



**XX SNPTEE  
SEMINÁRIO NACIONAL  
DE PRODUÇÃO E  
TRANSMISSÃO DE  
ENERGIA ELÉTRICA**

Versão 1.0  
XXX.YY  
22 a 25 Novembro de 2009  
Recife - PE

**GRUPO -II**

**GRUPO DE ESTUDO DE PRODUÇÃO TÉRMICA E FONTES NÃO CONVENCIONAIS-GPT**

**CÉLULA A COMBUSTÍVEL BASEADA EM NOVOS MATERIAIS CERÂMICOS PARA CONVERSÃO DE ETANOL E HIDROGÊNIO EM ELETRICIDADE**

**Marcos Antonio Coelho Berton(\*)  
LACTEC**

**Carlos Mario Garcia  
LACTEC**

**Jéssica Rosa da Silva  
LACTEC**

**Mauricio Pereira Cantão  
LACTEC**

**Mario Cesar do Nascimento  
COPEL**

**RESUMO**

Células a combustível de óxido sólido foram fabricadas no LACTEC a partir de materiais cerâmicos produzidos em laboratório, com o objetivo de converter etanol e hidrogênio em eletricidade. O dispositivo básico obtido contém três componentes: dois eletrodos (anodo e catodo) separados por um eletrólito sólido. Neste trabalho, o desempenho da operação das SOFC unitárias fabricadas no Laboratório de Eletroquímica Aplicada do Lactec foi avaliado sob atmosfera de hidrogênio e etanol por meio de curvas de potencial de circuito aberto em função do tempo. As células construídas eram de configuração simétrica tendo como eletrólito sólido uma cerâmica densa a base de zirconia, sendo ambos os lados pintados com pasta de platina, constituindo os eletrodos. Os experimentos foram realizados numa câmara composta por tubos de alumina com sistema de entrada e saída de gases, inserida em forno tubular com temperatura controlada. Uma combinação de gaze e fio de platina foi utilizada para coletar a corrente produzida pela célula. O compartimento do anodo foi selado com a cerâmica da Aremco®. Os resultados experimentais demonstram que a operação de uma SOFC usando etanol como combustível é sensível à combinação apropriada do combustível e das condições de operação. Os resultados obtidos mostram um futuro promissor do uso de etanol para aplicação de SOFC em geração estacionária de energia elétrica, entretanto, mais estudos ainda devem ser realizados.

**PALAVRAS-CHAVE**

Célula a combustível de óxido sólido; hidrogênio; etanol; energia alternativa

**1.0 - INTRODUÇÃO**

As células a combustível têm sido consideradas como uma das tecnologias de geração de energia elétrica mais promissora para os próximos anos. Do ponto de vista dos combustíveis, a tecnologia de célula a combustível de óxido sólido (SOFC, do inglês *Solid Oxide Fuel Cell*) é a que permite a utilização de uma maior variedade de combustíveis, tais como hidrogênio, gás natural, hidrocarbonetos em geral, gás de síntese e etanol, que no caso do Brasil é uma fonte importante de energia [1-2]. Recentemente o etanol tem sido proposto como combustível direto em células SOFC, porém, os estudos são incipientes e os resultados ainda não são conclusivos [3]. As SOFC atingem eficiência de conversão elétrica entre 40 e 60%, podendo chegar a 90% quando o calor produzido pelas reações é usado para cogeração [2]. Do ponto de vista das emissões, quando uma célula a combustível e um motor a combustão operam na mesma potência líquida, as células a combustível geram menor quantidade de monóxido de carbono, além de produzirem quantidades insignificantes de SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub>, os principais constituintes da chuva ácida [2]. Devido a restrições ambientais, produtores de energia têm se interessado cada vez mais por novas fontes alternativas de geração de energia, e as células a combustível fazem parte deste novo cenário, embora o custo da potência instalada ainda seja alto na comparação, por exemplo, com geradores a diesel.

