



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**OTIMIZAÇÃO DO ANODO DE CÉLULAS A
COMBUSTÍVEL DO TIPO PACOS**

Thiago de Bastos França Freire

**Belo Horizonte - MG
2010**



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**OTIMIZAÇÃO DO ANODO DE CÉLULAS A
COMBUSTÍVEL DO TIPO PACOS**

Thiago de Bastos França Freire

Monografia apresentada ao Curso de
Química Tecnológica do CEFET-MG como
parte das exigências da disciplina Trabalho
de Conclusão de Curso II (TCC II).

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Clausymara Lara
Sangiorgie

Banca Examinadora:

**Prof^a Dra. Clausymara Lara Sangiorgie
Prof. Dr. Claudinei Rezende Calado
Prof. MSc . Marcelo Machado Viana**

Monografia aprovada 15/07/2010

**Belo Horizonte - MG
2010**

AGRADECIMENTOS

Deus, obrigado por estar sempre presente em minha vida e por colocar em meu caminho pessoas que me ajudaram e as quais hoje eu posso agradecer.

Agradeço aos meus queridos pais pelos ensinamentos, incentivos, amor e atenção dedicados a mim. Ao meu irmão, maior companheiro, pela proteção e carinho e a minha família por ser meu alicerce e fonte de inspiração.

À minha orientadora, Dr^a Clausymara Sangiorge, por toda sua confiança e ensinamentos novamente em outra etapa da minha vida.

À minha namorada Lídia Pessoa, pelo incentivo, apoio e por estar sempre presente para me ouvir.

Aos meus queridos companheiros de trabalho da Colauto, Fiat, Henkel, PPG, Dupont e Basf, pela motivação nesta etapa tão difícil da minha vida.

A todos os pesquisadores do Laboratório de Materiais e Pilhas à Combustível (LaMPaC), principalmente à professora Dr^a. Rosana Zacarias e ao professor Dr. Tulio Matencio pela oportunidade de trabalhar durante dois anos em um dos grupos de pesquisa mais importante do país.

Às pesquisadoras Rosângela Ferreira, Mariana de Brito, Hosane Tarôco, Cíntia Fonseca e Rose Marie, obrigado por todas as horas gastas comigo, por estarem presentes em todo o trabalho e por tudo que fizeram por mim.

Ao CEFET-MG e a todos os professores pelos ensinamentos e oportunidades.

Aos meus queridos amigos que sempre me apoiaram e torceram por mim.

RESUMO

A tecnologia das células a combustível vem se tornando uma das alternativas para as fontes de produção de energia elétrica convencionais. Ela é capaz de produzir energia elétrica e térmica através da transformação de energia química de compostos bastante específicos. Além disso, é possível a fabricação de pequenas e silenciosas centrais elétricas de distribuição com grande eficiência energética e aplicação da tecnologia em aparelhos eletrônicos e automóveis.

Trabalhos realizados pelo grupo LaMPaC durante dois anos, possibilitaram o desenvolvimento de materiais e rotas de sínteses totalmente inovadoras. Trata-se do desenvolvimento de uma tecnologia nova e de grande importância para a economia mundial. O objetivo principal das pesquisas desenvolvidas foi a otimização dos compostos utilizados no anodo das células a combustível do tipo PACOS (Pilha a combustível de óxido sólido). Novas rotas de síntese dos pós de YSZ (zircônia estabilizada com ítria) e NiO (óxido de níquel) foram desenvolvidas, permitindo uma redução dos custos de produção, redução do tempo de síntese e aumento no desempenho do protótipo. O grupo também conseguiu o desenvolvimento de um anodo com uma maior porosidade através da utilização de carvão ativado na sua formulação, permitindo um melhor rendimento. As inovações realizadas durante dois anos de pesquisa não serão minuciosamente relatadas devido serem inovações ainda em processos de obtenção de patente.

Palavras-chave: célula a combustível, PACOS, anodo, YSZ.

LISTA DE ABREVIATURAS

AFC – ALKALINE FUEL CELL

CEFET – CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA

CEMIG – COMPANHIA ENERGÉTICA DE MINAS GERAIS

DMFC – DIRECT METHANOL FUEL CELL

EI – ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

LaMPaC – LABORATÓRIO DE MATERIAIS E PILHAS À COMBUSTÍVEL

LSM – STRONTIUM-DOPED LANTHANUM MANGANITE

MET – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

MEV- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

MFO – MENHADEN FISH OIL

PACOS – PILHA À COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

PAFC – PHOSPHORIC ACID FUEL CELL

PEFC – POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL

PNGV – PARTNERSHIP FOR A NEW GENERATION OF VEHICLES

SOFC – SOLID OXIDE FUEL CELL

TCC – TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

UFMG – UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

USCAR – UNITED STATES COUNCIL FOR AUTOMOTIVE RESEARCH

DRX – DIFRAÇÃO DE RAIOS X

YSZ– YTTRIA-STABILIZED ZIRCONIA

LISTA DE FIGURAS E FLUXOGRAMAS

- Figura 1: Experimento de Groove para célula a combustível.
- página 8
- Figura 2: Esquema representativo de uma célula a combustível.
- página 9
- Figura 3: Representação esquemática das variações de voltagem com a corrente de uma célula a combustível.
- página 11
- Figura 4: Esquema representativo de uma célula a combustível de metanol direto.
- página 15
- Figura 5: Diagrama de uma célula a combustível do tipo PACOS, baseada na condução de íons de oxigênio
- página 19
- Figura 6: Imagem obtida por MEV mostrando a elevada porosidade do anodo em relação ao eletrólito.
- página 21
- Figura 7: Comparação dos espectros entre as amostras de NiO (óxido de níquel) obtidas pelos processo de desidratação térmica e arraste químico seguido de desidratação térmica.
- página 28
- Figura 8: Micrografia obtida por MEV de anodo com 0% de carbono sinterizado a 1350°C com aumento de 5000X.
- página 30
- Figura 9: Micrografia obtida por MEV de anodo com 8% de carbono sinterizado a 1350°C com aumento de 5000X.
- página 31
- Figura 10: Micrografia obtida por MEV de anodo com 16% de carbono sinterizado a 1350°C com aumento de 5000X.
- página 31

LISTA DE TABELAS E QUADROS

- Tabela 1: Comparação entre células galvânicas e eletrolíticas.
- página 8
- Tabela 2: Principais diferenças entre os tipos de célula a combustível.
- página 16
- Tabela 3: Porosidades obtidas em relação à porcentagem de carbono utilizado no anodo.
- página 30

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	i
RESUMO	ii
LISTA DE ABREVIATURAS.....	iii
LISTA DE FIGURAS E FLUXOGRAMAS	iv
LISTA DE TABELAS E QUADROS	v
1.INTRODUÇÃO	1
2.OBJETIVOS.....	6
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA - CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	7
3.1.HISTÓRIA.....	7
3.2.PRINCÍPIOS BÁSICOS.....	8
3.3.TIPOS DE CÉLULAS	13
3.4.APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS	17
4.INOVAÇÕES TECNOLÓGICAS DO LAMPAC.....	19
5.METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	22
5.1.ALTERAÇÃO NO PROCESSO DE OBTENÇÃO DO YSZ	22
5.2.ALTERAÇÃO NO PROCESSO DE OBTENÇÃO DO ÓXIDO DE NÍQUEL	24
5.3.UTILIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO PARA AUMENTO DA POROSIDADE DO ANODO	24
6.RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	25
6.1.OTIMIZAÇÃO DO YSZ	25
6.2.OTIMIZAÇÃO DO ÓXIDO DE NÍQUEL	27
6.3.AUMENTO DA POROSIDADE DO ANODO	29
7.CONCLUSÃO.....	32
8.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	34

1. INTRODUÇÃO

A descoberta de bolsões de petróleo no ano de 1857 nos Estados Unidos proporcionou à sociedade o primeiro contato com o termo poluição em termos alarmantes. A descoberta proporcionou um crescimento exponencial no desenvolvimento industrial, não só nos EUA, mas em todas as civilizações que já contemplava a ideologia de expansão comercial. Neste período o homem saltou para uma nova era, o mundo industrializado voltado para desenvolvimento de materiais, que trouxe para as grandes potências além do desenvolvimento econômico, a poluição exacerbada. A partir da descoberta desta nova fonte energética, a sociedade passou além de destruir as reservas naturais, sobrecarregar o meio ambiente com emissão de poluentes [1]. Este fato pode ser considerado o início da conscientização humana em relação à poluição ambiental, mas não foi o início do desgaste ambiental por parte do homem. O ser humano desde cedo começou a destruir a natureza. Milhares de anos atrás, quando diversas atividades econômicas primitivas, como agricultura, cerâmica e manufatura de ferramentas de metal, tiveram seu início. O desgaste se alarmou realmente há cerca de 250 anos, quando a Revolução Industrial iniciou-se e a influência do homem sobre os recursos naturais atingiu níveis de atividade preocupantes. O desenvolvimento do carvão, da mineração e o surgimento da máquina a vapor aceleraram o crescimento das diversas indústrias, as quais, por sua vez, contribuíram não só para melhorar a qualidade de vida das pessoas, mas o crescimento da população.

O crescimento industrial influenciou de forma prejudicial o meio ambiente. Em nossa corrida sem fim por um mundo de mais e mais competição, esquecemos de usar a tecnologia e o conhecimento científico para conservar o ambiente natural. Em vez disso, as pessoas que viveram sob o fumo denso das chaminés, orgulhavam-se dessas imagens como símbolo de prosperidade de sua comunidade ou país. Com o progresso industrial conjuntamente ao crescimento populacional, problemas sociais tais como falta de alimentação nos países em desenvolvimento, falta de residências capazes de atender à demanda por moradia, além da poluição

ambiental por indústrias, em muitos países se tornaram freqüentes. Desses sérios problemas sociais, a poluição ambiental emergiu nos anos recentes como um problema que convida à ação de países dentro de uma visão internacional, posto que não existem fronteiras nacionais quando se trata de poluição ambiental ou de um tipo de destruição que se propaga gradualmente por todo o planeta.

Com a função de minimizar o aquecimento global, novas tecnologias de fontes energéticas alternativas são fundamentais para o progresso futuro. Estas fontes energéticas também conhecidas como energia renovável são obtidas de fontes naturais virtualmente inesgotáveis; algumas pela imensa quantidade de energia que contém, e outras porque são capazes de regenerar-se por meios naturais [2]. As células a combustíveis são fontes energéticas que vem ganhando cada vez mais espaço devido o seu alto rendimento e seu baixo potencial de poluição [1]. O mecanismo pode ser aplicado em sistemas de emergência, em zonas onde não existe rede elétrica, em aparelhos portáteis, em estações de distribuição de energia como em indústrias e em veículos automotores muitas vezes sem modificações mecânicas [3].

