

DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS CERÂMICOS APLICADOS EM ANODOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDOS SÓLIDOS PARA OPERAÇÃO DIRETA COM COMBUSTÍVEIS RENOVÁVEIS

D. B. P. L. de Lima ¹; D. Z. de Florio ²; M. E. O. Bezerra ²

¹Instituto Federal do Paraná – Campus Campo Largo – Paraná, Brasil

²Universidade Federal do ABC – Santo André – São Paulo, Brasil

Instituto Federal do Paraná – Campus Campo Largo

Rua Engenheiro Tourinho, 829, Vila Solene

Campo Largo – PR

CEP 83607-140

E-mail: daniela.bianchi@ifpr.edu.br

Resumo. *Células a combustível produzem corrente elétrica a partir da combustão eletroquímica de um gás ou líquido (H_2 , CH_4 , C_2H_5OH , CH_3OH , entre outros) inserido no ânodo da célula. Uma classe importante de células a combustível são as chamadas SOFC (Solid Oxide Fuel Cell), que possuem um eletrólito cerâmico que transporta prótons (H^+) ou íons O^{2-} e funcionam a altas temperaturas (500-1000 °C) e eletrodos condutores mistos (iônicos e eletrônicos) cerâmicos ou cermets. Este trabalho tem como objetivo desenvolver anodos para células a combustível de óxidos sólidos (SOFC) visando à operação direta com combustíveis renováveis e estratégicos para o país (como o bioetanol e o biogás). Dentro desse contexto, passa a ser importante o estudo em relação aos materiais cerâmicos, sobretudo aqueles que devem estar submetidos a altas temperaturas. Alguns tipos de perovskitas duplas, como o Sr_2MgMoO_6 (ou simplesmente SMMO), têm sido utilizadas como anodos em SOFC. Neste trabalho foram sintetizadas, pelo método dos precursores poliméricos, analisadas e caracterizadas diferentes amostras cerâmicas das famílias de SMMO, dopadas com Nb, isto é: $Sr_2(MgMo)_{1-x}Nb_xO_6$ com $0 \leq x \leq 0,2$. Os materiais produzidos foram caracterizados por meio de*

várias técnicas como, análises térmicas, difratometria de raios X e microscopia eletrônica varredura, e as propriedades elétricas determinadas por medidas dc e ac em ampla faixa de temperatura, frequência e pressão parcial de oxigênio. Os resultados obtidos neste trabalho contribuirão para um melhor entendimento das propriedades de cerâmicas avançadas com condução mista (eletrônica e iônica) e contribuirão para o avanço da tecnologia de SOFC operando diretamente com combustíveis renováveis.

Palavras-chave: *Célula combustível, Combustíveis renováveis, Cerâmicas avançadas.*

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de fontes alternativas para geração de energia elétrica visando atender à crescente demanda e garantindo a sustentabilidade ambiental para as próximas décadas tem sido um desafio da pesquisa científica (1). Algumas pesquisas, principalmente no Brasil, têm sido realizadas a fim de promover o consumo de combustíveis renováveis, através de programas brasileiros de biocombustíveis, através do uso do biodiesel (2) e do Bioetanol (3) e do programa brasileiro de hidrogênio. Estes vetores energéticos contribuem para a redução da dependência de derivados de petróleo e reduzem os impactos ambientais (1,2,3). Sendo assim, células a combustível têm evidenciado o seu interesse por permitirem a geração sustentável de energia elétrica, terem elevada eficiência e serem dispositivos, além de confiáveis, silenciosos durante o funcionamento.

