

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

# SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MANGANITA-CROMITA DE LANTÂNIO DOPADA COM RUTÊNIO PARA ANODOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDOS SÓLIDOS

### NATALIA KONDO MONTEIRO

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientador:

Prof. Dr. Fabio Coral Fonseca

SÃO PAULO 2011

# INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

# AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

# Síntese e caracterização de manganita-cromita de lantânio dopada com rutênio para anodos de células a combustível de óxidos sólidos

## Natalia Kondo Monteiro

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

**Orientador: Prof. Dr. F. C. Fonseca** 

São Paulo 2011

DEDICADA À Minha família, Leonardo, Teresa e Manoel.

"Leais são as feridas feitas pelo amigo, mas os beijos do inimigo são enganosos." Provérbios 27:6

#### AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao Prof. Dr. Fabio Coral Fonseca pela dedicada orientação e pela compreensão e paciência nos momentos difíceis.

À CNPq, CNEN/IPEN e USP pelo incentivo financeiro e infra-estrutura.

Aos professores do Centro de Célula a Combustível e Hidrogênio (CCCH), principalmente, ao professor Estevam e à professora Elizabeth.

Ao Dr. Reginaldo Muccillo e Dra. Eliana Muccillo por autorizarem o uso de equipamentos e por transmitirem conceitos muito importantes que contribuíram para meu trabalho e minha formação.

Ao Dr. Ussui e Kenji por autorizarem o uso do forno e do moinho de bolas. E ao pessoal do Laboratório de Insumos pela divertida companhia nos congressos.

Ao Dr. Luís Gênova e Dra. Cecília pela retífica do Centro de Processamento de Pós e ao Sr. Pedro pelo treinamento e paciência.

Ao Nildemar, Celso e Glauson pelas análises de microscopia.

Todos os colegas do laboratório, especialmente Shayenne, Francisco, Bruno, Adriane, Loic, Alan e Aruã.

À minha família pelo amor, incentivo e dedicação.

#### RESUMO

Diversos anodos para célula a combustível de óxido sólido (SOFC) têm sido estudados devido aos problemas de deterioração dos anodos tradicionalmente usados, os compósitos à base de zircônia estabilizada/Ni (YSZ/Ni). Estudos prévios evidenciaram que a perovskita La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>Cr<sub>0.50</sub>Mn<sub>0.50</sub>O<sub>3</sub> (LSCM) possui desempenho similar em SOFCs usando hidrogênio e metano como combustível, tornando essa cerâmica um possível substituto dos compósitos à base de níquel. No presente estudo, foram sintetizados compostos La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>Cr<sub>0.50-x</sub>Mn<sub>0.50-</sub> <sub>v</sub>Ru<sub>x,v</sub>O<sub>3</sub> (LSCM-Ru) pelo método dos precursores poliméricos. Análises termogravimétrica e térmica diferencial (TG/ATD) simultâneas e difração de raios X (DRX) foram utilizadas para monitorar a evolução térmica das resinas precursoras e a formação de fase dos compostos. As propriedades elétricas de amostras sinterizadas foram estudadas pela técnica de 4 pontas de prova de na faixa de temperatura entre 25 °C e 800 °C. Os resultados experimentais indicaram a formação de fase única dos compostos LSCM-Ru calcinados a ~1200 °C. Os parâmetros de rede, calculados a partir dos dados de DRX, revelaram que a substituição parcial dos íons Cr ou Mn pelo Ru não altera significativamente a estrutura cristalina do LSCM até x,y ~ 0,10; uma característica consistente com os raios iônicos similares dos cátions Cr, Mn e Ru com número de coordenação seis. Medidas de resistividade elétrica ao ar mostraram que o mecanismo de transporte não é alterado e que o efeito da substituição de Ru nas propriedades elétricas do composto depende do íon substituído (Cr ou Mn) de maneira consistente com suas substituições parciais. Os testes de SOFCs unitárias revelaram que células com os anodos constituídos por uma camada coletora de corrente do anodo cerâmico LSCM-Ru e uma camada funcional de YSZ/Ni têm desempenho superior a células contendo apenas o anodo cerâmico. As células contendo os anodos cerâmicos LSCM-Ru foram testadas em hidrogênio e etanol, entre 800 °C e 950 °C, e mostraram desempenho em etanol superior ao em hidrogênio; uma característica que foi associada às propriedades de transporte eletrônico dos compostos LSCM-Ru em atmosfera redutora. Os resultados sugerem que os compostos LSCM com substituição parcial de Ru são anodos promissores para SOFC operando com etanol.

#### ABSTRACT

Several anodes for solid oxide fuel cell (SOFC) have been studied because of serious degradation exhibited by the traditionally used yttria-stabilized zirconia/Ni cermets (YSZ/Ni). Previous studies showed that the perovskite La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>Cr<sub>0.50</sub>Mn<sub>0.50</sub>O<sub>3</sub> (LSCM) has similar performance in SOFCs running on hydrogen and methane fuels, making such a ceramic a potential alternative to YSZ/Ni cermets. In the present study, compounds  $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.50-1}$  $_{x}Mn_{0.50-v}Ru_{x,v}O_{3}$  (LSCM-Ru) were synthesized by the polymeric precursor method. Simultaneous thermogravimetric and differential thermal analysis (TG/DTA) and X-ray diffraction (XRD) were used to monitor the thermal evolution of the precursor resins and the formation of crystalline phases. The electrical properties of sintered samples were studied by the 4-probe dc technique in the temperature range between 25 °C and 800 °C with controlled atmosphere. The experimental results showed the formation of single phase LSCM-Ru compounds after heat treatment at ~ 1200 °C. Lattice parameters, calculated from the XRD data, revealed that the partial substitution of Cr or Mn by Ru has no significant effect on the crystal structure of LSCM up to Ru x,y ~ 0.10; in agreement with the similar ionic radius of Cr, Mn and Ru with coordination number six. Electrical resistivity measurements showed that the transport mechanism is unchanged and that the effect of Ru addition on the electrical properties of the compound depends on the substituted ion (Cr or Mn). Electrochemical tests of SOFCs demonstrated that single cells comprised of a current collector layer of LSCM-Ru ceramic anode and a functional layer for YSZ/Ni have superior performance when compared to single cells with only one layer of the ceramic anode. Single cells with the LSCM-Ru ceramic anode layer were tested under both hydrogen and ethanol fuels, in the 800 °C - 950 °C temperature range. The main results showed that the single fuel cells exhibited higher performance under ethanol than under hydrogen; a feature that was related to the enhanced

electronic transport properties of LSCM-Ru in reducing atmosphere. The experimental results suggest that the LSCM-Ru compounds are promising anodes for ethanol fueled SOFCs.

	/
CUM	ADIO
SUM	ΑΝΙΟ

RESU	10	6
ABST	ACT	8
LISTA	DE FIGURAS	12
LISTA	DE TABELAS	17
1. IN7	RODUÇÃO	18
1.1	Célula a combustível	18
1.2	Célula a combustível de óxido sólido (SOFC)	19
1.3	Anodos	22
1	1 Manganita-cromita La <sub>0,75</sub> Sr <sub>0,25</sub> Cr <sub>0,50</sub> Mn <sub>0,50</sub> O <sub>3</sub>	23
2. OB	ETIVO	27
3. PR	CEDIMENTO EXPERIMENTAL	28
3.1 s	Síntese e processamento dos compostos La <sub>0,75</sub> Sr <sub>0,25</sub> Cr <sub>0,50</sub> Mn <sub>0,50</sub> O <sub>3</sub> bstituição parcial de Ru	<i>com</i> 28
3.2	Caracterização dos compostos	30
3.2	1 Análises termogravimétrica e térmica diferencial simultâneas	30
3.2	2 Difração de raios X	30
3.2	<i>3 Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo</i>	31
3.2	4 Microscopia eletrônica de transmissão	31
3.2	5 Medidas de resistividade elétrica	31
3.3	Testes de células unitárias	33
3	1 Eletrólito e catodo	33
3	2 Deposição dos eletrodos por spin-coating	34
3	<i>3 Teste de célula unitária</i>	36
4. RE	ULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1	Caracterização do $La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,50-x}Mn_{0,50-y}Ru_{x,y}O_3$ (LSCxMy-Ru)	40
4.	1 Análises termogravimétrica e térmica diferencial simultâneas	40
4.	2 Difração de raios X	43
4.	<i>3 Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo</i>	64
4.	4 Microscopia eletrônica de transmissão	68
4.	5 Medidas de resistividade elétrica	70
4.2	Testes de células unitárias	82

5. CONCLUSÕES	97
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de funcionamento da célula a combustível de óxido sólido20
Figura 2: Fluxograma do procedimento de preparação de $La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,50}Mn_{0,50}O_3$ com
substituição parcial de Cr ou Mn por Ru
Figura 3: (a) Imagem da câmara porta-amostras, ao fundo observa-se o forno vertical e (b)
imagem das amostras em forma de barras com contatos de Ag e com a indicação da
configuração usada nas medidas de resistividade elétricas 4 pontas de prova dc. A seta indica
a posição da amostra na câmara de medidas
Figura 4: (a) Imagens dos eletrodos depositados sobre o eletrólito, à esquerda, o anodo
YSZ/Ni e, à direita, catodo LSM e (b) esquema das camadas eletródicas das células testadas.
Figura 5: (a) Célula unitária com o contato elétrico de Pt selada no tubo de alumina, (b)
imagem do sistema de testes de células unitárias e (c) detalhe da amostra posicionada dentro
do forno do sistema com o contato elétrico do catodo
Figura 6: Curva termogravimétrica (eixo esquerdo, linha sólida) e térmica diferencial (eixo
direito, linha tracejada) para LSCM40
Figura 7: Curva termogravimétrica (eixo esquerdo, linha sólida) e térmica diferencial (eixo
direito, linha tracejada) para LSC10M-Ru (a) e LSC20M-Ru (b)41
Figura 8: Curva termogravimétrica (eixo esquerdo, linha sólida) e térmica diferencial (eixo
direito, linha tracejada) para LSCM10-Ru (a) e LSCM20-Ru (b)42
Figura 9: Difratogramas de raios X da resina LSCM após os tratamentos térmicos a 600 °C,
700 °C e 800 °C. Os símbolos (*) marcam os picos de difração do composto LSCM <sup>[29]</sup> 44

Figura 10: Difratogramas de raios X das resinas (a) LSC5M-Ru, (b) LSC10M-Ru e (c)
LSC20M-Ru após os tratamentos térmicos a 600 °C, 700 °C e 800 °C. Os símbolos (*)
marcam os picos de difração do composto LSCM <sup>[29]</sup> 45
Figura 11: Difratogramas de raios X das resinas (a) LSCM5-Ru, (b) LSCM10-Ru e (c)
LSCM20-Ru após os tratamentos térmicos a 600 °C, 700 °C e 800 °C. Os símbolos (*)
marcam os picos de difração do composto LSCM <sup>[29]</sup> 46
Figura 12: Difratogramas de raios X do composto LSCM tratado termicamente a 800 °C, 1000
°C, 1200 °C e 1400 °C. Os símbolos (*) marcam os picos de difração do composto LSCM <sup>[29]</sup>
e o círculo tracejado indica os picos das fases intermediárias48
Figura 13: Difratogramas de raios X do composto LSC20M-Ru tratado termicamente a 800
°C, 1000 °C, 1200 °C e 1400 °C. Os símbolos (*) marcam os picos de difração do composto
LSCM <sup>[29]</sup> e o círculo tracejado indica os picos das fases intermediárias49
Figura 14: Difratogramas de raios X do composto LSCM20-Ru tratado termicamente a 800
°C, 1000 °C, 1200 °C e 1400 °C. Os símbolos (*) marcam os picos de difração do composto
LSCM <sup>[29]</sup> e o círculo tracejado indica os picos das fases intermediárias
Figura 15: Difratogramas de raios X dos compostos LSCxM-Ru após tratamento térmico a
1400 °C. As regiões expandidas entre $2\theta \sim 30^{\circ}$ e 50° são mostradas. Os símbolos (*) marcam
os picos de difração do composto LSCM <sup>[29]</sup> 52
Figura 16: Difratogramas de raios X dos compostos LSCMy-Ru após tratamento térmico a
1400 °C. As regiões expandidas entre $2\theta \sim 30^{\circ}$ e 50° são mostradas. Os símbolos (*) marcam
os picos de difração do composto LSCM <sup>[29]</sup> 53
Figura 17: Parâmetros de rede da estrutura hexagonal em função da composição dos
compostos (a) LSCxM-Ru e (b) LSCMy-Ru

Figura 18: Difratogramas de raios X dos compostos LSCxM-Ru após sinterização a 1400 °C e
tratamento redutor a 800 °C. As regiões expandidas entre $2\theta \sim 30^{\circ}$ e 50° são mostradas. Os
símbolos (*) marcam os picos de difração do composto LSCM <sup>[29]</sup> 56
Figura 19: Difratogramas de raios X dos compostos LSCMy-Ru após sinterização a 1400 °C e
tratamento redutor a 800 °C. As regiões expandidas entre $2\theta \sim 30^{\circ}$ e 50° são mostradas. Os
símbolos (*) marcam os picos de difração do composto LSCM <sup>[29]</sup> 57
Figura 20: Comparação entre difratogramas da composição LSCM tratadas ao ar e reduzidas
em hidrogênio a 800 °C/4h. Os símbolos (*) marcam os picos de difração do composto
LSCM <sup>[29]</sup>
Figura 21: Comparação entre difratogramas das composições (a) LSC5M-Ru, (b) LSC10M-
Ru e (c) LSC20M-Ru tratadas ao ar e reduzidas em hidrogênio a 800 °C/4h. Os símbolos (*)
marcam os picos de difração do composto LSCM <sup>[29]</sup> 59
Figura 22: Comparação entre difratogramas das composições (a) LSCM5-Ru, (b) LSCM10-
Ru e (c) LSCM20-Ru tratadas ao ar e reduzidas em hidrogênio a 800 °C/4h. Os símbolos (*)
marcam os picos de difração do composto LSCM <sup>[29]</sup> 60
Figura 23: Parâmetros de rede da estrutura hexagonal em função da composição dos
compostos reduzidos das duas séries (a) LSCxM-Ru e (b) LSCMy-Ru62
Figura 24: Volume das células unitárias para os compostos antes e após o tratamento redutor.
Figura 24: Micrografias eletrônicas de varredura de pós LSCM tratados a 1400 °C. A
micrografia da direita mostra uma região com maior magnitude65
Figura 25: Micrografias eletrônicas de varredura das pós de (a) LSC5M-Ru, (b) LSC10M-Ru
e (c) LSC20M-Ru tratados termicamente a 1400 °C. As micrografias da direita mostram
regiões com maior magnitude