São inúmeras aplicações para as células a combustível, alternativas que proporcionariam um grande valor de redução de poluentes para o meio ambiente, gerados por alternativas tradicionais de fornecimento de energia. Mas por se tratar de uma tecnologia em desenvolvimento, atualmente o uso desta fonte energética é quase inviável. O processo de desenvolvimento de cada etapa de um protótipo implica na utilização de uma mão de obra altamente capacitada para manipulação e síntese dos compósitos necessários. A mão de obra necessária implica na utilização de conhecimento de várias áreas. Pesquisadores amplamente qualificados são de extrema importância para o aperfeiçoamento de partes específicas dos projetos. A escassez de mão de obra acaba atrasando o desenvolvimento tecnológico nesta área. Muitos desafios na área técnica ainda existem, e para isso vários grupos de pesquisa vêm surgindo em universidades para acelerar o desenvolvimento. Um dos maiores desafios nos grupos de pesquisas são os custos operacionais. Por se tratar de uma tecnologia nova, as células a combustível ainda são muito cara. Uma razão chave para este elevado custo é que não se estão fazendo suficiente em

número para permitir economias de escala. Uma comparação pode ser feita com o modelo T Ford. Quando o surgimento do automóvel ocorreu, poucas unidades eram produzidas. Conseqüentemente o valor final do produto era elevado. Com o desenvolvimento da produção em massa o modelo tornou-se mais acessível **[3]**. O mesmo pode ocorrer com as células a combustível. Esta nova tecnologia deve ser difundida para o meio científico como vem ocorrendo. Os vários grupos de pesquisas, em sua maioria formados com união de centros de pesquisas e empresas na área de tecnologia, tanto indústrias automobilísticas como indústrias energéticas procuram cada vez mais, obter o apoio tanto financeiro quanto tecnológico de instituições governamentais quanto empresas de grande porte. Países como Alemanha, Estados Unidos e Japão são nações com grandes avanços na tecnologia das células a combustível, sendo capazes de produzir vários sistemas com o uso da nova fonte energética. O resultado do sucesso na área das células a combustível nestes países deve-se ao apoio de grandes montadoras nas pesquisas, bastante diferente dos grupos de pesquisa que tem como barreira no desenvolvimento tecnológico as dificuldades financeiras.

Mudanças devem ocorrer para proporcionar o avanço científico na área. O apoio do governo pode outorgar um momento duradouro para o desenvolvimento tecnológico. Algumas agências de governo ao redor do mundo estão fazendo sua parte no fornecimento de capital para desenvolvimento de projetos. Em janeiro de 2002, o secretário de Energia dos Estados Unidos, Spencer Abraham anunciou uma nova associação de cooperação em pesquisa automotriz, chamada FreedomCAR, com o Conselho para a Pesquisa Automotriz dos EUA (USCAR), e três grandes fabricantes de automóveis, Ford, General Motors e Daimler Chrysler. Este programa estabelecido pelo governo norte americano foi um grande passo para o desenvolvimento desta tecnologia no país, pois substituiu a Associação para uma Nova Geração de Veículos (Partnership for a New Generation of Vehicles - PNGV) e levará adiante os veículos com célula a combustível, assim como arcará com os gastos relacionados com a criação de infra-estrutura, o que vem sendo o maior impedimento para o desenvolvimento de novos projetos por todas as universidades **[4]**.

Há uma disputa entre os grupos de pesquisa e empresas para o desenvolvimento de células mais eficientes de acordo com o tipo de

aplicação. Esta disputa acaba proporcionando grandes descobertas em intervalos de tempo pequeno. Tomando como base os artigos científicos publicados relacionados a área de célula a combustível, vemos que o crescimento acaba sendo exponencial. Na UFMG localiza-se a sede do grupo LaMPaC, Laboratório de Materiais e Pilhas à Combustível, grupo de pesquisa formado a partir da parceria entre UFMG e CEMIG. O LaMPaC é um dos poucos grupos de célula a combustível no país que já possui resultados expressivos em relação ao desenvolvimento de novas tecnologias. Os trabalhos desenvolvidos no LaMPaC são voltados, principalmente, para o desenvolvimento e caracterização físico-química de materiais. Os primeiros trabalhos do grupo datam de 1988 e envolveram a síntese de materiais cerâmicos para eletrólitos sólidos e a caracterização dos mesmos via espectroscopia de impedância (EI). Atualmente o grupo vem atuando em quatro linhas de pesquisa principais: pilhas à combustível, biomateriais, eletroquímica e filmes cerâmicos. A área de pesquisa do LaMPaC envolvendo células a combustível, trabalha com células a combustível de óxido sólido, cuja sigla é SOFC em inglês ou PACOS em português. Este tipo de célula por ser composta por óxidos sólidos, que são mais resistentes a altas temperaturas do que as outras células, funcionam na gama de temperatura entre os 600 e os 1000° C, possibilitando assim velocidades de reação elevadas sem a utilização de catalisadores nobres **[5 e 6]**. Nas células do LaMPaC o eletrólito utilizado é um metal óxido, sólido e não poroso, Y₂O₃ estabilizado em ZrO₂. Na gama de temperaturas elevadas de funcionamento, os íons de oxigênio são transportados do anodo para o catodo. O grande interesse em células a combustível está essencialmente baseado no alto grau de eficiência da conversão da energia química do combustível em eletricidade, e este alto rendimento só é possível com a construção de uma célula com todos os componentes adequados. Por isto é fundamental o estudo minucioso em cada componente da célula, desde a microestrutura dos componentes do eletrólito e anodo até o tipo de metal utilizado na estrutura externa dos interconectores **[3]**.

Todas as células a combustível são constituídas por dois eletrodos, um positivo e outro negativo, designados por catodo e anodo, respectivamente. Igualmente, todas as células têm um eletrólito, que tem a função de transportar os íons produzidos no anodo, ou no catodo, para o

eletrodo contrário, e um catalisador, que acelera as reações eletroquímicas nos eletrodos. Vários empacotamentos de anodo, catodo e eletrólito formam a célula, que é acoplada em interconectores juntamente com o auxílio de gasket e selantes. Cada parte da célula tem uma função específica no funcionamento correto de todo o conjunto. Desse modo, o estudo de cada elemento proporciona resultados expressivos no rendimento da célula. O anodo, parte mais porosa da célula combustível, apresenta maior grau de interferentes. Por isso, é de grande importância o estudo e a caracterização do material que o constitui para obtenção de propriedades adequadas para o funcionamento da célula. A porosidade é uma propriedade em constante estudo devido às reações de formação de gases. Além de sua elevada porosidade, ele deve ter uma estabilidade cristalográfica na temperatura de uso e uma estabilidade química e eletroquímica em relação às atmosferas redutoras. O problema é que quanto maior a porosidade, menor é a resistência do material, e quanto mais poroso melhor **[2 e 6]**.

No estudo das células a combustível, o desenvolvimento de rotas de síntese de compósitos de anodo e a modelagem do composto são desafios constantes. Vários estudos relacionados a este componente vêm ganhando destaque mundialmente conhecido no meio acadêmico. O LaMPaC desenvolveu metodologias experimentais, que ainda devem ser amplamente testadas, para comprovação científica de bom desempenho. Essas metodologias servem de base para o aprimoramento das idéias, proporcionando o estudo minucioso das alternativas capazes de fornecer um protótipo com um melhor desempenho.

2.OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é mostrar de maneira clara e objetiva a importância da busca de novas fontes energéticas, tomando como foco principal o uso de células a combustível. O trabalho mostra estudos inovadores relacionados às propostas de otimização do anodo de células a combustível do tipo óxido sólido (PACOS). Foi possível o desenvolvimento de novas rotas de síntese dos principais compósitos utilizados no anodo, além da obtenção de um anodo com uma maior porosidade, o que é de fundamental importância para a obtenção de um elevado desempenho nos protótipos. Experimentos realizados pelo grupo LaMPaC (Laboratório de Materiais e Pilhas à Combustível) na Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) demonstram a importância de investimentos neste ramo de pesquisa, onde praticamente o estudo de cada componente, seja do anodo, catodo, eletrólito ou até mesmo componentes estruturais como gasket e interconectores podem agregar rendimentos expressivos ao protótipo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

3.1. HISTÓRIA

A produção de energia elétrica vem cada vez mais se tornando um agravante problema para a sociedade. Quando se trata de energia, logo pensamos nas grandes hidrelétricas, que produzem milhares de megawatts. Poucos dão importância à energia elétrica produzida por pequenas pilhas e baterias, que acionam equipamentos portáteis, essenciais para todos.

Caminhando junto com o desenvolvimento social, são observados os impactos ambientais cada vez mais intensos. Nos próximos anos uma nova tecnologia de geração limpa de energia elétrica ganhará espaço em todas as aplicações que são necessárias uso de fontes energéticas. Esta tecnologia, envolve as células a combustível, ou pilhas à combustível, baseia-se em dispositivos silenciosos, capazes de transformar a energia química em energia elétrica sem prejuízos ambientais.

Apesar da associação das células a combustível às tecnologias modernas, livros britânicos mostram que o princípio de funcionamento destas células foi descoberto a mais de 150 anos. Documentos comprovam que a tecnologia das células a combustível é anterior a do motor de combustão interna. A história iniciou-se no ano de 1839 por intermédio de um jurista Britânico e cientista, de nome William Robert Grove (1811-1896). A partir de experimentos, Grove descobriu que a eletrólise da água em ácido sulfúrico diluído era reversível, ou seja, utilizando dois eletrodos de platina parcialmente mergulhados em uma solução aquosa ácida, e com a parte restante isolada separadamente por dois reservatórios contendo oxigênio e hidrogênio. Grove conseguiu verificar que o sistema produzia trabalho elétrico, e que ao combinar em série, diversas células deste tipo, podia produzir corrente elétrica suficiente para fazer a eletrólise da água (figura 1). Grove designou o aparelho descoberto como sendo uma bateria gasosa – a primeira célula a combustível [7].

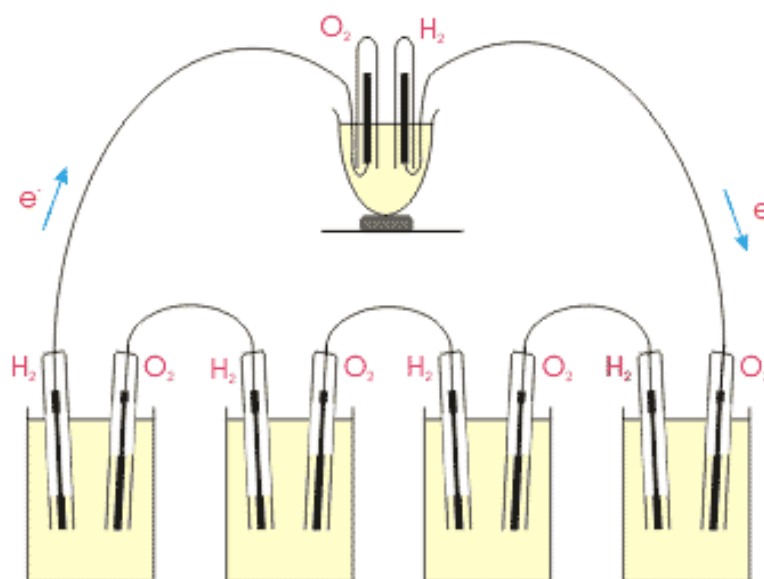


Figura 1 : Experimento de Grove para célula a combustível.

Fonte: *Brasil H2 Fuel Cell Energy*

3.2. PRINCÍPIOS BÁSICOS

Podemos definir células a combustível como células galvânicas nas quais a energia de Gibbs de uma reação química é transformada em energia elétrica por meio da geração de uma corrente, como representado na tabela 1. Atualmente o combustível mais utilizado para proporcionar correntes de interesse prático é o hidrogênio, por ser um gás e conseqüentemente de fácil manipulação nos protótipos.

Tabela 1: Comparação entre células galvânicas e eletrolíticas.