1.1.Células a combustível de óxido sólido

Células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem diretamente energia química em energia elétrica e calor, pela alimentação contínua de um combustível oxidante (4,5,6). Estes dispositivos são constituídos basicamente por dois eletrodos (anodo e catodo) separados por um eletrólito. A conversão em energia elétrica ocorre por meio de duas reações eletroquímicas: a oxidação de um combustível (tipicamente o hidrogênio) no anodo, do qual os elétrons formados percorrem um circuito externo até o catodo, onde o oxidante (tipicamente oxigênio) é reduzido (4, 5, 6). As células a

combustível são classificadas de acordo com o tipo de eletrólito utilizado, temperatura de operação e espécie iônica transportada pelo eletrólito (4). Neste trabalho, serão abordadas as células a combustível de óxido sólido (*Solid Oxid Fuel Cell* = SOFC). Entre as vantagens que as SOFCs apresentam em relação aos outros tipos de células a combustível, destacam-se a não necessidade do uso de metais nobres como catalisadores, a possibilidade de serem projetadas em diferentes montagens e a facilidade de gerenciamento de operação e fabricação, sendo sólidos todos os seus componentes (4, 5, 6). As altas temperaturas de operação deste tipo de célula a combustível promovem a rápida cinética de reações. A co-geração de energia e calor possibilitam a conversão de combustíveis como hidrocarbonetos ou álcoois em hidrogênio (7, 8, 9, 10, 11, 12). O modelo de funcionamento de uma SOFC pode ser observado na Fig. 1. O princípio de operação envolve a redução da molécula de oxigênio O_2 no catodo, difusão do íon O^{2-} no catodo, difusão do íon O^{2-} através do eletrólito e oxidação do combustível O_2 no anodo. A reação de oxidação do combustível, geralmente hidrogênio, ocorre no anodo, gerando elétrons e produtos gasosos (4, 5).

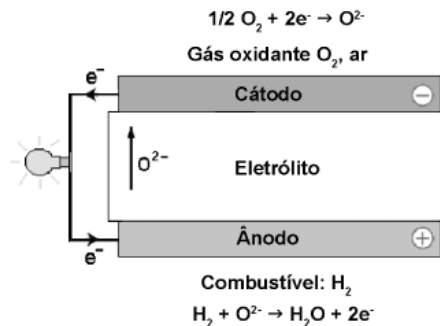


Figura 1. Representação esquemática do princípio de funcionamento de uma célula a combustível de óxido sólido

O eletrólito deve ser denso para evitar a mistura dos gases do anodo e catodo e apresentar atividade iônica adequada. Cada componente deve ter estabilidade química e dimensional em atmosferas de oxidação e/ou redução, compatibilidade química com componentes adjacentes da célula e condutividade adequada. Devem apresentar coeficientes de expansão térmica similares para evitar a separação ou fratura durante fabricação ou funcionamento.

1.1.1. Componentes de uma SOFC

As SOFCs convencionais apresentam elevada eficiência para produção de energia elétrica, boa estabilidade e durabilidade quando o hidrogênio é usado como combustível.

a. Eletrólito

Há três tipos de eletrólitos que se diferem pelo mecanismo de transporte iônico: aniônico, protônico, ou misto. No entanto, a maioria das células a combustível de alta temperatura opera via condução do íon O^{2-} do ar para o eletrodo alimentado com o combustível. Essa condução ocorre devido à presença de vacâncias dos íons oxigênio, e portanto, os cristalitos do eletrólito devem ter sítios aniônicos desocupados. A energia requerida para a migração do íon oxigênio de um sítio para outro sítio vizinho desocupado deve diminuir (13).

Para uma operação satisfatória, o eletrólito deve atender os seguintes critérios básicos (14).

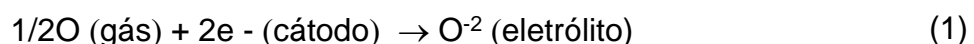
- Condutividade iônica maior que 10^{-2} S.cm⁻¹ na temperatura de operação;
- Condutividade eletrônica desprezível (número de transportadores eletrônicos próximo de zero);
- Elevada densidade para promover a impermeabilidade aos gases;
- Estabilidade química em amplas faixas de temperatura e de pressão parcial de oxigênio;
- Resistência à fratura maior que 400 MPa na temperatura ambiente;
- Coeficiente de expansão térmica (TEC) compatível com os dos eletrodos e com dos outros materiais da célula a combustível;
- Interação química desprezível com os materiais do eletrodo sob as condições de temperatura e pressão durante a operação e a fabricação, a fim de evitar a formação de interfaces bloqueadas;
- Capacidade para ser processado como uma camada fina (espessura menor que 30 μ m).

b.Cátodo

O cátodo é o eletrodo da SOFC onde ocorre a reação eletroquímica de redução do oxigênio, e por isso ele deve apresentar as seguintes características (14).

