2017.

Para o melhor desempenho possível do sistema deve-se buscar minimizar as perdas nos processos envolvidos, ou seja, aumentar a eficiência. Desta maneira as principais linhas de pesquisa em células a combustível são referentes a estudos de catalisadores eletrólitos, materiais condutivos, fornecimento de combustível ao ânodo, etc.. Um dos elementos-chave na produção de células a combustível trata-se da fabricação de eletrólitos com a menor espessura possível, minimizando assim o caminho a ser percorrido pelos íons. Além disso, haja vista as peculiaridades do transporte iônico e dos materiais comumente utilizados para tanto, as células a

combustível são usualmente classificadas quanto ao material utilizado como seu eletrólito[23]. Tal classificação se dá juntamente com a temperatura de operação que é definida pelo eletrólito utilizado. A Figura 6 ilustra os diferentes tipos de células a combustíveis classificadas quanto ao seu eletrólito e temperatura[22].

Figura 6 – Classificação das células a combustível.

	Low temperature			High temperature	
	AFC	**PEFC**	**PAFC**	**SOFC**	**MCFC**
Electrolyte	Alkaline	Polymer	Phosph.acid	Ceramic	Molten carbonate
Temperature	80-200°C	80-100°C	200°C	700-1000°C	650°C
Fuel	H_2	H_2	H_2	$H_2/CO/CH_4$	$(H_2)/CO/CO_2/CH_4$
Ion	OH-	H+	H+	O^{--}	CO_3^{--}
Oxidant	O_2/(air)	O_2/air	O_2/air	O_2/air	O_2/air
Efficiency (*)	50-60%	40-45%	40-45%	50-55%	50-55%

(*) LHV

DMFC
80-100°C
MeOH
H+
25-30%

HT-PEFC
120-180°C
H_2 (CO)
H+
40-50%

LT-SOFC
500-650°C
$H_2/(CO)/CH_4$
O^{--}
50-55%

Legenda: AFC: "Alkaline Fuel Cell" (Célula a combustível alcalina). **PEFC**: "Polymer Electrolyte Fuel Cell" (Célula a combustível de eletrólito polimérico, **DMFC**: "Direct Methanol Fuel Cell", Célula a combustível de metanol direto e **HT-PEFC:** "High Temperature PEFC", PEFC de alta temperatura). **PAFC**: "Phosphoric Acid Fuel Cell" (Célula a Combustível de Ácido Fosfórico). **SOFC**: "Solid Oxide Fuel Cells" (Célula a Combustível de Óxido Sólido, **LT-SOFC:** "Low Temperature SOFC", SOFC de baixa temperatura). **MCFC**: "Molten Carbonate Fuel Cell" (Célula a Combustível de Carbonato Fundido).
***LHV** – "Lower Heating Value" (calor líquido),

Fonte: Boaro, M. Aricò, A. S. (Eds) **Advances in Medium and High Temperature Solid Oxide Fuel Cell Technology**. Chamonix: Springer Nature, 2017.

Cada tipo de célula a combustível possui, portanto, particularidades de operação as quais permitem serem utilizadas nas mais diversas aplicações que demandam energia elétrica. Diferentes situações exigem por exemplo que equipamentos sejam leves, com baixa temperatura de operação e inicializem

rapidamente e por diversas vezes. Em outras situações os sistemas devem operar de maneira ininterrupta, não havendo restrições quanto ao peso.

1.4 Células a Combustível de Óxido Sólido

Quando o enfoque é a produção de energia elétrica de maneira contínua, estacionária e em grande quantidade usualmente utilizam-se sistemas que utilizam as células a combustíveis de óxido sólido, as quais levam este nome por utilizarem como eletrólito materiais cerâmicos, sendo então conhecidas pelo acrônimo SOFC ("Solid Oxide Fuel Cell"). Os motivos para tal escolha são a elevada eficiência de produção de energia elétrica e a possibilidade de utilização de diversos combustíveis, características abaixo pormenorizadas.

As SOFC operam em temperaturas elevadas (desde 650 a 1000 °C) e possuem como característica serem muito eficientes na conversão de energia dos combustíveis nela utilizados, alcançando até 90% de conversão combinada em energia elétrica e térmica e 43% de eficiência de conversão da energia armazenada em biomassa para eletricidade[24–27]. Com sistemas que utilizam-se de SOFCs e hidrogênio como combustível podem ser obtidas ótimas taxas de conversão em energia elétrica tais como previamente descrito e sem a geração de gases potencialmente poluentes, tampouco havendo a liberação de particulado para a atmosfera.

Não obstante a utilização de hidrogênio, uma das características das SOFCs é a de poderem operar com diferentes combustíveis utilizando-se do mesmo sistema, ou seja, não necessitando de adaptações especiais. Além disso, dada a elevada temperatura de operação, não são utilizados metais nobres como ocorre nos outros sistemas (no ânodo o catalisador mais utilizado é baseado em Ni), desonerando este sistema dos elevados custos de suas matérias primas[28].

Relativamente à sua geometria, as SOFC podem ser do tipo planares ou tubulares. Usualmente, as SOFC tubulares são construídas primeiramente pela fabricação de tubos, fechados numa das pontas, utilizando-se o material catódico, seguindo-se a deposição do eletrólito usualmente pelo método da deposição química de vapor ("Chemical Vapour Deposition", CVD) e, após, deposição do ânodo. Suas

vantagens são a maior facilidade de vedação do sistema bem como maior resistência mecânica e menor susceptibilidade aos fenômenos de expansão térmica. Entretanto um dos seus desafios trata-se das elevadas perdas Ôhmicas, principalmente oriundas do eletrólito e do cátodo.

Já as células planares podem ser construídas com diversas geometrias, sendo usuais as circulares e as retangulares. São construídas primeiramente pela preparação de seu suporte, podendo ser ele o ânodo ("Anode Supported Cell", ASC), o cátodo ("Cathode Supported Cell", CSC) ou o eletrólito ("Electrolyte Supported Cell", ESC). Sobre o suporte são então depositadas as demais camadas. Sabendo-se que em regra geral o eletrólito é o material que apresenta as maiores resistividades de todo o sistema e que o material anódico é usualmente o de menor custo de manufatura (baseado em Ni[29]) opta-se comumente em utilizarem-se células do tipo ASC[30].

Os métodos de construção das células apresentam peculiaridades de acordo com o fabricante, sendo frequentes objetos de patentes. Entretanto, de maneira geral, a fabricação constitui-se no preparo de uma camada anódica, plana, altamente porosa, contendo NiO em mistura com o eletrólito. Desta maneira além de aumentar-se a compatibilidade química e física entre ânodo e eletrólito também se promove um aumento na quantidade de regiões de tripla fase eletroquímica ("Triple Phase Boundary", TPB), essencial ao funcionamento do sistema.

Sobre a camada anódica deposita-se então o eletrólito. Para tal feita utiliza-se o método que possibilita a confecção de uma camada a mais densa e fina possível, minimizando a resistividade deste componente, podendo ser por CVD, "Doctor Blade", "Spin Coating". O material comumente utilizado para o eletrólito é um material cerâmico conhecido como "Yttria Stabilized Zirconia" (YSZ). Entretanto, diversos outros eletrólitos vêm ganhando destaque, visando-se a diminuição na temperatura de operação, tais como "Gadolinium Dopped Ceria" (GDC), "Samarium Dopped Ceria" (SDC), dentre outros. Tratam-se de cerâmicas condutoras de íons O^{2-}, havendo também estudos com cerâmicas condutoras de H^{+}. Entretanto, como consta da literatura, o desempenho de células utilizando-se das primeiras é maior[28], sendo o motivo pelo qual utilizam-se comercialmente eletrólitos condutores de O^{2-}. Os demais eletrólitos citados são utilizados como alternativa ao YSZ por apresentarem maior condutividade iônica em temperaturas mais baixas, diminuindo, portanto, a

temperatura de operação das SOFC. Entretanto por apresentarem maior percolação eletrônica são alvos de frequentes investigações visando-se mitigar este efeito, o qual reflete-se num menor potencial de circuito aberto[31,32].

Por fim, após a deposição do eletrólito, deposita-se o cátodo, constituído usualmente por um material cerâmico com estrutura do tipo Perovskita, tal como o mais comumente utilizado "Lanthanum strontium manganite" (LSM). Diversas pesquisas relacionam-se com a utilização de diferentes materiais para o cátodo, sendo inclusive alguns deles disponíveis comercialmente (como exemplo, "Lanthanum Strontium Cobalt Ferrite", LSCF)[33–35].

1.4.1 Utilização de biocombustíveis em SOFC

Sabe-se que o hidrogênio é o combustível até o momento mais utilizado e mais estudado em células a combustível, mesmo em SOFC. No entanto, para a massiva utilização deste combustível são necessárias pesquisas para se desenvolverem tecnologias que possibilitem a sua produção, armazenamento e transporte com mais segurança e eficiência[36]. Levando-se em consideração os assuntos previamente abordados, sobre o potencial de produção e aproveitamento de combustíveis em diferentes regiões geográficas, é de grande interesse que os sistemas de produção de energia elétrica façam proveito de tal característica.

Como exemplo da questão acima suscitada, torna-se difícil a utilização de células a combustível alimentadas com H_2, dos diversos tipos, em sistemas móveis e com dimensões reduzidas (sistemas portáteis). Os desafios acima no tocante ao transporte e armazenamento deste gás relacionam-se à sua reduzida densidade, sendo necessária elevada pressão para o armazenamento de quantidades apreciáveis, além de também apresentar reduzida densidade energética se comparado, por exemplo, ao etanol (0,003 kWh/L perante os 7 kWh/L de etanol a 25 °C e 1 atm)[37,38].

Tal problemática torna-se de menor relevância quando da utilização do sistema para produção de energia em larga escala e de maneira estacionária. Nestes casos há a possibilidade de abastecimento de hidrogênio diretamente de uma rede de

distribuição e possivelmente cilindros instalados no local ou até mesmo a geração de hidrogênio *in loco,* utilizando-se de sistemas de reforma a vapor, de purificadores ou de eletrólise (particularmente quando se dispões de geradores elétricos solares ou eólicos). Entretanto esta última solução adiciona elementos extras ao sistema de produção de energia, aumentando sua complexidade tanto no tocante à sua aquisição, quanto sua instalação e até mesmo à manutenção. Nestes termos a utilização direta de um biocombustível sem sua reforma a vapor por dispositivos externos mostra-se de particular interesse pois elimina uma das etapas no processo de geração de energia a partir do combustível ou fonte primária simplificando a implementação de geradores de energia devido à menor necessidade de dispositivos externos tais como controladores de fluxo, temperatura, etc.. Tal inovação faria com que bastasse o fornecimento direto de um biocombustível ao sistema, fato o qual também apresenta como vantagem a maior densidade energética de combustíveis líquidos ou mais compressíveis, aumentando a autonomia do sistema[30,39].

Dentre os biocombustíveis, tem-se com papel de destaque no Brasil, conforme previamente explanado, o etanol. Este particular biocombustível, líquido em pressão e temperatura ambientes, apresenta além das suas características socioeconômicas de produção descentralizada e de estrutura logística já amadurecida, uma maior facilidade em seu manuseio e transporte possuindo características, se comparado por exemplo ao hidrogênio, fatores que lhe conferem mais segurança e confiabilidade. Além disso, em termos práticos, já há uma rede de produção e de distribuição de etanol bem estabelecida em países como o Brasil, e de outros biocombustíveis em outros países, como o metanol nos Estados Unidos da América e o gás natural em diversos países.

As SOFCs possuem alta flexibilidade no que se relaciona à utilização de diferentes combustíveis, mesmo quando estes apresentam em sua estrutura química uma elevada quantidade de carbono, tal como os biocombustíveis. Porém, considerando-se a utilização direta em ânodos de SOFC, um dos principais desafios a serem superados relaciona-se à conhecida produção e deposição de coque sobre o catalisador anódico, conforme observa-se na Figura 7 [29,40,41] .Além dos problemas energéticos e moleculares decorrentes do prosseguimento de reações paralelas, a formação de carbono dentro do sistema da SOFC provoca problemas difusionais, de

contato elétrico e estresses mecânicos adicionais sobre a pastilha da célula, podendo resultar numa ruptura completa, que leva a perigosa mistura dos reagentes contidos nos compartimentos anódico e catódico.

Figura 7 - Aspecto da formação de carbono sobre o ânodo de célula a combustível SOFC convencional após operação com etanol.

Fonte: Autoria própria

Dada a maior complexidade das moléculas dos biocombustíveis, se comparadas com a molécula de H_2, diversas reações podem ocorrer concomitantemente sobre o ânodo de uma SOFC. No caso de uma SOFC operando com etanol a 800 °C, na presença de vapor de água, tem-se a ocorrência da reação catalítica de reforma a vapor (Reação 1):

$$H_3C - CH_2OH_{(g)} + 3H_2O_g \rightleftharpoons 6H_{2(g)} + 2CO_{2(g)} \qquad \Delta H_{1073K} = +207{,}4\ kJ \qquad (1)$$

A reação de reforma a vapor também pode acontecer de maneira parcial (reação 2):

$$H_3C - CH_2OH_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons 4H_{2(g)} + 2CO_{(g)} \qquad \Delta H_{1073K} = +276{,}1\ kJ \qquad (2)$$

As reações 1 e 2 são altamente endotérmicas. Entretanto, produzem grande quantidade de H_2 e, no caso da reforma a vapor parcial, ocorre também a formação de CO. Ambos, CO e H_2, podem ser oxidados pelo sistema caso haja o fornecimento abundante de espécies oxigenadas. Além disso estes processos oxidativos também podem ocorrer eletroquimicamente, contribuindo para o desempenho na geração de energia elétrica. Estas reações (reações 3 e 4) são altamente exotérmicas, fornecendo calor ao sistema a despeito da ocorrência das reações 1 e 2. Quando a célula SOFC opera no regime produção de hidrogênio por reforma a vapor (endotérmica) e subsequente oxidação (exotérmica), é dito que se trata de um regime de reforma autotérmica, pois a temperatura do sistema pode ser mantida pelo equilíbrio térmico alcançado através de reações endotérmicas e exotérmicas, não sendo necessário o fornecimento de calor adicional.

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightleftharpoons H_2O_{(g)} \qquad \Delta H_{1073K} = -248{,}3\ kJ \qquad (3)$$

$$CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} \qquad \Delta H_{1073K} = -257{,}4\ kJ \qquad (4)$$

Além disso, o CO formado, por sua vez, pode participar da reação de deslocamento gás-água (reação 5) (“Water-gas shift reaction”, WGS).

$$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + H_{2(g)} \qquad \Delta H_{1073K} = -34{,}3\ kJ \qquad (5)$$

O etanol também pode ser oxidado sobre a superfície do ânodo, de maneira parcial (reações 6 e 7) ou total (reação 8):

$$H_3C - CH_2OH_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightleftharpoons 3H_{2(g)} + 2CO_{(g)} \qquad \Delta H_{1073K} = +27{,}7\ kJ \qquad (6)$$

$$H_3C - CH_2OH_{(g)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} \rightleftharpoons 3H_{2(g)} + 2CO_{2(g)} \qquad \Delta H_{1073K} = -537{,}6\ kJ \qquad (7)$$

$$H_3C - CH_2OH_{(g)} + 3O_{2(g)} \rightleftharpoons 3H_2O_{(g)} + 2CO_{2(g)} \qquad \Delta H_{1073K} = -1282{,}6\ kJ \qquad (8)$$

Apesar de ser a reação com maior desprendimento de energia, a oxidação total do etanol (reação 8) sobre a superfície do eletrodo de Ni é pouco provável de ocorrer seja pela sua complexidade, pela estabilidade da molécula de etanol, seja pelo percurso que esta segue até alcançar a superfície anódica. Para que por fim a reação venha supostamente a ocorrer deve haver aporte suficiente de espécies oxigenadas. Estas espécies oxigenadas podem ser geradas através do fluxo de O^{2-} vindo do cátodo através do eletrólito ou da água presente no etanol.

Em elevadas concentrações de CO_2 e escassez de vapor de água pode ocorrer a reação de reforma a seco do etanol (reação 9) e também a metanação do CO e CO_2 (reações 10 e 11):

$$H_3C - CH_2OH_{(g)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons 3H_{2(g)} + 3CO_{(g)} \qquad \Delta H_{1073K} = +310{,}4\ kJ \qquad (9)$$

$$CO_{2(g)} + 4H_{2(g)} \rightleftharpoons CH_{4(g)} + 2H_2O_{(g)} \qquad \Delta H_{1073K} = -192{,}1\ kJ \qquad (10)$$

$$CO_{(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons CH_{4(g)} + H_2O_{(g)} \qquad \Delta H_{1073K} = -226{,}5\ kJ \qquad (11)$$

Além de ser altamente endotérmica, a reação de reforma a seco do etanol (reação 9) produz elevada quantidade de CO, que pode tanto ser oxidado a CO_2 (reação 4), reagir com H_2O previamente presente no combustível ou produzida no eletrodo, segundo a reação de deslocamento gás-água (reação 5), quanto formar carbono, de acordo com a reação de Boudouard (reação 12):

$$2CO_{(g)} \rightleftharpoons C_{(s)} + CO_{2(g)} \qquad \Delta H_{1073K} = -170{,}2\ kJ \qquad (12)$$

A reação de Boudouard é uma das responsáveis pela formação de carbono sobre o eletrodo da célula SOFC e pode ocorrer especialmente sob condições de baixa concentração de espécies oxigenadas e elevada concentração de CO. Estas condições também podem favorecer as reações de metanação de CO (reação 11) e CO_2 (reação 10), produzindo metano que, por sua vez, pode reagir pelos mesmos mecanismos que o etanol: oxidação total, oxidação parcial, reforma a vapor, reforma seca, ou, sob baixa concentração de espécies oxigenadas, sofrer a desidrogenação" (reação 13), finalmente produzindo carbono.

$$CH_{4(g)} \rightleftharpoons 2H_{2(g)} + C_{(s)} \qquad \Delta H_{1073K} = +90.6\ kJ \qquad (13)$$

Outra rota de formação de carbono é também a desidratação do etanol (reação 14), catalisada principalmente pelo Al_2O_3, constituinte do tubo de alimentação de gases e suporte da célula, com subsequente "cracking" (reaçoes 15 e 16) do etileno formado:

$$H_3C - CH_2OH_{(g)} \rightleftharpoons H_2C = CH_{2(g)} + H_2O_{(g)} \qquad \Delta H_{1073K} = +41{,}8\ kJ \qquad (14)$$

$$H_2C = CH_{2(g)} \rightleftharpoons 2C_{(s)} + 2H_{2(g)} \qquad \Delta H_{1073K} = -37{,}5\ kJ \qquad (15)$$

$$H_2C = CH_{2(g)} \rightleftharpoons CH_{4(g)} + C_{(s)} \qquad \Delta H_{1073K} = -128{,}1\ kJ \qquad (16)$$

A reação de formação de gás de síntese pode ocorrer em seu sentido reverso (reação 17), levando também à formação de carbono:

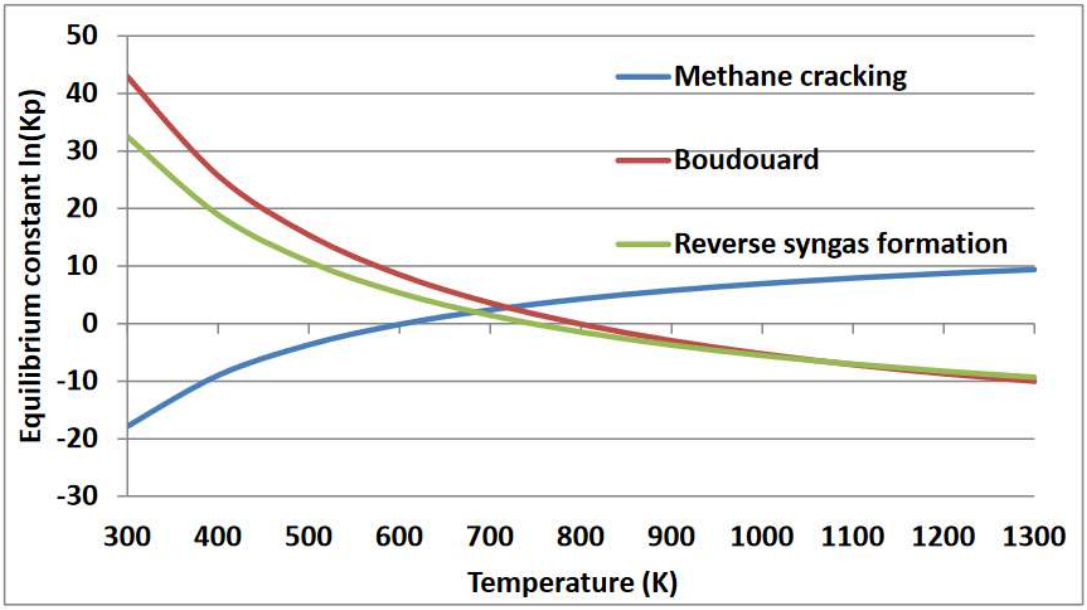
$$CO_{(g)} + H_2 \rightleftharpoons H_2O_{(g)} + C_{(s)} \qquad \Delta H_{1073K} = -131\ kJ \qquad (17)$$

As reações acima apresentadas são apenas algumas das que podem ocorrer num sistema SOFC operando com etanol. Outras reações possíveis também são a formação de acetona a partir de condensação aldólica, reação do metano formado vindo a ser convertido a metanol, etc.

Consigna-se que, no cálculo dos valores de variação de entalpia acima apresentados, foram consideradas as espécies gasosas, utilizando-se a equação de Shomate para o cálculo dos valores a 800 °C (1073K). Somente foram apresentas as reações globais, sendo as etapas intermediárias, muito mais complexas, provavelmente envolvendo adsorção de espécies iônicas, moleculares ou até mesmo radicalares, podendo seguir tanto rotas puramente catalíticas quanto etapas eletroquímicas (transferência de elétrons com a superfície) ou até mesmo modificação da atividade catalítica pela ativação eletroquímica do catalisador (fenômeno conhecido como NEMCA, acrônimo para “Non Electrochemical Modification of Catalytic Activity”), dentre outros fenômenos os quais necessitam de técnicas *in-situ* para elucidação do mecanismo. Um cuidado a ser tomado no estudo dos mecanismos de oxidação de etanol em SOFC é o fato de a elevada temperatura promover a pirólise deste, diminuindo ou até mesmo inibindo a chegada de etanol sobre a superfície do eletrodo, sendo a corrente elétrica observada proveniente somente da oxidação de produtos de reações paralelas que não a oxidação direta do combustível[42–44].

Das reações supra mencionadas sabe-se que as que mais contribuem para a formação de carbono são a reação de Boudouard, no caso da utilização de etanol seco (reação 12), reversão da reação de formação de gás de síntese (reação 17, reversa) e, no caso de baixa concentração de oxigênio e elevada concentração de CO_2, as reações dedesidrogenação e de cracking (reações 13, 15 e 16). Na Figura 8 encontra-se o gráfico com os logaritmos das constantes de equilíbrio destas reações (em particular, ilustrando-se o peso das contribuições, o cracking do metano), em função da temperatura. Conforme pode-se observar, na faixa de temperatura de interesse para este trabalho, apresenta maior peso na formação de carbono a reação de “cracking” do combustível[44].

Figura 8 - Logaritmo natural das constantes de equilíbrio das reações de Boudouard, Cracking de metano e de reversão da reação de formação de gás de síntese em função da temperatura.



Fonte: Tsai, T. **Carbon formation in solid oxide fuel cells during internal reforming and anode off gas recirculation**. Edgbaston, Birminghan, UK: Tese de doutoramento. 2015

Especula-se que um dos motivos práticos que favorecem a formação de carbono sobre o catalisador é a carência de espécies oxigenadas nas proximidades das espécies carbonáceas adsorvidas[45,46] as quais, em princípio, promoveriam de imediato a oxidação e dessorção do carbono antecipadamente ao crescimento de sua cadeia, vindo evitar a formação do coque. Tendo em vista este entendimento sugere-se que uma maneira de se evitar a formação de carbono no ânodo é justamente aumentar a concentração dessas espécies oxigenadas.

Isto pode ser feito de várias maneiras, sendo uma das mais utilizadas a adição de água ao etanol. É frequente e rotineira a utilização do conceito de razão vapor/carbono, a qual consiste na proporção entre o fluxo molar de vapor e o fluxo molar de átomos de carbono adentrando num sistema. Tal proporção entre vapor e carbono delineia condições nas quais há a formação ou não de coque num sistema, ou seja, para cada condição de operação e cada combustível diferente utilizado tem-se um valor da razão vapor/carbono na qual não há a formação de coque. No entanto se nas condições de operação do sistema a razão carbono/vapor é menor que a

estabelecida, há a formação de coque[47]. No caso do etanol, estudos afirmam que a quantidade ideal para que não haja a formação de carbono é de 13 mols de água para cada mol de etanol[48]. Entretanto esta grande quantidade de água que necessita estar presente para que isso ocorra pode promover também a reoxidação do ânodo de Ni, inativando-o e produzindo um estresse mecânico devido à formação de nova fase de NiO, além da menor corrente elétrica possível de se obter devido à diluição do combustível e à redução da atividade catalítica devido à oxidação e desativação do catalisador.

Desta forma, tendo-se em vista o potencial de utilização de biocombustíveis em células SOFC e valendo-se da grande versatilidade que as mesmas apresentam para a utilização de diferentes combustíveis torna-se mister a pesquisa de materiais que sejam ao mesmo tempo eficientes para a eletroxidação e tolerantes à formação de carbono[29,41,49–52].Como maneira de se mitigar a formação de carbono podem-se propor tanto sistemas que promovam a eletroxidação do etanol como também sistemas que promovam a mais eficiente reforma catalítica do mesmo, protegendo o ânodo dos efeitos nocivos do carbono pelo fato de promover a ocorrência de reações diversas daquelas que levam à produção de carbono.

Neste sentido tem sido proposta a utilização de uma camada pré-anódica, depositada sobre o ânodo de Ni (denominada de camada protetora, num sistema denominado de reforma direta interna), a qual contém um material com as características desejadas. Com relação a este material, alguns autores utilizam-se de cerâmica ionômera GDC como fonte de O^{2-} ao sítio catalítico[45,53,54]. Não obstante, trabalhos recentes sugerem a utilização não somente do ionômero, mas também, de maneira sinérgica, uma liga de Ni e um segundo metal, cuja função consiste em promover a reforma catalítica do biocombustível previamente ao seu aporte à superfície anódica. Espera-se que esta liga impeça o contato do biocombustível com o catalisador de Ni no ânodo de forma a diminuir ou até mesmo cessar completamente a formação de coque, promovendo a reforma de biocombustíveis (etanol)[39,49,55–58].

Em relação às características relativas à ligas metálicas, infere-se que em certos casos tais materiais podem oferecer maior tolerância aos efeitos da formação de carbono, pois apresentam propriedades que o situam entre aquelas observadas para o níquel segregado (no caso de catalisadores anódicos de SOFC) e entre as do

segundo metal. Desta forma os parâmetros físicos intermediários resultantes podem se traduzir num comportamento químico com características diversas das dos metais isolados, e, a depender das mudanças a nível eletrônico, podem resultar, por exemplo, numa menor ou maior adsorção de átomos de carbono, de oxigênio, etc.. ou até mesmo numa maior atividade catalítica para a quebra ou formações de novas ligações[59].

Já as fases segregadas não apresentam *a priori* este comportamento de um único composto. Entretanto, a depender da proximidade dos átomos dos dois metais, pode também ser esperado comportamento de interesse relativo à tolerância à formação de carbono, de maneira simbiótica. Um material que apesar de não apresentar elevada atividade catalítica para a oxidação de átomos de carbono pode, ao ser colocado em contato íntimo com átomos de Ni, fornecer espécies oxigenadas para favorecer a oxidação de referidos átomos de carbono porventura adsorvidos sobre este último. Tal comportamento é observado ao se dispersar catalisador de NiO sobre GDC, sendo descrita na literatura a tolerância à formação de carbono desta mistura, num mecanismo similar ao amplamente conhecido mecanismo bifuncional[59,60].

Entretanto, os trabalhos existentes a respeito da atividade de catalisadores bimetálicos para a reação de reforma a vapor de biocombustíveis em alta temperatura, em sua maioria, não contemplam estudos eletroquímicos *in situ* em ânodos de células SOFC. Além disso, dos trabalhos observados com os catalisadores propostos no presente estudo, poucos se referem à reforma a vapor de etanol em altas temperaturas. Diante disso neste trabalho foram preparados catalisadores bimetálicos baseados em Ni os quais foram posteriormente depositados em ânodos, sobre os contatos elétricos e sem processo de sinterização, visando-se desenvolver um método simples para modificação de células SOFC o qual possa viabilizar a utilização de etanol diretamente em seu ânodo.

Os segundos metais, utilizados com o níquel catalisador, foram escolhidos de acordo com revisão literária objetivando-se aqueles com melhor desempenho para reações de reforma, ou seja, maior produção de hidrogênio e sem produção de carbono. Cabe a ressalva de que, tais testes, da maneira como devidamente relatados por seus autores, foram realizados em reatores específicos para estes fins e em

temperaturas significativamente inferiores àquelas utilizadas no presente trabalho. Ademais, em sistemas SOFC há outros parâmetros além daquelas atuantes em reformadores de combustíveis, tais como o campo elétrico, condutividade elétrica dos materiais, expansão térmica, rugosidade, porosidade, etc. Tais parâmetros são usualmente inacessíveis quando da operação de uma célula unitária, principalmente devido à temperatura de operação não sendo, portanto, objetivos deste estudo.

O presente trabalho teve uma de suas etapas realizada em estágio no exterior por intermédio de bolsa concedida no âmbito do programa “Ciencia sem Fonteiras” pelo CNPq. Trata-se de bolsa de processo 207613/2015-0 constante de projeto PVE (Pesquisador Visitante Especial, processo 402180/2012-7), concedida ao pesquisador visitante Dr. Massimiliano Lo Faro do *Istituto di Tecnologie Avanzate per l’Energia “Nicola Giordano” (ITAE)*, parte do *Consiglio Nazionale dele Ricerche (CNR)* situado na cidade de Messina, Itália. Tal etapa desenvolveu-se de janeiro a março de 2016, sendo obtidos resultados relativos à flexibilidade de células SOFC para a operação com diferentes biocombustíveis quando da utilização de diferentes materiais como camadas protetoras anódicas. Durante o estágio o projeto fora supervisionado pelo pesquisador Dr. Massimiliano Lo Faro, o qual retornou em outras ocasiões ao Brasil tendo desenvolvido outros trabalhos em parceria com este instituto.