Figura 26: Micrografias eletrônicas de varredura das composições (a) LSCM5-Ru, (b)
LSCM10-Ru e (c) LSCM20-Ru. As micrografias da direita mostram regiões com maior
magnitude67
Figura 27: Micrografias eletrônica de transmissão da composição LSC20M-Ru (a) antes e (b)
após tratamento térmico redutor a 800 °C sob H <sub>2</sub> 69
Figura 28: Micrografias eletrônica de transmissão da composição LSCM20-Ru (a) antes e (b)
após tratamento térmico redutor a 800 °C sob H <sub>2</sub> 70
Figura 29: Gráficos tipo Arrhenius dos compostos LSCM-Ru ao ar estático72
Figura 30: Condutividade elétrica a 800 °C ao ar para os compostos LSCM-Ru com diferentes
frações molares de rutênio73
Figura 31: Gráfico tipo Arrhenius do composto LSCM10-Ru sob atmosfera oxidante (ar) e
redutora (96% Ar + 4% H <sub>2</sub> ). Na figura, "aq" significa aquecimento e "resf", resfriamento76
Figura 32: Curvas de Arrhenius do composto LSCM sintetizado e LSCM da Ref. [22], sob
atmosfera redutora (4% H <sub>2</sub> ) e oxidante (ar)77
Figura 33: Curvas tipo Arrhenius dos compostos LSCM-Ru sob atmosfera redutora 96% Ar +
4 % H <sub>2</sub>
Figura 34: Curvas tipo Arrhenius dos compostos LSCM-Ru previamente reduzidos a 800 °C
por 4 h sob fluxo de H <sub>2</sub> , medidos sob fluxo da mistura gasosa redutora80
Figura 35: Condutividade elétrica a 800 °C para os compostos com diferentes frações molares
de rutênio, previamente reduzidos ou não, sob atmosfera redutora ou oxidante81
Figura 36: Curvas de polarização das células a combustível unitárias com anodo
YSZ/Ni+LSC20M-Ru (a) e LSC20M-Ru (b)

Figura 37: Curvas de polarização da célula unitária com o anodo LSCM medidas com $H_2$ e
etanol em diferentes temperaturas85
Figura 38: Curvas de polarização da célula unitária com anodo LSC5M-Ru medidas com $H_2$ e
etanol em diferentes temperaturas
Figura 39: Curvas de polarização da célula unitária com anodo LSC10M-Ru medidas com $H_2$
e etanol em diferentes temperaturas
Figura 40: Curvas de polarização da célula unitária com anodo LSC20M-Ru medidas com $H_2$
e etanol em diferentes temperaturas
Figura 41: Curvas de polarização da célula unitária com anodo LSCM5-Ru medidas com H <sub>2</sub> e
etanol em diferentes temperaturas
Figura 42: Curvas de polarização da célula unitária com anodo LSCM10-Ru medidas com H <sub>2</sub>
e etanol em diferentes temperaturas90
Figura 43: Curvas de polarização da célula unitária com anodo LSCM20-Ru medidas com H <sub>2</sub>
e etanol em diferentes temperaturas91
Figura 44: Diagramas de impedância em circuito aberto das células unitárias para a
composição LSCM utilizando $H_2$ e etanol como combustível em 800 °C, 850 °C, 900 °C e
950 °C
Figura 45: Diagramas de impedância em circuito aberto das células unitárias para as
composições (a) LSC5M-Ru, (b) LSC10M-Ru e (c) LSC20M-Ru utilizando H <sub>2</sub> e etanol como
combustível em 800 °C, 850 °C, 900 °C e 950 °C95
Figura 46: Diagramas de impedância em circuito aberto das células unitárias para as
composições (a) LSCM5-Ru, (b) LSCM10-Ru e (c) LSCM20-Ru utilizando H <sub>2</sub> e etanol como
combustivel em 800 °C, 850 °C, 900 °C e 950 °C96

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Raio iônico dos íons Mn, Cr e Ru (n° coordenação 6)  [41]    [41]
Tabela 2: Comparação entre os parâmetros de rede dos compostos LSCM-Ru antes e após
tratamento redutor
Tabela 3: Densidade geométrica aparente das amostras sinterizadas das séries LSCxM-Ru e
LSCMy-Ru
Tabela 4: Valores de energia de ativação (Ea) para os compostos com diferentes frações
molares de rutênio e diferentes atmosferas75

## 1. INTRODUÇÃO

Crises energéticas, principalmente relacionadas ao uso de combustíveis fósseis, têm impulsionado buscas por fontes sustentáveis de energia, a fim de descentralizar e garantir a produção energética e minimizar impactos ambientais. Neste contexto, células a combustível podem ser uma alternativa eficiente e não poluidora para geração sustentável de energia elétrica.

#### 1.1 Célula a combustível

As células a combustível convertem energia química diretamente em energia elétrica e térmica, baseadas nas propriedades eletroquímicas dos materiais componentes. Em princípio, são baterias de funcionamento contínuo que produzem corrente elétrica dc pela combustão eletroquímica a frio de um combustível <sup>[1]</sup>. Uma das principais características destes dispositivos é a alta eficiência na conversão de energia. Além disso, permitem construção modular, tem potencial para co-geração e baixos índices de emissão de poluentes. As células a combustível consistem em dois eletrodos (anodo e catodo) separados por um eletrólito. O combustível é alimentado no anodo onde é oxidado, os elétrons percorrem um circuito externo até o catodo onde reduzem o agente oxidante. Usualmente, o combustível e o oxidante são hidrogênio e oxigênio (ar), respectivamente. A energia elétrica é coletada pelo circuito externo para realizar trabalho <sup>[1,2,3]</sup>.

De maneira geral, as células a combustível são classificadas de acordo com o tipo de eletrólito utilizado, temperatura de operação e espécie iônica transportada no eletrólito. Existem diferentes tipos de células a combustível sendo que as mais promissoras são baseadas em: *i*) eletrólitos poliméricos ou membrana trocadora de prótons (PEM – *Proton Exchange* 

*Membrane*), que operam em baixas temperaturas (<100°C) e transportam íons H<sup>+</sup>; e *ii*) eletrólitos sólidos cerâmicos (SOFC - Solid Oxide Fuel Cell), que operam em altas temperaturas (>500 °C) e transportam íons O<sup>2-</sup>. A produção de energia elétrica através de células a combustível, além de extremamente eficiente, é sustentável do ponto de vista ambiental, já que os resíduos da produção são água e não há emissões de poluentes, dependendo do combustível utilizado <sup>[1-4]</sup>.

Desta forma, a principal motivação para o desenvolvimento da tecnologia das células a combustível é a proteção ao meio ambiente e a conservação dos recursos naturais.

#### 1.2 Célula a combustível de óxido sólido (SOFC)

As células a combustível de óxido sólido (SOFCs) têm atraído grande interesse por que são altamente eficientes, emitem baixa quantidade de poluentes e possuem flexibilidade de combustível <sup>[1-4]</sup>. As principais características da SOFC são: todos os componentes sólidos e alta temperatura de operação <sup>[5]</sup>. Desta forma, elas apresentam diversas vantagens sobre os outros tipos de células como, por exemplo, não necessitam de metais preciosos, não existem líquidos que dificultam o gerenciamento da operação e da fabricação das células e têm possibilidade de serem projetadas em diferentes configurações. Além disso, as altas temperaturas de operação deste tipo de célula promovem rápida cinética de reação, possibilitam a reforma de combustíveis hidrocarbonetos ou alcoóis e permitem co-geração de energia e calor <sup>[3,4,5]</sup>.

O princípio de operação das SOFCs envolve a redução da molécula de oxigênio  $O_2$  no catodo, difusão do íon  $O^{2-}$  através do eletrólito e oxidação do combustível pelo  $O^{2-}$  no anodo. No anodo ocorrem as reações de oxidação eletrocatalítica do combustível, geralmente hidrogênio, gerando elétrons e produtos gasosos <sup>[3-6]</sup>. Os materiais tradicionalmente utilizados

em SOFC são: zircônia estabilizada com ítria ZrO<sub>2</sub>:8-12 mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (YSZ) como eletrólito; compósito cerâmica-metal (cermet) de YSZ/Ni para o anodo e manganita de lantânio dopada com estrôncio para o catodo (LSM). A Figura 1 mostra um esquema do funcionamento de uma SOFC.



Figura 1: Esquema de funcionamento da célula a combustível de óxido sólido.

Cada componente da célula (catodo, eletrólito e anodo) tem suas funções e devem atender a requisitos específicos. Os componentes devem possuir propriedades estáveis (química, física, morfológica e dimensional) em ambientes redutores e/ou oxidantes, compatibilidade química com os demais componentes e boas propriedades eletroquímicas. O eletrólito deve ser denso para impedir a mistura entre os gases combustível e oxidante e possuir elevada condutividade iônica. O catodo e o anodo precisam ser porosos para permitirem a difusão de gases reagentes e produtos, terem atividade catalítica e possuírem boa condutividade eletrônica e, desejável, iônica <sup>[3,4]</sup>. Devido aos componentes serem sólidos, as células podem ser fabricadas em camadas finas por meio de técnicas de baixo custo de processamento e permitem diferentes configurações <sup>[3,4]</sup>. As configurações mais desenvolvidas são a tubular e a planar, sendo a última configuração a usada neste estudo. A configuração planar tem elevada densidade de potência e as células podem ser suportadas no

eletrólito ou em um dos eletrodos; o componente suporte possui a maior espessura para oferecer estabilidade mecânica à célula unitária <sup>[4,5]</sup>.

Uma das características mais importantes acerca da SOFC é a sua habilidade de operar com combustíveis diversos, diferentes do hidrogênio, devido às altas temperaturas de operação que facilitam a quebra de ligações químicas de combustíveis primários, como hidrocarbonetos ou alcoóis <sup>[6,7]</sup>.

O hidrogênio pode ser obtido a partir de uma variedade de combustíveis primários como o gás natural e o etanol, estratégicos no contexto nacional. No corpo da célula, o combustível primário pode ser reformado ou oxidado diretamente, dependendo das características do sistema, do anodo e do combustível. Esta propriedade da SOFC é extremamente importante, pois desvincula o uso da célula a combustível à disponibilidade do hidrogênio, que ainda apresenta restrições associadas à sua produção, armazenamento e distribuição <sup>[8]</sup>.

Uma possível alternativa é a reforma a vapor externa de combustíveis - como gás natural ou hidrocarbonetos - a gás de síntese, ou seja, decompor externamente ao corpo da SOFC o combustível primário em uma mistura de H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO. Contudo, na SOFC a etapa de reforma externa pode ser eliminada e o combustível pode ser alimentado diretamente para ser processado internamente ao corpo da célula. A alimentação de combustível junto com vapor d'água é chamada de reforma a vapor interna. O vapor d'água é um agente oxidante que é usado para evitar a deposição de carbono nos anodos à base de Ni; entretanto, a adição de vapor, normalmente necessária em quantidades acima das estequiométricas, dilui o combustível e acrescentam custos e complicações ao sistema <sup>[9]</sup>. Quando o combustível primário é alimentado diretamente no corpo da célula, sem adição de vapor, processa-se a oxidação direta, que depende das características do anodo, do combustível e das condições de operação da célula. A flexibilidade de combustível da SOFC é extremamente importante e é considerada uma propriedade que contribuirá decisivamente para a comercialização destes

dispositivos. Entretanto, para que este potencial seja realizado ainda são necessários desenvolvimentos para o componente chave da SOFC que processa o combustível, o anodo.

#### 1.3 Anodos

O tradicional material anódico, cermet 40% YSZ / 60% Ni (%vol.), tem excelente atividade catalítica, sendo o Ni o principal responsável por esta atividade e a YSZ é ótima condutora de íons O<sup>2-</sup>, oferece suporte adequado às partículas metálicas e apresenta considerável estabilidade em atmosfera redutora e oxidante <sup>[3]</sup>. Além destas características, o Ni é usado porque possui baixo custo comparado aos metais nobres <sup>[3]</sup>. Entretanto, existe um desafio em relação aos combustíveis contendo carbono alimentados diretamente na SOFC, pois a atividade catalítica do Ni promove a quebra das moléculas do combustível formando depósitos de carbono sobre a superfície das partículas metálicas. O depósito de carbono compromete seriamente o desempenho da célula a combustível levando, inclusive, à sua desativação <sup>[3-5,10,11,12]</sup>. Outras desvantagens do cermet YSZ/Ni são associadas à baixa resistência a ciclos de redução/oxidação (redox), a sinterização das partículas de Ni, a segregação do Ni na interface anodo/eletrólito e a intolerância ao contaminante enxofre<sup>[3,6,12,13,14]</sup>.

