

Universidade de Brasília – UnB
Faculdade UnB Gama – FGA
Engenharia de Energia

**Síntese, Caracterização e Desempenho
Eletroquímico de uma Célula a Combustível
Unitária Obtida via Método dos Precursores
Poliméricos**

Autor: Fernanda do Amaral Rodrigues
Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Arbey Muñoz Meneses

Brasília, DF
2019



Fernanda do Amaral Rodrigues

**Síntese, Caracterização e Desempenho Eletroquímico de
uma Célula a Combustível Unitária Obtida via Método
dos Precursores Poliméricos**

Monografia submetida ao curso de graduação
em Engenharia de Energia da Universidade
de Brasília, como requisito parcial para ob-
tenção do Título de Bacharel em Engenharia
de Energia.

Universidade de Brasília – UnB

Faculdade UnB Gama – FGA

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Arbey Muñoz Meneses

Brasília, DF

2019

Fernanda do Amaral Rodrigues

Síntese, Caracterização e Desempenho Eletroquímico de uma Célula a Combustível Unitária Obtida via Método dos Precursores Poliméricos / Fernanda do Amaral Rodrigues. – Brasília, DF, 2019-

69 p. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Arbey Muñoz Meneses

Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade de Brasília – UnB
Faculdade UnB Gama – FGA , 2019.

1. Células a combustível de óxido sólido. 2. desempenho eletroquímico. I. Prof. Dr. Rodrigo Arbey Muñoz Meneses. II. Universidade de Brasília. III. Faculdade UnB Gama. IV. Síntese, Caracterização e Desempenho Eletroquímico de uma Célula a Combustível Unitária Obtida via Método dos Precursores Poliméricos

CDU 02:141:005.6

Fernanda do Amaral Rodrigues

Síntese, Caracterização e Desempenho Eletroquímico de uma Célula a Combustível Unitária Obtida via Método dos Precursores Poliméricos

Monografia submetida ao curso de graduação em Engenharia de Energia da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia.

Trabalho aprovado. Brasília, DF, 11 de julho de 2019:

Prof. Dr. Rodrigo Arbey Muñoz
Meneses
Orientador

Prof^a. Dr^a. Paola Cristina Cajas Daza
Convidado 1

Prof. Dr. Cosme Roberto Moreira da
Silva
Convidado 2

Brasília, DF
2019

*Esse trabalho é dedicado aos meus pais, Eliana e Natanael por todo apoio e cumplicidade
ao longo de toda minha vida.*

Agradecimentos

À Deus, pelo dom da vida, e por todas as vezes que Ele demonstra seu amor e cuidado por mim, sem ele eu não teria chegado até aqui.

Aos meus pais Eliana e Natanael por todo amor, esforço, paciência, suporte e apoio para a conquista de todos os meus sonhos, vocês são a razão da minha vida.

A minha mãe em especial por ser minha amiga em todos os momentos, por todos as vezes que pensou em mim antes de qualquer coisa, e por me fazer sentir-se capaz diante de qualquer situação, te amo minha rainha.

Aos meus irmãos Nathália e Samuel por todo companheirismo quando eu mais precisei, por toda preocupação e disposição para me ajudar, e principalmente por me aguentarem em todos os momentos de chatices e estresse ao longo desses anos, amo vocês.

A toda a minha família que esteve presente em todo este período me apoiando e fazendo com que este sonho virasse realidade, em especial a minha Vó Ana, tia Tatiana e a minha prima Thalyta, vocês foram pilares importantes nesta jornada.

Aos meus amigos que mesmo em alguns momentos onde estive muito distante não desistiram da minha amizade, vocês foram peças fundamentais nos meus momentos de lazer e distração, cada virada de noite e cada aventura foram importantes.

Agradeço ao Prof. Dr. Rodrigo Muñoz por todo apoio, paciência, orientação, disposição e pela oportunidade de conhecer melhor a área de materiais onde me identifiquei bastante. Ao aluno de mestrado José Antônio que tem sido muito importante neste processo, obrigada pela disposição e ajuda. A todos os professores que foram peças-chaves na minha formação, e aos técnicos que me auxiliaram.

Agradeço aos Prof. Dr. Paulo Mirando e Prof. Dr. Benardo Sarruf do Laboratório de Hidrogênio da Universidade Federal do Rio de Janeiro por toda disposição, aos técnicos dos laboratórios de microscopia eletrônica, do Instituto de Ciências Biológicas, de difração de raios X do Instituto de Geociências e de análises instrumentais do Campus Gama da Universidade de Brasília, por toda disposição e auxílio.

Ao CNPq e FAPDF pelo suporte financeiro oferecido.

E a todas as pessoas que de alguma forma estiveram presentes e me ajudaram na conclusão deste trabalho, o meu muito obrigada!

“

*Agradeça diariamente pelas coisas simples da vida.
Tenha coragem e não desista nunca de lutar pelo certo,
seja intenso e ame as pessoas, tenha fé e confie
nos planos de Deus, Ele sabe a hora de tudo.*

(Diego Vinicius)

Resumo

Novas tecnologias estão sendo desenvolvidas para diminuir a dependência de energia de origem fóssil. As células a combustível tornam-se fonte promissora na geração de energia de forma limpa, visto que em sua operação gera H_2O como resíduo. Este trabalho propõe a caracterização de uma célula a combustível unitária obtida via método dos precursores poliméricos. Dentre os tipos de células existentes, a escolhida para este trabalho foi a célula a combustível de óxido sólido, pela vantagem de ser construída totalmente de sólidos e não necessitarem de metais nobres como catalisadores. Constituída por um eletrólito que foi fabricado com zircônia estabilizada com ítria, e dois eletrodos (ânodo e catodo), fabricados com óxido de níquel (NiO) e manganita de lantânio, respectivamente. A caracterização dos componentes da célula foi realizada pela análises térmicas, difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão e microscopia eletrônica de varredura. Os principais resultados obtidos revelaram a estrutura nanométrica e cristalina do NiO, o que eleva a área de extensão da superfície ativa do eletrodo. O eletrólito apresenta a estrutura densa desejada, o que auxilia na separação dos íons de oxigênio entre os eletrodos. E após a junção de todos os componentes, a célula foi submetida a um teste de hidrogênio para análise de seu desempenho eletroquímico, que por sua vez se mostrou baixo, devido a falta de conectividade na fronteira trifásica da célula.

Palavras-chaves: Células a combustível de óxido sólido, ânodo, desempenho eletroquímico.

Abstract

New technologies are being developed to reduce dependence on fossil energy. Fuel cells become a promising source for clean energy generation, as they generate waste H_2O in their operation. This work proposes the characterization of a unit fuel cell obtained by the polymeric precursor method. Among the existing cell types, the one chosen for this work was the solid oxide fuel cell, because it is constructed entirely of solids and does not require noble metals as catalysts. Consisting of an electrolyte that was made of yttria stabilized zirconia, and two electrodes (anode and cathode), made of nickel oxide (NiO) and lanthanum manganite, respectively. The characterization of cell components was performed by thermal analysis, X-ray diffraction, transmission electron microscopy and scanning electron microscopy. The main results obtained revealed the nanometric and crystalline structure of NiO, which increases the extension area of the active electrode surface. The electrolyte has the desired dense structure, which aids in the separation of oxygen ions between the electrodes. And after joining all the components, the cell underwent a hydrogen test to analyze its electrochemical performance, which in turn turned out to be low due to lack of connectivity at the three-phase boundary of the cell.

Key-words: *Solid oxide fuel cells, anodes and electrochemical performance.*

Lista de ilustrações

Figura 1 – Desenho esquemático do funcionamento de uma célula a combustível de óxido sólido. Fonte: (AMADO et al., 2007)	20
Figura 2 – Desenho esquemático da interface eletrólito e ânodo (fronteira trifásica. Fonte: (PAPURELLO et al., 2016)).	26
Figura 3 – Fluxograma da obtenção do pó amorfo de YSZ pelo método Pechini.	34
Figura 4 – Fluxograma da obtenção do pó cristalino pela moagem.	35
Figura 5 – a) Material da zircônia depositado no molde; b) Molde fechado pronto para compactação; c) Molde prensado na prensa hidráulica a 1 tonelada; d) Eletrólito compactado no molde; e) Eletrólitos de zircônia antes de ser levado ao forno; f) Eletrólitos de zircônia após a prensagem.	37
Figura 6 – Estrutura para deposição do <i>slurry</i> com aerógrafo nos eletrólitos.	38
Figura 7 – Cronograma da Sinterização Completa do eletrólito após a aplicação do suporte poroso.	39
Figura 8 – Fluxograma da obtenção do pó de óxido de níquel pelo método Pechini.	40
Figura 9 – a) Amostra retirada do forno depois do tratamento térmico de 300 °C por três horas; b) Amostra depositada no almofariz e desaglomerada com pistilo; e c) Amostra retirada do forno depois do tratamento de 700 °C por duas horas.	40
Figura 10 – Fluxograma da obtenção do pó amorfo da manganita de lantânio pelo método Pechini e obtenção do pó cristalino pela moagem.	43
Figura 11 – Célula após o processo de cura.	44
Figura 12 – Amostras metalizadas com ouro posicionadas em “stubs” para a análise.	45
Figura 13 – Esquema de voltagem da célula a combustível versus a densidade de corrente. Fonte: (CELA, 2009)	46
Figura 14 – Célula com auxílio de um fio de prata	47
Figura 15 – Estrutura montada para o Teste de Hidrogênio.	48
Figura 16 – Forno de Aquecimento.	48
Figura 17 – Análise térmica da amostra de zircônia estabilizada com ítria.	49
Figura 18 – Difratoograma da amostra de zircônia estabilizada com ítria.	50
Figura 19 – Análise térmica da amostra de óxido de níquel sem tratamento térmico.	51
Figura 20 – Difratoogramas das amostras (sem tratamento térmico, 400 e 500 °C)	52
Figura 21 – Difratoogramas das amostras (600, 700 e 800 °C)	53
Figura 22 – Imagens de MET para a amostra sem tratamento térmico	55

Figura 23 – Imagem de MET da amostra obtida à 400 °C dispersa em etanol, histograma com a distribuição de tamanho das partículas obtido pela contagem de aproximadamente 100 partículas, que apresentam um diâmetro médio de 14,006 nm.	56
Figura 24 – Imagem de MET da amostra obtida à 500 °C dispersa em etanol, histograma com a distribuição de tamanho das partículas obtido pela contagem de aproximadamente 89 partículas, que apresentam um diâmetro médio de 25,357 nm.	56
Figura 25 – Imagem de MET da amostra obtida à 600 °C dispersa em etanol, histograma com a distribuição de tamanho das partículas obtido pela contagem de aproximadamente 66 partículas, que apresentam um diâmetro médio de 98,415 nm.	56
Figura 26 – Imagem de MET da amostra obtida à 700 °C dispersa em etanol, histograma com a distribuição de tamanho das partículas obtido pela contagem de aproximadamente 40 partículas, que apresentam um diâmetro médio de 119,136 nm.	57
Figura 27 – Imagem de MET da amostra obtida à 800 °C dispersa em etanol, histograma com a distribuição de tamanho das partículas obtido pela contagem de aproximadamente 27 partículas, que apresentam um diâmetro médio de 125,700 nm.	57
Figura 28 – Micrografia obtida por MEV da região de fratura do eletrólito de zircônia estabilizada com ítria (YSZ), ampliado 2.000X.	58
Figura 29 – Micrografia da lateral da célula, evidenciando os poros na superfície da célula e a estrutura densa do eletrólito obtidas pela análise da MEV, ampliada 250X.	58
Figura 30 – MEV do scaffold poroso obtido pela novo metodologia apresentada neste trabalho para deposição dos eletrodos, ampliada 1500X.	59
Figura 31 – MEV do scaffold poroso obtido pela novo metodologia apresentada neste trabalho para deposição dos eletrodos, ampliada 3000X.	59
Figura 32 – Micrografia obtida da MEV do ânodo, ampliada 850X.	60
Figura 33 – Micrografia obtida da MEV do ânodo, ampliada 1500 e 3500X, respectivamente.	60
Figura 34 – EDS da superfície do eletrodo (ânodo)/eletrólito.	61
Figura 35 – Micrografia obtida da MEV do catodo, ampliada 3000X.	61
Figura 36 – Micrografia obtida da MEV do catodo, ampliada 3500X.	62
Figura 37 – EDS da superfície do eletrodo (catodo)/eletrólito.	62
Figura 38 – Gráfico da curva Densidade de Corrente X Potência.	63

Lista de tabelas

Tabela 1 – Tipos de células a combustível e suas principais características	22
Tabela 2 – Poder calorífico inferior (PCI) de diferentes combustíveis à temperatura ambiente. Fonte: (PEREIRA, 2017)	31
Tabela 3 – Componentes utilizados na composição da solução de <i>slurry</i>	37
Tabela 4 – Diâmetro médio da amostra de zircônia obtido pelo DRX	50
Tabela 5 – Diâmetro médio das partículas de óxido de Níquel e Níquel metálico obtidas na análise DRX.	53
Tabela 6 – Determinação da Composição Química a partir do Refinamento Rietveld	54
Tabela 7 – Diâmetro médio das amostras de níquel	55

Lista de abreviaturas e siglas

AFC	Células a Combustível Alcalina
CaC	Células a Combustíveis
CCAF	Células de Combustível Ácido Fosfóricas
DRX	Difração de Raios X
DSC	Calorímetro Diferencial de Varredura
DTA	Análise Térmica Diferencial
EUA	Estados Unidos da América
MCFC	Células a Combustível de Carbonato Fundido
MCI	Motores a Combustão Interna
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MPa	Mega Pascal
PCI	Poder Calorífico Inferior
PMFC	Células a Combustível a Membrana Polimérica
pH	Potencial Hidrogeniônico
SOFC	Células a Combustível de Óxido Sólido
TT	Tratamento Térmico
TGA	Termogravimetria
TBZ	Butóxido de Zircônio
YSZ	Zircônia Estabilizada com Ítria

Lista de símbolos

β	Largura à meia altura em radianos
β'	Largura à meia altura em graus
λ	Comprimento de onda da radiação
θ	Ângulo no plano referente ao pico

Sumário

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	18
2.1	Objetivo Geral	18
2.2	Objetivos Específicos	18
2.3	Estrutura do Trabalho	18
3	REFERENCIAL TEÓRICO	20
3.1	Célula a Combustível	20
3.1.1	Tipos de Células	21
3.2	Células a Combustível Óxido Sólido	24
3.2.1	Ânodos para Células a Combustível de Óxido Sólido	25
3.2.2	Cátodos para Células a Combustível de Óxido Sólido	28
3.2.3	Eletrólito das Células a Combustível de Óxido Sólido	28
3.2.4	Suporte das Células a Combustível de Óxido Sólido	30
3.3	Hidrogênio	31
4	MÉTODOS EXPERIMENTAIS	33
4.1	Síntese e Obtenção da Matéria-prima pelo Método dos Precursores Poliméricos (Pechini)	33
4.1.1	Zircônia Dopada com Ítria	33
4.1.2	Moagem Mecânica do pó de Zircônia e Tratamento Térmico	35
4.2	Caracterização da Amostra de Zircônia	35
4.2.1	Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (DTA-TGA)	35
4.2.2	Difração de Raios X (DRX)	36
4.3	Fabricação do Eletrólito	36
4.4	Solução de <i>Slurry</i> e Fabricação do Suporte Poroso <i>Scaffold</i>	37
4.5	Síntese do Óxido de Níquel	39
4.6	Caracterização da Amostra de Óxido de Níquel	40
4.6.1	Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (DTA-TGA)	41
4.6.2	Difração de Raios X (DRX)	41
4.6.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	42
4.7	Síntese da Manganita de Lantânio	42
4.8	Deposição do Material Catalítico	44
4.9	Caracterização da Célula Unitária	45
4.9.1	Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)	45

4.9.2	Densidade de Corrente	46
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
5.1	Análise do pó de Zircônia	49
5.1.1	Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (DTA-TGA)	49
5.1.2	Difração de Raios X (DRX)	50
5.2	Análise do pó de Óxido de Níquel	50
5.2.1	Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (DTA-TGA)	50
5.2.2	Difração de Raios X (DRX)	51
5.2.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	54
5.3	Análise do Eletrólito	57
5.4	Análise do Suporte Poroso <i>Scaffold</i>	58
5.5	Análise do Ânodo	59
5.6	Análise do Catodo	61
5.7	Análise do Desempenho Eletroquímico da Célula	62
6	CONCLUSÕES	64
	REFERÊNCIAS	66

1 Introdução

A matriz energética mundial encontra-se dependente de fontes oriundas de combustíveis fósseis, seu uso geram gases contaminantes ao meio ambiente, como o dióxido de carbono, principal responsável pelos gases de efeito estufa. O uso desenfreado desses tipos de combustíveis além de impactos ambientais também causa impactos econômicos, visto que as jazidas de petróleo estão concentradas em poucas regiões do mundo (SILVA, 2015).

Com o atual cenário, a busca por tecnologias que produzam energia de forma sustentável, vem sendo amplamente discutida no mundo inteiro. Um estudo de realizado pela organização mundial de propriedade intelectual aponta que os países devem investir mais na priorização dessas fontes, pois estimam que até 2040 o mundo estará usando 30% mais eletricidade do que atualmente.

O elevado potencial das fontes renováveis de geração de energia no mundo destaca a oportunidade em se utilizar aquelas com menores impactos ambientais. Uma alternativa bastante promissora para a geração de energia de forma limpa para suprir a demanda energética são as células a combustível (CaC), devido suas vantagens quando comparada a outras fontes de geração. As CaC são dispositivos eletroquímicos com alta eficiência, que transformam energia química em energia elétrica continuamente através das reações de oxidação e redução, assim não ocorrem perdas em suas operações. Os combustíveis mais utilizados são hidrogênio e substâncias que através de reforma geram hidrogênio, como álcool, gás natural, hidrocarbonetos, metanol e biogás (AMADO et al., 2007). São constituídas por três componentes ativos: eletrólito, ânodo e cátodo.

As CaC são classificadas de acordo com o material utilizado em seu eletrólito, espécie iônica transportada e faixa de temperatura de operação (baixas, intermediárias e altas). Dentre os tipos de células existentes no mercado, destacam-se as células a combustível de óxido sólido (SOFC), por serem dispositivos totalmente em estado sólido, não necessitarem de metais nobres como catalisadores, operarem em temperaturas elevadas o que aumenta a velocidade das reações melhorando sua eficiência, resistentes a contaminantes e possibilidade de projeto em ampla faixa de potência (desde miliwatts a megawatts). Entretanto, tem desvantagens quando são utilizadas a altas temperaturas como problemas com durabilidade, portabilidade, lento ponto de iniciação e aumento do custo comercial (FLORIO et al., 2004), (ARAUJO, 2016).

As CaC geralmente utilizam hidrogênio como combustível, no entanto, as SOFC tem como vantagem a flexibilidade nesse quesito, pois podem utilizar diversos combustíveis em sua alimentação devido sua elevada temperatura de operação, podendo utilizar

diretamente álcoois e hidrocarbonetos, não sendo necessária a utilização de reforma externa se cuidados operacionais são tomados (MIRANDA, 2009).

Assim como outros tipos de CaC as de óxido sólido, funcionam com ar atmosférico como oxidante que passa pela redução na fronteira trifásica, onde o gás é transportado até a interface eletrólito/eletrodo (ânodo) na sua forma iônica O_2 , tal fronteira é o conjunto de pontos onde há a presença das três fases juntas: íons de oxigênio, metal condutor e o gás, produzindo elétrons e água. Nas SOFC, há também um grande potencial de produção de calor durante a operação (SARRUF, 2013).