Parâmetro	Célula galvânica	Célula eletrolítica
Transformação	química → elétrica	elétrica → química
Tendência termodinâmica	espontânea	não espontânea
ΔG	<0	>0
Polaridade dos eletrodos		
Anodo	-	+
Catodo	+	-
Tipo de célula	auto-impulsionada	impulsionada

Fonte: *Química Nova na Escola – Célula a Combustível*

A estrutura básica de todas as células a combustível é semelhante para todos os modelos estudados (Figura 2). A célula unitária consiste em dois eletrodos porosos, cuja composição depende do tipo de célula, separados por um eletrólito e conectados por meio de um circuito externo. Na montagem os eletrodos são expostos a um fluxo de gás ou líquido, para suprir os reagentes [2].

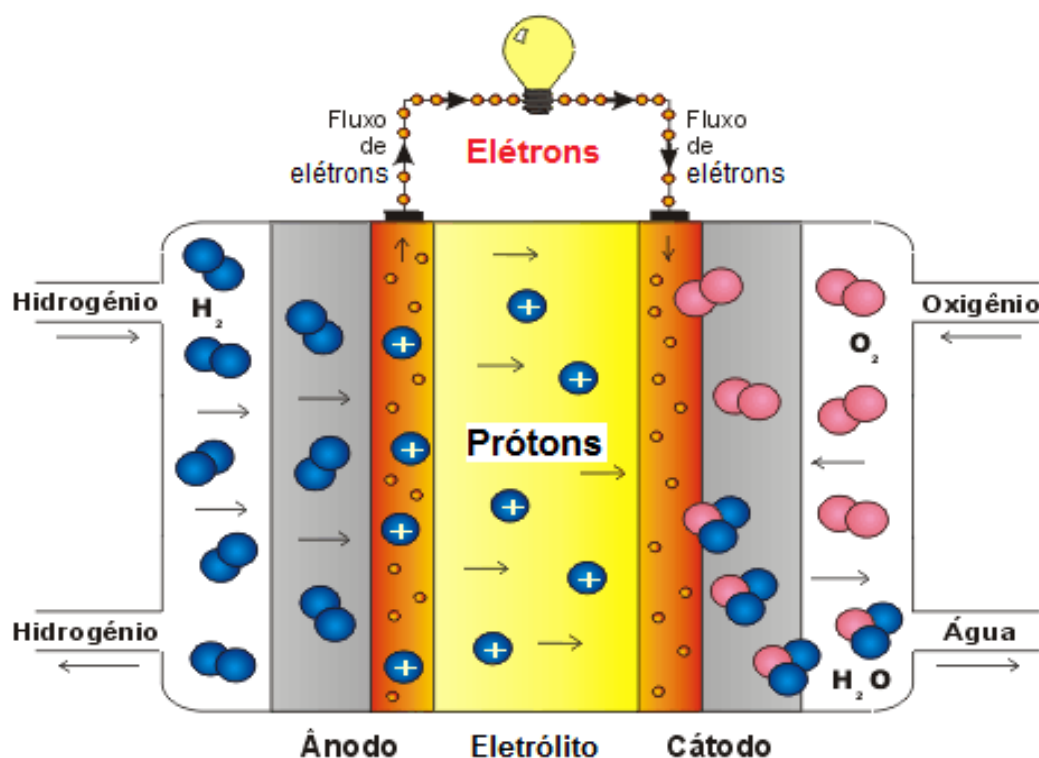
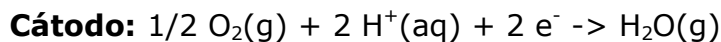
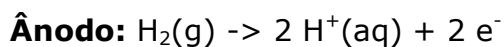


Figura 2 : Esquema representativo de uma célula a combustível.

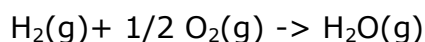
Fonte: *Química Nova na Escola – Célula a Combustível*

De acordo com o mecanismo apresentado acima, o hidrogênio gasoso penetra através da superfície porosa do anodo, dissolve-se no eletrólito e reage nos sítios ativos da superfície do eletrodo, liberando elétrons e formando prótons (H^+). Os elétrons liberados na oxidação do hidrogênio, chegam ao catodo por meio do circuito externo e ali participam da reação de redução do oxigênio. Os prótons formados no anodo são transportados ao catodo, onde reagem formando o produto da reação global desta célula a combustível, a água. Simplificando, nessa célula a combustível a reação que ocorre no anodo é a oxidação do hidrogênio e a reação que ocorre no catodo é a redução de oxigênio, usualmente do ar [7]. Como forma de exemplificar, utilizando o hidrogênio como combustível

e o oxigênio como oxidante, as reações no anodo e catodo na célula a combustível são respectivamente:



Conseqüentemente a reação global da célula a combustível é:



A variação da energia livre de Gibbs (ΔG°) de uma reação redox relaciona-se com a diferença de potencial da célula (ΔE°):

$$\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$$

Sendo:

n: o número de elétrons envolvidos na reação

F: a constante de Faraday

ΔE° : o potencial termodinâmico de equilíbrio

Para a reação global ; $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$, a 25° C
o $\Delta G^\circ = -237\text{KJ/mol}$.

Portanto, o potencial termodinâmico de equilíbrio da célula a combustível para reagentes e produtos em seus estados padrão é:

$$\Delta E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} = 1,23\text{V}$$

Valor que corresponde à diferença dos potenciais de equilíbrio do catodo (E°_c) e do anodo (E°_a):

$$\Delta E^\circ = E^\circ_c - E^\circ_a$$

Podemos relacionar a tensão da célula a combustível com a diferença de potencial dos eletrodos. Em condições de circuito aberto, essa tensão é igual ao valor do potencial termodinâmico de equilíbrio. Quando circula uma corrente, o sistema realiza trabalho elétrico e a tensão da célula a combustível desvia-se do potencial de equilíbrio. Esse desvio em relação ao valor de equilíbrio é denominado sobre-potencial que surge devido à velocidade finita das reações eletroquímicas que ocorrem nos eletrodos.

Em meio ácido, a contribuição ao sobre-potencial associada à cinética das reações é mais importante no catodo, devido à cinética muito lenta da reação de redução de oxigênio. Desvios adicionais são produzidos pela resistência interna do sistema e pela velocidade finita do transporte das espécies reagentes no interior da célula.

À medida que os potenciais dos eletrodos são afetados pela velocidade finita das reações, pelos componentes resistivos do sistema e pela velocidade finita do transporte de massa, a tensão da célula a combustível desvia-se do valor ideal e diminui com o aumento da corrente [7]. As variações de tensão com a corrente são mostradas em forma esquemática na figura 3:

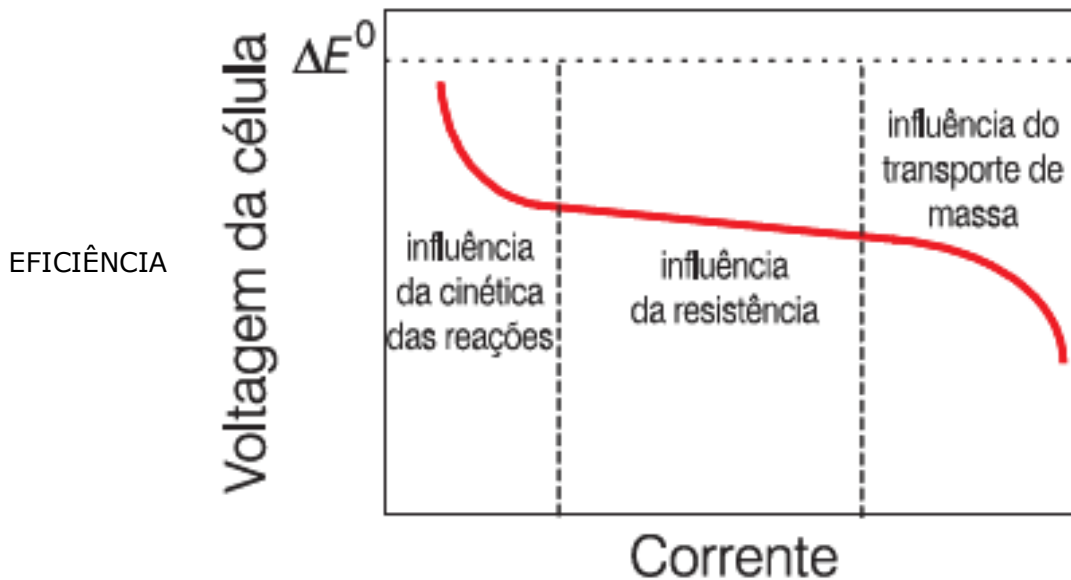


Figura 3: Representação esquemática das variações de voltagem com a corrente de uma célula a combustível.

Na geração termoelétrica, um combustível é simplesmente queimado para produzir calor, que é usado para gerar o vapor que movimenta as turbinas que acionam os geradores elétricos. A eficiência global da conversão de energia química em trabalho foi melhorada até alcançar valores próximos a 35%, mas não se esperam melhoras significativas nesse processo [2]. A percentagem de eficiência teórica das turbinas a vapor e de dispositivos similares é intrinsecamente limitada pela natureza do processo e pode ser calculada pela expressão:

$$\varepsilon(\%) \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} 100\%$$

onde: T1 é a temperatura em kelvin do vapor que entra na turbina
T2 é a temperatura de vapor que sai da turbina

Na prática, T1 e T2 são aproximadamente 800k e 400k, respectivamente. Portanto, a eficiência teórica máxima esperada é próxima a 50%. Efeitos de transporte de calor e atritos mecânicos resultam em um valor de eficiência prática muito menor.

Em contraste, as células a combustível são muito mais eficientes na conversão em trabalho da energia liberada na reação de combustão, porque não são dispositivos térmicos. A energia total liberada em uma reação química e o trabalho útil Máximo que pode ser obtido relacionam-se à variação da entalpia (ΔH) e à variação de energia de Gibbs da reação (ΔG), respectivamente:

ΔH = energia total liberada

ΔG = trabalho útil máximo

Portanto, a fração da energia química dos reagentes que é transformada em energia elétrica esta dada pela relação:

$$\varepsilon = \frac{\text{energia disponível para realizar trabalho}}{\text{energia total liberada}}$$

Ou seja, a eficiência termodinâmica de conversão eletroquímica é:

$$\varepsilon_T = \frac{\Delta G}{\Delta T}$$

As células a combustível são destacadas pela sua alta eficiência em conversão de energia química em energia elétrica em relação às outras formas de conversão. Mas não é somente este alto rendimento que torna esta tecnologia tão admirada. O resultado do funcionamento da célula é a geração de eletricidade, água como produto e calor gerado pela dissipação do sistema, que pode ser reaproveitado. Estes resultados caracterizam a célula a combustível como geradores de energia eficientes e essencialmente não poluentes. Portanto podem ser instaladas sem prejuízo ambiental em regiões com alta densidade populacional, evitando-se o alto custo de instalações de redes de transmissão em longas distâncias. Além disso, as células a combustível utilizam poucas partes móveis, e conseqüentemente, produzem também menor poluição sonora [2].

3.3. TIPOS DE CÉLULAS

Existem vários tipos de células a combustível, classificadas segundo o tipo de eletrólito que utilizam e temperatura de operação. Muitos dos requisitos apresentados pelos sistemas elétricos convencionais implicam desafios técnicos específicos para as células a combustível.