Na operação de uma célula a combustível de óxido sólido tradicional, o combustível entra em contato com o anodo e é oxidado pelos íons de oxigênio  $O^{2-}$  que migraram através do eletrólito sólido, a partir do catodo. O oxidante, que pode ser oxigênio puro ou do ar, é alimentado no catodo, onde ocorre a reação de redução do  $O_2$  produzindo os íons  $O^{2-}$ . O eletrólito sólido conduz os íons oxigênio para o anodo e o fluxo de elétrons do anodo para o catodo se dá por um circuito externo, mantendo o balanço de carga elétrica total e gerando potência elétrica. Uma SOFC tradicional opera a aproximadamente  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , temperatura alta o bastante para gerar problemas de reações sólidas entre os componentes, degradação térmica e incompatibilidade estrutural devido à expansão térmica [4-6]. Por esses motivos, a viabilidade tecnológica exige a redução da temperatura de operação das células SOFC. Um dos métodos consiste em reduzir a queda ôhmica do eletrólito pela redução da espessura para 20 a  $25\text{ }\mu\text{m}$ . Outro método, e que parece ser mais promissor, é substituir o eletrólito sólido tradicional de zircônia estabilizada com ítria (YSZ) por eletrólitos sólidos com condutividade iônica ou protônica superior à da zircônia (aproximadamente  $100\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ , a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ), e que operem em temperaturas intermediárias (entre  $500$  e  $700\text{ }^\circ\text{C}$ ). A céria ( $\text{CeO}_2$ ) dopada é um eletrólito sólido de grande potencial para utilização em células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária (IT-SOFC) [7-8]. Embora o material puro não seja um bom condutor iônico, sua condutividade iônica aumenta significativamente com o processo de dopagem, que introduz vacâncias de cátions aliovalentes na rede da céria [8]. Compostos a base de céria dopados com terras raras apresentam condutividade iônica maior que compostos de céria dopados com outros elementos. Dentre os vários eletrólitos sólidos dopados se destacam aqueles dopados com gadolínia, samária e ítria, por apresentarem as maiores condutividades iônicas [7-9].

Para este informe técnico foram fabricadas células a combustível de eletrólito sólido no Laboratório de Eletroquímica Aplicada do LACTEC a partir de materiais cerâmicos a base de céria dopada com gadolínia, com o objetivo de converter energia química em eletricidade. As reações que produzem eletricidade ocorrem nos eletrodos da célula, os quais são separados por um eletrólito sólido de alta condutividade iônica e denso o suficiente para impedir a passagem de gás. Na Figura 1 está apresentado um diagrama esquemático da célula de eletrólito sólido a base de céria contendo eletrodos de platina.

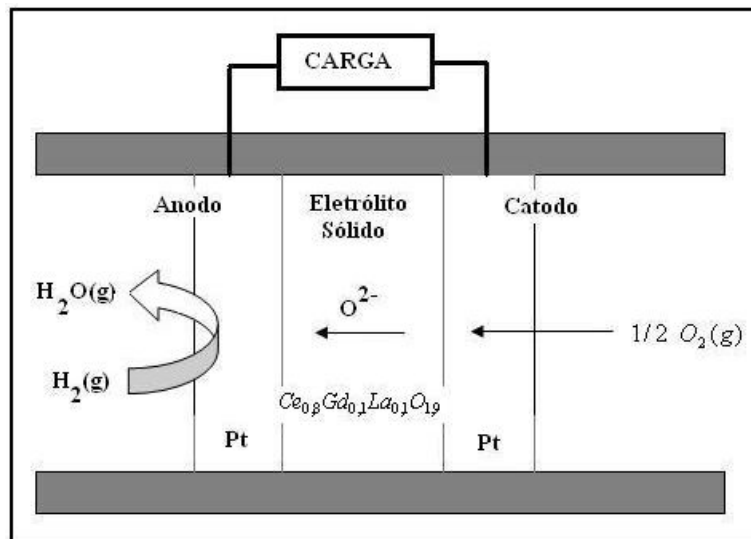


Figura 1 – Desenho esquemático da célula de eletrólito sólido a base de céria.