O eletrodo anódico deve ser estável em ambientes redutores, ser condutor eletrônico e ter porosidade suficiente para permitir o transporte do combustível até a interface eletrólito/eletrodo e o transporte dos produtos da oxidação do combustível para fora do eletrodo (WILLIAMS, 2002).

Os metais são os materiais mais apropriados para o uso nos ânodos das SOFC são excelentes condutores de elétrons. Diante disso, os compósitos cerâmico-metal mais utilizados são à base de níquel (Ni), visto que o mesmo apresenta alta condutibilidade iônica, alta atividade catalítica, e baixo custo comercial (ALMEIDA, 2014).

Um dos grandes desafios do desenvolvimento dessa tecnologia, é a evolução dos materiais utilizados em seus componentes ativos. Para que as CaC possam apresentar um bom desempenho é desejável que as matérias-primas utilizadas para sua fabricação tenham um alto nível de qualidade e apresentem estrutura nanométrica. Essas estruturas ganham destaque, pois apresentam grande extensão superficial, que quando utilizados na elaboração das células proporcionam propriedades mecânicas, ópticas, magnéticas e químicas diferentemente de partículas microscópicas. Permitem a construção de produtos complexos de maneira limpa, eficiente e de baixo custo (CURI, 2015).

Dentre os métodos de síntese utilizados para fabricação de materiais, o método dos precursores poliméricos ganha destaque, pois é um método eficiente para o desenvolvimento de materiais em escala nanométrica, visto que possibilita a obtenção de pós com partículas nanométricas, elevada extensão superficial, alta homogeneidade química e elevada pureza, com isso tem uma melhora considerável em suas características morfológicas (NASCIMENTO, 2009).

Neste sentido, o objetivo deste trabalho é fabricar e caracterizar os componentes ativos de uma célula a combustível de óxido sólido unitária, com enfoque no ânodo visando, assim, a produção de eletrodos que apresentem bom desempenho eletroquímico, reatividade eletrocatalítica, resistência à deposição de carbono e seletividade a hidrocarbonetos e por fim analisar o desempenho eletroquímico da célula.

2 Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Caracterizar uma célula a combustível de óxido sólido unitária obtida via método dos precursores poliméricos.

2.2 Objetivos Específicos

- Fabricar eletrólitos sólidos de zircônia estabilizada (YSZ) usando prensagem uniaxial a frio e sinterização;
- Sintetizar óxido de níquel controlando o tamanho de partícula através da calcinação;
- Fabricar um suporte poroso *scaffold* para deposição dos eletrodos na célula;
- Utilizar o método de impregnação para deposição do material catalítico nos eletrodos;
- Analisar o desempenho eletroquímico da célula construída via curvas de polarização.

2.3 Estrutura do Trabalho

O trabalho está estruturado em 6 capítulos. O primeiro descreve a importância do tema e a justificativa para realização desse trabalho de pesquisa.

O segundo destaca o objetivo principal e os objetivos específicos a serem alcançados e a estrutura desta pesquisa.

O terceiro aborda o referencial teórico relacionado com as células a combustível, desde seu princípio de funcionamento, tipos de células, aplicações, vantagens e desvantagens. Descreve de forma detalhada sobre as Células a Combustível de Óxido Sólido, conceitua seus eletrodos e eletrólito, as formas de deposição dos eletrodos no eletrólito, além de apresentar uma alternativa para elevar o desempenho das células através de um suporte. E ainda sobre o combustível que será utilizado, o hidrogênio.

No quarto são relatados os métodos utilizados para as sinterizações das amostras, e caracterização das mesmas. As caracterizações dos pós foram realizadas através das análises térmica diferencial e termogravimétrica (DTA-TGA), microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de raios X (DRX), já para caracterização da célula unitária foram realizadas análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para determinar

sua morfologia e a identificação dos elementos químicos e teste de hidrogênio para análise do desempenho eletroquímico.

O quinto relata os resultados obtidos através das análises realizadas, as análises DTA-TGA indicaram a melhor temperatura de calcinação e o quanto a amostra perde de massa durante seu processo de aquecimento. As análises de DRX apresentaram as diferenças entre os difratogramas em função do aumento da temperatura e a quantificação de cada componente. As análises de MET, confirmaram a nanoestrutura das partículas. As análises de MEV permitiram a visualização da estrutura densa do eletrólito, a porosidade do suporte scaffold, a interface eletrodo/eletrólito e a presença do material catalítico entre os poros nos eletrodos. O teste de hidrogênio revelou o baixo desempenho da célula unitária, podendo ser relacionado a espessura do eletrólito.

No sexto foram expostas as conclusões obtidas através de todos os processos desta pesquisa.

Por fim o último tópico traz todas as referências bibliográficas utilizadas para embasamento teórico e análise dos resultados.

3 Referencial Teórico

3.1 Célula a Combustível

As células a combustível (CaC) são dispositivos eletroquímicos que transformam energia química em elétrica continuamente através das reações de redução e oxidação. São constituídas por dois eletrodos, ânodo e cátodo, e separados por um eletrólito que funciona como condutor iônico (SILVA et al., 2007). Cada componente da célula apresenta funções diferentes com propriedades particulares e específicas (CHIBA et al., 2007)

Os eletrodos são estruturas porosas cobertas por uma camada de catalisador, exercem um papel importante, pois, é através dessa estrutura porosa que ocorre o transporte interno dos gases (YAMAMOTO, 2000). No ânodo ocorre a oxidação do combustível, como pode ser observado na Eq.(3.1). No cátodo ocorre a reação de redução do oxidante, onde átomos de um determinado composto perde elétrons que posteriormente formam-se íons do mesmo, essa redução pode ser observada na Eq.(3.2). O eletrólito por sua vez é constituído por uma estrutura densa, é responsável por liberar os íons de oxigênio do cátodo para ânodo (WILLIAMS, 2002). A Fig. (1) ilustra de forma simplificada o funcionamento e composição de uma CaC.

Reação anódica (oxidação):



Reação catódica (redução):

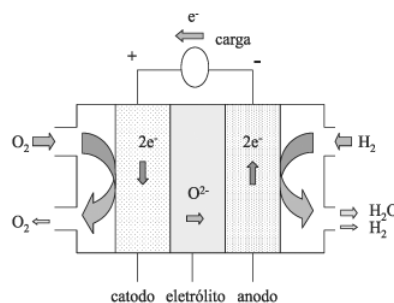
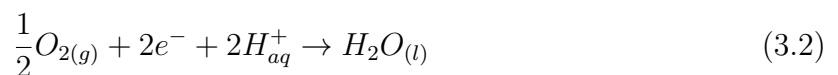


Figura 1 – Desenho esquemático do funcionamento de uma célula a combustível de óxido sólido. Fonte: (AMADO et al., 2007)

As CaC geralmente utilizam hidrogênio como combustível e oxigênio ou ar atmosférico como oxidante, quando o combustível é liberado pelo ânodo e transportado para o catodo sofre a reação de oxidação com a presença do ar atmosférico, e assim gera a corrente elétrica que é proporcional a área de extensão ativa dos eletrodos (MIRANDA, 2003).

As células a combustível além de gerarem energia elétrica de forma limpa, têm maior eficiência energética e em carga parcial, baixo nível de ruídos, menor impacto ambiental, possibilidade de cogeração e flexibilidade de combustível. Suas principais aplicações são: em geração estacionária de energia elétrica, uso residencial, comercial, industrial, substituir o motor a combustão ou turbinas de ônibus, caminhões, automóveis, aviões, navios e na alimentação de equipamentos eletroeletrônicos (MIRANDA, 2003).

3.1.1 Tipos de Células

Para caracterizar os tipos de células a combustível alguns fatores são importantes como: o eletrólito utilizado e a temperatura de operação que pode ser baixa, intermediária ou alta (CARRETE, 2000). O eletrólito não pode ter estrutura porosa e nem ser condutor eletrônico, entretanto deve apresentar alta condutividade iônica.

As células que operam em baixas temperaturas são membrana polimérica, alcalina e ácido fosfórico. Já as células de carbonato fundido e óxido sólido operam em temperaturas intermediárias. Essa última é um tipo de célula especial, pois além de funcionar em temperaturas intermediárias operam em altas temperatura (ARAUJO, 2016).

Existem algumas vantagens em utilizar as células que operam em baixas temperaturas, essas podem reduzir ou conter as perdas térmicas, alcançar sua temperatura de operação mais facilmente, e um custo mais barato quando comparado aos das células que operam em intermediárias/altas temperaturas. Entretanto, possuem velocidade de reação reduzida e necessitam de metais nobres como catalisadores (GÖTZ, 2000).

As células que operam em altas temperaturas possuem a vantagem de não precisarem de metais nobres como catalisadores diferentemente das que operam em temperaturas intermediárias e baixas. A Tab.(1) detalha cada tipo de célula de acordo com seu eletrólito, transportador de carga (oxidante), temperatura de operação e combustível para sua alimentação.

Tabela 1 – Tipos de células a combustível e suas principais características

Tipo de CaC	Eletrólito	Transportador de carga	Temperatura de operação (°C)	Combustível
Membrana Polimérica	Polímero sólido	(H^+)	60-80	H_2 puro
Alcalina	KOH (OH^-)	(HO^-)	60-90	H_2 puro
Ácido Fosfórico	Ácido fosfórico (H_3PO_4)	(H^+)	150-190	H_2 puro
Carbonato Fundido	Carbonato de potássio e de lítio	(CO_3^{2-})	600-700	H_2, CO, CH_4
Óxido Sólido	Óxido sólido (íttria e zircônia)	(O^{2-})	600-1000	H_2, CO, CH_4

a) Membrana Polimérica

As células a combustível a membrana polimérica (PEMFC), são um dos mais conhecidos e promissores tipos de células a combustível, pois, apresentam elevada potência, rápido arranque, alta densidade de potência, operam a baixas temperaturas e quase não geram poluentes. O maior problema deste tipo de célula é seu alto custo, devido sua faixa de operação ser baixa como pode ser visto na Tab. (1), para seu funcionamento é necessário a utilização de metais nobres como catalisadores, o mais comum é o catalisador de platina (RAISTRICK, 1986).

As PEMFC são conhecidas desde que iniciaram as pesquisas espaciais. No entanto, com a utilização de polímero de NafionR como eletrólito, tem-se uma membrana de ionômero perfluorado que tem maior resistência química e impermeabilidade, obtendo maior sucesso no seu desempenho a longo prazo (GÖTZ, 2000).

Além de serem utilizadas na indústria espacial, sua maior aplicação é na indústria automobilística para motores de combustão, devido sua estrutura leve e pequena e a facilidade no acionamento e desligamento do seu sistema. Automóveis elétricos movidos a PEMFC são veículos de emissão zero, de acordo com a norma regulamentar do estado da Califórnia nos EUA, contudo, seu combustível precisa ser o hidrogênio ou um gás rico em hidrogênio, mas sem reforma e conversão de metano ou metanol a bordo do próprio veículo (GÖTZ, 2000).

b) Alcalina

Também conhecida como AFC, este tipo de célula foi desenvolvida para o programa espacial norte-americano, possuem um custo muito elevado não sendo viável a sua

utilização para aplicações terrestres (GÖTZ, 2000). Conhecidas como uma das mais eficientes dentre as CaC, podendo chegar a uma eficiência teórica de 83%, pois as reações de oxidação do oxigênio ocorrem de uma forma mais rápida em meios alcalinos do que em meios ácidos (CARRETE, 2000).

Uma de suas vantagens está em sua baixa temperatura de operação, onde torna o processo mais simples. Diferentemente das PEMFC dependendo das condições onde as reações aconteçam, seu funcionamento permite o uso de uma menor quantidade de metais nobres como catalisadores. Uma desvantagem deste tipo de célula é a grande sensibilidade na presença de CO_2 , as AFC só funcionam com gases ultra puros, como o oxigênio e hidrogênio e necessitam de um processo relativamente complicado para a remoção da água do eletrólito.

Como já mencionado anteriormente este tipo de célula só é utilizada na indústria espacial por sua complexidade, entretanto, as AFC foram as precursoras para as células mais modernas (MERLE, 2011).

c) Ácido Fosfórico

Também são conhecidas como PAFC este tipo de célula, ao contrário das células alcalinas não são sensíveis ao dióxido de carbono do ar e pouco sensíveis ao monóxido de carbono. O desenvolvimento desse tipo célula tinha como objetivo conquistar o mercado das usinas queimadoras de metano (GÖTZ, 2000).

Como visto na Tabela (1) este tipo de célula opera na faixa de temperatura de 150 a 190 °C. Utilizam o catalisador de platina que é menos sensível a contaminação de CO nesta faixa de operação, possui maior desenvolvimento tecnológico e apresenta boa durabilidade (CAMPARIN et al., 2007).

O uso de ácido fosfórico H_3PO_4 g gera o aumento da condutividade nos eletrodos, reduz a corrosão do suporte de carbono, permite uma maior estabilidade térmica, química e eletroquímica à célula (ARAUJO, 2016). Sua desvantagem está no controle da porosidade do eletrodo e alto custo, pois, utilizam metais nobres como catalisadores.

d) Carbonato Fundido

As células de carbonato fundido (MCFC), de acordo com a Tab. (1) possui eletrólito de CO_3^{2-} e operam em temperaturas em torno de 600 a 700 °C que por sua vez aumenta sua velocidade de operação. Utilizam metais nobres como catalisadores e podem, em princípio, ser alimentadas diretamente com hidrocarbonetos, convertidos em hidrogênio pelo processo de reforma interna (CAMPARIN et al., 2007).

As MCFC possuem um eletrólito líquido de carbonato fundido, que favorece o transporte de CO_2 no eletrólito. Os carbonatos alcalinos mais utilizados neste tipo de célula são: sódio (Na), potássio (K) e Lítio (Li) que, geralmente são estabilizados em um

suporte de Aluminato de lítio ($(LiAlO_2)$) As MCFC são adequadas para à cogeração e à geração estacionária de energia (CARRETE, 2000).

3.2 Células a Combustível Óxido Sólido

A célula a combustível de óxido sólido (SOFC) é o tipo de célula que mais se destaca dentre os outros tipos, visto que sua eficiência teórica pode chegar a 90% (YOON, 2014).

As SOFC possuem eletrólito inteiramente sólido, e operam na faixa de temperatura de intermediária a alta (600 a 1000 °C). Este tipo de célula tem despertado interesse quando comparada aos outros tipos de CaC, devido à sua alta flexibilidade de combustíveis, uso de materiais não nobres, resistência à contaminantes e alta eficiência. Com a ampla faixa de temperatura de operação as SOFC há um aumento das reações, tanto química como eletroquímica, sem haja a necessidade de catalisadores nobres para seu funcionamento (SILVA et al., 2007).

O hidrogênio e o oxigênio são os gases mais utilizados como combustível e oxidante, respectivamente, nas SOFS. Entretanto pode-se usar ainda outros combustíveis que apresentem em sua composição teores de hidrogênio, como o etanol, metano e metanol. Em termos comerciais, a utilização de hidrocarbonetos como combustível se mostra mais acessível. Entretanto, a utilização de hidrocarbonetos demanda reforma e limpeza dos gases (SARRUF, 2013).

As SOFC podem ser utilizadas em diversas aplicações como combustores em turbinas a gás e a vapor, pequenos dispositivos como carregadores portáteis, unidades auxiliares de potência em veículos, fontes estacionárias de energia, usinas de energia, entre outros (YOON, 2014).

No início de sua utilização as SOFC, operavam em altas temperaturas permitindo flexibilidade em relação aos combustíveis que poderiam ser utilizados na célula. Seu maior argumento para esta faixa de temperatura era o eletrólito utilizado, o qual caracteriza-se por ser um óxido metálico sólido. O material mais utilizado como eletrólito sólido é a zircônia estabilizada com ítria, um material cerâmico, isolante e apenas quando levado a altas temperaturas torna-se bom condutor iônico (YAMAMOTO, 2000).

Uma das dificuldades de se operar em altas temperaturas é a ausência de materiais com compatibilidade na estabilidade térmica e química quando expostas a essas temperaturas. Com os avanços das pesquisas para este tipo de célula, sua operação em temperatura intermediária vem ganhando atenção, pois a utilização de temperaturas mais baixas nas células pode levar ao uso de materiais mais baratos e à simplificação do processo de produção dessas células. Entretanto, em temperaturas mais baixas as SOFC sofrem uma diminuição na condutividade iônica e na atividade no eletrólito, gerando a

necessidade da utilização de mais material e uma maior degradação do hidrogênio (GÖTZ, 2000).

3.2.1 Ânodos para Células a Combustível de Óxido Sólido

O ânodo de uma célula a combustível é o campo de interação entre o combustível e o eletrólito, tem como principais funções prover sítios para reações eletroquímicas catalíticas de oxidação do gás combustível, com os íons provenientes do eletrólito e permitir a dispersão do gás combustível para os sítios reativos da interface eletrodo/eletrólito e a remoção dos produtos secundários (RAISTRICK, 1986). Os íons de oxigênio migram do cátodo para o ânodo através da diferença de potencial químico da célula (ARAUJO, 2016).

Os procedimentos das reações eletroquímicas e a extensão do contorno da fronteira trifásica disponível são os responsáveis principais pelo processo de polarização do ânodo, no entanto a perda ôhmica associada ao eletrodo é pequena comparada à queda de voltagem total de uma SOFC (RAISTRICK, 1986).

O ânodo para estar em operação em uma célula a combustível deve seguir alguns parâmetros como: conter atividade catalítica para realizar a oxidação, compatibilidade química e estrutural com o eletrólito, boa estabilidade física e química e alta condutividade eletrônica (IRVINE, 1997).

A manutenção da isenção estrutural é um ponto importante para a estabilidade exigida em toda a faixa de temperatura, este componente vai desde a fabricação do eletrodo na temperatura de sinterização até sua operação. A compatibilidade com os outros componentes acarreta no afastamento da interdifusão dos elementos presentes ou na formação de camadas de produtos que prejudicam o funcionamento do ânodo. Tal compatibilidade influencia em outras propriedades como o coeficiente de expansão térmico, onde são minimizadas as tensões durante as variações de temperatura em sua operação (IRVINE, 1997).

Conseqüentemente, o desempenho do ânodo é definido por suas propriedades elétricas e eletroquímicas e, ainda por sua dependência de uma microestrutura. Sendo assim, o controle de parâmetros como composição, tamanho e distribuição de partículas e de poros é muito importante (FLORIO et al., 2004).

Os metais são os materiais mais apropriados para o uso nos ânodos das SOFC, visto que, são excelentes condutores de elétrons. Entre os principais metais utilizados estão, o Níquel (Ni), Ferro (Fe), Cobalto (Co), Platina (Pt), Manganês (Mn) e Rutênio (Ru). Os compósitos cerâmico-metal à base de Ni são os mais utilizados, devido a vantagem de melhor custo benefício dentre os demais, possuir boas propriedades elétricas, mecânicas e catalíticas (ALMEIDA, 2014).

Um dos parâmetros mais desejados de uma célula a combustível de óxido sólido é a eficiência, estudos mostram que a porosidade dos eletrodos influenciam diretamente neste parâmetro, visto que os poros facilitam o transporte de gases na célula. É desejável que a porosidade dos eletrodos estejam aproximadamente em 40 %, pela redução do óxido de níquel e a adição de formadores de poros. O grafite é um dos mais usuais formadores de poros devido seu baixo custo (TABUTI, 2013).