Estas limitações têm estimulado a busca por materiais anódicos alternativos ao cermet à base de Ni. Diversos destes materiais contemplam outros tipos de cermets com mudança da fase metálica, por exemplo, à base de Co, Ru, Cu e Pd, combinada com a fase cerâmica, usualmente YSZ ou céria (CeO<sub>2</sub>) dopada com Sm ou Gd<sup>[3,15]</sup>. A combinação entre fase metálica e fase cerâmica garante a atividade catalítica e a condutividade eletrônica e iônica. Um dos trabalhos pioneiros para oxidação de hidrocarboneto em SOFC mostrou que cermets de céria dopada com Cu, nos quais o Cu tem a função de prover condutividade eletrônica e a céria é a fase catalítica ativa, exibiram bom desempenho e estabilidade, sem depósito de carbono<sup>[6]</sup>.

Outros anodos de fase única, como os óxidos com estrutura tipo perovskita, têm sido estudados <sup>[5,7,16]</sup>. Estes óxidos do tipo ABO<sub>3</sub> (fórmula geral da perovskita, sendo A e B metais) dopados com metais de transição têm despertado interesse para esta aplicação, pois permitem o controle de suas propriedades com substituições parciais em ambos os sítios A e B da estrutura cristalina, que podem resultar em boas propriedades físico-químicas para os anodos de SOFCs. Estes óxidos têm boa estabilidade química e estrutural, além de baixa atividade para a formação de depósitos de carbono <sup>[17]</sup>.

#### 1.3.1 Manganita-cromita La<sub>0,75</sub>Sr<sub>0,25</sub>Cr<sub>0,50</sub>Mn<sub>0,50</sub>O<sub>3</sub>

Um dos principais anodos cerâmicos é a manganita-cromita de lantânio, o composto La<sub>0,75</sub>Sr<sub>0,25</sub>Cr<sub>0,50</sub>Mn<sub>0,50</sub>O<sub>3</sub> (LSCM), que apresenta desempenho eletroquímico comparável ao anodo tradicional em testes de células unitárias alimentadas com hidrogênio e metano<sup>[16,18,19,20]</sup>.Os óxidos baseados em LaCrO<sub>3</sub> mostraram-se com baixa atividade para deposição de carbono <sup>[18,19]</sup> e a atividade catalítica destes óxidos para oxidação de hidrocarbonetos pode ser substancialmente melhorada pela substituição parcial dos sítios A e B da estrutura perovskita <sup>[18,19]</sup>. Foi estudada a estabilidade termodinâmica e atividade catalítica do sistema (LaA)(CrB)O<sub>3</sub> (onde A = Ca, Sr e B = Mg, Mn, Fe, Co, Ni) como material anódico para SOFC <sup>[19,21]</sup>. Termodinamicamente, as substituições por Sr e Mn no LaSrCrMnO<sub>3</sub> (LSCM) apresentaram melhor estabilidade e boa atividade catalítica <sup>[18,19]</sup>. O LSCM destaca-se por possuir propriedades muito importantes: este composto é estável sob atmosfera oxidante e redutora <sup>[16,22,23,24,25]</sup>, possui boa atividade catalítica para reação de reforma de hidrocarbonetos e alcoóis <sup>[3,9,20,26,27]</sup>; é um condutor misto, iônico e,

predominantemente, eletrônico <sup>[15]</sup> com condução do tipo p e simetria hexagonal para várias concentrações de Cr e Mn <sup>[18,27]</sup>.

Para se conseguir o controle da estequiometria, boa homogeneidade e propriedades otimizadas do LSCM, métodos de síntese adequados devem ser desenvolvidos. Entre os possíveis métodos, a técnica dos precursores poliméricos ou Pechini <sup>[28]</sup> é apropriada para esta síntese, pois permite bom controle estequiométrico e homogeneidade dos cátions dopantes <sup>[29]</sup>. Esta técnica consiste na formação de quelatos entre os cátions metálicos (dissolvidos em solução aquosa) com ácidos carboxílicos (ácido cítrico) e posterior polimerização através de uma reação de poliesterificação com poliálcoois (etileno glicol), visando uma distribuição homogênea dos cátions na estrutura polimérica <sup>[30]</sup>.

Dopagens (adição de pequena quantidade de fase diferente ao material) ou substituições (substituições atômicas na rede cristalina) são duas maneiras eficazes para se obterem melhores atividades catalíticas e condutividade elétrica. Por isso, diversos estudos têm explorado as propriedades do LSCM, investigando diferentes substituições de La por Sr<sup>[18,19]</sup>, a substituição do Sr por Ca <sup>[18,19]</sup> e a proporção entre Cr e Mn <sup>[16]</sup>. Estudou-se também o comportamento do LSCM substituído parcialmente no sítio A (La) da perovskita por 10 at.% de Ce (LSCM-Ce) <sup>[22]</sup>. Este composto, assim como o LSCM, possui estrutura hexagonal e apresentou condutividade elétrica similar ao LSCM não substituído a baixa pressão parcial de oxigênio (pO<sub>2</sub>). A substituição por Ce não resultou em modificação estrutural significante, melhorou a atividade catalítica e alcançou bom desempenho eletroquímico para oxidação de combustíveis hidrocarbonetos <sup>[22]</sup>.

Tem sido identificado um número apreciável de estudos recentes nos quais o LSCM é usado em conjunto com outra fase (cerâmica e/ou metálica) visando melhorar suas propriedades elétricas e catalíticas para uso em SOFC com diferentes combustíveis<sup>[23,25,31,32,33,34]</sup>. Um exemplo é o trabalho sobre material anódico, composto por

La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2.6</sub> e céria gadolínia (GDC) em SOFC alimentada com metano, que apresentou boa atividade catalítica com hidrogênio e com metano, e boa estabilidade nas condições usadas, principalmente, após impregnação do anodo com Pd <sup>[34]</sup>. O desempenho do compósito LSCM/YSZ em SOFC para utilização direta de gás natural (metano) foi avaliado<sup>[27]</sup>. A adição de YSZ melhorou a adesão entre eletrólito e eletrodo e reduziu a resistência de polarização do anodo. Este anodo mostrou bom desempenho para reação de oxidação de metano e a composição do eletrodo LSCM/YSZ que apresentou o melhor desempenho foi o composto de 50 - 60 wt.% de LSCM <sup>[27]</sup>. O LSCM/YSZ impregnado com Pd nanoestruturado (LSCM/YSZ-Pd) foi sintetizado e caracterizado para utilização direta de metano e etanol. A impregnação de Pd melhorou significativamente a atividade eletroquímica do LSCM/YSZ <sup>[24]</sup>. A atividade do compósito LSCM/YSZ com adições de Pt, Ni, Pd e ceria ao metano foram investigados <sup>[15,16,20,24,25]</sup>. Os compostos contendo Pt apresentaram melhor estabilidade sob fluxo de CH<sub>4</sub>; entretanto, foi encontrada deposição de carbono granular e filamentado com Pd ou Ni, que foi significantemente diminuída com adição de 10% em massa de CeO<sub>2</sub><sup>[16]</sup>.

A adição de metais nobres, em pequenas quantidades, às perovskitas LSCM visa melhorar a atividade catalítica e eletroquímica para os combustíveis contendo carbono. Neste presente trabalho, foram feitas substituições parciais do Cr ou Mn do LSCM por Ru,  $La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,50-x}Mn_{0,50-y}Ru_{x,y}O_3$ . Adições de Ru foram investigadas em compostos  $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{1-x}Ru_xO_{3-\delta}$  visando melhorar as propriedades catalíticas do anodo para a reforma interna de propano em SOFC de temperaturas intermediárias e mostraram que a presença do Ru melhorou a seletividade para H<sub>2</sub> na produção do gás de síntese e apresentou boa estabilidade química após os testes catalíticos <sup>[31,32]</sup>. Nanopartículas eletrocatalíticas podem ser adicionadas em anodos óxidos pela incorporação de, por exemplo, Pd, Pt, Ni ou Ru na fase cerâmica. A adição de nanopartículas normalmente é feita por impregnação <sup>[20,23,32,35]</sup> em

uma etapa adicional após a síntese do óxido. A impregnação pode ser feita por um sal metálico ou a partir uma suspensão de nanopós <sup>[35]</sup>. Neste método é possível que a distribuição de partículas metálicas não seja homogênea e que ocorra coalescência das partículas em altas temperaturas. Uma rota alternativa para a incorporação de nanopartículas catalíticas se baseia na precipitação de nanopartículas na superfície do composto por exsudação de metais em solução sólida na rede cristalina <sup>[32,35]</sup>. Um trabalho recente investigou esse efeito em compostos LSCM substituídos com Ni<sup>[35]</sup>. Esta estratégia foi usada para se estudar a precipitação de Ru e o desempenho eletroquímico de compostos La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Cr<sub>0.1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> como anodos de SOFC<sup>[32]</sup>. Por meio de um tratamento térmico em atmosfera redutora, sob fluxo de hidrogênio, o Ru em solução sólida sai da estrutura do composto inicial e precipita na forma de nanopartículas metálicas na superfície do composto cerâmico original. Estas nanopartículas foram apontadas como sendo estáveis em altas temperaturas, com baixa coalescência e alta dispersão, ou seja, propriedades importantes para uma alta atividade catalítica<sup>[32]</sup>. Após a precipitação do Ru, foi observada uma diminuição da resistência de polarização do eletrodo que foi associada a um aumento da atividade catalítica do anodo <sup>[32]</sup>. Neste trabalho de mestrado foi investigada uma estratégia similar, utilizou-se o composto LSCM com substituição parcial de Ru no sítio B da estrutura perovskita visando melhorar as propriedades eletrocatalíticas para oxidação de combustíveis contendo carbono, com ênfase no etanol.

#### 2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho de mestrado é a síntese pelo método dos precursores poliméricos e a caracterização do composto cerâmico  $La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,50}Mn_{0,50}O_3$  (LSCM) com substituições parciais do Cr (x) ou Mn (y) por Ru ( $La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,50-x}Mn_{0,50-y}Ru_{x,y}O_3$ ) para se avaliar sua aplicação como anodo em células a combustível de óxido sólido testadas sob hidrogênio e etanol.

#### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

# 3.1 Síntese e processamento dos compostos $La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,50}Mn_{0,50}O_3$ com substituição parcial de Ru

Os compostos La<sub>0,75</sub>Sr<sub>0,25</sub>Cr<sub>0,50</sub>Mn<sub>0,50</sub>O<sub>3</sub> (LSCM) com substituição parcial de rutênio nos sítios do Cr (x) ou do Mn (y) La<sub>0,75</sub>Sr<sub>0,25</sub>Cr<sub>0,50-x</sub>Mn<sub>0,50-y</sub>Ru<sub>x,y</sub>O<sub>3</sub> (LSCM-Ru), com x,y = 0, 0,05, 0,10 e 0,20, foram preparados pela técnica dos precursores poliméricos. Esta técnica visa uma distribuição homogênea, a nível atômico, dos cátions na estrutura polimérica de uma resina precursora <sup>[29]</sup>. A preparação do anodo cerâmico seguiu o procedimento ilustrado no fluxograma mostrado na Figura 2. Primeiramente, foram pesadas as quantidades calculadas dos materiais de partida (todos Sigma-Aldrich): nitrato de lantânio III hexahidratado (99,99%), nitrato de estrôncio ( $\geq$  99%), acetato de manganês II tetrahidratado ( $\geq$  99%), nitrato de cromo III nonohidratado (99%) e cloreto de rutênio III hidratado ( $\geq$  99%).

As quantidades de ácido cítrico (AC, Fluka) e o volume de etileno glicol (EG, Riedelde-Häen) seguem a proporção 60:40 (AC:EG) em massa <sup>[36]</sup>, e a relação molar entre AC e os cátions metálicos foi de 3:1. Este excesso de AC visa evitar a precipitação de cátions durante a síntese, principalmente o estrôncio <sup>[36]</sup>.



**Figura 2:** Fluxograma do procedimento de preparação de La<sub>0,75</sub>Sr<sub>0,25</sub>Cr<sub>0,50</sub>Mn<sub>0,50</sub>O<sub>3</sub> com substituição parcial de Cr ou Mn por Ru.

Inicialmente, foi feita uma mistura com ácido cítrico, cloreto de rutênio e água destilada aquecida a ~70 °C sob agitação constante. Após cerca de 15 minutos, garantindo dissolução total dos sais, adicionou-se acetato de manganês com pequena quantidade de água destilada, nas mesmas condições de temperatura e agitação. Analogamente, foram adicionados consecutivamente os seguintes sais: nitrato de cromo, nitrato de estrôncio e nitrato de lantânio. Após homogeneização da solução adicionou-se EG, para polimerização dos metais. A mistura foi evaporada até obtenção de uma resina viscosa, que foi pré-calcinada a 300 °C por 1 hora, para retirada da água residual e orgânicos. Em seguida, foi realizada uma calcinação a 800 °C por 5 horas, após a qual o pó obtido foi homogeneizado em almofariz de ágata por ~15 min.

Neste trabalho, a nomenclatura adotada para identificar as composições sintetizadas é:  $La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,50}Mn_{0,50}O_3 \quad (LSCM), \quad La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,50-x}Mn_{0,50}Ru_xO_3 \quad (LSCx\%M-Ru) e$ 

 $La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,50}Mn_{0,50-y}Ru_yO_3 \text{ (LSCMy\%Ru); com x,y = 0; 0,05; 0,10 e 0,20. Por exemplo, o composto com x = 0,05, La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,45}Mn_{0,50}Ru_{0,05}O_3, será referido no texto como LSC5M-Ru e o composto y = 0,10, La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,50}Mn_{0,40}Ru_{0,10}O_3, como LSCM10-Ru.$ 

Em algumas experiências, como a difratometria de raios X, descritas a seguir, o pó calcinado e homogeneizado foi tratado termicamente na faixa de 600 °C a 1400 °C por 2 h ao ar. Parte dos pós tratados termicamente a 1400 °C ao ar foi usada para realização de tratamentos térmicos em ambiente redutor. O tratamento redutor foi feito a 800 °C por 4 horas com fluxo de hidrogênio 25 ml min<sup>-1</sup>; durante o aquecimento e resfriamento, com taxa de 10 °C min<sup>-1</sup>, foi usado fluxo de argônio (25 ml min<sup>-1</sup>).