- Adequada porosidade (aproximadamente 30-40%) para permitir a difusão de oxigênio;
- Compatibilidade química com outros componentes (eletrólito e interconectores) sob as condições de operação;
- Ser compatível com os dos outros componentes;
- Estabilidade química e microestrutural sob a atmosfera oxidante durante a fabricação e a operação;
- Baixo custo;
- Elevada atividade catalítica para a reação de redução do oxigênio;
- Adesão à superfície do eletrólito;
- Elevada condutividade eletrônica e iônica.

A escolha do material catódico é fortemente dependente do material do eletrólito para evitar reações químicas interfaciais indesejáveis. A reação no cátodo pode ser descrita como:

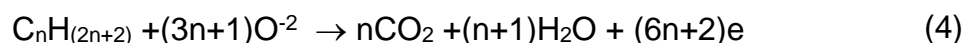


c.Anodo

Num Anodo convencional (cermet) as reações eletroquímicas ocorrem somente na 3PB (fronteira trifásica) que é definida como um conjunto de sítios onde a fase condutora do íon oxigênio (eletrólito), a fase do metal condutor e o gás combustível se encontram. Caso os íons do eletrólito, ou as moléculas do gás combustível não alcancem o sítio de reação, ou ainda se os elétrons não possam ser removidos do sítio, então a 3PB não é capaz de contribuir para o bom desempenho da SOFC. Segundo TAROCO et al., em geral, o ânodo deve atender os seguintes requisitos:

- Condutividade eletrônica elevada ($\sim 100 \text{ S.cm}^{-1}$);

- Estabilidade química a baixas pressões parciais de oxigênio (10-20 bar) e com os demais componentes da CaC (eletrólito e interconector);
- Elevada atividade catalítica para a reação de oxidação do gás combustível selecionado;
- Coeficiente de expansão térmica similar aqueles dos demais componentes;
- Capacidade de evitar a deposição de carbono;
- Otimização da microestrutura de transporte elétrico (iônico+eletrônico);
- Estabilidade em meios redutores;
- Deve ser fino suficiente para o transporte de massa e minimizar as perdas ôhmicas, mas também ter certa espessura para distribuir a corrente elétrica;
- Porosidade adequada (20-40%) para o suprimento de combustível e remoção do produto da reação.
- O ânodo além de prover a reação eletroquímica de oxidação do combustível, deve também transferir a carga. Essa transferência é causada pela diferença de potencial entre o ar e o combustível presentes na CaC. Os ânions de oxigênio migram, através do eletrólito, do cátodo para o ânodo onde eles são consumidos pela oxidação do combustível de acordo com as reações a seguir (16).



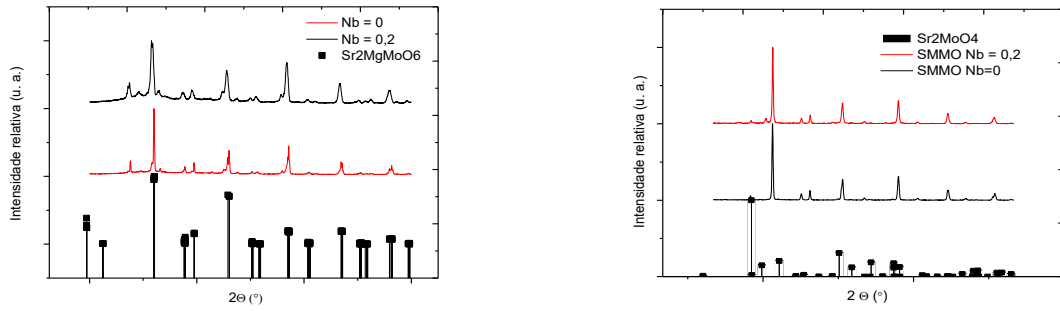
2. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram realizadas; sínteses dos materiais $\text{Sr}_2(\text{MgMo})_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{O}_6$ (para $x = 0, 0.01, 0.02, 0.05, 0.2$) pelo método dos precursores poliméricos; análise de gráficos de termogravimetria para a determinação das temperaturas de calcinação; análise de difratogramas, para uma verificação da estrutura do material. O estudo do composto dopado com Nb, isto é: $\text{Sr}_2(\text{MgMo})_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$ com $0 \leq x \leq 0,2$ é o objetivo desse trabalho por suas propriedades elétricas e resistência a ciclos de oxidação/redução que o levaram a ser apontado como um possível material de anodo para células a combustível de óxidos sólidos (10