O método utilizado na fabricação do ânodo depende do projeto da célula, as SOFC usualmente utilizam o ânodo como suporte, garantindo sua estabilidade mecânica. Este perfil permite o uso de técnicas relativamente simples e de baixo custo para a conformação da célula como colagem de fita e calandragem de fita (TABUTI, 2013).

Fronteira Trifásica do Ânodo

O desempenho das SOFC está diretamente relacionado com a eficiência das reações químicas que acontecem na célula. As reações eletroquímicas ocorrem somente na região da célula chamada de fronteira trifásica do ânodo, tal fronteira é o conjunto de pontos onde há a presença das três fases juntas: íons de oxigênio (eletrólito), metal condutor (ânodo) e o gás, representado na Fig. (2).

Quando ocorre a perda de conectividade entre estas fases, a eficiência da célula é prejudicada. Outro fator que influencia diretamente na velocidade e eficiência das reações nas SOFC é o tamanho das partículas, pois quanto menores forem as partículas utilizadas maior a extensão superficial o que gera aumento da reatividade entre as fases na fronteira trifásica (SUN; STIMMING, 2007).

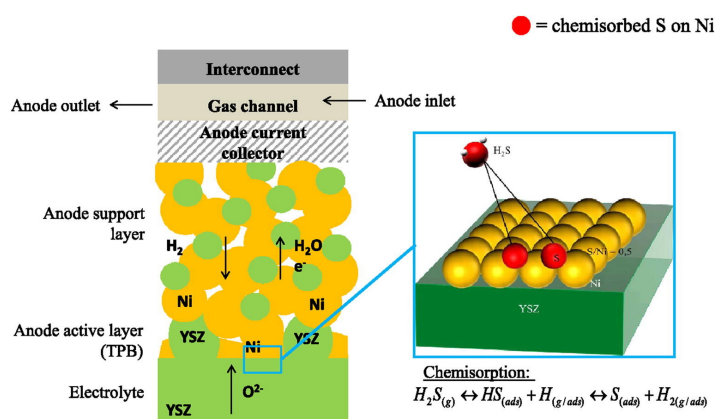


Figura 2 – Desenho esquemático da interface eletrólito e ânodo (fronteira trifásica. Fonte: (PAPURELLO et al., 2016)).

O eletrodo ânodo das SOFC, especialmente os que utilizam materiais à base de Ni, podem segregar contaminantes em locais ativos no níquel, aumentando a cobertura contaminada no limite da fronteira trifásica. O que pode resultar em um aumento da polarização de transferência de carga, entre os vários contaminantes que podem ser encontrados, compostos de enxofre (S) são os mais abundantes (PAPURELLO et al., 2016).

O envenenamento do ânodo Ni/YSZ por impurezas contendo S na corrente de hidrogênio pode essencialmente influenciar o desempenho da CaC de duas formas de desgaste, que são geralmente classificadas em efeitos a curto e longo prazo. A rápida fisissorção e quimissorção do enxofre com uma desativação das três fases da fronteira estão inseridas entre os efeitos de curto prazo. Modificações estruturais e migração de níquel podem ser observadas entre os efeitos a longo prazo do enxofre. As mudanças estruturais relacionadas com os efeitos a longo prazo, tem como consequência o engrossamento de níquel particulado e ainda leva a formação de sulfeto de níquel (PAPURELLO et al., 2016).

Um estudo publicado pelo Jornal de Engenharia Química na Itália concluiu que, em células suportadas por ânodos, toda a superfície de Ni disponível é afetada pela contaminação por enxofre e não apenas pela região de fronteira trifásica (PAPURELLO et al., 2016). O efeito do envenenamento por enxofre é reduzido quando a temperatura de operação é elevada. O impacto sobre o desempenho da SOFC é uma diminuição ou desativação rápida, seguido por um perfil de tensão celular quase estável.

Tipos de Ânodos

Com o intuito de obter uma CaC com alta performance, é necessário que o material catalítico utilizado no ânodo satisfaça alguns requisitos básicos como: possuir alta condutividade eletrônica, estabilidade térmica e química, possuir boa atividade catalítica para a realização da reação de oxidação do combustível e ter porosidade suficiente para transportar o gás a alta temperatura. Diante disso, os principais tipos de ânodos são de fluorita, tungstênio bronze e perovskita.

- Ânodo de Fluorita

São ânodos compostos por óxidos mistos e apresentam estrutura cristalina do tipo pirocloro, com estrutura semelhantemente à fluorita. Por apresentarem estrutura semelhante uma característica que os diferencia são os sítios vazios, pois, a estrutura poriclora apresenta maior número de sítios vazios facilitando o transporte iônico na célula (GUSSO, 2008).

- Ânodo de Tungstênio Bronze

São ânodos que possuem estruturas tetragonais com fórmula geral $A_2BM_5O_{15}$. Dentre os elementos desta categoria os que mais se destacam são: Magnésio (Mg) e o Índio (In), pois apresentam boa condutibilidade e estabilidade para o uso nas SOFC (ARAUJO, 2016).

- Ânodo de Perovskita

Este tipo de ânodo tem ganhado frente e está em constante investigação, pois pode se comportar como uma possível alternativa capaz de combater o envenenamento

por enxofre e a deposição de carbono no eletrodo. nodos com estruturas de perovskita apresentam características desejadas, como elevada atividade catalítica, boa condutibilidade iônica e eletrônica (GUSSO, 2008).

3.2.2 Cátodos para Células a Combustível de Óxido Sólido

O cátodo de uma CaC é a interface entre o oxigênio e o eletrólito, suas principais funções são catalisar a reação de redução do oxigênio e conduzir os elétrons do circuito externo até o sítio da reação de redução (NOBREGA, 2013).

Além da reação de redução, outras características são fundamentais para o bom funcionamento deste eletrodo, como o alto grau de porosidade para facilitar o transporte interno de gases, a alta condutividade eletrônica e iônica para conduzir os elétrons dentro do eletrodo, estabilidade química, baixo custo e facilidade de fabricação, diferença mínima entre os coeficientes de expansão térmica dos componentes, estabilidade de fase e microestrutural durante sua operação e alta atividade catalítica para reduzir o oxigênio (NOBREGA, 2013).

Materiais Utilizados nos Cátodos

Os materiais cerâmicos a base de manganita de lantânio LaMnO_3 tipo perovskitas são os mais utilizados como cátodos nas SOFC com substituições dos íons. Esse material preenche a maior parte dos requisitos para sua utilização como cátodos das SOFC operando em temperaturas próximas de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (CONCEICAO, 2008).

As manganitas de lantânio são semicondutores intrínsecos, aqueles encontrados na natureza em sua forma mais pura. As propriedades elétricas dos compostos (LaMnO_3), são determinadas pela estrutura cristalina e por sua composição química (CONCEICAO, 2008).

3.2.3 Eletrólito das Células a Combustível de Óxido Sólido

Eletrólitos sólidos são compostos onde ocorre a condução iônica em uma faixa de temperatura e de pressão parcial dos elementos que os compõem. O eletrólito é a camada densa da célula, desempenha três atividades importantes: separar os eletrodos (ânodo e cátodo), bloquear toda corrente eletrônica para que não flua pelo seu interior, sendo forçada a fluir em um circuito externo e promover a condução de portadores de cargas iônicas, fornecendo uma corrente iônica interna que deve balancear a corrente eletrônica do circuito externo (NOBREGA, 2013).

Os materiais utilizados para a fabricação do eletrólito, devem conter algumas propriedades fundamentais, além de uma temperatura de operação elevada e definidas por considerações eletroquímicas, elas são (MENESES, 2013):

- Alta condutividade iônica e condutividade eletrônica desprezível;
- Alta densidade, superior a 90% para evitar a passagem dos gases pela parte interna do eletrólito;
- Estabilidade química, desde a temperatura ambiente até aproximadamente 1100 °C;
- Expansão térmica compatível com os demais componentes da célula (ânodo e cátodo);
- Compatibilidade química com os materiais utilizados no eletrodos e com o oxigênio e o material combustível;
- Resistente ao choque térmico, com resistência à fratura maior que 400 MPa à temperatura ambiente;
- Requisitos econômicos, custos moderados.

Geralmente os eletrólitos sólidos são condutores de íons O^{2-} ou H^+ . Os íons de oxigênio se movimentam do cátodo até chegarem no ânodo e geram uma corrente elétrica. Para as células de óxido sólido o combustível normalmente utilizado é o hidrogênio (SARRUF, 2013).

Os materiais mais utilizados na fabricação dos eletrólitos para as SOFC são os materiais cerâmicos, entretanto quando são utilizados na forma pura apresentam baixa condutividade iônica. Com o intuito de obter boas propriedades iônicas, tais materiais são estabilizados ou parcialmente estabilizados com óxidos (ARAUJO, 2016).

Dentre as combinações existentes de materiais cerâmicos totalmente estabilizados ou parcialmente com óxidos, a zircônia estabilizado com ítria ganha destaque devido sua alta eficiência, baixo custo, estabilidade químicas e físicas, disponibilidade, alta condutividade iônica e altas temperaturas de operação quando utilizada como matéria-prima dos eletrólitos (MENESES, 2013).

Os principais condutores de íons de oxigênio conhecidos são classificados quanto às suas estruturas cristalinas, a zircônia possui estrutura fluorita e a condução iônica se dá por meio da migração de vacâncias de oxigênio (FLORIO et al., 2004).

O óxido de zircônia apresenta três diferentes formas em sua estrutura cristalina de acordo com a temperatura que esteja em operação. Com a temperatura em até 1150 °C, a zircônia apresenta uma estrutura monoclinica. Para temperaturas entre 1150 °C e 2370 °C o óxido de zircônia apresenta-se na forma tetragonal com estrutura fluorita. E, por fim, para temperaturas acima de 2370 °C até que alcance seu ponto de fusão, a zircônia toma forma cúbica com estrutura fluorita (MENESES, 2013).

3.2.4 Suporte das Células a Combustível de Óxido Sólido

Para a deposição dos eletrodos nas CaC diversas técnicas são utilizadas, tais técnicas são divididas em dois grupos físicos e químicos. A deposição por métodos físicos se dá em fase vapor e oferece superfícies com espessuras controladas e homogêneas, entretanto esse método possui alto custo e ainda necessita de qualificação específica para manuseio. Dentre os métodos físicos os que mais se destacam são: o *sputtering* e o laser pulsado (NOBREGA, 2013).

A deposição por métodos químicos, são os mais utilizados nas CaC, pois apresentam menor custo, quando comparadas aos métodos físicos e maior velocidade no processo de deposição (ESPOSITO, 2005). Ainda que, apresente baixo custo quando comparado aos métodos físicos, esse método possui custo relativamente alto, pois, na maioria das vezes, faz-se necessário a utilização de equipamentos caros para deposição do eletrodo, além disso, outra desvantagem do método químico é a difícil aderência entre o eletrólito e o eletrodo. Um das técnicas mais utilizadas é a colagem de fitas “*tape casting*” (NOBREGA, 2013).

Devido às desvantagens econômicas e de aderência das técnicas utilizadas atualmente para a deposição dos eletrodos, existe a necessidade de desenvolvimento de um suporte poroso, que atue na interface eletrólito/eletrodo para melhorar a aderência entre esses componentes. Com a utilização de um suporte que melhore o funcionamento da célula e permita o uso de outras estruturas morfológicas como material catalítico nos eletrodos e, principalmente, que apresentem baixo custo (ARAUJO, 2016).

A busca por métodos economicamente viáveis e as desvantagens das técnicas de deposição dos eletrodos nas SOFC utilizadas na literatura, mais especificamente a técnica de colagem de folhas cerâmicas, surgiu-se a necessidade de procurar um novo método para a deposição dos eletrodos, o suporte *scaffold* foi o escolhido para este trabalho.

Para o desenvolvimento do *scaffold* tem-se, inicialmente, a solução de *slurry* que é obtida através da mistura de YSZ e etanol, os quais compõem uma mistura homogênea que é depositada sobre o eletrólito, com o auxílio de um *air brush*. A deposição da solução de *slurry* foi realizada dos dois lados do eletrólito e, em seguida, foi sinterizado.

É importante atentar-se que o eletrólito juntamente com a solução de *slurry* são sinterizados na ausência de material catalítico, portanto, a temperatura de operação dos catalisadores empregados nos eletrodos das SOFC podem ser mais baixas com relação às técnicas convencionalmente utilizadas (ARAUJO, 2016).

Para a deposição do material catalítico nos eletrodos, tem-se a deposição por impregnação usualmente conhecida como gota a gota. O método se dá com a deposição da solução contendo o material catalítico acrescida de um dispersante, que por sua vez é depositado com auxílio de uma micropipeta. Por fim, tem-se o processo de cura da célula

resultante da deposição catalítica.

Tendo em vista, que no processo para fabricação do *scaffold* não se faz necessário a utilização de equipamentos com custo elevado, assim como nos demais processos utilizados na literatura, o custo de obtenção torna-se comercialmente viável se comparado às demais técnicas de deposição de eletrodos nas Células a Combustível de Óxido Sólido.

3.3 Hidrogênio

O átomo de hidrogênio foi descoberto em 1766, por Henry Cavendish, através da decomposição da água, mas o nome usualmente conhecido, foi dado por Lavoisier. O hidrogênio H_2 é o mais simples e comum elemento de todo o universo. Compõe 75% da sua massa, e 90% de todas as suas moléculas. Existe na terra em sua forma livre, no seu estado natural e sob condições normais, o hidrogênio é um gás incolor, inodoro e insípido. É uma molécula com grande capacidade de armazenar energia, por isso vem sendo bastante pesquisado como uma alternativa como fonte renovável de geração de energia, com o intuito de diminuir os problemas ambientais (SILVA, 2011), (VARGAS, 2006).

A importância que o hidrogênio deverá assumir como fonte energética nos próximos anos dependerá da disponibilidade comercial das células a combustível, que permitam a conversão de hidrogênio em eletricidade de forma limpa, eficiente e barata.

Dentre todas as vantagens do hidrogênio, ele se destaca como combustível por possuir poder calorífico inferior (PCI) que está diretamente relacionado à quantidade de energia que um combustível libera durante a queima do combustível. O PCI do hidrogênio é elevado quando comparado com outros combustíveis, a Tabela (2) destaca o hidrogênio com maior PCI dentre outros cinco combustíveis.

Tabela 2 – Poder calorífico inferior (PCI) de diferentes combustíveis à temperatura ambiente. Fonte: (PEREIRA, 2017)

Combustível	PCI(KJ/g)
HIDROGÊNIO	119,9
METANO	50,0
PROPANO	45,6
GASOLINA	44,5
GASÓLEO	42,5
METANOL	18,5

Aplicações do Hidrogênio

Uma vez que o hidrogênio tem-se tornado uma fonte promissora na geração de energia, uma série de pesquisas para sua utilização como combustível estão sendo realizadas. Atualmente, existem duas aplicações de destaque na utilização do hidrogênio: as células a combustível (CaC) e os motores a combustão interna (MCI) (PEREIRA, 2017).

Os MCI consistem numa tecnologia já consolidada no mercado, apesar da necessidade de adaptações para operação com hidrogênio. No entanto, como se tratam de motores do Ciclo Otto, apresentam baixa eficiências quando comparadas aos padrões atuais, acarretando em mau uso ou desperdício de combustíveis e impactos maiores ao meio ambiente (LOPES, 2009).

As células a combustível são um dispositivo eletroquímico que transforma continuamente a energia química em energia elétrica. O combustível é geralmente o hidrogênio ou um composto que o contenha, e o oxidante é o oxigênio atmosférico. O hidrogênio utilizado no processo pode ser obtido de várias fontes, como por exemplo, eletrólise da água, reforma do gás natural ou derivados do petróleo (SILVA et al., 2007).

4 Métodos Experimentais

4.1 Síntese e Obtenção da Matéria-prima pelo Método dos Precursores Poliméricos (Pechini)

Durante os últimos anos, pesquisas envolvendo materiais em escala nanométrica têm se tornado bastante populares em vários campos da química, física e ciência dos materiais. Tais materiais apresentam propriedades únicas e diferentes tanto do átomo isolado como do material convencional. Novas rotas de síntese para pós foram desenvolvidas, considerando o pó resultante como nanopartículas, especialmente óxidos de metais de transição, como é o caso do óxido de níquel e o óxido de zircônio, visto que, apresentam características únicas principalmente em termos magnéticos e elétricos (FAROU; CÓTICA, 2011)

O Método dos Precursores Poliméricos também conhecido como Método Pechini, foi patenteado em julho de 1967 por Magio Pechini, e desde então destaca-se como um método eficiente para o desenvolvimento de materiais em escala nanométrica, visto que possibilita a obtenção de pós com partículas nanométricas, elevada área superficial, alta homogeneidade química e elevada pureza, com isso tem uma melhora considerável em suas características morfológicas (NASCIMENTO, 2009).

Seu princípio de funcionamento caracteriza-se pela formação de quelatos de cátions provenientes da mistura entre sais, ácido cítrico, cuja função é agir na mistura de forma a juntar os cátions dissolvidos nos sais, e etileno glicol. Os quelatos de cátions são compostos químicos constituídos por íons metálicos (BRITO, 2010).

Esta mistura é então adicionada a algum tipo de álcool, cuja função é esterificar as moléculas do ácido carboxílico e gerar água quando aquecido. A água proveniente deste processo é eliminada por evaporação (BRITO, 2010).

O resultado de todos esses processos é uma resina polimérica viscosa contendo metais e se caracteriza pela distribuição dos cátions quelados ao longo de sua estrutura molecular.

4.1.1 Zircônia Dopada com Ítria

A zircônia estabilizada com ítria foi sintetizada pelo método Pechini, devido os resultados satisfatórios quanto a concentração das fases cúbicas e tetragonais presentes na amostra decorrentes de pesquisas anteriores, foi utilizada amostra contendo dopagem de 10% mol de óxidos mistos de terras raras, conhecido como Z10-Pch (MENESES, 2013).

Para a obtenção da zircônia estabilizada com concentrado de terras raras foram utilizados os seguintes materiais: o tetra Butóxido de zircônio TBZ, carbonato de terras raras (cedido pelo IPEN e caracterizado em trabalhos anteriores (MENESES, 2013), (ARAUJO, 2016) ácido cítrico, etileno glicol, ácido nítrico e água destilada. Foram obtidas três soluções: A primeira solução (I) foi de ácido cítrico dissolvido em de etileno glicol na proporção de 1:4. Esta mistura foi mantida em constante agitação até chegar em um estado homogêneo.

Em seguida, uma segunda solução (II) foi realizada, esta contendo 5 ml de ácido nítrico, 20 ml de água destilada e 12 ml de TBZ líquido, assim como a primeira solução esta se manteve em constante agitação até formar uma solução homogênea.

A terceira solução (III) foi composta por 1,072 g de carbonato de terras raras e 25 ml de água destilada. Essa mistura, por sua vez, também foi mantida à agitação constante para que fosse formada uma solução homogênea.

A fim de obter-se a mistura final, as três soluções I, II e III foram adicionadas uma a outra e mantidas em agitação constante por 10 minutos para obtenção de uma solução homogênea final. Depois do tempo decorrido, foi monitorado o pH da solução, que por sua vez foi um pH baixo de 0,39 fazendo-se necessário a adição de hidróxido de amônio até a solução chegar a um pH básico igual a 9. Este procedimento está descrito no fluxograma apresentado na Fig. (3). Com o intuito de eliminar o solvente e favorecer as reações de polimerização, a mistura final foi mantida em constante agitação e aquecida numa chapa a 120 °C. O produto resultante deste processo foi uma resina polimérica com coloração amarelada escura, depois da evaporação do excedente a solução foi levada ao forno tipo mufla por 3 horas à 300 °C. O pó obtido foi então desaglomerado em almofariz de ágata.