## 2.0 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 2.1 Síntese e caracterização do pó de céria gadolínia dopada com lantânio

A Figura 2 apresenta as etapas da preparação do pó nanoparticulado de céria-gadolínia dopada com lantânio pelo método de combustão. Inicialmente, nitrato de cério, nitrato de gadolínio e nitrato de lantânio foram pesados segundo a estequiometria desejada e dissolvidos em água deionizada. Levando-se em conta a química do propelente, adicionou-se uma quantidade de glicina mantendo-se uma razão molar de 0,53 entre glicina / nitrato. A solução aquosa dos sais foi mantida sob aquecimento a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  e agitação moderada até eliminar o excesso de água e obter a formação de um líquido viscoso. Na sequência, aumentou-se a temperatura de aquecimento para  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , ponto de ignição da mistura. Para evitar perdas excessivas de material, o recipiente em que se processou a combustão foi recoberto com várias peneiras de aço ultrafinas (malha de  $100\text{ }\mu\text{m}$ ) e todo o conjunto foi envolto por papel alumínio deixando apenas um orifício para a saída dos gases durante a reação, procedimento que ajuda

a minimizar as perdas de material. Após a combustão, o pó produzido foi calcinado a 700 °C por 2 horas. A caracterização do pó resultante por difração de raios-X foi realizada na faixa de  $2\theta$  entre 20° e 90°, com uma varredura de 0,02°/min e 0,5 minutos por passo.

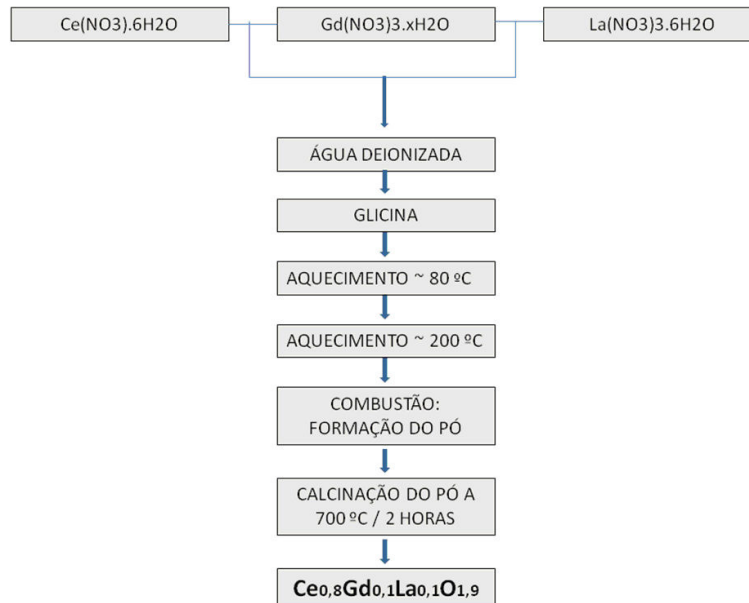


Figura 2 - Fluxograma para síntese do pó de céria-gadolínia dopada com lantânia –  $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,1}\text{La}_{0,1}\text{O}_{1,9}$ .

## 2.2 Obtenção do eletrólito sólido sinterizado

O pó sintetizado foi conformado em geometria cilíndrica de 13 mm de diâmetro, em prensa uniaxial e a uma pressão de 98 MPa. As amostras conformadas foram sinterizadas a 1400 °C por 5 horas em atmosfera de ar. A estrutura cristalina da cerâmica obtida no processo de sinterização foi caracterizada por difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura.

## 2.3 Determinação da condutividade iônica do eletrólito sólido $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,1}\text{La}_{0,1}\text{O}_{1,9}$