2 OBJETIVOS

Desta forma, ante ao exposto, o presente trabalho visou o desenvolvimento e o estudo de materiais bimetálicos do tipo NiM (M= Cu[51,57], Co[51], Ru[46,50,61], Pd[62], Rh[63,64]) para a reação de oxidação de biocombustíveis em ânodos de células a combustível SOFC. Também foi estudada a adição de Ba como um dopante no material de Cu suportado em GDC (Cu/GDC) tendo-se em vista resultados promissores até então obtidos[65–67]. Estes materiais foram desenvolvidos para a deposição sobre ânodos de células a combustível (do tipo SOFC) comerciais para que possam operar com biocombustíveis melhorando a tolerância do dispositivo à presença destes, especialmente o etanol. Com isto objetiva-se o desenvolvimento de células a combustível SOFC mais eficientes, que apresentem maior estabilidade tanto temporal quanto físico-química (variação de parâmetros ao longo da operação) e que operem com a utilização direta de biocombustíveis.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Síntese dos catalisadores

Os catalisadores foram sintetizados por três rotas: decomposição de oxalatos em meio aquoso utilizando boridreto de sódio, co-precipitação de oxalatos e impregnação de NiO. As rotas sintéticas foram utilizadas de acordo com a natureza e finalidade dos materiais estudados, visando-se a produção de nanopartículas.

A proporção entre os dois metais, foi mantida em 50% em átomos entre Ni e Co, Ni e Cu, Ni e Ru e, no caso de Pd e de Rh, utilizou-se a proporção atômica de 5%. Os valores foram escolhidos baseando-se em trabalhos anteriores, a fim de obter-se um parâmetro de comparação entre os diferentes materiais. Já no caso de Pd e de Rh foi escolhida a proporção de 5% pois estes são metais nobres não sendo, portanto, de interesse o desenvolvimento de materiais para células SOFC com elevado teor destes. Já no caso do material de Cu/GDC dopado com Ba, (CuBa/GDC) a proporção de Ba foi mantida em níveis dopantes (2%) e a quantidade de Cu foi mantida em 50% em massa da quantidade de GDC.

Foi utilizada a decomposição de oxalatos por $NaBH_4$ nos sistemas que utilizaram Co e Cu, devido à facilidade de precipitação destes metais, bem como a sua similaridade com o Ni, facilitando, portanto, a recuperação do material final.

Para o material contendo Ru utilizou-se a precipitação do oxalato de Ni. Tal método foi desenvolvido valendo-se da insolubidade do oxalato de níquel. Desta forma, uma vez produzido, promoveu-se a subsequente precipitação de Ru pela formação de seu hidróxido. O coprecipitado formado por este método foi então decomposto termicamente para a produção de nanopartículas bimetálicas.

O método da impregnação de NiO foi utilizado nos casos em que o segundo metal apresentou-se em pequenas quantidades, facilitando assim a sua incorporação às partículas previamente existentes de NiO.

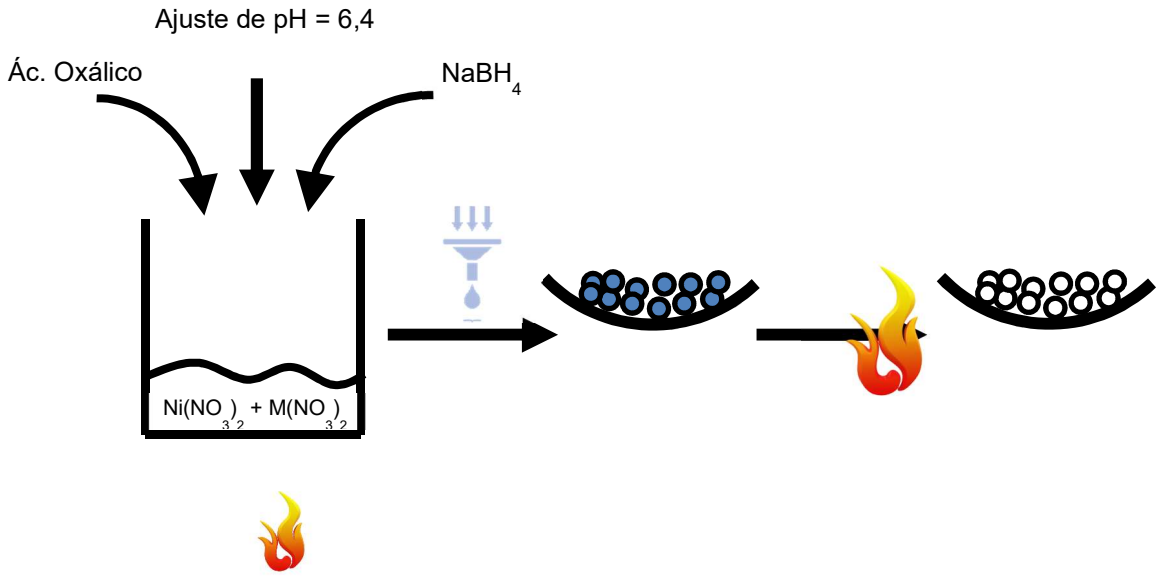
Para o material de CuBa/GDC utilizou-se a impregnação úmida de nanopó de GDC em solução com íons Cu^{2+} e Ba^{2+}.

A seguir são descritas detalhadamente as rotas sintéticas utilizadas.

3.1.1 Decomposição de oxalatos por $NaBH_4$

Neste método (ilustrado na Figura 9) a síntese dos catalisadores foi realizada através da preparação de uma solução com ácido oxálico (Sigma-Aldrich, anidro, 99%) em pH=6,8, no qual há grande população de íons oxalato em solução. Então uma solução aquosa contendo a quantidade calculada dos precursores (Nitrato de Níquel, Sigma-Aldrich, hexahidratado, 99,999%, Nitrato de Cobre, Sigma-Aldrich, trihidratado, 99-104%, Nitrato de Cobalto, Sigma-Aldrich, hexahidratado, 98%) foi adicionada gota-a-gota sob constante agitação, a 80 °C, formando um complexo solúvel entre os metais e o oxalato. Após a adição dos precursores, foi adicionada em excesso uma solução aquosa de $NaBH_4$ (Sigma-Aldrich, pó, 98%) gota-a-gota, com concentração de 0,1 mol L^{-1} para a decomposição do complexo de oxalato, redução dos íons metálicos e formação de precipitado contendo os dois metais homogeneamente. Após a completa precipitação, o material foi filtrado, lavado diversas vezes com água ultrapura (grau Milli-Q), seco a 90 °C por 2 h e calcinado a 600 °C durante 5 h, obtendo-se o material catalítico de interesse[31,68].

Figura 9 - Diagrama esquemático do método de síntese por decomposição de oxalatos por $NaBH_4$

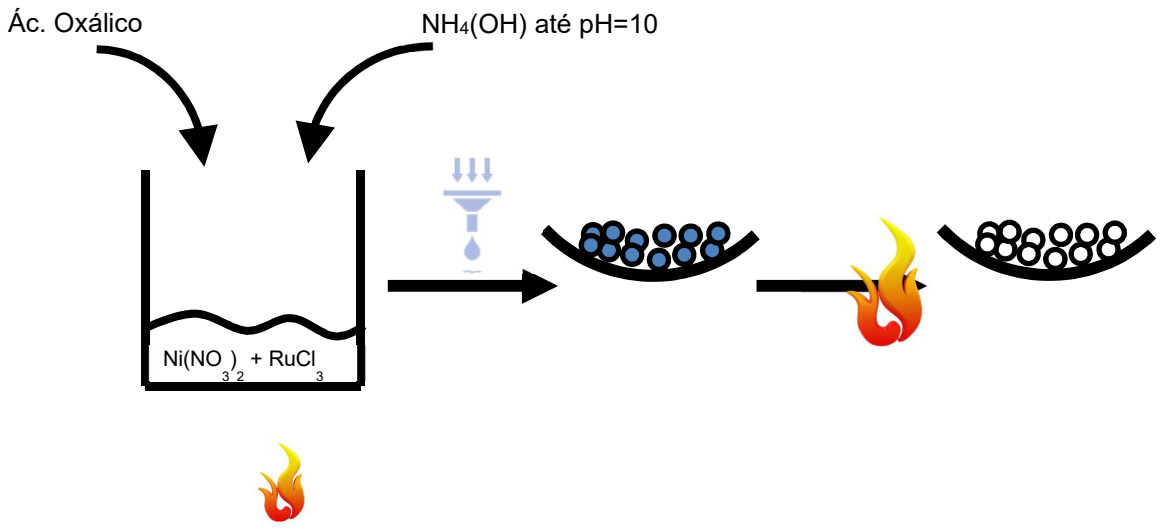


Fonte: Autoria própria

3.1.2 Coprecipitação

Neste método (conforme ilustrado na Figura 10) foi preparada uma solução aquosa de ácido oxálico, em pH=6,8, tal como no método descrito em 3.1.1 e contendo os precursores metálicos $Ni(NO_3)_2$ e $RuCl_3.xH_2O$ (Sigma-Aldrich, 99,98%) em proporção nominal atômica de 50% entre os metais. Nesta solução foi então adicionado NH_4OH (Sigma-Aldrich, 28% NH_3 em H_2O) até pH=10, promovendo a formação de uma emulsão contendo hidróxidos e oxalatos de Ni e Ru. A emulsão resultante foi mantida em 80 °C e, após 1 h foi resfriada em banho de gelo, procedendo-se a adicionado etanol resfriado, em igual volume de solução, a fim de se melhorar o rendimento da síntese. Após filtração, o material obtido foi seco a 100 °C por 2h e calcinado a 600 °C sob fluxo de ar sintético durante 5h, obtendo-se, ao final, o catalisador de interesse.

Figura 10 - Diagrama esquemático da síntese por coprecipitação



Fonte: Autoria própria

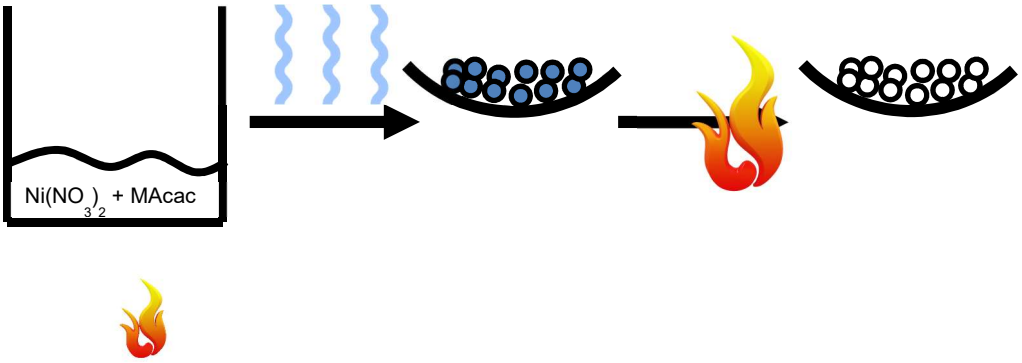
3.1.3 Impregnação de NiO

Este método foi utilizado para a preparação de catalisadores com metais nobres e para o material contendo Ba em nível dopante. Neste caso, conforme ilustrado na Figura 11, foram preparados catalisadores de Rh/NiO e Pd/NiO, com teor de 5%, em átomos, do metal nobre sobre NiO. A preparação consistiu na solubilização

dos precursores dos metais nobres ($Rh(acac)_3$, Sigma-Aldrich, 97%, $Pd(OAc)_2$, Sigma-Aldrich, 99%) em uma solução 30% v/v de acetona em etanol. Após a solubilização, adiciona-se o NiO (Sigma-Aldrich, em pó, tamanho de partículas menor que 50 nm), levando-se o conjunto em banho ultrassônico por 2 h. Em seguida, evaporou-se toda solução, promovendo a impregnação dos precursores dos metais nobres sobre a superfície do NiO. Após secagem completa, o pó resultante foi acomodado em barcas cerâmicas e submetido a tratamento térmico sob 600 °C com fluxo de ar sintético, a fim de se decomporem os precursores, tendo como resultado o pó catalítico composto de óxidos dos metais de interesse.

Tal método também foi utilizado, durante a etapa deste trabalho realizada nos laboratórios do CNR-ITAE em Messina, na Itália. De maneira similar, utilizou-se uma solução contendo $Ba(NO_3)_2$ (Sigma-Aldrich, 99,999%) e $Cu(NO_3)_2$ para a impregnação de pó de GDC (Fuel Cell Materials, 20% Gd, área superficial maior que 100 m^2/g, cristalito entre 5 e 10 nanômetros). Foi utilizada a proporção de 2% em átomos de Ba em relação Cu, bem como de 70% de Cu e Ba, em peso, em relação ao GDC. Após a impregnação e total evaporação do solvente (H_2O, neste caso) o pó obtido foi tratado termicamente a 600 °C sob fluxo de ar sintético, decompondo-se assim os precursores.

Figura 11 - Diagrama esquemático do método de síntese por impregnação de NiO



Fonte: Autoria própria

3.2 Caracterizações Físicas dos materiais

A caracterização física dos materiais foi realizada para se estabelecer a composição e estrutura cristalográfica dos catalisadores, bem como para também se avaliar a constituição física de SOFC antes e após a utilização. Abaixo são descritas as técnicas utilizadas.

3.2.1 Difração de Raios X (DRX)

Foi utilizada a técnica de DRX (Difração de raios X) em pós dos catalisadores a fim de se estabelecer a natureza morfológica dos materiais. Foi utilizado um difratômetro URD-6 Carls Zeiss-Jena, a uma velocidade de 1 grau por minuto. A radiação incidente foi a da banda KαCu, com comprimento de onda 1,54056 Å. As principais alterações a serem observadas nos difratogramas são a formação de domínios cristalinos, indícios de formação de liga, quais as fases possivelmente presentes na amostra e também a largura a meia altura dos picos de difração, associada ao tamanho médio de cristalito do material (TMC), que pode ser estimado através da equação de Scherrer (eq. 18)[69,70].

$$TMC = \frac{K\lambda}{10\beta \cos\theta} \tag{18}$$

K = constante relacionada ao formato do cristalito, usualmente igual a 0,9;
β = largura do pico de difração, centrado em θ, na metade da sua altura;
θ = centro do pico de difração;
λ = comprimento de onda utilizado para o experimento de difração. Neste caso, foi utilizado um tubo de Raios-X de Cu, sendo $\lambda_{k\alpha} = 1{,}54056$ Å

No que concerne ao tamanho médio dos cristalitos de catalisadores, há consenso de que tenhamos menores valores possíveis. Tal fato, em primeira análise, deve-se à área superficial, haja vista esta ser consideravelmente maior numa amostra com partículas menores do que numa amostra com partículas maiores, considerando-se a mesma quantidade de matéria. Além disso há outros efeitos também presentes principalmente em partículas menores, como a ocorrência de defeitos bem como a concentração de degraus de planos cristalinos, quinas e outras estruturas geométricas características na superfície que podem ser de interesse para catálise[71].

3.2.2 Fluorescência de Raios-X (XRF)

Para se verificar a composição dos catalisadores sintetizados foi utilizada a técnica de fluorescência de Raios-X, realizada utilizando-se do equipamento de marca PANalytical modelo MiniPal4 multiusuário disponível na Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos. Tal verificação faz-se importante a fim de se avaliar se houve sucesso na preparação do material nas proporções desejadas, avaliando-se a viabilidade experimental.

3.2.3 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

O presente trabalho utilizou a técnica de MEV (equipamento marca LEO modelo 440 com detector de SiLi) a fim de se observar a estrutura microscópica dos catalisadores, eletrodos e células a combustível em estudo. Foram realizados experimentos em células do tipo ESC e ASC, em configurações de análise da superfície bem como também da seção transversal, visando-se, de maneira geral, com a análise visual das micrografias obtidas verificar a ocorrência de coalescência, rachaduras, dentre outros elementos que possam ser relacionados ao desempenho eletroquímico nas diferentes condições estudadas. Com a análise da superfície observam-se os efeitos relacionados à porosidade, tamanho e morfologia de partículas, formação de carbono, etc.. Já com a configuração de seção transversal é possível observarem-se as diferentes camadas componentes da SOFC, principalmente, pelo interesse deste trabalho, a camada protetora depositada sobre o ânodo.

3.2.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As células ASC contendo o material de NiRu depositado em seu ânodo foram escolhidas para se conduzirem às análises de MET, dados os seus resultados eletroquímicos e estabilidade superiores aos demais sistemas estudados, como será visto adiante.

Os testes de MET visam o estudo da morfologia do catalisador e o efeito da sua utilização, observando-se também a eventual formação de carbono, correlacionando-se sempre o observado nas micrografias com os resultados eletroquímicos obtidos. Foi utilizado o equipamento JEOL JEM2100 equipado com filamento LaB_6 , com uma voltagem de aceleração de 200kV. Desta forma, os testes foram conduzidos nos pós do catalisador de NiRu previamente o uso na célula e também após a utilização com biocombustível, sendo estes últimos obtidos por abrasão da superfície anódica. Para este teste *post-morten* do sistema, a célula SOFC foi cuidadosamente removida de seu tubo suporte, sendo então o pó da camada protetora anódica recuperado por raspagem e com ele preparada uma emulsão, a qual foi então depositada sobre grade para miscroscopia.

3.3 Células a combustível utilizadas

Foram realizados testes com células planares de formato redondo, ("button") do tipo ESC e do tipo ASC. As do tipo ESC foram utilizadas num primeiro momento, no início do desenvolvimento do trabalho, na tentativa de se estudarem células cujo ânodo fosse inteiramente modificado. Já as células ASC foram utilizadas como base para os demais estudos, sendo os catalisadores depositados sobre os seus ânodos. Em todos os casos a área foi de 3,14 cm^2. A deposição dos catalisadores sobre ânodos das células ASC é detalhada em seção posterior (3.4).

As células ESC foram adquiridas da empresa "Fuel Cell Materials" (FCM), tratando-se de discos compactos (diâmetro de 20mm) de eletrólito (nome comercial "Hionic", consistindo em ZrO_2 contendo Y e Sc) possuindo numa de suas faces cátodo de maganita de estrôncio e lantânio (LSM) já depositado. A face referente ao seu ânodo encontrava-se desprovida de material. Para a preparação do material anódico utilizou-se pó nanométrico de NiO (Aldrich), o qual fora misturado fisicamente com GDC utilizando-se um almofariz de ZrO e, após, preparando-se uma suspensão com isopropanol e depositando-a na face livre da célula ESC utilizando-se dum aerógrafo. Após a deposição a célula foi submetida a um processo de sinterização, por 5 h, na temperatura de 1200 °C, sem controle de atmosfera.

No caso da preparação de camadas pré-anódicas (camadas protetoras) foram utilizadas células SOFC do tipo ASC em formato de pastilhas planares circulares com diâmetro de 20 mm fabricadas pela empresa FCM, sendo estas compostas por uma espessa camada suporte anódica de NiO+8YSZ, seguindo-se por uma camada de eletrólito zircônia estabilizada com 8% de ítria (8YSZ) com 10µm de espessura a qual sucede-se uma camada de GDC, denominada de camada funcional, com espessura de 20 µm e, por fim, uma camada do material LSM constituindo-se como cátodo. Esta célula foi também utilizada para o estudo dos materiais de NiCo, NiCu, NiRu, NiRh, NiPd. Já durante a etapa deste trabalho desenvolvida no exterior, na cidade de Messina, foi utilizada célula da empresa Elcogen ® Fuel Cell Technology. Esta célula consistiu numa espessa camada anódica de NiO+GDC (250 µm), sobre a qual foi depositada uma fina camada (entre 5 e 10 µm) de eletrólito, YSZ, seguida de uma pré camada catódica, composta por GDC, e, por fim, pelo cátodo, composto por LSC (Cobaltita de Lantânio e Estrôncio). Neste caso a célula possui a mesma área geométrica para o cátodo e para o ânodo (2,0 cm^2), sendo este valor utilizado para a normalização da corrente elétrica obtida pela célula durante os testes eletroquímicos.

Em todos os casos os materiais são comparados com células a combustível do mesmo lote, minimizando-se os efeitos decorrentes de diferenças de fabricação. Além disso, como será visto adiante, os resultados foram agrupados também conforme o método de deposição da camada pré-anódica, sendo classificados e estudados como aqueles em que a camada pré-anódica fora depositada antes ou após a afixação dos contatos elétricos.

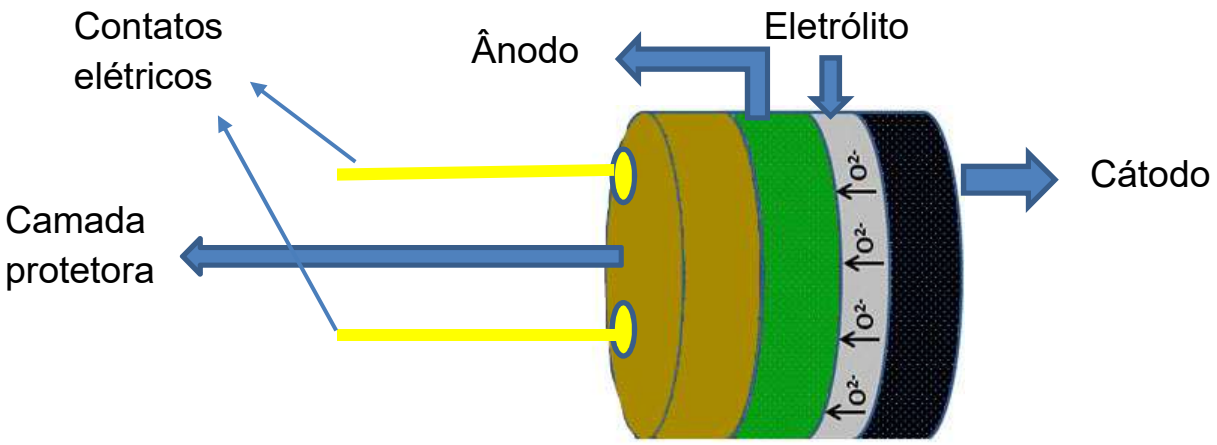
Os resultados obtidos no exterior e no Brasil são analisados separadamente. As células da empresa ELCOGEN apresentam uma maior eficiência eletroquímica, haja vista a menor espessura do eletrólito bem como ao cátodo, composto por LSC, este conhecidamente mais eficiente na redução de oxigênio. Além disso tem-se que os resultados obtidos nos laboratórios do ITAE/CNR tratam-se de complementos aos obtidos no Brasil, ilustrando-se o potencial de alguns materiais que já haviam sido previamente estudados para a oxidação de etanol para a oxidação de outros combustíveis contendo carbono na estrutura, conferindo-se assim flexibilização quanto à utilização de diferentes combustíveis, visando-se a preparação de dispositivos “flex” (versáteis), tal como os automóveis comercializados no Brasil.

3.4 Preparação das camadas pré-anódicas

Os materiais anódicos NiM previamente sintetizados e caracterizados foram misturados fisicamente (utilizando-se um almofariz de ZrO) à quantidade adequada de eletrólito GDC, adquirido da empresa Fuel Cell Materials, em forma de pó nanométrico, constituindo-se assim um compósito do tipo cermet (cerâmico-metálico). A proporção entre eletrólito e o material estudada foi mantida em 3:7 (GDC/NiM) em relação mássica, conforme resultados de trabalhos anteriores[55–57].

Para a deposição da camada catalítica pré-anódica de NiCo ou NiCu foi utilizada aproximadamente 100 mg de cermet preparada como descrito acima para a confecção de uma suspensão utilizando-se isopropanol como veículo. Esta suspensão foi mantida em banho ultrassônico a fim de se obter uma maior homogeneização sendo então depositada com o auxílio de um aerógrafo sobre todo o ânodo da célula ASC, utilizando-se ar sintético como gás de arraste. A quantidade de material depositado foi estimada utilizando-se células-controle, pesadas antes e após a deposição, sendo de, aproximadamente, 20 mg. Com esta configuração a SOFC resultante foi submetida a tratamento térmico para a fixação da camada protetora, na temperatura de 1200 °C por 5h. No caso de camada protetora de NiCu, a temperatura de sinterização foi definida como 1000 °C. Tal temperatura foi definida devido à temperatura de fusão do CuO (1326 °C), evitando-se, portanto, aproximar-se desta. Sobre a pré-camada anódica, após o tratamento térmico, foi então afixado o contato elétrico, o qual se constituía de dois fios de ouro, sendo utilizada emulsão viscosa de nanopartículas de ouro para a devida imobilização. Na Figura 12 encontra-se ilustrada a situação da camada protetora depositada sob os contatos elétricos, como acima descrito.

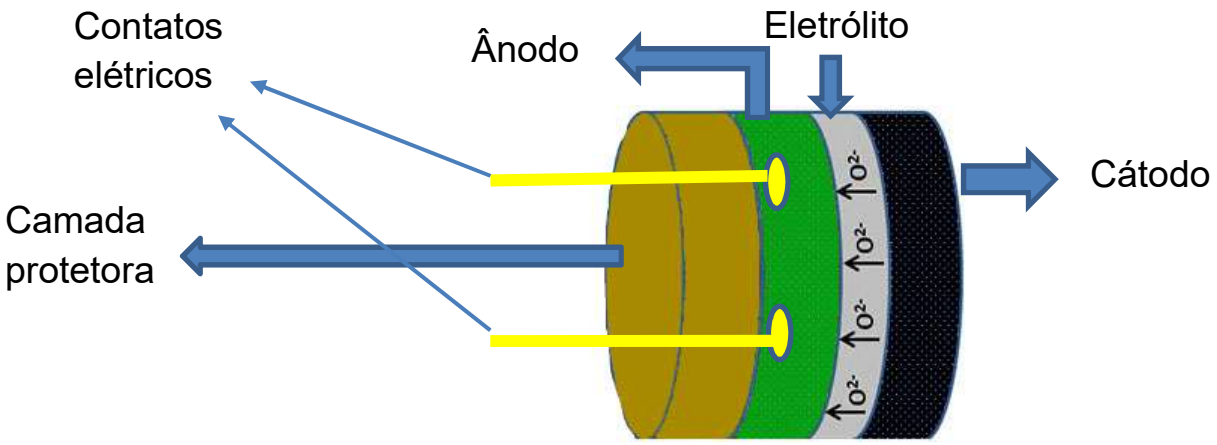
Figura 12 – Desenho esquemático representando o sistema de célula a combustível SOFC para o caso da deposição da camada protetora sob os contatos elétricos anódicos.



Fonte: Autoria própria

No caso das camadas protetivas constituídas de NiPd, NiRh, NiRu, CuBa/GDC foi necessária adaptação do procedimento acima, haja vista as dificuldades encontradas durante os testes eletroquímicos pela elevada resistência elétrica a qual em alguns casos conduziu repetidamente à inoperância do sistema. Estes tratam-se de materiais com características de condução eletrônica/eletrolítica possívelmente insuficientes para os testes eletroquímicos ou até mesmo materiais instáveis sob elevadas temperaturas, tais como óxidos de Ru. Portanto, no caso de cermets preparadas com este material efetuou-se primeiramente a fixação dos contatos elétricos diretamente sobre o ânodo, da mesma forma como acima descrito. Após este procedimento foi então preparada uma suspensão com a cermet do material a ser utilizado, similarmente ao acima relatado e, então, este foi depositado sobre a célula utilizando-se de aerógrafo. Desta forma os contatos elétricos situam-se sob a camada protetora eliminando-se a influência da resistência imposta pela natureza do material e pela nova interface criada. Na Figura 13 encontra-se ilustrada a situação da camada protetora depositada sobre os contatos elétricos, como acima descrito.

Figura 13 - Desenho esquemático representando o sistema de célula a combustível SOFC para o caso da deposição da camada protetora sob os contatos elétricos anódicos.



Fonte: Autoria própria

3.5 Testes Eletroquímicos

Cada célula modificada da maneira descrita anteriormente foi acomodada numa das extremidades de um tubo de Al_2O_3, voltando-se o cátodo para a região externa do tubo e o ânodo para a região interna do tubo. Após o posicionamento da célula, foram efetuados então os contatos elétricos tanto no ânodo quanto no cátodo, mediante a utilização de dois fios de ouro 24K internamente e dois fios de ouro 24K externamente, tratando-se de longos fios de ouro passantes, para cada eletrodo, de maneira que pudessem ser conectados externamente a um potenciostato para controle e monitoramento da diferença de potencial e da corrente da célula, sendo imobilizados sobre seus respectivos eletrodos utilizando-se cola (emulsão com elevada viscosidade) de nanopartículas de ouro. Por fim foi realizada a vedação utilizando-se pasta cerâmica (CERAMABOND, AREMCO®, 552-VFG), unindo-se a célula ao tubo suporte e isolando o compartimento anódico do catódico. A extremidade do tubo contendo a célula foi então disposta horizontalmente num forno tubular e aquecida lentamente até 800 °C sob fluxo de 100 mL min^{-1} de hidrogênio no ânodo e ar estático no cátodo. Na Figura 14 encontra-se a célula SOFC afixada no tubo cerâmico, bem como os contatos elétricos catódicos., tal como utilizado experimentalmente.

Figura 14 -Sistema utilizado para as medidas, com vista para o cátodo (parte exterior do tubo cerâmico).

Fonte: Autoria própria

O sistema foi mantido nestas condições por aproximadamente 1 h e, após a estabilização do potencial de circuito aberto, foram realizados testes eletroquímicos de espectroscopia de impedância (EIS) e de polarização em estado estacionário, utilizando-se um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT302N equipado com módulo Booster 20 A.

As curvas de polarização foram obtidas em duplicata, a uma velocidade de 5 mV s^{-1} potenciodinamicamente, visando-se a obtenção da corrente elétrica sempre em estado *quasi* estacionário para cada potencial afixado pelo equipamento. Durante este procedimento evitou-se submeter a célula a correntes elétricas muito elevadas (maiores que 3 A) e potenciais anódicos igualmente elevados, os quais poderiam afetar sua microestrutura e, face ao efeito Joule, descolar os contatos elétricos, promovendo a ocorrência de processos degradativos na célula SOFC.

Os diagramas de impedância foram obtidos com a célula a 800 mV. Somente foram realizados experimentos de impedância após a estabilização da corrente elétrica fluindo na célula, de maneira a se obterem condições estacionárias. As frequências foram varridas de 2 MHz a 10 mHz, com amplitude de 10 mV, para serem otimizadas as condições de obtenção dos arcos de impedâncias referentes às diferentes interfaces do sistema. Para os fins deste estudo utilizaram-se somente os

diagramas de Nyquist, com os quais se obtiveram os valores de resistência em série, R_s, ou seja, o intercepto da impedância com o eixo das abscissas no domínio das altas frequências. Este parâmetro é usualmente associado principalmente com a resistência elétrica do sistema, podendo ser utilizado como um indicativo dos processos degenerativos do sistema, sejam eles a formação de carbono, degradação das interfaces, descolamento de contatos, etc[27,72]. No Apêndice A encontram-se os detalhes a respeito dos parâmetros utilizados para fins deste trabalho.

