

Jaime León Aguilar Arias

**CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO PLANARES:
PROCESSAMENTO E AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO
USANDO ÁLCOOL COMO COMBUSTÍVEL**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Dachamir Hotza

Coorientador: Prof. Dr. Amir Antonio Martins de Oliveira Jr.

Supervisores (CIRIMAT/UPS): Profa. Dra. Florence Ansart, Dr. Pascal Lenormand

Florianópolis
2012

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Aguilar Arias, Jaime León

Células a combustível de óxido sólido planares [tese] :
processamento e avaliação do desempenho usando álcool como
combustível / Jaime León Aguilar Arias ; orientador,
Dachamir Hotza ; co-orientador, Amir Antonio Martins de
Oliveira Júnior. - Florianópolis, SC, 2012.

159 p. ; 21cm

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. células a
combustível de óxido sólido. 3. queimadores porosos. 4.
etanol. 5. caracterização eletroquímica. I. Hotza,
Dachamir. II. Oliveira Júnior, Amir Antonio Martins de.
III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV.
Título.

Jaime León Aguilar Arias

**CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO PLANARES:
PROCESSAMENTO E AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO
USANDO ÁLCOOL COMO COMBUSTÍVEL**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Florianópolis, 7 de Dezembro de 2012.

Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira
Coordenador do Programa

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Dachamir Hotza
Orientador – EQA/UFSC

Prof. Dr. Amir A. M. de Oliveira Jr.
Coorientador – EMC/UFSC

Prof. Dra. Célia de Fraga Malfatti
DEMET/UFRGS

Prof. Dra. Vânia Caldas de Sousa
DEMAT/UFRGS

Prof. Dr. Edson Bazzo
EMC/UFSC

Prof. Dr. João Batista Rodrigues Neto
Campus Araranguá/UFSC

Prof. Dr. Carlos Renato Rambo
EEL/UFSC

À memória dos meus pais,
Maria Inés e Luis Felipe
à minha querida filha,
Carolina
à minha amada e dedicada esposa,
Astrid
e aos meus irmãos,
Clara Inés e Luis Felipe

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dachamir Hotza, pela oportunidade e apoio recebido para fazer meu doutorado.

Ao Professor Amir Antonio Martins de Oliveira Jr., pelo apoio recebido.

À Professora Florence Ansart, e ao Dr. Pascal Lenormand, pela orientação e apoio durante o estágio na França.

À Universidade Federal de Santa Catarina, e ao:

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, aos seus professores, e em particular ao secretário Rogério Antonio Campos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES/Brasil pela bolsa de doutorado.

À Universidad Nacional de Colombia pela licença concedida para realizar meus estudos de doutorado.

Ao pessoal dos laboratórios nos quais realizei o trabalho, entre outros:

- CERMAT (Núcleo de Pesquisa em Materiais Cerâmicos, UFSC): Prof. Marcio Celso Fredel, Verónica, Tatiana, Priscila, Rafaela, Mariana, Tatiane, Marcela, Lorenço, Daniel, David, Cabral, Diego, Paiotti, Zé.
- CIRIMAT (Centre Interuniversitaire de Recherche Ingénierie Materiaux, UPS): Dr. Philippe Tailhades, Mme. Nicole Luga, Nabila Smahi, Marie Claire, Benjamin, Prof. Christophe Laurent, Jean Pierre, Pierre Loius, Sandrine, Aude, Viviane, Bárbara, Christophe, Jean, Noé, Jean Baptiste, Olivier, Julien, Alexis, Etsuro, Guillaume.
- LABCET (Laboratório de Combustão e Engenharia de Sistemas Térmicos, UFSC): Prof. Edson Bazzo, Sara, Moser, Catapan, Miyake, Renzo, Luis, Alvaro, Leonel, Roberto.
- LCP (Laboratório de Controle de Processos, UFSC): Prof. Ricardo Machado, Monique, Dolly, Johnatan, Leticia, Rafael, André, Mayra.
- LABMAT (Laboratório de Materiais): Prof. Aloisio Nelmo Klein, Cristiano, Rodrigo, Irene.
- VITROCER (Laboratório de Materiais Vitrocerâmicos, UFSC): Prof. Antonio Pedro Novaes de Oliveira, Ida, Grazzi, Sabrina, Francielli, Jaime.

- PROFI (Laboratório de Propriedades Físicas de Alimentos, UFSC): Prof. João Borges Laurindo, Jaqueline.
- LIQ (Laboratorio de Ingeniería Química, UNAL): Ricardo, Fernando.

Ao *Centre Régional des Œuvres Universitaires et Scolaires*, CROUS, pelo apoio durante o estágio em Toulouse, França.

Ao professor Tor Grande, da NTNU (*Norwegian University of Science and Technology*).

Ao professor João Batista Rodrigues, da UFSC, Campus Araranguá.

À empresa CLARIANT S.A., em particular ao Sr. Reinaldo Sampaio.

Aos meus sogros, à Sra. Sonia e ao Sr. Ubaldo, por seu apoio incondicional, material e espiritual em todos os momentos.

Aos meus queridos amigos Adriana, Tadeo, Silte, Boeno, Telma, e João, os quais com sua amizade ajudaram grandemente nossa família nos momentos mais difíceis.

“And last, but not least”, agradeço a Deus.

"Common sense is not so common, the higher compliment we can give a chain of logical conclusions is to call them 'common sense'"

(Eliyahu M. Goldratt e Jeff Cox, A meta, 1984)

RESUMO

Neste trabalho foram aplicadas técnicas para processamento de cerâmica avançada para produzir células a combustível de óxido sólido planares. O processamento por *tape casting* foi aplicado sequencialmente usando suspensões aquosas, com Zircônia Parcialmente Estabilizada com Ítria (PSZ) como material do eletrólito. Foi desenvolvido um procedimento para obter peças planas por sinterização com uso de cargas, e foi implementado o teste eletroquímico das células em modo *no-chamber*.

Estudou-se a integração das tecnologias de queimadores porosos com a de células a combustível, usando gás de síntese produzido por oxidação parcial de álcool. Para isso, foram feitos testes eletroquímicos em células produzidas neste trabalho com gás de síntese produzido em chama difusiva em meio poroso (*no-chamber*), e em células comerciais usando gás de síntese de composição similar ao produzido por um queimador poroso operado com etanol.

Para as células próprias, suportadas no anodo, o teste eletroquímico no modo *no-chamber* foi efetuado a uma temperatura de 560°C, o potencial de circuito aberto (OCV) foi de ~800 mV, e a potência máxima ($P_{Máx}$) obtida foi de 0,12 mW/cm² para uma densidade de corrente de 0,35 mA/cm². As células apresentaram alta resistência mecânica, permitindo mostrar também que o teste *no-chamber* é uma alternativa simples e de baixo custo para a caracterização eletroquímica.

Para as células comerciais, suportadas no eletrólito, o teste eletroquímico foi feito convencionalmente, na temperatura de operação de 820°C. Quando o combustível foi 5% hidrogênio em mistura com hélio, o OCV foi de 600 mV, a $P_{Máx}$ foi de 21 mW/cm², para uma densidade de corrente de 69 mA/cm². Quando o combustível foi gás de síntese com 3% H₂ e 2,9% CO, o OCV foi de ~500 mV, a $P_{Máx}$ foi de 9 mW/cm², para uma densidade de corrente de 35 mA/cm².

Palavras-chave: Células a combustível de óxido sólido, queimadores porosos, etanol, oxidação parcial, caracterização eletroquímica.

ABSTRACT

Advanced ceramics processing techniques were applied in this work to produce planar solid oxide fuel cells. Tape casting process was applied sequentially using aqueous suspensions, using Partially Stabilized Zirconia with Yttria (PSZ) as electrolyte material. A procedure for obtaining flat samples was developed by sintering using weights, and the electrochemical test for the cells was implemented in no-chamber mode.

Integration of porous burners and fuel cell technologies was studied, using synthesis gas (syngas) produced by alcohol partial oxidation. For this, electrochemical tests were carried out for cells produced in this work with syngas produced in diffusive flame in porous media (no-chamber) and commercial cells using syngas of similar composition to that produced by a porous burner operated with ethanol.

For the anode-supported own cells, the electrochemical test in no-chamber mode was done at 560 °C, the open circuit potential (OCV) was ~800 mV, and the maximum power (P_{Max}) obtained was 0.12 mW/cm² for a current density of 0.35 mA/cm². The cells showed high mechanical strength, allowing also show that in the no-chamber mode is a simple and cost effective test for the electrochemical characterization.

For the electrolyte-supported commercial cells, the electrochemical test was done conventionally, the operating temperature was 820 °C. When the fuel was 5% hydrogen in a mixture with helium, the OCV was 600 mV, P_{Max} was 21 mW/cm² for a current density of 69 mA/cm². When the fuel was syngas with 3.0% H₂ and 2.9% CO, the OCV was ~500 mV, P_{Max} was 9 mW/cm² for current density of 35 mA/cm².

Keywords: Solid oxide fuel cells, porous burners, ethanol, partial oxidation, electrochemical characterization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Principais componentes de uma célula galvânica.	5
Figura 2.2	Teste eletroquímico de uma célula a combustível.....	9
Figura 2.3	Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura de uma célula a combustível SOFC suportada no eletrólito.	11
Figura 2.4	Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura de uma célula a combustível SOFC suportada no anodo.....	11
Figura 2.5	Estrutura da perovskita ABO_3	12
Figura 2.6	Esquema da reação de redução no catodo da SOFC para o LSM.	13
Figura 2.7	Estrutura fluorita da zircônia e céria a) Não dopada e b) Dopada.	15
Figura 2.8	Esquema da reação de oxidação no anodo da SOFC no contorno de fase tripla.....	16
Figura 2.9	Micro estrutura da célula SOFC de Delphi Co.....	17
Figura 2.10	Esquema para a estrutura da célula da Forschungszentrum Jülich.....	17
Figura 2.11	Células a combustível planares produzidas por: (a) Delphi Co., (b) Versa Power Systems, e (c) NextCell.	18
Figura 2.12	Processamento convencional de células a combustível suportadas no anodo a partir de pós cerâmicos.	20
Figura 2.13	Laminação das fitas do eletrólito e anodo da célula.....	21
Figura 2.14	Representação do processo de colagem de fitas cerâmicas.	22
Figura 2.15	Controle do empenamento pela combinação de pós de YSZ de diferente granulometria.	24
Figura 2.16	Processo de geração de energia elétrica em células a combustível usando etanol.	25
Figura 2.17	Comparação da combustão em chama livre difusiva com a combustão em meio poroso.....	27
Figura 2.18	Queimador poroso em operação.....	28
Figura 2.19	Perfil de Temperatura de um queimador poroso produzindo gás de síntese a partir de metano.	29
Figura 2.20	Perfil de composição de um queimador poroso produzindo gás de síntese a partir de metano.	29
Figura 2.21	Composição das espécies em equilíbrio como função do tempo para a oxidação parcial térmica do etanol para $\lambda=0,4$ e $T_{Proc}=1600$ K.	30
Figura 3.1	Processamento modificado das células a combustível a partir de pós cerâmicos.....	36
Figura 3.2	Esquema do protótipo usado para o teste da célula a combustível acoplada ao queimador poroso.	37
Figura 3.3	Célula a combustível operada no modo <i>no-chamber</i> com queima em meio poroso.	38

Figura 3.4. Bancada experimental para teste de célula a combustível comercial.	39
Figura 3.5 Diagrama de Ishikawa de causas que produzem o empenamento das meias células durante a sinterização.	40
Figura 3.6 Grandezas usadas para estimar a curvatura das peças.	40
Figura 3.7 Diagrama de Ishikawa de causas que afetam o desempenho eletroquímico da célula a combustível processada.	42
Figura 3.8 Diagrama de Ishikawa de causas que afetam o desempenho eletroquímico da célula a combustível comercial.	42
Figura 4.1 Principales componentes de una celda galvánica.	45
Figura 4.2 Celda de combustible bicámara.	48
Figura 4.3 Celda de combustible monocámara.	50
Figura 4.4 Celdas de combustible monocámara: (a) con celda tipo sandwich y flujo total, o (b) dividido; y (c) celda con los electrodos coplanares.	51
Figura 4.5 Pila de celdas de combustible monocámara con electrolito poroso.	52
Figura 4.6 Evolución del desempeño electroquímico de las celdas SCFC procesadas por Hibino y colaboradores. La temperatura reportada es la temperatura del horno.	54
Figura 4.7 Celda de combustible sin cámara dividida tres regiones: (1) central, (2), intermedia, (3) exterior.	58
Figura 4.8 Desempeño electroquímico de dos tipos de celdas de combustible sin cámara operadas con etanol.	61
Figura 4.9 Celda de combustible acoplada al medio poroso.	64
Figura 4.10 Potencial de la celda de combustible en configuración sin cámara.	65
Figure 5.1 Zeta potential vs. pH of YSZ with and without dispersant.	74
Figure 5.2 Shear stress vs. Shear rate slurry with CMC and Primal binders.	75
Figure 5.3 Shear stress vs. Shear rate slurry with MHEC and Mowilith (Mw) binders.	75
Figure 5.4 Viscosity vs. Shear rate slurry with MHEC and Mowilith binders.	76
Figure 5.5 Green tape YSZ.	77
Figure 6.1 Variables for calculating curvature according to ASTM B106.	83
Figure 6.2 Particle size distribution of the Zirconia powder.	84
Figure 6.3 XRD pattern of the Sigma-Aldrich Zirconia Powder.	84
Figure 6.4 Particle size distribution of NiO.	85
Figure 6.5 XRD pattern of the NiO Powder.	85
Figure 6.6 Thermogravimetric analyses for the tapes of Electrolyte (a) and Anode (b).	86
Figure 6.7 Dilatometric test for the structural anode: specific retraction (a) and retraction rate (b).	87