#### 3.2 Caracterização dos compostos

#### 3.2.1 Análises termogravimétrica e térmica diferencial simultâneas

A decomposição térmica das resinas poliméricas precursoras foi estudada por meio de análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (ATD) simultâneas, usando equipamento Setaram Labsys, entre a temperatura ambiente e 1000 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> e de resfriamento de 20 °C min<sup>-1</sup>, sob fluxo de ar sintético de 50 ml min<sup>-1</sup>.

#### 3.2.2 Difração de raios X

A caracterização das fases foi feita por medidas de difração de raios X (DRX) de pós de LSCM-Ru tratados termicamente entre 600 °C e 1400 °C, na faixa angular de 20° a 90° (2 $\theta$ °), com passo de 0,05° e tempo de contagem de 2 s por passo, usando radiação K $\alpha$  do Cu em um difratômetro de raios X Desktop MiniFlex, Rigaku. A partir dos dados de DRX foram

calculados os parâmetros de rede, e suas respectivas incertezas, utilizando o software Powder 4 (N. Dragoe, Universite Paris Sud).

#### 3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo

Análises de microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (MEV-FEG) dos compostos sintetizados foram realizadas no microscópio Quanta 600 FEG (FEI). As amostras em pó foram dispersas sobre fita dupla-face de carbono e recobertas por *sputtering* com platina (espessura da camada de ~15 nm).

#### 3.2.4 Microscopia eletrônica de transmissão

Análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas em um microscópio JEOL JEM 2100. Para a preparação das amostras, os pós dos anodos cerâmicos são dispersos em álcool iso-propílico e gotejados em uma grade de cobre previamente preparada, e esse conjunto é recoberto com carbono por *sputtering*.

#### 3.2.5 Medidas de resistividade elétrica

A caracterização das propriedades de transporte elétrico foi realizada em um sistema construído para medidas de resistividade elétrica pelo método das quatro pontas de prova dc. Este sistema consiste de um forno resistivo vertical, com atmosfera controlada, e de uma câmara porta-amostras de Inconel 600 com peças de alumina e fios de platina, como mostrado na Figura 3a. As medidas foram realizadas utilizando uma ponte de resistência Lakeshore 370 AC, que estimula as extremidades das amostras com uma corrente elétrica (I) com valores típicos entre 100 µA e 10 mA, com frequência de 13,7 Hz. A queda de potencial (V) é medida pela ponte de resistência entre os contatos internos, fornecendo a resistência elétrica da amostra. A temperatura (T) é monitorada com um termopar tipo K, posicionado próximo à

amostra e a sua força eletromotriz é medida com um multímetro digital Keithley 2000. A temperatura ambiente de referência do termopar é medida na junção do termopar com um sensor eletrônico e monitorada pelo mesmo multímetro digital. As medidas são feitas automaticamente por microcomputador por meio de interface General Purpose Interface Bus (GPIB), National Instruments, e de um software desenvolvido na plataforma LabView que controla os equipamentos de medida, mostra a coleta de dados em tempo real e armazena os dados experimentais. As amostras foram preparadas na forma de barra, mostrada na Figura 3b, obtidas a partir do corte com serra adiamantada (Isomet) de pastilhas cilíndricas, compactadas uniaxialmente em matriz de aço inox e sinterizadas a 1400 °C. Os contatos elétricos foram pintados com tinta de prata na superfície das barras e curados a 600 °C por 1 h (Figura 3b). As medidas foram realizadas entre a temperatura ambiente até 800 °C, com taxa de aquecimento/resfriamento de 3 °C min<sup>-1</sup>, sob ar estático ou fluxo de uma mistura gasosa redutora de 96% Ar + 4% H<sub>2</sub> (fluxo de ~5 ml min<sup>-1</sup>). Os dados de resistência e temperatura (R, T) são coletados a intervalos de 5 s durante o aquecimento e o resfriamento.



Figura 3: (a) Imagem da câmara porta-amostras, ao fundo observa-se o forno vertical e (b) imagem das amostras em forma de barras com contatos de Ag e com a indicação da configuração usada nas medidas de resistividade elétricas 4 pontas de prova dc. A seta indica a posição da amostra na câmara de medidas.

#### 3.3 Testes de células unitárias

#### 3.3.1 Eletrólito e catodo

Além da síntese e processamento do composto para uso como anodo (LSCM-Ru), foram produzidos o catodo e o eletrólito para os testes de células unitárias. Os eletrólitos foram preparados a partir de pó comercial de zircônia estabilizada com ítria 8 mol% (YSZ, Tosoh, Japão) compactado em matriz cilíndrica com diâmetro de 25 mm com carga aplicada de ~1 t cm<sup>-2</sup> por 60 s e pré-sinterizado a 1500 °C por 1 h com taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C min<sup>-1</sup>. Em seguida, as superfícies paralelas foram retificadas em um rebolo adiamantado para nivelamento e diminuição da espessura. As pastilhas de YSZ foram sinterizadas a 1600 °C por 1 h, com taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C min<sup>-1</sup>. O diâmetro e a espessura finais típicas dos eletrólitos são ~1,8 cm e ~500 µm, respectivamente. O cátodo La<sub>0,65</sub>Sr<sub>0,30</sub>MnO<sub>3</sub> (LSM) foi sintetizado pelo método dos precursores poliméricos de maneira similar ao anodo. Preparou-se uma mistura dos sais acetato de manganês, nitrato de estrôncio e nitrato de lantânio. Ácido cítrico e etileno glicol foram adicionados sob agitação e aquecimento constantes para a formação dos quelatos entre os cátions metálicos. Após evaporação da solução, o precursor polimérico foi pré-calcinado a 300 °C por 1 hora seguido de calcinação a 800 °C por 3 horas.

#### 3.3.2 Deposição dos eletrodos por spin-coating

A técnica de *spin-coating* é baseada na deposição de uma solução ou suspensão de um material sobre um substrato que é rotacionado a elevadas velocidades, distribuindo uniformemente uma camada do material por meio da força centrífuga. Para a deposição dos eletrodos foram preparadas suspensões à base de terpineol e etil celulose (EC) dos pós sintetizados do catodo LSM e do anodo LSCM-Ru. A fração mássica de sólidos (LSCM-Ru) das suspensões corresponde a 40%, e a proporção mássica entre terpineol e EC é 94,5% e 5,5%, respectivamente.

O substrato (pastilha de eletrólito YSZ com ~500 µm de espessura) é fixado a vácuo numa plataforma, a suspensão é depositada sobre sua superfície e este conjunto é submetido à rotação. Os principais parâmetros de deposição são a velocidade de rotação e o tempo, que controlam as propriedades da camada depositada, como, por exemplo, a espessura. Foi utilizado o equipamento de deposição por rotação (*spin coater*) Laurell Technologies WS-400B-6NPP/LITE com velocidade de rotação de 6000 rpm e tempo total de rotação 10 s, em duas etapas de 5 s cada (5 segundos + 5 segundos). Estes passos foram repetidos para se obter a espessura desejada das camadas eletródicas depositadas. As etapas de deposição envolveram secagem preliminar em chapa aquecedora (~50 °C por ~1 minuto cada camada), tratamento térmico a 800 °C por 1 h. A sinterização dos eletrodos foram feitas a 1400 °C por 1 h e 1150

°C por 1 h para o anodo e para o catodo, respectivamente. A célula é suportada no eletrólito e tem eletrodos com espessura total de ~80  $\mu$ m no catodo e ~60  $\mu$ m do anodo e área ativa de 0,78 cm<sup>2</sup> (1 cm de diâmetro). A Figura 4a mostra a superfície de eletrodos depositados por *spin-coating*.

Nas células unitárias fabricadas neste trabalho de mestrado, cada um dos eletrodos foi composto de duas camadas. Uma camada funcional, na interface com o eletrólito, e uma camada coletora de corrente depositada sobre a camada funcional. No catodo, a camada funcional é um compósito LSM/YSZ, 50%/50% em massa, com espessura de ~20  $\mu$ m, e a camada coletora é composta por LSM com espessura de ~60  $\mu$ m. No anodo foram testadas duas configurações: *i*) uma camada de LSCM-Ru depositada diretamente sobre o eletrólito, com espessura de ~60  $\mu$ m; e *ii*) duas camadas, sendo a primeira o anodo tradicional, o compósito YSZ/Ni, com 60/40 vol.% como camada interfacial com espessura ~20  $\mu$ m e o LSCM-Ru como camada coletora com ~40  $\mu$ m. O compósito YSZ/NiO foi sintetizado por uma técnica de mistura líquida <sup>[37]</sup> e sua suspensão e método de deposição foram análogos aos descritos para os demais componentes. A Figura 4b mostra um esquema das camadas eletródicas usadas neste estudo.



**Figura 4:** (a) Imagens dos eletrodos depositados sobre o eletrólito, à esquerda, o anodo YSZ/Ni e, à direita, catodo LSM e (b) esquema das camadas eletródicas das células testadas.

#### 3.3.3 Teste de célula unitária

Inicialmente, foi feito o contato elétrico dos eletrodos por meio de tinta de ouro com uma tela de ouro no anodo e tinta e tela de platina no catodo. Em seguida, os contatos elétricos foram curados a 800 °C por 1 h, com taxa lenta de aquecimento e resfriamento (2 °C  $min^{-1}$ ).

A célula unitária, com os contatos elétricos, é selada na extremidade de um tubo de alumina (no interior do qual flui o combustível), cujos diâmetros interno e externo são 1,4 cm e 1,8 cm, respectivamente, como mostrado na Figura 5a. O selamento é feito com cimento adesivo cerâmico Aremco Ceramabond 552, cujo tratamento térmico de cura é feito seguindo a seqüência: temperatura ambiente por 3 h, 93 °C por 2 h e 260 °C por 2 h.

O conjunto célula unitária e tubo suporte de alumina é conectado a um sistema de flanges de aço inox, responsável pela separação de atmosferas e pelo suporte mecânico das
conexões de entrada e saída de gases, do termopar e dos terminais elétricos. Todo este conjunto é contido por um tubo de quartzo (no qual flui a atmosfera oxidante) inserido em um forno resistivo tubular horizontal bipartido e fechado pelas flanges metálicas, que são posicionadas externamente ao forno. Imagens do sistema de testes de bancada de células unitárias cerâmicas construído no IPEN são mostradas na Figura 5b e Figura 5c.

As células foram alimentadas no catodo com ar sintético e no anodo com hidrogênio umidificado com água (3 vol.%) ou etanol 99,5% (a T = 60 °C, 32 vol.%) carreado em nitrogênio. Os fluxos dos gases, 50 ml min<sup>-1</sup>, foram ajustados por controladores de fluxo mássicos (MKS). A temperatura da amostra foi medida com termopar tipo K, posicionado próximo ao cátodo, com referência monitorada na junção por meio de um termômetro eletrônico. Os parâmetros temperatura e fluxo de gases são medidos por um multímetro multicanal Keithley DM2000, conectado através de interface GPIB a um microcomputador, no qual um programa desenvolvido na plataforma LabView registra e controla continuamente os dados experimentais. Este sistema de medidas foi desenvolvido e construído no IPEN por meio de projeto CNPq CT-Energ n° 504685/2004-0, coordenado pela Dra. E. N. S. Muccillo.



Figura 5: (a) Célula unitária com o contato elétrico de Pt selada no tubo de alumina, (b) imagem do sistema de testes de células unitárias e (c) detalhe da amostra posicionada dentro do forno do sistema com o contato elétrico do catodo.

As propriedades eletroquímicas das células foram estudadas por meio de medidas de curvas de polarização e de espectroscopia de impedância em temperaturas entre 800 °C e 950 °C. Estas medidas foram realizadas utilizando o potenciostato Zahner IM6 com a interface Thales ou com um sistema Solartron 1260/1287 usando o programa ZPlot/CorrWare. O procedimento para os testes de células seguiu os seguintes passos: *i*) o sistema foi aquecido lentamente até 400 °C, quando o fluxo de H<sub>2</sub> e ar sintético foram ligados; *ii*) o sistema foi aquecido até a temperatura de medida e estabilizado por cerca de 15 min; *iii*) foi efetuada uma medida de curva de polarização, polarizando o sistema a 0,8 V em relação ao potencial de circuito aberto (OCV) com taxa de variação do potencial de ±10 mV s<sup>-1</sup>; *iv*) o sistema retorna a OCV e é realizada medida de espectroscopia de impedância na faixa de 1 Hz a 8 MHz com amplitude ac de 100 mV; os passos *ii*), *iii*) e *iv*) são repetidos para diferentes temperaturas de medida; *v*) na temperatura máxima de medida 950 °C, após as medidas eletroquímicas, o fluxo de H<sub>2</sub> foi interrompido, o fluxo de N<sub>2</sub> + etanol ligado e o sistema foi estabilizado por cerca de 30 min; *vi*) as medidas com etanol são realizadas no resfriamento, seguindo os mesmos passos (*iii* e *iv*) descritos para o H<sub>2</sub>.

# 4. **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

# 4.1 Caracterização do $La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,50-x}Mn_{0,50-y}Ru_{x,y}O_3$ (LSCxMy-Ru)

#### 4.1.1 Análises termogravimétrica e térmica diferencial simultâneas

O comportamento térmico das resinas dos compostos LSCxM-Ru e LSCMy-Ru foi investigado por análises termogravimétrica e térmica diferencial (TG/ATD) entre a temperatura ambiente e 1000 °C, como mostrado na Figura 6, Figura 7 e Figura 8.



Figura 6: Curva termogravimétrica (eixo esquerdo, linha sólida) e térmica diferencial (eixo direito, linha tracejada) para LSCM.



**Figura 7:** Curva termogravimétrica (eixo esquerdo, linha sólida) e térmica diferencial (eixo direito, linha tracejada) para LSC10M-Ru (a) e LSC20M-Ru (b).