A resistência elétrica das pastilhas sinterizadas foi determinada pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) numa célula de configuração simétrica  $\text{Pt} | \text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,1}\text{La}_{0,1}\text{O}_{1,9} | \text{Pt}$ . A amostra de  $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,1}\text{La}_{0,1}\text{O}_{1,9}$  foi recoberta manualmente com uma pasta de platina em ambas as faces e, para garantir maior aderência da platina, a amostra foi calcinada a 1000 °C por uma hora em atmosfera de ar com taxa de aquecimento de 5 °C/min. As medidas de EIS foram realizadas na faixa de frequência entre 40 Hz e 1 MHz e na faixa de temperatura entre 400 e 750 °C em atmosfera de ar. A amostra de  $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,1}\text{La}_{0,1}\text{O}_{1,9}$  foi inserida numa célula de medida e introduzida no centro de um forno horizontal tubular. Os contatos elétricos externos foram feitos por meio de lâminas de platina pressionadas mecanicamente sobre as camadas de platina previamente depositadas sobre as faces do eletrólito sólido, utilizando-se tubos de alumina e chapas de platina nas extremidades. Neste trabalho somente os valores da resistência relativos à fase intragranular (fase volume) do eletrólito sólido foram utilizados para calcular a condutividade iônica.

## 2.4 Preparação de amostras de céria gadolínia dopada com lantânia para os testes operacionais da célula a combustível de eletrólito sólido

Os testes operacionais foram realizados em amostras de céria gadolínia preparadas de modo similar ao utilizado nas medidas elétricas. Entretanto, uma gaze de platina foi colada sobre a pasta de platina em ambos os lados da amostra e, em seguida, realizou-se tratamento térmico a 1000 °C para obter melhor aderência. Na Figura 3 está apresentada uma imagem de microscopia eletrônica de varredura da superfície da amostra. A região circular mais clara da amostra representa o depósito de platina e a gaze está na região central da amostra. Ambas, pasta e gaze de platina, foram utilizadas para se obter um ótimo contato elétrico nas medidas. O depósito de platina deve ser poroso para permitir que o gás combustível entre em contato com a superfície do eletrólito sólido, permitindo a reação da fase tripla.

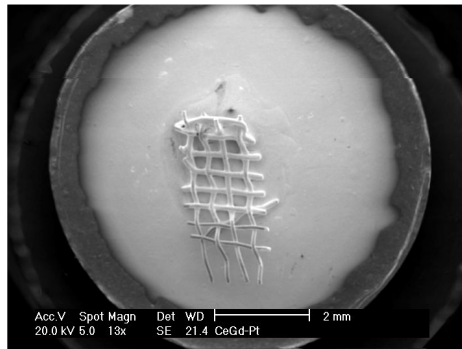


Figura 3 - Micrografia da superfície da amostra de  $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,1}\text{La}_{0,1}\text{O}_{1,9}$  com depósito de pasta e gaze de platina. Ampliação 13  $\times$ .

A imagem da Figura 4 foi obtida por microscopia eletrônica de varredura ampliada em 5000  $\times$  da superfície do depósito de platina sobre o eletrólito sólido. Pode-se observar que o depósito de platina é altamente poroso.

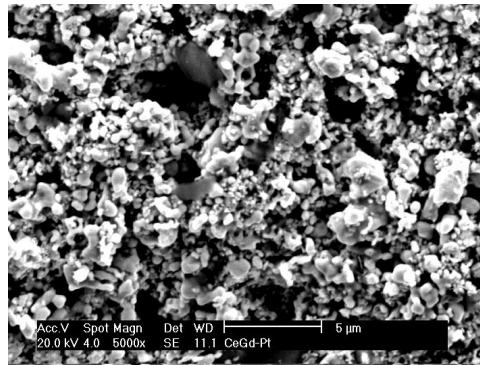


Figura 4 - Micrografia da superfície da camada de platina sobre o eletrólito sólido. Ampliação 5000  $\times$ .

## 2.5 Montagem de célula unitária de céria gadolínica dopada com lantânio - $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,1}\text{La}_{0,1}\text{O}_{1,9}$ para os testes operacionais

A célula de eletrólito sólido preparada para os testes operacionais é simétrica e tem como eletrólito sólido uma cerâmica densa a base de céria gadolínica, de fórmula química  $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,1}\text{La}_{0,1}\text{O}_{1,9}$ , sendo ambos os lados pintados com pasta de platina, constituindo os eletrodos. Os experimentos foram realizados numa câmara composta por tubos de alumina com sistema de entrada e saída de gases, inserida em forno tubular com temperatura controlada. Uma combinação de gaze e fio de platina foi utilizada para coletar a corrente produzida pela célula. O compartimento do anodo foi selado com uma cola cerâmica para altas temperaturas da Aremco®, como apresentado na Figura 5. O desenho esquemático do sistema de medidas está apresentado na Figura 6.