ipen). O objetivo final é a substituição química no sítio BB' dessa dupla perovskita visando melhorar suas propriedades catalíticas. Inicialmente, foi realizado um estudo detalhado sobre a síntese química deste material, visando otimizar o processo de fabricação desse anodo. O composto dopado com Nb, isto é: $\text{Sr}_2(\text{MgMo})_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$ com $0 \leq x \leq 0,2$ foi sintetizado pela técnica dos precursores poliméricos. Foram usados como materiais de partida os nitratos dos cátions Sr, Mg, amônio molibdato e o oxalato amoniacal de Nb, todos com >99% de pureza. Esses reagentes foram pesados cuidadosamente. A síntese seguiu os procedimentos usuais da técnica usando-se ácido cítrico (AC) e etileno glicol (EG), com as proporções 3:1 molar de AC em relação ao número total de mol dos metais e 4:6 em massa de EG:AC. Após o aquecimento sob agitação da solução dos reagentes, foi obtida a resina precursora, que foi pré-calcinada a 300 °C por 1 hora. Análises termogravimétricas da resina precursora indicaram perdas de massa totais de ~80% entre 300 °C e 650 °C.

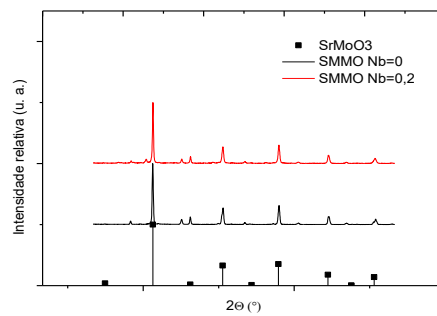
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A formação da fase SMMO foi acompanhada em função da temperatura de calcinação da resina precursora a 1150 °C. Pós calcinados nesta temperatura e pós sinterizados a 1500 °C foram analisados por difratometria de raios X. (Figs. 4 e 5). Na temperatura de calcinação a 1150 °C apenas as fases SMMO, majoritária, e SrMoO_4 foram observadas. Este resultado confirma que a fase SrMoO_4 é usualmente encontrada no SMMO e é de difícil eliminação em tratamentos térmicos ao ar. A síntese do SMMO se mostrou complexa pela formação de diversas fases intermediárias e a presença de segundas fases no SMMO são relatadas com frequência (10,11). Um dos pontos importantes sobre a síntese do SMMO é que, possivelmente, a estabilidade do carbonato de estrôncio em altas temperaturas inibe a completa reação das fases intermediárias para a formação do composto desejado.



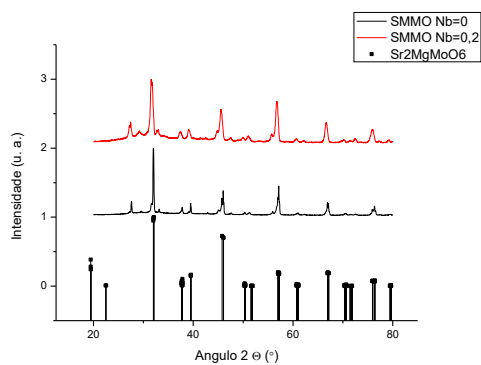
(a)