Figure 6.8	Net thickness of the dry layers of tape after the successive application of slurries for the bi-layered samples.....	88
Figure 6.9	SEM images in magnifications of (a) 300X and (b) 2000X with chemical analysis for Zr and Ni for the bi-layered half-cell.....	89
Figure 6.10	Thickness of the layers after the successive application of slurries.....	90
Figure 6.11	Tape obtained by sequential tape casting, showing electrolyte, functional and structural anode layers.....	91
Figure 6.12	Curvature of the sintered samples without load having initial thickness of 400 μm	91
Figure 6.13	Sintering in two stages up to 1450°C using YSZ disk load in the second stage. (a) Sintering profile, (b) Samples obtained.....	92
Figure 6.14	Effect of the use of loads on the curvature of the half cells.....	93
Figure 6.15	SEM images of the half-cell facing the electrolyte (a) surface, (b) detail.....	94
Figure 6.16	XRD analyses of the YSZ electrolyte of the sintered half-cell.....	94
Figure 6.17	SEM image of the cross section for the tri-layered half-cell before reduction.....	95
Figure 6.18	SEM image of the cross section of the tri-layered complete cell.....	96
Figure 6.19	No-chamber set up for testing SOFC.....	97
Figure 6.20	Electrochemical test showing potential as a function of time when applied different electronic loads.....	97
Figure 6.21	Electrochemical characterization of the fuel cell.....	98
Figure 6.22	SEM image of the cell after electrochemical testing.....	99
Figure 7.1	Setup used for the partial oxidation of ethanol using a porous burner.....	107
Figure 7.2	Schematic diagram for SOFC testing.....	109
Figure 7.3	Experimental setup for the electrochemical tests.....	110
Figure 7.4	Experimental and calculated compositions for CO and CO ₂ in the porous burner at different equivalence ratio.....	111
Figure 7.5	Calculated compositions as a function of time for the partial oxidation of ethanol ($\Phi=2.3$ at T_{ad}).....	111
Figure 7.6	Potential change in the SOFC during anode reduction at 820 °C using 5% hydrogen.....	113
Figure 7.7	Polarization curve of the cell NextCell 7S using 5% hydrogen. (a) Net Values, (b) Densities.....	114
Figure 7.8	Polarization curve for SOFC operating at different hydrogen concentration.....	115
Figure 7.9	SEM Image for the reduced NetCell 7s cell.....	115
Figure 7.10	SEM image of the anode of the NextCell 7s after reduction.....	116

Figure 7.11 Potential change of the SOFC at different flows of syngas diluted in nitrogen, Total flow: 150 ml/min, Temperature: 820 °C.....	117
Figure 7.12 Potential of the SOFC running on syngas at 820°C.....	117
Figure 7.13 Polarization curves for the SOFC running on syngas at 820°C. (a) first run and (b) second run.....	118
Figure 7.14 Comparison of performance for the use of syngas on SOFC.....	119
Figura A1.1 Sequência da instalação da célula NextCell 7s no equipamento para teste eletroquímico.	126
Figura A1.2 Aplicação da força para garantir vedação da célula.	126
Figura A1.3 Estado final da Célula a combustível depois de 60h de trabalho	128
Figura A2.1 Fita processada aplicando as barbotinas sobre os tapes secos	129
Figura A2.2 Fitas antes (a) e depois da aplicação do anodo estrutural (b) sobre os tapes secos	130
Figura A2.3 Fita processada aplicando as barbotinas sobre os tapes úmidos no tempo errado	131
Figura A2.4 Fita processada aplicando as barbotinas sobre os tapes úmidos no tempo certo	131
Figura A2.5 Curvatura das amostras de meias células com incerteza expandida para um intervalo de confiança de 68%.....	133

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Principais tipos de células a combustível.....	7
Tabela 2.2	Condutividade iônica de alguns materiais comumente utilizados para o eletrólito em células SOFC.....	14
Tabela 2.3	Componentes utilizados no processamento de pós cerâmicos.....	19
Tabela 2.4	Coefficientes de expansão térmica (CET) dos principais componentes da célula a combustível.....	23
Tabela 2.5	Reações globais nos processos de reforma a vapor, oxidação parcial e oxidação completa do etanol.....	26
Tabela 2.6	Propriedades físicas de materiais utilizados em queimadores porosos.....	28
Tabla 4.1	Desempeño electroquímico representativo de celdas unitarias SOFC bicámara soportadas en el ánodo.....	49
Tabla 4.2	Valores promedio de la temperatura, potencia y potencial de circuito abierto para celdas SCFC, calculados a partir de los datos de Kuhn y Napporn.....	52
Tabla 4.3	Desempeño electroquímico de celdas de cámara unitaria (SCFC).....	55
Tabla 4.4	Desempeño electroquímico de celdas unitarias SOFC sin-cámara.....	59
Tabla 4.5	Temperaturas y composiciones en tres regiones de una llama difusiva de etanol en aire.....	60
Tabla 4.6	Ventajas y desventajas de las configuraciones de las celdas de combustible de óxido sólido.....	62
Table 5.1	Parameters of experimental design.....	72
Table 5.2	Slurry compositions.....	72
Table 6.1	Comparison of conventional and proposed SOFC processing techniques.....	81
Table 6.2	Slurries composition for the electrolyte, functional and structural anode.....	82
Table 6.3	Curvature of the bi-layered half cells sintered at 1450°C without load.....	88
Table 6.4	Curvature of the tri-layered half cells sintered without load at 1450°C.....	92
Table 6.5	Curvature of the cells sintered at 1450°C using load.....	93
Table 7.1	Parameters for the alumina porous matrix used in the porous burner.....	108
Table 7.2	NetxCell 7s SOFC specifications.....	108
Table 7.3	Equilibrium compositions for the partial oxidation of ethanol ($\Phi=2.3$ at T_{ad}).....	112
Table 7.4	Composition of the simulated syngas for testing SOFC.....	113
Tabela A1.1	Queda no potencial da célula pelo efeito da concentração do hidrogênio.....	127

Tabela A2.1 Composição da suspensão preparada para o eletrólito das células usando zircônia cúbica da Tosoh Co..... 132

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFC	<i>Alkaline fuel cell</i>
APU	<i>Auxiliary Power Unit</i>
ASR	<i>Area Specific Resistance</i>
ASTM	<i>American Standards for Testing Methods</i>
BSCF	<i>Barium Strontium Cobalt Iron</i>
CAPES	Coord. de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CERMAT	Núcleo de Pesquisa em Materiais Cerâmicos e Vidros
Cermet	Material compósito cerâmica-metal
CET	Coefficiente de expansão térmica
CHP	<i>Combined Heat and Power</i>
CIRIMAT	<i>Centre Interuniversitaire de Recherche Ingénierie Materiaux</i>
CMC	<i>Carboxymethyl cellulose</i>
CNPq	Conselho Nal. de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CVD	<i>Chemical vapor deposition</i>
DBG	<i>Doctor Blade Gap</i>
DMFC	<i>Direct methanol fuel cells</i>
E°	Potencial elétrico ideal da reação eletroquímica
EULANEST	<i>Europe-LatinAmerica Network for Science and Technology</i>
F	Constante de Faraday , 96500 C/mol
GDC	<i>Gadolinia Doped Ceria</i>
HHV	<i>High heating value</i>
HT-SOFC	<i>High temperature solid oxide fuel cells</i>
I	Corrente elétrica
IEA	<i>International Energy Agency</i>
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
IT-SOFC	<i>Intermediate temperature solid oxide fuel cells</i>
LabCET	Laboratório de Combustão e Engenharia de Sistemas Térmicos
LABMAT	Laboratório de Materiais
LCME	Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
LCP	Laboratório de Controle de Processos
LIQ	Laboratorio de Ingenieria Química
LSC	<i>Lanthanium strontium cobaltite</i>
LSCF	<i>Lanthanium strontium cobaltite Iron</i>
LSM	<i>Lanthanium stromtium manganite</i>
MCFC	<i>Molten carbonate fuel cell</i>
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MHEC	<i>Methyl hydroxietylcelulose</i>
MIEC	<i>Mixed ionic electronic conductors</i>
MRFC	<i>Mixed reactant fuel cell</i>
NETL	<i>National Energy Technology Laboratory</i>
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
NTNU	<i>Norwegian University of Science and Technology</i>
OCV	<i>Open circuit voltage</i>

PAFC	<i>Phosphoric acid fuel cell</i>
PEFC	<i>Polymer electrolyte fuel cell</i>
PPI	<i>Pores per inch</i>
PROFI	Laboratório de Propriedades Físicas de Alimentos
PVA	<i>Poly vinyl alcohol</i>
R	Resistência interna da célula a combustível
SCFC	<i>Single chamber fuel cell</i>
SDC	<i>Samaria doped ceria</i>
SOEC	<i>Solid oxide electrolyte cell</i>
SOFC	<i>Solid oxide fuel cell</i>
T _g	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
TPB	<i>Triple phase boundary</i>
TZP	<i>Tetragonal Zirconia Polycrystals</i>
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UNAL	Universidad Nacional de Colombia
UPS	Université Paul Sabatier
VITROCER	Laboratório de Materiais Vitrocerâmicos
VPS	<i>Versa Power Systems, Inc.</i>
YSZ	Yttria stabilized zirconia
ΔG°	Diferença de energia livre de Gibbs na reação
η_A	Perdas de potencial no anodo
η_c	Perdas de potencial no catodo
λ	Relação de ar-combustível
Φ	Razão de equivalência

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	OBJETIVOS.....	2
1.1.1	Objetivo geral	2
1.1.2	Objetivos específicos	3
1.2	ESTRUTURA DA TESE	3
1.3	REFERÊNCIAS	4
2	CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO E INTEGRAÇÃO COM QUEIMADORES POROSOS	5
2.1	CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	5
2.2	TIPOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.....	6
2.2.1	Células a combustível de baixa temperatura	6
2.2.2	Células a combustível de alta temperatura	7
2.3	DESEMPENHO ELETROQUÍMICO DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	8
2.4	CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO.....	10
2.4.1	Células suportadas no eletrólito	10
2.4.2	Células suportadas no anodo	11
2.5	PRINCIPAIS COMPONENTES DAS CÉLULAS SOFC	12
2.5.1	Catodo	12
2.5.2	Eletrólito	14
2.5.3	Anodo	15
2.6	CARACTERÍSTICAS DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL SOFC PLANARES	16
2.7	PROCESSAMENTO DOS COMPONENTES DA CÉLULA A COMBUSTÍVEL SOFC SUPORTADA NO ANODO.....	19
2.7.1	Colagem de fitas cerâmicas (<i>tape casting</i>)	21
2.7.2	Processamento do eletrólito	22
2.7.3	Processamento do anodo	22
2.7.4	Controle do empenamento durante a co-sinterização de eletrólito-anodo	24
2.7.5	Processamento do catodo	25
2.8	USO DO ETANOL EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.....	25
2.9	OXIDAÇÃO PARCIAL EM MEIOS POROSOS	26
2.9.1	Oxidação parcial do etanol em meios porosos	30
2.9.2	Integração das células a combustível com queimadores em meios porosos	31
2.10	REFERÊNCIAS	31
3	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL	35
3.1	PREPARAÇÃO DOS EXPERIMENTOS.....	35
3.1.1	Obtenção das células a combustível próprias por <i>tape casting</i> sequencial	35

3.1.2	Protótipo de queimador em meio poroso para teste da célula a combustível em modo <i>no-chamber</i>	36
3.1.3	Teste da célula comercial com gás de síntese	39
3.2	ANÁLISE DAS INCERTEZAS EXPERIMENTAIS	39
3.2.1	Incerteza na determinação da curvatura das peças obtidas após a sinterização das meias células (células próprias)	40
3.2.2	Análise das incertezas para o teste eletroquímico das células próprias	41
3.2.3	Análise das incertezas para o teste eletroquímico das células comerciais	42
3.3	PARCERIAS	43
3.4	REFERÊNCIAS	43
4	CONFIGURACIONES ALTERNATIVAS PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO	45
4.1	INTRODUCCION	45
4.2	CONFIGURACIONES DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO	47
4.2.1	Celdas bicámara	47
4.2.2	Celdas monocámara	50
4.2.3	Celdas de combustible sin cámara	57
4.2.4	Ventajas y desventajas de los diseños de SOFC	62
4.2.5	Propuesta de diseño de una celda de combustible sin cámara	63
4.3	CONCLUSIONES	65
4.4	AGRADECIMIENTOS	66
4.5	REFERENCIAS	66
5	8YSZ TAPES PRODUCED BY AQUEOUS TAPE CASTING	71
5.1	INTRODUCTION	71
5.2	EXPERIMENTAL PROCEDURE	72
5.3	RESULTS	73
5.4	CONCLUSIONS	77
5.5	ACKNOWLEDGEMENTS	77
5.6	REFERENCES	78
6	PLANAR SOLID OXIDE FUEL CELLS USING PSZ, PROCESSED BY SEQUENTIAL AQUEOUS TAPE CASTING AND CONSTRAINED SINTERING	79
6.1	INTRODUCTION	79
6.2	EXPERIMENTAL	81
6.2.1	Materials	81
6.2.2	Characterization	82
6.3	RESULTS AND DISCUSSION	83
6.3.1	Zirconia powder characterization	83
6.3.2	NiO powder characterization	85
6.3.3	Anode and electrolyte tapes characterization	85

6.3.4	Bi-layered half cell processing	87
6.3.5	Tri-layered half cell processing	90
6.3.6	Sintering without loads.....	91
6.3.7	Constrained sintering using loads	92
6.3.8	Reduction of the NiO in the anode	95
6.3.9	Cathode application.....	95
6.3.10	Electrochemical characterization	96
6.4	CONCLUSIONS	99
6.5	ACKNOWLEDGEMENTS.....	100
6.6	REFERENCES	101
7	PRELIMINARY STUDY ON THE INTEGRATION OF POROUS BURNER AND SOLID OXIDE FUEL CELL TECHNOLOGIES FOR POWER GENERATION FROM ETHANOL	105
7.1	INTRODUCTION	105
7.2	EXPERIMENTAL.....	106
7.2.1	Ethanol partial oxidation	106
7.2.2	SOFC testing	108
7.3	RESULTS AND DISCUSSION.....	110
7.3.1	Porous burner	110
7.3.2	SOFC testing	112
7.3.3	Anode reduction.....	113
7.3.4	SOFC tested under syngas	116
7.4	CONCLUSIONS	119
7.5	ACKNOWLEDGEMENTS.....	120
7.6	REFERENCES	120
8	CONSIDERAÇÕES E RECOMENDAÇÕES FINAIS.....	123
8.1	CONSIDERAÇÕES FINAIS	123
8.2	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	124
Anexo 1 TESTE ELETROQUÍMICO DA CÉLULA		
	NEXTCELL 7S	125
A1.1	INSTALAÇÃO DA CÉLULA NO EQUIPAMENTO DE TESTE DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	125
A1.2	REDUÇÃO DO ANODO	127
Anexo 2 PROCESSAMENTO POR TAPE CASTING		
	SEQUENCIAL	129
A2.1	PROCESSAMENTO COM TAPES SECOS	129
A2.2	PROCESSAMENTO COM TAPES ÚMIDOS	130
A2.3	USO DE ZIRCÔNIA ESTABILIZADA COM ÍTRIA EM FASE CÚBICA	132

1 INTRODUÇÃO

Diversas formas de energia são aproveitadas para serem convertidas no trabalho necessário para desempenhar as atividades da vida moderna. Tal conversão é feita principalmente pela utilização de máquinas térmicas.

O princípio de operação das máquinas térmicas é conhecido como ciclo termodinâmico de potência, e consiste em aproveitar a diferença de temperatura entre dois corpos como força motriz para transferir calor entre eles, sendo possível converter parte do calor em trabalho diante de um dispositivo móvel. Somente uma parte do calor pode ser convertido em trabalho, o que é explicado pela Segunda Lei da Termodinâmica. (KONDEPUDI e PRIGOGINE, 1998) No caso dos motores convencionais de combustão interna esse limite está perto de 30% (TAYLOR, 1985), mas na prática em média somente 30-34% da energia contida nos combustíveis é convertida em trabalho útil (VINKE, 2010).