**Figura 8:** Curva termogravimétrica (eixo esquerdo, linha sólida) e térmica diferencial (eixo direito, linha tracejada) para LSCM10-Ru (a) e LSCM20-Ru (b).

Os compostos apresentam comportamento térmico semelhantes, como pode ser verificado na Figura 6, Figura 7 e Figura 8, e a adição de rutênio não alterou significativamente as características da decomposição térmica das resinas LSCM. A perda de massa total até 1000 °C foi de ~60% e ocorreu basicamente em 3 principais estágios: perdas entre ~80-100 °C, provavelmente relacionada à evaporação da água, em ~270 °C, eliminação de fases orgânicas, e a perda mais intensa (~45%) entre ~350-600 °C, relacionadas à eliminação de matéria orgânica e de íons remanescentes, como o CI<sup>- [14]</sup>. Acima de ~650 °C não são observadas perdas significativas de massa, indicando a eliminação da matéria orgânica. Nas curvas de ATD observam-se picos exotérmicos associados às perdas de massa, sendo os mais intensos os relativos às perdas de massa mais significativas, entre ~350 °C e 500 °C. Nas amostras x,y = 0,20 (LSC20M-Ru e LSCM20-Ru), picos de baixa intensidade sem considerável perda de massa associada em temperaturas de 640 °C são possivelmente relacionados à cristalização de fases ou mudança de valência do cátions.

# 4.1.2 Difração de raios X

A partir dos dados de TG/ATD foram escolhidas diferentes temperaturas para os tratamentos térmicos das resinas, entre 600 °C e 1400 °C, para se monitorar a formação de fase de interesse. A formação das fases foi avaliada por meio de análises de DRX. A seguir um conjunto de difratogramas, mostrado na Figura 9, Figura 10 e Figura 11, apresenta a evolução das resinas precursoras tratadas termicamente a 600 °C, 700 °C e 800 °C, após précalcinação a 300 °C. Notou-se que muitas composições LSCM-Ru apresentaram início de formação de fases em ~700 °C, em bom acordo com as análises térmicas, mas não foi possível estabelecer uma relação com os íons substituídos ou com o teor de Ru. Resinas calcinadas a 800 °C apresentaram picos bem definidos correspondentes ao composto LSCM e

picos adicionais na região  $2\theta$  entre ~ $24^{\circ}$  e  $30^{\circ}$  indicam fases intermediárias, provavelmente o SrCrO<sub>4</sub>, indicando que as reações ainda não se completaram nesta temperatura.



**Figura 9:** Difratogramas de raios X da resina LSCM após os tratamentos térmicos a 600 °C, 700 °C e 800 °C. Os símbolos (\*) marcam os picos de difração do composto LSCM <sup>[29]</sup>.



**Figura 10:** Difratogramas de raios X das resinas (a) LSC5M-Ru, (b) LSC10M-Ru e (c) LSC20M-Ru após os tratamentos térmicos a 600 °C, 700 °C e 800 °C. Os símbolos (\*) marcam os picos de difração do composto LSCM <sup>[29]</sup>.



**Figura 11:** Difratogramas de raios X das resinas (a) LSCM5-Ru, (b) LSCM10-Ru e (c) LSCM20-Ru após os tratamentos térmicos a 600 °C, 700 °C e 800 °C. Os símbolos (\*) marcam os picos de difração do composto LSCM <sup>[29]</sup>.

A Figura 12, Figura 13 e Figura 14 mostram a evolução dos difratogramas de raios X dos compostos LSCM, LSC20M-Ru e LSCM20-Ru, tratados termicamente em diferentes temperaturas (800 °C, 1000 °C, 1200 °C e 1400 °C por 2 horas).

Resinas tratadas em temperaturas superiores a 800 °C apresentaram as raias correspondentes à fase LSCM com raias adicionais na região 20 de 24-30°, mas com o aumento da temperatura de tratamento os picos das fases intermediárias foram progressivamente diminuídos até não serem identificados. De acordo com os dados de DRX, a formação de fase única ocorreu após tratamento térmico a ~1200 °C, a partir do qual todas composições exibiram apenas os picos referentes à fase LSCM. É interessante notar que em outros estudos, as amostras de LSCM foram tratadas em temperaturas superiores a 1200 °C para se obter fase única <sup>[17,20,21]</sup>.



**Figura 12:** Difratogramas de raios X do composto LSCM tratado termicamente a 800 °C, 1000 °C, 1200 °C e 1400 °C. Os símbolos (\*) marcam os picos de difração do composto LSCM <sup>[29]</sup> e o círculo tracejado indica os picos das fases intermediárias.



Figura 13: Difratogramas de raios X do composto LSC20M-Ru tratado termicamente a 800 °C, 1000 °C, 1200 °C e 1400 °C. Os símbolos (\*) marcam os picos de difração do composto LSCM <sup>[29]</sup> e o círculo tracejado indica os picos das fases intermediárias.



Figura 14: Difratogramas de raios X do composto LSCM20-Ru tratado termicamente a 800 °C, 1000 °C, 1200 °C e 1400 °C. Os símbolos (\*) marcam os picos de difração do composto LSCM <sup>[29]</sup> e o círculo tracejado indica os picos das fases intermediárias.

A Figura 15 e Figura 16 apresentam os difratogramas de raios X das duas séries de compostos estudadas, com substituição parcial de Cr e de Mn por Ru, após sinterização a 1400 °C. Os compostos LSCM têm estrutura tipo perovskita com simetria hexagonal ( $a = b = 5,502 \text{ e } c = 13,329 \text{ e } \alpha = \beta = 90^\circ \text{ e } \gamma = 120^\circ$ ) à temperatura ambiente <sup>[38,39,40]</sup>.Com a adição de Ru, nota-se que a posição das raias foi praticamente inalterada, sem identificação de raias referentes a outras fases, indicando a substituição dos elementos Cr e Mn pelo Ru na faixa de composição estudada. A Figura 15 e Figura 16 mostram regiões expandidas de 20 entre  $\approx 30^\circ$  e 50°, onde é possível observar que a estrutura cristalina das duas séries de compostos não foi alterada significativamente até x,y = 0,10. Para x,y = 0,20, nota-se o deslocamento dos picos

para menores valores de 20 e uma menor separação entre os picos de dubletos, como, por exemplo, a raia de máxima intensidade relativa. Essas mudanças das raias podem indicar uma mudança na simetria estrutural dos compostos com x,y = 0,20; entretanto, análises mais detalhadas são necessárias para se explorar este ponto. Como os deslocamentos são relativamente pequenos e não há indicação de uma transição de fase, foi assumido que as composições x,y = 0,20 têm a mesma estrutura hexagonal das demais composições. Estes resultados estão em acordo com os relatados recentemente para compostos LSCM com substituição parcial de Ni, nos quais foi identificado que substituições parciais de Cr ou de Mn por Ni até 20 at.% não resultaram em mudança de estrutura da fase LSCM <sup>[35]</sup>.



Figura 15: Difratogramas de raios X dos compostos LSCxM-Ru após tratamento térmico a 1400 °C. As regiões expandidas entre 2θ ~ 30° e 50° são mostradas. Os símbolos (\*) marcam os picos de difração do composto LSCM <sup>[29]</sup>.



Figura 16: Difratogramas de raios X dos compostos LSCMy-Ru após tratamento térmico a 1400 °C. As regiões expandidas entre 2θ ~ 30° e 50° são mostradas. Os símbolos (\*) marcam os picos de difração do composto LSCM <sup>[29]</sup>.

A partir dos dados de DRX da Figura 15 e da Figura 16, o efeito da substituição parcial de Ru na estrutura do LSCM foi estudado por meio do cálculo dos parâmetros de rede da estrutura hexagonal. A Figura 17 mostra a dependência dos parâmetros  $a, b \in c$  da estrutura

hexagonal dos compostos LSCM-Ru com a adição de Ru para as séries de compostos LSCxM-Ru e LSCMy-Ru.



Figura 17: Parâmetros de rede da estrutura hexagonal em função da composição dos compostos (a) LSCxM-Ru e (b) LSCMy-Ru.

Os parâmetros de rede calculados para o LSCM estão em excelente acordo com valores relatados <sup>[16,35,39,40]</sup>. A substituição de Ru até x,y = 0,20, resulta em parâmetros de rede praticamente independentes (dentro da precisão experimental) da composição para ambas as séries estudadas. Um pequeno aumento ocorreu no parâmetro *c* da composição x,y = 0,20, sem alteração significativa da estrutura cristalina das séries LSCxM-Ru e LSCMy-Ru, reforçando que o Ru substituiu de maneira análoga ambos os cátions Cr e Mn. Estas características são consistentes com os valores próximos, porém pouco maiores, do raio iônico do Ru em comparação com o raio dos cátions substituídos Cr e Mn, mostrados na Tabela 1.

Íon	Raio (Å)	Íon	Raio (Å)	Íon	Raio (Å)
Mn <sup>3+</sup>	0,645	Cr <sup>3+</sup>	0,615	Ru <sup>3+</sup>	0,680
Mn <sup>4+</sup>	0,530	Cr <sup>4+</sup>	0,550	Ru <sup>4+</sup>	0,620
-	-	-	-	Ru <sup>5+</sup>	0,565

**Tabela 1:** Raio iônico dos íons Mn, Cr e Ru (n° coordenação 6)<sup>[41]</sup>.

Uma das propriedades destacadas dos anodos cerâmicos LSCM é sua estabilidade em ciclos de redução e oxidação <sup>[16,22-25]</sup>. Neste sentido é importante verificar se a substituição de Ru afeta a estabilidade do LSCM no ambiente redutor do anodo de uma SOFC. Para se avaliar a estabilidade do LSCM-Ru, os compostos tratados a 1400 °C foram submetidos a um tratamento térmico redutor sob fluxo de H<sub>2</sub> a 800 °C por 4 horas. A estrutura cristalina dos compostos após o tratamento em H<sub>2</sub> foi investigada por meio de análises de DRX, apresentadas na Figura 18 e Figura 19. A Figura 18 e Figura 19 mostram os difratogramas das duas séries LSCxM-Ru e LSCMy-Ru após o tratamento redutor sob fluxo de H<sub>2</sub>, notou-se um pequeno deslocamento dos picos para menores valores de 2θ com a adição de Ru. Entretanto, não foram observadas alterações

significativas com a adição de Ru e não foram evidenciadas possíveis mudanças de fases devidas ao tratamento redutor.



Figura 18: Difratogramas de raios X dos compostos LSCxM-Ru após sinterização a 1400 °C e tratamento redutor a 800 °C. As regiões expandidas entre 2θ ~ 30° e 50° são mostradas. Os símbolos (\*) marcam os picos de difração do composto LSCM <sup>[29]</sup>.



Figura 19: Difratogramas de raios X dos compostos LSCMy-Ru após sinterização a 1400 °C e tratamento redutor a 800 °C. As regiões expandidas entre 2θ ~ 30° e 50° são mostradas. Os símbolos (\*) marcam os picos de difração do composto LSCM <sup>[29]</sup>.

Na Figura 20, Figura 21 e Figura 22 foram comparados difratogramas das duas séries LSCxM-Ru e LSCMy-Ru, antes e após o tratamento de redução em hidrogênio. Foi possível observar nos difratogramas dos compostos que não foram submetidos ao tratamento redutor que a composição x,y = 0,20 apresentou menor separação entre os picos dos dubletos,

entretanto, após a redução, os padrões de difração destas composições ficaram mais parecidos com os do composto com x,y = 0, exibindo os dubletos mais separados e o deslocamento para ângulos menores é menos pronunciado, principalmente para série LSCMy-Ru.



Figura 20: Comparação entre difratogramas da composição LSCM tratadas ao ar e reduzidas em hidrogênio a 800 °C/4h. Os símbolos (\*) marcam os picos de difração do composto LSCM<sup>[29]</sup>.



**Figura 21:** Comparação entre difratogramas das composições (a) LSC5M-Ru, (b) LSC10M-Ru e (c) LSC20M-Ru tratadas ao ar e reduzidas em hidrogênio a 800 °C/4h. Os símbolos (\*) marcam os picos de difração do composto LSCM <sup>[29]</sup>.



**Figura 22:** Comparação entre difratogramas das composições (a) LSCM5-Ru, (b) LSCM10-Ru e (c) LSCM20-Ru tratadas ao ar e reduzidas em hidrogênio a 800 °C/4h. Os símbolos (\*) marcam os picos de difração do composto LSCM <sup>[29]</sup>.

Baseado nos difratogramas dos compostos reduzidos foram estimados os parâmetros de rede, apresentados na Figura 23. Os valores calculados dos parâmetros de rede foram maiores que os dos compostos não reduzidos, indicando uma expansão no volume da célula unitária dos compostos reduzidos, em perfeito acordo com dados relatados previamente <sup>[23]</sup>. Como indicado pela semelhança dos difratogramas das amostras LSCM-Ru reduzidas (Figura 18 e Figura 19), os valores dos parâmetros de rede foram praticamente independentes da composição dos compostos LSCM-Ru. A simetria dos compostos reduzidos é hexagonal e o volume de célula unitária de referência é 351,87 Å<sup>3 [23]</sup>.



**Figura 23:** Parâmetros de rede da estrutura hexagonal em função da composição dos compostos reduzidos das duas séries (a) LSCxM-Ru e (b) LSCMy-Ru.

A Tabela 2 lista os valores dos parâmetros de rede das amostras sinterizadas ao ar e submetidas ao tratamento de redução a 800 °C sob  $H_2$ .

	Amostras sinterizadas		Amostras reduzidas		
Composições	Parâmetros de rede				
	a = b (Å)	<i>c</i> (Å)	a = b (Å)	<i>c</i> (Å)	
LSCM <sup>Ref.[23,35,39]</sup>	5,502	13,329	5,510	13,382	
LSCM	5,504	13,312	5,536	13,405	
LSC5M-Ru	5,508	13,331	5,538	13,415	
LSC10M-Ru	5,519	13,338	5,500	13,317	
LSC20M-Ru	5,518	13,557	5,544	13,444	
LSCM5-Ru	5,511	13,311	5,498	13,409	
LSCM10-Ru	5,526	13,346	5,438	13,420	
LSCM20-Ru	5,520	13,409	5,563	13,432	

 Tabela 2: Comparação entre os parâmetros de rede dos compostos LSCM-Ru antes e após tratamento redutor.