Após o condicionamento e a caracterização eletroquímica os testes acima elencados foram também realizados com a utilização de etanol como combustível. Para realizar a injeção de etanol foi utilizada uma bomba seringa, equipada com seringa de vidro da marca Hamilton e êmbolo revestido de politetrafluoretileno (PTFE), com volume total de 50 mL, com a agulha inserida no tubo de alimentação anódica. Após os testes com hidrogênio, este foi desconectado sendo então alimentado o ânodo com gás inerte (He ou Ar) a um fluxo de 1 mL min^{-1}, constituindo-se como gás de arraste. A bomba seringa foi então ajustada para um fluxo de 0,8 mL h^{-1} sendo a agulha disposta de tal maneira a se evitar a formação de gotas, minimizando assim o efeito de tensão superficial o qual poderia causar inconvenientes relacionados à alimentação de combustível. Além disso, o tubo suporte da célula foi levemente inclinado utilizando-se de auxílio gravitacional para o escorrimento de etanol através da parede do tubo, com fluxo desejado, para o interior do compartimento anódico.

Os testes eletroquímicos iniciais foram realizados com etanol anidro. Entretanto, para o teste de durabilidade, utilizou-se etanol em concentração 96% em volume com água (96° GL), haja vista ser a concentração comumente utilizada em postos de combustíveis no Brasil, mimetizando desta forma, em condições ideais, uma situação prática.

Ao final também foi realizado teste de durabilidade do sistema que apresentou o melhor desempenho eletroquímico, neste caso a SOFC a qual continha camada protetora de NiRu. Para tais testes, o sistema foi mantido num potencial de 800 mV sendo tomados, diariamente, espectros de impedância neste potencial bem como curvas de polarização em estado estacionário, a fim de se acompanhar o desempenho temporal do sistema. Após o esgotamento do etanol da seringa, a fim de se preenchê-la novamente com o combustível, a célula foi mantida em H_2 para se evitar despolarizá-la ou até mesmo promover acidentalmente a inversão do potencial.

Os testes eletroquímicos também foram realizados nos laboratórios do CNR/ITAE na cidade de Messina utilizando-se dos materiais de NiRu, e CuBa/GDC para confecção de camadas pré-anódicas em células da empresa ELGOGEN, com cátodo de LSC (Cobaltita de Lantânio dopada com Estrôncio). Estes foram realizados da mesma maneira que os testes levados a cabo no Brasil, sendo o enfoque, entretanto, a utilização de diferentes combustíveis. O material de NiRu foi preparado pela coprecipitação e o material de CuBa/GDC foi preparado pelo método da impregnação de GDC. Os diferentes combustíveis foram utilizados em dias subsequentes, conforme o dispositivo ainda exibia condições de operação. Neste intervalo de tempo foram levantadas curvas de polarização em estado estacionário, diagramas de impedância e cronoamperometrias, a 800 mV.

A Tabela 1 sumariza os testes realizados com cada catalisador e as diferentes células utilizadas

Tabela 1 – Resumo dos testes realizados em células SOFC.

Material	Tipo de Célula	Fabricante da SOFC	Combustível
NiO	ESC	FCM	H_2, EtOH
NiCo	ASC	FCM	H_2, EtOH
NiCu	ASC	FCM	H_2, EtOH
NiRu	ASC	FCM, ELCOGEN	H_2, EtOH, CH_4, $CH_3CH_2CH_3$
NiPd	ASC	FCM	H_2, EtOH
NiRh	ASC	FCM	H_2, EtOH
CuBa/GDC	ASC	ELCOGEN	H_2, EtOH, CH_4, $CH_3CH_2CH_3$

3.6 Ensaios catalíticos

Foram realizadas medidas com um analisador de gases *Pfeiffer Omnia Quadstar* com detector do tipo quadrupolo. Neste caso as medidas foram realizadas

online, em paralelo à saída dos gases, sendo observada a corrente iônica relativa ao fragmento de massa desejado. Salienta-se que esta técnica, isoladamente, possui limitações quanto à identificação dos diversos produtos, não sendo possível distinguir-se entre os compostos de maior complexidade constituintes do fluxo efluente do ânodo, haja vista a superposição dos picos de fragmentos de massas. Além disso, da maneira como foi realizada a medida, também apresentou-se dificultada a quantificação devido à características relacionadas à linha de base do equipamento.

Diante deste cenário, para uma SOFC/ASC com camada protetora de NiRu, operando com etanol, foi levantada uma curva de ganhos de correntes iônicas de fragmentos de massas correspondentes ao H_2 (razão carga/massa, m/z = 2), CH_4 (m/z=14) e CO_2 (m/z = 44). Tais fragmentos de massa, nas condições utilizadas, não apresentaram problemas severos de sobreposição de linhas de corrente iônica. Os ganhos de correntes iônicas foram obtidos em relação ao potencial de célula em operação e comparados ao potencial de circuito aberto. Desta forma para cada potencial de célula foi monitorada a saída dos gases, especificamente as correntes iônicas supra informadas. Após obtidas as correntes iônicas para cada potencial foi utilizada a equação de ganho (eq. 19):

$$G = \frac{I - I_0}{I_0} \qquad \text{(equação 19)}$$

G = ganho
I = corrente iônica da razão carga/massa de interesse em determinado potencial.
I_0 = corrente iônica da razão carga/massa de interesse em potencial de circuito aberto.

A Tabela 2 contém diversos fragmentos de massas para diversos compostos, possivelmente presentes no sistema operando com etanol.

Tabela 2 - Fragmentos de massa para os diversos compostos passíveis de estarem presentes na saída de gases do ânodo de célula SOFC alimentada com etanol

	Razões Carga/Massa																														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
H_2		X																													
H_2O																X	X	X	X	X											
CO												X		X		X												X	X	X	
CO_2												X	X			X						X						X	X		
CH_4												X	X	X	X	X															
Etano														X	X										X	X	X	X	X	X	X
Eteno												X	X	X	X									X	X	X	X	X	X		
Etanol																		X	X							X	X	X	X	X	X
Ácido Acético																												X	X		X
Acetaldeído																								X	X	X	X	X	X	X	
Acetato de Etila														X	X											X	X	X	X	X	X
Ácido Fórmico												X	X			X	X											X	X	X	
Metanol																		X										X	X	X	X
Aldeído Fórmico													X	X	X													X	X	X	

	Razões Carga/Massa (cont.)																														
	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62
H_2																															
H_2O																															
CO																															
CO_2													X	X	X																
CH_4																															
Etano																															
Eteno																															
Etanol	X										X	X		X	X	X															
Ácido Acético										X	X	X	X	X	x																
Acetaldeído										X	X	X	X	X																	
Acetato de Etila											X	X	X	X	X														X	X	
Ácido Fórmico											X	X	X	X	X														X	X	X
Metanol	X	X											X	X	X	X	X														
Aldeído Fórmico																															

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos eletrocatalisadores

Os eletrocatalisadores à base de Ni foram sintetizados pelos métodos de decomposição de oxalato por boridreto de sódio, coprecipitação de oxalatos e por impregnação, conforme explanado em seção prévia. Os diferentes métodos de preparação podem produzir materiais com características distintas com respeito à morfologia das partículas, composição, liga metálica, domínios cristalinos predominantes, dentre outras. Nesta seção e suas subseções serão apresentados os resultados dos testes realizados com a finalidade de se caracterizar estes materiais, previamente à utilização em células.

4.1.1 Fluorescência de Raios-X

Na Tabela 3 encontram-se as concentrações, em porcentagens relativas aos átomos dos metais, para cada material sintetizado. Observa-se que as concentrações obtidas entre os metais encontram-se próximas às nominais, ou seja, 50% em átomos para os materiais de NiCo, NiCu, NiRu, e 5% em átomo de Pd e de Rh e, no caso de CuBa/GDC, foi obtida a concentração de 1,3% de Ba e 98,7 % de Cu, em átomos, bem como 45% de CuBa e 55% de GDC em proporções mássicas.

Tabela 3 - Concentrações entre os metais dos materiais estudados, como obtido pelo método de fluorescência de Raios-X.

	% Ni	**% M**
NiCo	48,9	51,1
NiCu	55,2	44,8
NiRu	57,5	42,5
NiRh	95,0	5,0
NiPd	95,2	4,8

4.1.2 Difração de Raios-X

Para identificação das fases cristalinas presentes na amostra e o cálculo do tamanho médio de cristalito foram obtidos difratogramas para todos os materiais sintetizados, após os tratamentos térmicos, tendo-se em vista que os tratamentos térmicos refletem condições similares às quais o ânodo fora submetido em condições de teste com o combustível H_2. Na Tabela 4 abaixo estão os dados cristalográficos de padrões dos materiais em estudo, obtidos da base cristalográfica PDF-2 da "ICDD – The International Centre for Diffraction Data".

Tabela 4 - Parâmetros cristalográficos dos metais Ni, Ru, Co, Cu, Pd e Rh e alguns de seus óxidos

	# PDF	Sistema	Grupo Espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)
NiO	47-1049	Cúbico	Fm-3m	4,1771	-	-
Co_3O_4	42-1467	Cúbico	Fd-3m	8,0837	-	-
CuO	48-1548	Monoclínico	C2/C	4,6883	3,4229	5,1319
PdO	41-1107	Tetragonal	P42/mmc	3,0456	-	5,3387
Rh_2O_3	76-0148	Romboédrico	R-3c	5,45	-	-
RuO_2	71-2273	Tetragonal	P42/mnm	4,49190	-	3,10660
GDC	50-0201	Cúbico	Fm-3m	5,4205		
Ni^0	04-0850	Cúbico	Fm-3m	3,5238	-	-
Co^0	15-0806	Cúbico	Fm-3m	3,5447	-	-
Cu^0	04-0836	Cúbico	Fm-3m	3,6150	-	-
Ru^0	06-0663	Hexagonal	P63/mmc	2,7058	-	4,2819
C (graf)	41-1487	Hexagonal	P63/mmc	2,4704	-	6,7244

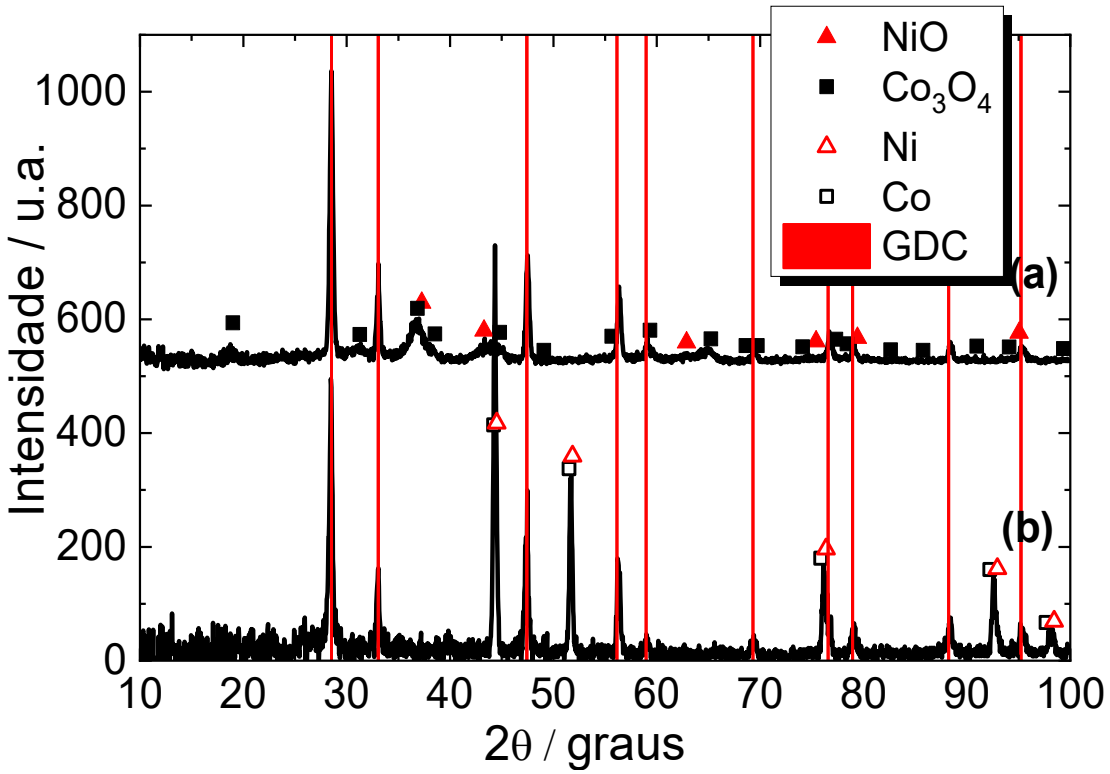
Além disso, dada a importância em catálise do tamanho dos domínios cristalinos e das partículas, com os difratogramas a serem apresentados a seguir foram estimados os TMC[73] dos óxidos, obtidos após tratamento térmico, utilizando-se a equação de Scherrer (equação 18).

Na Figura 15 encontram-se os difratogramas obtidos para o material de NiCo. É possível observar a presença de fases cristalinas correspondentes ao NiO, do tipo bunsenita, de estrutura cúbica e grupo espacial Fm-3m ("Rock-Salt") e de um óxido misto de Co^{2+} e Co^{3+}, Co_3O_4, com estrutura de sistema cúbico e grupo espacial Fd-3m ("diamond"). Apesar de ambos os óxidos pertencerem ao mesmo sistema cristalino, suas celas unitárias diferem substancialmente, sendo o parâmetro de rede

"a" quase 2 vezes maior para Co_3O_4 se comparado com NiO (8,0837 e 4,1771 Å, respectivamente), tornando improvável a formação de um óxido misto de Ni e Co, neste caso, tal como observado pela segregação dos picos.

Após a realização de tratamento térmico em atmosfera de H_2 não é possível observar-se a presença de picos referentes a fases segregadas dos metais Ni e Co, mas sim picos de reflexão em valores intermediários aos dos dois metais. Além disso, sabe-se que ambos os metais, Ni e Co, apresentam a mesma estrutura cristalina (sistema cúbico, grupo espacial Fm-3m) e possuem parâmetros de rede muito próximos (3,5238 e 3,5447 Å para o níquel e cobalto, respectivamente). Tais informações são sugestivas de formação de liga metálica entre Ni e Co, ou seja, em condições redutoras e com elevadas temperaturas, similarmente ao que ocorre na superfície anódica da SOFC, tem-se que, no caso deste material, a espécie metálica predominante é composta por provável liga de NiCo.

Figura 15 - Difratogramas de Raios-X para material contendo Ni e Co



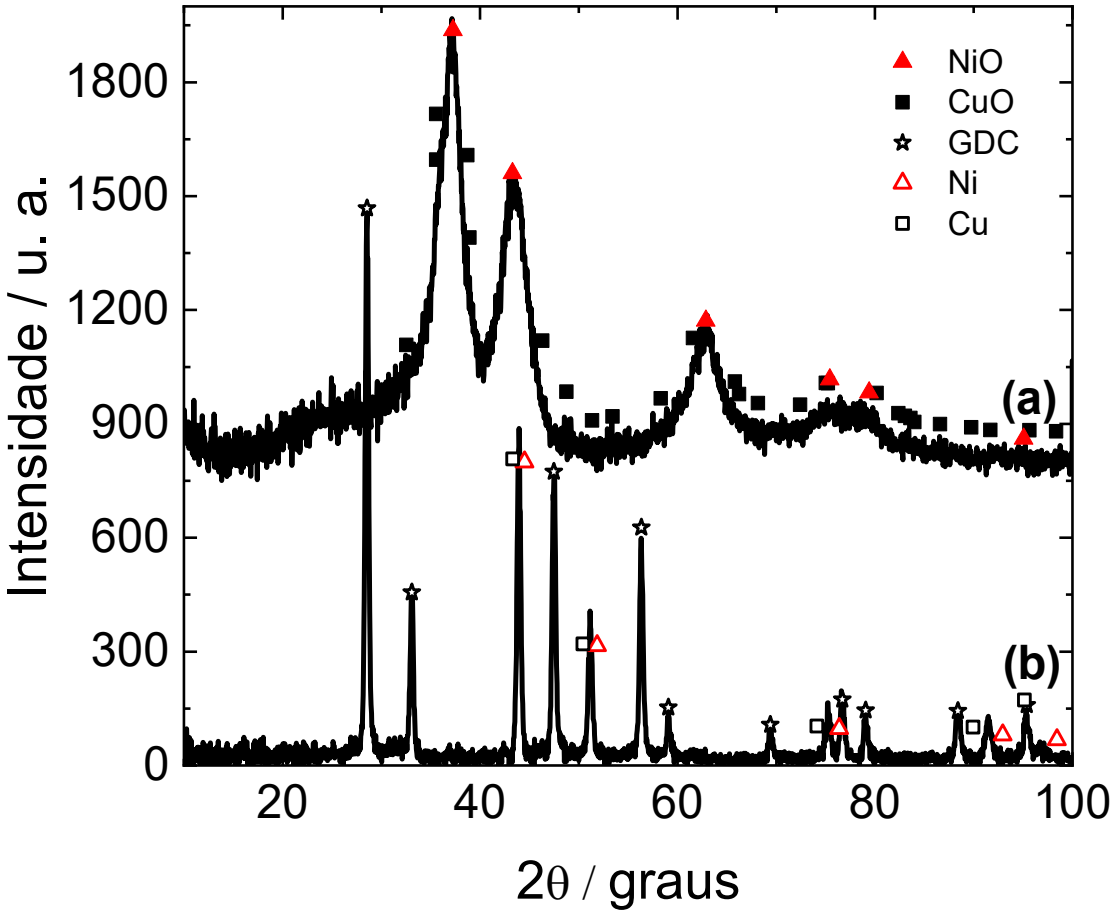
Legenda: (a) após calcinação e subsequente moagem com GDC (b) após moagem com GDC e tratamento térmico em atmosfera redutora de H_2 a 600 °C.

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 16 estão os difratogramas para os materiais contendo Ni e Cu. Neste caso observa-se que após tratamento térmico em atmosfera oxidante há a presença majoritária de picos de reflexões relativos à espécie NiO do tipo bunsenita, tal como no caso do material de NiCo, estando estes picos com alargamento pronunciado, comumente observado em difrações de pó de nanopartículas. Além disso também nota-se nestes picos certa assimetria, provavelmente decorrente da presença de outros picos de reflexão, possivelmente de CuO na fase tenorita e que, devido às larguras de ambos, convoluem-se. Tal fato é sugestivo de que neste caso também não ocorreu a formação de óxido misto contendo Ni e Cu. Tal fato é corroborado pela informação de que a tenorita apresenta-se com sistema cristalino monoclínico e grupo espacial C2/C, ou seja, características muito distintas das observadas para o NiO bunsenita, que conforme acima já descrito possui o sistema cristalino cúbico e grupo espacial Fm-3m, tornando improvável a formação de um óxido misto de Ni e Cu.

Após este material ter sido tratado termicamente em atmosfera de H_2 é possível observar a existência de picos com características que indicam a formação de liga metálica entre Ni e Cu. Assim como o Co, o Cu metálico também é um forte candidato à formação de liga metálica com o Ni, possuindo uma cela unitária pertencente ao sistema cúbico e seu grupo espacial é o Fm-3m, com parâmetro de rede “a” igual a 3,6150 Å, muito próximo ao do cobre. Estes dados sugerem, portanto, que durante a operação da SOFC, no seu ânodo contendo camada protetiva composta por Ni e Cu há, na verdade, a presença de uma liga metálica de Ni e Cu quando a atmosfera apresenta característica predominantemente redutora.

Figura 16 - Difratogramas de Raios-X para material contendo Ni e Cu

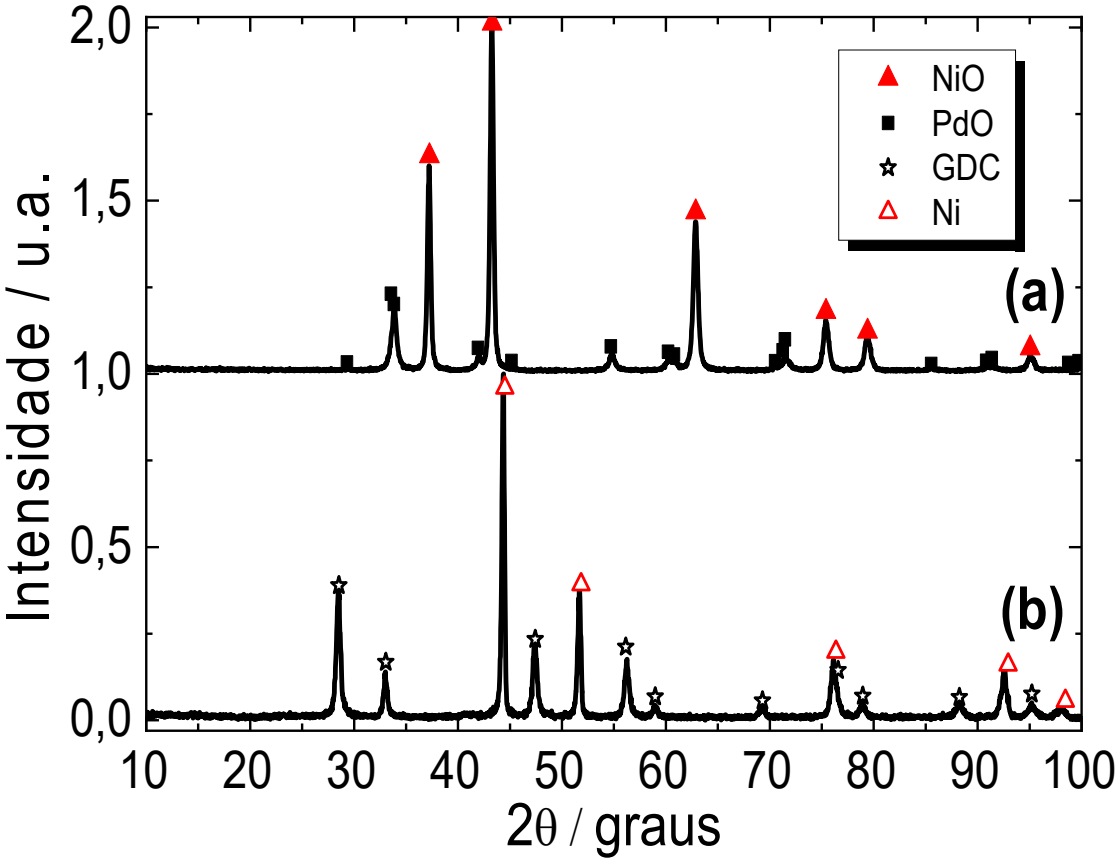


Legenda: (a) após tratamento térmico sob fluxo de ar sintético (b) e após moagem com GDC e tratamento térmico em atmosfera redutora de H_2 a 600 °C .

Fonte: Autoria própria

Na Figura 17 encontra-se o difratograma de Raios-X obtido do material baseado em Ni e Pd, enquanto na Figura 18 encontra-se o difratograma de Raios-X obtido do material baseado em Ni e Rh. Ambos os materiais foram sintetizados ao se impregnar os precursores dos metais de interesse em pó de NiO e submetendo-se este NiO impregnado a tratamento térmico sob fluxo de ar sintético, sendo o interesse final obter-se a concentração de 5% em mols do segundo metal.

Figura 17 - Difratogramas de Raios-X para material contendo Ni e Pd, após preparação e tratamento térmico a 600°C, sob fluxo de ar sintético.



Legenda: (a) após tratamento térmico sob fluxo de ar sintético (b) e após moagem com GDC e tratamento térmico em atmosfera redutora de H_2 a 600 °C .

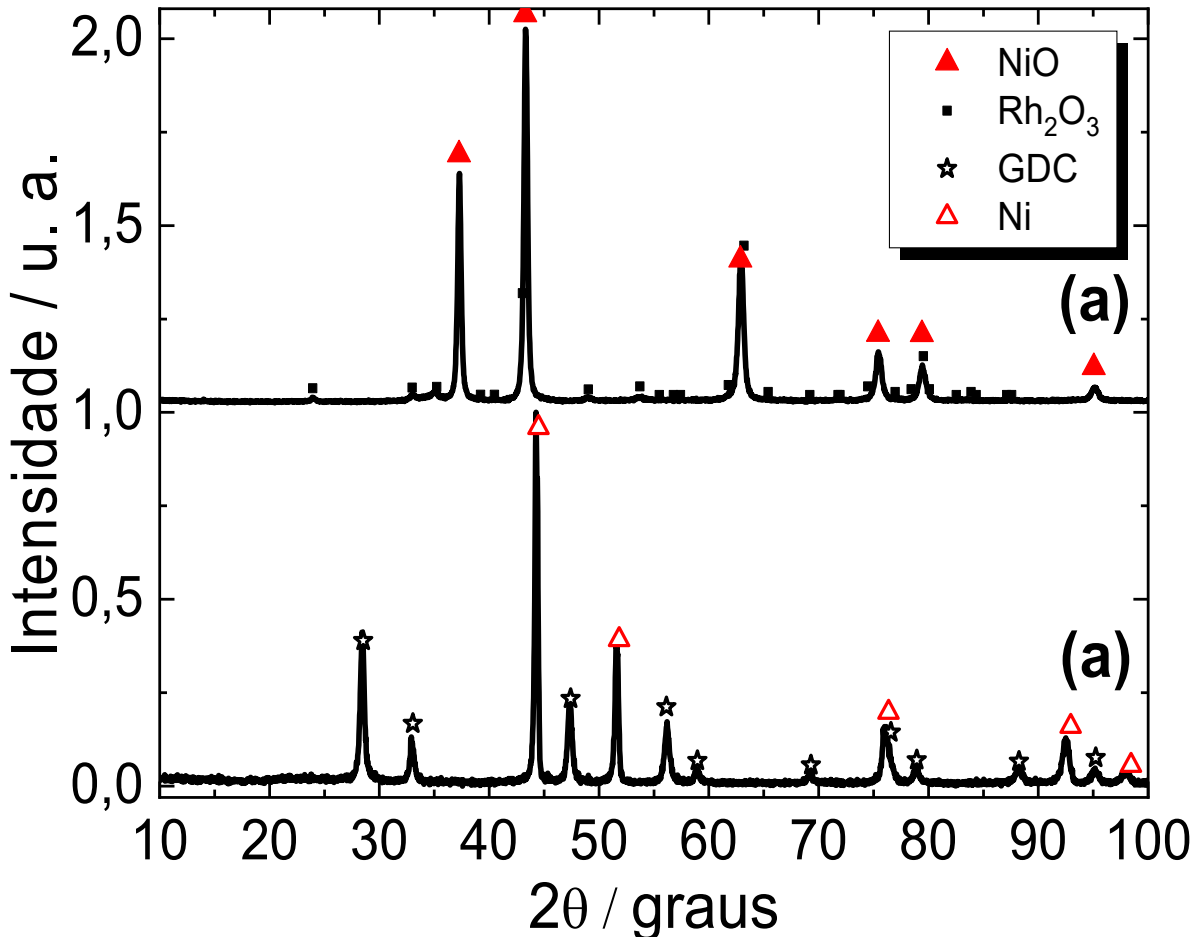
Fonte: Autoria própria

Em ambos os casos é possível observar, no caso do tratamento em atmosfera oxidante, os picos de difração de NiO e do óxido do segundo metal, sendo este em menor intensidade se comparado ao NiO, haja vista a sua menor concentração. Há também homogeneidade em relação aos picos das espécies presentes, não havendo picos referentes aos precursores, indicando que a temperatura de 600 °C foi suficiente para produzir os óxidos cristalinos de interesse. Também, nestes casos, não se observa a formação de óxido misto, estando todos os picos dos óxidos presentes e não deslocados dos seus ângulos de difração esperados. Ressalta-se que a formação de óxido misto não era esperada, haja vista a grande diferença nas características dos retículos cristalinos de todos os materiais, conforme indicado na Tabela 4, acima.

Após o tratamento térmico em atmosfera redutora observam-se somente reflexões correspondentes ao Ni metálico e ao GDC. Tal fato sugere que o segundo

metal (tanto o Rh quanto o Pd), em sua forma reduzida, apresentou elevada dispersão sobre as partículas de Ni e/ou GDC. Além disso, outro fator que contribui para a não observação destes picos de reflexões é a baixa concentração destes metais cujos picos, possivelmente, não apresentam intensidade suficiente para distinguirem-se da linha de base.

Figura 18 - Difratogramas de Raios-X para material contendo Ni e Rh após preparação e tratamento térmico a 600°C, sob fluxo de ar sintético.



Legenda: (a) após tratamento térmico sob fluxo de ar sintético (b) e após moagem com GDC e tratamento térmico em atmosfera redutora de H_2 a 600 °C .

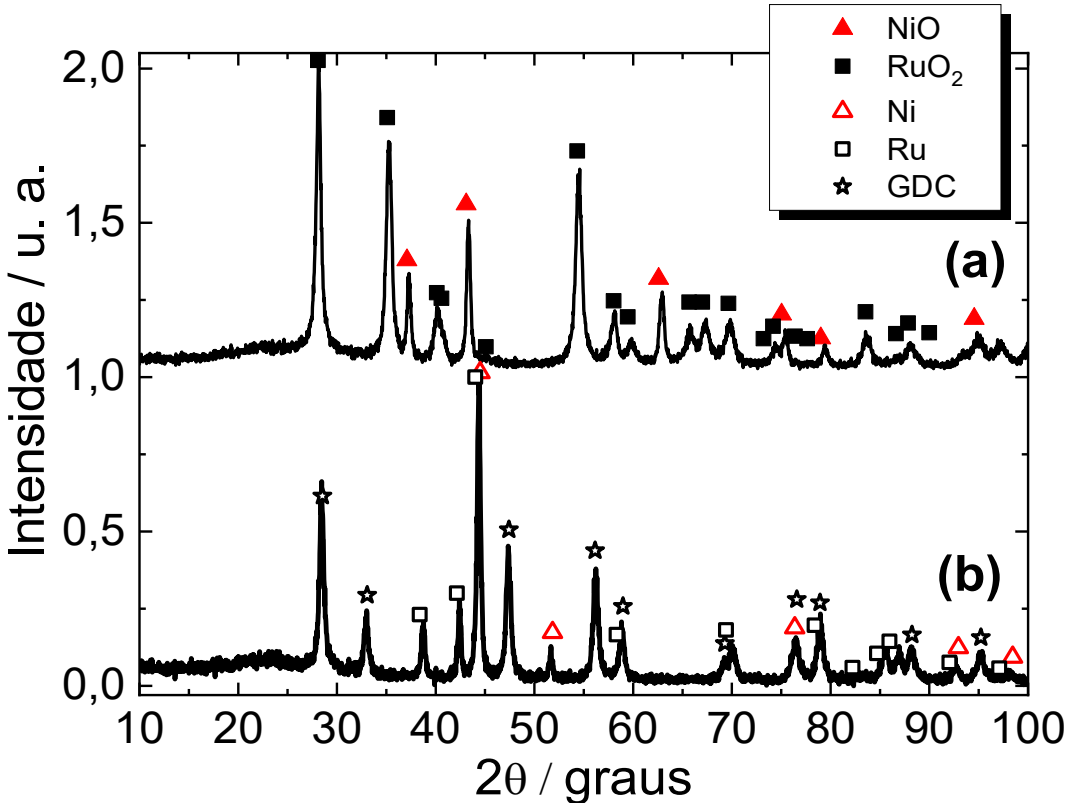
Fonte: Autoria própria.