(b)

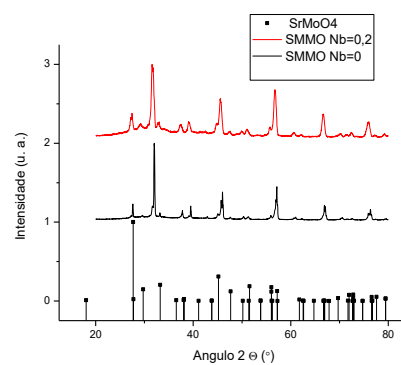


(c)

Figura 4. Comparação de amostras de SMMO calcinadas ao ar a 1150° C por 6 horas (a) amostras com x = 0 e x = 0,2 comparadas padrão Sr₂MgMoO₆, (b) amostras com x = 0 e x = 0,2 comparadas com fases Sr₂MoO₄ e (c) amostras com x = 0 e x = 0,2 comparadas com fases SrMoO₃



(a)



(b)

Figura 5. Comparação de amostras de SMMO sinterizadas a 1500°C por 6 horas (a) amostras com $x = 0$ e $x = 0,2$ comparadas com fases Sr₂MgMoO₆ e (b) amostras com $x = 0$ e $x = 0,2$ comparadas com fases SrMoO₄

Sendo assim, foi relatado que a síntese de SMMO de fase única requer um tratamento em atmosfera redutora. Amostras calcinadas ao ar foram tratadas termicamente a 1200 ° C sob fluxo de H₂ por 6 horas e os difratogramas foram medidos (Fig. 6) para se avaliar a evolução das fases.