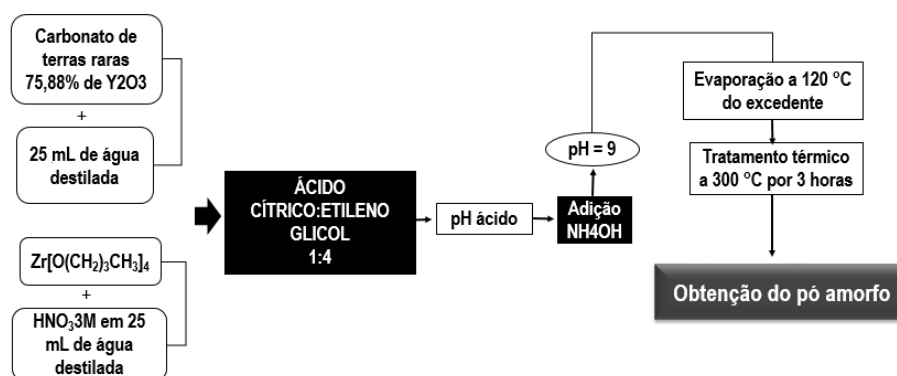


Figura 3 – Fluxograma da obtenção do pó amorfo de YSZ pelo método Pechini.

4.1.2 Moagem Mecânica do pó de Zircônia e Tratamento Térmico

A moagem da zircônia dopada com ítria foi feita a fim de romper possíveis aglomerados de pó no material. A moagem foi realizada conforme o fluxograma descrito na Fig. (4), na primeira parte deste processo foi utilizado um moinho de atrito para a moagem com bolas de zircônia sinterizadas de 2 mm de diâmetro juntamente com etanol por 15 minutos. Logo depois, as bolas de zircônia foram removidas e o material levado a chapa de aquecimento a 75 °C para a evaporação do etanol. Concluído este processo o pó foi peneirado, e levado para a análise de DSC/TGA.

Com os resultados da análise de DSC/TGA o pó foi calcinado a 500 °C por duas horas, o produto deste processo foi o pó cristalino, posteriormente foi levado novamente para a moagem com as bolas de zircônia com etanol, no entanto dessa vez por uma hora. As bolas de zircônia foram retiradas e o pó foi novamente levado a chapa de aquecimento por 75 °C para a evaporação do etanol. O pó resultante foi desaglomerado em almofariz de ágata e peneirado posteriormente.

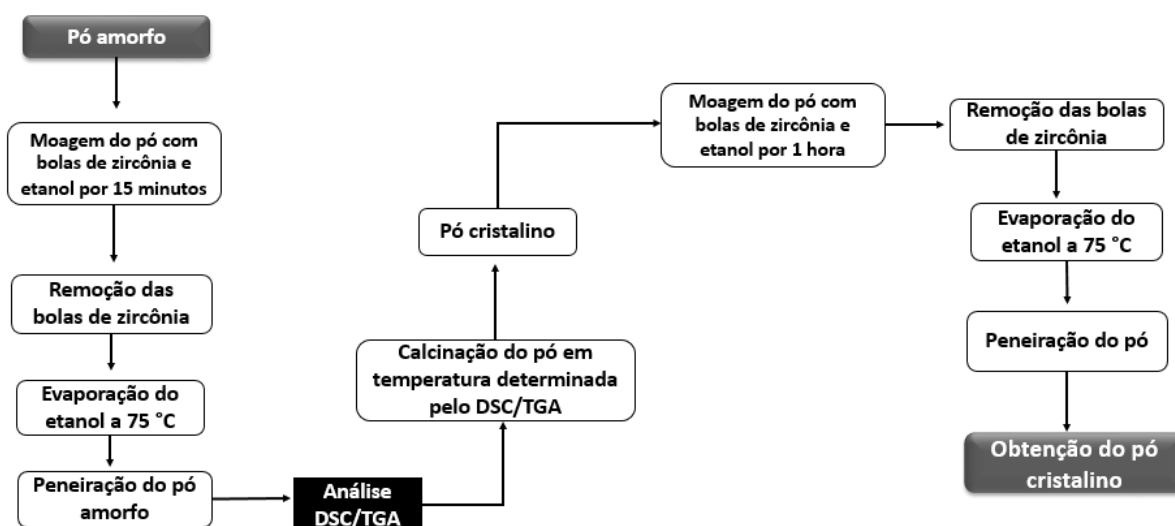


Figura 4 – Fluxograma da obtenção do pó cristalino pela moagem.

4.2 Caracterização da Amostra de Zircônia

4.2.1 Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (DTA-TGA)

A análise térmica diferencial é uma técnica que mede a diferença da temperatura entre a amostra e o material de referência em função da temperatura, quando são submetidas a uma faixa de aquecimento, e a análise termogravimétrica mede as variações mássicas da amostra durante a faixa de aquecimento.

Análises térmicas (DTA-TGA) foram realizadas para medir as variações da massa da amostra durante seu processo e encontrar as temperaturas de transição de fase evidenciadas por processos endo/exotérmicos. A temperatura de estudo foi de temperatura ambiente a 800 °, com um fluxo de 50 ml/min de ar-sintético e uma taxa de aquecimento de 10 °/min e cadinho de platina. As análises foram realizadas pelo laboratório de Análises Instrumentais do Campus Gama da Universidade de Brasília. O equipamento utilizado foi o modelo Tx SDT Q600.

4.2.2 Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X é fundamental para a área de engenharia de materiais, pois ela é capaz de identificar a estrutura cristalina de um material para poder entender suas propriedades. A estrutura cristalina envolve o arranjo dos átomos. Quanto mais ordenada e organizada for a estrutura da amostra maior será a presença de cristais. Dessa forma, a presença de picos estreitos representa alto grau de ordenamento estrutural, ou seja, representam a existência de estruturas cristalinas (MACHADO, 2011).

A difração de raios X foi utilizada para analisar a amostra depois da calcinação a 500 °C. O equipamento utilizado para as análises foi o difratômetro Rigaku modelo Ultima IV com lâmpada de cobre, radiação $\text{CuK}\alpha$ do laboratório de difração de raios X do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília. As condições foram: intervalo de 2 teta de 20 a 80 °, passo de 0,02 ° e velocidade de 2°/min.

4.3 Fabricação do Eletrólito

Com o intuito de obter-se eletrólitos unitários de YSZ, o pó resultante da moagem foi pesado na quantidade de 0,3 g e pressionado em eletrólitos de 10 mm de diâmetro e 2,5 mm de espessura aproximadamente, Fig. (5 a e b). Foi utilizado a compactação uniaxial a frio a partir de um molde de matriz cilíndrica para fazer a compactação desses eletrólitos, o pistão e as paredes da matriz foram lubrificadas com óleo mineral para minimizar os efeitos do atrito durante a compactação com a prensa hidráulica 15 Toneladas Mph-15 RIBEIRO do laboratório de análises instrumentais do campus UnB - Gama Fig.(5 c e d). Depois da compactação os eletrólitos foram separados e levados ao forno para pré-sinterização a 1230 °C por duas horas Fig. (5 e e f).



Figura 5 – a) Material da zircônia depositado no molde; b) Molde fechado pronto para compactação; c) Molde prensado na prensa hidráulica a 1 tonelada; d) Eletrólito compactado no molde; e) Eletrólitos de zircônia antes de ser levado ao forno; f) Eletrólitos de zircônia após a prensagem.

4.4 Solução de *Slurry* e Fabricação do Suporte Poroso *Scaffold*

A primeira composição da solução de *slurry* foi baseada em alguns trabalhos anteriores, principalmente pelo trabalho (DOYLE, 2017), depois de misturados todos os componentes listados na Tab. (3), a solução foi mantida em constante agitação.

Tabela 3 – Componentes utilizados na composição da solução de *slurry*

Componentes	Quantidade
Zircônia estabilizada com ítria (antes da calcinação)	2,16 g
Etanol	56.81 g
Polialquilen Glicol (PAG)	3,020 g
Polivinil Butiral (PVB)	3.020 g
Butóxido Butiral de Polivinila (BBP)	3,020 g

O eletrólito foi preparado para receber a solução *slurry*, envolvido ambos os lados por uma camada densa de cartolina com 2 mm de espessura com um furo no centro diâmetro de 0,6 mm. Colado com auxílio de fita adesiva o eletrólito foi posicionado em uma placa de aço coberta por uma folha A4. Depois de posicionado sobre a placa de aço foram depositados 16 ml da solução *slurry* em cada lado do eletrólito com o auxílio de um aerógrafo. Em seguida, o eletrólito foi levado ao forno para completa sinterização, seguindo o cronograma de sinterização apresentado na Fig. (7). Entretanto, depois de retirado do forno observou-se que não houve a aderência desejada entre o suporte poroso e a superfície do eletrólito.

Devido a falta de aderência do suporte poroso, uma segunda solução de *slurry* foi desenvolvida. Diferentemente da primeira, essa solução foi composta apenas por etanol e zircônia antes da calcinação. A deposição da segunda solução foi realizada da mesma forma da primeira alterando apenas a quantidade de solução para 24 ml em cada lado do eletrólito, como pode ser observado na Fig. (6).



Figura 6 – Estrutura para deposição do *slurry* com aerógrafo nos eletrólitos.

Quando retirado do forno modelo NABERTTHERM LHT407GNN6 do laboratório de Engenharia Mecânica da Universidade de Brasília pode-se perceber que a segunda solução foi eficaz, devido o resultado satisfatório obtido apresentando a porosidade desejada nas superfícies do eletrólito.

O cronograma de sinterização apresentado na Fig.(7), foi realizado para produzir eletrólitos densos com porosidade isolada e controle de grão. Isto acontece devido a altas temperaturas, pois, este tipo de corpo de prova depende de procedimento termicamente ativados como a difusão pelo contorno de grão e volumétrica. A rampa de 1650 °C por cinco

minutos serviu para ativar este procedimento, favorecendo a velocidade de sinterização (MENESES, 2013).

A primeira rampa aconteceu com velocidade reduzida $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, com o intuito de separar de maneira gradativa a estrutura em volta do eletrólito. Como o eletrólito já havia sido pré-sinterizado à $1230\text{ }^{\circ}\text{C}$, a velocidade de sinterização na segunda rampa foi mais rápida $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A terceira rampa também ocorreu com velocidade reduzida $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até chegar a temperatura de difusão pelo contorno de grão e volumétrica, $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$, logo depois a temperatura foi reduzida em $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ patamar de sinterização, finalmente, uma rampa de resfriamento para encerrar todo o procedimento com velocidade rápida $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (MENESES, 2013).

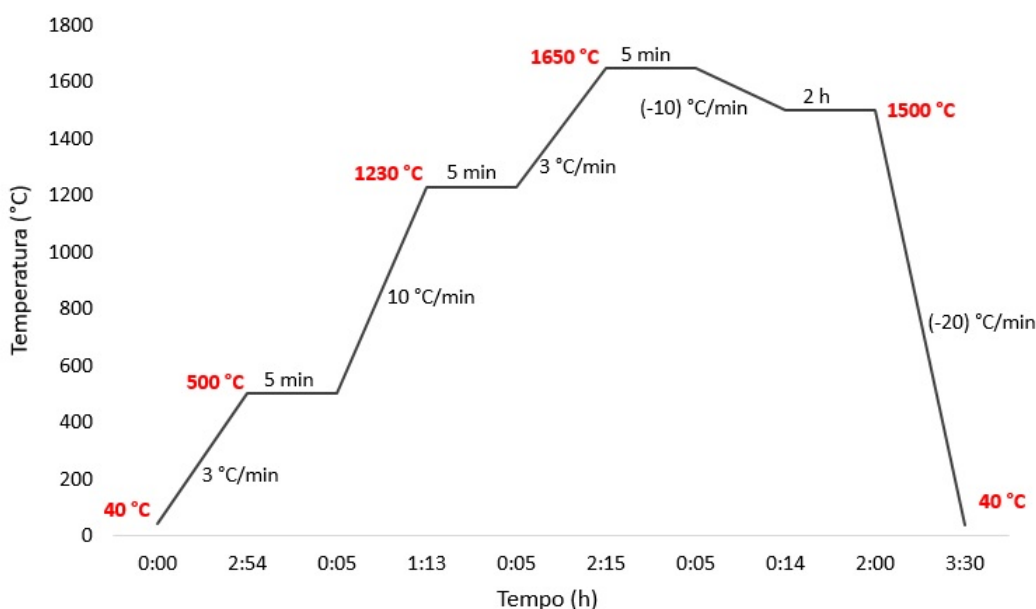


Figura 7 – Cronograma da Sinterização Completa do eletrólito após a aplicação do suporte poroso.

4.5 Síntese do Óxido de Níquel

Para a sinterização do óxido de níquel pelo método Pechini, foi considerado um total de 16 gramas de acetato de níquel que foi então misturada com 150 ml de água destilada em um béquer que mantiveram constante agitação em um agitador magnético até atingir uma solução homogênea. Em outro béquer foi adicionado ácido cítrico e etileno glicol, mantendo a relação de 1:4 estipulada por Pechini. Assim como a primeira solução, está também se manteve em constante agitação para obter uma solução homogênea.

Com as duas soluções obtidas, uma foi adicionada a outra e colocadas em um só béquer, que manteve agitação constante por 10 minutos até alcançar-se uma mistura

homogênea. Depois do tempo decorrido, foi monitorado o pH da solução, que por sua vez foi um pH baixo de 3,83 para conseguir um pH básico foram adicionadas gotas de hidróxido de amônio até a solução chegar a um pH básico igual a 9 como pode ser visto pelo fluxograma apresentado na Fig. (8).

Com o intuito de favorecer as reações de polimerização, e eliminar o solvente, a mistura final foi mantida em agitação constante em uma chapa de aquecimento em 120 °C. Quando toda água destilada foi evaporada, a mistura começou a borbulhar indicando a hora recomendada para ser levada ao forno, por três horas em 300 °C, ao final de todos esses processos um pó escuro foi obtido.

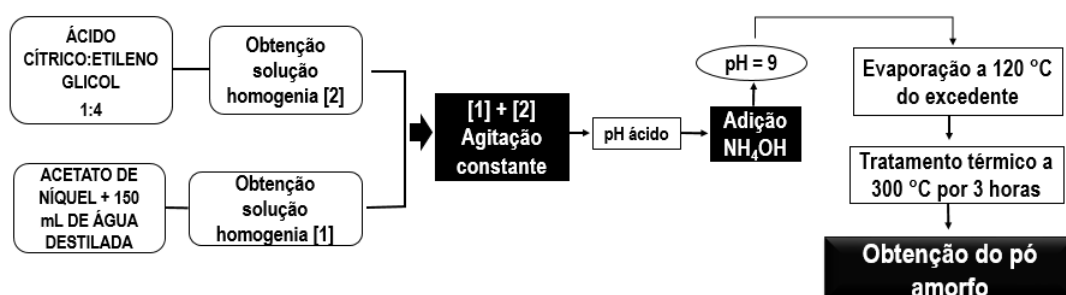


Figura 8 – Fluxograma da obtenção do pó de óxido de níquel pelo método Pechini.

4.6 Caracterização da Amostra de Óxido de Níquel

A caracterização da amostra ocorreu depois que o pó foi obtido Fig. (9 a). O pó foi desaglomerado no almofariz de ágata, Fig. (9 b) e dividido em cinco porções para passar por tratamento térmico com diferentes temperaturas, 400, 500, 600, 700 e 800 °C pelo período de duas horas para cada temperatura. Com a Fig. (9 c) pode-se identificar a mudança na coloração depois dos tratamentos térmicos, o pó que originalmente possuía uma cor verde escuro/marrom escuro, depois do tratamento em 700 °C adquiriu uma coloração preta.

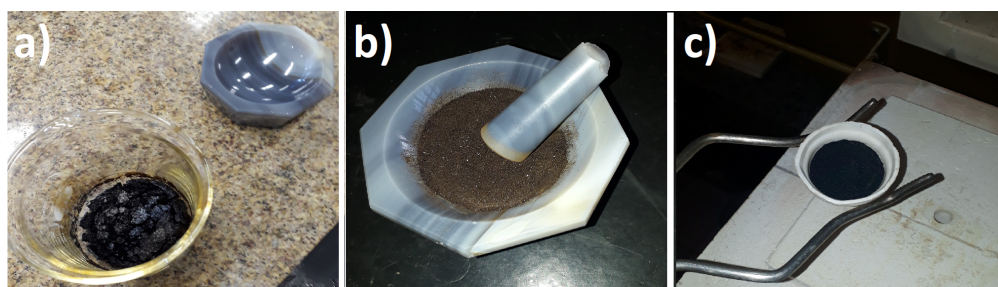


Figura 9 – a) Amostra retirada do forno depois do tratamento térmico de 300 °C por três horas; b) Amostra depositada no almofariz e desaglomerada com pistilo; e c) Amostra retirada do forno depois do tratamento de 700 °C por duas horas.

4.6.1 Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (DTA-TGA)

Análises térmicas (DTA-TGA) foram realizadas para medir as variações da massa da amostra durante seu processo e encontrar as temperaturas de transição de fase evidenciadas por processos endo/exotérmicos. A temperatura de estudo foi de temperatura ambiente a 900 °C, com um fluxo de 50 ml/min de ar-sintético e uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. As análises foram realizadas pelo laboratório de Análises Instrumentais do Campus Gama da Universidade de Brasília. O equipamento utilizado foi o modelo Tx SDT Q600.

4.6.2 Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X foi utilizada para analisar as amostras de óxido de níquel antes e depois dos tratamentos térmicos. O equipamento utilizado para as análises foi o difratômetro Rigaku modelo Ultima IV com lâmpada de cobre, radiação $\text{CuK}\alpha$ do laboratório de difração de raios X do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília. As condições foram: intervalo de 2 teta de 10 a 80 °, passo de 0,05 ° e velocidade de 5°/min. Os tamanhos dos cristalinos podem ser aproximados a equação de Scherrer, que se torna válida para cristalitos com tamanhos até 600 nm e está descrita pela Eq.(4.1) a seguir (MARASCHIN, 2016).

$$C = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.1)$$

Onde C é o tamanho cristalino, λ é o comprimento de onda da radiação (0,154 nm), β é a largura na meia altura em radianos e θ é o ângulo no plano referente ao pico. Para o cálculo da largura da meia altura, foi utilizada a Eq. (4.2):

$$C = \beta = \frac{\beta' 2\pi}{360} \quad (4.2)$$

Onde β é a largura na meia altura em radianos e β' é a largura na meia altura em graus (°), os resultados foram retirados dos difratogramas de DRX pelo software OriginPro 8.

A quantificação de cada composto foi realizada pelo Refinamento Rietveld, que se baseia na simulação de todo o difratograma a partir das estruturas das fases presentes de uma amostra, analisando todo o padrão difratométrico e considerando cada intensidade do componente, é um método de grande potencial na identificação e quantificação de compostos orgânicos (GOBBO, 2003). O método Rietveld permite alcançar resultados sem ambiguidades, contudo este é limitado somente aos casos onde a estrutura cristalina é conhecida (ANTONIO, 2010).