As células a combustível de ácido fosfórico, conhecidas por PAFC (sigla em inglês: phosphoric acid fuel cell), são caracterizadas por um eletrólito de ácido fosfórico concentrado (90 – 100 % m/m). Elas operam em uma faixa de temperatura entre 160°C e 220°C. Atualmente são as células que possuem um maior grau de avanço tecnológico nas linhas de pesquisa [8]. Ao contrário de um eletrólito ácido como encontrado nas PAFC, as células a combustível alcalinas, cuja sigla é AFC (alkaline fuel cell), utiliza como eletrólito uma solução concentrada de hidróxido de potássio (30-50% m/m). A temperatura de trabalho desta célula é abaixo da célula com eletrólito ácido, tendo como média 80 °C. Do ponto de vista de desempenho, são as células mais eficientes atualmente, mas sofrem sérios

problemas, devido a contaminações com CO₂ atmosférico, que reage com o eletrólito formando carbonato. O terceiro tipo de célula a combustível que pertence ao grupo das células que operam em baixa temperatura é a célula a combustível de eletrólito polimérico sólido, PEFC (polymer electrolyte fuel cell), na qual o eletrólito é uma membrana polimérica, como por exemplo o composto Nafion desenvolvido pela DuPont. As PEFC geralmente operam a temperaturas entre 85°C e 105°C **[8]**.

Ao contrário das células do tipo PAFC, AFC e PEFC, existem células que operam a temperaturas elevadas. Nas células a combustível de óxido sólido, ou PACOS (SOFC - solid oxide fuel cell), o eletrólito é um óxido condutor de íons. O material utilizado usualmente é zircônia (ZrO₂) ou um óxido misto contendo óxido de zircônio (ZrO₂) e óxido de ítrio (Y₂O₃). O portador de carga no eletrólito é o íon O²⁻. As PACOS operam à temperaturas da ordem de 800 °C a 1000°C, e a temperatura é alcançada através da montagem dos protótipos no interior de fornos potentes **[9 e 10]**. Outro tipo de célula que opera a elevadas temperaturas é a célula a combustível de carbonatos fundidos, cuja sigla é MCFC (molten carbonate fuel cell) que opera na faixa de 600°C e 800 °C. O eletrólito desta célula é constituído por uma mistura de carbonatos de sódio, de lítio e potássio **[2]**.

Dentro do grupo das células a combustível que operam em baixas temperaturas, existe um subgrupo que é caracterizado por utilizar outro tipo de combustível no processo, o metanol. Problemas relativos ao armazenamento e distribuição do hidrogênio têm levado à procura de combustíveis alternativos, como alcoóis, facilitando a utilização nas células. Existem vários tipos de combustíveis além do hidrogênio, capazes de ser oxidados no anodo, mas o metanol vem sendo a opção mais atrativa devido ao fato de ser produzido a partir de gás natural um recurso renovável. A célula a combustível de metanol direto, DMFC (direct methanol fuel cell) constitui uma exceção à classificação das células baseada no tipo de eletrólito. Nesse caso, a denominação da célula deve-se ao fato de que o combustível utilizado é o metanol, que é introduzido diretamente no anodo **[2]**. A figura a seguir apresenta um esquema de funcionamento deste tipo de célula.

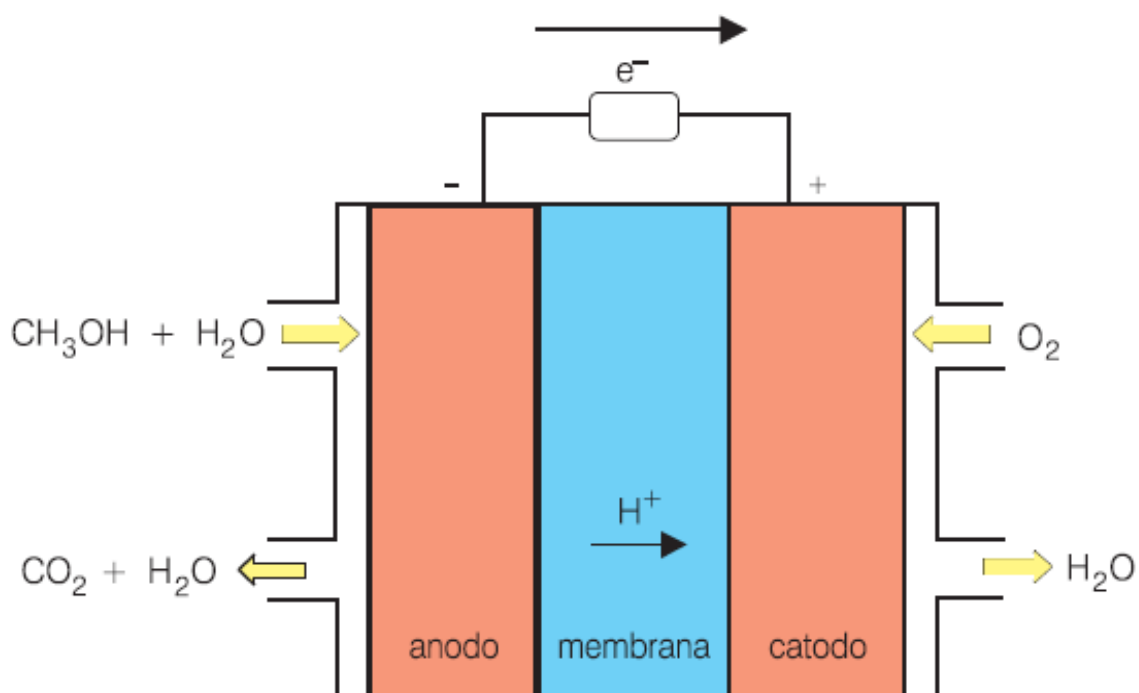


Figura 4: Esquema representativo de uma célula a combustível de metanol direto.

Fonte: Química Nova na Escola – Célula a Combustível

As células a combustível de metanol direto são células baseadas na tecnologia das PEFC, ou seja, o eletrólito é uma membrana, e operam a temperaturas baixas dentre 60 °C e 120 °C [2]. Uma grande vantagem deste tipo de célula é a não exposição à elevadas temperaturas. O fato da célula operar em elevadas temperaturas, como ocorre com as células do tipo PACOS acaba proporcionando um desgaste ao metal em que a célula é montada no protótipo. Elevadas temperaturas acabam oxidando vários tipos de metais. Para evitar esta oxidação ocasionada por altas temperaturas, é necessário utilização de ligas mais nobres, elevando o preço final do protótipo [11].

A tabela a seguir resume as características dos diferentes tipos de células a combustível:

Tabela 2 : Principais diferenças entre os tipos de célula a combustível.

Tipo	Eletrólito (espécie transportada)	Faixa de Temp. (°C)	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Alcalina (AFC)	KOH (OH ⁻)	60 – 90	- Alta eficiência (83% teórica)	- Sensível a CO ₂ - Gases ultra puros, sem reforma do combustível	- Espaçonaves - Aplicações militares
Membrana (PEMFC)	Polímero: Nafion® (H ₃ O ⁺)	80 - 90	- Altas densidade de - Operação flexível	- Custo da membrana potência e eficiência - Contaminação do catalisador com CO	- Veículos automotores e catalisador - Espaçonaves - Mobilidade
Ácido fosfórico (PAFC)	H ₃ PO ₃ (H ₃ O ⁺)	160 - 200	- Maior desenvolvimento tecnológico	- Controle da porosidade do eletrodo - Sensibilidade a CO - Eficiência limitada pela corrosão	- Unidades estacionárias - Unidades estacionárias (100 kW a alguns MW) - Cogeração eletricidade/ calor
Carbonatos fundidos (MCFC)	Carbonatos Fundidos (CO ₃ ²⁻)	650 - 700	- Tolerância a CO/CO ₂ - Eletrodos à base de Ni	- Problemas de materiais - Necessidade da reciclagem de CO ₂ - Interface trifásica de difícil controle	- Unidades estacionárias de algumas centenas de kW - Cogeração eletricidade/ calor
Cerâmicas (SOFC)	ZrO ₂ (O ²⁻)	800 – 900	- Alta eficiência (cinética favorável) - A reforma do combustível pode ser feita na célula	- Problemas de materiais - Expansão térmica - Necessidade de pré-reforma	- Unidades estacionárias de 10 a algumas centenas de kW - Cogeração eletricidade/ calor

Fonte: Brasil H2 Fuel Cell Energy

A partir da tabela verificamos a grande diversidade de materiais empregados nos compósitos de célula a combustível. A natureza dos materiais utilizados nos eletrodos é um detalhe importante, porque é na superfície dos eletrodos que as reações eletroquímicas ocorrem. Os materiais empregados devem apresentar uma elevada atividade eletrocatalítica, favorecendo a cinética das reações eletroquímicas parciais. Um fator de extrema importância é a necessidade do mecanismo ser estável nas condições práticas de operação. Para isso as células a combustível que operam em baixas temperaturas geralmente utilizam anodos e catodos nos quais o material ativo é a platina na forma de nano partículas ancoradas sobre carbono. Já as células a combustível de óxidos sólidos usam atualmente anodos de óxido de níquel e catodos de LSM (LaSrMnO₃) [12].

3.4. APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS

Embora os estudos comprovem que a tecnologia das células a combustível, de conversão de energia química em energia elétrica tenha sido inventada no século XIX, há poucos anos que as aplicações desta tecnologia vem sendo empregadas. Inicialmente as células a combustível foram empregadas com sucesso no programa espacial norte americano nos projetos Gemini, Apollo e ônibus espacial. Nos veículos espaciais as células utilizaram hidrogênio puro como combustível e o tipo de célula empregado eram células de eletrólito polimérico[8].

Atualmente estudos são focados para o desenvolvimento de mecanismos capazes de adaptação destas células em equipamentos, veículos e centrais elétricas estacionárias. Como existem vários tipos de células a combustível, caracterizadas por propriedades distintas, é possível escolher aquela que melhor se adapta ao equipamento a ser empregada.

Principais Aplicações

Centrais elétricas estacionárias: As células a combustível permitem o desenvolvimento de centrais de produção elétricas pequenas, com elevadas eficiências, evitando os custos excessivos envolvidos no desenvolvimento das centrais elétricas convencionais. Isto é possível devido o tamanho da célula não exercer praticamente nenhuma influência sobre a eficiência[13].

Centrais elétricas de distribuição: As centrais elétricas de distribuição com células a combustível são sistemas pequenos e modulares que apresentam a possibilidade de serem implementadas nas proximidades do ponto de utilização. A implementação destas centrais inicialmente apresentam um custo elevado devido à utilização de uma tecnologia nova. No entanto, os custos tendem a diminuir devido ao crescente aumento da capacidade de produção. Os sistemas de células de combustível são caracterizados por emitirem baixos níveis de ruído. Esta qualidade possibilita a sua implementação junto dos pontos de consumo de energia elétrica. Além disto, estes sistemas apresentam igualmente eficiências superiores

comparativamente com outros sistemas convencionais. A eficiência destas centrais pode ainda ser aumentada aproveitando o calor liberado pela água residual produzida **[13]**.

Centrais elétricas estacionárias: As centrais elétricas estacionárias com a utilização da tecnologia das células a combustível podem ser produzidas para desenvolverem potências na gama dos kW até aos MW. Isto é possível devido as células a combustível terem uma eficiência independente do tamanho. Assim as unidades de centrais elétricas podem ser desenvolvidas em um espaço pequeno, mas com uma elevada eficiência, evitando assim custos excessivos **[13]**.