Atualmente, a produção mundial de petróleo é de 30 bilhões de barris por ano, 25 bilhões dos quais são para geração de energia (IEA, 2010). Se a eficiência for de 40%, as perdas devem ser de quase 10 bilhões de barris de petróleo anuais, que correspondem a US\$800 bilhões/ano de perdas, cifra equivalente quase à metade do produto interno bruto do Brasil. A situação é ainda pior quando se conta a geração de energia a partir de carvão, que é quase a metade da gerada a partir do petróleo (IEA, 2010). Além disso, deve-se também considerar o impacto ambiental da queima ineficiente de tal quantidade de combustíveis. Esses são cálculos aproximados, mas servem para justificar o desenvolvimento de processos para produção de trabalho que ofereçam maiores eficiências.

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos, ou seja, convertem diretamente a energia química dos combustíveis em energia elétrica, pelo qual sua eficiência não é limitada pela segunda lei da termodinâmica, como acontece com os ciclos de potência. Em consequência, elas têm eficiências que podem chegar até 60% de aproveitamento da energia (VINKE, 2010). Atualmente as células a combustível se apresentam como alternativas importantes para aplicação na geração distribuída, com potencial para também atender por demanda em sistemas de cogeração térmica.

Nos últimos anos as pesquisas estão também envolvidas no desenvolvimento de equipamentos de menor escala, como aplicações residenciais ou para transporte. Como qualquer tecnologia em desenvolvimento, as células a combustível apresentam ainda grandes

problemas para seu uso comercial. Esses problemas estão relacionados principalmente com a vida útil das células, já que algumas precisam de reagentes de alta pureza, enquanto outras precisam de altas temperaturas de operação, o que direta ou indiretamente compromete a estabilidade dos materiais, não existindo ainda produtos com suficiente competitividade para se impor no mercado.

Uma alternativa para viabilizar o uso das células a combustível é que sejam auxiliares de equipamentos ou processos, ajudando a melhorar as eficiências globais. Podem citar como exemplo os projetos de unidades de potência auxiliar (Auxiliary Power Units, APU), ou para cogeração (Combined Heat and Power, CHP) (VINKE, 2010). Nesses projetos, a célula é uma parte do sistema, com o qual interage fornecendo eletricidade, e recebendo o calor e combustível necessário na operação.

Neste cenário, a motivação deste trabalho é a de estudar a produção e operação de células a combustível, considerando fatores como a estabilidade dos materiais e a eficiência, incluindo esquemas alternativos de operação. Especificamente, foi estudada a interação da célula com os produtos provenientes de dispositivos para queima de álcool em meios porosos, como um estudo preliminar para a integração das tecnologias de células a combustível com a de queimadores porosos. A conveniência da integração destas duas tecnologias implica o aproveitamento das vantagens que cada uma delas tem quanto à eficiência dos processos, e as condições de operação.

O estudo foi feito em duas abordagens, a primeira delas, foi o processamento das células a combustível, e a construção de um protótipo para combustão de álcool com chama difusiva em meio poroso para operar a célula (modo no-chamber). A outra abordagem foi adquirir células comerciais e operá-las com gás de síntese preparado com composição equivalente ao produzido por oxidação parcial de etanol em queimadores porosos.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Avaliar o desempenho de dois tipos de células a combustível de óxido sólido (uma comercial e uma própria) empregando gás de síntese como combustível, gerado por oxidação parcial em meios porosos de diferentes naturezas.

1.1.2 Objetivos específicos

- Processar uma célula a combustível de óxido sólido própria, partindo dos pós dos componentes, com barbotinas de base aquosa, e usando a técnica de *tape casting* sequencial.
- Montar um protótipo de queimador com meio poroso para queima em chama difusiva de álcool.
- Testar eletroquimicamente a célula própria com os produtos da oxidação parcial presentes no interior de uma chama difusiva em um queimador com meio poroso (*no-chamber*).
- Testar eletroquimicamente uma célula a combustível comercial com o gás de síntese similar ao produzido na oxidação parcial do etanol em um queimador poroso.

1.2 ESTRUTURA DA TESE

O documento foi concebido na estrutura de artigos. Os capítulos finais do documento (4-7) correspondem a artigos que já foram, ou serão submetidos para publicação em periódicos, sendo dois deles já publicados. Isso gera em algumas partes a ruptura da sequência na apresentação das informações, já que detalhes necessários na tese, não são necessários nos artigos. Aquelas informações complementares são apresentadas principalmente no Capítulo 3 e nos Anexos 1 e 2.

O conteúdo dos capítulos se enuncia na continuação. No Capítulo 2 são apresentados os conceitos gerais de processamento e operação das células a combustível e dos queimadores porosos, O Capítulo 3 faz uma descrição dos experimentos e um análise das incertezas experimentais envolvidas no trabalho. O Capítulo 4, que corresponde a um trabalho já publicado, é uma revisão dos diferentes tipos de células a combustível de óxido sólido, classificadas por seu modo de operação, discutindo sobre as vantagens e desvantagens, assim como o desempenho típico de cada uma delas. O Capítulo 5 é também um trabalho publicado, com os resultados obtidos durante a etapa de seleção dos aditivos que foram finalmente utilizados no processamento das células. O Capítulo 6 corresponde ao trabalho envolvido na primeira abordagem, apresentando os resultados obtidos durante o processamento das células próprias e o teste eletroquímico no modo *no-chamber*. A maior parte das atividades apresentadas neste capítulo foi feita durante o estágio na França, no laboratório CIRIMAT-UPS. Finalmente, o Capítulo 7 corresponde à

segunda abordagem, e apresenta os resultados dos testes realizados com a célula comercial usando como combustíveis hidrogênio e gás de síntese similar ao produzido pela oxidação parcial de etanol em queimadores porosos.

1.3 REFERÊNCIAS

IEA - INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **2010 Key World Energy Statistics**. Paris: IEA, 2010. 82 p.

KONDEPUDI, D., PRIGOGINE, I. **Modern Thermodynamics: From Heat Engines to Dissipative Structures**. Singapore: Wiley, 1998. 508 p.

TAYLOR, C. F. **The internal-combustion engine in theory e practice**. 2a Edição. Volume 1. Boston: M. I. T. Press, 1985. 584 p.

VINKE, I. **An introduction to Fuel Cells. Forschungszentrum Jülich**. In: Escola Itinerante de Materiais, 2010, Rio de Janeiro.

2 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO E INTEGRAÇÃO COM QUEIMADORES POROSOS

2.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

As reações químicas de óxido-redução podem ser feitas em dispositivos que controlam o fluxo de elétrons entre as substâncias que se oxidam e as que se reduzem, chamados de células eletroquímicas. Se a reação é espontânea, gerando uma força eletromotriz (eletricidade), a célula é chamada de célula galvânica; no caso contrário, quando é necessário aplicar uma força eletromotriz para provocar a reação, são chamadas de células eletrolíticas. Os principais componentes de uma célula eletroquímica são o anodo, o eletrólito e o catodo, como se apresenta na Figura 2.1 (ATKINS e DE PAULA, 2009).

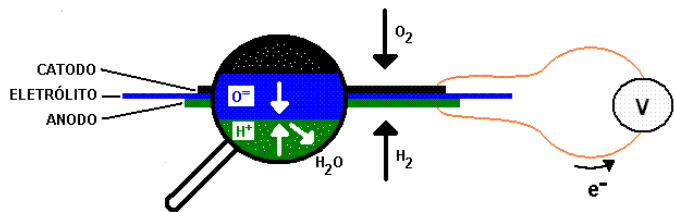


Figura 2.1 Principais componentes de uma célula galvânica.

Os eletrodos (anodo e catodo) precisam ser porosos para permitir o fluxo dos reagentes líquidos ou gasosos. No anodo se produz a reação de oxidação, e os elétrons liberados pelo reagente que se oxida (combustível), são coletados. Os elétrons saem da célula para efetuar trabalho elétrico e voltam ao catodo para completar a reação de redução do agente oxidante (oxigênio). O eletrólito tem duas funções, a primeira é de impedir o fluxo de elétrons, para evitar a oxidação direta do combustível, e a segunda é de transportar os íons que reagirão com os elétrons, para manter o balanço de eletro-negatividade. O balanço é feito transportando íons entre os eletrodos, de duas formas: transporte de íons positivos (cátions) do anodo até o catodo, ou de ânions do catodo até o anodo. O eletrólito deve então ser um bom condutor iônico e um isolante elétrico.

Por ser um dispositivo eletroquímico, a célula a combustível não tem a limitação termodinâmica do ciclo de Carnot, sendo possível operar células com eficiência de até 60% (VINKE, 2010). As limitantes

para a eficiência nas células são principalmente resistências internas devido ao transporte de espécies com cargas elétricas nos componentes da célula.

2.2 TIPOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

As células a combustível podem ser classificadas segundo a temperatura de operação, como de baixa ou de alta temperatura.

2.2.1 Células a combustível de baixa temperatura

- Células a Combustível Alcalinas

O eletrólito das Células a Combustível Alcalinas (*Alkaline Fuel Cell*, AFC) é uma solução de KOH, que transfere íons OH^- . Os eletrodos podem ser de níquel, prata, ou metais nobres. O combustível é hidrogênio, enquanto que CO e CO_2 são contaminantes para os eletrodos. (NETL, 2004).

- Células a Combustível de Eletrólito Polimérico

O eletrólito das Células a Combustível de Eletrólito Polimérico (*Polymer Electrolyte Fuel Cell*, PEFC) é uma membrana de troca iônica, que é condutora de prótons. Os eletrodos são de carbono e platina, que são catalisadores a decomposição do combustível (hidrogênio). O CO é um contaminante para o catalisador de Pt, mesmo a baixa concentração, pelo que o gás combustível deve ser livre de CO (NETL, 2004). As Células a Combustível de Eletrólito Polimérico de alta temperatura (HT-PEFC) são um tipo de células no qual a membrana é modificada usando poliamidas, o que permite operar a temperaturas de até $180\text{ }^\circ\text{C}$, e reduzir drasticamente a sensibilidade ao CO. (VINKE, 2010).

- Células a Combustível de Metanol Direto

As Células a Combustível de Metanol Direto (*Direct Methanol Fuel Cells*, DMFC), são um tipo particular de células de membranas poliméricas que podem ser alimentadas diretamente com metanol líquido. Estas células usam eletrodos de platina, que são afetados pelos produtos de decomposição do metanol, tanto no anodo, como no catodo. Apresentam as menores eficiências entre as células a combustível, mas com a vantagem de não precisar reforma do metanol. (NETL, 2004).

Também estão sendo desenvolvidas Células a Combustível de Etanol Direto (*Direct Ethanol Fuel Cells*, DEFC), similares às DMFC, mas com membranas mais adequadas para a operação com etanol. (CREMERS *et al.*, 2008).

- Células a Combustível de Ácido Fosfórico

O eletrólito das Células a Combustível de Ácido Fosfórico (*Phosphoric Acid Fuel Cell*, PAFC) é de ácido fosfórico puro, o combustível é hidrogênio, e os eletrodos são de platina. O CO é também contaminante, mas a tolerância é menor do que nas células alcalinas e poliméricas. (NETL, 2004).

2.2.2 Células a combustível de alta temperatura

- Células a Combustível de Óxido Sólido

As Células a Combustível de Óxido Sólido (*Solid Oxide Fuel Cell*, SOFC), são células sólidas, de material cerâmico, com eletrólito denso que é condutor iônico em alta temperatura (acima de 800 °C). São células que operam com altas eficiências e que são resistentes ao CO, sendo possível usar hidrocarbonetos como combustíveis, mas por causa da alta temperatura tem problemas de compatibilidade entre os materiais, e de corrosão dos componentes metálicos. (NETL, 2004).

Uma alternativa importante são as células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária (*Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells*, IT-SOFC), que operam a temperaturas entre 500 e 800 °C, utilizando eletrólitos baseados em céria.

- Células a Combustível de Carbonato Fundido

Para essas células (*Molten Carbonate Fuel Cell*, MCFC) o eletrólito é uma mistura de carbonatos (alcalinos) contidos numa matriz cerâmica de LiAlO_2 , já que em alta temperatura, o carbonato fundido é um ótimo condutor iônico. Os eletrodos são de níquel no anodo e óxido de níquel no catodo. Esse tipo de células apresenta boa eficiência, mas a operação com sais corrosivos em alta temperatura é a principal desvantagem. (NETL, 2004).

Uma comparação das temperaturas de operação e as eficiências dos tipos de células são apresentadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 Principais tipos de células a combustível.

	BAIXA TEMPERATURA					ALTA TEMPERATURA		
	AFC	PEFC	HT-PEFC	DMFC	PAFC	SOFC	IT-SOFC	MCFC
ELETRÓLITO	ALCALINO	POLIMÉRICO	POLIM. DE ALTA TEMPERATURA	POLIM. METANOL DIRETO	ÁCIDO FOSFÓRICO	CERÂMICO ZIRCÔNIA	CERÂMICO CÉRIA	CARBONATO FUNDIDO
TEMPERATURA	80-200 °C	80-100 °C	120-180 °C	80-100°C	200 °C	700-1000 °C	500-650 °C	650 °C
COMBUSTÍVEL	H ₂	H ₂	H ₂ /CO	Metanol	H ₂	H ₂ /CO/CH ₄	H ₂ /CO/CH ₄	H ₂ /CO/CH ₄
EFICIÊNCIA	50-60%	40-45%	40-50%	25-30%	40-45%	50-55%	50-55%	50-55%

Fonte: NETL, 2004; VINKE, 2010.

O combustível ideal para ser utilizado em células a combustível é o hidrogênio. No entanto, a utilização do hidrogênio proveniente de hidrocarbonetos em células a combustível apresenta dificuldades tecnológicas, principalmente a partir do processo de reforma a vapor, no qual é gerado gás de síntese, que é uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono (CO). No caso das células poliméricas, a presença de CO inativa os catalisadores presentes no anodo, sendo necessário eliminá-lo do gás de síntese. As células de alta temperatura, em particular as células SOFC, podem trabalhar com monóxido de carbono, mas são limitadas em termos de estabilidade a longo prazo por causa da temperatura de operação.

2.3 DESEMPENHO ELETROQUÍMICO DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

O potencial elétrico (voltagem) produzido por uma célula combustível pode ser representado pela expressão

$$V = E^\circ - IR - \eta_c - \eta_A \quad (1.1)$$

onde E° é o potencial da reação no estado padrão; I , a corrente transportada no circuito elétrico; R , a resistência interna da célula; e η_c e η_A as perdas de potencial no catodo e no anodo, respectivamente. (SUN et al.; 2007)

E° é calculado mediante a expressão

$$E^\circ = \frac{\Delta G^\circ}{nF} \quad (1.2)$$

onde ΔG° é a variação da energia livre de Gibbs da reação no estado padrão, e representa o trabalho elétrico máximo que uma reação eletroquímica pode realizar; n é o número de moles de elétrons transferidos; F é a constante de Faraday ($96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$). Além disso, a eficiência teórica pode ser calculada como

$$\eta_{cel} = \frac{\Delta G^\circ}{\Delta H} \quad (1.3)$$

onde ΔH é a diferença de entalpia da reação, geralmente o HHV (*high heating value*, valor máximo de aquecimento).