Na Figura 19 estão os difratogramas para o material contendo Ni e Ru. Após tratamento térmico sob fluxo de ar sintético, promoveu-se a decomposição dos precursores, sendo observáveis somente os picos referentes às reflexões em RuO_2 e NiO, em sua forma de bunsenita. Não é observada a formação de um óxido misto de Ru e Ni, o que já era esperado devido ao diferente sistema cristalino dos dois óxidos.

Este material à base de Ru e Ni pode apresentar características de interesse no que diz respeito à tolerância à formação de coque. Devido ao diferente estado de oxidação que Ni e Ru apresentam em seus óxidos NiO e RuO_2, este material bimetálico pode possuir vacâncias de oxigênio para equilibrar a diferença de cargas, facilitando a difusão de oxigênio à superfície das partículas, sendo este efeito, provavelmente, benéfico à oxidação de espécies superficiais possivelmente formadoras de coque[56,74,75].

Após tratamento térmico em atmosfera redutora são observáveis somente os picos referentes aos metais segregados Ni e Ru bem como referente ao GDC. Observa-se que, no caso do Ru, houve um pequeno deslocamento dos picos de reflexões para menores ângulos de Bragg, sugerindo uma expansão do retículo cristalino, a qual pode ter ocorrido pela inserção de, por exemplo, Ni em sua célula unitária.

Figura 19 - Difratogramas de Raios-X para material contendo Ni e Ru



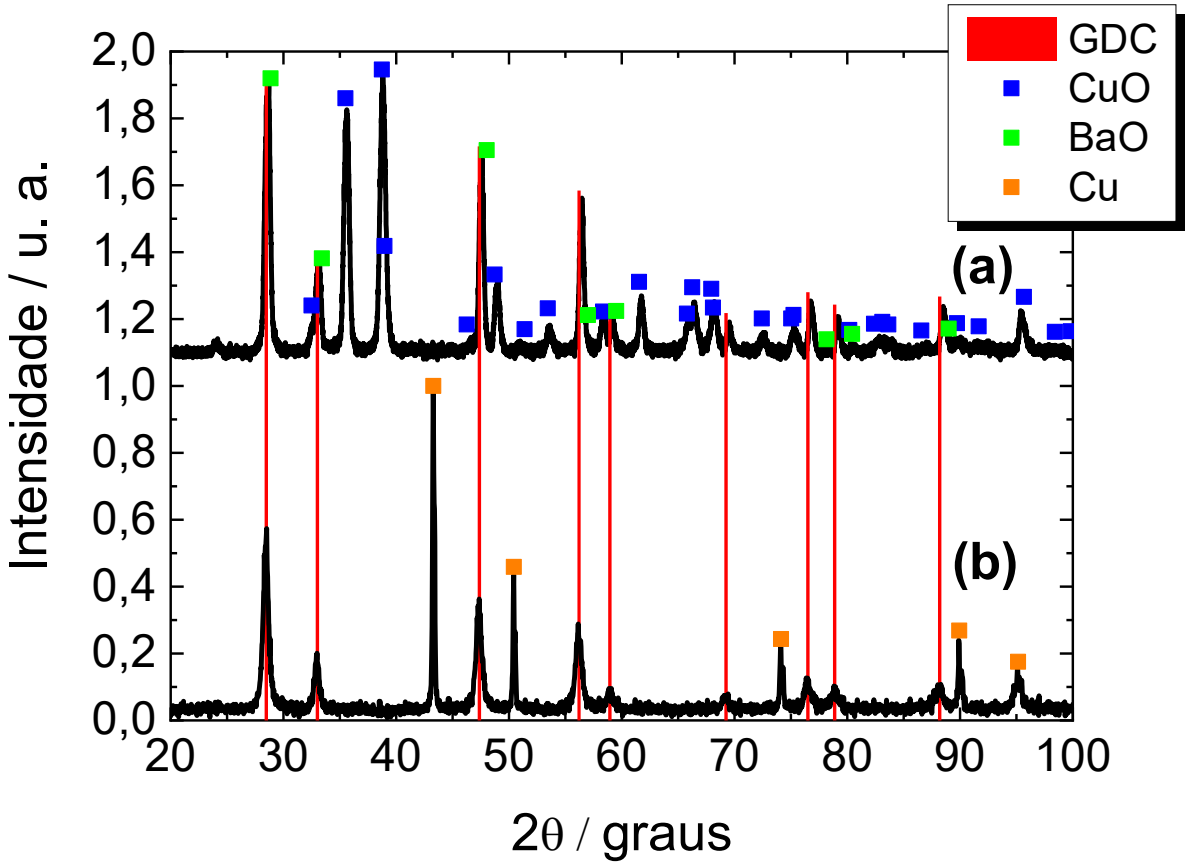
Legenda: (a) após tratamento térmico sob fluxo de ar sintético (b) e após moagem com GDC e tratamento térmico em atmosfera redutora de H_2 a 600 °C .

Fonte: Autoria Própria

Na Figura 20 encontra-se o difratograma de Raios-X para o material de Ba e Cu suportado em GDC e sintetizado pelo método da impregnação úmida. Trata-se do difratograma do pó deste material, após o tratamento térmico em atmosfera oxidante, a 600 °C. Não é possível observar com clareza a presença de picos de difração referentes à fase cristalográfica de BaO, mas tão somente indicativos da sua presença. Dado o método de síntese utilizado, que não envolveu etapa de lavagem/filtração e sabendo-se que o óxido de Ba não apresenta volatilidade, bem como valendo-se dos resultados obtidos por XRF, presume-se que o BaO encontra-se presente como um material amorfo, ou houve inserção do íon Ba^{2+} no retículo cristalino do GDC ou, até mesmo, dada sua reduzida quantidade, pode não ter sido suficiente para a detecção por este método. Usualmente, quando há inserção de uma espécie em um retículo cristalino, pode ocorrer um aumento ou uma diminuição em seus parâmetros de rede, refletindo-se no deslocamento do pico de difração para menores ou maiores valores de ângulos, respectivamente. Entretanto, por estar presente em nível dopante, não foi possível observar alterações relevantes com a precisão utilizada para esta medida. Também observa-se a presença de picos de difração correspondentes à presença da fase Tenorita de CuO, decorrente da decomposição de seu precursor.

Após o tratamento térmico em atmosfera redutora houve a redução do CuO a Cu metálico. Entretanto, da mesma maneira, não observam-se picos de reflexões referentes ao Ba, fato sugestivo de sua elevada dispersão, incorporação ou pela pequena quantidade, impossibilitando sua detecção.

Figura 20 - Difratograma de Raios-X para material contendo Ba e Cu, suportados em GDC



Fonte: Autoria própria

Nos casos em que foi observada boa definição dos picos de difração, ou seja, cujos picos de reflexão não se encontravam sobrepostos a outros e também apresentaram uma simetria que possibilitou um ajuste não linear de curva a fim de se obterem os parâmetros de interesse para se utilizar na equação de Scherrer, procedeu-se ao cálculo dos tamanhos médios dos cristalitos das referidas fases cristalográficas. Os resultados são apresentados na Tabela 5, abaixo. Como pode-se discutir anteriormente, somente após a redução dos materiais foi possível alcançar tais características.

Tabela 5 - Tamanhos médios de cristalitos (TMC) para os materiais sintetizados, quando possível o cálculo.

Amostra	Fase	Centro do pico de difração (graus)	TMC (nm)
NiCo	NiCo	44,3	26,1
NiCu	NiCu	44,0	19,8
NiPd	NiO	37,2	22,6
	PdO	33,9	14,9
	Ni	51,7	24,7
NiRh	NiO	37,2	22,9
	Rh_2O_3	49,0	11,1
	Ni	51,6	24,6
NiRu	NiO	37,3	22,2
	RuO	38,5	15,3
	Ni	51,7	47,0
	Ru	38,7	19,5

Os valores obtidos foram utilizados para constatar a natureza nanométrica dos domínios cristalinos dos catalisadores em estudo. Todos os materiais apresentam cristalitos ao redor de 20 nm, ou seja, dentro do nível nanométrico, sendo adequados para utilização em catálise[71]. A fase de NiO apresentou o tamanho de cristalito aproximadamente constante, em torno de 22 nm, enquanto que para as fases de óxidos dos metais nobres, o TMC foi menor, situando-se ao redor ou até mesmo abaixo de 15 nm. Entretanto, no caso do material de NiRu, observa-se o tamanho de cristalito de 51,7 nm para a fase Ni metálica. Apesar disto a fase de Ru metálico apresentou tamanho médio de cristalino 19,5 nm.

Para a preparação das camadas protetoras anódicas, sabendo-se do efeito de coalescência de domínios cristalinos em altas temperaturas, todos materiais foram misturados fisicamente com cerâmica GDC que, dentre outras funções, apresenta efeito estabilizador sobre os materiais catalíticos.

4.1.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Após os testes eletroquímicos realizados com todos os materiais e utilizando-se diferentes biocombustíveis, como será visto adiante, elegeu-se o material de NiRu para um estudo detalhado por MET, devido ao fato de este ter-se mostrado como o material que apresentou um bom desempenho e estabilidade frente a oxidação destes

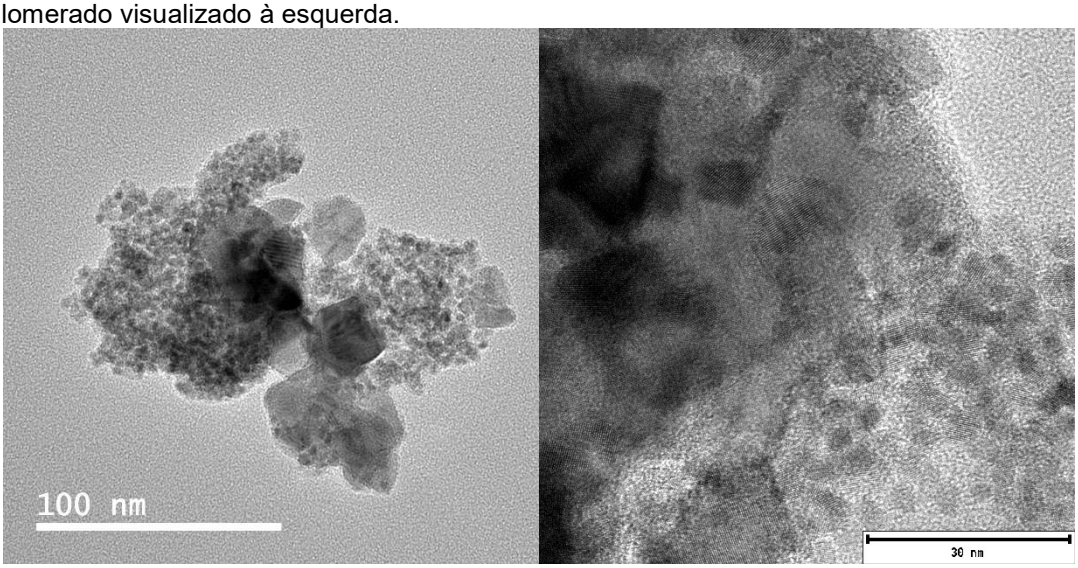
biocombustíveis, notadamente o etanol. Desta forma os testes de microscopia tiveram como objetivo a observação de suas características morfológicas e, se possível, efetuar a correlação com o seu comportamento.

Para tal feito foram obtidas microfotografias deste material após calcinação realizada imediatamente posterior à síntese, bem como após tratamento térmico em atmosfera redutora. Além disso, após terem sidos realizados todos os testes eletroquímicos com etanol, a célula foi fraturada ao meio, sendo uma de suas metades utilizada para os testes de microscopia eletrônica de varredura, enquanto a outra metade teve seu ânodo raspado para a recuperação do pó catalítico, o qual foi, por sua vez, utilizado para obtenção de microfotografias em microscópio eletrônico de transmissão. Estes resultados, por sua vez, serão apresentados nas subseções a seguir.

4.1.3.1 MET – Após calcinação

Na Figura 21 encontram-se duas micrografias obtidas das partículas de NiRu após calcinado e após moagem com GDC. As partículas com morfologia arredondada tratam-se das de cerâmica GDC, enquanto as partículas com maiores dimensões tratam-se das dos óxidos de Ni e Ru. As medições realizadas permitem inferir que as partículas, apesar de aglomeradas, apresentam tamanho entre 18 e 25 nm, próximos àqueles obtidos para os cristalitos utilizando-se a equação de Scherrer. Tais constatações demonstram que, apesar do sucesso do método sintético utilizado para se obter a concentração desejada do material, tem-se uma falta de homogeneidade deste, além do tamanho da partícula, o qual apesar de não apresentar dimensões exageradamente elevadas ainda poderiam ser diminuídas.

Figura 21 - Micrografia obtida das partículas do material de NiRu calcinado. À direita tem-se ampliação do aglomerado visualizado à esquerda.

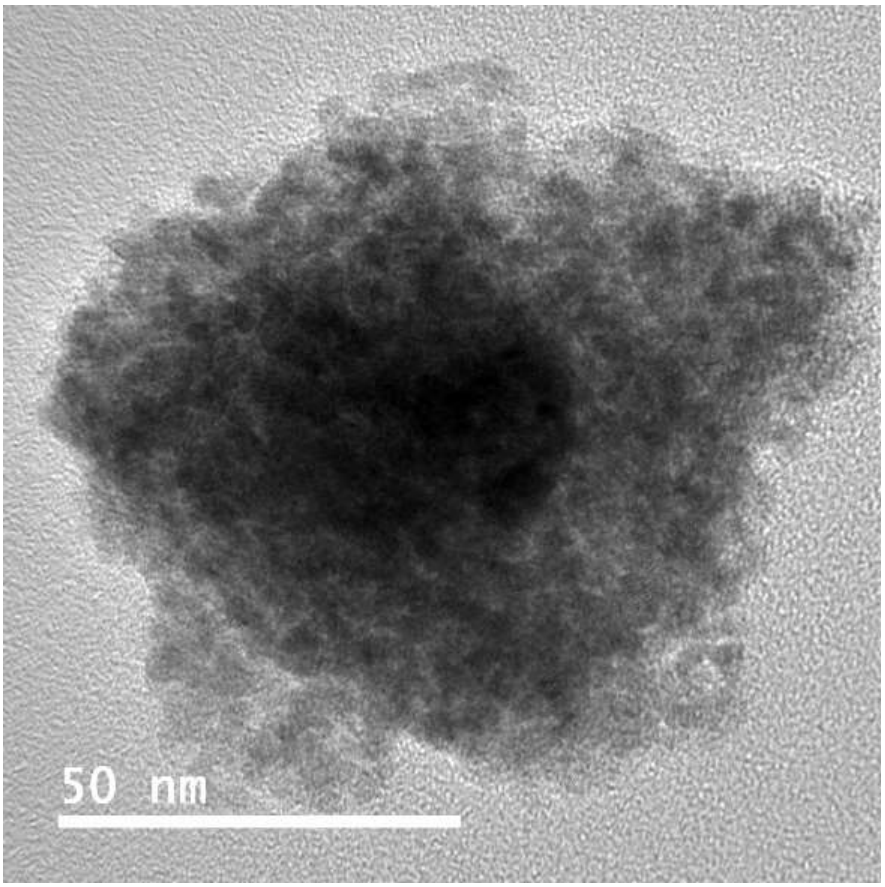


Fonte: Autoria própria

4.1.3.2 MET – Após Redução

Na Figura 22, encontram-se microfotografias do material após a redução em atmosfera de H_2. Observa-se uma melhor dispersão das partículas de GDC ao redor da partícula de NiRu. Entretanto também se observa que houve um aumento nas suas dimensões. Neste caso tem-se uma partícula aproximadamente esférica, com diâmetro de 35 nm. Tal aumento do tamanho da partícula do material de NiRu pode ter ocorrido devido à insuficiente dispersão do material cerâmico ao redor do material de NiRu. Como sugestão para evitar tal fenômeno sugere-se que a rota sintética adote a adição de GDC já na sua primeira etapa, ou seja, na presença dos precursores metálicos e previamente ao processo de calcinação. Tal situação poderia promover a melhor dispersão dos materiais e, havendo a presença da cerâmica já no início do processo, evitar-se a coalescência das partículas do catalisador.

Figura 22 - Micrografia obtida das partículas do material de NiRu tratado em H_2

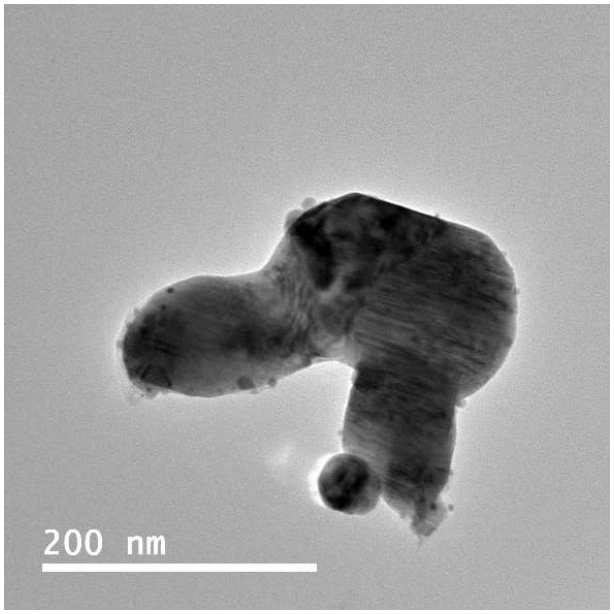


Fonte: Autoria própria

Na Figura 23 há a micrografia de uma partícula da qual foi realizado o mapeamento elementar utilizando-se a técnica de EDS (Figura 24) em conjunto com a técnica de TEM, onde visualiza-se a densidade de átomos referentes aos elementos indicados. Observa-se que a partícula de maior dimensão e com características disformes, neste caso, trata-se da cerâmica de GDC, contendo ao seu redor partículas esféricas, que os mapeamentos de EDS indicam conter somente os elementos Ni e Ru. Desta maneira confirma-se que houve boa dispersão entre Ni e Ru. Tais partículas apresentam dimensão variada, entre 45 a 8 nm. Estas características reforçam a sugestão da necessidade de adoção de um componente controlador do crescimento da partícula já no processo inicial de preparação do catalisador.

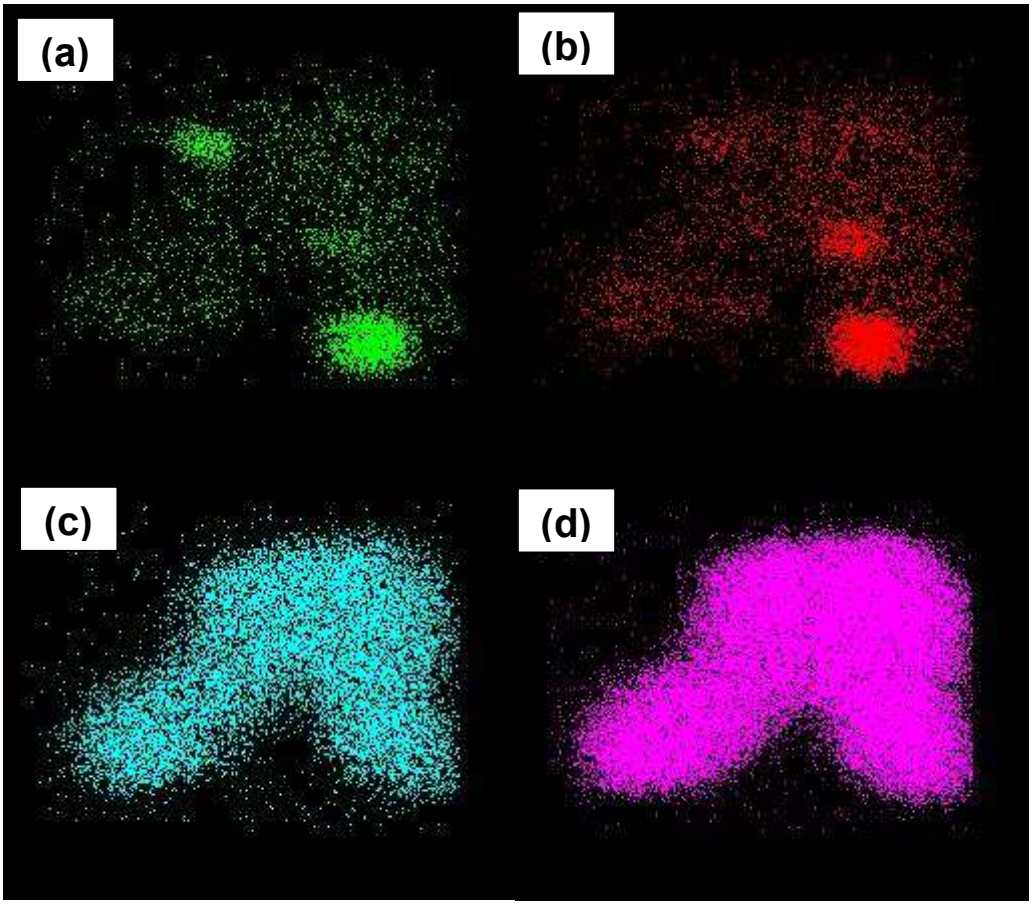
Foram também realizados experimentos de MET com o catalisador após a sua utilização na célula. Tais resultados serão apresentados oportunamente em seção posterior, após os testes eletroquímicos.

Figura 23 - Micrografia obtida de uma partícula cerâmica contendo partículas de NiRu, após tratamento em H_2.



Fonte: Autoria própria

Figura 24 - Mapeamento elementar realizado nas partículas da Figura 23



Legenda: (a) Ni (b) Ru (c) Gd (d)Ce
Fonte: Autoria própria

4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Com a finalidade de se verificar a morfologia da célula a combustível, especialmente após a operação com etanol, visando-se caracterizarem-se os fatores que porventura contribuam para a sua degradação, foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura. Para tanto, após os testes de interesse terem sido levados a cabo, a célula foi fraturada sendo então alguns fragmentos utilizados para se obterem microfotografias da superfície anódica e também da seção transversal. Os resultados destes experimentos serão apresentados logo após os seus testes eletroquímicos, visando-se assim estabelecerem-se relações entre o comportamento eletroquímico observado e a microestrutura da célula a combustível, em especial no tocante ao seu ânodo. Foram realizados tais experimentos com uma SOFC do tipo ESC e também com uma SOFC do tipo ASC. No caso da SOFC do tipo ASC escolheu-se aquela a qual continha o material a base de NiRu como camada pré-anódica, haja vista os promissores resultados obtidos quando da operação com etanol como combustível.

4.2 Desempenho eletroquímico

4.2.1 SOFC do tipo ESC

Na Figura 25 estão as curvas de polarização obtidas com células suportadas em eletrólito (SOFC/ESC). Mesmo operando com hidrogênio as densidades de corrente obtidas são inferiores que as observadas em células SOFC/ASC (ver abaixo). Isto deve-se, principalmente, ao maior efeito de queda Ôhmica introduzido pela maior espessura do eletrólito. Numa célula do tipo SOFC/ESC os materiais eletródicos são depositados sobre uma espessa e densa pastilha de material eletrolítico, a qual servirá de suporte físico para todo o restante dos componentes. Desta forma há maior resistência elétrica devida à migração iônica apresentar-se dificultada.

Já no caso de uma célula SOFC/ASC o eletrólito é depositado sobre uma espessa e porosa pastilha de material anódico, o qual, neste caso, apresenta-se como o suporte físico de todos os componentes da célula. Assim, nesta última configuração, possibilita-se que o eletrólito seja depositado com a menor espessura possível sobre a camada anódica, diminuindo, portanto, a resistência devido ao transporte iônico. Abaixo é discutido o processo de transporte iônico nestes materiais.

O processo de transporte iônico nas células SOFC estudadas neste trabalho se dá através das vacâncias de oxigênio presentes em determinados materiais, como YSZ e GDC[31,54]. Entretanto, trata-se de um processo lento, devido principalmente ao tamanho do íon transportado, sua elevada carga e os diferentes mecanismos de transporte (no interior dos grãos cerâmicos ou nas suas interfaces). Portanto, de maneira geral, quanto menor o caminho a ser percorrido pelo íon O^{2-} , ou seja, menos espessa a camada eletrolítica, mais eficiente será o desempenho de uma célula SOFC.

Cumpre ressaltar que, além de um mais eficiente transporte iônico, uma característica pertinente à praticidade operacional de células SOFC/ASC é a maior resistência mecânica do sistema visando-se, numa primeira feita, a produção de pastilhas de células com elevada espessura e sem comprometimento apreciável do desempenho. Tal característica é pertinente para a utilização em larga escala destes dispositivos, uma vez que possibilitariam a operação em sistemas móveis,

aumentariam a resistência a variações por exemplo de temperatura, pressão e demanda de carga, além de facilitar a manutenção do sistema.

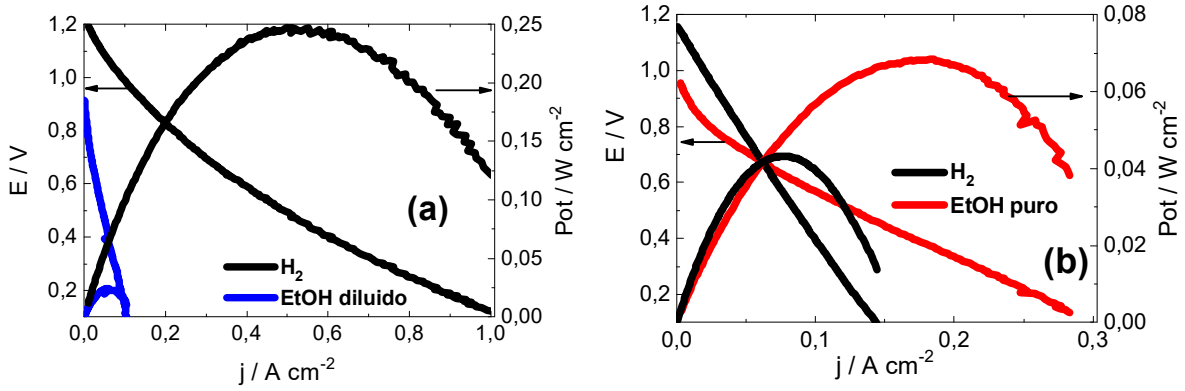
No presente estudo foi observada a baixa resistência mecânica das células SOFC/ESC. Apesar de serem pastilhas relativamente espessas, haja vista o fato de serem produzidas a partir de pastilhas de eletrólitos, visam-se sempre obter-se a menor espessura possível deste. Além disso, a elevada densidade do material pode propiciar maiores dificuldades relacionadas à expansão térmica e resistências de torção/tração.

Para os testes com SOFC/ESC foram utilizadas células comerciais denominadas de “NextCell”, comercializadas pela empresa “Fuel Cell Materials”. Tais células consistem numa espessa camada de eletrólito de YSZ, já contendo em um dos lados depositado o cátodo de LSM e encontrando-se sua outra face desprovida de material anódico. Para os efeitos deste trabalho, iniciaram-se os estudos utilizando-se de material de NiO em pó obtido comercialmente e misturado fisicamente com GDC, da mesma maneira que descrito para a deposição das camadas pré-anódicas. Depositou-se o material no anodo utilizando-se de aerógrafo e realizou-se a sinterização à temperatura de 1000 °C, sem controle de atmosfera.

As curvas da Figura 25a foram obtidas com células distintas (apesar de mesmo tipo, ESC) das obtidas na Figura 25b, pois após a obtenção da curva de polarização com etanol a célula unitária fraturou-se espontaneamente, inviabilizando demais testes eletroquímicos. Tal fato deve-se, provavelmente, a estresses mecânicos decorrentes da formação de carbono, da variação do fluxo/pressão do combustível de entrada ou até mesmo da ocorrência de diversas reações sobre o eletrodo.

Na Figura 25a observa-se o pífio desempenho na presença de etanol diluído, se comparado com a potência máxima obtida ao se utilizar hidrogênio puro, sendo obtida potência máxima ao redor de 25 mW cm^{-2} no primeiro caso e de 250 mW cm^{-2} no segundo. As causas para tal discrepância podem ser entendidas pela possível reoxidação anódica devido à presença de espécies oxigenadas do combustível, do fluxo de combustível no ânodo somado à formação de carbono. Tais fatores podem ter contribuído para o surgimento de falhas estruturais na célula unindo, portanto, o compartimento catódico ao anódico e promovendo uma sensível desativação do sistema, observada pelo baixo desempenho.

Figura 25 - Curvas de polarização em estado estacionário de células ESC



Legenda: (a) utilizando-se ou H_2 ou EtOH na diluição de 1:1 em mols de H_2O; (b) utilizando-se H_2 puro ou EtOH anidro.

Fonte: Autoria Própria

Na Figura 25b observa-se um comportamento inverso ao apresentado na Figura 25a, sendo o maior desempenho da célula obtido quando foi utilizado etanol puro como combustível, com densidade de potência máxima próxima a 70 mW cm^{-2}, se comparada com a operação com H_2, atingindo em torno de 45 mW cm^{-2}. Além disso também pode-se observar que as densidades de corrente obtidas neste segundo caso foram, de maneira geral, inferiores àquelas apresentadas na Figura 25a.