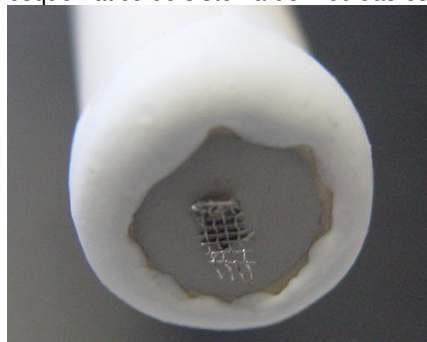


Figura 5 - Célula a combustível unitária de eletrólito sólido de  $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,1}\text{La}_{0,1}\text{O}_{1,9}$  colada na extremidade de um tubo cerâmico de alumina.

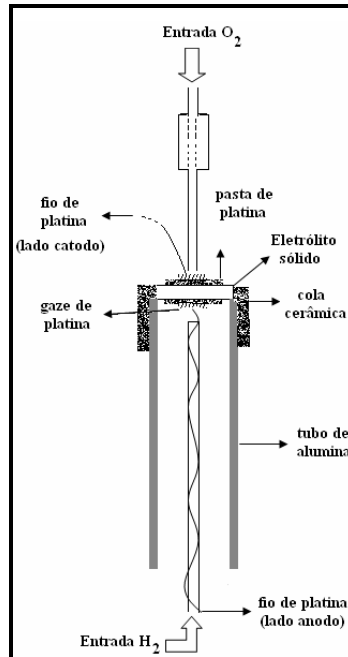


Figura 6 - Diagrama esquemático do arranjo experimental da montagem do sistema para medidas de desempenho de uma célula a combustível unitária.

### 3.0 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Difração de Raios-X

Os resultados da caracterização da céria gadolínica dopada com lantânia por difração de raios-X estão apresentados na Figura 7. Os picos aparecem nas seguintes posições em  $2\theta$ : 28,66°; 33,23°; 47,61°; 56,30°; 59,23°; 60,60°; 76,72°; 79,19° e 88,38°. A estrutura cristalina da céria gadolínica obtida pelo método de combustão foi determinada utilizando um software livre chamado "CelRef" [10]. A estrutura cristalina foi caracterizada como sendo cúbica com um parâmetro de rede de 0,54255 nm. Os picos foram indexados com os planos cristalográficos entre parênteses.

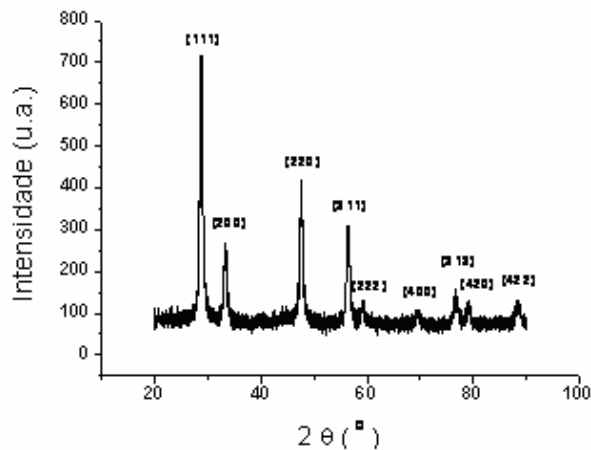


Figura 7 - Difratograma do pó da céria-gadolínica dopada com lantânia obtida pelo método de combustão e tratada a 700 °C por 2 horas.

#### 3.2 Microscopia eletrônica de varredura da superfície do eletrólito sólido

Uma das propriedades desejadas do eletrólito é o bloqueio à passagem tanto do gás combustível quanto do oxigênio. Na Figura 8 está apresentada uma micrografia da superfície da céria gadolínica dopada com lantânia

preparada pelo método de combustão e sinterizada a 1400 °C por 5 horas. Pode-se observar na Figura 8 a formação de grãos com uma distribuição de tamanho não-homogênea, e todos com diâmetro menor do que 5 µm. Também pode ser observado que não há poros e que os grãos estão intimamente ligados formando os contornos de grãos. Este fato é típico de amostras com alta densidade aparente (acima de 95% da densidade teórica).