O teste para determinar o desempenho eletroquímico de uma célula a combustível consiste na medição do potencial elétrico obtido na célula quando ela é sujeita a transportar elétrons (corrente) a través de um circuito elétrico que apresenta uma determinada resistência, como se apresenta na Figura 2.2. Se a resistência for muito alta, a célula não consegue transportar elétrons, mas os eletrodos vão ter a diferença de

potencial determinada por E° , que na prática é chamada de Potencial de Circuito Aberto (OCV, *open circuit voltage*). Ao diminuir paulatinamente a resistência a célula consegue transportar cada vez mais corrente, mas a voltagem vai decaindo. No início, quando a corrente é baixa, os elétrons têm dificuldade para serem transportados por causa do tráfego lento, sendo necessário um trabalho adicional para eles serem transferidos, fenômeno chamado de polarização de ativação, apresentado na Figura 2.2 (SINGHAL e KENDALL, 2003).

Na região intermediária as perdas são principalmente produzidas pela resistência interna oferecida pela célula para transportar os elétrons (termo R na Equação 1), e por isso são chamadas de polarização ôhmica, e expressadas também por unidade de área como ASR (Area Specific Resistance). A resistência R pode ser determinada pela inclinação da linha reta na Figura 2.2.

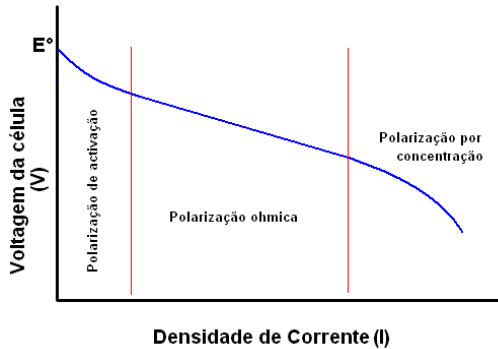


Figura 2.2 Teste eletroquímico de uma célula a combustível.

Quando a densidade de corrente é grande, ganham importância as perdas causadas pela dificuldade dos reagentes e produtos para fluir através dos poros dos eletrodos, o que é chamado de polarização por concentração.

Não é possível diferenciar as perdas de potencial no anodo e no catodo por meio do teste eletroquímico, já que as polarizações de ativação e concentração correspondem ao efeito combinado destas duas fontes. Para isso podem ser aplicadas técnicas de espectroscopia de impedância, a qual permite identificar o tipo de perdas, sua magnitude, e o local onde elas se produzem (SINGHAL e KENDALL, 2003).

2.4 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

As células a combustível de óxido sólido (SOFC, *solid oxide fuel cells*) apresentam vantagens comparadas com outros tipos de células, principalmente por seu alto desempenho, e sua tolerância ao monóxido de carbono, o que permite o uso de hidrocarbonetos como combustíveis. A principal desvantagem deste tipo de célula é devido à alta temperatura de operação necessária para obter condutividade iônica no eletrólito. (NETL, 2004)

A configuração das células SOFC pode ser planar ou tubular, apresentando elas vantagens e desvantagens. A escolha depende do tipo de aplicação requerida, sendo a configuração tubular mais utilizada para aplicações de tipo estacionário de maior tamanho (>250 kW), enquanto que as planares são mais adequadas para aplicações de menor tamanho (<100 kW) (NETL, 2004). Para os objetivos deste trabalho serão consideradas as células a combustível planares.

Quanto ao suporte, as células podem ser suportadas no eletrólito ou nos eletrodos, mais frequentemente no anodo, pelo alto custo dos materiais no catodo. A escolha também depende do tipo de aplicação. As células suportadas no eletrólito são usadas na configuração tubular ou para fins de pesquisa e desenvolvimento. Por outro lado, as suportadas no anodo são melhores na configuração planar para aplicações comerciais (NETL, 2004).

Atualmente são estudadas aplicações adicionais das células a combustível SOFC aproveitando a reversibilidade do processo para operar elas de forma inversa na hidrólise da água para produzir hidrogênio a alta temperatura (BRISSE *et al.*, 2008), em dispositivos chamados de Células Eletrolíticas de Óxido Sólido (SOEC, *Solid Oxide Electrolyte Cells*).

2.4.1 Células suportadas no eletrólito

A espessura do eletrólito neste tipo de células está entre 150 e 500 μm , a qual pode ser obtida por diferentes métodos, em especial por colagem de fitas cerâmicas, e posterior sinterização. Sobre o eletrólito sinterizado são depositados os eletrodos por serigrafia ou deposição. Na Figura 2.3 se apresenta uma imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de uma célula suportada no eletrólito.

Este tipo de células é de fácil fabricação, mas devido à espessura do eletrólito apresenta alta resistência ao transporte iônico, o que reduz a eficiência das mesmas.

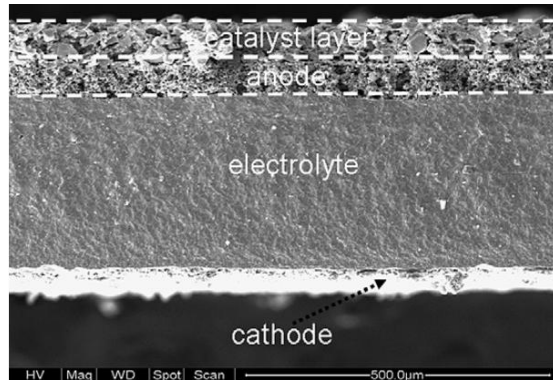


Figura 2.3 Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura de uma célula a combustível SOFC suportada no eletrólito (WANG et al. 2008).

2.4.2 Células suportadas no anodo

O suporte estrutural neste tipo de células é um material com composição similar ao anodo, chamado de anodo estrutural, com tamanhos de poro maior e com espessura entre 300 e 1000 μm . Sobre este suporte são colocadas uma camada de anodo funcional e uma de eletrólito tipicamente de 10-50 μm . A Figura 2.4 apresenta uma imagem de MEV de uma célula suportada no anodo.

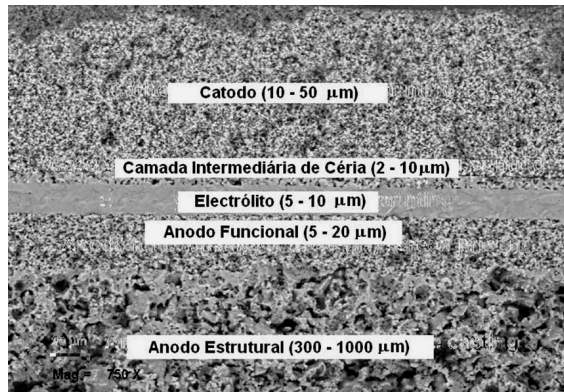


Figura 2.4 Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura de uma célula a combustível SOFC suportada no anodo. (BORGLUM, 2009)

Devido à espessura fina do eletrólito e a condutividade eletrônica do anodo, este tipo de células é mais adequada para aplicações

comerciais, sendo o catodo o componente que apresenta as maiores resistências (SINGHAL e KENDALL, 2003).

2.5 PRINCIPAIS COMPONENTES DAS CÉLULAS SOFC

2.5.1 Catodo

O catodo é o eletrodo onde se produz a semi-reação de redução do oxigênio, então o material deve ter atividade catalítica na decomposição do oxigênio, alta condutividade elétrica, estabilidade química e dimensional, e coeficiente de expansão térmica compatível com os outros componentes da célula. A estabilidade química inclui o fato de que deve ser imiscível na fase sólida com o eletrólito, o que acontece com alguns materiais.

Essas propriedades são oferecidas por compostos que apresentam estrutura cristalina de tipo perovskita, ABO_3 , apresentada na Figura 2.5, onde o sítio A é ocupado por cátions de elementos lantanídeos (La, Sm, Gd) parcialmente substituído por um alcalino terroso de tamanho iônico similar (Sr, Ba, Ca), enquanto que o sítio B é ocupado por um metal de transição (Co, Fe, Mn), responsável pela condução elétrica. (ZHANG, 2009).

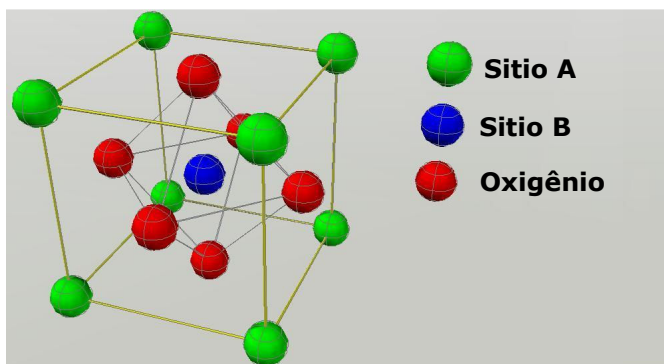


Figura 2.5 Estrutura da perovskita ABO_3 .

Uma das perovskitas mais usadas como componente do catodo é a manganita de lantânio e estrôncio (LSM, *lantanium stromtium manganite*) devido a sua atividade catalítica, estabilidade química e propriedades mecânicas adequadas. Uma descrição do funcionamento de um catodo de LSM se apresenta na Figura 2.6. O oxigênio (puro ou no ar) flui pelo catodo poroso, sendo adsorvido na superfície, os elétrons

provenientes do anodo são usados para reduzir e dissociar o oxigênio, e uma vez formados os íons, eles estão prontos para serem transportados para o eletrólito. Os três passos (adsorção, redução e transferência iônica) devem acontecer em curta distância, e envolvendo três fases diferentes: gás, catodo e eletrólito, em sítios denominados *contornos de fase tripla* (TPB, *triple phase boundary*), esquematizado na Figura 2.6.

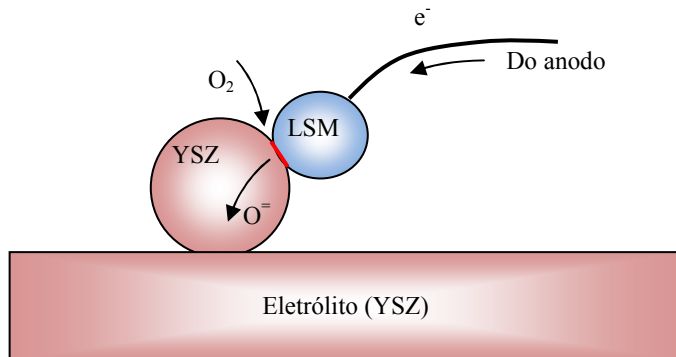


Figura 2.6 Esquema da reação de redução no catodo da SOFC para o LSM.

O catodo deve ser então um material compósito, onde as três fases devem estar finamente dispersas, interconectadas e ocupando volumes similares, com o fim de maximizar a ocorrência de contornos de fase tripla, o qual constitui um desafio do ponto de vista de processamento.

Ao se criar defeitos de carga na estrutura das perovskitas, substituindo os sítios A ou B por um elemento de valência menor do que os originais, são geradas vacâncias de oxigênio, que conferem ao material condutividade iônica, sendo estes materiais chamados de condutores mistos (MIEC, *mixed ionic electronic conductors*), (ZHANG, 2009). Quando são usados condutores mistos no catodo, como cobaltita-ferrita de lantânio-estrôncio (LSCF, *lanthanum-strontium cobaltite ferrite*) a redução do oxigênio já não é limitada ao contorno da fase tripla, mas acontece em toda a superfície do material do catodo, melhorando o desempenho da célula.

No caso particular das células com eletrólito de zircônia estabilizada com ítrio (YSZ, *yttria-stabilized zirconia*) e com catodo de manganita de LSM, acontece que o estrôncio é totalmente miscível no YSZ na fase sólida, então há difusão dele desde o catodo para o eletrólito, formando fases isolantes. Esse problema pode ser resolvido aplicando uma camada fina de óxido de cério entre o catodo e o

eletrólito, já que o estrôncio e o cério são insolúveis, e o cério é compatível com o eletrólito de zircônio.

Devido ao alto custo dos materiais do catodo, este eletrodo não é uma alternativa prática para suportar a célula, e sua espessura tipicamente se encontra na faixa de 20 a 80 μm .

2.5.2 Eletrólito

O eletrólito na célula a combustível transporta os íons entre os eletrodos. Sua espessura varia de 10 μm para células suportadas no anodo até 500 μm para células suportadas no eletrólito. Os materiais comumente utilizados para o eletrólito são os óxidos de zircônio e cério estabilizados na fase cúbica. Na Tabela 2.2 são apresentadas as condutividades iônicas do YSZ, do cério dopado com samário (SDC, *Samaria-Doped Ceria*) e do cério dopado com gadolínio (GDC, *Gadolinia-Doped Ceria*). Os valores de condutividade para o cério são superiores aos do zircônio, é por isso que as células produzidas com estes óxidos podem trabalhar a temperaturas inferiores (IT-SOFC), mas eles são menos estáveis quimicamente.

Tabela 2.2 Condutividade iônica de alguns materiais comumente utilizados para o eletrólito em células SOFC.

Material	Condutividade @ 650°C (S/cm)	Condutividade @ 800°C (S/cm)
YSZ-8%	0,0821	0,1827
SDC-15%	0,1827	0,3679
GDC-10%	0,2466	0,3985

Fonte: FUEL CELL MATERIALS, 2008.

Os íons transportados podem ser os prótons gerados no anodo, como no caso das células poliméricas, mas nas células SOFC é mais frequente o transporte dos íons de oxigênio, já que a condutividade iônica dos materiais cerâmicos é baseada no mecanismo de vacâncias de oxigênio. Os óxidos de zircônio e cério podem formar estruturas cristalinas cúbicas centradas, tipo fluorita, como se apresenta na Figura 2.7, que não são estáveis a temperatura ambiente. A adição de um dopante tipo óxido de ítrio ou de gadolínio estabiliza a estrutura cúbica com um benefício adicional, já que a valência destes dopantes é III, enquanto que a valência do zircônio e do cério é IV, aparecendo um defeito de carga que é compensado com a criação de uma vacância de oxigênio.

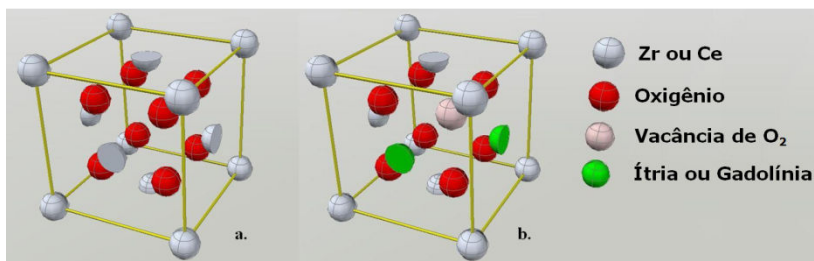


Figura 2.7 Estrutura fluorita da zircônia e céria a) Não dopada e b) Dopada.