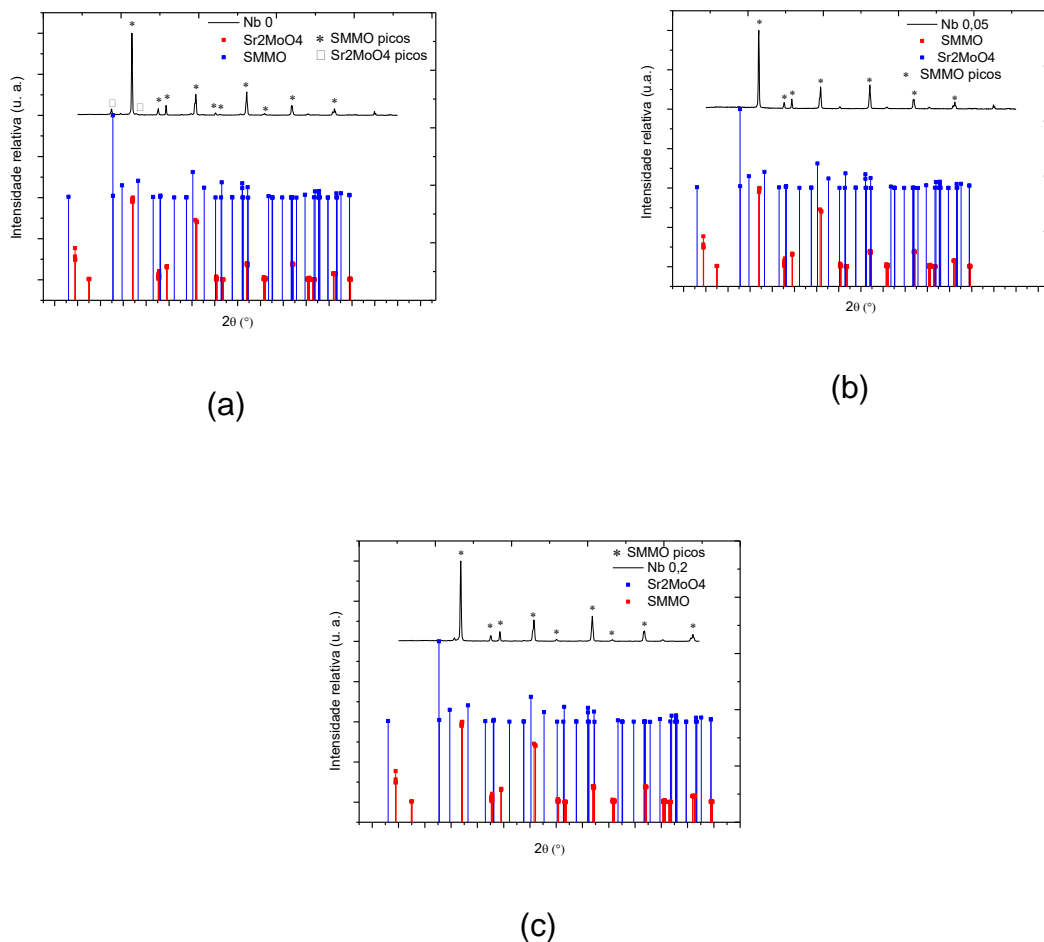


Figura 6: XRD of Sr₂(MgMo)_{1-x}Nb_xO₆ tratadas em H₂ por 6 horas comparadas com padrão Sr₂MoO₄ and SMMO . a) com $x = 0$, b) com $x = 0,05$ e c) com $x = 0,2$

Foi possível observar que o tratamento em atmosfera redutora favoreceu a formação da dupla perovskita, modificando as proporções das fases intermediárias e promovendo a reação/decomposição do carbonato de

estrôncio observado nas amostras tratadas ao ar. Porém, ainda se pode identificar fases intermediárias como o Sr_2MoO_4 precursoras para a formação do SMMO.

4. CONCLUSÕES

A síntese de SMMO tem sido complexa. A formação de várias fases de intermediárias e a presença da segunda fases em SMMO frequentemente têm sido relatadas. Um dos pontos importantes para a síntese de SMMO é que, possivelmente, a estabilidade do carbonato de estrôncio a temperaturas elevadas inibe a reação completa das fases intermediárias na formação do composto desejado. A calcinação a 1150°C torna possível uma melhor formação da fase desejada, embora não eliminando completamente de Sr_2MoO_4 . O tratamento de uma atmosfera redutora (H_2) também favorece a formação da fase desejada, mas sem eliminar totalmente o Sr_2MoO_4 .

5. AGRADECIMENTOS

À Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, pela doação de materiais

À UFABC por me proporcionar a realização do estágio de pós doutorado.

Ao Prof. Dr. Daniel Zanetti de Florio, pela supervisão do estágio de pós doutorado.

DEVELOPMENT OF MATERIALS FOR USE IN SOLID OXID FUEL CELLS ANODES USING RENEWABLE FUELS IN DIRECT OPERATION

Fuel cells produce electrical current from the electrochemical combustion of a gas or liquid (H_2 , CH_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3OH , etc.) inserted into the anode cell. An important class of fuel cells is the SOFC (Solid Oxide Cell Fuel). It has a ceramic electrolyte that transports protons (H^+) or O^{2-} ions and operating at high temperatures ($500\text{-}1000^\circ\text{C}$) and mixed conductive electrodes (ionic and electronic) ceramics or cermets. This work aims to develop anodes for fuel cells

of solid oxide (SOFC) in order to direct operations with renewable fuels and strategic for the country (such as bioethanol and biogas). In this context, it becomes important to study in relation to the ceramic materials, especially those that must be used in high temperatures. Some types of double perovskites such as Sr₂MgMoO₆ (or simply SMMO) have been used as anodes in SOFC. In this study were synthesized by the polymeric precursor method, analyzed and characterized different ceramic samples of families SMMO, doped with Nb, ie Sr₂ (MgMo)_{1-x}Nb_xO₆ with $0 \leq x \leq 0.2$. The materials produced were characterized by various techniques such as, thermal analysis, X-ray diffraction and scanning electron microscopy, and electrical properties determined by dc and ac measurements in a wide range of temperature, frequency and partial pressure of oxygen. The results of this work will contribute to a better understanding of advanced ceramic properties with mixed driving (electronic and ionic) and contribute to the advancement of SOFC technology operating directly with renewable fuels.