Veículos elétricos motorizados: O principal interesse deste desenvolvimento é a necessidade de meios de transporte menos poluentes e eficientes. Um veículo motorizado que utilize o hidrogênio como combustível não emite qualquer poluente para a atmosfera. Com outros combustíveis, o sistema de células de combustível utiliza um processador para converter esses mesmos combustíveis em hidrogênio, possibilitando um poder de tração elétrica eficiente e com uma emissão praticamente desprezível de gases associados às chuvas ácidas e efeito estufa. Pode-se dizer que este é o foco principal das pesquisas na área de células a combustível. Parcerias entre as principais montadoras e grupos de pesquisas tornou viável os investimentos proporcionando desenvolvimento tecnológico em curto espaço de tempo **[13]**.

Equipamentos elétricos portáteis: O tipo de células a combustível mais utilizadas em equipamentos portáteis são as células de combustível alcalinas e com membrana de permuta protônica. Isto porque estes tipos de células são as que apresentam uma maior independência da performance em relação ao tamanho, característica extremamente necessária, já que a tendência global é a utilização de equipamentos elétricos portáteis cada vez menores. Os combustíveis com maior potencialidade de utilização são o metanol e o etanol, devido a sua facilidade de armazenamento e abastecimento **[13]**.

4. INOVAÇÕES TECNOLÓGICAS DO LAMPAC

A área de pesquisa do grupo LaMPaC é sobre células a combustível de óxido sólido, cuja sigla é SOFC em inglês ou PACOS em português. Este tipo de célula por ser constituída por óxidos sólido são mais resistentes a altas temperaturas do que as outras células. As células desenvolvidas pelo grupo funcionam na faixa de temperatura entre os 600 e os 1000° C, possibilitando assim velocidades de reação elevadas sem a utilização de catalisadores nobres. Nas células do grupo LaMPaC o eletrólito utilizado é um óxido metálico, sólido e não poroso, Y_2O_3 estabilizado por ZrO_2 . Nas temperaturas elevadas de funcionamento, os íons de oxigênio são transportados do catodo para o anodo, como representado na figura 5. Processo de deslocamento de íons reverso ao apresentado na figura 2. [14].

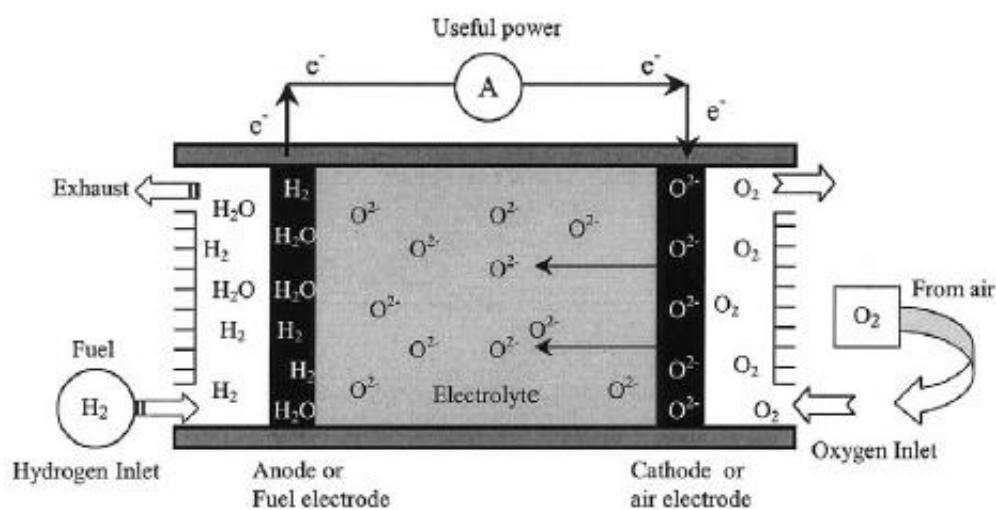


Figura 5: Diagrama de uma célula a combustível do tipo PACOS baseada na condução de íons de oxigênio.

Fonte: Química Nova na Escola – Célula a Combustível

O grande interesse em células a combustível fundamenta-se no alto grau de eficiência da conversão da energia química dos combustíveis em eletricidade, e este alto rendimento só é possível com a construção de uma

célula com todos os componentes adequados. Por isto é fundamental o estudo minucioso em cada componente da célula, desde a microestrutura dos componentes do eletrólito e anodo até o tipo de metal utilizado na estrutura externa **[5]**.

O anodo da célula a combustível é um material caracterizado pelas propriedades cerâmicas e elevada porosidade, consequência dos compostos YSZ 8% (zircônia estabiliza por ítria) e NiO (óxido de níquel) **[2]** **[6]**. O YSZ (zircônia estabiliza por ítria) é um material de grande potencial de pesquisa por se tratar de um composto fundamental para o desempenho da célula a combustível e por se tratar de um material de elevado valor econômico. Atualmente existe apenas um grupo de pesquisa capaz de produzir o YSZ (zircônia estabiliza por ítria) com os padrões adequados para um bom desempenho de uma célula. Este grupo, denominado TOSOH está localizado no Japão e é responsável pela comercialização do YSZ (zircônia estabiliza por ítria) para quase todos os grupos de pesquisa no mundo. O LaMPaC é um grupo que desde o começo da sua linha de pesquisa na área das PACOS teve interesse de desenvolver uma rota de síntese e aperfeiçoamento do YSZ (zircônia estabiliza por ítria) para garantir a não dependência de importação ao produto japonês. Uma importante linha de pesquisa que vem sendo desenvolvida no LaMPaC com grande potencial de resultados favoráveis envolve desidratação de precipitados durante a síntese de YSZ (zircônia estabiliza por ítria). Várias formas de desidratação vem sendo testadas, mas o meio mais promissor é a utilização de liofilizadores para retirada da umidade. Experimentos com diversos equipamentos e análises estruturais podem demonstrar a obtenção de um YSZ (zircônia estabiliza por ítria) com padrões de qualidade aceitáveis para compósitos de células a combustível **[15]**.

Outro reagente de grande potencial de pesquisa é o óxido de níquel. O composto pode ser obtido por rotas de desidratação de nitrato de níquel hexahidratado via desidratação alcoólica ou somente pelo aquecimento com a utilização de muflas e estufas. Difractometria de Raios-X podem mostrar o comportamento estrutural do óxido obtido pelas duas vias de desidratação. Testes devem ser realizados para verificar se a estrutura do composto tem influências no desempenho final do anodo e definir a rota mais economicamente viável **[3]**.

Existem outros materiais essenciais para o desempenho do anodo, como plastificantes, estabilizantes e formadores de poros [2]. Os formadores de poros tem a função de aumentar a porosidade do anodo fundamental para o compósito e a propriedade de formar caminhos contínuos de poros, oferecendo assim caminhos para a condução de íons de oxigênio sobre a superfície da rede de níquel, bem como a dos elétrons e gases[3].

Um material de baixo valor econômico é o carvão ativado, e é um material que pode ser utilizado para aumentar a porosidade do anodo. O composto deve ser adicionado durante a elaboração da lama do anodo mas durante o processo de tratamento térmico ele acaba sendo eliminado durante o processo de aquecimento a uma elevada temperatura, formando assim poros no local onde estava localizado. Experimentos devem ser realizados para verificar a concentração adequada do material a ser utilizado sem provocar uma elevada diminuição de resistência da placa de anodo. Análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) podem mostrar a porosidade do material e com o auxílio de programas computacionais a porosidade pode ser calculada, como representado na figura abaixo [6]:

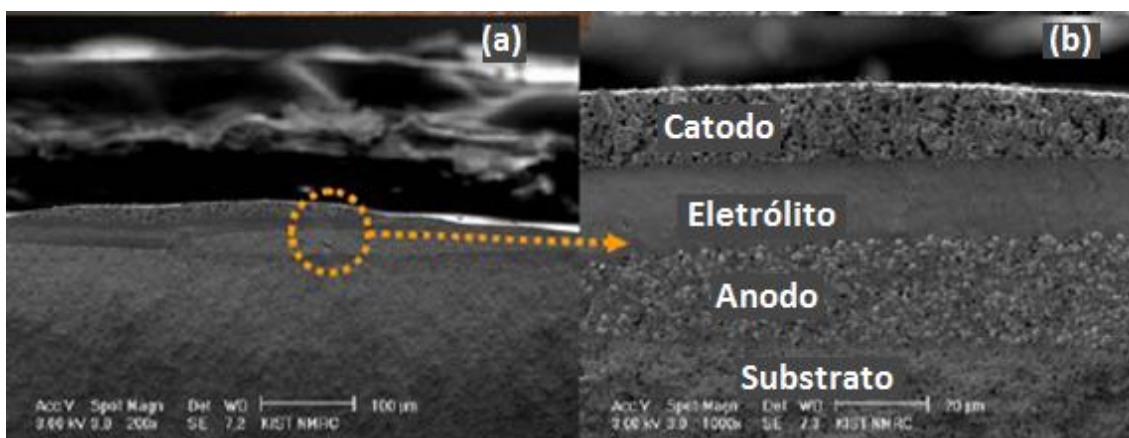


Figura 6: Imagem obtida por MEV mostrando a elevada porosidade do anodo em relação ao eletrólito.

O anodo é um compósito da célula que tem diversas incógnitas a serem trabalhadas. Cada parâmetro alterado pode gerar expressivos resultados no desempenho da célula e no custo do produto final.

5. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Os procedimentos utilizados no desenvolvimento de todos componentes de uma célula a combustível são envolvidos por alta tecnologia, onde são empregados os materiais que proporcionam uma melhor performance do protótipo. Todas as etapas no desenvolvimento de cada componente envolvem equipamentos e processos complexos, necessitando assim de um grande desenvolvimento tecnológico para atuação na área. Uma das maiores dificuldades de desenvolvimento na área de células a combustível é a falta de mão de obra especializada para atuação nos diversos campos da tecnologia, e a ausência de equipamentos necessários para síntese e análise dos compósitos.

O trabalho envolvido nesta pesquisa visa novas alternativas capazes de proporcionar um melhor desempenho do protótipo de célula a combustível do tipo PACOS. Os upgrades propostos são especificamente mudanças em etapas de síntese envolvidas na elaboração do anodo. As propostas a serem analisadas experimentalmente consiste em 3 experimentos principais:

- a) Alteração no processo de obtenção do YSZ (zircônia estabilizada por ítria)*
- b) Alteração no processo de obtenção do NiO (óxido de níquel)*
- c) Utilização de carvão ativado para aumento de porosidade do anodo*

5.1. ALTERAÇÃO NO PROCESSO DE OBTENÇÃO DO YSZ (ZIRCÔNIA ESTABILIZADA POR ÍTRIA)

A alteração de alguns fatores durante o processo de coprecipitação na etapa de YSZ (zircônia estabilizada por ítria) podem gerar mudanças no comportamento final do produto. Durante a etapa de dissolução do óxido de ítria em meio ácido, uma quantidade em excesso do ácido é adicionado para garantir a dissolução total do óxido. O excesso de

ácido atua na neutralização do excesso de hidróxido de amônio presente na solução de óxido cloreto de zircônio. O óxido cloreto de zircônio é coprecipitado com a ítria em meio básico formando assim um composto estável denominado YSZ (zircônia estabiliza por ítria). A solução deve ser filtrada várias vezes, até a remoção total do íon cloreto, originado inicialmente do composto óxido cloreto de zircônio.