Além da composição química, a distribuição das fases cristalinas monoclinica, tetragonal e cúbica da YSZ é fundamental no desempenho mecânico e eletroquímico das células SOFC. Essa distribuição das fases é governada pelo equilíbrio termodinâmico de fases; assim, para a mesma composição química, é possível ter diferentes distribuições entre as fases cristalinas, determinadas pela sequência de tratamentos térmicos aos quais tenha sido submetida a YSZ. Isto faz com que sejam encontradas na literatura expressões que procuram diferenciar a YSZ em termos das possíveis fases cristalinas presentes. A Zircônia Tetragonal Policristalina (TZP) corresponde ao material no qual a fase predominante é a fase tetragonal, enquanto na Zircônia Parcialmente Estabilizada (PSZ), as fases tetragonal e cúbica são igualmente representativas. (SCOTT, 1975).

Materiais baseados em estrutura perovskita estão sendo estudados como alternativa para o eletrólito, com a possibilidade de ser materiais condutores de íons de oxigênio como LaGaO₃ ou o CaTiO₃, ou condutores de prótons como BaCeO₃ ou BaZrO₃. (ISHIHARA, 2008)

2.5.3 Anodo

O anodo é o eletrodo no qual se produz a oxidação do combustível. Na célula SOFC o anodo é um material compósito formado por uma fase cerâmica que apresenta condutividade iônica, e uma fase metálica que além de ser condutora elétrica, apresenta atividade catalítica na decomposição do combustível. É também necessário que o anodo seja poroso para permitir a difusão do combustível até os pontos com atividade catalítica e a posterior saída dos produtos. O material compósito é chamado de *cermet*, com microestrutura similar a do catodo.

Uma descrição da reação de oxidação no anodo é apresentada na Figura 2.8. Nessa Figura é apresentado o contorno de fase tripla (TPB,

triple phase boundary). Na TPB a atividade catalítica da fase metálica facilita a oxidação do combustível, assim como a captura e transporte dos elétrons liberados, enquanto que a fase cerâmica disponibiliza os íons de oxigênio para reagir com os cátions gerados na oxidação para produzir água e/ou dióxido de carbono.

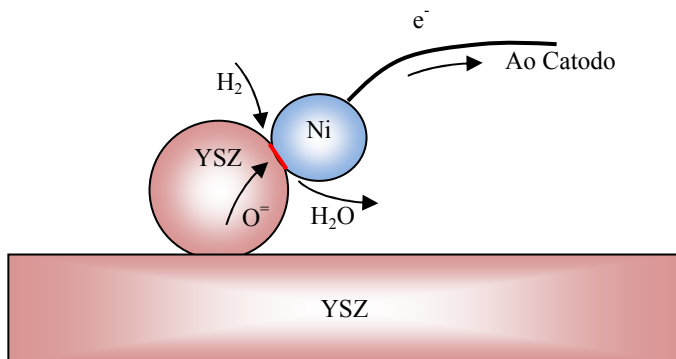


Figura 2.8 Esquema da reação de oxidação no anodo da SOFC no contorno de fase tripla.

A fase cerâmica no anodo é em geral do mesmo material do eletrólito, enquanto que a fase metálica pode ser um ou vários metais adicionados juntos ou separadamente. A espessura varia de 10 μm para células suportadas no eletrólito até 1000 μm para células suportadas no anodo.

Uma dificuldade para utilizar hidrocarbonetos como combustíveis é a tendência para formar depósitos de carbono no anodo, devido à atividade catalítica do níquel e à atmosfera pobre em oxigênio. Pode ser usado vapor de água para inibir a reação de coqueificação ou também podem se empregar outros metais além do níquel que apresentam menor atividade catalítica, mas que são mais resistentes do que o níquel, principalmente cobre e rutênio. (GORTE e VOHS, 2003)

2.6 CARACTERÍSTICAS DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL SOFC PLANARES

Os processos desenvolvidos para a produção industrial de células a combustível planares têm semelhanças que serão enumeradas nessa seção. Trata-se de células suportadas no anodo, com anodo estrutural e funcional, e com espessuras similares, sendo a do eletrólito de 10-30 μm , o anodo ativo é de até 50 μm , e o anodo estrutural de 200-1000 μm . O catodo ativo tem também em torno de 20-80 μm . Também é comum

usar uma camada intermediária de céria de até 10 μm para evitar a difusão do material do catodo para o eletrólito. Imagens da microestrutura de diversas células é apresentada nas Figuras 2.4 (Versa Power Systems), 2.9 (Delphi Co.) e 2.10 (Forschungszentrum Jülich).

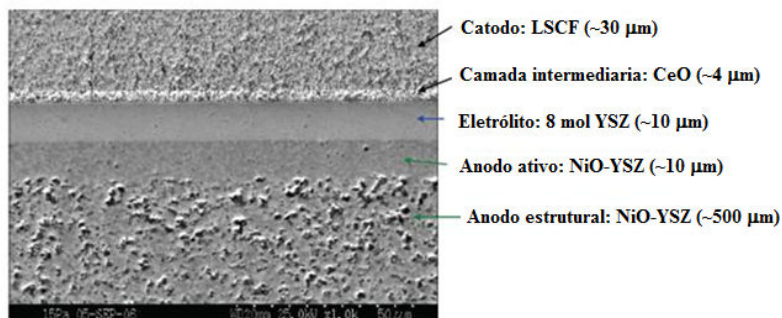


Figura 2.9 Micro estrutura da célula SOFC de Delphi Co. (SHAFFER, 2007)

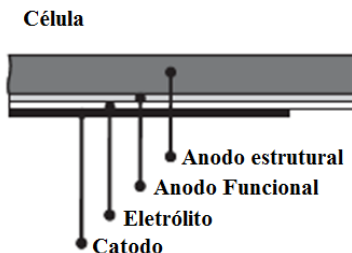


Figura 2.10 Esquema para a estrutura da célula da Forschungszentrum Jülich. (BLUM, 2007)

No caso das células suportadas no anodo, há diferença entre a parte do anodo que cumpre funções estruturais daquela que cumpre a função de anodo propriamente dita, as quais são chamadas de anodo estrutural e anodo funcional respectivamente (JAIN *et al.*, 2009). O anodo estrutural deve conferir resistência mecânica, porosidade e condutividade elétrica, enquanto que no anodo funcional a principal necessidade é maximizar a quantidade de contornos de fase tripla com atividade catalítica (SUN e STIMMING, 2007).

Outro parâmetro importante que dá uma ideia do nível de desenvolvimento de um processo específico de produção de células é a área efetiva das células que é possível produzir. Assim, o primeiro

estágio é produzir células circulares de diâmetro em torno de 1 polegada, conhecidas como *button cells*, e depois se passa ao formato retangular com áreas maiores.

Os tamanhos das células para disposição em pilhas variam em áreas que vão de 30 cm² até 550 cm², como pode se ver na Figura 2.11.

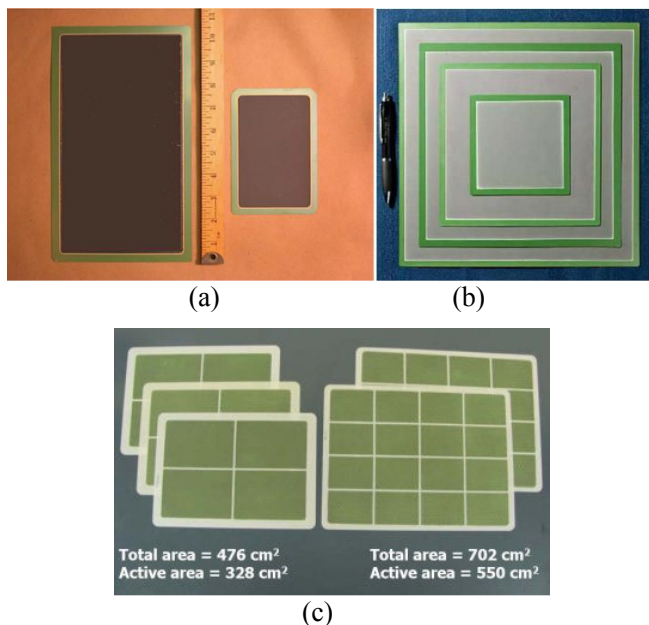


Figura 2.11 Células a combustível planares produzidas por: (a) Delphi Co. (SHAFFER, 2007), (b) Versa Power Systems (BORGLUM, 2009), e (c) NextCell (DAY, 2010).

O metal usado no anodo é principalmente níquel, mas para o processamento é usado o óxido de níquel como precursor que é transformado em metal por tratamento em atmosfera redutora no passo final de produção. A composição do anodo funcional e estrutural é essencialmente a mesma, só que no anodo estrutural é usado um formador de porosidade, também a concentração de Ni pode ser menor do que no anodo ativo, e a YSZ pode ser de uma qualidade inferior. Também inclui um aditivo de sinterização que pode ser de até 5% de dolomita (JAIN *et al.*, 2009), ou 1% de SiC (SPRENKLE *et al.*, 2008). Em algumas patentes (SPRENKLE *et al.*, 2008; MEINHARDT *et al.*, 2007, 2008) é também apresentada a vantagem desse formato, para

evitar empenamento ou curvatura durante o processamento, devido às diferenças nos coeficientes de expansão térmica das camadas.

A quantidade de Ni no anodo deve ser de cerca de 40% em volume para permitir a condução elétrica e para realizar a reação eletroquímica. (JAIN *et al.*, 2009).

Svoboda et al. (2005), apresentam a porosidade desejável em eletrodos entre 30 e 60% para SOFC. A forma como podem ser alcançados inclui um material fugitivo, que pode ser de grafite, negro de carbono, amido ou *nylon* entre outros.

2.7 PROCESSAMENTO DOS COMPONENTES DA CÉLULA A COMBUSTÍVEL SOFC SUPORTADA NO ANODO

Os materiais presentes nas células SOFC são principalmente cerâmicos, assim, as técnicas usadas são de processamento cerâmico a partir de pós. As peças cerâmicas são produzidas a partir de pós por sinterização, que é o processo de criação de continuidade de matéria pela junção das partículas quando elas estão em alta temperatura (GERMAN, 1996). A sinterização se fundamenta no fato de que as partículas, graças ao seu diâmetro pequeno, possuem alta energia superficial, que é aproveitada para passar a um estado termodinamicamente mais estável ao minimizar sua energia pela redução da área superficial após a junção.

Prévio à sinterização, as partículas de pó devem ter sido moldadas segundo a geometria requerida, para que a sinterização seja a “soldagem” final das partículas. A fase de moldagem recebe o nome de conformação, e consiste em fazer uma mistura do pó com aditivos que permitam obter uma peça com a geometria desejada, com a suficiente resistência mecânica para manter as partículas em posição até elas atingirem a temperatura de sinterização. Os aditivos usados para a conformação são listados na Tabela 2.3. (REED, 1995).

Tabela 2.3 Componentes utilizados no processamento de pós cerâmicos.

COMPONENTE	FUNÇÃO
Solvente	Proporcionar um veículo onde as partículas e outros componentes são misturados
Dispersante	Manter uma distribuição homogênea das partículas
Ligante	Formar uma fase contínua
Plastificante	Melhorar a flexibilidade no corpo a verde

Fonte: REED, 1995.

Para a conformação das células, são necessários processos que permitam obter peças de espessuras finas e ao mesmo tempo grandes áreas, ou seja fitas (*tapes*). Para isto são preparadas suspensões de pós cerâmicos (barbotinas), que podem ser aplicadas sobre substratos por colagem de fitas cerâmicas (*tape casting*), colagem de barbotina (*slip casting*), impregnação por imersão (*dip coating*), serigrafia (*silk screen*), pintura com pincel ou spray, ou técnicas mais avançadas como a deposição por plasma. Outro tipo de processamento é possível por prensagem dos pós ou impregnação sobre materiais de substrato no caso da aplicação de catalisadores sobre a superfície do anodo (REED, 1995). As etapas convencionais no processamento das células a combustível são apresentadas na Figura 2.12.

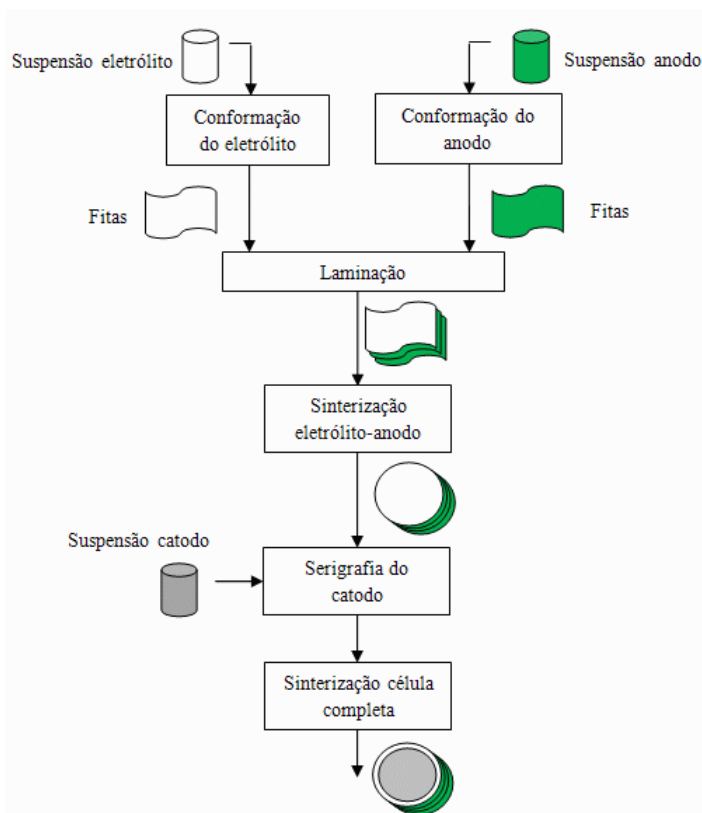


Figura 2.12 Processamento convencional de células a combustível suportadas no anodo a partir de pós cerâmicos. (NETL, 2004)

Assim, para produzir as células, são preparadas suspensões com os componentes apresentados na Tabela 2.3, depois são conformadas fitas de cada um dos componentes da célula com essas suspensões. Em seguida, as fitas são laminadas para obter a célula a verde. A laminação é feita por termoprensagem, como no caso mostrado na Figura 2.13, no qual a laminação é feita a 95-115 ° C e 207 kPa (MEINHARDT *et al.*, 2008).