4.6.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para análise da nano e microestrutura dos materiais cristalinos um dos meios mais úteis é observação de imagens usando um microscópio óptico ou eletrônico. Esse tipo de análise fornece informações quantitativas sobre as características estruturais de um determinado material, como a orientação, tamanhos, diâmetros e distância interplanar. Para os estudos dos nanocristais em materiais amorfos, ou parcialmente orientados, este tipo de análise é fundamental.

Para os estudos dos nanocristais em materiais amorfos, ou parcialmente orientados, este tipo de análise é fundamental. O equipamento utilizado para as análises foi o Microscópio Eletrônico JEOL modelo JEM-1011, do laboratório de Microscopia Eletrônica, do Instituto de Ciências Biológicas da Universidade de Brasília. As amostras foram preparadas com a dispersão das partículas em etanol e tratamento de 20 minutos em banho ultra-sônico e depois depositadas em telas de cobre.

4.7 Síntese da Manganita de Lantânio

Para a sinterização da manganita de lantânio dopada com estrôncio pelo método Pechini, foram misturados 2,3477 g de nitrato de lantânio com 25 ml de água destilada em um béquer que mantiveram constante agitação em um agitador magnético até atingir uma solução homogênea. Em seguida foi adicionado a mistura 1,6170 g de nitrato de manganês II e 0,7649 g de nitrato de estrôncio, que por sua vez manteve em agitação a fim de alcançar a homogeneidade. Em outro béquer foi adicionado ácido cítrico e etileno glicol, mantendo a relação de 1:4 estipulada por Pechini. Assim como a primeira solução, está também se manteve em constante agitação para obter uma solução homogênea.

Com as duas soluções obtidas, uma foi adicionada a outra e colocadas em um só béquer, que manteve agitação constante por 10 minutos até alcançar-se uma mistura homogênea. Depois do tempo decorrido, foi monitorado o pH da solução, que por sua vez foi um pH ácido para conseguir um pH básico foram adicionadas gotas de hidróxido de amônio até a solução chegar a um pH básico igual a 9. A Fig. (10) é um fluxograma que apresenta todos os processos de síntese e moagem da matéria-prima para o catodo.

Com o intuito de favorecer as reações de polimerização, e eliminar o solvente, a mistura final foi mantida em agitação constante em uma chapa de aquecimento em 120 °C. Quando toda água destilada foi evaporada, a mistura começou a borbulhar indicando a hora recomendada para ser levada ao forno, para um tratamento térmico de três horas em 300 °C, ao final de todos esses processos um pó escuro foi obtido.

A moagem da manganita de lantânio dopada com estrôncio foi realizada com o intuito de romper possíveis aglomerados de pó no material. A moagem foi realizada

conforme o fluxograma descrito na Fig.(10), na primeira parte deste processo foi utilizado um moinho de atrito para a moagem com bolas de zircônia sinterizadas de 2 mm de diâmetro, na proporção 1:4 juntamente com etanol por 15 minutos. Logo depois, as bolas de zircônia foram removidas e o material levado a chapa de aquecimento em 75 °C para a evaporação do etanol. Concluído este processo o pó foi peneirado, e levado para a análise de DSC/TGA.

Com os resultados da análise de DTA/TGA o pó foi calcinado em 450C por duas horas, o produto deste processo foi o pó cristalino, posteriormente foi levado novamente para a moagem com as bolas de zircônia com etanol, no entanto dessa vez por uma hora. As bolas de zircônia foram retiradas e o pó foi novamente levado a chapa de aquecimento em 75 °C para a evaporação do etanol. O pó resultante foi desaglomerado em almofariz de ágata e peneirado posteriormente.

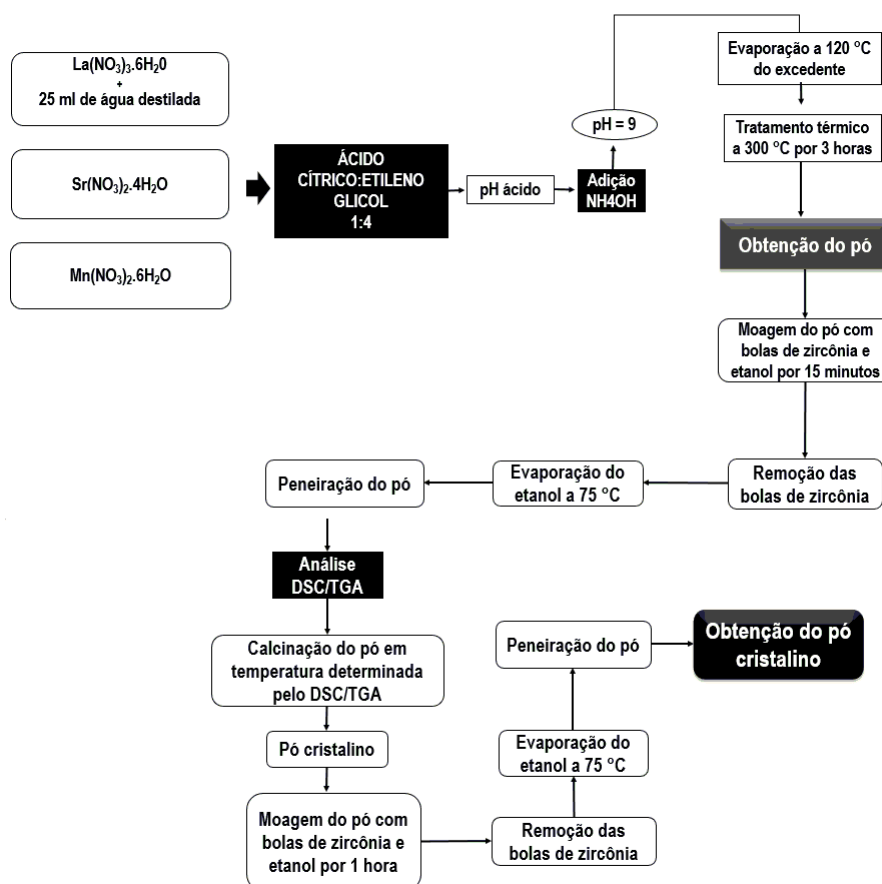


Figura 10 – Fluxograma da obtenção do pó amorfo da manganita de lantânio pelo método Pechini e obtenção do pó cristalino pela moagem.

4.8 Deposição do Material Catalítico

Para deposição do material catalítico nos eletrodos foi utilizado o método de impregnação, mais conhecido como deposição gota a gota. Para o eletrodo ânodo foi misturado 1 mg do pó de óxido de níquel com tratamento térmico (TT) de 400 °C (obtido pelo método Pechini e posteriormente levado para TT em 400 °C por duas horas) em 3 ml de etanol, e mantido em constante agitação. O eletrólito foi posicionado em uma placa de vidro em cima da chapa de aquecimento a 70 °C com o objetivo da evaporação do álcool da mistura catalítica. O material foi então depositado gota a gota com o auxílio de uma seringa cirúrgica.

Depois de aplicado o material catalítico do eletrodo ânodo foi a vez da deposição do material no eletrodo cátodo, foi mantido em constante agitação a mistura de 1 mg de manganita de lantânio em 3 ml de etanol e seguido a mesma metodologia utilizada para a deposição do ânodo.

Após a deposição dos eletrodos, a célula foi levada para cura em 400 °C por três horas a Fig.(11) mostra o eletrólito e os eletrodos, após a cura.

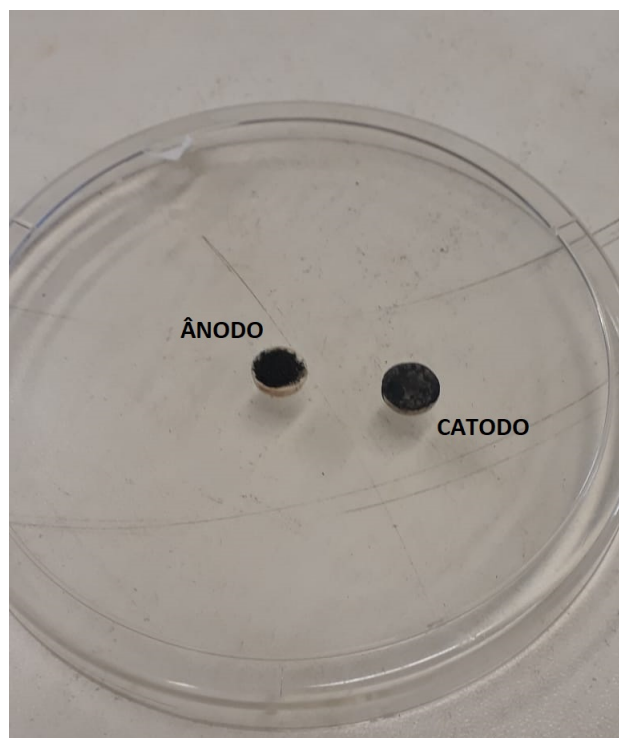


Figura 11 – Célula após o processo de cura.

4.9 Caracterização da Célula Unitária

4.9.1 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

O equipamento mais utilizado para a caracterização estrutural das CaC é o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), o qual produz imagens de alta ampliação e resolução. Seu princípio de funcionamento consiste na emissão de um feixe de elétrons entre os eletrodos, provocando uma diferença de potencial (0,50 a 30 kV), que permite a aceleração dos elétrons e, conseqüentemente, aquecimento do filamento. O MEV é um equipamento capaz de produzir imagens de alta resolução, da ordem de até 300.000 vezes, permitindo a obtenção de resultados microestruturais tanto físicos como químicos (ARAÚJO, 2016), (DEDAVID, 2007).

Com a utilização do MEV é possível obter informações da morfologia e a identificação dos elementos químicos presentes nas amostras sólidas. Pois, o MEV conta com uma tecnologia chamada sonda EDS a qual é capaz de identificar e diferenciar um elemento com o mesmo número atômico de outro e suas proporções na amostra (DEDAVID, 2007).

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no laboratório de Engenharia Mecânica, com equipamento JEOL modelo JSM-7100F. As amostras foram posicionadas em um suporte metálico “stubs” com auxílio de uma fita dupla face e depois recobridas com ouro (metalização). A Fig.(12) apresenta as amostras antes de inseridas no equipamento de análise.

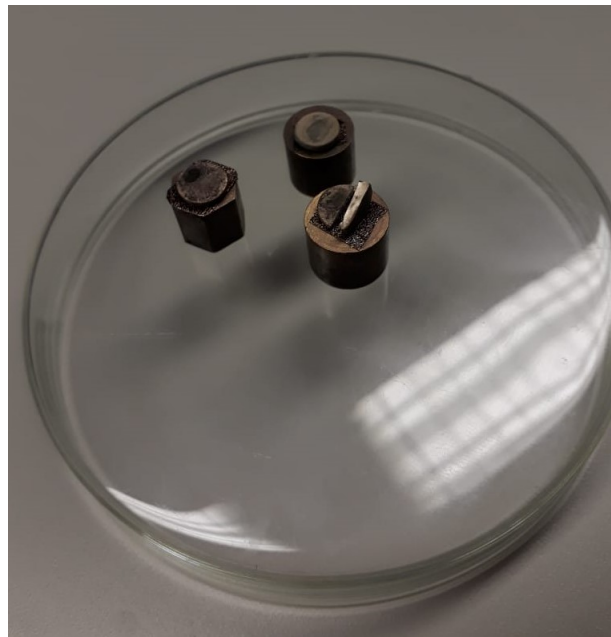


Figura 12 – Amostras metalizadas com ouro posicionadas em “stubs” para a análise.

4.9.2 Densidade de Corrente

A densidade de corrente é uma ferramenta que descreve o escoamento de massa, de energia térmica, carga elétrica e outras grandezas extensivas. As células a combustível têm seu desempenho avaliado por meio da variação do potencial em função da corrente elétrica gerada, conhecido como curva de polarização, obtida durante a descarga da célula.

No decorrer de sua operação as CaC apresentam perdas energéticas que podem ter diferentes causas, como pode-se observar na Fig. (13). Tais perdas podem ser causadas pela cinética de reações dos eletrodos ou são dadas pela estrutura da célula ou tipo de controle do processo. Estes efeitos não podem ser eliminados, mas podem ser minimizados pela escolha apropriada de materiais, geometrias e condições de operações (CELA, 2009).

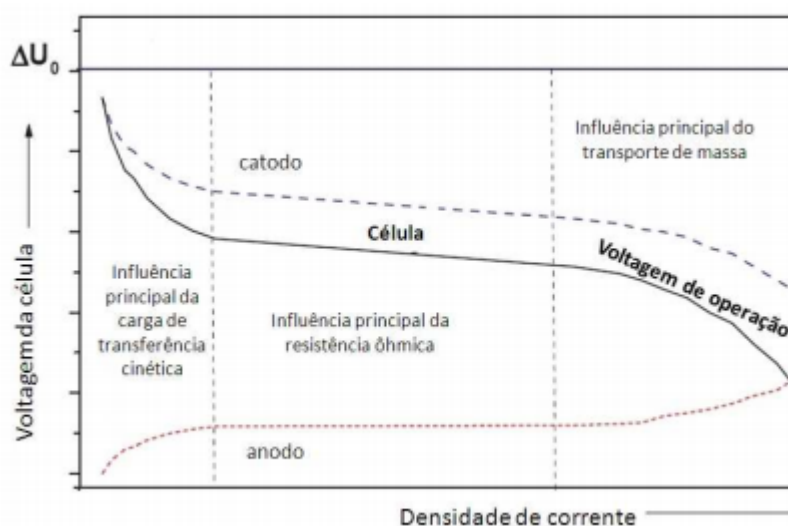


Figura 13 – Esquema de voltagem da célula a combustível versus a densidade de corrente.
Fonte: (CELA, 2009)

A curva de polarização ideal para uma célula unitária simples utilizando H_2 como combustível e oxigênio como oxidante possuem três regiões principais. A região de polarização por ativação acontece em baixas densidades de corrente, o potencial da célula cai bruscamente e a maioria destas perdas são atribuídas a cinética lenta da reação de redução do oxigênio. A região de polarização ôhmica ocorre em densidades intermediárias, provoca a queda de potencial causada pela resistência ôhmica e torna-se importante devido à resistência ao fluxo de íons no eletrólito e a resistência ao fluxo de elétrons através dos eletrodos. Em altas densidades está presente a região de polarização por concentração, essa região controla os efeitos do transporte da massa devido ao limite de transporte dos gases reagentes através da estrutura porosa das camadas de difusão do gás e da superfície dos catalisadores, ocasionando na perda drástica do desempenho da célula (CELA, 2009).

A análise da densidade de corrente foi realizada no Laboratório de Hidrogênio na

COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro. A célula foi selada em um tubo reator de alumina com auxílio de um fio de suspensão de prata, como pode ser observado na Fig. (14). Com o reator posicionado no forno, a temperatura foi elevada até 700 °C a 10 °C/min. Um fluxo de 15 ml/min de nitrogênio foi então aberto para segurança e limpeza da linha. Em 700 °C, 20 ml/min de hidrogênio e 20 ml/min de oxigênio serviram como combustível e oxidante, respectivamente.



Figura 14 – Célula com auxílio de um fio de prata

Para a realização do teste de hidrogênio foi necessário montar uma estrutura específica, devido o diâmetro da célula ser menor do que as células convencionais que o laboratório realiza análises. A Fig. (15) apresenta todos os componentes utilizados (microamperímetro, carga elétrica, voltímetro e forno de aquecimento).

a) Microamperímetro: aparelho medidor de corrente de fuga em estruturas isolantes que estejam em contato direto com a linha energizada, permite medir correntes elétricas da ordem de um microAmper. Pode ser analógico, onde se faz uso de um galvanômetro, ou digital onde amplificadores realçam a queda de tensão em um resistor "shunt", então este sinal é convertido para digital e mostrado em um display LCD.

b) Carga Elétrica: equipamento que libera a energia para a estrutura de teste.

c) Voltímetro: medidor de tensão, é um instrumento usado para medir a diferença de potencial, ou tensão, entre dois pontos em um circuito elétrico ou eletrônico.

d) Forno de Aquecimento: Instrumento que eleva as amostras em altas temperatura (Reator).



Figura 15 – Estrutura montada para o Teste de Hidrogênio.

No forno de aquecimento é onde a célula é posicionada, a Fig. (16) ilustra como o forno é dividido, no ponto 1 é o local onde a pilha está posicionada. O ponto 2 se refere a entrada do combustível (hidrogênio) que por sua vez está localizada no ânodo, no ponto 3 se encontra o catodo e a entrada do oxidante (oxigênio), e por último o ponto 4 são as conexões elétricas.

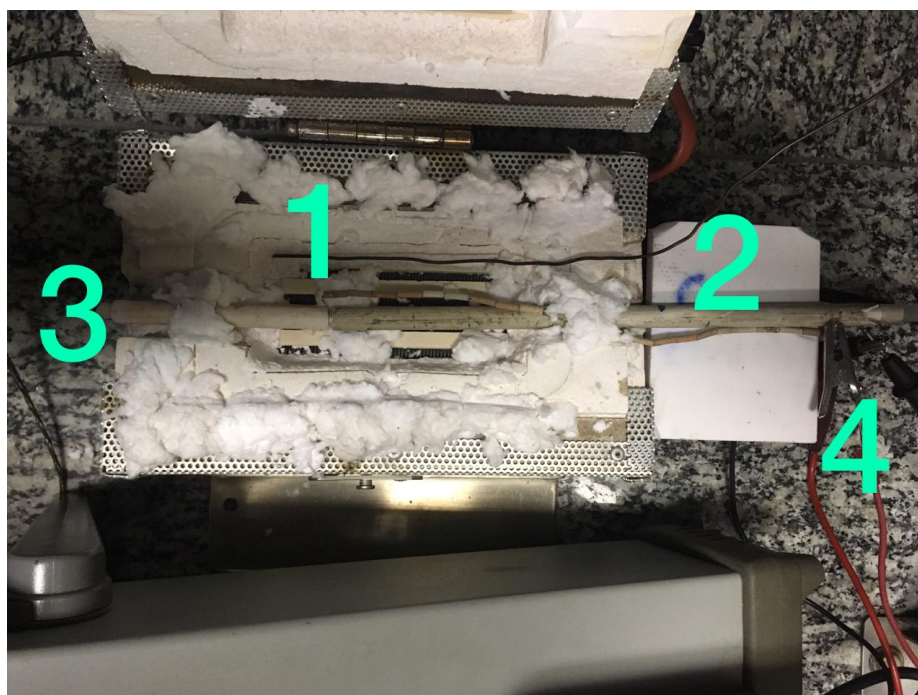


Figura 16 – Forno de Aquecimento.

5 Resultados e Discussões

5.1 Análise do pó de Zircônia

5.1.1 Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (DTA-TGA)

As análises DTA/TGA indicaram a melhor temperatura de calcinação e o quanto a amostra perdeu de massa durante o processo de aquecimento da análise. Através dos resultados apresentados é possível identificar que a amostra perdeu aproximadamente 7,6 % de massa entre as temperaturas 20 a 280 °C, e posteriormente uma segunda perda de 35,7 % entre 300 a 470 °C.

A análise do DTA conclui que em aproximadamente 424,35 °C a amostra sofre o maior pico do processo, um pico exotérmico, Fig. (17) que leva a concluir que nesta temperatura a amostra teve sua primeira mudança de fase sólido parcialmente cristalino para torna-se sólido totalmente cristalino. Em 647,89 °C se dá o início da segunda transformação de fase, sólido-sólido, o pico refere-se a possíveis nitratos e compostos indesejados (SOUZA, 2018). Desta forma, a temperatura escolhida para o tratamento térmico da amostra de zircônia foi 500 °C, tendo em vista que à esta temperatura o material já estaria na região cristalina.