O processo de síntese deste composto torna-se caro, não somente devido o preço dos reagentes envolvidos, mas também devido a necessidade de várias lavagens e filtragens até remoção total do íon cloreto, que requer uso de bombas à vácuo de alto desempenho. Na etapa inicial de lavagem, em meio amoniacal, a filtração é mais rápida do que a lavagem com água destilada. Uma alternativa a ser estudada é a tentativa de remover em uma etapa anterior a coprecipitação, o excesso de ácido nítrico utilizado para abertura do óxido de ítrio. O procedimento a ser utilizado é o gotejamento de álcool etílico na solução ácida de óxido de ítrio. O gotejamento pode provocar pequenas explosões, geradas pela liberação de óxidos nitrosos. O processo é bastante perigoso. O gotejamento deve ser realizado dentro de uma capela com exaustor e o processo deve ser realizado lentamente evitando grandes explosões. Este procedimento pode garantir uma maior atuação do meio amoniacal na filtração, acelerando assim o processo e garantindo uma economia durante a remoção do íon cloreto.

Após as etapas de lavagem e remoção do íon cloreto uma proposta para otimizar a síntese de YSZ (zircônia estabiliza por ítria) é a utilização de uma nova tecnologia para desidratação do composto antes da etapa de calcinação. Após as lavagens, o produto filtrado deve ser desidratado com álcool isopropílico e levado a estufa e a mufla. O processo torna-se caro devido a grande quantidade de álcool a ser utilizada, sendo o reagente caro e muito tóxico. Além disso, o gasto energético com estufa é elevado. A proposta a ser seguida é a utilização de um liofilizador. O aparelho é caracterizado por fazer secagens à frio, e capaz de formar grãos finos após o processo de secagem, característica ideal para um alto desempenho do pó YSZ (zircônia estabiliza por ítria) **[16 e 17]**.

5.2. ALTERAÇÃO NO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ÓXIDO DE NÍQUEL

O óxido de níquel é um composto de extrema importância na célula a combustível. O processo de obtenção do composto é baseado principalmente na desidratação do nitrato de níquel hexahidratado. O processo consiste na dissolução do óxido em meio alcoólico. Depois de dissolvido a solução é levada a um balão para a desidratação em um rota-vapor. O processo é contínuo e com constante adição de álcool etílico p.a para remoção da água. Após várias etapas de desidratação química, o procedimento continua com uma desidratação térmica em estufa. O balão é levado a uma temperatura suficiente para a secagem do material. Após o material ficar solto no balão, ele é retirado e levado para calcinação obtendo-se assim o óxido de níquel. O processo é bem demorado e requer grande quantidade de álcool para remoção de água do composto. Uma alternativa a ser estudada é a desidratação utilizando somente fonte térmica e não o procedimento químico de arraste. O objetivo é remover a etapa da utilização do rota-vapor, reduzindo a quantidade de álcool e o tempo de síntese [16].

5.3. UTILIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO PARA AUMENTO DA POROSIDADE DO ANODO

A célula a combustível de óxido sólido consiste em um sistema cerâmico de multicamadas com propriedades microestruturais distintas. As elevadas temperaturas de trabalho das PACOS dificultam a obtenção concomitante dessas propriedades. Uma das dificuldades a ser superada é a fabricação de anodos de elevada porosidade a temperaturas que permitam a densificação da camada contígua de eletrólito. Para anodos conformados por moldagem em fitas, um dos procedimentos de fabricação usado é a introdução de formadores de poros nas suspensões precursoras. No trabalho em questão, suspensões de NiO/YSZ (óxido de níquel/zircônia estabilizada por ítria) com diferentes quantidades de grafite foram utilizadas na formulação da lama de anodo. O objetivo é avaliar o efeito da

quantidade de carbono, 0%, 8% e 16%, e da temperatura de sinterização, entre 1350°C e 1500°C, na porosidade e contração de filmes sinterizados. A porosidade deve ser investigada pelo método de Arquimedes e microscopia de elétrons (MEV). A contração final deve ser geometricamente calculada. A difração por raios X (DRX) deve ser utilizada para confirmar a presença de fases requeridas e verificar a presença de alguma impureza [16,18 e 19].

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As etapas experimentais desenvolvidas para um aperfeiçoamento da célula a combustível tiveram um grande desempenho final. Análises instrumentais e outros experimentos envolvendo a elaboração de lamelas de anodo e rampas de tratamento térmico devem ser desenvolvidas para comprovar os experimentos obtidos neste trabalho. Como estas análises devem ser muito detalhadas, ainda não é momento de divulgar os resultados e as tecnologias que envolvem estas análises por serem específicas do grupo LaMPaC.

6.1. OTIMIZAÇÃO DO YSZ (ZIRCÔNIA ESTABILIZADA POR ÍTRIA)

Durante o processo de obtenção de um YSZ (zircônia estabilizada por ítria) otimizado observou-se que a adição de álcool etílico P.A na solução ácida de ítria provoca explosões que devem ser controladas. A adição de álcool etílico p.a descontrolada provoca projeções da solução devido a violenta liberação de gases. Ao fazer a adição lentamente observou-se que é possível controlar o fluxo de liberação de gases até a remoção completa do excesso de ácido. O indicador do fim da reação é o término de liberação de bolhas na solução.

Ao finalizar o processo de eliminação do excesso de ácido nítrico na solução de ítria, esta foi adicionada à solução de óxido cloreto de zircônio até completa homogeneização. Após esta etapa, realizou-se a

coprecipitação em meio amoniacal. Observou-se, durante a repetição deste experimento, que é possível a obtenção de dois tipos de coprecipitados. A adição lenta da mistura de óxido cloreto de zircônia e óxido de ítrio em meio amoniacal com controle de pH provoca a formação de flocos brancos gelatinosos, enquanto que a adição rápida provoca a formação instantânea de um precipitado. Os cálculos de rendimento comprovaram que a obtenção de um precipitado através de uma adição lenta com pH controlado é mais eficiente, pois permite a formação correta do precipitado devido a uma melhor interação com o meio.

O processo de filtração do precipitado obtido pelo método de neutralização do excesso de ácido nítrico na solução de óxido de ítrio apresentou bons resultados. O excesso de amônia auxilia na remoção dos íons cloretos presentes na solução reduzindo a quantidade de etapas de lavagem. A quantidade média de lavagens necessárias à remoção completa dos íons cloretos do precipitado era de aproximadamente cinco lavagens. Com a alteração no procedimento metodológico quatro lavagens tornam-se suficientes para remoção completa dos íons cloretos. Uma alternativa utilizada na 3ª e 4ª lavagem para acelerar o processo de filtração é o aquecimento da solução antes do aquecimento. Verificou-se a constante de solubilidade do composto e observou-se que à temperatura em que a solução foi aquecida, aproximadamente 60°C os compostos de ítria e zircônia não são solúveis **[20]**.

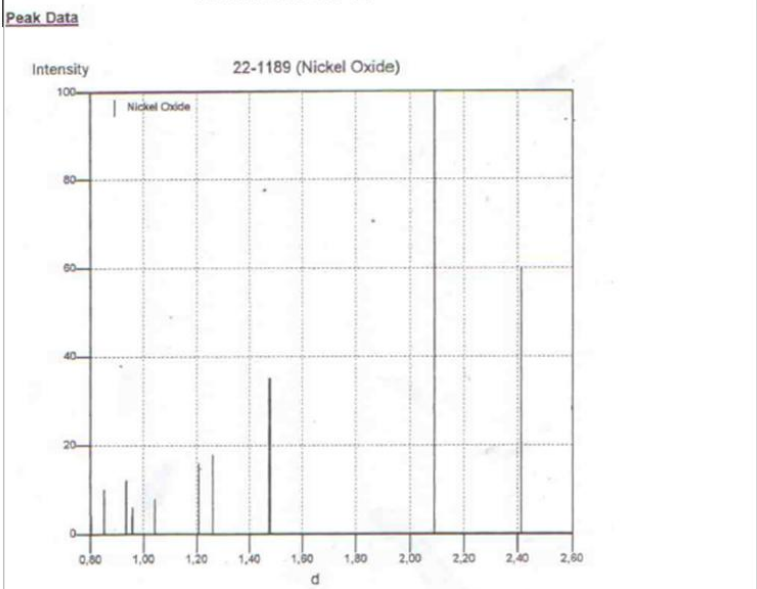
A utilização de um liofilizador para a secagem da amostra mostrou-se bastante eficiente, obtendo-se um pó de YSZ (zircônia estabilizada por ítria) fino e um processo mais rápido do que o método por desidratação térmica. Outros experimentos devem ser utilizados para comprovar a eficiência do método. Sugere-se a elaboração de uma lama de anodo com este pó de YSZ (zircônia estabilizada por ítria) e o pó obtido normalmente, pelo processo antigo e comparar o desempenho do compósito. Outra alternativa é a elaboração de um tape de eletrólito e, a partir dele, calcular a densidade do mesmo e sua resistência. Se a densidade e a resistência for igual ou superior ao do eletrólito obtido pelo pó de YSZ (zircônia estabilizada por ítria) pelo método convencional, a metodologia de pesquisa utilizada para a obtenção deste novo YSZ (zircônia estabilizada por ítria) deve ser empregada.

6.2. OTIMIZAÇÃO DO ÓXIDO DE NÍQUEL

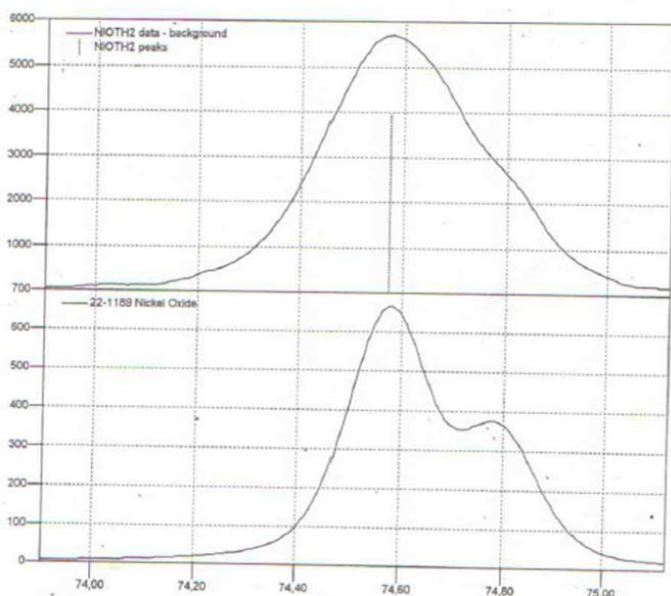
Experimentos visando a eliminação da etapa de destilação do nitrato de níquel hexahidratado foram realizados e bem sucedidos. O método é mais eficiente em relação ao tempo necessário para obtenção do composto já que a etapa de destilação através do rota-vapor demora muito tempo e deve ser cuidadosamente acompanhada devido os riscos de projeções da solução e emissão de óxido nitroso [21]. Utilizando somente a desidratação térmica o processo não precisa ser acompanhado de perto por um analista já que toda síntese pode ser programada em muflas e estufas com controladores de tempo. Em relação aos compostos obtidos, observou-se, através de análises por difração raios X, que os mesmos apresentaram divergência na cristalização. Um deles apresentou cristalização cúbica e o outro cristalização romboédrica. O difratograma de raios X comprovou que o composto analisado apresentou o mesmo difratograma do NiO (óxido de níquel) comprovando a eficiência do método. Experimentos de elaboração de tapes de anodo usando os diferentes tipos de óxidos devem ser feitos com o objetivo de verificar se o óxido de níquel obtido através da desidratação térmica apresenta um rendimento experimental do anodo melhor ou semelhante ao óxido de níquel obtido pela desidratação térmica e destilação. Os difratogramas obtidos estão representados na figura sete. As amostras 1 e 2 são respectivamente, o óxido de níquel obtido pela desidratação térmica e o óxido de níquel obtido pelo arraste químico seguido de desidratação térmica. Os dois difratogramas são semelhantes e se comparam ao do padrão de óxido de níquel apresentado na literatura. Observa-se que o difratograma obtido para a amostra 1, referente ao óxido de níquel obtido somente pela desidratação térmica, apresenta uma divergência em relação ao padrão no lado direito do gráfico. Trata-se de uma falha na resolução, que pode ser corrigida através de uma ampliação na curva, possibilitando o surgimento de dois picos, como se encontra no difratograma do padrão obtido na literatura (22-1180 Nickel Oxide) [22]. A análise indicou a formação de óxido de níquel com cristalização cúbica para o óxido obtido pelo método convencional, que é o arraste químico seguido

de desidratação térmica. Já o processo sugerido de obtenção do óxido somente pelo método de desidratação térmica apresentou um p  com cristaliza o romboédrica.