No processamento sugerido por Jain e colaboradores, e apresentado por Sprenkle *et al.* (2008) e por Meinhardt *et al.* (2007, 2008), se indica sinterizar separadamente a dupla eletrólito-anodo, e depois sinterizar o catodo. Isso é devido à diferença nas temperaturas de sinterização, já que o anodo e o eletrólito precisam de temperaturas em torno de 1400-1500 °C, enquanto que para o catodo a temperatura está por volta de 1100-1200 °C (NETL, 2004).

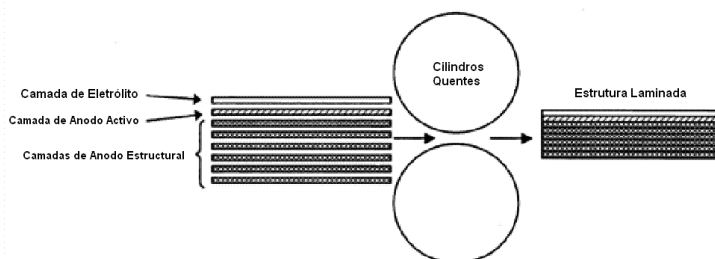


Figura 2.13 Laminação das fitas do eletrólito e anodo da célula. (MEINHARDT *et al.*, 2008)

2.7.1 Colagem de fitas cerâmicas (*tape casting*)

A colagem de fitas cerâmicas é uma técnica de processamento tradicional que alcançou um alto grau de desenvolvimento graças aos elementos de controle nos equipamentos modernos. Nesse processo, uma suspensão de pó cerâmico é aplicada sobre uma superfície móvel que pode ser uma fita plástica recoberta com uma camada fina de silicone. Uma lâmina niveladora de perfil trapezoidal (*doctor blade*) atua como distribuidor da suspensão sobre a superfície móvel. Mediante o ajuste da posição do distribuidor (*DBG, Doctor Blade Gap*) e o controle da velocidade da superfície é possível ajustar a espessura da fita. O solvente da suspensão é evaporado e a fita produzida é enrolada para posterior processamento. (REED, 1995). Os solventes mais usados são derivados do petróleo, pela facilidade para serem evaporados, mas

isso gera também outros problemas de saúde e ambientais. (HOTZA e GREIL, 1995). A Figura 2.14 é uma representação do processo.

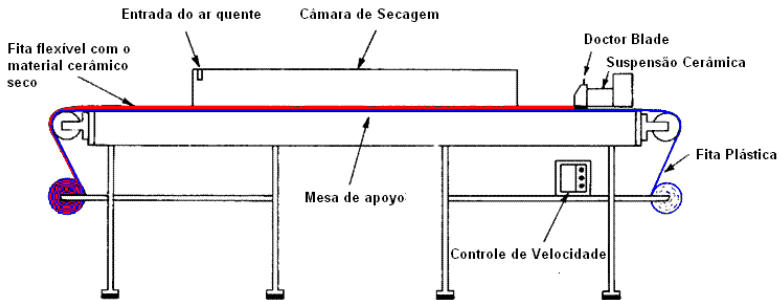


Figura 2.14 Representação do processo de colagem de fitas cerâmicas. (REED, 1995)

2.7.2 Processamento do eletrólito

O processamento por *tape casting* permite obter espessuras finas como as do eletrólito e do anodo ativo, da ordem de 30 μm após a sinterização, assim a espessura do eletrólito é suficientemente fina para a operação da célula. A porosidade final deve ser inferior a 5%, a retração durante a sinterização deve ser similar a do anodo, e a temperatura de sinterização deve ser $\sim 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$. (NETL, 2004).

2.7.3 Processamento do anodo

O anodo funcional deve conter acima de 40 vol% da fase sólida de Ni, YSZ, porosidade de $\sim 40\%$, e tamanho de poro fino ($\sim 1\text{ }\mu\text{m}$). O anodo estrutural pode ser com YSZ de 5% de dopagem de ítria e um tamanho de poro maior ($\sim 5\text{ }\mu\text{m}$). (MEINHARDT *et al.*, 2008).

A porosidade necessária é obtida pela junção de dois efeitos, a redução do NiO e a adição de formadores de poros. A redução de NiO para Ni tem associada uma redução no volume de até 25% (JIANG e CHAN, 2004), criando-se porosidade, já que a redução é feita na célula sinterizada. É necessário adicionar um formador de poros, pois a porosidade gerada pela redução do NiO é insuficiente, para o qual pode ser adicionado grafite, ou amido.

Para células suportadas no anodo é conveniente sinterizar simultaneamente o anodo e o eletrólito, tendo em conta a relação entre a retração e a densificação. A retração deve ser similar no eletrólito e anodo para evitar o empenamento. No entanto, no anodo a retração deve

ser acompanhada com formação de poros. É necessário então ajustar a retração no anodo para que se adapte a do eletrólito, por meio da carga de sólidos e o material formador de poros.

Um dos principais parâmetros no processamento dos componentes das células é a compatibilidade do coeficiente de expansão térmica (CET) dos materiais. As diferenças entre os CET dos componentes da célula originam problemas como a formação de trincas e o empenamento. Na Tabela 2.4 se apresentam os valores típicos para o CET dos materiais comumente utilizados para os principais componentes da célula.

Tabela 2.4 Coeficientes de expansão térmica (CET) dos principais componentes da célula a combustível.

Componente	CET ($*10^{-6} K^{-1}$)
Eletrólito	
YSZ 8%	10,5
Anodo	
NiO	14,0
Ni	13,3
Ni/YSZ	12,0 - 15,0
Catodo	
LSM	11,7 - 12,8
LSM/YSZ	10,5

Fonte: VIRKAR, 2000.

É destacada também a importância do tamanho de partícula dos pós no desempenho eletroquímico e mecânico da célula. Murakami, *et al.* (1991) mostraram que o melhor comportamento do cermet é quando o tamanho médio é de 0,5 e 2,5 μm para YSZ e NiO respectivamente, o que dá uma relação de tamanho YSZ/NiO de 0,2. Hikita *et al.* (1993), por sua vez, encontraram que a relação YSZ/NiO mais adequada é de 0,01, fazendo uma análise baseada no sobre potencial do eletrodo. O consenso é que o tamanho de partícula da zircônia deve ser pelo menos cinco vezes menor do que do NiO.

Desde o ponto de vista funcional, é adequado então que as partículas da zircônia sejam menores do que as partículas do pó precursor de níquel. Entretanto, isso não é conveniente para o desempenho mecânico da célula, pois a resistência mecânica do anodo compósito depende principalmente da rede metálica do níquel, que têm tendência a se aglomerar, tornando-o inapropriado para atuar como suporte estrutural. Itoh *et al.* (2002) e Cologna *et al.* (2010) propõem

como alternativa adicionar YSZ mais grosso com função de suporte. *Cologna et al.* conseguiram controlar o empenamento durante a co-sinterização de camadas de eletrólito e anodo modificando a relação entre zircônia grossa e fina.

2.7.4 Controle do empenamento durante a co-sinterização de eletrólito-anodo

A co-sinterização de dois materiais com diferenças em temperaturas de sinterização, composição, retração linear e coeficientes de expansão térmica precisa de uma estratégia bem planejada para obter um conjunto com a planaridade e microestrutura adequadas.

Cologna et al. (2010) apresentam o efeito sobre o empenamento diante a utilização de dois tipos de pó de zircônia, um fino e um grosso. Na Figura 2.15 se apresentam os valores de curvatura de 4 combinações de *tapes* com dois tipos de anodo (A1 e A2) e três tipos de eletrólito (E1, E2 e E3). Pode se ver que foi possível obter peças planas para as combinações A1/E1 e A2/E2. O primeiro caso corresponde ao uso da YSZ fina sem mistura de tamanho para o anodo e o eletrólito, enquanto que o segundo corresponde ao uso de YSZ grossa no eletrólito com mistura de YSZ fina e grossa no anodo. Embora nenhuma das duas combinações seja a ótima teoricamente, os autores fizeram uma caracterização eletroquímica com sucesso no sistema A1/E1.

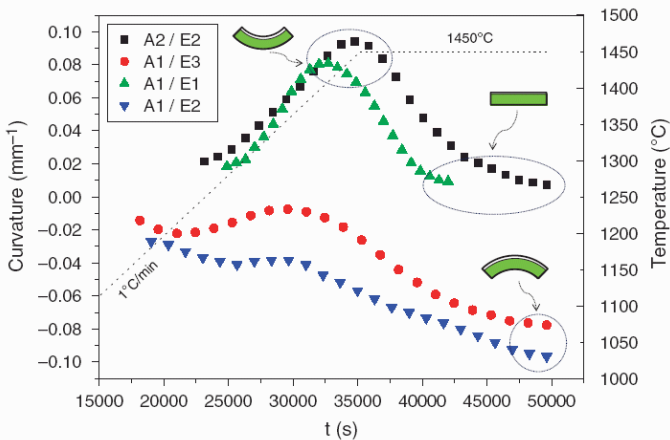


Figura 2.15 Controle do empenamento pela combinação de pós de YSZ de diferente granulometria. (COLOGNA *et al.*; 2010)

Uma alternativa para a obtenção de peças planas é a utilização de pesos sobre as amostras durante a sinterização. Essa técnica é detalhada no Capítulo 6.

2.7.5 Processamento do catodo

O catodo é obtido também por processamento dos pós do material condutor iônico (ou condutor misto) e o material do eletrólito. O processamento é então similar ao do anodo. O mesmo se aplica para o processamento da camada de óxido de céria que atua como barreira para evitar a difusão do estrôncio para o eletrólito.

2.8 USO DO ETANOL EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

O etanol é uma alternativa competitiva na substituição de fontes de energia não renováveis como os hidrocarbonetos derivados do petróleo, já que além de renovável, e do seu poder calorífico, o conteúdo de oxigênio na molécula de etanol favorece a redução das emissões geradas durante a combustão. Pela origem vegetal do etanol, o hidrogênio produzido a partir dele é isento de enxofre, que é também inibidor nas células a combustível. A disponibilidade do etanol no Brasil faz interessante também o estudo do seu aproveitamento em formas não convencionais de conversão de energia, tais como a geração de energia elétrica com células a combustível.

A Figura 2.16 apresenta o processo geral de geração de energia elétrica em células a combustível empregando etanol. O primeiro passo é a obtenção do hidrogênio, que é o combustível diretamente utilizado na célula, seguido pela limpeza do gás para eliminar o monóxido de carbono (CO) que pode afetar negativamente o desempenho de algumas células; finalmente, a eletricidade é gerada na célula pela reação com o oxigênio. Em outros processos, a produção do hidrogênio é por vias diferentes à reforma, inclusive pela reforma direta na célula a combustível. Outra variação importante é quando não se precisa de um purificador, ao trabalhar com células resistentes ao CO.

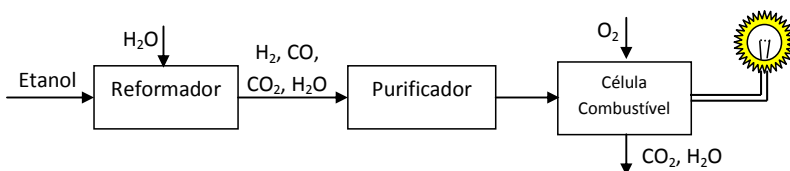


Figura 2.16 Processo de geração de energia elétrica em células a combustível usando etanol.

A produção de hidrogênio a partir do etanol já foi amplamente estudada (GARCÍA e LABORDE, 1991, RABENSTEIN e HACKER, 2008), havendo três possibilidades para o processamento: reforma a vapor, oxidação parcial e reforma autotérmica. As reações globais desses processos são apresentadas na Tabela 2.5. A reforma a vapor é um processo que pode produzir até 6 moles de hidrogênio por mol de etanol, mas tem duas desvantagens: a natureza endotérmica do processo e a formação de depósitos de carbono nos catalisadores. A oxidação parcial produz menor quantidade de hidrogênio, mas é um processo exotérmico auto-sustentável, e a presença de oxigênio evita a formação de depósitos de carbono. A reforma autotérmica é uma combinação dos dois processos anteriores que aproveita as reações exotérmicas e a presença de oxigênio da oxidação parcial para melhorar as condições da reforma a vapor, que é um processo com maior rendimento para o hidrogênio. (RABENSTEIN e HACKER, 2008)

Tabela 2.5 Reações globais nos processos de reforma a vapor, oxidação parcial e oxidação completa do etanol.

PROCESSO	REAÇÕES	ΔH_r (kJ/mol)
Reforma a vapor	$CH_3CH_2OH + H_2O \rightarrow 2CO + 4H_2$	+298
	$CH_3CH_2OH + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 6H_2$	+347
Oxidação parcial	$CH_3CH_2OH + 0,5O_2 \rightarrow 2CO + 3H_2$	+57
	$CH_3CH_2OH + O_2 \rightarrow CO_2 + CO + 3H_2$	-226
	$CH_3CH_2OH + 1,5O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2$	-509
Oxidação completa	$CH_3CH_2OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$	-1368

Fonte: RABENSTEIN e HACKER, 2008.

A composição final do gás depende então das condições do processamento, principalmente da temperatura, da composição dos gases e do tipo de catalisadores.

2.9 OXIDAÇÃO PARCIAL EM MEIOS POROSOS

Uma característica da combustão é a formação da chama, que é a parte visível da reação de combustão. Quando o combustível não é pré-misturado com oxigênio, a chama obtida é uma chama difusiva, já que o oxigênio tem que se difundir ao interior da chama. A forma da chama é uma consequência da interação dos produtos da combustão com a atmosfera circundante, os produtos saem da chama rapidamente pela parte superior por diferença de densidade, ver Figura 2.17 (a.), sendo a

convecção o mecanismo de transferência de calor predominante. A combustão num meio poroso retarda a saída livre dos produtos, sendo possível usar parte do calor liberado para pré-aquecer a mistura de combustível.

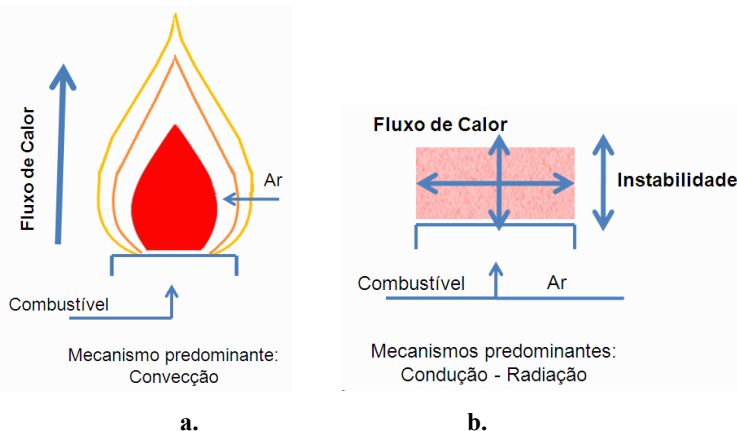


Figura 2.17 Comparação da combustão em chama livre difusiva com a combustão em meio poroso

Um queimador poroso ou radiante (Figura 2.17 b.) é um dispositivo no qual a combustão acontece no interior de uma matriz porosa cerâmica. Durante o processo, parte do calor liberado aquece a matriz até ficar radiante, sendo que a mistura inflamável que entra no queimador é pré-aquecida, atuando o meio poroso como trocador de calor por condução e radiação principalmente. Dessa forma a combustão pode ser otimizada, incrementando as temperaturas de combustão e possibilitando a combustão de misturas pobres em combustível (HARDESTY e WEINBERG, 1973). Para isso, o meio poroso além de inerte, deve ter boa capacidade calorífica, boa condutividade térmica e emissividade adequada para transferir calor tanto por condução como por radiação, propriedades apresentadas na Tabela 2.6. A dificuldade na operação do queimador é conseguir que a chama permaneça estável dentro da matriz porosa, já que a tendência é sair dela, precisando se encontrar a região de estabilidade da chama através de um balanço de energia (MUJEEBU *et al.*; 2009).