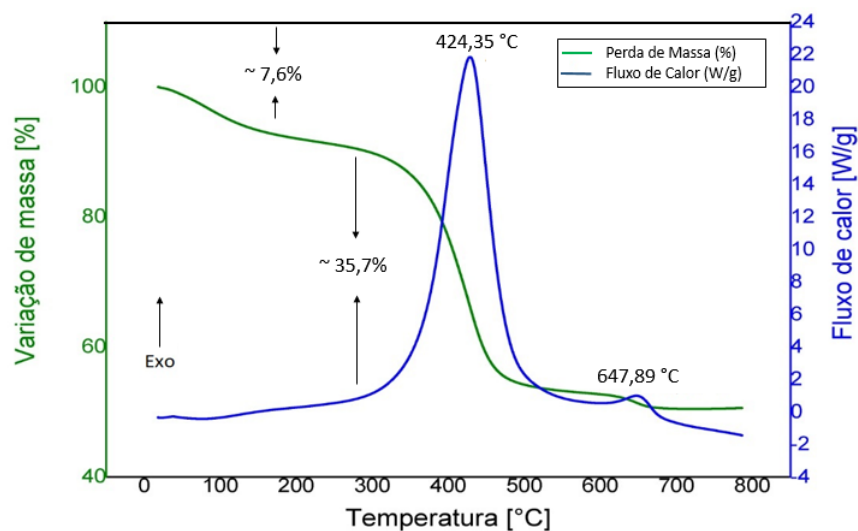


Figura 17 – Análise térmica da amostra de zircônia estabilizada com ítria.

5.1.2 Difração de Raios X (DRX)

Analisando os resultados da análise de difração de raio X da amostra de zircônia estabilizada com ítria, encontra-se picos característicos que evidenciam as fases tetragonais e cúbicas presentes, no entanto a fase monoclinica não é percebida, pois deveria conter um pico característico entre as temperaturas 28 a 29 °C. Como análise de DRX ocorreu depois da calcinação a 500 °C determinada pela análise DTA/TGA, permite concluir que houve a formação de solução sólida do óxido de ítria neste período de calcinação.

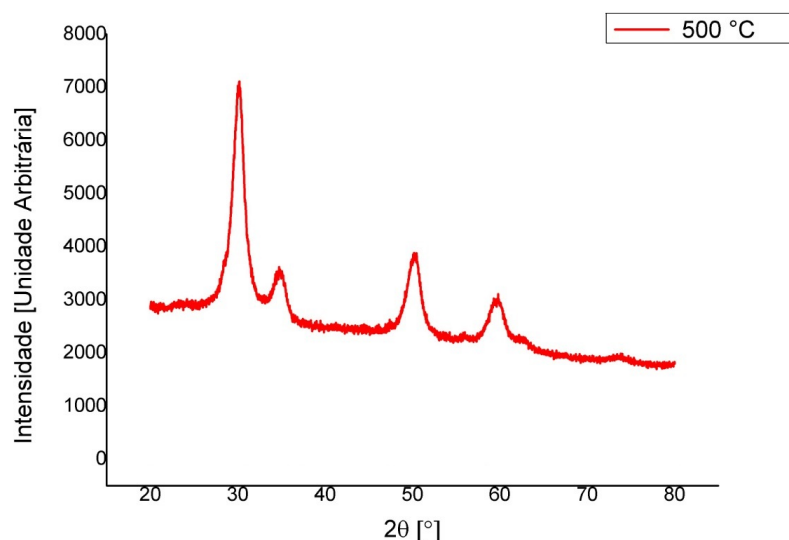


Figura 18 – Difratoograma da amostra de zircônia estabilizada com ítria.

Analisando os picos do difratograma, Fig. (18) e utilizando a equação de Scherrer para calcular uma estimativa do tamanho médio da partícula de zircônia calcinada a 500 °C é 7,13 nm como pode ser observado na Tabela (4).

Tabela 4 – Diâmetro médio da amostra de zircônia obtido pelo DRX

Material	Diâmetro médio da partícula - Eq. Scherrer (nm)
Z10Pch a 500 °C	7,13 ± 1,66

5.2 Análise do pó de Óxido de Níquel

5.2.1 Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (DTA-TGA)

As análises de DTA e TGA indicaram a melhor temperatura de calcinação e o quanto a amostra perdeu de massa durante o processo de aquecimento da análise. Através da análise dos resultados do DTA/TGA, é possível identificar que a amostra indicou uma perda de aproximadamente 9,6% de massa entre as temperaturas 20 até 200 °C referente

à vaporização da água residual, e sofreu uma segunda perda de aproximadamente 26% entre 220 a 350 °C identificando a perda de matéria orgânica, representado na Fig.(19).

A análise do DTA conclui que em aproximadamente 80 °C a amostra sofre um pequeno pico endotérmico referente à vaporização da água residual, e em 327,4°C a amostra sofre o maior pico do processo, um pico exotérmico, evidenciando a mudança de fase deixando assim sua estrutura parcialmente cristalina para tornar-se totalmente cristalina. Desta forma, a temperatura escolhida para o início dos tratamentos térmicos da amostra de óxido de níquel foi 400 °C, tendo em vista que à esta temperatura o material já estaria na região cristalina e livre de compostos orgânicos.

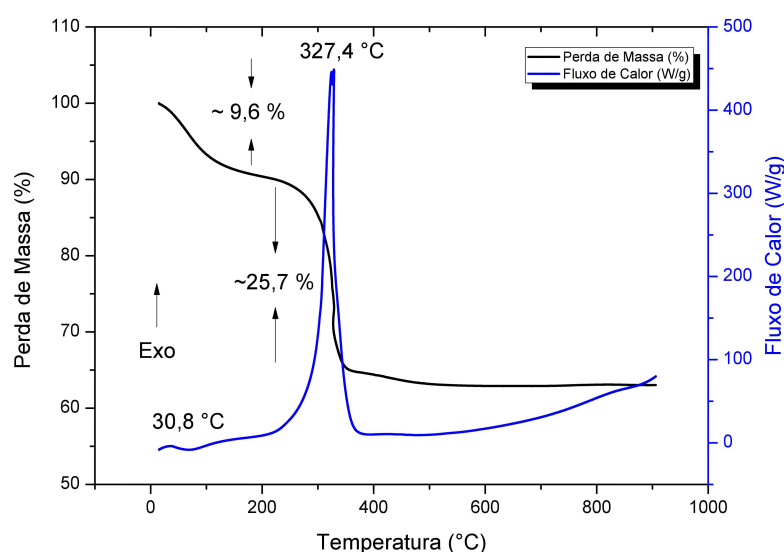


Figura 19 – Análise térmica da amostra de óxido de níquel sem tratamento térmico.

5.2.2 Difração de Raios X (DRX)

A análise de DRX foi utilizada para analisar as amostras antes e depois dos tratamentos térmicos. Os tratamentos foram realizados com o objetivo de avaliar a evolução da fase cristalina em função do aumento da temperatura. Para a identificação das fases presentes e suas respectivas estruturas foi utilizado o banco de dados do software Search-Match PDF (banco de dados clássico de padrões de referência) fornecido pelo ICDD.

As Fig. (20 e 21) apresentam os difratogramas de todas as amostras (sem tratamento e com tratamento térmico - TT). A amostra sem TT, evidencia a presença de cinco picos mais largos e com menor intensidade e somente com óxido de níquel de acordo com o banco de dados padrão estabelecido (PDF 441159) onde evidencia os picos característicos do óxido na análise.

Os difratogramas de 400, 500, 600, 700 e 800 °C apresentam diversos picos de difração afirmando a presença de níquel metálico (PDF 652865) e óxido de níquel (PDF 441159). A partir dos difratogramas, pode-se inferir que o aumento da temperatura de TT promoveu o crescimento e estreitamento simultâneo dos picos devido à melhor cristalização e ao aumento do tamanho médio de cristalito, atribuído ao coalescimento das partículas.

Entretanto, a amostra que passou por tratamento em 700 °C apresentou uma particularidade quando comparada com as outras. Essa teve redução das partículas de níquel metálico em sua composição, necessitando estudos complementares para entender o porquê deste resultado. Como as amostras escolhidas para atuarem como material catalítico são as que apresentam menor diâmetro, deixo essa investigação para estudos posteriores.

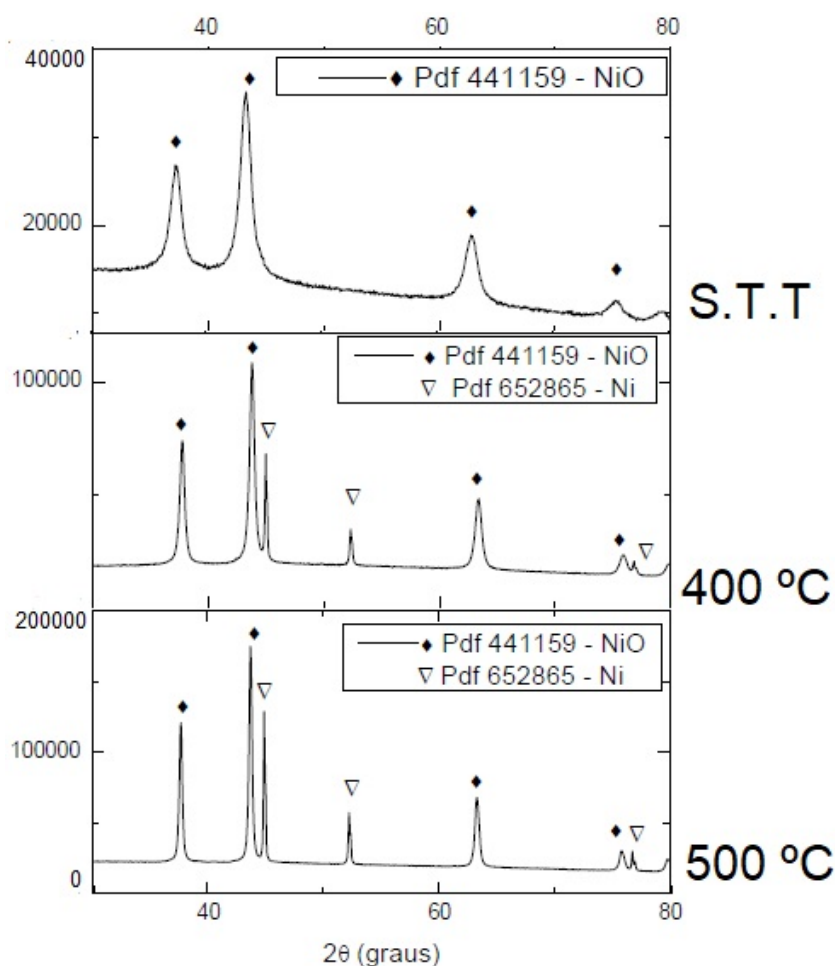


Figura 20 – Difratogramas das amostras (sem tratamento térmico, 400 e 500 °C)

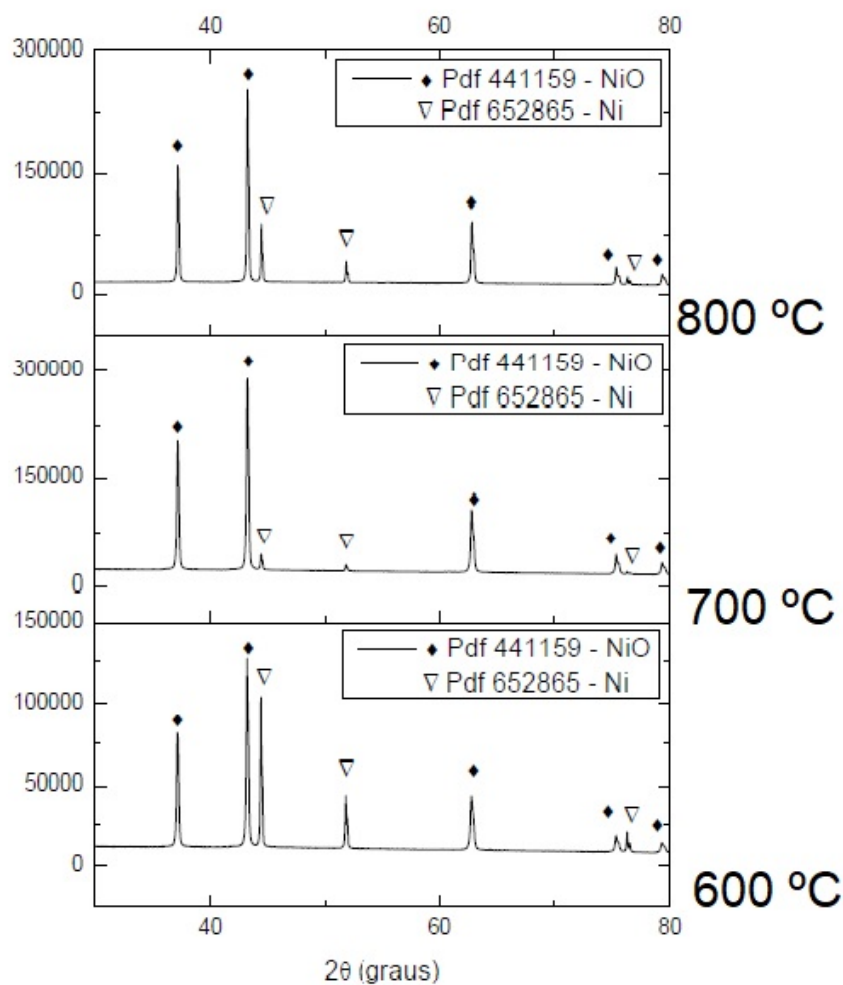


Figura 21 – Difratoogramas das amostras (600, 700 e 800 °C)

Através da análise dos difratogramas obtidos pelo DRX é possível calcular o tamanho médio do cristalito de cada amostra, através da equação de Scherrer. A Tab. 5 apresenta todos os resultados alcançados pela Eq.(4.1). Percebe-se que amostra sem TT apresenta o menor tamanho de cristalito, e as amostras partir de 700 e 800 °C, já não mais apresentam nanoestrutura.

Tabela 5 – Diâmetro médio das partículas de óxido de Níquel e Níquel metálico obtidas na análise DRX.

Temperatura de tratamento (°C)	Diâmetro médio das partículas - Eq. Scherrer (nm)
Sem tratamento	8,98 ±1,58
400	13,05 ±0,86
500	25,09 ±1,35
600	93,25 ±1,68
700	113,73 ±2,30
800	123,10 ±2,42

Tabela 6 – Determinação da Composição Química a partir do Refinamento Rietveld

Temperatura de Tratamento (°C)	Níquel Metálico (%)	Óxido de Níquel (%)
Sem Tratamento Térmico	0.00	100,00
400	11.92	88.08
500	18.79	81.21
600	27.30	72.70
700	4.84	95.16
800	13.83	86.17

A fim de identificar e quantificar os compostos presentes em cada amostra foi realizado o Refinamento Rietveld no software MAUD, que por sua vez identificou a presença de óxido de níquel e níquel metálico em todas as amostras com tratamento térmico, como já esperado.

O refinamento foi realizado sobre os dados brutos obtidos do pó cristalizado, os resultados são descritos na Tab. (6). O refinamento foi feito considerando os Arquivos de Informação Cristalográfica (CIF) 1534892 e 1010093, níquel metálico e óxido de níquel, respectivamente, do banco de dados aberto de cristalografia.

5.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Observando os valores apresentados a Tab. (7), as partículas obtidas através da síntese possuem dimensões nanométricas, partículas ultrafinas que medem entre 1 a 100 nm exceto as amostras que passaram por tratamento em 700 e 800 °C, pois, essas apresentam dimensões micrométricas.

Na tabela é realizada a comparação dos resultados obtidos pela eq de Serrer que utilizando os dados dos difratogramas realizados nas análises de DRX se faz possível calcular o tamanho médio do cristalito. E com a utilização do software ImageJ foi realizado as medições das partículas obtidas nas micrografias apresentadas das análises de MET para calcular o tamanho médio das partículas. Comparando os dois resultados percebe-se a conformidade nos tamanhos médios.

As micrografias obtidas através da análise de MET apresentam partículas com formatos aproximadamente esféricos. Com a elevação da temperatura ocorre o Amadurecimento de Ostwald, fenômeno físico que explica o porquê do aumento no tamanho das partículas. As partículas maiores são consideradas energeticamente mais favoráveis e estáveis do que as menores, então quando a temperatura é elevada as partículas menores ficam mais suscetíveis a instabilidade, ocasionando na junção das partículas mais próximas, às tornando uma só e por consequência aumentando seu tamanho.

Tabela 7 – Diâmetro médio das amostras de níquel

Temperatura de Tratamento (C)	Diâmetro médio de partículas MET (nm)	Diâmetro médio de partícula Equação de Scherrer (nm)
Sem Tratamento Térmico		8,98 ±1.58
400	14,01 ±0,27	13.05 ±0.86
500	25.36 ±0.65	25.09 ±1.35
600	98.41 ±2.77	93.25 ±1.68
700	119.13 ±5.35	113.73 ±2.30
800	125.70 ±8.35	123.10 ±2.42

As análises de MET foram realizadas para todas as amostras obtidas pelo método Pechini. A análise para a amostra sem TT destacou a morfologia das partículas e como esperado estas possuem o menor tamanho entre as amostras que passaram por TT, Fig. (22). O microscópio utilizado para as análises não possui boa qualidade para realizar micrografias tão precisas de amostras com tamanho tão pequeno, diante disso não foi possível calcular o tamanho médio exato das partículas sem tratamento.

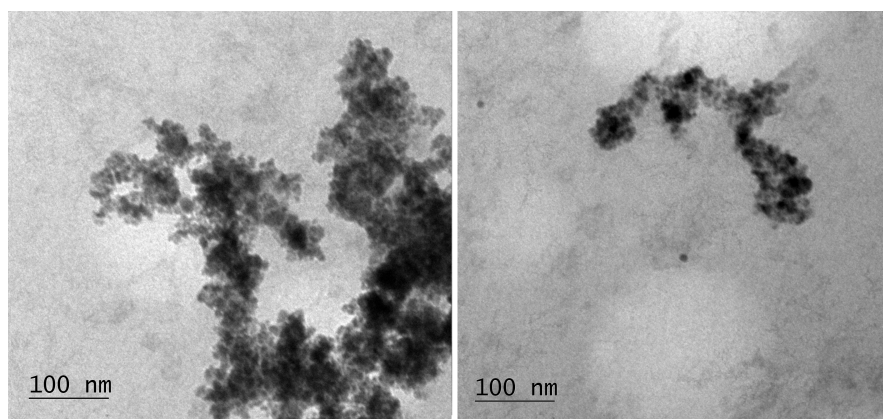


Figura 22 – Imagens de MET para a amostra sem tratamento térmico

As Fig.(23, 24, 25, 26 e 27), apresentam as micrografias obtidas na análise juntamente com seu respectivo histograma sobre o tamanho médio de partícula. Através das imagens é possível observar superficialmente o fenômeno de Amadurecimento de Ostwald, quando as partículas estão próximas ou sobrepostas.