A Figura 24 apresenta os volumes das células unitárias calculados para as duas séries de compostos LSCxM-Ru e LSCMy-Ru antes e após o tratamento redutor. Esta expansão volumétrica durante a redução foi previamente atribuída a dois fatores principais: a formação de vacâncias de oxigênio e a redução do Mn<sup>+4</sup> para Mn<sup>+3</sup> <sup>[23,35,39]</sup>. A formação de vacâncias geralmente resulta em um aumento da repulsão entre cátions vizinhos e a redução do cátion Mn<sup>+4</sup> para Mn<sup>+3</sup> resulta em uma expansão volumétrica devido a um aumento dos raios iônicos (Tabela 1) <sup>[23,35,39]</sup>.



Figura 24: Volume das células unitárias para os compostos antes e após o tratamento redutor.

De fato, tratamentos redutores em temperaturas maiores e/ou tempos mais longos mostraram que é possível uma transformação estrutural da simetria hexagonal para ortorrômbica <sup>[16,35,39]</sup>. Neste presente estudo, possivelmente a temperatura de redução e tempos inferiores não foram suficientes para promover uma transição de fase detectável. Estudos anteriores em sistemas LSCM <sup>[23,35]</sup> relataram que a transformação estrutural durante o tratamento redutor é reversível e as amostras podem ser re-oxidadas exibindo o mesmo volume de célula unitária antes de serem expostas ao fluxo de H<sub>2</sub>.

# 4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo

A caracterização morfológica dos compostos foi realizada por meio de análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 25, Figura 26 e Figura 27 mostram micrografias de pós tratados termicamente a 1400 °C ao ar para todas as composições

sintetizadas. Observou-se que os pós têm características similares, com partículas arredondadas e facetadas, tamanhos e distribuição de partículas homogêneos e tamanho médio estimado visualmente de ~1  $\mu$ m<sup>[15]</sup>. Não foram identificadas mudanças significativas nas características morfológicas dos pós com a adição de Ru em ambas as séries estudadas.



**Figura 25:** Micrografias eletrônicas de varredura de pós LSCM tratados a 1400 °C. A micrografia da direita mostra uma região com maior magnitude.



**Figura 26:** Micrografias eletrônicas de varredura das pós de (a) LSC5M-Ru, (b) LSC10M-Ru e (c) LSC20M-Ru tratados termicamente a 1400 °C. As micrografias da direita mostram regiões com maior magnitude.



**Figura 27:** Micrografias eletrônicas de varredura das composições (a) LSCM5-Ru, (b) LSCM10-Ru e (c) LSCM20-Ru. As micrografias da direita mostram regiões com maior magnitude.

# 4.1.4 Microscopia eletrônica de transmissão

Um dos objetivos da substituição por rutênio no LSCM é promover uma melhora das propriedades catalíticas destes anodos cerâmicos para oxidação direta de etanol em SOFC, sem causar distorções da estrutura cristalina que possam gerar perda das propriedades de transporte elétrico e de estabilidade. Esta melhora das propriedades catalíticas é relativa às propriedades do Ru que mesmo em solução sólida na estrutura do LSCM pode contribuir para a quebra das moléculas de etanol. Entretanto, já foi mostrado em compostos similares, cromitas de lantânio La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Cr<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> dopadas com Ru<sup>[32]</sup> e LSCM-Ni<sup>[35]</sup> que as propriedades catalíticas destas cerâmicas foram melhoradas significativamente devido a um efeito de saída do Ru (ou Ni) da estrutura cristalina e nucleação na superfície das partículas. Estas partículas de Ru (ou Ni) exsudadas da estrutura do composto original têm propriedades interessantes para catálise. Elas são homogeneamente distribuídas no material e têm coalescência limitada em altas temperaturas, preservando a elevada área de superfície necessária para um bom desempenho catalítico <sup>[32]</sup>.

A fim de se investigar se nos compostos estudados neste trabalho de pesquisa o Ru exsuda da estrutura cristalina, foram realizados tratamentos térmicos a 800 °C sob fluxo de hidrogênio nos pós sintetizados (tratamento redutor). Estas amostras foram analisadas por DRX (Figura 18 e Figura 19) sem, no entanto, apresentarem evidências de fases adicionais. Portanto, uma análise mais detalhada destes materiais foi realizada. A análise da microestrutura dos pós cerâmicos reduzidos foi realizada por meio de experimentos de microscopia eletrônica de transmissão (MET). A Figura 28 e Figura 29 mostram as imagens para os compostos com x,y = 0,20 (LSC20M-Ru e LSCM20-Ru), ou seja, as composições com maiores frações de Ru.

Observam-se claramente, partículas esféricas com diâmetro de ~5 nm, como protuberâncias da superfície de partículas maiores. As imagens de MET revelam planos cristalinos bem definidos, sugerindo que correspondem a partículas monocristalinas. Portanto, foi possível estimar as distâncias interplanares por meio de análises de transformada de Fourier das imagens de algumas destas nanopartículas. O valor estimado foi ~0,23 nm, muito próximo à distância característica (0,234 nm) do plano [1 0 0] da estrutura hexagonal do Ru, de acordo com o catálogo ICSD n° 43710. Este resultado experimental sugere fortemente que as partículas observadas correspondem ao Ru, de maneira análoga aos resultados encontrados em compostos similares <sup>[32]</sup>.



**Figura 28:** Micrografias eletrônica de transmissão da composição LSC20M-Ru (a) antes e (b) após tratamento térmico redutor a 800 °C sob H<sub>2</sub>.



**Figura 29:** Micrografias eletrônica de transmissão da composição LSCM20-Ru (a) antes e (b) após tratamento térmico redutor a 800 °C sob H<sub>2</sub>.

## 4.1.5 Medidas de resistividade elétrica

A condutividade elétrica é um importante parâmetro para o anodo de SOFCs, uma condutividade eletrônica suficientemente alta é requerida para providenciar a transferência de cargas geradas nas reações eletroquímicas. Para esta aplicação um valor mínimo de 1 S cm<sup>-1</sup> tem sido proposto <sup>[11]</sup>.

Para as medidas de condutividade elétrica foram compactadas e sinterizadas amostras cilíndricas, a partir das quais foram cortadas barras (Figura 3b). Os valores de densidade geométrica aparente das pastilhas cilíndricas foram calculados e são apresentados na Tabela 3.

A densidade teórica do LSCM é 6,49 g cm<sup>-3</sup> (ICSD 157857). Os resultados indicam que há uma diminuição da densidade com o aumento do teor adicionado de Ru.

d (g cm <sup>-3</sup> )
3,533
3,356
3,440
3,192
3,857
3,542
3,012

 Tabela 3: Densidade geométrica aparente das amostras sinterizadas das séries LSCxM-Ru e

 LSCMy-Ru.

As propriedades elétricas das duas séries dos compostos LSCxM-Ru e LSCMy-Ru foram estudadas em ampla faixa de temperatura, de 25 °C a 800 °C. Os gráficos tipo Arrhenius são mostrados na Figura 30.



Figura 30: Gráficos tipo Arrhenius dos compostos LSCM-Ru ao ar estático.

Todos os compostos exibiram comportamento termicamente ativado na faixa de temperatura analisada e apresentaram valores de condutividade elétrica próximos aos valores de compostos similares previamente relatados <sup>[11,16]</sup>. As propriedades de transporte elétrico dos compostos LSCM são descritas pelo mecanismo de salto de polarons <sup>[14,38]</sup>. A composição que apresentou a maior condutividade elétrica ao ar (~21 S cm<sup>-1</sup> a 800 °C) foi o LSC10M-Ru, ou seja, x = 0,10 de Ru substituindo o Cr. A dependência da condutividade elétrica a 800 °C com a fração de rutênio é mostrada na Figura 31.


Figura 31: Condutividade elétrica a 800 °C ao ar para os compostos LSCM-Ru com diferentes frações molares de rutênio.

A partir dos resultados mostrados na Figura 30, pode-se observar que as substituições de Cr e de Mn têm efeitos distintos nas propriedades elétricas dos compostos LSCM. Em geral, substituições de Cr por Ru resultaram em um aumento da condutividade elétrica em relação ao composto original. Ao contrário, substituições de Mn por Ru diminuíram a condutividade em comparação aos valores do LSCM. As diferenças entre as condutividades elétricas dos compostos podem ser atribuídas à compensação de cargas e aos diferentes raios iônicos dos cátions no sítio B da estrutura perovskita. No LSCM, já foi relatado que o Cr tem predominantemente valência 3+, e a compensação de cargas devido à substituição do La<sup>3+</sup> por Sr<sup>2+</sup> é majoritariamente pela oxidação do Mn<sup>3+</sup> a Mn<sup>4+ [35]</sup>. Desta forma, os saltos de polaron ocorrem principalmente através das ligações Mn<sup>3+</sup>–O<sup>2–</sup>–Mn<sup>4+</sup>. Portanto, o Cr atua como bloqueador dos saltos polarônicos, diminuindo a condutividade elétrica do composto LSCM<sup>[17]</sup>. Este efeito já foi observado em estudos que investigaram a influência da razão

Cr/Mn em compostos do tipo (La,Sr)(Mn,Cr)O<sub>3</sub> e é coerente com a maior condutividade dos compostos (La,Sr)MnO<sub>3</sub> em comparação ao (La,Sr)CrO<sub>3</sub><sup>[17]</sup>. Neste contexto, é possível que as substituições de Cr por Ru contribuam para um aumento da condutividade elétrica nos compostos LSCxM-Ru, enquanto que diminuindo a fração de manganês da estrutura cristalina, como nos compostos LSCMy-Ru, promova uma diminuição da condutividade elétrica em comparação ao composto LSCM. O comportamento observado da condutividade elétrica com as substituições parciais de Ru reforça a observação de que o Ru substitui ambos os cátions Cr e Mn, como indicado pelas análises de DRX.

Os valores de energia de ativação (Ea) foram calculados a partir das curvas de Arrhenius (Figura 30) e são mostrados na Tabela 4. Análises já relatadas sobre o comportamento elétrico do LSCM identificaram desvios do comportamento termicamente ativado, sugerindo possível transição de fase desta perovskita em altas temperaturas <sup>[14,16]</sup>; entretanto, no presente estudo esta pequena variação da energia de ativação em altas temperaturas não foi considerada. Os valores de energia de ativação obtidos estão em bom acordo com resultados prévios (~0,23 eV) <sup>[14,16,22]</sup>, e não foram observadas diferenças significativas para as composições das duas séries estudadas (LSCxM-Ru e LSCMy-Ru), indicando que o mecanismo de transporte elétrico do LSCM não foi alterado pela substituição por Ru.

	Ea (eV)		
Composições	ar estático	96% Ar + 4% H <sub>2</sub>	96% Ar + 4% H <sub>2</sub>
			(reduzidos)
LSCM	$0,233 \pm 0,020$	$0,378 \pm 0,020$	$0,313 \pm 0,003$
LSC5M-Ru	$0,246 \pm 0,002$	$0,361 \pm 0,001$	$0,374 \pm 0,002$
LSC10M-Ru	$0,233 \pm 0,005$	$0,322 \pm 0,030$	$0,356 \pm 0,001$
LSC20M-Ru	$0,224 \pm 0,030$	$0,160 \pm 0,020$	$0,169 \pm 0,020$
LSCM5-Ru	$0,238 \pm 0,020$	$0,289 \pm 0,005$	$0,272 \pm 0,070$
LSCM10-Ru	$0,240 \pm 0,030$	$0,195 \pm 0,010$	$0,259 \pm 0,010$
LSCM20-Ru	$0,221 \pm 0,040$	$0,232 \pm 0,080$	$0,229 \pm 0,005$

**Tabela 4:** Valores de energia de ativação (Ea) para os compostos com diferentes fraçõesmolares de rutênio e diferentes atmosferas.

Para se avaliar as propriedades elétricas dos compostos em atmosferas semelhantes à do anodo de uma SOFC, foram realizadas medidas de resistividade elétrica sob fluxo de uma mistura gasosa redutora 96% Ar + 4% H<sub>2</sub> (pO<sub>2</sub> ~10<sup>-22</sup> atm). Nas Figura 32 a Figura 35 são apresentados resultados referentes a estas medidas.

A Figura 32 apresenta medidas de condutividade elétrica da composição LSCM10-Ru durante a realização de ciclos de oxidação/redução, por meio da mudança de atmosfera durante as medidas elétricas. Primeiramente, foram realizadas medidas durante o aquecimento e o resfriamento ao ar estático. Em seguida, a atmosfera foi trocada para 96% Ar + 4% H<sub>2</sub> e os dados de condutividade foram coletados durante o aquecimento e resfriamento. Por último, o fluxo da mistura redutora foi interrompido, expondo a amostra ao ar novamente e foram realizadas medidas durante o aquecimento e resfriamento em atmosfera redutora mostra o comportamento da condutividade elétrica durante a redução do composto, a qual ocorreu em T ~ 450 °C, na qual observou-se uma queda abrupta da condutividade  $^{[29]}$ . Durante o resfriamento, a amostra reduzida exibiu comportamento termicamente ativado,

característico de amostras reduzidas (mostrado na Figura 34). Ao fim do resfriamento, a medida no aquecimento ao ar revelou que a cinética de oxidação é bem mais lenta e, ao contrário da redução, ocorreu em uma ampla faixa de temperatura (entre 400 °C e 700 °C). Ao se atingir 800 °C, a amostra completou a oxidação e foi resfriada ao ar. Sob resfriamento ao ar a condutividade elétrica foi essencialmente a mesma obtida durante a primeira medida ao ar. Este comportamento é consistente com a estabilidade a ciclos redox do composto LSCM <sup>[16,22-25]</sup> e os resultados da Figura 32 indicam que a substituição por Ru não comprometeu a estabilidade redox destas cerâmicas.