Tabela 2.6 Propriedades físicas de materiais utilizados em queimadores porosos.

Propriedade	Al ₂ O ₃	SiC	ZrO ₂
Temperatura máxima (°C)	1900	1600	2300
Condutividade Térmica @ 1000 °C (W m ⁻¹ K ⁻¹)	5-6	20-50	2-4
Emissividade @ 2000 °C	0,28	0,9	0,31
Coefficiente de Expansão Térmica Linear (×10 ⁻⁶ K ⁻¹)	8	4-5	10-13
Resistência ao Choque Térmico (×10 ⁻³ W ⁻¹)	3	23	1

Fonte: WOOD *et al.* 2008.

Para evitar o risco da chama ir em busca da fonte do combustível, fenômeno chamado de *flashback*, os queimadores têm duas seções com porosidades diferentes, uma porosidade maior na seção da queima e uma menor na entrada do combustível, sendo a chama é retida ou extinta caso se apresente o *flashback*. A Figura 2.18 apresenta uma fotografia de um queimador poroso em operação.

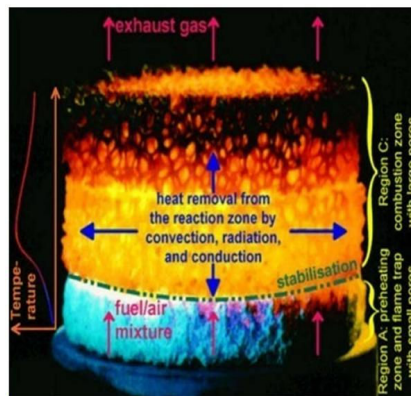


Figura 2.18 Queimador poroso em operação. (MUJEEBU *et al.*; 2009)

Inicialmente os queimadores porosos foram enfocados na otimização da combustão completa dos combustíveis, mas eles também resultam eficientes na oxidação parcial dos mesmos, com a possibilidade de produzir gás de síntese, que é uma mistura de hidrogênio e CO amplamente utilizada na indústria química. Al-Hamamre *et al.* (2010) testaram um queimador poroso para produzir gás de síntese usando

metano. As Figuras 2.19 e 2.20 apresentam os resultados obtidos experimentalmente junto com os dados obtidos por simulação.

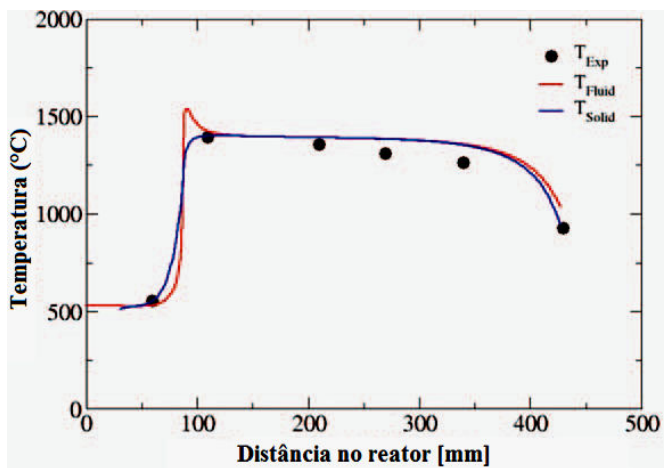


Figura 2.19 Perfil de Temperatura de um queimador poroso produzindo gás de síntese a partir de metano. (AL-HAMAMRE *et al.*, 2010)

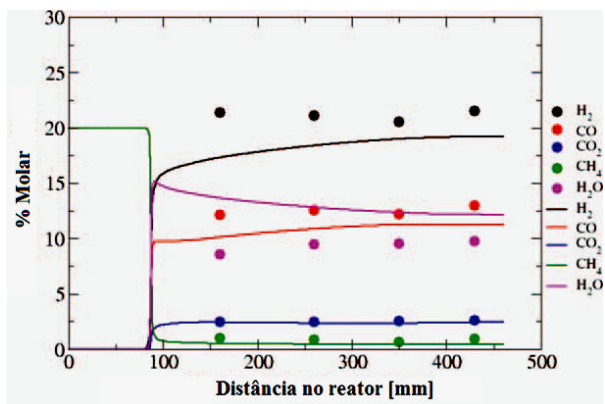


Figura 2.20 Perfil de composição de um queimador poroso produzindo gás de síntese a partir de metano. (AL-HAMAMRE *et al.*, 2010)

Pode-se ver que a temperatura no interior do queimador apresenta um aumento súbito de quase 1000 °C a partir do local onde ocorre a

combustão parcial, e que a composição do gás produzido corresponde ao gás de síntese.

2.9.1 Oxidação parcial do etanol em meios porosos

Há muitos estudos da oxidação parcial do etanol por via catalítica, mas são poucos os estudos da oxidação parcial térmica. Al-Hamamre e Al-Zoubi (2010) estudaram a termodinâmica e cinética do processo por simulação, encontrando que o gás de síntese pode ser produzido quando a relação de ar-combustível (λ) é 0,4 e a temperatura do processo é 1600 K, requerendo um tempo de residência de 1s no reator. Na Figura 2.21 são apresentados os resultados da simulação.

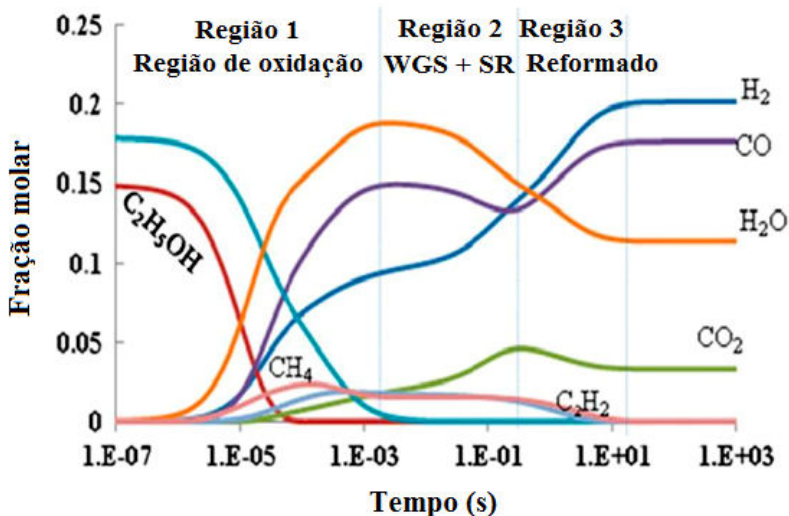


Figura 2.21 Composição das espécies em equilíbrio como função do tempo para a oxidação parcial térmica do etanol para $\lambda=0,4$ e $T_{Proc}=1600$ K. (AL-HAMAMRE e AL-ZOUBI, 2010)

No Laboratório de Combustão e Engenharia de Sistemas Térmicos - LabCET da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC foi realizado um projeto experimental em escala de bancada para a oxidação parcial do etanol, usando um queimador poroso (MOSER, 2011; CATAPAN *et al.*, 2008; 2011). Os resultados obtidos por esse grupo são aplicados no presente trabalho como informação de partida para o teste de uma célula a combustível comercial, como se apresenta detalhadamente no Capítulo 7.

2.9.2 Integração das células a combustível com queimadores em meios porosos

As células a combustível SOFC podem ser operadas com gás de síntese tomando algumas medidas de precaução, já que o níquel pode promover a formação de depósitos de carbono. O gás de síntese pode ser produzido de várias formas, mas neste trabalho já foi considerada a produção por oxidação parcial em queimadores porosos, na seção anterior, e também é considerada sua produção no interior da chama difusiva durante a queima de hidrocarbonetos.

A operação de células a combustível usando o gás de síntese produzido no interior de chamas difusivas é chamada de operação no modo *no-chamber*. Os detalhes são apresentados no Capítulo 4.

2.10 REFERÊNCIAS

AL-HAMAMRE, Z., AL-ZOUBI, A. e TRIMIS, D. *Numerical Investigation of the Partial Oxidation Process in Porous Media Based Reformer*. Combustion Theory and Modelling. v. 14, n. 1, pp. 91-103, 2010.

AL-HAMAMRE, Z. e AL-ZOUBI, A. *The use of inert porous media based reactors for hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy. v. 35, n. 5, pp. 1971-1986, 2010.

ATKINS, P. e DE PAULA, J. *Atkins' Physical Chemistry*. 9a Edição. Nueva York: Oxford University Press, 2009. p. 227-238.

BLUM, L., BUCHKREMER, H. P., GROSS, S., GUBNER, A., DE HAART, L., NABIELEK, H., QUADAKKERS, W., REISGEN, U., SMITH, M., STEINBERGER-WILCKENS, R., STEINBRECH, R., TIETZ, F., e VINKE, I. *Solid Oxide Fuel Cell Development at Forschungszentrum Juelich*. Fuel Cells. v. 7, n. 3, pp. 204-210, 2007.

BORGLUM, B. *Cell and Stack Development at Versa Power Systems*. In: 10th Annual Solid State Energy Conversion Alliance (SECA) Workshop 2009., Julho 14-16, 2009 Pittsburgh , PA.

BRISSE, A., SCHEFOLD, J. e ZAHID, M. *High temperature water electrolysis in solid oxide cells*. International Journal of Hydrogen Energy. v. 33, n. 20, pp. 5375-5382, 2008.

CATAPAN, R., MOSER, R. e OLIVEIRA, A. *Hydrogen production from ethanol partial oxidation in a porous media reactor: state of the art and*

development of an experimental apparatus. In: Proceedings of ENCIT 2008. Belo Horizonte, 2008.

CATAPAN, R. C., OLIVEIRA, A. A. M. e COSTA, M. *Non-uniform velocity profile mechanism for flame stabilization in a porous radiant burner.* Experimental Thermal e Fluid Science. v. 35, n. 1, pp. 172-179, 2011.

COLOGNA, M., SGLAVO, V. M. e BERTOLDI, M. *Sintering and Deformation of Solid Oxide Fuel Cells Produced by Sequential Tape Casting.* International Journal of Applied Ceramic Technology. v. 7, n. 6, pp. 803-813, 2010.

CREMERS, C., JUNG, F., KINTZEL, B., et al. *Direct Ethanol Fuel Cells.* Em: Fuel Cell Seminar & Exhibition 2008. Phoenix, AZ (USA), 2008

DAY, M. *Validation of Novel Planar Cell Design for Megawatt-Scale SOFC Power Systems.* In: Fuel Cell Seminar., Pittsburgh, PA. 2010.

FUEL CELL MATERIALS. *Anode Supported Cells and Anode-Electrolyte Bilayers.* Disponível em: <https://fuelcellmaterials.com/site/images/stories/PDFs/ascsc.pdf> Acesso em: 1 de Outubro de 2012.

GARCÍA, E. Y. e LABORDE, M. A. *Hydrogen production by the steam reforming of ethanol: Thermodynamic analysis.* International Journal of Hydrogen Energy, v. 16, n. 5, pp. 307-312, 1991.

GERMAN, R. M. *Sintering Theory e Practice.* Nova York: Wiley-Interscience, 1996.

GORTE, R. J. e VOHS, J. M. *Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons.* Journal of Catalysis. v. 216, n. 1-2, pp. 477-486, 2003.

HARDESTY, D.R. e WEINBERG, F. *Burners Producing Large Excess Enthalpies.* Combustion Science and Technology, v. 8, n. 5-6, pp. 201-214, 1973.

HIKITA, T. *Research e Development of Planar solid Oxide Fuel Cells at Tokyo Gas.* In: Science e Technology of Zirconia V. S. P. S. B. BADWAL, M. J.; HANNIK, R. H. J. Lancaster, PA,: Technomic Publishing Co., 1993. 674-681.

HOTZA, D. e GREIL, P. *Review: aqueous tape casting of ceramic powders.* Materials Science e Engineering: A. v. 202, n. 1-2, pp. 206-217, 1995.

ISHIHARA, T. ***Oxide Ion Conductivity in Perovskite Oxide for SOFC Electrolyte***. In: Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells. N. P. BANSAL. Cleveland, OH: 2008.

ITOH, H. W., T.; SUZUKI, D. e WADA, K. In: 5th European SOFC Forum, Lucerne, Switzerland.

JAIN, K., PARSIAN, M., GILLISPIE, B., KELLER, J. M. e KERR, R. D. I. Delphi Technologies. ***High strength support for Solid Oxide Fuel Cells***. . Troy (USA). US 2009/0047569 A1. February 19, 2009. 2009.

JIANG, S. P. e CHAN, S. H. ***A review of anode materials development in solid oxide fuel cells***. Journal of Materials Science. v. 39, n. 14, pp. 4405-4439, 2004.

MEINHARDT, K., SIMMER, S. P. e SPRENKLE, V. ***Solid Oxide Fuel Cell Anodes and Electrodes for other electrochemical devices***. Battelle Memorial Institute. Patente US7244526. Richland (USA), 2007.

MEINHARDT, K., SIMMER, S. P. e SPRENKLE, V. ***Method for Creating Solid Oxide Fuel Cell Anodes and Electrodes for other electrochemical devices***. Battelle Memorial Institute. Patente US7455700. Richland (USA), 2008.

MOSER, R. H. ***Estudo da Combustão de Gás Natural, Butano e Etanol em Meio Poroso para Produção de Gás de Síntese***. Dissertação Mestrado em Engenharia Mecânica. Pós-graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

MUJEEBU, M. A., ABDULLAH, M. Z., BAKAR, M. Z. A., MOHAMAD, A., e ABDULLAH, M. ***Applications of porous media combustion technology – A review***. Applied Energy, v. 86, n. 9, pp. 1365-1375, 2009.

MURAKAMI, S., AKIYAMA, Y., ISHIDA, N., YASUO, T., SAITO, T. e FURUKAWA, N. In: ***Proceedings of the Second International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells***. F. Grosz, P. Zegers, S. Singhal and O. Yamamoto. Luxembourg: Commission of The European Communities, 1991.