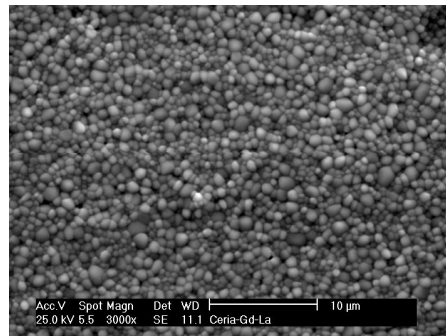


Figura 8 - Micrografia da superfície de amostra sinterizada de céria gadolínica dopada com lantânio, obtida por microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 4250 ×.

### 3.3 Medidas elétricas do eletrólito sólido – “determinação da condutividade iônica”

Um gráfico do plano complexo típico para as amostras estudadas está apresentado na Figura 9. Os dados das medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram obtidos para a faixa de frequência entre 100 mHz e 1,0 MHz, com amplitude de sinal de 100 mV. A resistência da fase volume da amostra é representada pelo semicírculo a altas frequências, enquanto que os semicírculos a baixas frequências representam a resistência de contorno de grão. A resposta em frequência dos materiais pode ser representada usando um diagrama de circuito equivalente consistindo de elementos passivos como resistores e capacitores. Um circuito equivalente para o eletrólito sólido céria gadolínica é dado na parte interna do gráfico de Figura 9. O resistor R1 representa a resistência do eletrodo. A parte indutiva devida aos cabos e ao forno está representada pelo indutor L1. A resposta do contorno de grão está representada pelo resistor R2 e pelo elemento de fase constante CPE1. A resistência do interior do grão está representada por R3 e pelo elemento de fase constante CPE2. Os fenômenos de eletrodo são representados por R4 e pelo elemento de fase constante CPE3. Os valores dos elementos no modelo dependem das propriedades da amostra e são obtidos por ajuste de um círculo correspondente ao semicírculo no gráfico do plano complexo. Os valores da resistência R1 para as diferentes temperaturas foram utilizados para calcular a condutividade total da amostra como função da temperatura. Os valores de condutividade do eletrólito sólido céria gadolínica dopada com lantânio em função da temperatura estão apresentados na Tabela 1.

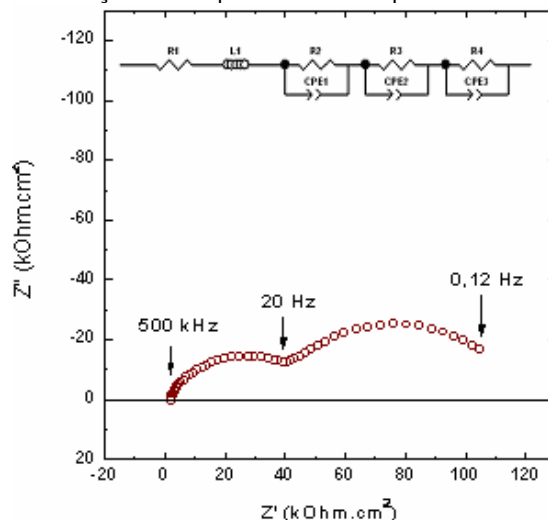


Figura 9 - Gráfico do plano complexo para a céria gadolínica a diferentes temperaturas. A inserção mostra a região expandida das altas frequências. Na parte interna do gráfico está apresentado o circuito equivalente utilizado para o ajuste dos dados para a resposta em frequência do eletrólito  $Ce_{0,8}Gd_{0,1}La_{0,1}O_{1,9}$ .

Tabela 1 - Condutividade em função da temperatura da céria gadolínica calculado a partir das medidas elétricas.