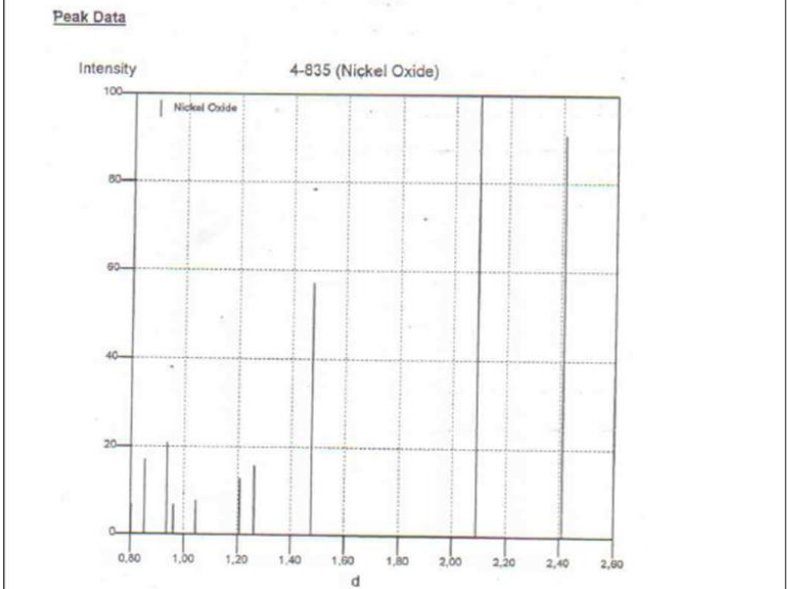
Amostra 1



Graphics



Amostra 2



Graphics

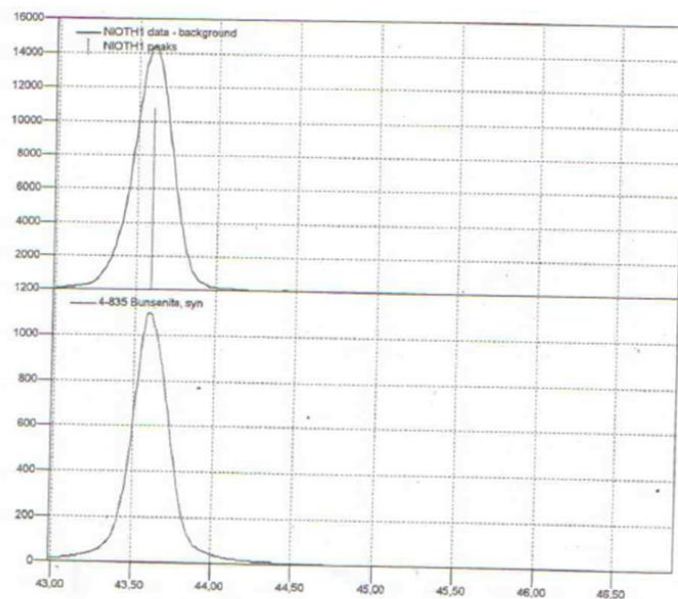


Figura 7: Compara o dos difratogramas entre as amostras de NiO ( oxido de níquel) obtidas pelos processo de desidrata o térmica e arraste químico seguido de desidrata o térmica.

6.3. AUMENTO DA POROSIDADE DO ANODO

Os experimentos utilizando carvão ativado nos anodos conformados por colagem de fitas apresentaram resultados satisfatórios. O procedimento baseou-se na adição de concentrações diferentes de grafite da marca Synth finamente pulverizado como formador de poros nas suspensões precursoras. A fita de anodo foi preparada por suspensões de NiO/YSZ (óxido de níquel/zircônia estabiliza por ítria). Os componentes utilizados na suspensão foram: NiO/YSZ (óxido de níquel/zircônia estabiliza por ítria), metiletilcetona + álcool etílico (solvente), menhaden fish oil MFO (dispersante), polivinilbutiral (ligante), polietilenoglicol e dibutilphatalato (plastificantes). As suspensões foram homogeneizadas durante 12 horas. As proporções dos compostos utilizados não serão detalhados por ser um estudo ainda em desenvolvimento do grupo LaMPaC. Anos de pesquisas estão dedicados ao desenvolvimento de um anodo de alto desempenho, e enquanto todos os testes não são realizados as pesquisas continuam em sigilo[22 e 23].

O carvão utilizado foi adicionado em proporções percentuais em relação à quantidade de pó total da dispersão. As pesquisas concentraram em utilização de 0%, 8%, 16% de carbono. O tape elaborado foi um tape de boa espessura e durante o preparo da fita na blade realizou-se a deposição do material no tape casting com cuidado de obter-se uma fita sem bolhas. A presença de aeração na fita pode gerar trincas durante o tratamento térmico do material. Após a colagem da fita, o material ficou em repouso durante 48 horas para posterior corte no formato de quadrados. O tapes recortados foram levados a um tratamento térmico a uma temperatura máxima de 1350°C, utilizando rampas de aquecimento garantiram a obtenção de uma pastilha de anodo sem trincas e sem empenamento. As rampas utilizadas não serão divulgadas devido ao sigilo da tecnologia ainda em pesquisa.

A porosidade das pastilhas foi investigada pelo método de Arquimedes e por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A retração linear foi calculada geometricamente obtendo-se resultados dentro da faixa esperada. A difração de raios X (XRD) confirmou a presença das fases

requeridas, e nenhuma impureza foi encontrada. A amostra de anodo com 16% de carbono sinterizada a 1350°C apresentou uma elevada porosidade e uma baixa resistência mecânica.

Os resultados obtidos são apresentados na tabela abaixo:

Tabela 3: Porosidades obtidas em relação à porcentagem de carbono utilizado no anodo

Amostra	Porosidade
Anodo 0% carbono	8,75%
Anodo 8% carbono	9,08%
Anodo 16% carbono	18,57%

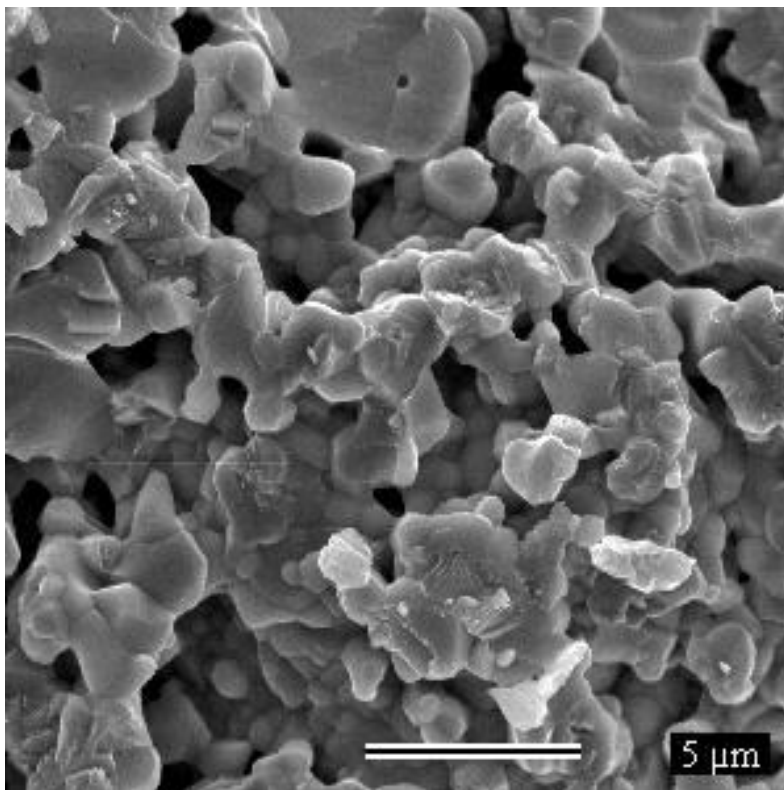


Figura 8: Micrografia obtida por MEV de anodo com 0% de carbono sinterizado a 1350°C com aumento de 5000X.

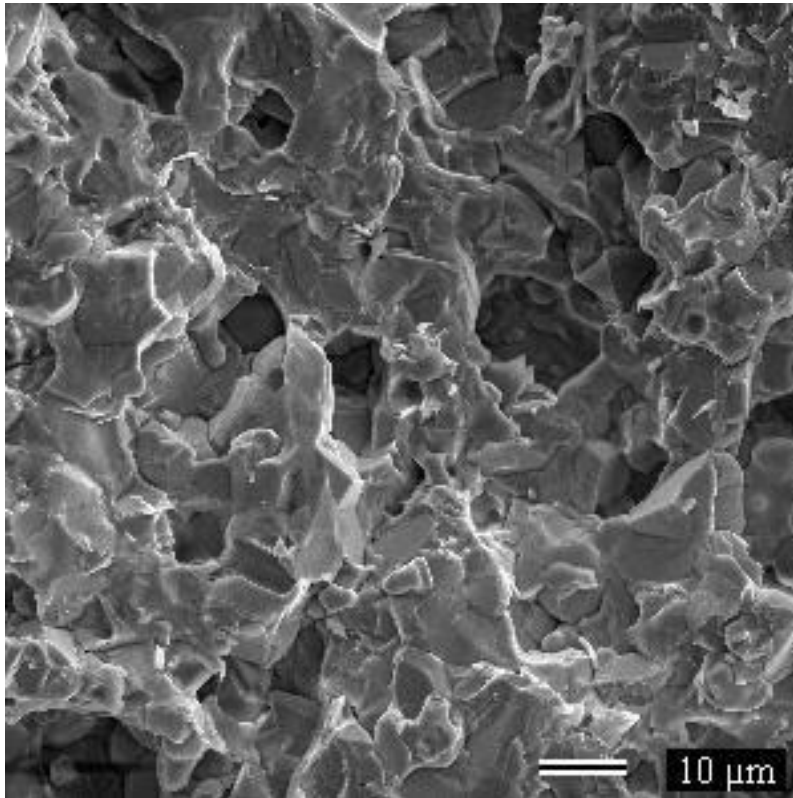


Figura 9:
Micrografia obtida
por MEV de anodo
com 8% de carbono
sinterizado a
1350°C com
aumento de 5000X.