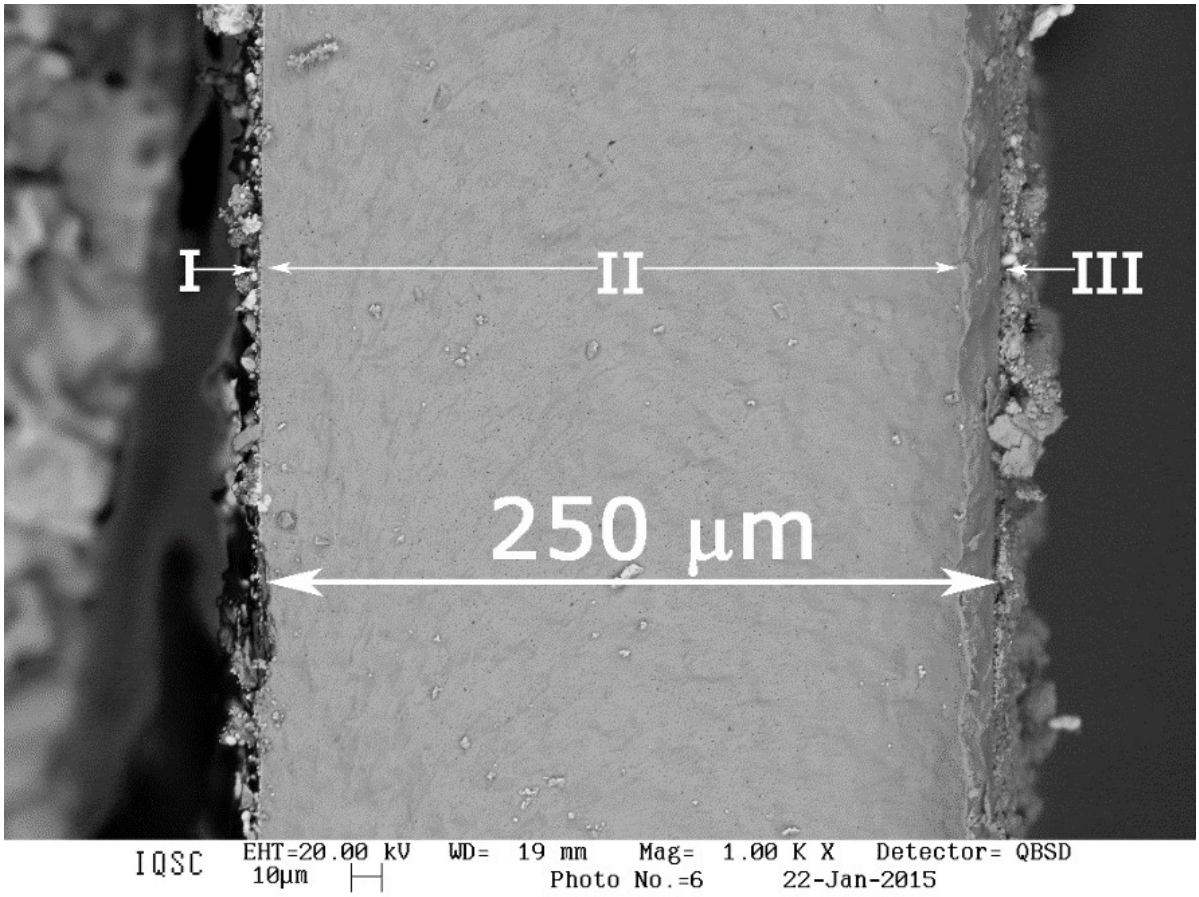
Tal comportamento pode ser explicado tanto pela reduzida fixação do material utilizado como ânodo ao eletrólito quanto pela baixa aderência dos contatos elétricos sobre o ânodo. Tais situações impõem ao sistema uma maior resistência elétrica. Após a operação com etanol houve a formação de carbono. Tal material usualmente acumula-se entre os contatos elétricos e também em toda a região anódica. Sua presença pode ter produzido melhoria na condução eletrônica do sistema, fato este que se refletiu, num primeiro momento, como uma melhoria no desempenho.

Após os testes eletroquímicos, ao se retirar a célula do suporte cerâmico que a envolvia, verificou-se que a pasta cerâmica de vedação havia se expandido e obstruído parcialmente o fluxo de combustível à superfície anódica. Este fator também pode ter sido o responsável pelo baixo desempenho observado. Além disso, ao final da curva de polarização com etanol, tanto diluído quanto etanol puro, foram observadas rachaduras na célula. Especula-se que estas rachaduras podem ter ocorrido com maior facilidade devido principalmente à reduzida espessura total da

célula SOFC/ESC comercializada como “Nextcell”, não sendo adequada a sua operação em condições extremas como as estudadas. Ao se diminuir o potencial da célula na presença de etanol as reações de oxidação, altamente exotérmicas, podem ter se intensificado aumentando a temperatura local nos eletrodos. O gradiente de temperatura atingido entre o centro da célula e suas bordas pode ter provocado estresse suficiente para promover uma rachadura no sistema. Neste caso, apesar da visível formação de coque, aparentemente este não foi o responsável pela desativação do sistema.

Na Figura 26 encontra-se uma micrografia da seção transversal das células acima estudadas. Observa-se que, além da grande espessura do eletrólito (II), outro fator que pode ter contribuído para o desempenho eletroquímico apresentado pelo sistema foi a deposição insatisfatória do material anódico e a fraca afixação seus contatos elétricos. Não é possível observar a deposição e subsequente fixação de uma boa camada de materiais tanto de ânodo (I) quanto do cátodo (III). Visualmente, após a sinterização dos eletrodos sobre o eletrólito, foi possível notar que os materiais eram facilmente lixiviados da superfície, o que é corroborado pela imagem da Figura 26.

Figura 26 - Micrografia obtidas por MEV da seção transversal de uma célula suportada em eletrólito, cujo ânodo e cátodo foram depositados em laboratório via spray



Fonte: Autoria própria

Os fatores acima elencados demonstram algumas dificuldades em se confeccionar células SOFC, especialmente caso se necessite da confecção de todos os seus componentes em laboratório. Os testes foram inicialmente realizados com células suportadas em eletrólito, adquiridas comercialmente. Tal escolha se deu objetivando-se a confecção de um sistema SOFC *ab initio* de tal forma que os estudos iniciaram pela confecção do seu componente que, em princípio, ofereceria menores dificuldades, pois trata-se do eletrodo que oferece usualmente os menores sobrepotenciais (ânodo). Desta forma escolheu-se aprimorar a técnica de se depositar o ânodo sobre o eletrólito já preparado, havendo um cátodo já depositado. Uma vez levado a cabo satisfatoriamente, este procedimento poderia ser estendido aos demais componentes da célula, repetindo-se o processo para o cátodo. Já para a preparação do eletrólito, mais parâmetros estão disponíveis para controle, sendo necessários maiores estudos específicos. Tendo-se sob controle todas estas etapas, estariam

então as células SOFC preparadas para a utilização com etanol. Entretanto, durante o desenvolvimento deste trabalho, tal procedimento demonstrou-se inviável. Observaram-se etapas complexas por demasia, as quais dificilmente levavam à produção de uma célula unitária para os testes e, nestes casos, o desempenho observado mostrou-se quase sempre insatisfatório e com dificuldades na obtenção de dados reprodutíveis, inviabilizando o estudo com os biocombustíveis, objetivo deste trabalho.

Os fatores que inviabilizam a produção de células suportadas em eletrólito são diversos. Um deles, como já discutido, trata-se da elevada espessura e fragilidade do eletrólito. Por mais que fossem produzidas pastilhas de maneira excelente, esta característica de baixo desempenho devido à espessura do eletrólito estaria sempre presente.

Outro fator que foi observado durante os estudos foi a dificuldade em se obter uma perfeita adesão entre a camada anódica e o eletrólito. Tal fato é imprescindível para um dispositivo minimamente operacional. Uma vez levadas a cabo as reações eletródicas (neste caso, as catódicas), as espécies iônicas ali geradas necessitam migrar para o outro eletrodo, isto dando-se através do eletrólito (O^{2-}) . Caso não haja o íntimo contato entre os eletrodos e o eletrólito este processo torna-se inviável.

A porosidade das camadas eletródicas é também um fator a ser levado em conta, bem como suas espessuras, haja vista a necessidade de haver extensa superfície de TPB. Defeitos provenientes desta propriedade podem resultar em reduzida eficiência catalítica a qual refletirá em reduzido desempenho, bem como em problemas relacionados a transporte de massa, os quais podem refletirem-se em limitação ao desempenho bem como em sua instabilidade mecânica.

Por fim consigna-se também que os contatos elétricos são fatoresimprescindíveis sem os quais, obviamente, não há como se coletar os elétrons gerados pelas reações eletródicas. Problemas relacionados aos contatos elétricos refletem-se numa reduzida eficiência eletroquímica, haja vista o não escoamento dos elétrons (baixa corrente elétrica), fator que inviabiliza novas reações eletroquímicas sobre o eletrodo e consequente transporte iônico pelo eletrólito.

Desta maneira, ante aos excessivos parâmetros a serem estudados e controlados e tendo-se em vista o objetivo de se estudarem células SOFC para a oxidação do etanol, este trabalho prosseguiu utilizando-se células unitárias ASC, ou seja, comercializadas de maneira a serem já operacionais, sendo dispositivos cuja eficiência elétrica já é conhecida com a utilização de hidrogênio como combustível. Portanto tais células foram adquiridas comercialmente e modificadas em laboratório, com os materiais a serem estudados constituindo camadas pré-anódicas, como já abordado previamente. As seções subsequentes tratam-se desta configuração.

4.2.2 SOFC/ASC sem camada protetora

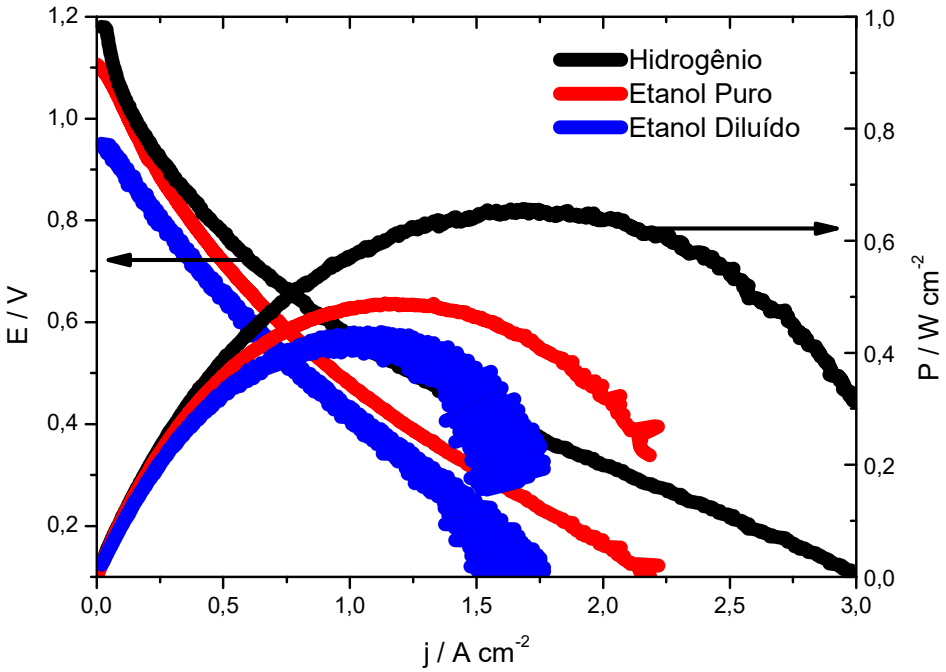
Na Figura 27 estão as curvas de polarização em estado estacionário obtidas em células SOFC/ASC sem modificações e alimentadas com hidrogênio ou etanol diluído ou etanol anidro. Observa-se que as maiores densidades de correntes foram atingidas com o combustível hidrogênio, para o qual uma potência máxima de 0,6 W cm^{-2} é obtida. As correntes com etanol hidratado são inferiores às demais. Porém, com etanol puro, o desempenho é mais relevante, obtendo-se densidade de potência acima de 0,4 W cm^{-2}. No entanto, após no máximo 2 h de operação com etanol puro e carga constante (havendo situações, inclusive, em que esta operação reduziu-se a 15 minutos), houve decréscimo progressivo da corrente elétrica obtida além de, posteriormente, uma visível redução no potencial de circuito aberto.

O potencial de circuito aberto trata-se do potencial termodinâmico da célula, ou seja, do sistema em equilíbrio. Desta maneira, nesta condição, não há corrente elétrica líquida fluindo através da célula, somente correntes de troca anódica e catódica as quais são equivalentes em cada interface. Uma diminuição no potencial de circuito aberto pode indicar, dentre outros fatores (percolação eletrônica, problemas com combustível, fluxo etc..), que os compartimentos anódico e catódico não estão completamente vedados. Ou seja, tendo estas considerações em vista, sabendo-se que o combustível etanol promove a formação de coque no interior do compartimento anódico, sugere-se que a operação contínua com etanol pode ter levado a célula unitária a produzir micro rachaduras, as quais permitem o cruzamento de gases entre os compartimentos.

Tal fator, em tese, pode ser minimizado evitando-se submeter a célula a condições de baixos potenciais anódicos. A condição de circuito aberto, quando da presença de etanol, demonstrou-se particularmente nociva ao sistema. Uma vez alimentado etanol no ânodo, observou-se que células SOFC tiveram maior tempo de duração em condições nas quais havia passagem de corrente elétrica do que em condições de circuito aberto. Tal fato corrobora com a possibilidade de formação de carbono. Uma vez que não há corrente elétrica fluindo pelo sistema, não há, portanto, aporte suficiente de íons de oxigênio para o ânodo. Desta forma todo o combustível que aporta ao ânodo nesta condição não é eletroquimicamente oxidado, podendo

sofrer reações puramente catalíticas num ambiente com baixa quantidade de espécies oxigenadas, ou seja, reações como “cracking”, reação de Boudoard, etc.. Tais reações podem promover a formação de carbono e, portanto, levar à instabilidade da célula unitária.

Figura 27 - Curvas de polarização em estado estacionário de células SOFC/ASC sem modificações, obtidas com três diferentes combustíveis.



Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 6 encontram-se os valores de R_s e R_t obtidos para este sistema. Foram realizados os testes com a célula assim como preparada, operando com H_2 como combustível e com a célula após realizados todos os testes com etanol, operando com H_2. As diferenças entre os valores de R_s podem indicar a ocorrência de fenômenos destrutivos no sistema. Neste caso, antes e após a operação com etanol, sugere-se que estes são devidos à formação de carbono no ânodo. Os valores de R_t não puderam ser obtidos após os testes com etanol devido à elevada dispersão dos pontos. Observa-se que, após os testes com etanol, houve um aumento na resistência em série do sistema, como esperado, sendo isto provavelmente decorrente da formação do carbono. Tendo em vista que a produção deste composto, como já discutido, pode ocorrer sob os contatos elétricos e em volta destes, removendo-os da

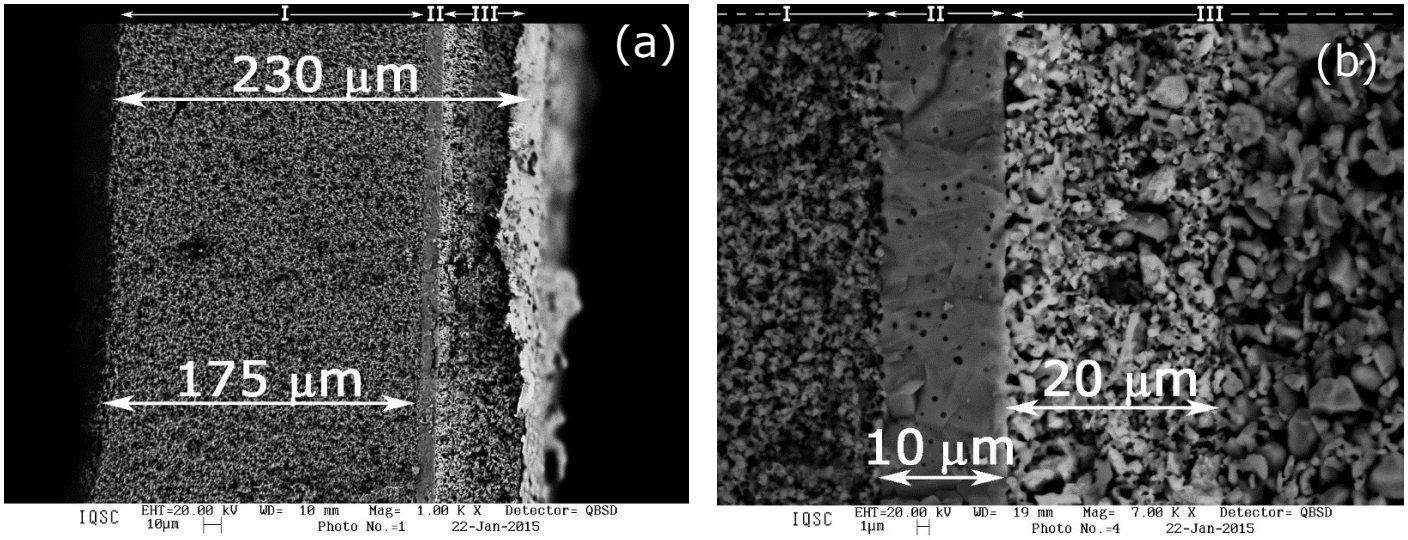
superfície anódica, bem como também podem vedar os poros do ânodo, impedindo o aporte de combustível, fatores que refletem na maior resistência do sistema.

Tabela 6 - R_s e R_t para as células SOFC/ASC utilizadas para o levantamento das curvas de polarização da Figura 27

	R_s (Ω cm^2)	R_t (Ω cm^2)
H_2	0,215	0,514
H_2 após testes com EtOH	0,394	

Na Figura 28 são apresentadas as microfotografias da seção transversal de uma célula a combustível ASC, após utilização somente com H_2. Nas imagens o ânodo encontra-se à esquerda.

Figura 28 - Micrografias obtidas por MEV da seção transversal de uma célula SOFC/ASC



Legenda: (a) visão geral (b) ampliação na região do eletrólito de YSZ (II)
Fonte: Autoria própria.

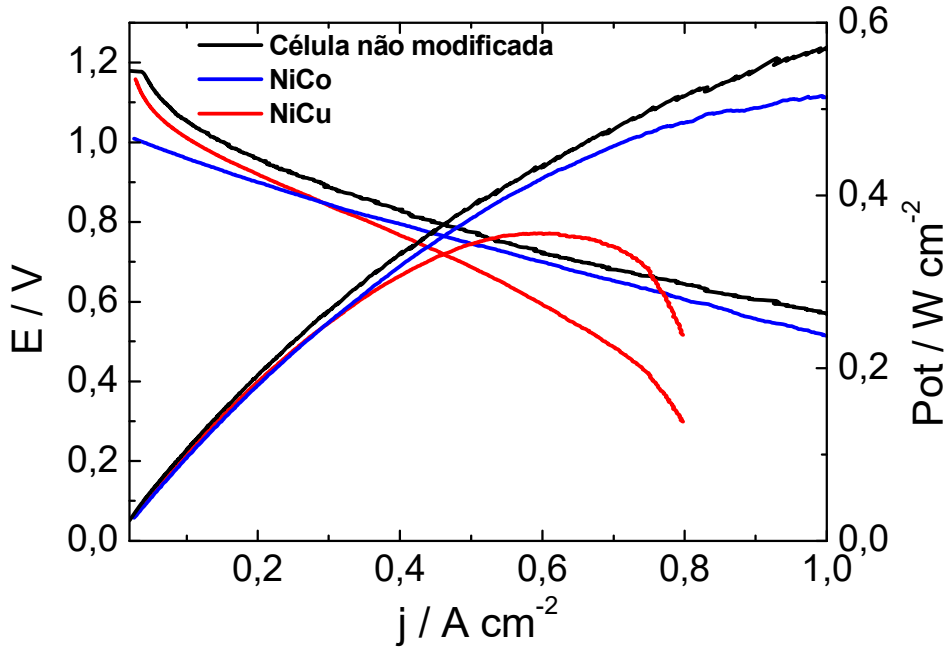
É possível se observar a espessa camada anódica (I, 175 µm), se comparada com a espessura total da célula (I+II+III, 230 µm). Entretanto, apesar de mais espessa, esta camada anódica é muito porosa, o que permite fluxo fácil de gases. Na Figura 28b foi ampliada a região que cerca o eletrólito (II). Nota-se a elevada densidade do mesmo se comparado com o resto da célula e também suas reduzidas dimensões, o

que, respectivamente, evita o vazamento de gás e permite uma boa condutividade iônica.

4.2.3 SOFC/ASC com ânodo modificado: Camadas pré anódicas de NiCo e NiCu

Na Figura 29 encontram-se as curvas de polarização em estado estacionário obtidas com os anodos recobertos com NiCo e com NiCu, utilizando-se H_2 como combustível e ar estático no cátodo.

Figura 29 - Curvas de polarização em estado estacionário e de potência obtidas utilizando-se H_2 como combustível, em ânodos recobertos com NiCo e com NiCu



Fonte: Autoria própria.

Ambas as células com camadas protetoras apresentaram comportamento eletroquímico inferior à célula comercial quando utilizado H_2 como combustível. A célula com o ânodo recoberto com NiCo foi a que apresentou correntes elétricas mais próximas à da célula comercial, na maior parte da curva de polarização. Já para a célula contendo NiCu como camada protetora observa-se que esta operou com correntes elétricas superiores às obtidas com a camada protetora de NiCo, até o

potencial de 850 mV. A partir deste potencial elétrico, o sistema contendo camada protetora de NiCu apresentou queda cada vez mais acentuada em sua corrente elétrica.

Desta forma, como pode-se observar na Tabela 7 o valor para R_s no caso da célula recoberta com NiCu, ou seja, a resistência elétrica deste sistema, é menor. Por outro lado, observando-se a Figura 29 nota-se que a inclinação da curva de polarização na região de polarização por queda Ôhmica para a célula recoberta com NiCu é maior comparativamente às demais, inferindo-se, portanto, que este material possui menor atividade frente à oxidação de H_2,.se comparado às demais células testadas.

Além disso ressalta-se que a elevada dispersão dos pontos não possibilitou a obtenção da resistência total do sistema da célula recoberta com NiCu. Desta maneira, dentre demais fatores que podem ter contribuído com o menor desempenho da célula contendo NiCu, pode-se citar uma menor aderência entre a camada protetora e o eletrodo, haja visto que o tratamento térmico para a aderência da camada protetora de NiCu se deu a 1000 °C, ou seja, 200 °C abaixo da temperatura utilizada para a sinterização da camada protetora com o material de NiCo. Além disso, apesar de a temperatura de sinterização ser relativamente mais baixa se comparada a utilizada no material de NiCu com a utilizada para o material de NiCo, trata-se de temperatura próxima à fusão do material de CuO. Este fato pode ter levado à sinterização e consequentemente diminuição da área eletroquimicamente ativa do material, visualizando-se o comportamento de polarização por transporte de massa.

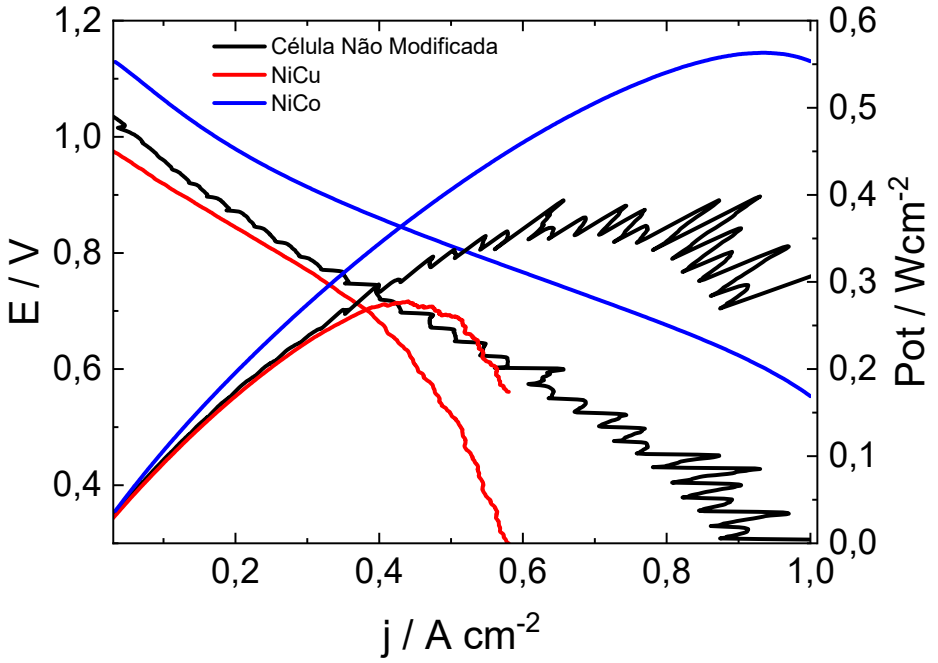
Na Tabela 7 encontram-se os valores de R_s e R_t para a célula a combustível SOFC sem camada protetora e também para células SOFC com camada protetora anódica de NiCu e NiCo, operando com H_2 como combustível, logo após sua preparação.

Tabela 7 - Rs e Rt para células SOFC sem modificações, com camada protetora anódica de NiCu e de NiCo e operando com H_2

	R_s **(Ohm cm²)**	R_t **(Ohm cm²)**
Sem modificações	0,435	0,998
NiCu	0,255	-
NiCo	0,307	-

Após os testes com H_2 (Figura 29), foram realizados os estudos eletroquímicos com o ânodo alimentado com etanol anidro, sendo as curvas de polarização em estado estacionário apresentadas na Figura 30. O melhor desempenho obtido dentre estes materiais foi o da célula que contem Co no ânodo, tendo sido obtida densidade de potência máxima ao redor de 580 mW cm^{-2} em aproximadamente 650 mV. Tal resultado mostra-se, inclusive, superior àquele obtido na célula sem modificações no ânodo a qual, nas mesmas condições, sequer foi capaz de fornecer 380 mW cm^{-2}. Já o material de NiCu, provavelmente devido às características discutidas acima, obteve desempenho insatisfatório, com correntes elétricas sensivelmente inferiores sendo, inclusive, limitado difusionalmente a partir de aproximadamente 600 mV.

Figura 30 – Curvas de polarização em estado estacionário e de potência, obtidas utilizando-se etanol como combustível, em eletrodos recobertos com NiCo e com NiCu



Fonte: Autoria própria.

A menor corrente elétrica obtida para a camada anódica contendo NiCu, além dos efeitos discutidos acima (sinterização do catalisador e aderência insuficiente da camada), deve-se provavelmente também à uma menor atividade catalítica do Cu frente à oxidação do etanol. Além disso, uma maior sinterização das partículas catalíticas pode ocasionar um menor aporte de combustível à superfície anódica, reduzindo a corrente elétrica produzida. Ressalta-se que neste sistema, haja vista o fato de os contatos elétricos terem sido afixados sobre as camadas pré-anódicas, tem-se a dependência da corrente elétrica com a aderência entre as camadas. Portanto, caso a aderência não tenha se dado adequadamente, seriam observados menores valores de corrente elétrica. Tal fato, como será visto em seções subsequentes, pode ser minimizado ao se promover a fixação dos contatos elétricos sob a camada protetora anódica.

Desta forma pode-se notar que com a célula contendo NiCo foi possível a obtenção de densidades de correntes comparáveis às obtidas com a célula sem modificação e operando somente com hidrogênio, ou seja, o sistema em seu estado-da-arte.

Na Tabela 8 encontram-se os valores para R_s obtidos para as células SOFC, similarmente aos apresentados na Tabela 7, porém, comparando-se o efeito que a operação com o combustível utilizado apresenta sobre seu valor, sendo indicadas na própria tabela as condições em que foram obtidos os valores.

Tabela 8 - R_s para células SOFC sem modificações, com camada protetora anódica de NiCu e de NiCo operando com H_2, durante operação com etanol e durante operação com H_2 após utilização de Etanol. Os valores estão apresentados em unidades de Ω cm^2.

	H_2 antes de EtOH	**EtOH**	**H_2 após EtOH**
Sem modificações	0,435	0,232	0,394
NiCu	0,255	0,222	0,180
NiCo	0,307	0,135	0,362

Tanto para a célula sem modificações quanto para a célula que utiliza o material à base de Co em seu ânodo observa-se uma diminuição acentuada da resistência em

série após uso de etanol. Tal fato pode indicar a formação de carbono pois, sua formação pode, num primeiro momento, aumentar a condutividade eletrônica. Entretanto, após certo tempo de operação, a resistência em série pode apresentar acentuada elevação devido a lixiviação do material catalítico anódico, descolamento dos contatos elétricos, remoção da camada protetora anódica e até a rachadura do eletrodo. Para o material à base de Cu não foram observadas alterações significativas para os valores de R_s, sugerindo que este material apresenta uma menor formação ou maior tolerância à presença de coque.

Cumpre aqui mencionar que os demais materiais em estudo não foram testados na condição de deposição da camada protetiva, sob os contatos elétricos. Conforme acima mencionado este método de deposição da camada protetiva apresentou dificuldades operacionais principalmente no tocante à aderência da camada protetora ao ânodo, sinterização do material catalítico e da aderência dos contatos elétricos sobre a camada protetora. Tendo em vista que os contatos elétricos anódicos são realizados sobre o material da camada protetora, este deve ser, além de um bom catalisador e bom condutor iônico, um excelente condutor eletrônico devendo os contatos elétricos não sofrerem incompatibilidades.

No decorrer dos estudos foi constatado que a produção de uma camada protetiva nestes moldes pode diminuir a eficiência. Por exemplo, alguns materiais apresentam-se como maus condutores eletrônicos, sendo o caso, por exemplo, do RuO_2. Além disso, para a efetiva aderência da camada protetiva ao ânodo faz-se necessário submeter a célula unitária a elevadas temperaturas as quais podem promover a coalescência das partículas catalíticas bem como podem ser nocivas aos demais componentes da célula, acelerando a degradação do cátodo, descolando o cátodo do eletrólito e possivelmente também diminuindo a sua porosidade.

Outro fator que contribui para a dificuldade em se produzirem camadas protetivas com tal característica é a estabilidade do material utilizado nelas. Frequentemente alguns metais em sua forma oxidada possuem um reduzido ponto de sublimação ou fusão. Desta forma, o sistema deve ser submetido a menores temperaturas para a sinterização da nova camada. Entretanto, tais temperaturas frequentemente mostraram-se insuficientes para tal feito, como no caso do material NiRu. Não foi possível a confecção de uma camada protetiva com tal material, haja

vista o fato de na temperatura utilizada não ter ocorrido a aderência entre as camadas, não sendo ideal utilizarem-se temperaturas maiores devido ao conhecido fato de haver óxidos de Ru voláteis.

Com base nas considerações e constatações acima foi proposta a fabricação de dispositivos com camadas protetivas anódicas por um segundo método, este consistindo na deposição da camada protetora anódica sobre o ânodo já preparado, ou seja, com os contatos elétricos já afixados e com a célula parcialmente montada em seu suporte cerâmico. Nesta configuração não há a necessidade de se ocorrer o íntimo contato entre a superfície do ânodo e a camada protetiva, devido aos coletores de corrente elétrica estarem fixados diretamente na superfície do ânodo. Desta forma a camada protetora atua como uma pré-camada anódica a qual processa o combustível, atuando como uma espécie de filtro, previamente ao seu aporte ao ânodo.