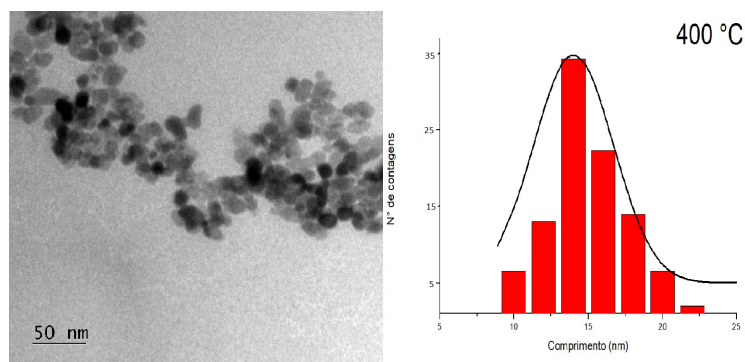


Figura 23 – Imagem de MET da amostra obtida à 400 °C dispersa em etanol, histograma com a distribuição de tamanho das partículas obtido pela contagem de aproximadamente 100 partículas, que apresentam um diâmetro médio de 14,006 nm.

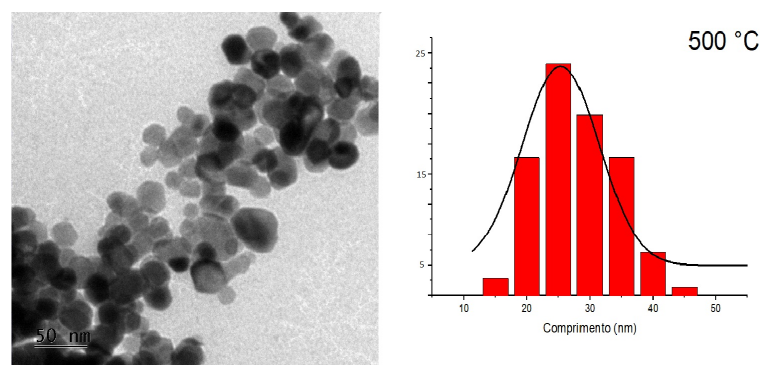


Figura 24 – Imagem de MET da amostra obtida à 500 °C dispersa em etanol, histograma com a distribuição de tamanho das partículas obtido pela contagem de aproximadamente 89 partículas, que apresentam um diâmetro médio de 25,357 nm.

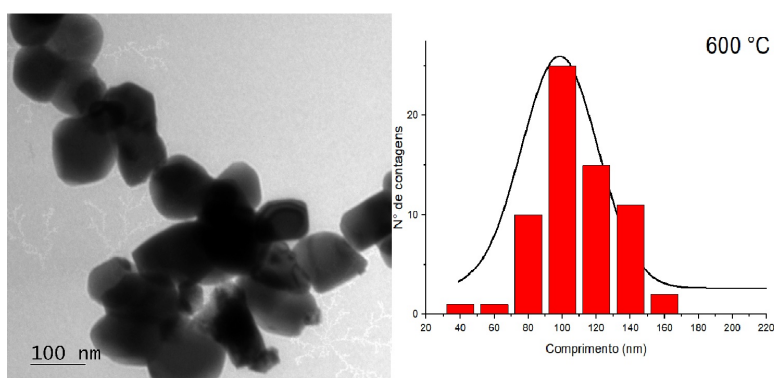


Figura 25 – Imagem de MET da amostra obtida à 600 °C dispersa em etanol, histograma com a distribuição de tamanho das partículas obtido pela contagem de aproximadamente 66 partículas, que apresentam um diâmetro médio de 98,415 nm.

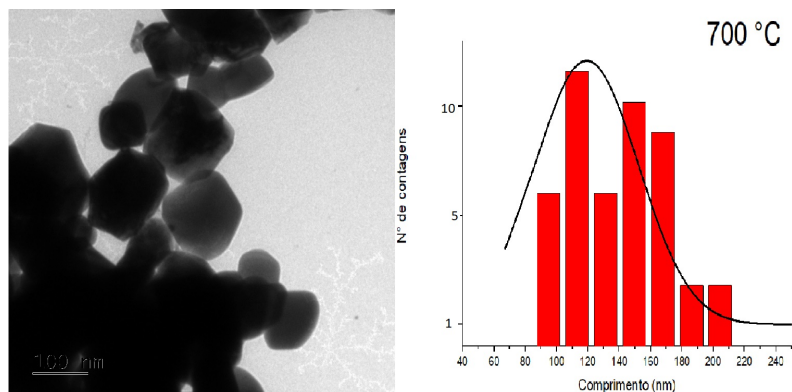


Figura 26 – Imagem de MET da amostra obtida à 700 °C dispersa em etanol, histograma com a distribuição de tamanho das partículas obtido pela contagem de aproximadamente 40 partículas, que apresentam um diâmetro médio de 119,136 nm.

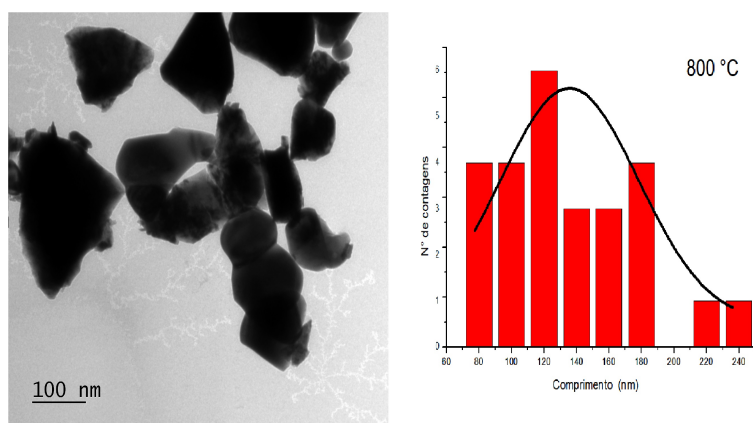


Figura 27 – Imagem de MET da amostra obtida à 800 °C dispersa em etanol, histograma com a distribuição de tamanho das partículas obtido pela contagem de aproximadamente 27 partículas, que apresentam um diâmetro médio de 125,700 nm.

5.3 Análise do Eletrólito

O eletrólito é o componente responsável pela condução do íon oxigênio que migra do cátodo para o ânodo, onde reage com o gás combustível gerando corrente elétrica. A micrografia da Fig.(28) permite a visualização da região de fratura lateral do eletrólito, que por sua vez se faz satisfatório, visto que apresenta a estrutura densa desejada, que favorece a separação dos eletrodos e melhora a eficiência de passagem dos íons de oxigênio.

Os resultados obtidos com a análise de MEV, revelam que o eletrólito possui grãos pequenos e são mostrados em toda a extensão estrutural. Com o auxílio do software ImageJ foi possível calcular o diâmetro médio desses grãos, 56,8 nm. Quanto menor quantidade de contornos de grão na amostra menor a resistividade, contribuindo para o aumento da condutividade (MENESES, 2013).

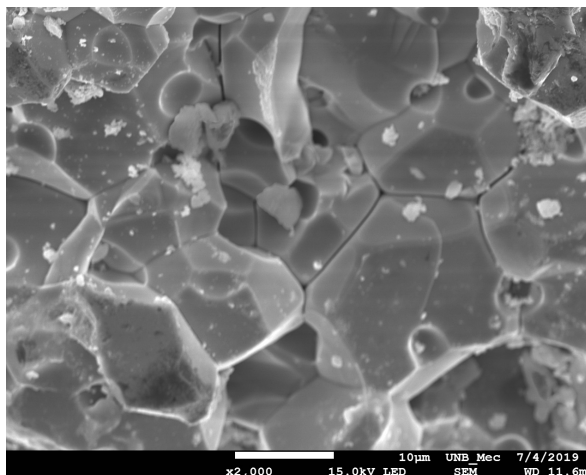


Figura 28 – Micrografia obtida por MEV da região de fratura do eletrólito de zircônia estabilizada com ítria (YSZ), ampliado 2.000X.

5.4 Análise do Suporte Poroso *Scaffold*

A utilização desta nova metodologia de obtenção do suporte poroso foi satisfatória comparada com as encontradas na literatura, obtidas por métodos convencionais físicos e químicos. A Fig. (29) permite a visualização da fronteira entre o eletrólito que apresenta estrutura densa e o suporte poroso em sua superfície.

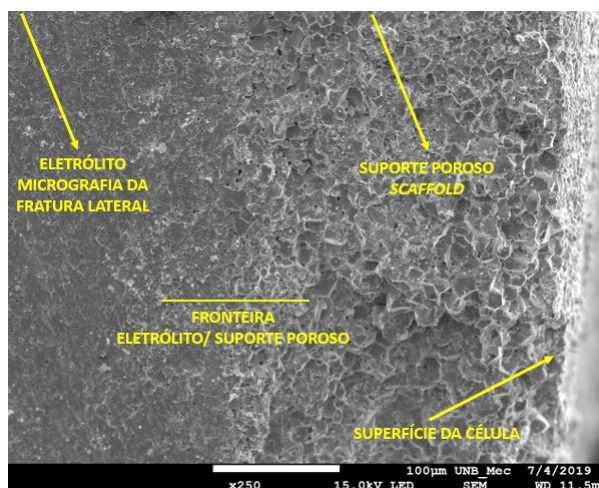


Figura 29 – Micrografia da lateral da célula, evidenciando os poros na superfície da célula e a estrutura densa do eletrólito obtidas pela análise da MEV, ampliado 250X.

As micrografias apresentadas nas Fig. (30) e (31) permitem a observação da boa aderência do eletrólito com o *scaffold* poroso. Essas imagens são da superfície do eletrólito aumentadas 1500 e 3000 vezes, respectivamente. Na Fig. (30) é possível identificar a superfície do eletrólito e os poros do suporte em alguns pontos. Já a Fig. (31) tem um maior alcance somente dos poros. A aplicação dessa metodologia foi satisfatória neste trabalho, pois alcançou a porosidade necessária para deposição do material catalítico do

ânodo e catodo.

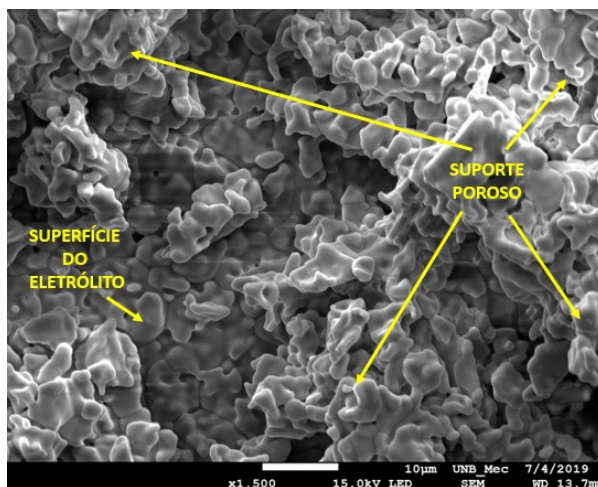


Figura 30 – MEV do scaffold poroso obtido pela nova metodologia apresentada neste trabalho para deposição dos eletrodos, ampliada 1500X.

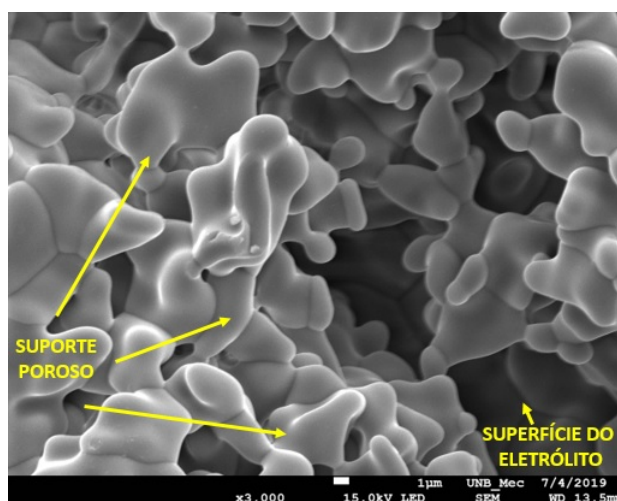


Figura 31 – MEV do scaffold poroso obtido pela nova metodologia apresentada neste trabalho para deposição dos eletrodos, ampliada 3000X.

5.5 Análise do Ânodo

A fim de provar a composição de NiO como material catalítico do eletrodo anódico juntamente com a presença dos poros do suporte, a célula foi submetida a análise de microscopia eletrônica de varredura. As micrografias apresentadas pelas Fig. (32), (33), e (34) destacam o aglomerado do material catalítico e ainda a presença dos poros do *scaffold* utilizado.

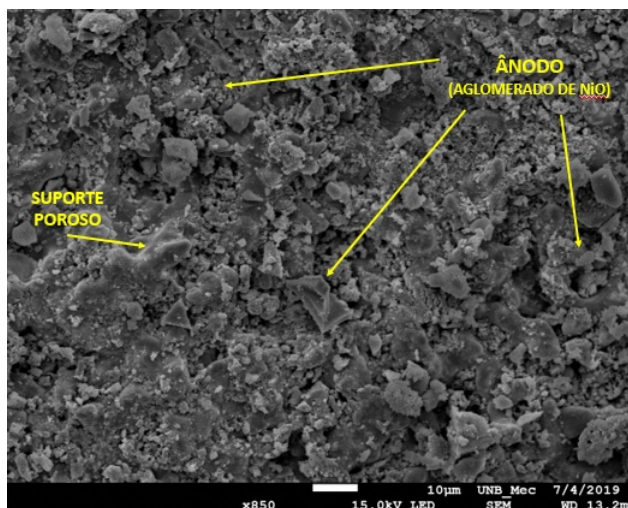


Figura 32 – Micrografia obtida da MEV do ânodo, ampliada 850X.

Observando a Fig. (33), percebe-se aglomerados de catalisadores na superfície do eletrodo, contudo, nota-se que em pequenas partes da superfície não há presença do NiO e apenas do suporte poroso. Mesmo com um bom resultado na impregnação do material catalítico no ânodo, é recomendável mais estudos na dispersão do NiO, visto que, esse foi disperso em etanol e não obteve uma boa homogeneização entre os dois.

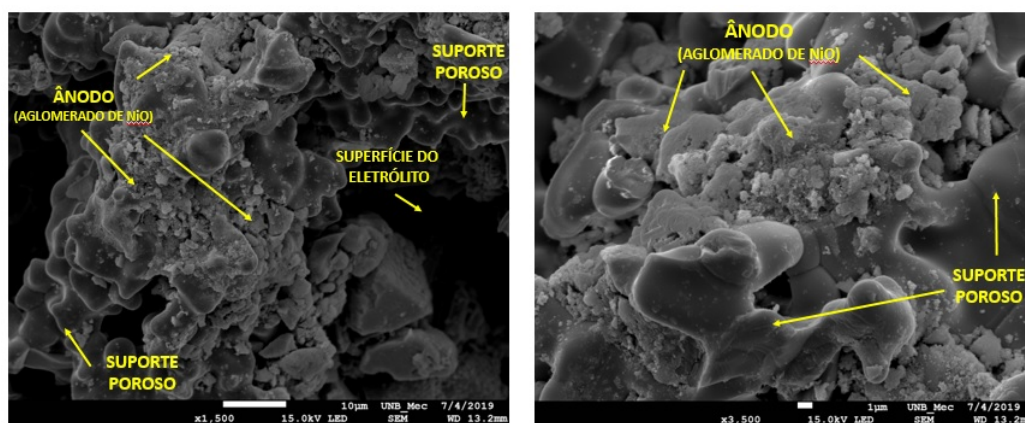


Figura 33 – Micrografia obtida da MEV do ânodo, ampliada 1500 e 3500X, respectivamente.

Para comprovar a presença do óxido de níquel e da zircônia na interface eletrólito/eletrodo foi utilizada a sonda de EDS que permite através de uma difração de raios X em um ponto específico da amostra identificar todos os compostos químicos presentes como pode ser observado na Fig. (34). Nesse ponto a célula apresenta maior proporção de Ni 66%, contra 26% de oxigênio e 8% de zircônia.

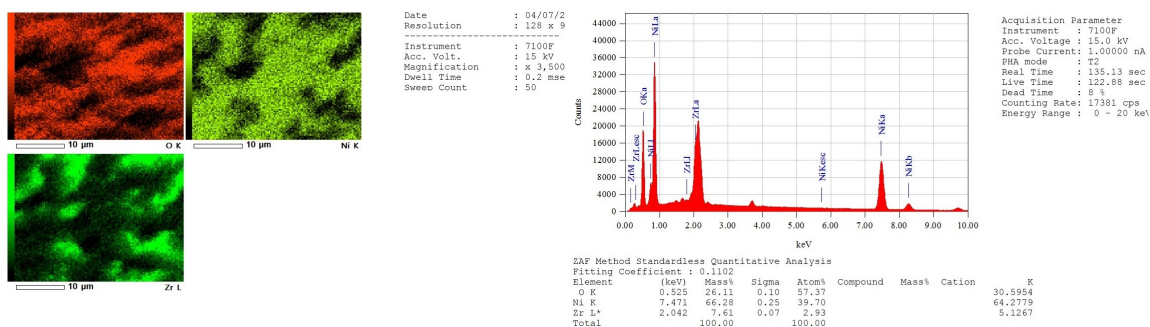


Figura 34 – EDS da superfície do eletrodo (ânodo)/eletrólito.

5.6 Análise do Catodo

As Fig. (35) e (36) apresentam as micrografias da MEV do eletrodo LSM/YSZ aumentadas 3000 e 3500 vezes, respectivamente. As micrografias evidenciam a deposição uniforme sobre a superfície do cátodo.

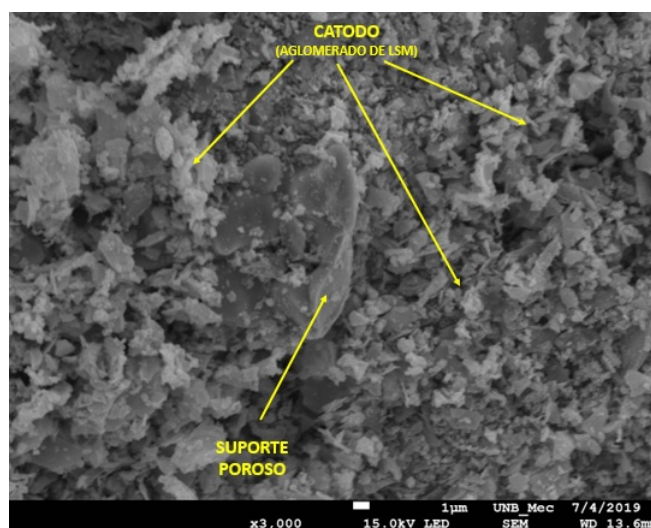


Figura 35 – Micrografia obtida da MEV do catodo, ampliada 3000X.

A Fig. (36) permite a visualização dos poros presentes na superfície do eletrólito e a presença dos aglomerados de LSM. Seguindo os mesmos passos da análise do ânodo, uma análise EDS foi realizada do catodo, a Fig. (37) confirma quantitativamente a presença de todos os componentes encontrados no eletrodo catodo e ainda apresenta o mapeamento dos mesmos.

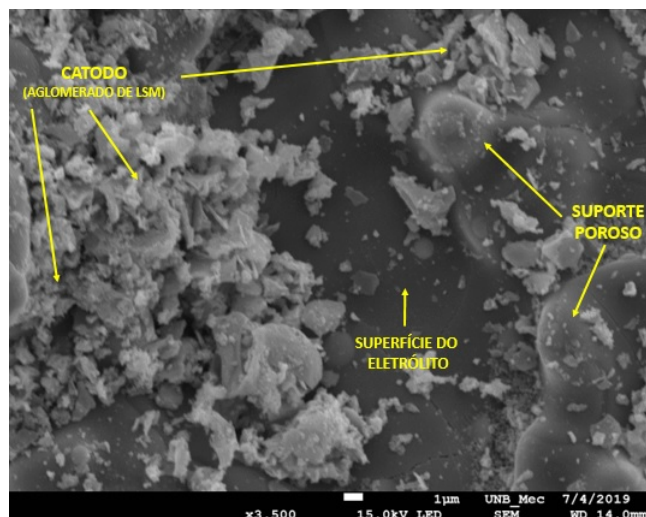


Figura 36 – Micrografia obtida da MEV do catodo, ampliada 3500X.