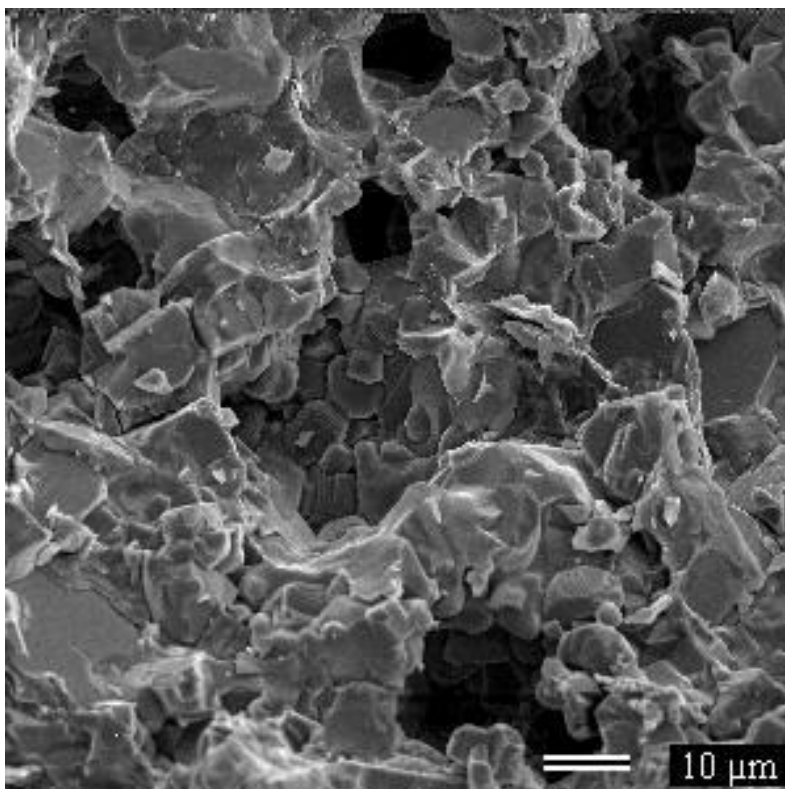


Figura 10:
Micrografia obtida
por MEV de anodo
com 16% de
carbono sinterizado
a 1350°C com
aumento de 5000X.

A metodologia utilizada para obtenção de poros no anodo mostrou-se bastante eficiente. O método deve ser otimizado com o objetivo de alcançar um material poroso, mas com uma maior resistência mecânica.

7. CONCLUSÃO

A tecnologia das Células a Combustível, por ser uma ciência recente no meio acadêmico, apresenta grandes dificuldades no desenvolvimento de materiais e caracterização dos mesmos. É uma área de grande potencial de desenvolvimento, devido às inúmeras lacunas a serem preenchidas com conhecimentos técnicos de profissionais de diversas áreas. O desenvolvimento de pesquisas sobre Células a Combustível necessita da formação de grupos de pesquisadores de diversas áreas da tecnologia. A montagem de um protótipo requer um conjunto perfeito de todos os componentes envolvidos. Estudos minuciosos de todos os reagentes envolvidos nas etapas de síntese dos compósitos são fundamentais para obtenção de um composto que apresenta um elevado desempenho. Existem inúmeras possibilidades de síntese de compósitos, seja na proporção dos reagentes e ou na utilização de materiais diversos. Até mesmo o tempo de repouso de uma solução pode ser determinante na obtenção do produto final. Para isso todos os parâmetros devem ser estudados e analisados a fim de se obter uma rota que apresente o melhor rendimento final. O grupo LaMPaC por ser um dos principais grupos de pesquisa no Brasil na área de Células a Combustível, atua em todas as áreas que envolve a montagem de um protótipo. Estudos são dedicados desde as etapas de síntese dos compósitos até as montagens finais do protótipo. A diversidade de profissionais que compõe o grupo permite o desenvolvimento de um raciocínio abrangente capaz de dominar as principais áreas que envolvem a tecnologia das células a combustível.

Os trabalhos desenvolvidos para este TCC foram realizados durante dois anos e apresentaram resultados satisfatórios que hoje em dia são monitorados pelo grupo com o objetivo de aprimorar as técnicas. Com

as pesquisas desenvolvidas por este TCC foi possível reduzir o tempo de trabalho na obtenção dos compósitos YSZ (zircônia estabilizada por ítria) e NiO (óxido de níquel). A eliminação da etapa de arraste químico na síntese de NiO (óxido de níquel), substituindo somente pelo tratamento térmico foi de fundamental importância para o processo. No caso do YSZ (zircônia estabilizada por ítria), a eliminação do excesso de ácido por uso de álcool, o aquecimento da solução durante a etapa de filtração e a desidratação por liofilizador foi extremamente significativa na redução do tempo de síntese. O tempo de obtenção destes pós é um fator limitante nas pesquisas do LaMPaC. A síntese destes compósitos é bastante demorada e por isso as outras etapas, como elaboração das lamelas e tapes ficam dependendo da disponibilidade de pó suficiente de NiO (óxido de níquel) e YSZ (zircônia estabilizada por ítria). Outra inovação de grande importância para o grupo foi o aumento da porosidade do anodo, que é fundamental para o desempenho do protótipo. A técnica de aumento de porosidade utilizando carvão ativado mostrou-se bastante eficiente.

Hoje em dia o grupo busca um aperfeiçoamento das técnicas iniciadas a partir deste TCC. Os resultados obtidos por estas pesquisas podem ser amplamente melhorados pela atualização das técnicas e estudos aprofundados. O grupo hoje concentra pesquisas capazes de obter um anodo poroso, mas com uma resistência mecânica. Os pós de YSZ (zircônia estabilizada por ítria) e NiO (óxido de níquel) também são alvos de pesquisa, já que é de interesse a obtenção destes compósitos cada vez mais puros e num intervalo de tempo cada vez menor. Existem também linhas de pesquisas concentradas na elaboração de lamelas de anodo e tratamentos térmicos eficientes, sendo assim possível a obtenção de tapes sem bolhas, sem trincas e sem empenamentos.

O campo de ciência das Células a Combustível tem muito a ser otimizado. É uma área que tem muito a ser desenvolvida. O grupo LaMPaC tem como principal interesse o desenvolvimento de um protótipo exclusivamente brasileiro. O grupo procura o desenvolvimento dos compósitos utilizados pelo grupo nos laboratórios da UFMG. O interesse é reduzir as importações e desenvolver os compósitos. É de interesse do grupo o treinamento de profissionais para esta tecnologia tornando assim o país apto para investir na área das Células a Combustível.

8. REFERÊNCIAS

- [1] A. Boudghene Stambouli, E.Travessa., *Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2002. **6**: p. 433–455.
- [2] EG&G TECHNICAL SERVICES, INC., "Fuel Cell Handbook (Seventh Edition)", *U.S. Department of Energy*, Morgantown, WV, 2004
- [3] Hyoup Je Cho, G.M.C., *Fabrication and characterization of Ni-supported solid oxide fuel cell*. Elsevier, 2009: p. 792–795.
- [4] SINGHAL, S.C., "Science and Technology of Solid-Oxide Fuel Cells", *MRS Bulletin*, v. 25, pp. 16, 2000.
- [5] Kendall, S.C.S.a.K., *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells*, ed. E. Ltd. 2003: Elsevier Ltd.
- [6] Hiroya Abe (Joining and Welding Research Institute, O.U., et al., *Microstructural control of Ni-YSZ cermet anode for planar thin-film SOFCs*.
- [7] BLOMEN, L., MUGERWA, M., *Fuel Cell System*, Plenum Press, New York, USA, 1993.
- [8] WINKLER, W., "High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications", *Elsevier Science*, SINGHAL, S.C., KENDALL, K., U.K., pp. 53-82, 2004.
- [9] XIE, Z., ZHU, W., ZHU, B., XIA, C., " $\text{Fe}_x\text{Co}_{0.5-x}\text{Ni}_{0.5}$ -SDC Anodes for low-temperature Solid Oxide Fuel Cells", *Electrochimica Acta*, v. 51, pp. 3052, 2006.
- [10] MINH, N.Q., "Ceramic Fuel Cells", *Journal of the American Ceramic Society*, v. 76, pp. 563, 1993.

- [11] XIA, C., LIU, M., "Low-temperature SOFCs Based on $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$ Fabricated by Dry Pressing", *Solid State Ionics*, v. 144, pp. 249, 2001.
- [12] SAHA, S., GHANAWAT, S.J., PUROHIT, R.D., "Solution Combustion Synthesis of Nano Particle $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$ Powder by a Unique oxidant-fuel Combination and its Characterization", *Journal of Material Science*, v. 41, pp. 1939, 2006.
- [13] Kordesch, K.; Simader, G.; *Fuel Cell and their Application*; Ed. VCH; Weinheim, Alemanha, 1996.
- [14] ALENCAR, M.G., SILVA, M.A., CERQUEIRA, C.P., AGUIAR, A.B., SANTOS, J.L, BOAVENTURA, J.S., "Protótipo de SOFC - UFBA: Desenvolvimento e Operação" In: *V ENCAT*, RECIFE, 2004.
- [15] MORI, M., YAMAMOTO, T., ITOH, H., INABA, H., TAGAWA, H. , "Proceedings of the Fifth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-V)", In: U. STIMMING, S.C. SINGHAL, H. TAGAWA, W. LEHNERT (Eds.), *Aachen*, Germany, pp. 869, 2–5 June 1997.
- [16] KIM, H., DA ROSA, C., BOARO, M., VOHS, J.M., GORTE, R.J., "Fabrication of Highly Porous Yttria-Stabilized Zirconia by Acid Leaching Nickel from a Nickel-Yttria-Stabilized Zirconia Cermet", *Journal of the American Ceramics Society*, v. 85, pp. 1473, 2002.
- [17] GE, X., HUANG, X., ZHANG, Y., LU, Z., XU, J., CHEN, K., DONG, D., LIU, Z., MIAO, J., SU, W., "Screen-printed Thin YSZ Films used as Electrolytes for Solid Oxide Fuel Cells", *Journal of Power Sources*, v. 159, pp. 1048, 2006.
- [18] CLEMMER, R.M.C., CORBIN, S.F., "Influence of Porous Composite Microstructure on the Processing and Properties of Solid Oxide Fuel Cell Anodes", *Solid State Ionics*, v. 166, pp.251, 2004.

[19] XIA, C., LIU, M., "A Simple and Cost-Effective Approach to Fabrication of Dense Ceramic Membranes on Porous Substrates", *Journal of the American Ceramics Society*, v. 84, pp. 1903, 2001.

[20] CERQUEIRA, C.P., ALENCAR, M.G., SILVA, M.A., FIÚZA, R.P., SANTOS, J.L., BOAVENTURA, J.S., "Desenvolvimento de Protótipo de SOFC: Atividade do eletro-catalisador e Desempenho da Célula", In *Anais do 13º Congresso Brasileiro de Catálise*, Foz de Iguaçu, Brasil, pp. 117, setembro, 2005.

[21] WILL, J., MITTERDORFER, A., KLEINLOGEL, C., PEREDNIS, D., GAUCKLER, L.J., "Fabrication of Thin Electrolytes for second-generation Solid Oxide Fuel Cells", *Solid State Ionics*, v. 131, pp. 79, 2000.

[22] FUKUI, T., OHARA, S., NAITO, M., NOGI, K., "Performance and Stability of SOFC Anode Fabricated from NiO-YSZ Composite Particles", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 34, pp. 964, 2001.

[23] ROCHA, F.S., DIAS, F.L.S., PEIXOTO, F.S., AGUIAR, A.B., DA SILVA, M.A., BOAVENTURA, J.S., "Desenvolvimento de Célula a Combustível (CaC) do tipo SOFC" In: *XXV1 CLAQ/27 RASBQUIMICA*, Salvador, 2004.