Key-words: Fuel cell, renewable fuels, advanced ceramics

REFERÊNCIAS

1. S. C. Singhal, K. Kendall, High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications, 1th ed., Elsevier, New York, 2004
2. E. D. Wachsman, C. A. Marlowe and K. T. Lee, *Energ. Environ., Sci.* 5, 5498 (2012).
3. A. Atkinson, S. Barnett, R. J. Gorte, J. T. S. Irvine, A. J. Mcevoy, M. Mogensen, S. C. Singhal, J. Vohs, *Nature Materials* 3 (2004) 17.
4. N. K. Monteiro, F. B. Noronha, L.O.O. da Costa , M. Linardi, F.C. Fonseca, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 9816-9829 5
5. S.D. Nobrega, M.V. Galesco, K. Girona, D.Z. De Florio, M.C. Steil, S. Georges and F.C. Fonseca, *J. Power Sources* 213 (2012) 156-159 6
6. S.D. Nobrega, P. Gelin, S. Georges, M.C. Steil, B.L. Augusto, F.B. Noronha, F.C. Fonseca, *J. of The Electrochem. Soc.* 161 (2014) F354.
7. P.I. Cowin, C.T.G. Petit, R. Lan, J.T.S. Irvine, S. Tao, *Advanced Energy Materials* 1 (2011) 314 8
8. X.-M. Ge, S.-H. Chan, Q.-L. Liu, Q. Sun, *Advanced Energy Materials* 2 (2012) 1156 9

9. Sengodan, S., Choi, S., Jun, A., Shin, T. H., Ju, Y., Jeong, H. Y., Shin, J., Irvine, J.T.S., Kim, G., *Nature Materials* 14 (2015) 205. 10
10. Y.-H. Huang, R.I. Dass, Z.-L. Xing, J.B. Goodenough, *Science* 312 (2006) 254. 11
11. L. Jiang, G. Liang, J. Han, Y. Huang, *J. Power Sources* 270 (2014) 441. 12
12. E. N. Armstrong, J. Park, N.Q. Minh, *Electrochem. Sol. Stat. Let.* 15 (2012) B75
13. FARO, M.Lo., ROSA, D.La., ANTONUCCI, V., et al., 2009, "Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell Electrolytes", *Journal of the Indian Institute of Science*, v. 89, n. 4 (Dec.), pp. 363-380
14. FERGUS, J., HUI, R., LI, X., 2009, *Solid Oxide Fuel Cells Materials Properties and Performance*, 1 ed. Boca Raton, FL, Taylor & Francis Group.
15. TAROCO, H. A., SANTOS, J.A.F., DOMINGUES, R.Z, et al., 2011, "Ceramic Materials for Solid Oxide Fuel Cells", In: Sikalidis, C. (eds) *Advances in Ceramics - Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications*, chapter 19, pp. 423-446.
16. TORABI, A., ETSSELL, T.H., 2012, "Tungsten Carbide-Based Anodes for Solid Oxide Fuel Cells: Preparation, Performance and Challenges", *Journal of Power Source*, v. 212, (Aug.), pp. 47-56.
17. SUN, C., STIMMING, U., 2007, "Recent Anode Advances in Solid Oxide Fuel Cells", *Journal of Power Sources*, v. 171, n. 2(Sept.), pp. 247-260.
18. CURI, M. O., 2011, *Estudo de um Sistema de Geração por uma Pilha a Combustível do Tipo PEM e Conexão à Rede por Conversor Z-Source*. Dissertação de M.Sc. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
19. LIMA, R.K.C., 2008, *Perovisktas Contendo lantânio, ferro e cobalto - Melhoramento de Propriedades Texturais Via Síntese por Nanomodelagem e Avaliação como Catalisadores na Redução de NO com CO*. Tese de D.Sc., UFSCar, São Carlos, SP, Brasil.
20. VARGAS, R.A., CHIBA, R., ANDREOLI, M., 2007, "Síntese e Caracterização dos Pós de $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ e $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$ ", *Revista Matéria*, v. 12, n. 1 (Julho), pp. 8 – 21.