**Figura 32:** Gráfico tipo Arrhenius do composto LSCM10-Ru sob atmosfera oxidante (ar) e redutora (96% Ar + 4% H<sub>2</sub>). As setas identificadas com "aq" e "resf" indicam o aquecimento e resfriamento, respectivamente, na correspondente atmosfera de medida.

A Figura 33 compara a condutividade elétrica do composto LSCM sintetizado neste estudo com dados do mesmo material mostrados na Ref. 22, medidos sob ar sintético e fluxo de hidrogênio. Os resultados mostrados na Figura 33 indicaram que os valores de condutividade elétrica em ambas as atmosferas estão em excelente acordo com dados da literatura, e que o desvio da condutividade elétrica do LSCM em baixas temperaturas sob atmosfera redutora é possivelmente devido a uma contaminação da atmosfera de medida com oxigênio.



**Figura 33:** Curvas de Arrhenius do composto LSCM sintetizado e LSCM da Ref. [22], sob atmosfera redutora (4% H<sub>2</sub>) e oxidante (ar).

As curvas tipo Arrhenius mostradas na Figura 34 são referentes às amostras LSCM-Ru medidas sob fluxo de mistura gasosa redutora (96% Ar + 4%  $H_2$ ). Estas medidas foram

tomadas durante o resfriamento, após aquecimento até 800 °C sob fluxo da mistura redutora. O LSCM é um óxido de condução eletrônica do tipo p que, portanto, tem sua condutividade elétrica diminuída com a redução da pressão parcial de oxigênio <sup>[11,16,17,22,35]</sup>. Esta manganitacromita apresenta menores valores de condutividade elétrica em atmosfera de baixa pressão parcial de oxigênio, como durante a operação no anodo de uma SOFC ( $pO_2 \sim 10^{-22}$  atm), em comparação ao ar ( $pO_2 = 0,21$  atm). Avaliando as duas séries, LSCxM-Ru e LSCMy-Ru (Figura 34), notou-se que os compostos com maiores frações de Ru x,y = 0,20 e 0,10 exibiram maiores valores de condutividade elétrica do que o LSCM em baixas pO<sub>2</sub>, indicando que a substituição por Ru pode melhorar as propriedades elétricas dos anodos cerâmicos LSCM. Os gráficos tipo Arrhenius da Figura 34 indicaram que as amostras têm comportamento termicamente ativado e que o mecanismo de transporte não é significativamente alterado, mas, diferentemente das medidas ao ar, foi observado uma mudança nos valores de energia de ativação como função do teor de Ru, como mostrado na Tabela 4.



Figura 34: Curvas tipo Arrhenius dos compostos LSCM-Ru sob atmosfera redutora 96% Ar + 4 % H<sub>2</sub>.

O comportamento da condutividade elétrica (em atmosfera redutora) de amostras previamente reduzidas sob fluxo de H<sub>2</sub> a 800 °C por 4 h é mostrado na Figura 35. Os resultados da Figura 35 confirmaram as principais observações extraídas da Figura 34, ou seja, as amostras apresentaram comportamento termicamente ativado, amostras com altos teores de Ru exibiram valores de condutividade elétrica mais altos que o LSCM e os valores de Ea apresentaram uma diminuição com o aumento do teor de Ru. Os maiores valores de Ea do LSCM sob atmosfera redutora indicam que a contribuição iônica da condutividade total é maior em atmosfera redutora <sup>[16,40]</sup>. Em ambientes redutores, a valência predominante do Cr no LSCM permanece Cr<sup>3+</sup>, enquanto que o Mn<sup>4+</sup> pode ser reduzido para Mn<sup>3+</sup>, diminuindo o número de portadores eletrônicos e promovendo a formação de vacâncias de oxigênio para se estabelecer o balanço de cargas no composto <sup>[22,23,35]</sup>. Portanto, em ambientes redutores ocorre

uma diminuição da condutividade elétrica e um aumento da Ea da manganita-cromita LSCM. Nas amostras com substituição de Cr e Mn por Ru, observa-se que os valores de Ea calculados para as medidas sob atmosfera redutora apresentaram uma tendência de diminuição com o aumento da quantidade de Ru (Tabela 4). Estes resultados sugerem que a substituição por Ru pode alterar o mecanismo de balanço de cargas nos compostos LSCM-Ru, favorecendo a condução eletrônica em atmosferas redutoras. O Ru possui diferentes estados de oxidação (Tabela 1) e pode substituir preferencialmente íons Cr ou Mn com número de oxidação específico e, aparentemente, diminui a redução do número de portadores de carga eletrônicos em ambiente redutor. Entretanto, um estudo mais detalhado dos estados de oxidação dos íons Cr, Mn e Ru e sua influência nas propriedades de transporte requer a investigação dos compostos LSCM-Ru por técnicas como a espectroscopia de foto-emissão de raios-x (XPS).



**Figura 35:** Curvas tipo Arrhenius dos compostos LSCM-Ru previamente reduzidos a 800 °C por 4 h sob fluxo de H<sub>2</sub>, medidos sob fluxo da mistura gasosa redutora.

A dependência da condutividade elétrica a 800 °C com o teor de rutênio sob fluxo de hidrogênio e ar estático pode ser verificada na Figura 36.



**Figura 36:** Condutividade elétrica a 800 °C para os compostos com diferentes frações molares de rutênio, previamente reduzidos ou não, sob atmosfera redutora ou oxidante.

Os dados da Figura 36 mostram que a queda nos valores de condutividade elétrica a 800 °C dos compostos sob atmosfera redutora da série LSCMy-Ru foi mais pronunciada. Sabe-se que a compensação de cargas é majoritariamente pela oxidação do Mn<sup>3+</sup> a Mn<sup>4+ [35]</sup>, portanto ao se retirar átomos de Mn, como na série LSCMy-Ru, espera-se uma diminuição nos valores de condutividade elétrica.

## 4.2 Testes de células unitárias

Após as caracterizações dos compostos LSCM-Ru e a observação de que suas propriedades estruturais e elétricas são adequadas para a aplicação como anodo de SOFC, estes compostos foram testados em células unitárias usando suporte de eletrólitos de zircônia estabilizada com ítria e catodos de manganita de lantânio. Foram realizados testes de células unitárias com os materiais anódicos cerâmicos sintetizados utilizando como combustível hidrogênio ou etanol.

Inicialmente, foi investigada uma configuração otimizada para o anodo, testando-se duas possibilidades: *i*) anodo composto de uma camada intermediária do cermet 60 YSZ/40 Ni com ~20 µm de espessura sob uma camada de LSC20M-Ru (espessura ~40 µm) e *ii*) apenas uma camada de LSC20M-Ru, espessura ~60 µm. A Figura 37 mostra as curvas de polarização das células com anodo cerâmico LSC20M-Ru com e sem a camada funcional de YSZ/Ni. Os resultados obtidos mostraram que o desempenho das células contendo a camada intermediária YSZ/Ni foi muito superior, por isso as células unitárias testadas neste estudo usaram a camada interfacial de YSZ/Ni.



**Figura 37:** Curvas de polarização das células a combustível unitárias com anodo YSZ/Ni+LSC20M-Ru (a) e LSC20M-Ru (b).

Nas Figura 38 a Figura 44 são apresentadas as curvas de polarização das células unitárias para as duas séries LSCxM-Ru e LSCMy-Ru medidas a 800 °C, 850 °C, 900 °C e 950 °C. As curvas sob H<sub>2</sub> apresentaram OCVs muito próximas aos valores esperados de ~1,1

V, mas, por outro lado, as OCVs sob etanol foram menores (~0,93 V) do que os valores teóricos (1,146 V) para oxidação direta <sup>[6,42]</sup>. Neste ponto, vale ressaltar que durante a troca dos gases de H<sub>2</sub> para etanol a 950 °C a OCV foi monitorada em função do tempo. Nesta troca a OCV decresceu até valores próximos a zero, seguido de um aumento progressivo até o valor medido de ~0,9 V. Esta queda da OCV dever ser relacionada com uma contaminação com ar no circuito de gases que, muito provavelmente, resultou na oxidação (ou degradação) da camada interfacial anódica de YSZ/Ni, causando uma queda da OCV das células testadas. Valores de OCV abaixo do valor de Nernst esperado podem estar relacionados com limitações de reações de superfície, sugerindo baixa atividade catalítica, ou pode representar valor referente a uma reação parcial de oxidação de um composto intermediário <sup>[6]</sup>. Por outro lado, estudo recente mostrou que a reforma a vapor interna do etanol em SOFC com anodos YSZ/Ni apresentaram valores de OCV ~0,97 V para temperaturas acima de 760 °C <sup>[43]</sup>. Entretanto, é interessante notar que as células unitárias demonstraram valores de densidade de potência máxima em etanol superiores aos medidos em hidrogênio para, praticamente, todas as composições testadas.



**Figura 38:** Curvas de polarização da célula unitária com o anodo LSCM medidas com H<sub>2</sub> e etanol em diferentes temperaturas.



**Figura 39:** Curvas de polarização da célula unitária com anodo LSC5M-Ru medidas com H<sub>2</sub> e etanol em diferentes temperaturas.



Figura 40: Curvas de polarização da célula unitária com anodo LSC10M-Ru medidas com  $H_2$  e etanol em diferentes temperaturas.



Figura 41: Curvas de polarização da célula unitária com anodo LSC20M-Ru medidas com  $H_2$  e etanol em diferentes temperaturas.



**Figura 42:** Curvas de polarização da célula unitária com anodo LSCM5-Ru medidas com H<sub>2</sub> e etanol em diferentes temperaturas.



**Figura 43:** Curvas de polarização da célula unitária com anodo LSCM10-Ru medidas com H<sub>2</sub> e etanol em diferentes temperaturas.



**Figura 44:** Curvas de polarização da célula unitária com anodo LSCM20-Ru medidas com H<sub>2</sub> e etanol em diferentes temperaturas.

De maneira geral, os resultados apresentados mostraram que as amostras da série LSCxM-Ru, com maiores valores de condutividade elétrica, apresentaram os melhores desempenhos das células unitárias. As maiores densidades de potência máxima da série LSCxM-Ru coincidiram com as maiores condutividades elétricas das amostras x = 0,10 e 0,20, sendo que as curvas de polarização apresentam polarizações por queda ôhmica menos acentuadas para estas composições em comparação com a série LSCMy-Ru. Qualitativamente, foi possível observar que em baixas densidades de corrente as curvas de polarização medidas em diferentes temperaturas foram muito próximas, e com o aumento da temperatura de operação as curvas tiveram um ganho mais evidente na região de polarização de queda ôhmica, possivelmente relacionado com o aumento da condutividade elétrica do anodo em altas temperaturas. Esta observação é reforçada pelo fato de que as curvas de polarização apresentaram um aumento significativo do desempenho quando a temperatura foi aumentada para 950 °C, em acordo com as maiores condutividades do LSCM em altas temperaturas em baixas pO<sub>2</sub>.

As células unitárias operando com combustível etanol mostraram desempenho superior em relação ao hidrogênio. Por exemplo, a 950 °C a amostra LSC10M-Ru (Figura 40), com o melhor desempenho das composições investigadas, apresentou sob etanol a densidade de corrente máxima J = 275 mA cm<sup>-2</sup> e uma densidade de potência máxima de 80 mW cm<sup>-2</sup> (a V = 0,44 V), e em hidrogênio J = 180 mA cm<sup>-2</sup> e P = 50 mW cm<sup>-2</sup> (a V = 0,43 V). A célula unitária com anodo LSCM (Figura 38) nas mesmas condições atingiu uma densidade de corrente e densidade de potência máximas em etanol e H<sub>2</sub>, J = 160 mA cm<sup>-2</sup>, P = 45 mW cm<sup>-2</sup> (a V = 0,41 V) e J = 90 mA cm<sup>-2</sup>, P = 20 mW cm<sup>-2</sup> (a V = 0,40 V), respectivamente.

É importante mencionar que não foi detectada visualmente deposição de carbono nos anodos após os testes eletroquímicos com etanol. Aparentemente, a camada de LSCM funciona como uma camada protetora que evita o contato direto do combustível (e de seus produtos de decomposição) com o Ni da camada interfacial, evitando a formação depósitos de carbono. O melhor desempenho em etanol também foi relacionado com as propriedades de transporte dos compostos LSCM-Ru. Este condutor do tipo p exibe um decréscimo progressivo da condutividade elétrica com a diminuição da pO<sub>2</sub> da na faixa  $10^{-21} \le pO_2$  (atm)  $\le 10^{-13}$  [<sup>39]</sup>. É esperado que nas condições de operação das células unitárias, o anodo tem pO<sub>2</sub> maior em etanol do que em H<sub>2</sub> puro, como evidenciado pelos valores de OCV < 1 V em etanol; portanto, nesta condição de pO<sub>2</sub> (em etanol) os compostos LSCM-Ru têm maiores valores de condutividade elétrica.