Temperatura (°C)	400	450	500	550	600	650	700
Condutividade (mS.cm <sup>-1</sup> )	1,6	3,3	5,8	9,4	14,8	21,7	29,0

### 3.4 Testes operacionais da célula a combustível de eletrólito sólido

A variação do potencial de circuito aberto em função do tempo da operação da célula a combustível de eletrólito sólido de fórmula  $Ce_{0,8}Gd_{0,10}La_{0,10}O_{1,9}$ , sob atmosfera de hidrogênio e etanol, para uma temperatura de operação de 400 °C, está apresentada na Figura 10, curva superior. O salto de potencial de perto de zero para aproximadamente 700 mV, nos primeiros minutos de operação, deve-se ao fato de que a célula foi submetida a uma mudança de fluxo de gases, passando de gás argônio em ambos os eletrodos ( $E \sim 0,0$  V) para um fluxo de hidrogênio (500 cm<sup>3</sup>/min; 4% H<sub>2</sub> em argônio) de um lado e de oxigênio (150 cm<sup>3</sup>/min) de outro lado da célula. A oscilação no potencial de circuito aberto durante os 50 minutos seguintes deve-se à baixa temperatura de operação da célula. A oscilação no potencial de circuito aberto diminuiu com o tempo à medida que a temperatura era aumentada a uma taxa de 3 °C/min e, praticamente parou de oscilar quando a temperatura permaneceu constante e igual a 300 °C. Em condições controladas de temperatura e fluxo de gases, o potencial da célula oscilou próximo do valor de 600 mV, valor abaixo do valor teórico esperado de  $\sim 1,23$  V. Essa perda de potencial pode ser atribuída a descargas locais em algum orifício no eletrólito ou devido ao decréscimo no número de transporte dos íons oxigênio, possivelmente causado por mudança na composição do eletrólito devido ao adesivo cerâmico utilizado como selante da célula. Por quase 3,6 horas de operação contínua o potencial da célula diminuiu apenas 40 mV. Esse resultado é significativo, uma vez que a literatura apresenta poucos resultados sobre estabilidade ao longo do tempo.

Similarmente, foram realizados testes em atmosfera de vapor de etanol, obtido pela mistura de etanol em água (50/50) pré-aquecida a 52 °C, com arraste do vapor para a célula por fluxo contínuo de argônio. A variação do potencial para o etanol é representada na curva inferior na Figura 10. Para o caso do etanol+água observa-se uma elevação no potencial de circuito aberto com a passagem de vapor de etanol, entretanto, o potencial estabilizado ao longo do tempo foi inferior ao do hidrogênio. Na comparação com os dados em atmosfera de hidrogênio, uma maior desativação no do anodo, refletindo num potencial de circuito aberto menor, pode ser atribuída a diferenças no mecanismo de oxidação de ambos os combustíveis sobre o mesmo anodo e conseqüentemente, espera-se uma cinética de oxidação do etanol diferente comparativamente a do hidrogênio. Os resultados apresentados ainda são preliminares e estudos adicionais estão sendo desenvolvidos no laboratório para melhorar o desempenho do dispositivo em relação ao potencial de circuito aberto. Os resultados fornecem evidência da importância da combinação apropriada dos componentes cerâmicos da célula e das condições de operação (temperatura, fluxo de combustível/oxigênio). O estudo aprofundado da cinética de oxidação do etanol sobre o eletrodo da célula fornecerá subsídios para melhorar o desempenho deste combustível na utilização em SOFC.

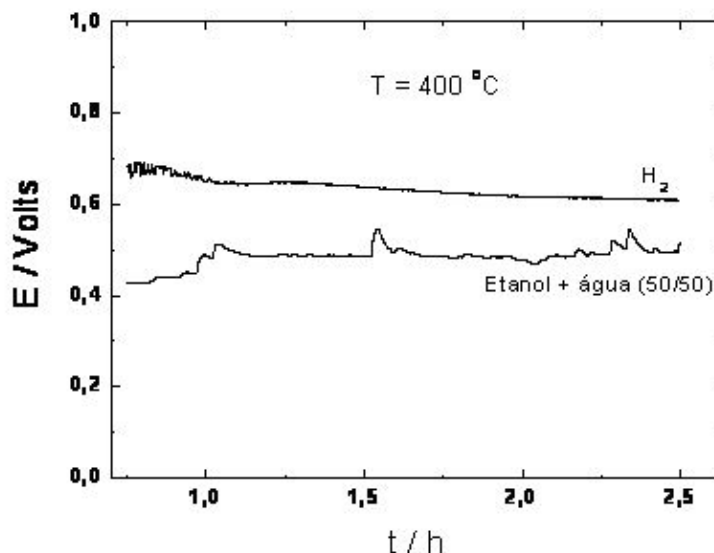


Figura 10. Perfil da variação do potencial de circuito aberto em função do tempo.