Com esta configuração espera-se que o material pré-anódico promova reações como reforma catalítica ou até mesmo atue como uma fonte de espécies oxigenadas, convertendo grande parte das espécies carbonáceas previamente à chegada ao ânodo niquelado ou, até mesmo, caso ocorra formação do coque, que esta se limite à camada pré-anódica, protegendo o ânodo deste efeito.

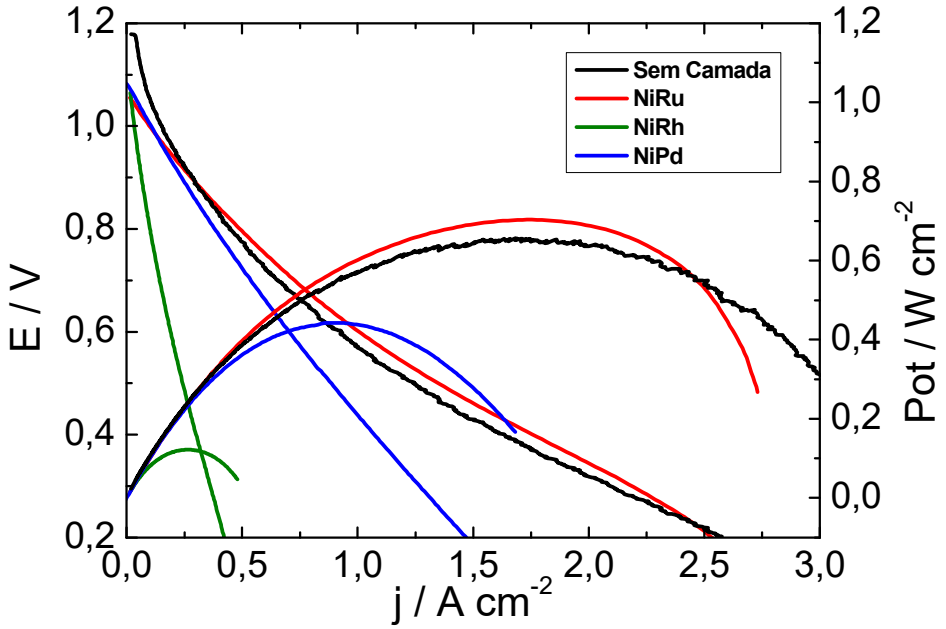
Tendo em consideração o supra exposto, abaixo são apresentados os resultados de todos os testes realizados nestas condições e com esta configuração de camada pré-anódica.

4.2.4 SOFC/ASC com ânodo modificado: Camadas pré anódicas de NiRu, NiRh e NiPd

Na Figura 31 encontram-se curvas de polarização em estado estacionário para células com os anodos contendo as camadas protetoras com Ru, Rh ou Pd, comparadas com a de uma célula sem modificações, todas tendo H_2 como combustível. Observa-se que, de maneira geral, o desempenho da célula SOFC ao utilizar-se este combustível diminuiu ao se adicionar a camada protetora no anodo, se comparado com o desempenho obtido para a célula com o anodo sem modificações, exceto para o material contendo Ru. O desempenho quando Ru é utilizado é superior na maior parte da curva de polarização, tornando-se inferior ao da célula não

modificada somente em elevadas densidades de corrente, acima de 2,5 A cm^{-2}, o que sugere que pode estar ocorrendo certo controle difusional ou até mesmo que os contatos elétricos não apresentaram características suficientes para o escoamento de densidade de correntes muito elevadas, as quais, nestes experimentos, chegaram ao redor de 3 A cm^{-2}.

Figura 31 - Curvas de polarização em estado estacionário e de potência obtidas utilizando-se H2 como combustível, em eletrodos recobertos com NiRu, NiRh e com NiPd



Fonte: Autoria própria

Na Tabela 9 estão os valores obtidos para R_s e R_t em células SOFC com ânodo recoberto com os catalisadores de NiRu, NiPd e NiRh e comparados com a célula SOFC sem modificações, obtidos com as células operando a 800 mV, logo após suas preparações e utilizando-se H_2 como combustível.

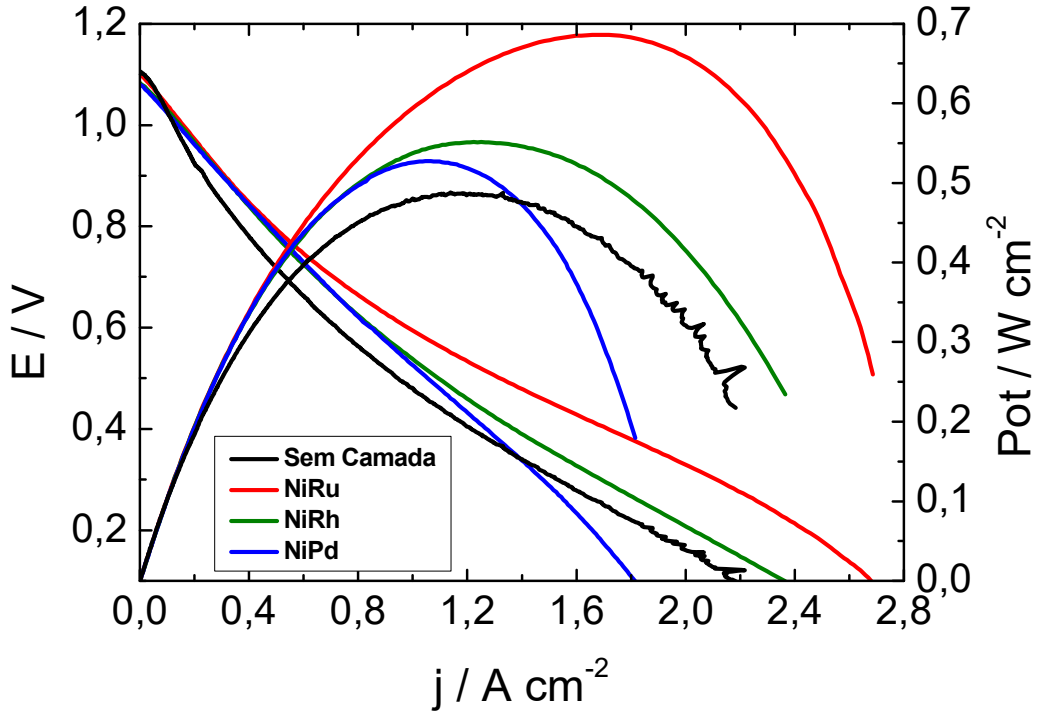
Tabela 9 - Valores de R_s e R_t para células SOFC sem modificações, com camada protetora anódica de NiCu e de NiCo obtidos a partir de espectros de impedância (diagramas de Nyquist), a 800 mV, em células recém-preparadas operando com H_2

	R_s (Ω cm^2)	R_t (Ω cm^2)
Sem modificações	0,16	0,55
NiRu	0,24	-
NiPd	0,14	1,04
NiRh	0,63	2,70

Tal como observado para os materiais de NiCu e NiCo os valores de R_s são maiores para células com ânodo modificado. A presença de uma nova camada, sobre o ânodo, impõe resistências antes não existentes no sistema, dificultando o aporte e a saída dos gases reacionais. O valor de R_t para a célula com camada protetora contendo Ru não foi obtido devido à dispersão dos dados no arco de impedância na região de baixas frequências. Entretanto, no caso das células com ânodo recoberto com NiPd e NiRh observa-se um valor de R_t muito maior do que aquele obtido para a célula sem modificações, sendo esta a provável causa do menor desempenho eletroquímico destas células. A adição de uma nova camada, como mencionado anteriormente, além de aumentar a resistência eletrônica, pode também impor uma maior dificuldade à difusão do combustível até a superfície do ânodo da célula e também limitando a difusão do produto de reação (H_2O, no caso de operação com H_2) para fora do ânodo. Tais fatores podem ser minimizados otimizando-se os fatores que podem promover uma maior aderência, individualmente, para cada material, tais como a proporção de GDC e do material catalítico, temperatura e rampa de sinterização, proporção de veículo da dispersão, atmosfera de sinterização, etc, bem como num planejamento de síntese mais minucioso, atendendo às necessidades particulares de cada sistema.

Na Figura 32 estão as curvas de polarização em estado estacionário obtidas para as células SOFC com as camadas protetoras de NiRu, NiPd, NiRh, tal como exposto anteriormente, porém, utilizando-se etanol como combustível ao invés de H_2.

Figura 32 - Curvas de polarização em estado estacionário e de potência obtidas utilizando-se etanol como combustível, em eletrodo sem camada protetora e também em eletrodos recobertos com NiRu, NiRh e com NiPd.



Fonte: Autoria própria

Observa-se o melhor desempenho obtido para a célula operando com camada protetora à base de Ru. Além disso, os materiais que apresentaram baixo desempenho na presença de H_2 passaram a operar de maneira mais satisfatória, com desempenho superior ao da célula sem modificação anódica. A melhora no desempenho pode ser, em parte, atribuída à formação de carbono sobre o catalisador, o que influencia diretamente na resistência eletrônica do sistema (R_s) podendo, neste caso, aumentar a condutividade. Entretanto, quando a produção de carbono é excessiva, ocorre o efeito de diminuição do transporte dos reagentes à superfície anódica o que, por sua vez, diminui a eficiência eletrocatalítica.

Na Tabela 10 estão os valores de R_s e R_t para as células SOFC utilizando os materiais de NiRu, NiPd e NiRh em camadas protetoras no ânodo utilizando-se de H_2 ou de etanol anidro como combustível.

Tabela 10 - R_s e R_t para células SOFC sem modificações, com camada protetora anódica de NiRu, NiPd e de NiRh operando com H_2, durante operação com etanol e durante operação com H_2 após utilização de Etanol. Os valores estão apresentados em unidades de Ω cm^2

	H_2		EtOH	
	R_s	R_t	R_s	R_t
Sem proteção	0,16	0,55	0,11	0,8
NiRu	0,24	-	0,13	0,57
NiPd	0,14	1,04	0,12	0,66
NiRh	0,63	2,70	0,09	0,55

Observa-se que, em todos os casos, ocorreu a diminuição de R_s, a qual pode ser relacionada a um aumento na condutividade eletrônica provavelmente refletindo a formação de carbono. Salienta-se que para a célula SOFC sem camada protetora houve, além da diminuição de R_s, um aumento na R_t ao se utilizar etanol, sugerindo a ocorrência de outros efeitos relacionados à formação de carbono, como por exemplo a ocupação dos canais livres do eletrodo por átomos de carbono, impedindo assim o processo difusional e conferindo à célula efeitos destrutivos adicionais, os quais não foram observados quando da utilização de pré-camadas anódicas.

Quanto à célula contendo camada protetora de NiRu, apesar da diminuição do valor de R_s que sugere a formação de carbono, foi esta que apresentou maior atividade catalítica frente à oxidação de etanol, fato este observável pela densidade de potência de aproximadamente 0,7 W cm^{-2} obtida com este sistema.

A célula SOFC contendo NiRh em seu ânodo apresentou menor desempenho que em todos os outros casos. Após a adição de etanol ao sistema, há uma dramática diminuição nos seus valores de R_s e R_t, o que se deve, provavelmente, à formação de uma elevada quantidade de carbono neste eletrodo.

Já a célula de NiPd, apesar de não apresentar acentuadas modificações em seus valores de resistividade ao se utilizar etanol, não apresentou um bom desempenho eletrocatalítico sugerindo que este material apresenta uma atividade inferior frente à oxidação do etanol. Tal fato é corroborado ao se observarem as curvas de polarização da Figura 32. Nesta situação, apesar dos valores similares de

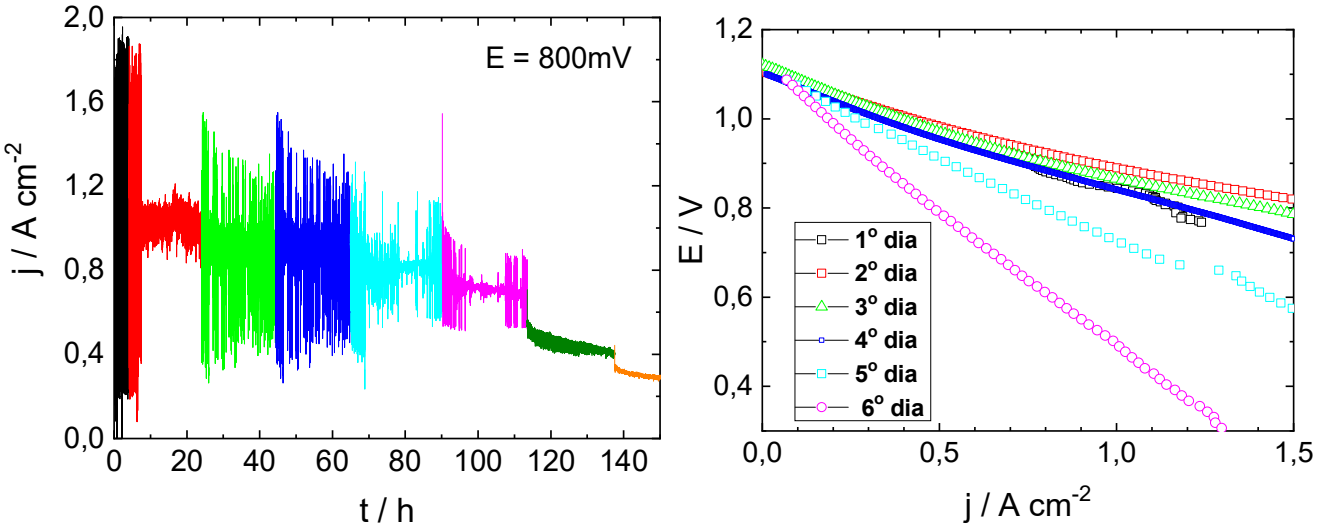
resistividade com os demais materiais, a curva de polarização em estado estacionário para o material de NiPd foi a que apresentou o maior coeficiente angular na região de polarização por queda Ôhmica. Tal fato sinaliza mecanismo reacional diverso dos demais materiais e, neste caso, com desempenho inferior.

Desta forma foram tomadas como referência para o presente estudo células SOFC contendo NiRu para a condução de ensaios adicionais, haja vista o desempenho destas ter sido superior em todos os cenários, comparando-se os materiais e condições aqui estudados.

4.3 Ensaios de durabilidade: Pré camada anódica de NiRu operando com Etanol

Na Figura 33, encontram-se, respectivamente à esquerda e à direita, cronoamperometria a 800 mV e curvas de polarização em estado estacionário, obtidas em diferentes dias de operação.

Figura 33 - Cronoamperometria (à esquerda), a 800 mV, e curvas de polarização em estado estacionário (à direita), tomadas em diferentes dias de operação consecutiva utilizando-se etanol 96 ºº GL como combustível numa célula ASC com ânodo recoberto com NiRu.



Fonte: Autoria própria

O teste de cronoamperometria foi realizado visando-se a avaliação da durabilidade de um sistema SOFC operando em condições práticas, ou seja, em

potencial e correntes de uso corriqueiro bem como com combustível amplamente disponível. Desta maneira, como relatado em seção prévia, utilizou-se etanol 96° GL.

As flutuações de corrente observadas no gráfico de cronoamperometria em decorrência da dificuldade encontrada em se ajustar o fluxo de etanol para o ânodo da célula. Tal fato se deve à natureza do combustível, líquido em condições ambientes. Entretanto, sabe-se que o sistema utilizado opera a 800 °C. Desta forma há a necessidade da correta alimentação para que não ocorram problemas relacionados à transição de fase.

Tendo isto em vista infere-se que as oscilações observadas na produção de corrente decorrem da formação de gotas na ponta da agulha de alimentação de etanol, uma vez que, no início dos experimentos, encontrava-se inserida em demasia no interior do tubo de alimentação anódica, sendo sua extremidade submetida a elevadas temperaturas, não havendo tempo hábil para ocorrer equilíbrio de fases na alimentação do combustível. Durantes os dias sucessivos de operação foi sendo ajustado tal parâmetro, sendo observável a diminuição das oscilações. Tal fato deu-se mediante a remoção da agulha do interior do tubo, bem como à disposição deste. Uma vez disposta a agulha próxima a região com temperaturas ambientes e uma vez inclinada a célula, possibilitou-se o escorrimento de combustível pela parede do tubo suporte cerâmico, conferindo alimentação contínua ao sistema.

Como discutido acima houve grande oscilação na produção de corrente elétrica no início da operação. Entretanto tem-se que esta normalizou-se ao redor de 1 A cm^{-2} (densidade de potência de 800 mW cm^{-2}), sendo a operação mantida próxima a esta densidade de corrente nos demais dias. No entanto, observou-se acelerada degradação a partir do quinto dia de operação, após o qual a corrente elétrica, até o momento mantida ao redor de 0,8 A cm^{-2}, decaiu rapidamente até 0,3 A cm^{-2}, ocorrendo a fratura da célula após 150 h de operação.

Observando-se as curvas de polarização obtidas nos diferentes dias tem-se que tal fenômeno torna-se mais previsível. A curva, no primeiro dia, apresenta-se com os problemas inerentes à alimentação, os quais, conforme explanado, foram controlados a partir do segundo dia. Desta maneira tem-se que até o quarto dia as curvas apresentam-se com comportamentos similares, sendo os potenciais de circuito aberto situados ao redor de 1,1 V. As curvas de polarização do quinto e do sexto dia diferem das outras principalmente na região de polarização por queda Ôhmica, o que

coincide com as cronoamperometrias, que evidenciou acentuada diminuição no desempenho a partir do quinto dia. Desta maneira tomando-se somente estes resultados para avaliação do sistema tem-se, num primeiro momento, que a perda do desempenho é relacionada ao aumento da resistência elétrica do sistema.

Para avaliar a hipótese acima levantada foram realizados, a cada dia, experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica no potencial de 800 mV. Dada a complexidade da eletroxidação do etanol e de seus subprodutos os espectros foram tomados somente com a finalidade de se utilizar os valores de resistência em série, tal qual já explanado, confrontando-os com o desempenho eletroquímico observado para se avaliar os fenômenos destrutivos envolvidos no tempo de vida da célula. Na Tabela 11, encontram-se os valores obtidos para a resistência em série do sistema.

Tabela 11 - Valores de resistência em série obtidos de experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica, a 800 mV, com sistema operando com etanol, em diferentes dias.

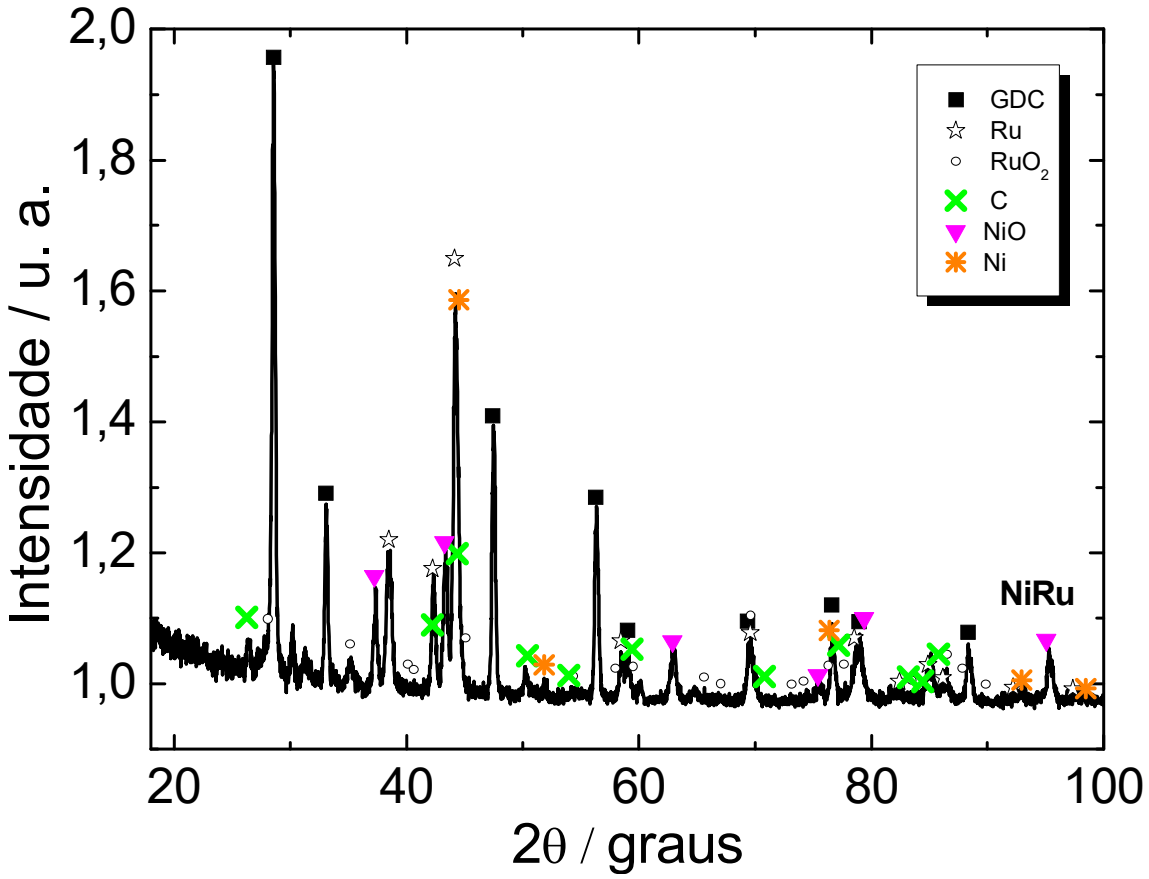
Tempo de operação	R_s (Ω cm^2)
Dia 1	0,078
Dia 2	0,083
Dia 3	0,098
Dia 4	0,11
Dia 5	0,18
Dia 6	0,49

Corroborando o observado nas curvas de polarização e nos ensaios de tempo de vida, observa-se o aumento da resistividade elétrica do sistema, o qual acentua-se a partir do quinto dia de vida do sistema, sendo o resultado visualmente observável da degradação do sistema pela formação de filamentos de carbono.

Desta maneira tais resultados ilustram que foi possibilitada a operação de um sistema SOFC, durante 150 h contínuas utilizando-se de biocombustível etanol. Tal fato trata-se de um grande avanço em relação ao estado da arte, uma vez que na célula a combustível comercial, uma vez alimentado etanol, esta fratura-se em poucas horas, até mesmo poucos minutos, interrompendo definitivamente seu funcionamento.

Na Figura 34 encontra-se o difratograma de Raios-X obtido com a configuração de ângulo rasante no ânodo de uma célula a combustível SOFC com camada protetora anódica contendo o material NiRu, após realizados todos os testes eletroquímicos. Nele é possível identificar diversas fases cristalográficas correspondentes a diversas espécies químicas, sendo definidas por uma mistura de diferentes óxidos e espécies metálicas, como GDC, Ru, RuO_2, C, NiO e Ni.

Figura 34 - Difratograma de Raios-X de pré-camada anódica contendo NiRu de célula a combustível SOFC após operação com etanol.



Fonte: Autoria própria

Tal característica é esperada para amostras deste tipo, uma vez que a mesma foi submetida a diversas atmosferas sob elevadas temperaturas, diferentes potenciais eletroquímicos e também era constituída por diversos elementos. Observa-se a presença de Ni metálico e também de sua forma oxidada, NiO. O mesmo ocorre no

caso da amostra contendo Ru, que apresenta este metal tanto em sua forma metálica quanto em sua forma oxidada.

A presença da fase óxido juntamente à fase metálica pode ocorrer devido aos intrincados processos catalíticos anódicos. Diversas reações ocorrem paralelamente, tais como as citadas na introdução deste trabalho. Além disso, sob elevados potenciais anódicos, ou seja, baixos potenciais de célula, uma quantidade considerável de água é produzida no ânodo. A água formada, somado a um elevado potencial anódico podem ser os responsáveis pela oxidação parcial destes metais.

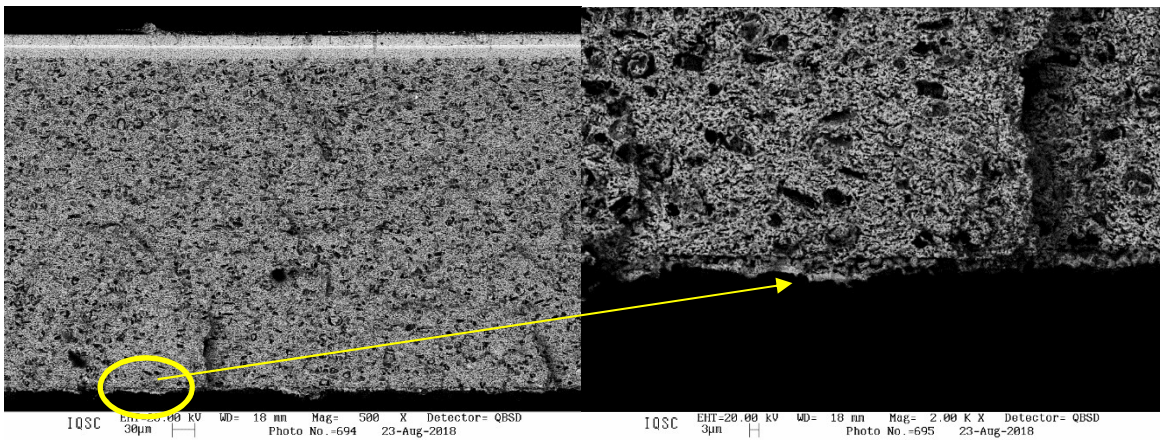
Sabe-se, no caso do Ni, que a espécie ativa para a oxidação de hidrocarbonetos é a sua forma reduzida, Ni^0. Portanto, esta condição de operação extrema da célula deve ser evitada. Entretanto, a maior presença de espécies oxigenadas pode ser a responsável pela maior tolerância à deposição de carbono, haja vista que a maior presença de oxigênio no ânodo pode ter um efeito benéfico na produção de espécies carbonadas oxigenadas, tais como CO, CO_2, eliminando assim o C grafítico do catalisador ou até mesmo inibindo a sua formação. Nos difratogramas dos materiais em análise, é possível observar indícios de que foi formado carbono do tipo grafítico ($2\theta = 27^o$). Entretanto, dada sua menor proporção em relação aos picos dos outros componentes da amostra, presume-se que este carbono esteja presente em pequenas quantidades, não sendo possível uma análise mais minuciosa quanto às suas características.

A célula SOFC contendo NiRu como camada protetora anódica também foi estudada, após os testes eletroquímicos, pela técnica de MEV, tanto em seção transversal como pela análise de sua superfície. Ressalta-se que não foi possível a análise da camada previamente aos ensaios eletroquímicos tendo-se em vista o método de preparação da mesma, o qual se deu *in situ* tal como explanado anteriormente.

Na Figura 35 encontra-se a micrografia de seção transversal da célula, como descrito acima, sendo apresentada, ao lado, uma ampliação da região anódica na qual é possível observar a fina camada protetiva depositada, contendo o material de NiRu. Nesta têm-se em destaque as sucessivas ampliações, pormenorizadas na Figura 36 na qual é observada a estrutura a ser discutida. De maneira geral observou-se que a

camada protetiva apresentava espessura irregular, com um máximo de 7µm, na região considerada na Figura 36.

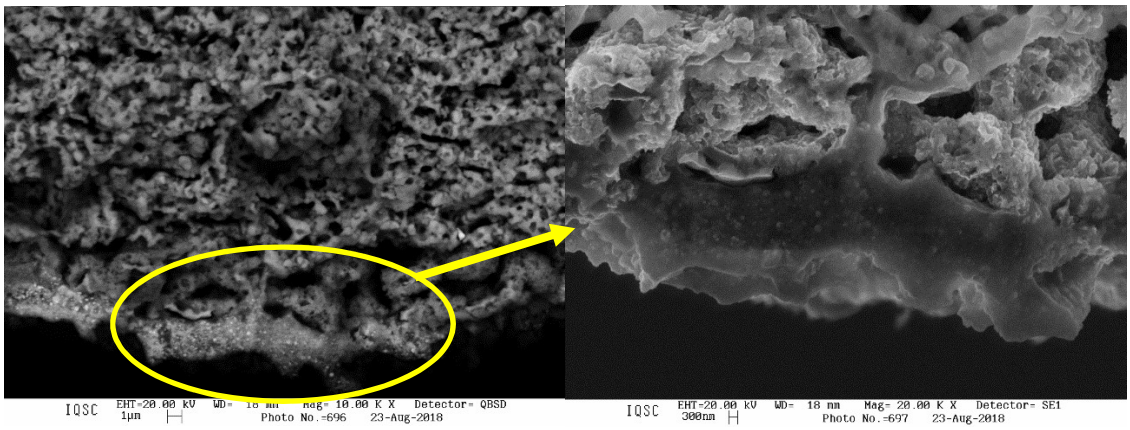
Figura 35 - Seção transversal da célula, identificando-se a localização da camada pré-anódica de NiRu.



Fonte: Autoria própria

Observa-se, na região indicada na Figura 36, a formação de grandes aglomerados na superfície da camada pré anódica, os quais dadas as suas características e aparente densidade infere-se poderem apresentar o efeito indesejado de obstruir a passagem de produtos/reagentes. Desta região foram obtidos espectros pontuais de EDS, dos quais se obteve a informação de que tais aglomerados sobre a superfície são regiões ricas em Ru. Desta forma tem-se que, durante a operação da célula com etanol como combustível a camada pré-anódica pode te sofrido modificações as quais incluem em coalescência das partículas catalíticas, vedando o acesso do reagente ao ânodo sendo isto um dos fenômenos responsáveis pela desativação do sistema.