Para avançar o entendimento dos mecanismos da operação das SOFCs a etanol direto deste estudo, foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância. A Figura 45, Figura 46 e Figura 47 mostram os diagramas de impedância, medidos em circuito aberto, das células unitárias sob H<sub>2</sub> e etanol, a 800 °C, 850 °C, 900 °C e 950 °C. Comparando os diagramas em H<sub>2</sub> e etanol medidos em uma mesma temperatura é possível identificar que o melhor desempenho em etanol está associado a uma queda das componentes de resistência ôhmica e de polarização. A queda da componente ôhmica corroborou a hipótese de aumento da condutividade elétrica do anodo cerâmico sob etanol. Sob etanol, as amostras LSCxM-Ru com x = 0,10 e 0,20 apresentaram a 950 °C resistência ôhmica comparáveis (1  $\Omega$  cm<sup>2</sup>) e valores próximos de resistência de polarização (2  $\Omega$  cm<sup>2</sup>). Em comparação com o composto LSCM, nas mesmas condições, etanol e 950 °C, a resistência ôhmica foi 2  $\Omega$  cm<sup>2</sup> e a resistência de polarização 4  $\Omega$  cm<sup>2</sup>. Estes valores de resistência de polarização ainda são relativamente elevados <sup>[39]</sup> e indicam que a microestrutura dos eletrodos pode ser otimizada. Em relação ao possível aumento da atividade catalítica do LSCM pela adição do Ru, foi observado experimentalmente que, apesar do melhor desempenho das células a etanol, as composições da série LSCxM-Ru com elevado teor de Ru, também apresentaram desempenho superior sob H<sub>2</sub> quando comparadas às demais composições estudadas. Apesar da maior resistência de polarização da amostra LSCM em comparação às composições com melhor desempenho, não foi possível atribuir exclusivamente o aumento de desempenho a um efeito catalítico devido à presença do Ru. Neste sentido, experimentos de catálise serão importantes para identificar o efeito catalítico do LSCM-Ru para a oxidação do etanol. No entanto, os resultados experimentais indicam que os anodos LSCM-Ru produzidos neste estudo são promissores para aplicação em SOFC a etanol direto.



**Figura 45:** Diagramas de impedância em circuito aberto das células unitárias para a composição LSCM utilizando H<sub>2</sub> e etanol como combustível em 800 °C, 850 °C, 900 °C e 950 °C.



**Figura 46:** Diagramas de impedância em circuito aberto das células unitárias para as composições (a) LSC5M-Ru, (b) LSC10M-Ru e (c) LSC20M-Ru utilizando H<sub>2</sub> e etanol como combustível em 800 °C, 850 °C, 900 °C e 950 °C.



**Figura 47:** Diagramas de impedância em circuito aberto das células unitárias para as composições (a) LSCM5-Ru, (b) LSCM10-Ru e (c) LSCM20-Ru utilizando H<sub>2</sub> e etanol como combustível em 800 °C, 850 °C, 900 °C e 950 °C.

## 5. CONCLUSÕES

Foram sintetizados compostos La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>Cr<sub>0.50</sub>Mn<sub>0.50</sub>O<sub>3</sub> (LSCM) com substituição parcial de Cr ou de Mn por Ru pelo método dos precursores poliméricos. Tratamentos térmicos a 1200 °C garantiram a formação de fase única e análises de DRX indicaram que o Ru substitui os íons Cr e Mn sem distorções significativas da estrutura cristalina do composto. Estas substituições têm efeito nas propriedades elétricas do LSCM, e substituições de Cr por Ru resultaram em um aumento da condutividade elétrica do composto sem alterar a estabilidade a ciclos de oxidação/redução. Testes preliminares de células a combustível unitárias operando com etanol e com hidrogênio revelaram que os anodos LSC10M-Ru e LSC20M-Ru (com camada intermediária de YSZ/Ni) apresentaram desempenhos comparáveis em altas temperaturas e superiores ao composto LSCM (sem adição de Ru). As células unitárias com anodos LSCM-Ru exibiram desempenho em etanol superior ao em hidrogênio. O melhor desempenho das células a combustível operando com etanol foi associado principalmente às propriedades de transporte elétrico do anodo cerâmico com substituição parcial de Ru. Os resultados obtidos sugerem que o composto LSCM-Ru são promissores para anodos cerâmicos de SOFC operando a etanol.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

<sup>1</sup> S. C. Singhal, *Science and Technology of Solid-Oxide Fuel Cells*, MRS Bulletin **25** (2000) 16.

<sup>2</sup> H. Wendt, M. Götz, M. Linardi, *Tecnologia de células a combustível*, Química Nova **23** (2000) 538.

<sup>3</sup> N. Q. Minh, *Ceramic fuel cells*, Journal American Ceramic Society **76** (1993) 563.

<sup>4</sup> S. C. Singhal, K. Kendall, *High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*, 1th ed., Elsevier, New York, 2004.

<sup>5</sup> N. Q. Minh, *Solid oxide fuel cell technology – features and applications*, Solid State Ionics **174** (2004) 271.

<sup>6</sup> S. Park, J. M. Vohs, R. J. Gorte, *Direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell*, Nature **404** (2000) 265.

<sup>7</sup> R. M. Ormerod, *Solid oxide fuel cell*, Chemical Society Rev. **32** (2003) 17.

<sup>8</sup> J. M. Klein, M. Hénault, P. Gélin, Y. Bultel, S. Georges, *A solid oxide fuel cell operating in gradual internal reforming conditions under pure dry methane*, Electrochemical and Solid-State Letters **11** (2008) B144.

<sup>9</sup> E. Nikolla, J. Schwank, S. Linic, *Direct electrochemical oxidation of hydrocarbon fuels on SOFCs: improved carbon tolerance of Ni Alloy anodes*, Journal of the Electrochemical Society **156** [11] (2009) B1312.

<sup>10</sup> B. C. Steele, A. Heinzel, *Materials for fuel-cell Technologies*, Nature **414** (2001) 345.

<sup>11</sup> A. Atkinson, S. Barnett, R. J. Gorte, J. T. S. Irvine, A. J. Mcevoy, M. Mogensen, S.
C. Singhal, J. Vohs, *Advanced anodes for high-temperature fuel cells*, Nature Materials 3
(2004) 17.

<sup>12</sup> S. P. Jiang, S. H. Chan, A review of anode materials development in solid oxide fuel cells, Journal os Materials Science **39** (2004) 4405.

<sup>13</sup> B. D. Madsen, S. A. Barnett, *Effect of fuel composition on the performance of ceramic-based solid oxide fuel cell anodes*, Solid State Ionics **176** (2005) 2545.

<sup>14</sup> F. C. Fonseca, E. N. S. Muccillo, R. Muccillo, D. Z. Florio, *Synthesis and electrical characterization of the ceramic anode*  $La_{1-x}Sr_xMn_{0,5}Cr_{0,5}O_3$ , Journal of The Electrochemical Society **155** (2008) B483.

<sup>15</sup> X. Zhu, Z. Lü, B. Wei, K. Chen, M. Liu, X. Huang, W. Su, Fabrication and performance of membrane solid oxide fuel cells with  $La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_{3-\delta}$  impregnated anodes, Journal of Power Sources **195** (2010) 1793.

<sup>16</sup> S. Tao, J. T. S. Irvine, *A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel cells*, Nature Materials **2** (2003) 320.

<sup>17</sup> Z. Yao, R. Ran, S. Zongping, Cr doping effect in B-site of  $La_{0,75}Sr_{0,25}MnO_3$  on its phase stability and performance as an SOFC anode, Rare Metals **28** (2009) 361.

<sup>18</sup> J. Sfeir, P.A. Buffat, P. Möckli, N. Xanthopoulos, R. Vasquez, H. J. Mathieu, J. van Herle, K. R. Thampi, *Lanthanum chromite based catalysts for oxidation of methane directly on SOFC anodes*, Journal of Catalysis **202** (2001) 229.

<sup>19</sup> J. Sfeir, *LaCrO<sub>3</sub>-based anodes: stability considerations*, Journal Power Sources **118**(2003) 276.

<sup>20</sup> X. C. Lu, J. H. Zhu, Cu(Pd)-impregnated  $La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_{3-\delta}$  anodes for direct utilization of methane in SOFC, Solid State Ionics **178** (2007) 1467.

<sup>21</sup> L. Zhang, X. Chen, S. P. Jiang, H. Q. He, Y. Xiang, *Characterization of doped*  $La_{0,7}A_{0,3}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_{3-\delta}$  (A = Ca, Sr, Ba) electrodes for solid oxide fuel cells, Solid State Ionics **180** (2009) 1076. <sup>22</sup> E. Lay, G. Gauthier, S. Rosini, C. Savaniu, J. T. S. Irvine, *Ce-substituted LSCM as new anode material for SOFC operating in dry methane*, Solid State Ionics **179** (2008) 1562.

<sup>23</sup> E. Lay, G. Gauthier, L. Dessemond, *Preliminary studies of the new Ce-doped La/Sr* chromo-manganite series as potential SOFC anode or SOEC cathode materials, Solid State Ionics **189** (2011) 91.

<sup>24</sup> S. P. Jiang, Y. Ye, T. He, S. Ho, Nanostructured palladium-La<sub>0,75</sub> $Sr_{0,25}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_3/Y_2O_3$ -ZrO<sub>2</sub> composite anodes for direct methane and ethanol solid oxide fuel cells, Journal of Power Sources **185** (2008) 179.

<sup>25</sup> J. Kim, V. V. Nair, J. M. Vohs, R. J. Gorte, A study of the methane tolerance of LSCM-YSZ composite anodes with Pt, Ni, Pd and ceria catalysts, Scripta Materialia 65 (2011)
90.

<sup>26</sup> J. F. Shackelford, Introduction to Materials Science for Engineers, 4° edição, Prentice-Hall Inc., 1996.

<sup>27</sup> S. P. Jiang, X. J. Chen, S. H. Chan, J. T. Kwor, K. A. Khor,  $(La_{0,75}Sr_{0,25})(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3/YSZ$  composite anodes for methane oxidation reaction in solid oxide fuel cells, Solid State Ionics **177** (2006) 149.

<sup>28</sup> Patente nº 3.330.697 de Maggio P. Pechini (1967).

<sup>29</sup> M. P. Ramos, D. Z. de Florio, F. C. Fonseca, Síntese do anodo cerâmico La<sub>1</sub>. <sub>x</sub>Sr<sub>x</sub>Cr<sub>0,5</sub>Mn<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub> pela técnica dos precursores poliméricos, Revista Matéria, **12** (2007) 86.

<sup>30</sup> N. L. V. Carreño, E. R. Leite, L. P. S. Santos, P. N. Lisboa Filho, E. Longo, G. C. L. Araújo, A. Barison, A. G. Ferreira, A. Valentini, L. F. D. Probst, *Síntese, caracterização e estudo das propriedades catalíticas e magnéticas de nanopartículas de Ni dispersas em matriz mesoporosa de SiO*<sub>2</sub>, Química Nova **6** (2002) 935.

<sup>31</sup> S. Barison, M. Fabrizio, C. Mortalò, P. Antonucci, V. Modaffer, R. Gerbasi, *Novel Ru/*  $La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_{3-\delta}$  catalysts for propane reforming in IT-SOFCs, Solid State Ionics **181** (2010) 285.

<sup>32</sup> W. Kobsiriphat, B. D. Madsen, Y. Wang, L. D. Marks, S. A. Barnett,  $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{1-x}Ru_xO_{3-\delta}$ - $Gd_{0,1}Ce_{0,9}O_{1,95}$  solid oxide fuel cell anodes: Ru precipitation and electrochemical performance, Solid State Ionics **180** (2009) 257.

<sup>33</sup> J-S Kim, N. L. Wieder, A. J. Abraham, M. Cargnello, P. Fornasiero, R. J. Gorte, J. M. Vohs, *Highly active and thermally stable core-shell catalysts for Solid Oxide Fuel Cells*, Journal of The Electrochemical Society **158** (2011) B596.

<sup>34</sup> A. Babaei, L. Zhang, S. L. Tan, S. P. Jiang, *Pd-promoted*  $(La,Ca)(Cr,Mn)O_3/GDC$ anode for hydrogen and methane oxidation reactions of solid oxide fuel cells, Solid State Ionics **181** (2010) 1221.

<sup>35</sup> T. Jardiel, M. T. Caldes, F. Moser, J. Hamon, G. Gauthier, O. Joubert, New SOFC electrode materials: the Ni-substituted LSCM-based compounds  $(La_{0,75}Sr_{0,25})(Cr_{0,5}Mn_{0,5}-xNi_x)O_{3-\delta}$  and  $(La_{0,75}Sr_{0,25})(Cr_{0,5-x}Mn_{0,5}Ni_x)O_{3-\delta}$ , Solid State Ionics **181** (2010) 894.

<sup>36</sup> P. A. Lessing, *Mixed-cation oxide powders via Polymeric Precursors*, Ceramic Bulletin, **68** (1989) 1002.

<sup>37</sup> V. Esposito, D. Z. de Florio, F. C. Fonseca, E. N. S. Muccillo, R. Mucillo, E. Traversa, *Electrical properties of YSZ/NiO composites prepared by a liquid mixture technique*, Journal of the European Ceramic Society **25** (2005) 2637.

<sup>38</sup> D. M. Bastidas, S. Tao, J. T. S. Irvine, *A symmetrical solid oxide fuel cell demonstrating redox stable perovskita electrodes*, Journal of Materials Chemistry **16** (2006) 1603.

<sup>39</sup> S. Tao, J. T. S. Irvine, *Synthesis and characterization of*  $(La_{0,75}Sr_{0,25})Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_{3-\delta}$ , *a redox-stable, efficient perovskita anode for SOFCs*, Journal of The Electrochemical Society **151** (2004) A252.

<sup>40</sup> S. Estemirova, A. Fetisov, V. Balakirev, S. Titova, *Crystal structure and magnetic* properties of  $(La_{1-x}Sr_xMnO_3)_N(LaCrO_3)_{1-N}$  solid solutions, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism **20** (2007) 113.

<sup>41</sup> R. D. Shannon, *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*, Acta Crystallographica A32 (1976) 751.

<sup>42</sup> T. J. Leo, M. A. Raso, E. Navarro, E. Sánchez-de-la-Blanca, *Comparative exergy* analysis of direct alcohol fuel cells using fuel mixtures, Journal of Power Sources **196** (2011) 1178.

<sup>43</sup> S. Diethelm, J. Van herle, *Ethanol internal steam reforming in intermediate temperature solid oxide fuel cell*, Journal of Power Sources **196** (2011) 7355.