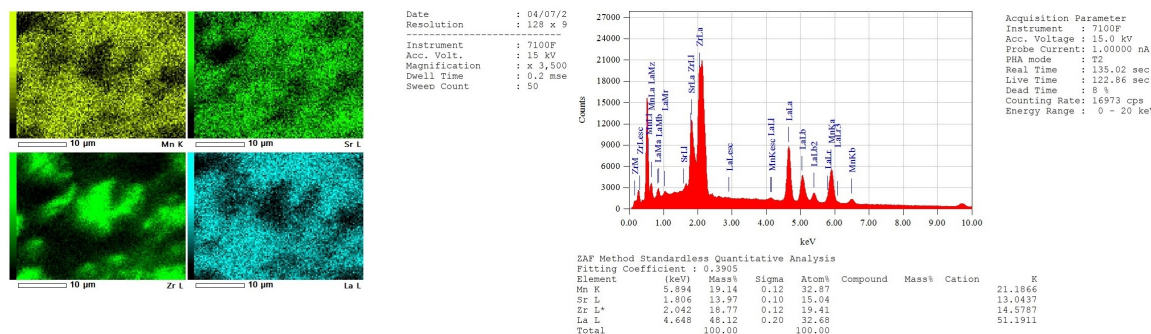


Figura 37 – EDS da superfície do eletrodo (catodo)/eletrólito.

5.7 Análise do Desempenho Eletroquímico da Célula

Com o intuito de conhecer o desempenho eletroquímico da célula, uma célula formada pelo eletrólito YSZ, ânodo NiO/YSZ e catodo LSM/YSZ foi enviada ao laboratório de Hidrogênio da UFRJ. Depois de selada em um tubo reator de alumina com auxílio de um fio de suspensão de prata, a célula foi elevada até 700 °C a 10 °C/min. Hidrogênio e oxigênio serviram como combustível e oxidante, respectivamente. As curvas de polarização foram obtidas em três temperaturas: 700, 725 e 750 °C. A temperatura de 750 °C é a temperatura máxima pois, a prata tem ponto de fusão em torno de 860 °C, e aglutina a temperaturas mais próximas a 800 °C.

A SOFC testada apresenta consistência termodinâmica, ou seja, como esperado, o aumento de temperatura de 700 até 750 °C, resultou em diminuição de potencial de 1,00 para 0,98V seguindo adequadamente a equação de Nernst. Entretanto, pode-se inferir que devido à alta resistência de polarização total da célula, que pode ter sido causado pela espessura do eletrólito (2 mm) que dificulta a passagem dos íons de oxigênio a densidade de corrente e potência medidas, não aumentaram com a temperatura, como seria o esperado,

não tendo chegado à 1 mW/cm², como pode ser observado na Fig. (38).

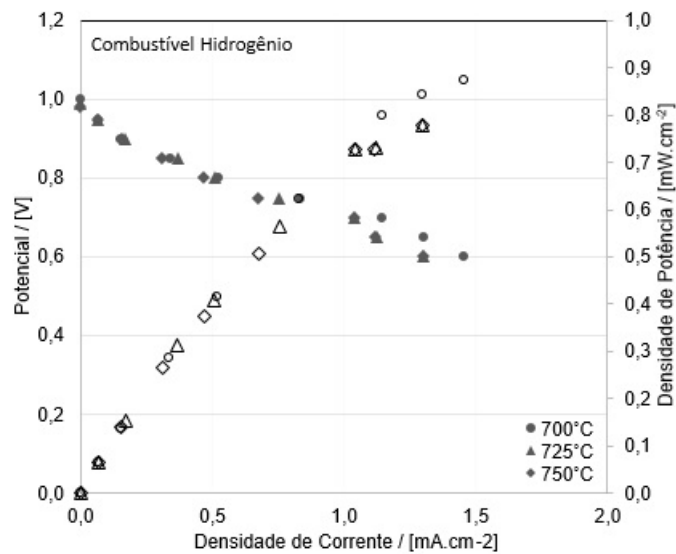


Figura 38 – Gráfico da curva Densidade de Corrente X Potência.

O resultado de performance baixo se deve basicamente à alta resistência interna da célula. Estimando-se a resistência do sistema pela lei de Ohm, tem-se que a resistência específica por área fica em torno de 0,28 a 0,30 Ω /cm², mesmo com aumento da temperatura, quando espera-se que a resistência diminua. A explicação pode estar na quantidade de material catalítico impregnado no ânodo, o que gera uma resistência elétrica alta. Porque, como a resistência ôhmica é alta por falta de pouca conexão nos eletrodos, o aumento de temperatura pode até aumentar a produção elétrica, mas isso não é medido por conta de uma limitação de transporte de carga nos eletrodos. Com isso, tanto os resultados de densidade potência como consequentemente a resistência ou polarização total dos sistemas podem ser interpretados como inalterados com aumento da temperatura, sendo, portanto, mais um indício de que o sistema era limitado por transporte de carga elétrica.

6 Conclusões

Este trabalho teve como objetivo caracterizar uma célula a combustível unitária obtida via método dos precursores poliméricos. Para fabricação do eletrólito foi utilizado zircônia estabilizada com ítria (YSZ) como matéria-prima, óxido de níquel (NiO) e manganita de lantânio (LSM), como ânodo e catodo, respectivamente.

A aplicação do Método dos Precursores Poliméricos (Pechini) na síntese mostrou-se eficaz, alcançando resultados satisfatórios para o processo de obtenção do NiO e da YSZ, pois método originou uma homogeneidade para os componentes do processo. Os dois componentes foram analisados pela análise térmica em estado parcialmente cristalino, o qual indicou a temperatura aproximada de transformação de fase das amostras.

Quando utilizada a YSZ como matéria-prima para a fabricação dos eletrólitos, os resultados obtidos foram satisfatórios, pois as micrografias obtidas através da microscopia eletrônica de varredura permitiram a identificação da estrutura densa desejada a fim de proporcionar uma boa separação os eletrodos.

As amostras de NiO foram levadas para análise de MET com o intuito de confirmar a estrutura nanométrica. Através dessa análise pode-se concluir que em temperaturas superiores a 700 °C as partículas já não apresentavam mais estrutura nanométrica e sim micrométrica, pois estruturas nanométricas apresentam partículas ultrafinas que medem entre 1 a 100 nm, e a partir de 700 °C as partículas variam de 119 a 125 nm.

A utilização da nova metodologia para deposição do suporte poroso nos eletrodos, proporciona a vantagem na diminuição do custo de fabricação das células unitárias e a distribuição uniforme do catalisador em suas superfícies. As análises de MEV e EDS confirmaram a presença de todos os compostos utilizados como suporte, eletrólito, ânodo e catodo, destacando perfeitamente a interface eletrólito/eletrodo.

Da mesma forma que o eletrólito e o suporte poroso (*scaffold*) foram analisados pela microscopia eletrônica de varredura, os eletrodos (ânodo e catodo) também foram submetidos a análise. As micrografias permitiram a visualização da presença do material catalítico na superfície da célula juntamente com a presença dos poros. A quantificação de cada componente presente nos eletrodos foram apresentadas através da análise de EDS, a qual confirmou a presença do NiO/YSZ no ânodo e do LSM/YSZ no catodo.

A célula formada pelo eletrólito YSZ, ânodo (pó TT em 400 °C) e catodo LSM/YSZ (dado de trabalho similar), submetida ao teste de hidrogênio para identificar o desempenho eletroquímico teve como resultado uma performance baixa, pode-se inferir que isso aconteceu devido à alta resistência interna da célula, dificultando a passagem dos íons de

oxigênio para o ânodo, e com isso não houve uma boa conectividade na fronteira trifásica. Para explicar essa perda de conectividade consideramos que o parâmetro responsável foi a estrutura com grande espessura do eletrólito.

Por fim, diante de todo o exposto este trabalho conseguiu cumprir com todos os objetivos propostos. Os resultados obtidos foram favoráveis considerando a estrutura que tivemos para execução de toda a pesquisa. A célula unitária, apresenta a densidade desejada no eletrólito, o suporte necessário para deposição dos eletrodos e os materiais catalíticos em praticamente quase toda a superfície da célula.

Com os resultados obtidos, sugere-se para trabalhos futuros o aumento no diâmetro do eletrólito e a diminuição de sua espessura para facilitar a passagem dos íons de oxigênio entre os eletrodos, e ainda um dispersante que atue melhor que o etanol com o NiO para deposição no ânodo, pois esta foi uma dificuldade na impregnação do ânodo deste trabalho.

Referências

ALMEIDA, d. R. Otimização de anodos para célula a combustível de óxido sólido fabricados por colagem de fitas. 2014. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/handle/1843/SFSA-9M4N6G>>. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 25.

AMADO, R. S. et al. Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 30, n. 1, p. 189–197, 2007. Citado 3 vezes nas páginas 9, 16 e 20.

ANTONIO, S. G. Aplicação da difração de raios x por policristais e do método de rietveld de refinamento de estruturas cristalinas no estudo de polimorfos cristalinos de fármacos. 2010. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/105683>>. Citado na página 41.

ARAUJO, B. B. M. Aplicação de nova metodologia para fabricação de scaffold poroso utilizado nos eletrodos das células a combustível de Óxidos sólidos. 2016. Disponível em: <https://fga.unb.br/articles/0001/6699/TCC_Bruna_Bianca_Machado_Araujo_100054056.pdf>. Citado 9 vezes nas páginas 16, 21, 23, 25, 27, 29, 30, 34 e 45.

BRITO, a. G. Caracterização superficial de nanopartículas de batio3 preparado pelo método dos precursores poliméricos. Politécnica da Universidade de S. Paulo, 2010. Citado na página 33.

CAMPARIN, R. H. et al. Avaliação da eficiência de uma célula a combustível estacionária de ácido fosfórico. *Química Nova*, POLIMERO ISOLUVEL, v. 30, n. 7, p. 1523, 2007. Citado na página 23.

CARRETE, e. a. Células de combustível princípios, tipos, combustíveis e aplicações. CHEMPHYSICHEM, 2000. Citado 3 vezes nas páginas 21, 23 e 24.

CELA, B. Síntese e caracterizaÇÃo de nio-cgo para anodo e eletrÓlitos sÓlidos a base de cÉria para sofc. 2009. Disponível em: <<https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/12682/1/BeatrizC.pdf>>. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 46.

CHIBA, R. et al. Catodo para célula a combustível de óxido sólido: Síntese e caracterização de manganito de lantânio dopado com estrôncio. *Revista Matéria*, Repositorio Institucional UNESP, 2007. Citado na página 20.

CONCEICAO, L. Catodos a base de manganita de lantânio dopada com estrôncio para célula a combustível de Óxido sólido: Avaliação de metodologias de síntese e caracterização. 2008. Disponível em: <<http://epqb.eq.ufrj.br/producao-cientifica/>>. Citado na página 28.

CURI, M. O. Modelagem e simulaÇÃo de fenÔmenos interfaciais e eletroquÍmicos em estruturas Ânodo/eletrÓlito para célula a combustível de Óxido sÓlido. 2015. Disponível em: <<http://portal.peq.coppe.ufrj.br/index.php/producao-academica/teses-de-doutorado/2015-1/261-modelagem-e-simulacao-de-fenomenos-interfaciais-e-eletroquimicos-em-estruturas-anodoeletroli>>. Citado na página 17.

- DEDAVID. Microscopia eletrônica de varredura microscopia eletrônica de varredura aplicações e preparação de amostras aplicações e preparação de amostras. 2007. Disponível em: <<http://www.pucrs.br/edipucrs/online/microscopia.pdf>>. Citado na página 45.
- DOYLE, B. T. Towards rational design of solid oxide fuel cell electrodes through surface modification. School of Materials Science and Engineering, 2017. Citado na página 37.
- ESPOSITO, V. e. a. Electrical properties of ysz/nio composites prepared by a liquid mixture technique. 2005. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/36526>>. Citado na página 30.
- FAROU, H. M. E.; CÓTICA, F. L. Síntese de nanopartículas de Óxido de cobalto através do método pechini. 2011. Disponível em: <https://sites.unicentro.br/wp/petfisica/files/2011/11/SIEPE_Maha_2011_1.pdf>. Citado na página 33.
- FLORIO, D. D. et al. Materiais cerâmicos para células a combustível (ceramic materials for fuel cells). *Cerâmica*, SciELO Brasil, v. 50, n. 316, p. 275–290, 2004. Citado 3 vezes nas páginas 16, 25 e 29.
- GOBBO, L. A. Os compostos do clínquer portland: sua caracterização por difração de raios-x e quantificação por refinamento de rietveld. 2003. Disponível em: <www.teses.usp.br>. Citado na página 41.
- GUSSO, C. Preparação, caracterização e propriedades elétricas do eletrólito sólido bace_{0,8y0,2o2,9}. 2008. Disponível em: <<http://www.pipe.ufpr.br/portal/defesas/dissertacao/147.pdf>>. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 28.
- GÖTZ, M. e. a. Tecnologia de células a combustível. 2000. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422000000400018>. Citado 4 vezes nas páginas 21, 22, 23 e 25.
- IRVINE, J. T. S. e. a. Development of novel anodes for solid oxide fuel cells. 1997. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586197000564>>. Citado na página 25.
- LOPES, G. D. Análise técnica e econômica da inserção da tecnologia de produção de hidrogênio a partir da reforma de etanol para geração de energia elétrica com células a combustível. 2009. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/263838/1/Lopes_DanielGabriel_D.pdf>. Citado na página 32.
- MACHADO, e. a. Quantificação por drx dos componentes carbonosos presentes no pó de balão do alto forno. *Tecnologia Metalúrgica e de Materiais*, 2011. Citado na página 36.
- MARASCHIN, T. G. Preparação de Óxido de grafeno e Óxido de grafeno reduzido e dispersão em matriz polimérica biodegradável. 2016. Disponível em: <http://tede2.pucrs.br/tede2/bitstream/tede/7065/2/DIS_THUANY_GARCIA_MARASCHIN_COMPLETO.pdf>. Citado na página 41.
- MENESES, M. A. R. Microestrutura e propriedades elétricas da zircônia dopada com óxidos mistos de terras raras para aplicação como eletrólito sólido em sensores de oxigênio. 2013. Disponível em: <<https://www.ppmecc.unb.br/downloads/teses/06-13-2013.pdf>>. Citado 6 vezes nas páginas 28, 29, 33, 34, 39 e 57.

- MERLE, e. a. Membranas de troca aniônica para células a combustível alcalinas uma revisão. 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738811003085>>. Citado na página 23.
- MIRANDA, a. a. Processo para a oxidação direta e/ou a reforma interna do etanol, pilha a combustível de óxido sólido utilizada para a oxidação direta e/ou a reforma interna de etanol, catalisador e anodo eletrocatalisador multifuncional para a oxidação direta e/ou a reforma interna direta do etanol. INPI, 2009. Citado na página 17.
- MIRANDA, P. E. d. V. Análise prospectiva da introdução de tecnologias alternativas de energia nno brasil. Centro de Economia Enegetica e Ambiental, 2003. Citado na página 21.
- NASCIMENTO, A. e. a. Síntese e caracterizaÇÃo de nanoparticulas de nio pelo mÉtodo pechini. 2009. Disponível em: <<https://www.osti.gov/etdweb/servlets/purl/21513764>>. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 33.
- NOBREGA, S. D. d. Fabricação e testes de células a combustível de óxido sólido a etanol direto usando camada catalítica. 2013. Disponível em: <<https://teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-15042013-095824/publico/2013NobregaFabricacao.pdf>>. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 30.
- PAPURELLO, D. et al. Sulfur poisoning in ni-anode solid oxide fuel cells (sofcs): Deactivation in single cells and a stack. *Chemical Engineering Journal*, v. 283, p. 1224 – 1233, 2016. ISSN 1385-8947. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894715011730>>. Citado 3 vezes nas páginas 9, 26 e 27.
- PEREIRA, A. L. Viabilidade na produção de hidrogênio através da reação entre o alumínio e a água em meio alcalino. 2017. Disponível em: <<http://bdm.unb.br/handle/10483/20410>>. Citado 3 vezes nas páginas 11, 31 e 32.
- RAISTRICK, I. Diaphragms, separators, and ion-exchange membranes. Proceedings of the Symposium, 1986. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 25.
- SARRUF, B. J. M. CaracterizaÇÃo microestrutural de anodo de pilha a combustível de Óxido sólido utilizando tÉcnicas de processamento de imagens e feixe de Íons focalizado. 2013. Disponível em: <file:///C:/Users/User/Downloads/2013-MSc-PEMM-Bernardo_Jordao_Moreira_Sarruf.pdf>. Citado 3 vezes nas páginas 17, 24 e 29.
- SILVA, C. A. Desenvolvimento de anodo para conversÃo eletroquímica de metano em hidrocarbonetos c2 para utilizaÇÃo em pilhas a combustível de Óxido sólido. Tese Doutorado COPPE, UFRJ, 2015. Citado na página 16.
- SILVA, M. et al. Preparação e avaliação de célula a combustível do tipo pacos unitária com anodo a base de níquel e cobalto. *Revista Matéria*, SciELO Brasil, v. 12, n. 1, p. 72–85, 2007. Citado 3 vezes nas páginas 20, 24 e 32.
- SILVA, M. A. O. d. Estudos eletroquímicos de eletrólise a membrana polimérica para produção de hidrogênio. 2011. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-24082011-140854/pt-br.php>>. Citado na página 31.

SOUZA, L. F. de M. Síntese, caracterização e processamento com tecnologia de baixo custo de Ânodo nio/reysz utilizado em células combustíveis do tipo sofc's. 2018. Disponível em: <http://bdm.unb.br/bitstream/10483/21548/1/2018_LaysFurtadoDeMedeirosSouza_tcc.pdf>. Citado na página 49.

SUN; STIMMING. Avanços recentes em ânodos em células de combustível de óxido sólido. 2007. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/222523877_Recent_Anode_Advances_in_Solid_Oxide_Fuel_Cells>. Citado na página 26.

TABUTI, F. e. a. Desenvolvimento e testes de células a combustível suportadas pelo anodo com eletrólitos depositados por spin-coating. Revista Matéria, 2013. Citado na página 26.

VARGAS, A. R. e. a. Hidrogênio: O vetor energético do futuro? 2006. Disponível em: <<https://www.ipen.br/biblioteca/2006/eventos/15435.pdf>>. Citado na página 31.

WILLIAMS, M. C. Manual de célula de combustível. Departamento de Energia dos EUA, 2002. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 20.

YAMAMOTO, O. Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects. *Electrochimica Acta*, v. 45, n. 15, p. 2423 – 2435, 2000. ISSN 0013-4686. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468600003303>>. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 24.

YOON, S. S. e. a. Coelectrolysis of steam and co2 in a solid oxide electrolysis cell with ceramic composite electrodes. 2014. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/261103236_Coelectrolysis_of_steam_and_CO2_in_a_solid_oxide_electrolysis_cell_with_ceramic_composite_electrodes>. Citado na página 24.