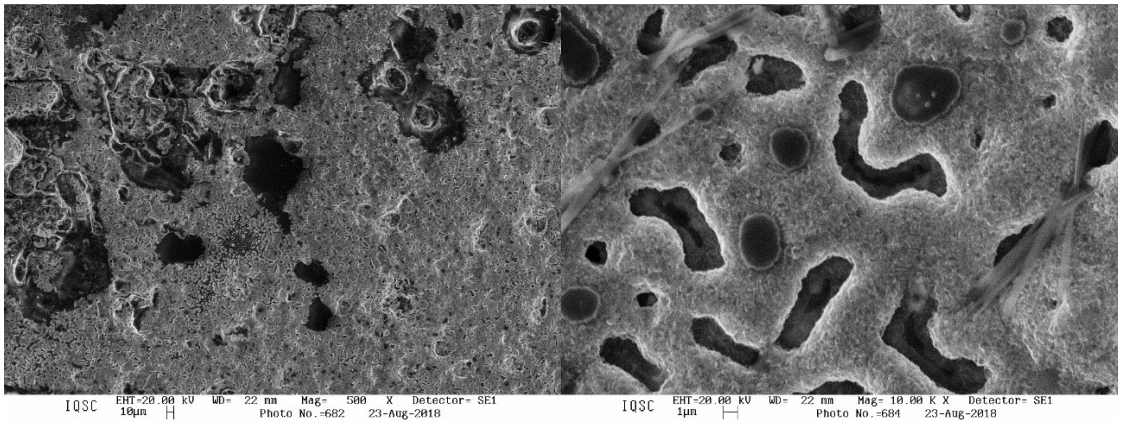
Figura 36 - Ampliações sucessivas da região indicada na Figura 35



Fonte: Autoria própria

Na Figura 37 tem-se microfotografias da superfície da célula no lado do ânodo a qual teve sua seção transversal analisada acima. A figura mais à direita trata-se de ampliação daquela à esquerda. Observa-se com estas figuras que a superfície do dispositivo SOFC apresentava-se com diversos poros, expondo a superfície anódica sob a camada protetora. Observa-se também a presença de regiões que possuem elevada densidade de material. Desta forma e em conjunto com o observado na Figura 36 conclui-se que um dos processos de degradação deste sistema se dá pela aglomeração da camada pré-anódica em determinadas regiões, vedando o ânodo nestes pontos ao acesso do combustível. Devido ao acúmulo de material nestas regiões observou-se o surgimento de “poros”, que expõem completamente o ânodo. Além disso, através da ampliação da Figura 37 (à direita) observa-se, emergindo dos poros, material em formato alongado, o qual demonstrou-se pelos experimentos de MET tratar-se de filamentos de carbono. Desta forma, o acúmulo do material de NiRu em determinadas regiões, além de vedar o acesso de combustível, também promove a formação de poros nos quais o biocombustível penetra ocorrendo então a formação de filamentos carbonáceos os quais degradam por completo a estrutura da célula.

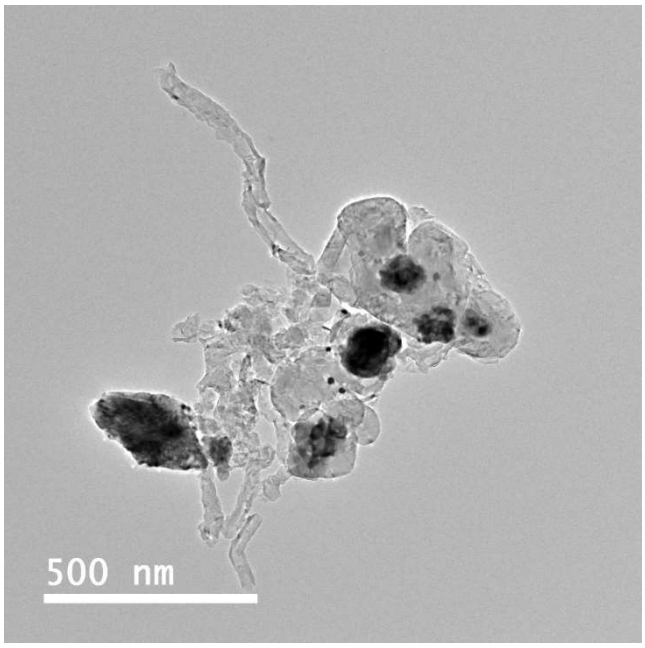
Figura 37 - microfotografia da superfície de célula SOFC, tal como descrito acima, após operação com etanol.



Fonte: Autoria própria

Na Figura 38 tem-se a micrografia obtida utilizando-se a técnica de MET de particulado amostrado por raspagem da superfície anódica, após os testes eletroquímicos levados a cabo em célula a combustível de óxido sólido contendo camada pré-anódica de NiRu, a 800 °C, e utilizando-se etanol como combustível.

Figura 38 - Particulado obtido de raspagem da superfície anódica de SOFC com camada pré-anódica de NiRu, após operação com etanol.



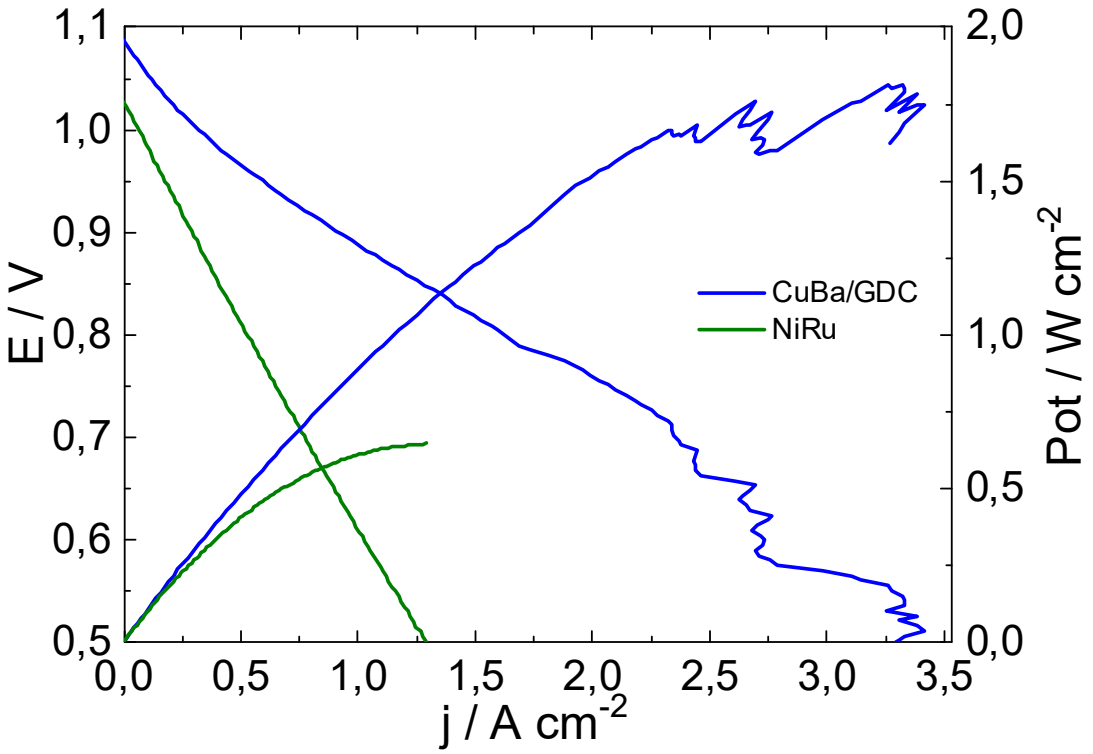
Fonte: Autoria própria

Observa-se a presença de nanofilamentos, com menor contraste, os quais tratam-se de carbono, tal como apontados preliminarmente nos experimentos de MEV. As demais partículas vistas na Figura 38 e que apresentam maior contraste e morfologia menos alongada tratam-se de particulado contendo Ni, Gd e Ce, não sendo possível observar-se a presença Ru. Tal evidência, em conjunto com os poros observados nas micrografias de MEV, sugerem que para a célula SOFC contendo o material de NiRu em sua camada pré-anódica, neste caso e nestas condições de operação, ocorre a formação dos nanofilamentos de C diretamente no ânodo de Ni (sob a camada pré-anódica) através da difusão do combustível pelos seus poros, ocasionando a lixiviação da pré-camada pelo crescimento e aglomeração dos nanofilamentos.

4.4 Versatilidade na utilização de combustíveis: Camadas pré-anódicas de CuBa/GDC e NiRu.

Os resultados eletroquímicos utilizando H_2 como combustível, para os materiais de CuBa/GDC e NiRu, além daqueles para os combustíveis metano e propano, foram obtidos em estágio nos laboratórios do CNR/ITAE em Messina, na Itália. Desta forma, como complemento ao objetivo deste trabalho, o qual tratou-se preferencialmente da utilização dos dispositivos SOFC com etanol, foi também testada a flexibilidade quanto à utilização de outros combustíveis como metano e propano. Estes estudos foram efetuados com as camadas protetoras confeccionadas sobre os contatos elétricos já afixados no ânodo. Utilizaram-se células a combustível da empresa Elcogen, conforme disponíveis no laboratório. Na Figura 39 encontram-se as curvas de polarização em estado estacionário e de potência para os sistemas que se utilizaram das camadas protetoras dos materiais supra informados e operando com hidrogênio como combustível.

Figura 39 - Curvas de polarização em estado estacionário, utilizando-se H_2 como combustível, em células SOFC contendo diversos materiais depositados no ânodo, como indicados.

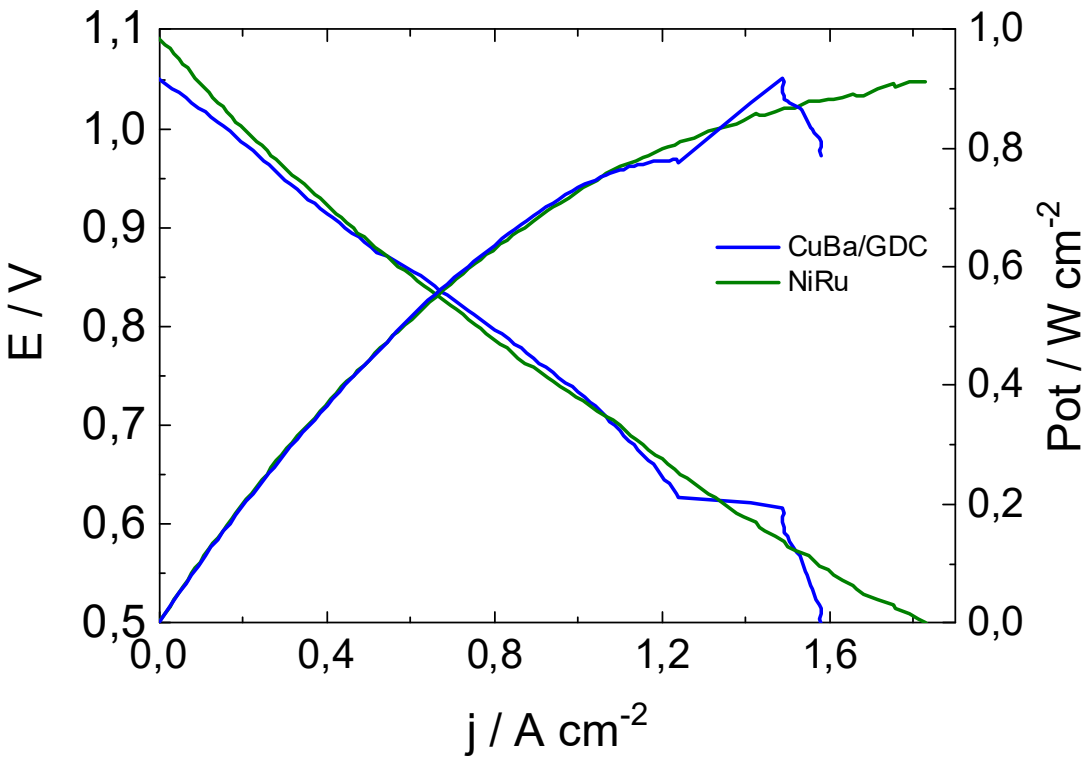


Fonte: Autoria própria

De maneira geral observa-se que as células apresentaram um comportamento semelhante, tipicamente linear, haja vista as rápidas cinéticas de oxidação do H_2 e de redução do O_2 nessas condições, além de uma elevada densidade de corrente, situando-se próximas a 3 A cm^{-2} a 500 mV. A célula com camada protetora de CuBa/GDC apresentou o melhor desempenho, provavelmente devido à melhor condutividade elétrica do Cu e também da característica condutora eletrônica apresentada pela GDC.

Na Figura 40 encontram-se as curvas de polarização em estado estacionário obtidas utilizando-se etanol como combustível. O etanol foi alimentado no sistema com o auxílio de uma bomba peristáltica e introduzido utilizando-se uma agulha inserida diretamente no tubo de aporte de gases anódicos. Para efetuar o arraste deste combustível até a superfície anódica, utilizou-se He com vazão de 40 ml min^{-1}.

Figura 40 - Curvas de polarização em estado estacionário, utilizando-se etanol como combustível, obtidas em células SOFC contendo diversos materiais depositados no ânodo, como indicados.

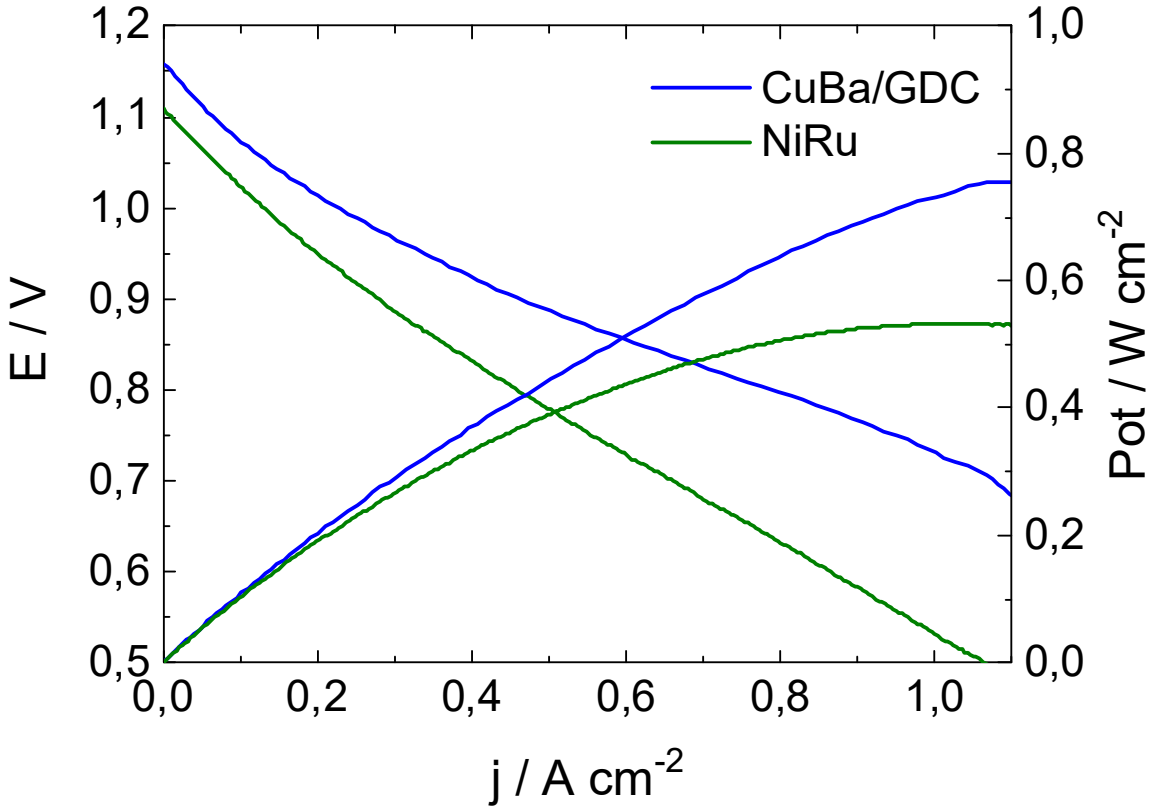


Fonte: Autoria própria

É possível notar uma melhora relativa no comportamento da célula contendo NiRu. Além disso observa-se uma menor diferença entre as densidades de corrente, se comparadas com a diferença quando utilizado H_2, tendo esta se mantido ao redor de aproximadamente 1,1 A cm^{-2} a 700 mV. Entretanto as correntes obtidas neste caso são inferiores às obtidas com H_2.,

Na Figura 41 encontram-se as curvas de polarização em estado estacionário obtidas utilizando-se os materiais em estudo sobre ânodos de SOFC comerciais e utilizando-se CH_4 como combustível, num fluxo de 10 ml min^{-1}.

Figura 41 - Curvas de polarização em estado estacionário, utilizando-se metano como combustível, obtidas em células SOFC contendo diversos materiais depositados no ânodo, como indicados.

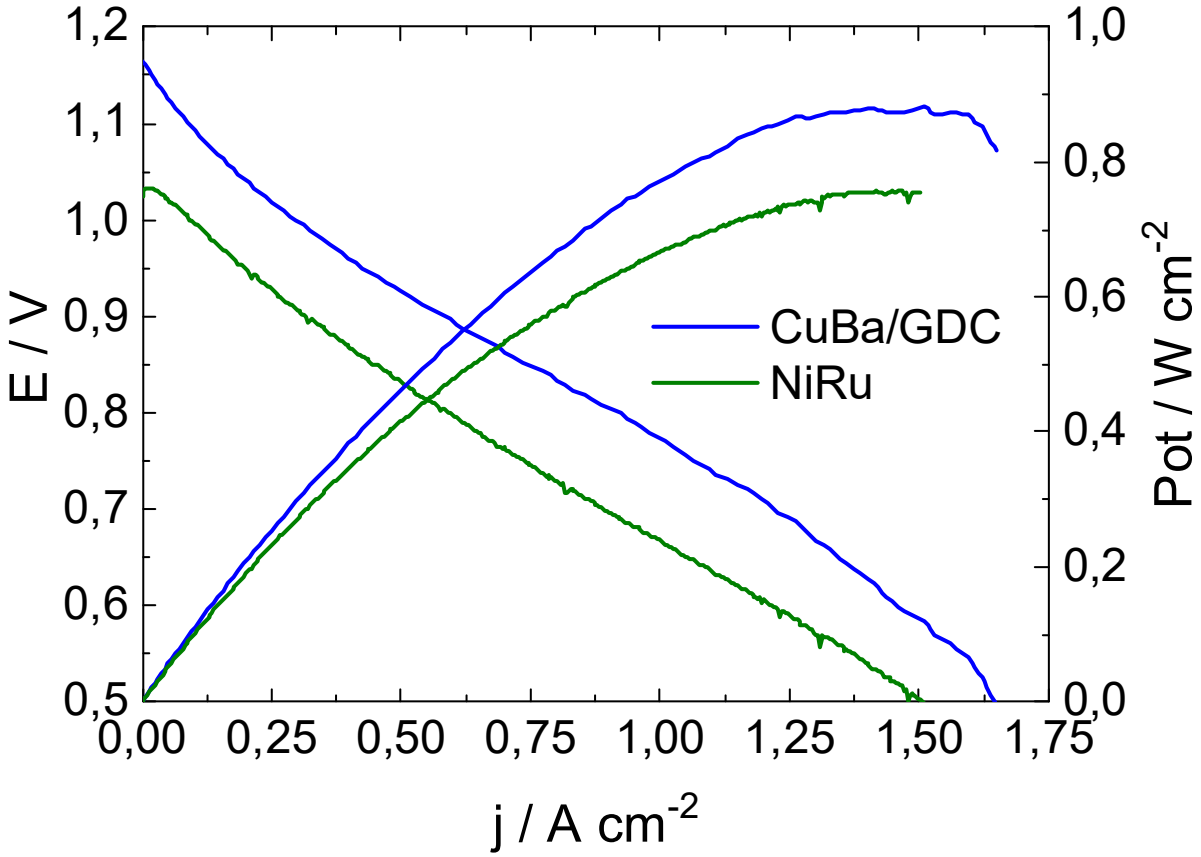


Fonte: Autoria própria

O padrão da reação de oxidação do combustível CH_4 difere-se dos demais combustíveis orgânicos utilizados neste estudo, na medida em que este possui somente um carbono. Sendo assim não ocorre a quebra da ligação entre carbonos para oxidação total e/ou reações de reforma, diferentemente do que se espera dos outros combustíveis. Neste caso, pode-se observar na Figura 41, que a célula com camada pré-anódica contendo CuBa/GDC apresentou um melhor desempenho, sendo obtidas maiores correntes elétricas. Esta maior eficiência na utilização de CH_4 pode estar relacionada ao aumento de sítios básicos sobre a superfície anódica, obtidos por dopagem com Ba.

Na Figura 42 encontram-se curvas de polarização em estado estacionário obtidas em sistemas similares aos expostos anteriormente, mas utilizando-se propano como combustível, a um fluxo de 1 ml min $^{-1}$.

Figura 42 - Curvas de polarização em estado estacionário, utilizando-se propano como combustível, obtidas em células SOFC contendo diversos materiais depositados no ânodo, como indicados.



Fonte: Autoria própria

Observa-se um padrão semelhante para a inclinação das curvas de polarização, denotando a presença, nesta região, principalmente de polarização por queda Ôhmica e possivelmente um mecanismo e atividade similar para a oxidação deste combustível. Destaca-se, entretanto, o melhor desempenho obtido com o ânodo contendo a camada protetora de CuBa/GDC, confirmando, de maneira geral, sua eficiência quando da utilização de biocombustível ou de metano.

Na Tabela 12 encontram-se os valores para a resistência em série obtidas por impedância eletroquímica a 800 mV para as células em estudo e utilizando-se os diferentes combustíveis.

Tabela 12 - Resistência em série (R_s) das células a combustível SOFC operando com os diferentes materiais em estudo depositados sobre o ânodo e utilizando-se H_2 como combustível. Os valores encontram-se em unidades de Ω cm^2

	H_2	EtOH	CH_4	propano
CuBa	0,075	0,1	0,11	0,115
NiRu	0,285	0,20	0,353	0,199

Observa-se que a célula contendo a camada protetora de NiRu apresentou elevado valor de resistência em série, quando operando com H_2. Tal fato pode explicar o menor desempenho desta célula a partir da oxidação de hidrogênio. Esta maior resistência eletrônica (domínio das elevadas frequências) pode ter sido ocasionada pela má aderência dos contatos elétricos, haja vista a dificuldade em posicioná-los no interior do tubo cerâmico de suporte da célula. Entretanto, este resultado, de uma maneira geral, não se refletiu em sua curva de polarização em estado estacionário, a qual por sua vez operou com altos valores de densidade de corrente na maior parte dos testes, sendo similar às densidades de corrente obtidas com o material de CuBa/GDC quando da operação com etanol. Tal fato sugere que este material apresenta a maior atividade catalítica frente às diferentes reações de transformação do etanol, conferindo maior aproveitamento do combustível para a geração de energia elétrica. Entretanto, seu desempenho não foi tão eficiente quando da utilização dos demais combustíveis. Tal resultado pode indicar uma possível participação do grupamento hidroxila no mecanismo de utilização do combustível.

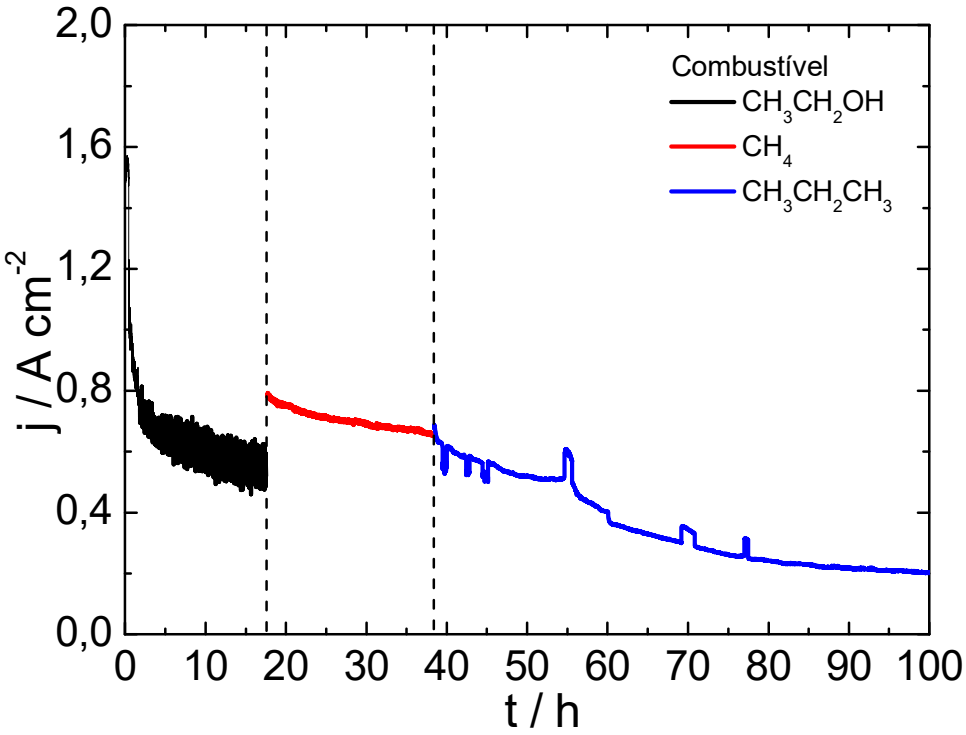
Para o material de CuBa/GDC nota-se que, durante a operação com os diferentes biocombustíveis, tem-se uma manutenção do valor da resistência em série em aproximadamente 0,1 Ohm cm^2. Tal fato é um forte indício que este material apresente uma elevada tolerância à formação de carbono, de tal forma que durante a operação com os diferentes biocombustíveis anidros a célula contendo esta camada protetora não apresentou os efeitos de degradação observado na outra.

4.4.1 Teste de durabilidade SOFC/ASC com camadas pré-anódicas contendo CuBa/GDC e NiRu.

Para se avaliar a capacidade das células SOFC recobertas com os materiais em estudo em operar por um longo tempo utilizando-se diferentes combustíveis, foram levantadas curvas de cronoamperometrias, a 800 mV, nas quais o desempenho dos sistemas, medidos pelas correntes originadas, foi avaliado periodicamente alternando-se o combustível de alimentação. Os dados foram obtidos nos períodos compreendidos entre os testes de polarização em estado estacionário apresentados acima, sendo as interrupções representadas por linhas verticais tracejadas. O tempo total da medida cronoamperométrica é, aproximadamente, o tempo total na qual a célula a combustível operou, incluindo todos os testes.

Na Figura 43 estão os resultados obtidos para a célula a combustível SOFC contendo como camada protetora anódica o material CuBa/GDC. Pode ser observado que esta célula operou durante 100 h, conforme pode ser observado na Figura 43. Apesar de inicialmente a densidade de corrente ter sido maior para metano e para propano, observou-se quando da utilização deste último que há maior taxa de desativação da célula. Tal comportamento foi acompanhado pelo progressivo aumento na resistência em série do sistema, conforme discutido anteriormente.

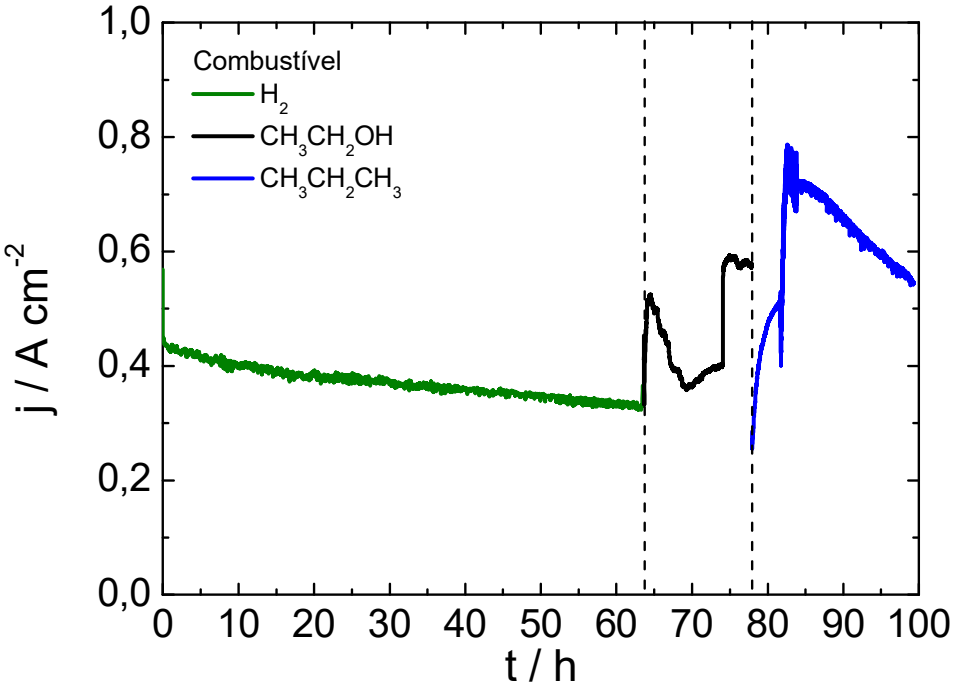
Figura 43 - Teste operacional em células SOFC a 800 °C e 800 mV, contendo CuBa/GDC como camada pré anódica, utilizando-se diversos combustíveis, como indicado.



Fonte: Autoria própria

Já na Figura 44 encontram-se os dados obtidos por cronoamperometria para a célula SOFC recoberta com o material de NiRu. Apesar de possuir uma elevada resistência elétrica, o que diminuiu seu desempenho eletroquímico, esta célula foi capaz de operar durante 100 h em diversas condições de operação, ou seja, diferentes combustíveis. A operação com etanol se mostrou, neste caso, a mais satisfatória, conforme observado através das curvas de polarização em estado estacionário. Apesar disso quando da realização das curvas de amperometria observou-se uma maior dificuldade em se ajustar o fluxo do combustível ao interior do compartimento anódico. Este comportamento justifica-se pela natureza líquida do etanol, o qual necessita ser escoado para o interior do sistema, local no qual evapora-se. Tal equilíbrio mostra-se, experimentalmente, desafiador. Entretanto, após a estabilização do fluxo, a corrente elétrica obtida revelou-se com pouca variação.

Figura 44 - Teste operacional em células SOFC a 800 °C e 800 mV, contendo NiRu como camada pré anódica, utilizando-se diversos combustíveis, como indicado.



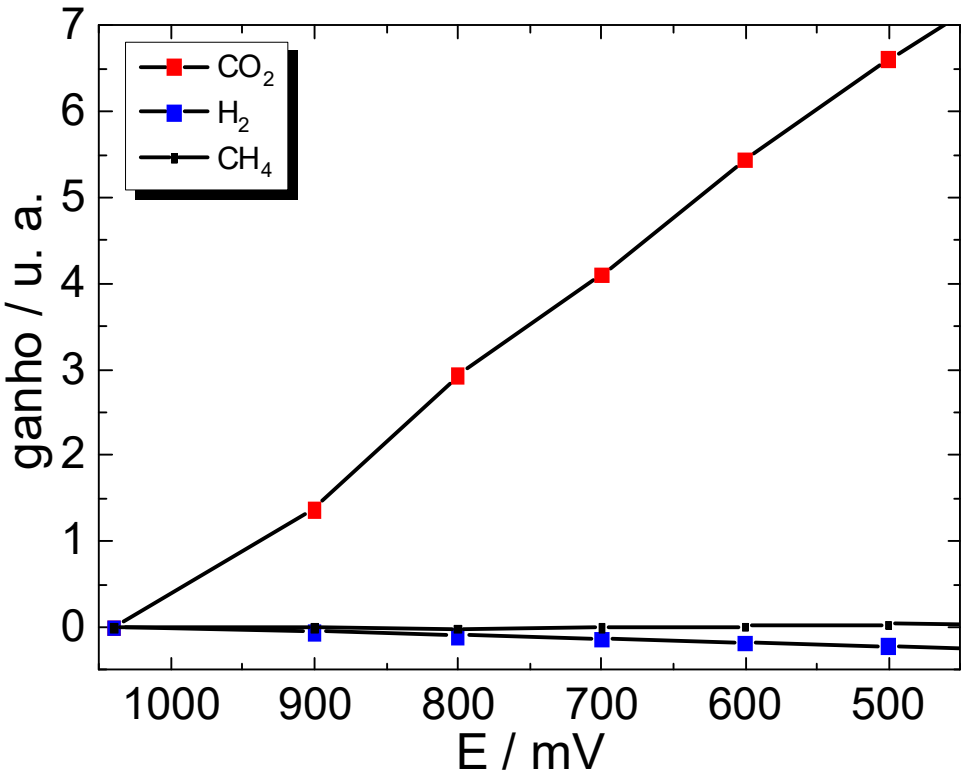
Fonte: Autoria própria.