#### 4.0 - CONCLUSÃO

Neste trabalho foi construída uma célula a combustível de eletrólito sólido de temperatura intermediária alimentada com hidrogênio e/ou etanol. Os resultados experimentais demonstram que a operação da usando etanol como combustível é sensível as condições de operação. Os resultados obtidos sugerem um futuro promissor do uso de etanol para aplicação de célula a combustível óxido sólido em geração estacionária de energia elétrica.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) A. BAUEN, *Future energy sources and systems—Acting on climate change and energy security. Journal of Power Sources* 157 (2006) 893–901.
- (2) A. BOUDGHENE STAMBOULI, E. TRAVERSA. *Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient Source of energy. Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 6 (2002) 433–455.
- (3) R. MUCCILLO, E. N. S. MUCCILLO, F. C. FONSECA, D. Z. de FLORIO. *Characteristics and Performance of Electrolyte-Supported Solid Oxide Fuel Cells under Ethanol and Hydrogen. Journal of The Electrochemical Society,* 155 (2008) B232-B235.
- (4) P. DATTA, P. MAJEWSKI, F. ALDINGER. *Thermal expansion behaviour of Sr- and Mg-doped LaGaO<sub>3</sub> solid electrolyte. Journal of the European Ceramic Society.* Soc. (2008), doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2008.08.029.
- (5) R. MUCCILLO, E.N.S. MUCCILLO, F.C. FONSECA, Y.V. FRANÇA, T.C. PORFÍRIO, D.Z. de FLORIO, M.A.C. BERTON, C.M. GARCIA. *Development and testing of anode-supported solid oxide fuel cells with slurry-coated electrolyte and cathode. Journal of Power Sources* 156 (2006) 455–460.
- (6) S. PATHAK, D. STEINMETZ, J. KUEBLER, A. PAYZANT, N. ORLOVSKAYA. *Mechanical behavior of La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> perovskites. Ceramics International.* 35 (2009) 1235–1241.
- (7) M. CHEN, B. H. KIM, Q. XU, B. K. AHN, W. J. KANG, D. P. HUANG. *Synthesis and electrical properties of Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> ceramics for IT-SOFC electrolytes by urea-combustion technique. Ceramics International,* 35 (2009) 1335-1343.
- (8) J. LUO, R. J. BALL, R. STEVENS, *Gadolinia doped ceria/yttria stabilised zircônia electrolytes for solid oxide fuel cell applications. Journal of Materials Science.* 39 (2004) 235– 240.
- (9) Y. Fu. *Ionic conductivity and mechanical properties of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped CeO<sub>2</sub> ceramics synthesis by microwave-induced combustion. Ceramics International,* 35 (2009) 653-659.
- (10) Collaborative Computational Project Number 14. Disponível em <http://www.ccp14.ac.uk/intro.html>. Acesso em 19/03/2009.

#### 5.0 - DADOS BIOGRÁFICOS

Marcos Antonio Coelho Berton

Nascido em Campo Largo, PR em 02 de maio de 1966.

Doutorado (1998) e Mestrado (1994) em Ciências na área de Físico-Química pela UFSCar - São Carlos-SP, Graduação (1992) em Química – UFPR.

Empresa: Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento –LACTEC - desde 2001.

Pesquisador nível IV da Divisão de Materiais Inorgânicos do Departamento de Tecnologia de Materiais.

Consultor Ad Hoc do CNPq e Associado como Revisor de Trabalhos da SBPMat - Sociedade Brasileira de Pesquisas em Materiais.