Apesar de serem obtidos bons resultados ao se utilizar propano como combustível, é possível observar que, ao longo do tempo, este foi o combustível que proporcionou o comportamento menos estável da célula. Esta instabilidade deve-se, provavelmente, à formação de carbono, que, num primeiro momento, aumenta o desempenho do sistema por diminuir a resistência elétrica. Entretanto, num segundo momento, após grandes quantidades de carbono terem sido depositadas, este começa a causar um prejuízo à célula pelo aumento de volume, desconectando contatos elétricos, bloqueando poros e até mesmo rachando a célula. Neste caso, por problemas operacionais, não foi realizado o teste com o combustível metano, sendo somente efetuada a curva de polarização em estado estacionário e obtidos os valores necessários para se levantarem diagramas de Nyquist, conforme apresentado no Apêndice A.

4.5 Ensaios catalíticos

Na Figura 45 encontram-se curvas de ganho de corrente iônica de razões carga/massa 44, 2 e 14, relativas, respectivamente, aos compostos CO_2, H_2 e CH_4. As curvas foram obtidas utilizando-se uma célula ASC/SOFC com ânodo recoberto com NiRu e operando com etanol anidro.

Figura 45 - Ganhos de corrente iônica para célula ASC/SOFC operando com etanol e utilizando NiRu como camada protetora.



Fonte: Autoria própria

Observa-se a dependência inversa entre o potencial de célula e o ganho de corrente de CO_2, ou seja, a diminuição do potencial de célula (ou equivalentemente o aumento na corrente elétrica obtida) conduz ao aumento da produção de CO_2. Tal situação sugere que processos eletroxidativos que tenham como produto CO_2 estejam ocorrendo, ou seja, trata-se de um indicativo que neste sistema ocorre a oxidação direta do biocombustível. Ademais, face às limitações da técnica, não é possível obter informação a respeito de qual espécie é a responsável por este efeito, se é a molécula

de etanol ou de subprodutos de algumas de suas reações apresentadas na seção introdutória. Entretanto, infere-se que a oxidação suscitada não apresenta relação com a espécie CH_4, uma vez que a corrente iônica relativa a este não apresentou variação com o potencial aplicado.

Por fim observa-se que houve um maior ganho de produção de CO_2 para o mesmo intervalo de potencial do que o consumo de hidrogênio, sugerindo, portanto, que neste caso há uma oxidação seletiva do biocombustível.

Na região compreendida entre 900 e 500 mV, houve um ganho de corrente de CO_2 igual a 5,5 ou seja, a 500 mV a produção de CO_2 é 5,5 vezes maior do que quando a célula operou a 900 mV. Observando-se as curvas de polarização em estado estacionário apresentadas na Figura 40 nota-se que a 900 mV a célula operava a 0,44 A cm^{-2} enquanto a 500 mV a densidade de corrente produzida era 1,83 A cm^{-2}. Ou seja, neste mesmo intervalo de potenciais, o ganho em corrente foi de 4,15 vezes sendo, desta forma, inferior ao ganho observado na produção de CO_2. Portanto, ocorre que a produção de energia elétrica por oxidação do etanol não deve ocorrer de maneira total, sendo também levada a cabo pela oxidação parcial do etanol e também dos subprodutos oriundos da reforma catalítica deste combustível, como H_2, CH_4, acetaldeído, ácido acético, etc.

A maior quantidade de CO_2 formada, que não é estequiometricamente compatível com a corrente elétrica produzida pode, provavelmente, ser resultado do efeito do suporte catalítico, de GDC, e conhecido na literatura como “Back spillover”. Considerando-se este efeito do suporte, tem-se que o aumento do potencial anódico promove um maior aporte de espécies O^{2-} no sentido do cátodo para o ânodo, sendo este íon presente em maior quantidade na superfície do suporte GDC. Isto favorece tanto a tolerância à formação de carbono, por sua mais fácil oxidação, quanto a oxidação não eletroquímica do etanol, de maneira parcial ou total, podendo gerar subprodutos que, após difusão à camada eletroativa anódica serão úteis à produção de corrente elétrica.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram estudados materiais bimetálicos, baseados em Ni, para serem utilizados em ânodos de células a combustível de óxido sólido (SOFC) como uma pré-camada visando-se a utilização direta de etanol como combustível para a geração de energia elétrica. Tal abordagem se faz necessária pois a utilização de biocombustíveis diretamente em células do estado-da-arte promove a formação de carbono e consequentemente degradação e até a inutilização do sistema em poucos minutos.

Os materiais estudados foram desenvolvidos por métodos de via úmida, sendo possível a obtenção de nanopartículas para a deposição nos ânodos das células adquiridas comercialmente, do tipo ASC. A utilização de pré-camadas anódicas se demonstrou eficiente pois possibilitou não somente a operação com etanol mas também propano e metano. Estes resultados, quando confrontados com os das células sem modificações, representam um avanço haja vista o fato de a simples introdução destes combustíveis já promover a fratura dos dispositivos sem proteção.

Além disso neste trabalho foi possível o desenvolvimento da técnica de deposição da camada protetora anódica sobre os contatos elétricos, eliminando problemas decorrentes de resistência elétrica devido à nova interface, facilitando a confecção destas pré-camadas. Ademais a camada pré-anódica como produzida não participa diretamente do processo de condução de corrente elétrica do ânodo aos contatos elétricos, o que viabiliza a utilização de diversos outros materiais como protetores anódicos sem que estes necessitem possuir boa condução eletrônica.

Os materiais com melhor desempenho foram CuBa/GDC e NiRu, sendo que com este último foi possível a operação contínua por 150 h com etanol. Testes catalíticos sugerem que neste eletrodo ocorre a oxidação direta do etanol, além de produtos da reforma, haja vista a dependência da produção de CO_2 com o potencial de célula.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 HOBSBAWM, E. J. **A era do capital, 1848-1875**. 21. ed. Rio de Janeiro: Paz e Terra, 2015. 775 p.

2 HOBSBAWM, E. J. **A era das revoluções, 1789-1848**. 33. ed. Rio de Janeiro: Paz e Terra, 2015. 820 p.

3 LOVE, R. S. **Maritime exploration in the age of discovery, 1415–1800**. 1. ed. Westport: Greenwood Press, 2006. 195 p.

4 HOBSBAWM, E. J. **A era dos impérios, 1875-1914**. 17. ed. Rio de Janeiro: Paz e Terra, 2015. 853 p.

5 COHEN, C. **The story of science:** a history of science, technology and medicine. Londres: Whitefox, 2016. 418 p.

6 KUHN, T. S. **The structure of scientif revolutions**. 3. ed. Chicago: University of Chicago Press, 1996. 226 p.

7 LEVIN, M. R.; FORGAN, S.; HESSLER, M.; KARGON, R. H.; LOW, M. **Urban modernity:** cultural innovation in the second industrial revolution. Cambridge: MIT Press, 2010. 228 p.

8 BRINKMAN, W.; HAGGAN, D. E.; TROUTMAN, W. A history of the invention of the transistor and where it will lead us. **IEEE Journal of Solid-State Circuits**, v. 32, p. 1858–1865, 1998.

9 KAPLINKSKY, R.; COOPER, C. **Technology and development in the third industrial revolution**. London: Frank Cass, 2005. 107 p.

10 RIFKIN, J. **The third industrial revolution:** how lateral power is transforming energy, the economy, and the world. New York: Palgrave Macmillan, 2011. 303 p.

11 MARMURA, S. M. E. **The WikiLeaks paradigm:** paradoxes and revelations. Chamonix: Springer Nature, 2018. 138 p.

12 INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Key world energy statistics**. Paris, 2016. Disponível em: <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld2016.pdf>. Acesso em: 27 fev. 2019

13 NATIONAL CLIMATE AND OCEANIC AGENCY. **Global climate dashboard**. Washington, 2017. Disponível em: <https://www.climate.gov/>. Acesso em: 27 fev. 2019.

14 NATIONAL CLIMATE AND OCEANIC AGECY. **State of the climate**. Washington, 2017. Disponível em: <https://www.ncdc.noaa.gov/sotc/>. Acesso em: 27 fev. 2019.

15 BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Boletim mensal de monitoramento do sistema elétrico brasileiro**. Brasília, 2017. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/10584/4475726/Boletim+de+Monitoramento+do+Sistema+Elétrico+-+Junho+-+2017.pdf/0dd6b734-e3c2-4418-a6df-33d1a5087c86>. Acesso em: 27 fev. 2019.

16 RENEWABLE FUELS ASSOCIATION. **Industry statistics -** world fuel ethanol production. Washington, 2019. Disponível em: <http://www.ethanolrfa.org/resources/industry/statistics/#1454099103927-61e598f7-7643>. Acesso em: 27 fev. 2019.

17 UNITED STATES OF AMERICA. Department of Energy. **Maps and data:** global ethanol production. Washington, 2019. Disponível em: <https://ethanolrfa.org/resources/industry/statistics/>. Acesso em: 27 fev. 2019.

18 MEKHILEF, S.; SAIDUR, R.; SAFARI, A. Comparative study of different fuel cell technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 981–989, 2012.

19 PARK, S.; VOHS, J. M.; GORTE, R. J. Direct oxidation of hydrocarbons in a solid oxide fuel cell. **Letters to nature**, v. 404, p. 265–267, 2000.

20 BADWAL, S. P. S.; GIDDEY, S.; KULKARNI, A.; GOEL, J.; BASU, S. Direct ethanol fuel cells for transport and stationary applications – a comprehensive review. **Applied Energy**, v. 145, p. 80–103, 2015.

21 SHARAF, O. Z.; ORHAN, M. F. An overview of fuel cell technology: fundamentals and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 32, p. 810–853, 2014.

22 BOARO, M.; ARICÒ, A. S. **Advances in medium and high temperature solid oxide fuel cell technology**. Chamonix: Springer Nature, 2017. v. 574.

23 SHRIPAD, T. R.; PRADIP, M. **Fuel cells:** principles, design, and analysis. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 2013. 784 p.

24 SAEBEA, D.; MAGISTRI, L.; MASSARDO, A.; ARPORNWICHANOP, A. Cycle analysis of solid oxide fuel cell-gas turbine hybrid systems integrated ethanol steam reformer: energy management. **Energy**, v. 127, p. 743–755, 2017.

25 CHOUDHARY, T.; SANJAY. Thermodynamic assessment of SOFC-ICGT hybrid cycle: energy analysis and entropy generation minimization. **Energy**, v. 134, p. 1013–1028, 2017.

26 GADSBØLL, R. Ø.; THOMSEN, J.; BANG-MØLLER, C.; AHRENFELDT, J.; HENRIKSEN, U. B. Solid oxide fuel cells powered by biomass gasification for high efficiency power generation. **Energy**, v. 131, p. 198–206, 2017.

27 BAO, C.; WANG, Y.; FENG, D.; JIANG, Z.; ZHANG, X. Macroscopic modeling of solid oxide fuel cell (SOFC) and model-based control of SOFC and gas turbine hybrid system. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 66, p. 83–140, 2018.

28 KENDALL, K.; KENDALL, M. **High-temperature solid oxide fuel cells for the 21st century:** fundamentals, design and applications**.** 2. ed. Amsterdam: Academic Press, 2015. 520 p.

29 SHAIKH, S. P. S.; MUCHTAR, A.; SOMALU, M. R. A review on the selection of anode materials for solid-oxide fuel cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p. 1–8, 2015.

30 RAMADHANI, F.; HUSSAIN, M. A.; MOKHLIS, H.; HAJIMOLANA, S. Optimization strategies for solid oxide fuel cell (SOFC) application: a literature survey. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 460–484, 2017.

31 LO FARO, M.; ARICÒ, A. S. Electrochemical behaviour of an all-perovskite-based intermediate temperature solid oxide fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 34, p. 14773–14778, 2013.

32 BENAMIRA, M.; RINGUEDÉ, A.; HILDEBRANDT, L.; LAGERGREN, C.; VANNIER, R. N.; CASSIR, M. Gadolinia-doped ceria mixed with alkali carbonates for SOFC applications: II - an electrochemical insight. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 24, p. 19371–19379, 2012.

33 JAFARI, M.; SALAMATI, H.; ZHIANI, M.; SHAHSAVARI, E. Enhancement of an IT-SOFC cathode by introducing YSZ: electrical and electrochemical properties of La0.6Ca0.4Fe0.8Ni0.2O3-δ-YSZ composites. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 3, p. 1953–1966, 2018.

34 CHOCKALINGAM, R.; GANGULI, A. K.; BASU, S. Praseodymium and gadolinium doped ceria as a cathode material for low temperature solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 250, p. 80–89, 2014.

35 WANG, Y.; ZHAO, X.; LÜ, S.; MENG, X.; ZHANG, Y.; YU, B.; LI, X.; SUI, Y.; YANG, J.; FU, C.; JI, Y. Synthesis and characterization of SmSrCo2-xMnxO5+δ(x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0) cathode materials for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells. **Ceramics International**, v. 40, n. 7, p. 11343–11350, 2014.

36 UD DIN, Z.; ZAINAL, Z. A. Biomass integrated gasification-SOFC systems: technology overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 1356–1376, 2016.

37 LACKNER, M.; WINTER, F.; AGARWAL, A. **Handbook of combustion**. Weinhein: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2010. v. 3.

38 HAYNES, W. M.; LIDE, D. R.; BRUNO, T. J. **CRC handbook of chemistry and physics**. 97. ed. Boca Raton: CRC Press, 2017. 2670 p.

39 FARRELL, B.; LINIC, S. Direct electrochemical oxidation of ethanol on SOFCs: improved carbon tolerance of Ni anode by alloying. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 183, p. 386–393, 2016.

40 MAHATO, N.; BANERJEE, A.; GUPTA, A.; OMAR, S.; BALANI, K. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: a review. **Progress in Materials Science**, v. 72, p. 141–337, 2015.

41 QUITETE, C. P. B.; TAVARES, R. P. A.; BITTENCOURT, R. C. P.; SOUZA, M. M. V. M. Coking study of nickel catalysts using model compounds. **Catalysis Letters**, v. 146, p. 1435–1444, 2016.

42 ROTZOLL, G. High-temperature pyrolysis of ethanol. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 9, n. 1, p. 43–52, 1985.

43 AGHSAEE, M.; NATIVEL, D.; BOZKURT, M.; FIKRI, M.; CHAUMEIX, N.; SCHULZ, C. Experimental study of the kinetics of ethanol pyrolysis and oxidation behind reflected shock waves and in laminar flames. **Proceedings of the Combustion Institute,** v. 35, n. 1, p. 393-400, 2015.

44 TSAI, T.I. **Carbon formation in solid oxide fuel cells during internal reforming and anode off-gas recirculation**. 2015. 224 f. Tese (Doctor of Philosophy) - Centre for Hydrogen and Fuel Cell Research, School of Chemical Engineering, University of Birmingham, Birmingham, 2015.

45 LIU, Z.; SENANAYAKE, S. D.; RODRIGUEZ, J. A. Elucidating the interaction between Ni and CeO x in ethanol steam reforming catalysts: a perspective of recent studies over model and powder systems. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 197, p. 184–197, 2016.

46 YOON, Y.; KIM, H.; LEE, J. Enhanced catalytic behavior of Ni alloys in steam methane reforming. **Journal of Power Sources**, v. 359, p. 450–457, 2017.

47 ANNESINI, M. C.; PIEMONTE, V.; TURCHETTI, L. Carbon formation in the steam reforming process: a thermodynamic analysis based on the elemental composition. **Climate Change 2013 - The Physical Science Basis**, v. 11, p. 1–30, 2007.

48 DÍAZ ALVARADO, F.; GRACIA, F. Steam reforming of ethanol for hydrogen production: thermodynamic analysis including different carbon deposits representation. **Chemical Engineering Journal**, v. 165, n. 2, p. 649–657, 2010.

49 STEIL, M. C.; NOBREGA, S. D.; GEORGES, S.; GELIN, P.; UHLENBRUCK, S.; FONSECA, F. C. Durable direct ethanol anode-supported solid oxide fuel cell. **Applied Energy**, v. 199, p. 180–186, 2017.

50 MUDIYANSELAGE, K.; AL-SHANKITI, I.; FOULIS, A.; LLORCA, J.; IDRISS, H. Reactions of ethanol over CeO 2 and Ru/CeO 2 catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 197, p. 198–205, 2016.

51 KUBACKA, A.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M.; MARTÍNEZ-ARIAS, A. Catalytic hydrogen production through WGS or steam reforming of alcohols over Cu, Ni and Co catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 518, p. 2–17, 2016.

52 KELLY, T. G.; CHEN, J. G. Controlling C-O, C-C and C-H bond scission for deoxygenation, reforming, and dehydrogenation of ethanol using metal-modified molybdenum carbide surfaces. **Green Chemistry**, v. 16, p. 777–784, 2014.

53 FENG, B.; SUGIYAMA, I.; HOJO, H.; OHTA, H.; SHIBATA, N.; IKUHARA, Y. Atomic structures and oxygen dynamics of CeO2 grain boundaries. **Scientific Reports**, v. 6, p. 20288, 2016.

54 KAMARUDIN, M. Z. F.; KAMARUDIN, S. K.; MASDAR, M. S.; DAUD, W. R. W. Review: direct ethanol fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 9438–9453, 2013.

55 LO FARO, M.; REIS, R. M.; SAGLIETTI, G. G. A.; OLIVEIRA, V.; ZIGNANI, S. C.; TROCINO, S.; MAISANO, S.; TICIANELLI, E. A.; HODNIK, N.; RUIZ-ZEPEDA, F.; ARICÒ, A. S. Solid oxide fuel cells fed with dry ethanol: the effect of a perovskite protective anodic layer containing dispersed Ni-alloy @ FeOx core-shell nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2017.

56 LO FARO, M.; REIS, R. M.; SAGLIETTI, G. G. A.; ZIGNANI, S. C.; TROCINO, S.; FRONTERA, P.; ANTONUCCI, P. L.; TICIANELLI, E. A.; ARICÒ, A. S. Investigation of Ni-based alloy/CGO electro-catalysts as protective layer for a solid oxide fuel cell anode fed with ethanol. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 45, p. 647–656, 2015.

57 LO FARO, M.; REIS, R. M.; SAGLIETTI, G. G. A.; SATO, A. G.; TICIANELLI, E. A.; ZIGNANI, S. C.; ARICÒ, A. S. Nickel-Copper/Gadolinium-Doped Ceria (CGO) composite electrocatalyst as a protective layer for a solid-oxide fuel cell anode fed with ethanol. **ChemElectroChem**, v. 1, p. 1395–1402, 2014.

58 THANOMJIT, C.; PATCHARAVORACHOT, Y.; PONPESH, P.; ARPORNWICHANOP, A. Thermodynamic analysis of solid oxide fuel cell system using different ethanol reforming processes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, p. 6950–6958, 2015.

59 VIELSTICH, W.; GASTEIGER, H. A.; YOKOKAWA, H. **Handbook of fuel cells:** fundamentals technology and applications: advances in electrocatalysis, materials, diagnostics and durability. New Jersey: Wiley-Blackwell, 2009. v. 5.

60 MURRAY, E. P.; TSAI, T.; BARNETT, S. A. A direct-methane fuel cell with a ceria-based anode. **Nature**, v. 400, p. 649, 1999.

61 GALLEGOS-SUÁREZ, E.; GUERRERO-RUIZ, A.; RODRÍGUEZ-RAMOS, I. Efficient hydrogen production from glycerol by steam reforming with carbon supported ruthenium catalysts. **Carbon**, v. 96, p. 578–587, 2016.

62 EBSHISH, A.; YAAKOB, Z.; TAUFIQ-YAP, Y. H.; BSHISH, A.; SHAIBANI, A. Catalytic steam reforming of glycerol over cerium and palladium-based catalysts for hydrogen production. **Journal of Fuel Cell Science and Technology**, v. 10, p. 6, 2013.

63 DRIF, A.; BION, N.; BRAHMI, R.; OJALA, S.; PIRAULT-ROY, L.; TURPEINEN, E.; SEELAM, P. K.; KEISKI, R. L.; EPRON, F. Study of the dry reforming of methane and ethanol using Rh catalysts supported on doped alumina. **Applied Catalysis A: General**, v. 504, p. 576–584, 2015.

64 FERREIRA-APARICIO, P.; FERNANDEZ-GARCIA, M.; GUERRERO-RUIZ, A.; RODRÍGUEZ-RAMOS, I. Evaluation of the role of the metal–support interfacial centers in the dry reforming of methane on alumina-supported rhodium catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 190, p. 296–308, 2000.

65 LO FARO, M.; FRONTERA, P.; ANTONUCCI, P. L.; ARICÒ, A. S. Ni-Cu based catalysts prepared by two different methods and their catalytic activity toward the ATR of methane. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 93, p. 269–277, 2015.

66 SANDOVAL, M. V.; MATTA, A.; MATENCIO, T.; DOMINGUES, R. Z.; LUDWIG, G. A.; DE ANGELIS KORB, M.; DE FRAGA MALFATTI, C.; GAUTHIER-MARADEI, P.; GAUTHIER, G. H. Barium-modified NiO-YSZ/NiO-GDC cermet as new anode material for solid oxide fuel cells (SOFC). **Solid State Ionics**, v. 261, p. 36–44, 2014.

67 MEDVEDEV, D.; MURASHKINA, A.; PIKALOVA, E.; DEMIN, A.; PODIAS, A.; TSIAKARAS, P. BaCeO3: materials development, properties and application. **Progress in Materials Science**, v. 60, p. 72-129, 2014.

68 VAN HERLE, J.; HORITA, T.; KAWADA, T.; SAKAI, N.; YOKOKAWA, H.; DOKIYA, M. Oxalate coprecipitation of doped ceria powder for tape casting. **Ceramics International**, v. 24, n. 3, p. 229–241, 1998.

69 HARGREAVES, J. S. J. Powder X-ray diffraction and heterogeneous catalysis. **Crystallography Reviews**, v. 11, n. 1, p. 21–34, 2005.

70 HARGREAVES, J. S. J. Some considerations related to the use of the Scherrer equation in powder X-ray diffraction as applied to heterogeneous catalysts. **Catalysis, Structure & Reactivity**, v. 2, n. 1–4, p. 33–37, 2016.

71 SOMORJAI, G. A. **Introduction to surface chemistry and catalysis**. 2. ed. New Jersey: Wiley, 2010. 784 p.

72 NIELSEN, J.; HJELM, J. Impedance of SOFC electrodes: a review and a comprehensive case study on the impedance of LSM:YSZ cathodes. **Electrochimica Acta**, v. 115, p. 31–45, 2014.

73 LUISETTO, I.; PEPE, F.; BEMPORAD, E. Preparation and characterization of nano cobalt oxide. **Journal of Nanoparticle Research,** v. 10, p. 59-67, 2008.

74 LO FARO, M.; MONFORTE, G.; ANTONUCCI, V.; ARICÒ, A. S.; MODAFFERI, V.; CANDAMANO, S.; ANTONUCCI, P. Propane conversion on Ru/CGO catalysts for application in intermediate temperature solid oxide fuel cells. **Proceedings of The Electrochemical Society**, v. 2005-07, p. 1445–1451, 2005.

75 SUGIMOTO, J.; FUTAMURA, S.; KAWABATA, T.; LYTH, S. M.; SHIRATORI, Y.; TANIGUCHI, S.; SASAKI, K. Ru-based SOFC anodes: preparation, performance, and durability. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 10, p. 6950–6964, 2017.

76 FU, Y. **Theoretical and experimental study of solid oxide fuel cell (SOFC) using impedance spectra.** 2014. 107 f. (Doctor of Philosophy in Chemical Engineering) - Department of Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, 2014.

77 DIERICKX, S.; MUNDLOCH, T.; WEBER, A.; IVERS-TIFFÉE, E. Advanced impedance model for double-layered solid oxide fuel cell cermet anodes. **Journal of Power Sources**, v. 415, p. 69–82, 2019.

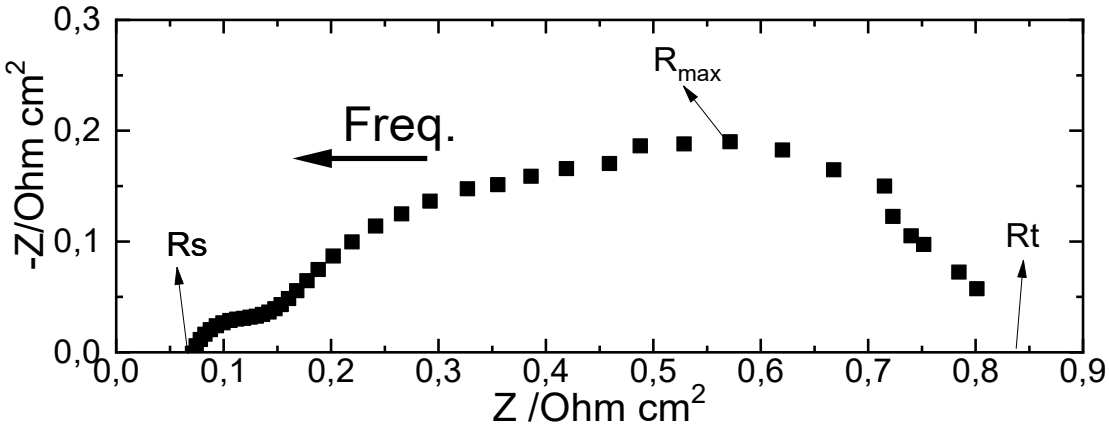
78 ZHU, H.; KEE, R. J. Modeling electrochemical impedance spectra in SOFC button cells with internal methane reforming. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 153, n. 9, p. A1765–A1772, 2006.

APÊNDICE A – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

Quanto à utilização da técnica de EIS cabem algumas considerações para se esclarecerem os métodos de análise utilizados. Na Figura 46 encontra-se um diagrama de Nyquist de impedância obtido a 800 mV com o combustível H_2, para célula com ânodo contendo camada protetora constituída de Ni e Ru. Num diagrama de Nyquist são exibidas somente a impedância real (eixo das abscissas) e a impedância imaginária (eixo das ordenadas), não sendo fornecidas informações a respeito da frequência na qual a impedância foi medida.

Na própria figura, neste caso, é indicada a direção de aumento da frequência. Desta maneira, sabe-se que a região do diagrama com dados para os menores valores de impedância real é a região de altas frequências enquanto a região com os maiores valores para a impedância real é a região de baixas frequências.

Figura 46 - Diagrama de impedância obtido a 800 mV com combustível H2, para célula com camada protetora constituída do material contendo NiRu. As informações mais relevantes para este estudo estão indicadas na figura.



Fonte: Autoria própria.

O valor do intercepto da impedância com o eixo das abscissas, na região de altas frequências, é conhecido como R_s, resistência em série, enquanto o intercepto com o eixo das abscissas na região de baixas frequências é conhecido como R_t, resistência total[76]. Valores de resistências para intersecções em regiões de frequência

intermediárias também podem ser estudados, porém, demandam de uma análise mais criteriosa do sistema e podem representar os diversos fenômenos ocorrendo em diferentes interfaces[77].

A resistência em série, dada sua natureza de alta frequência, é usualmente entendida como sendo a resistência relacionada com a percolação eletrônica do sistema, ou seja, a resistência elétrica. Já a resistência no domínio das baixas frequências, é interpretada como sendo a resistência total do sistema, sendo esta a soma de todas resistências atuantes e características do objeto de estudo[56,76]. Numa célula SOFC sem camada protetora, pode-se assumir que a R_t é a soma da resistência de polarização (R_p, relacionada com a resistência entre eletrólito e eletrodos) e a resistência em série, R_s. Entretanto, nem sempre é possível a obtenção de todos estes valores a partir de diagramas de Nyquist, especialmente nos casos em que a resistividade é muito reduzida, o que torna o sistema mais suscetível a flutuações de corrente elétrica da rede de alimentação e efeitos indutivos dos coletores de corrente, etc.

De maneira geral entende-se que o número de arcos num diagrama de impedância é igual ao número de interfaces presentes no sistema. Desta maneira, da Figura 46 pode-se inferir que esta SOFC apresenta três interfaces: camada protetora/ânodo, ânodo/eletrólito, eletrólito/cátodo[77,78]. Além disso, a amplitude dos arcos relaciona-se com os diversos fenômenos que ocorrem no sistema cujas velocidades sejam da ordem de grandeza da constante de tempo para aquele arco, ou seja, relacionada com sua frequência.

Desta maneira os arcos de impedância em maiores frequências são comumente relacionados a processos de transferência de carga enquanto os arcos em menores frequências são relacionados à processos difusionais no eletrodo.

Em células a combustível que operam com H_2 no ânodo e O_2 no cátodo, associa-se o arco de alta frequência com processos anódicos enquanto o arco de baixa frequência e associado a processos catódicos. Já numa célula a combustível a etanol devem-se conhecer as diferentes reações que ocorrem sobre o eletrodo para que se possam ser correlacionados os diferentes fenômenos observados nos espectros de impedância e, consequentemente, realizar-se um trabalho de simulação computacional. Além disso a concorrência de diversos processos no ânodo e os

demais fatores em frequências menores levam à uma dificuldade prática em se obter o intercepto para se determinar a resistência total do sistema, fato este visualizável pela elevada dispersão dos pontos experimentais do diagrama de Nyquist.

Desta forma, tal como acima suscitado, deve-se atentar à complexidade dos processos eletroquímicos e dos demais envolvidos nas reações estudadas, devendo-se tomar as devidas cautelas ao se fazer uma interpretação a respeito do significado de cada característica. Tendo isto em vista e sabendo-se das dificuldades inerentes à oxidação do etanol, especialmente em elevadas temperaturas, no presente trabalho foram utilizadas somente as informações de R_s para cada material e cada condição operacional (diferentes combustíveis utilizados), com a finalidade de se estabelecer um critério para avaliar a formação de carbono e da degradação da célula, qual seu efeito no eletrodo, e também obter informações a respeito da resistência elétrica do sistema imposta pela aderência da camada protetora e também pelos contatos elétricos de ouro.