NETL, NATIONAL ENERGY TECHNOLOGY LABORATORY. ***Fuel Cell Handbook***. Morgantown, USA. US Department of Energy, 2004. p. 427 p.

RABENSTEIN, G. e HACKER, V. ***Hydrogen for fuel cells from ethanol by steam-reforming, partial-oxidation e combined auto-thermal reforming: A thermodynamic analysis***. Journal of Power Sources, v. 185, n. 2, pp. 1293-1304, 2008.

REED, J. *Principles of Ceramics Processing*. 2 Ed. New York: Jhon Wiley & Sons, Inc., 1995. p. 658.

SCOTT, H. G. *Phase relationships in the zirconia-yttria system*. Journal of Materials Science. v. 10, n. 9, pp. 1527-1535, 1975.

SHAFFER, S. *Delphi's Solid Oxide Fuel Cell Technology Development for Transportation and Stationary Applications*. In: Fuel Cell Seminar. San Antonio, TX, 2007.

SINGHAL, S. e KENDALL, K. *High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*. 1a Ed. Kidlington - Reino Unido: Elsevier Science, 2003. Caps. 4-7.

SPREngle, V., CANFIELD, N., MEINHARDT, K., STEVENSON, J. *Supporting electrodes for Solid Oxide Fuel Cells and other Electrochemical Devices*. Battelle Co. Patente US 2008/0038611 A1. Richland (USA), 2008.

SUN, C. e STIMMING, U. *Recent anode advances in solid oxide fuel cells*. Journal of Power Sources, v. 171, n. 2, pp. 247-260, 2007.

SVOBODA, R., SIMPKINS, H., KELLER, J., SPREngle, V., MEINHARDT, K., e CANFIELD, N. *Ceramic assembly with stabilizer layer*. Delphi Technologies, Inc. Patente US 2005/0202159 A1. Kennewick (USA), 2005.

VINKE, I. *An introduction to Fuel Cells. Forschungszentrum Jülich*. In: Escola Itinerante de Materiais, 2010, Rio de Janeiro.

VIRKAR, A. *SOFC materials and processing issues*. In: 1st Annual Solid State Energy Conversion Alliance (SECA) Workshop 2000. Baltimore, MD, 2000.

WANG, K., RAN, R., HAO, Y., SHAO, Z., JIN, W., e XU, N. *A high-performance no-chamber fuel cell operated on ethanol flame*. Journal of Power Sources, v. 177, n. 1, pp. 33-39, 2008.

WOOD, S. e HARRIS, A. T. *Porous burners for lean-burn applications*. Progress in Energy and Combustion Science, v. 34, n. 5, pp. 667-684, 2008.

ZHANG, X. *Influence of Architecture, Materials, and Processing on Low Temperature Solid Oxide Fuel Cell (LT-SOFC) Performance*. Ph. D. Teses, Engenharia Mecânica, University of British Columbia (USA), 2009.

3 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

3.1 PREPARAÇÃO DOS EXPERIMENTOS

Como foi indicado na introdução, neste trabalho foram feitas duas abordagens para o estudo das células a combustível, na primeira abordagem, foram produzidas células a combustível de óxido sólido suportadas no anodo, com formato planar e circular (*button cells*, ~20 mm diâmetro). O material do eletrólito foi de zircônia estabilizada com ítria (YSZ, *yttria-stabilized zirconia*), o catodo foi de manganita de lantânio estrôncio (LSM, *lantanium stromtium manganite*) misturado com YSZ, e para o anodo foi usada uma mistura de NiO e YSZ.

Também como parte da primeira abordagem, foi construído um protótipo de queimador de álcool, usando um meio poroso para modificar o formato da chama e assim melhorar o contato dela com a célula a combustível.

Já na segunda abordagem, foram tomados como base os trabalhos realizados no LabCET – UFSC (CATAPAN *et al.*, 2008; 2011; MOSER, 2011), sobre a produção de gás de síntese usando queimadores porosos, para testar aquele gás produzido em uma célula a combustível comercial.

3.1.1 Obtenção das células a combustível próprias por *tape casting* sequencial

No presente trabalho, foram feitas duas variantes importantes ao processamento convencional (Figura 2.12). A primeira variante é a preparação de suspensões aquosas, que portanto não utilizam solventes derivados do petróleo. Para isso, foram testados vários ligantes, como é detalhado no Capítulo 5. A segunda variante foi de fazer a colagem das barbotinas de maneira sequencial, isto é, aplicar diretamente a barbotina sobre a fita aplicada previamente para obter as diferentes camadas dos componentes da célula, como é detalhado no Capítulo 6.

O procedimento modificado para o processamento das células obtidas neste trabalho se apresenta na Figura 3.1.

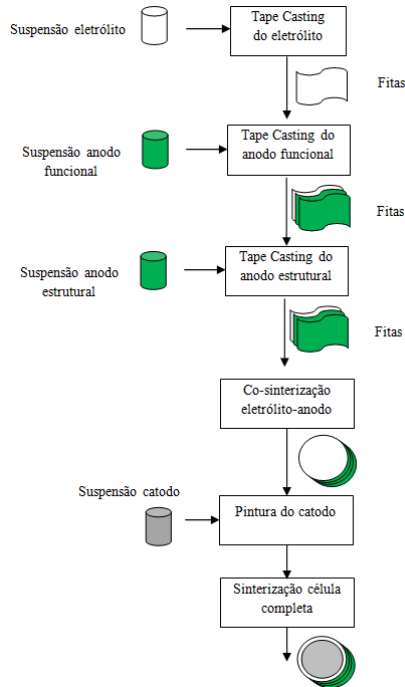


Figura 3.1 Processamento modificado das células a combustível a partir de pós cerâmicos.

3.1.2 Protótipo de queimador em meio poroso para teste da célula a combustível em modo *no-chamber*

O teste eletroquímico no modo *no-chamber* corresponde à operação da célula a combustível com o anodo em contato direto com uma chama, que fornece o calor e o combustível, enquanto o catodo está em contato com o ar.

As células foram testadas eletroquimicamente com base nos resultados obtidos por Wang *et al.* (2008) para o desempenho eletroquímico de uma célula a combustível quando o anodo encontra-se no meio de uma chama livre de etanol, mostrando um desempenho aceitável. Essa proposta poderia ser otimizada se a chama for estabilizada para melhorar o contato com o anodo.

Neste trabalho, a chama livre foi substituída por um dispositivo poroso onde o combustível é queimado em condições de chama

difusiva, permitindo a oxidação parcial no interior para produzir gás de síntese e controlar o formato da chama para localizar melhor a região de temperatura e composição para a operação da célula.

O protótipo elaborado foi um híbrido entre uma chama livre e um queimador poroso, já que a célula a combustível precisa de condições de fluxo e temperatura intermediárias entre a chama livre e o queimador poroso convencional.

Um esquema do protótipo é apresentado na Figura 3.2. O objetivo é ter uma chama com formato plano em contato direto com o anodo, enquanto que o catodo está em contato com o ar atmosférico. O anodo atua também como uma barreira para criar uma diferença de composição com o ar atmosférico no lado do catodo. Esse tipo de operação da célula é chamado de modo *no-chamber*.

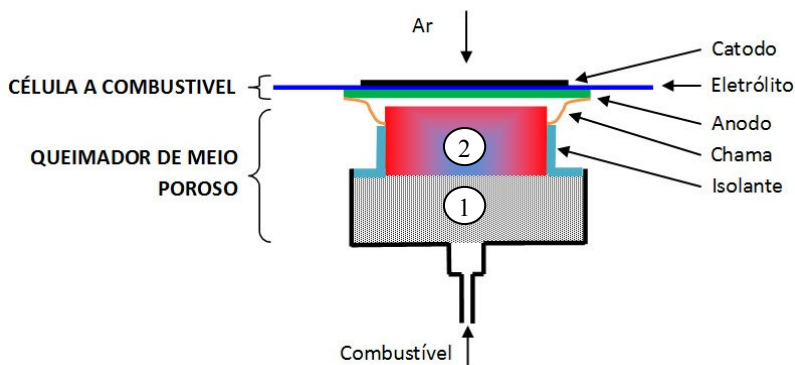


Figura 3.2 Esquema do protótipo usado para o teste da célula a combustível acoplada ao queimador poroso.

O meio poroso, de geometria cilíndrica, tem duas seções com diferentes diâmetros, na seção inferior de diâmetro maior (1) o líquido é distribuído, enquanto que na seção superior de diâmetro menor (2) acontece a combustão, e o calor liberado serve para pré-aquecer e vaporizar o líquido antes da ignição.

O queimador foi construído usando uma base cônica de alumínio com diâmetro ~5 cm. Para os elementos porosos (1) e (2) foram usadas peças cilíndricas de pedra pomes comercial (40 ppi), de 5 e 2 cm, respectivamente. Para o isolamento térmico entre a zona de combustão e o corpo do queimador foi utilizado um tubo refratário, o que também permite usar silicone de alta temperatura para evitar fugas de combustível.

Para regular o fluxo de álcool foi usado um sistema de gotejamento do tipo usado para injeção de soro fisiológico. Na Figura 3.3 é possível observar a chama cobrindo totalmente o anodo, garantindo a estabilidade durante a operação da célula.

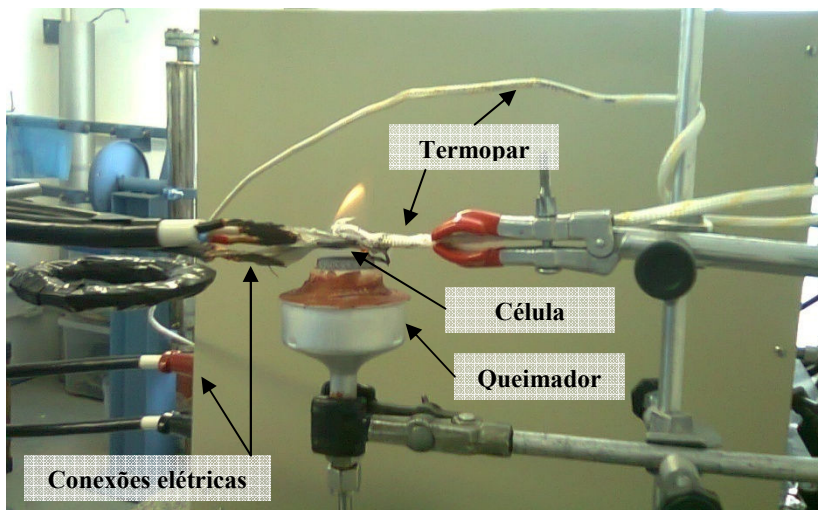


Figura 3.3 Célula a combustível operada no modo *no-chamber* com queima em meio poroso.

O teste das células em modo *no-chamber* é uma alternativa simples, rápida e de baixo custo que permite identificar rapidamente a funcionalidade das células. Enquanto que um teste convencional pode tomar horas para ter informação útil, o teste *no-chamber* é feito em questão de poucos minutos. Só é necessário que as amostras tenham a resistência mecânica suficiente para as mudanças bruscas de temperatura. Neste ponto cabe ressaltar que mesmo que tenha sido possível testar as células com etanol, esses resultados não foram reportados devido a que os materiais utilizados no anodo não são os adequados para evitar a formação de depósitos de carbono. Foram então reportados os resultados obtidos com metanol, que embora seja um combustível indesejável, permite fazer o teste da célula por períodos longos sem a formação de depósitos de carbono. Os resultados do teste eletroquímico das células próprias são apresentados no Capítulo 6.

3.1.3 Teste da célula comercial com gás de síntese

A caracterização eletroquímica das células foi realizada em um sistema 855 SOFC Test System (Scribner Associates Inc., EUA). Junto com o equipamento, foram também adquiridas células comerciais NextCell 7s Electrolyte Supported Cells (NexTech Materials Inc., USA), que permitiram fazer testes com gás de síntese. O detalhe dos testes é apresentado no Capítulo 7 e no Anexo 1.

A bancada experimental para fazer os testes é apresentada na Figura 3.4. Apresenta-se o sentido de fluxo dos gases, onde o combustível entra pela tubulação (1), o ar comprimido e o nitrogênio entram pelas mangueiras (2), e os gases da célula saem pelas tubulações (3).

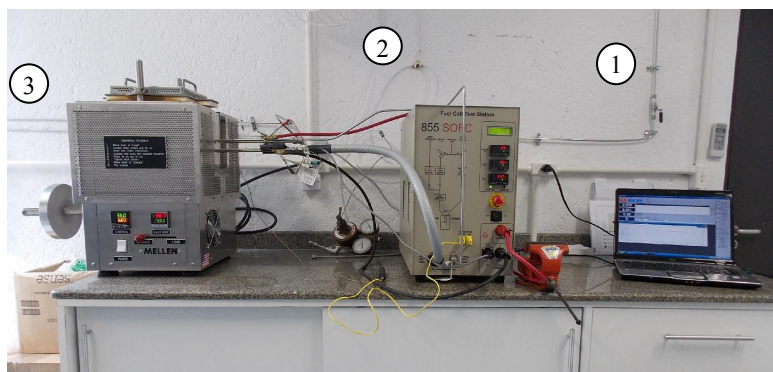


Figura 3.4. Bancada experimental para teste de célula a combustível comercial.

3.2 ANÁLISE DAS INCERTEZAS EXPERIMENTAIS

Para a análise das medições feitas neste trabalho, é importante primeiro precisar quais são as incertezas mais relevantes de acordo com os objetivos propostos no trabalho, sendo então elas identificadas como:

- Incerteza na determinação da curvatura das peças obtidas após a sinterização das meias células (células próprias).
- Incerteza na medição do potencial e a corrente elétrica no teste eletroquímico das células próprias.
- Incerteza na medição do potencial e a corrente elétrica no teste eletroquímico das células comerciais.

3.2.1 Incerteza na determinação da curvatura das peças obtidas após a sinterização das meias células (células próprias)

O primeiro passo é identificar as variáveis que causam a presença de empenamento das peças, para isso é feito um diagrama de Ishikawa (Causa - Efeito) com os elementos responsáveis do empenamento, como apresentado na Figura 3.5.

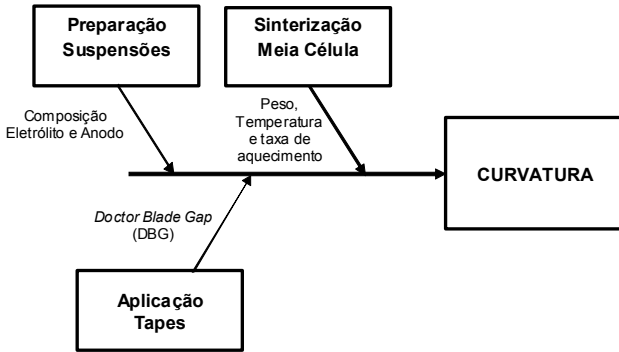


Figura 3.5 Diagrama de Ishikawa de causas que produzem o empenamento das meias células durante a sinterização.

Cada uma das variáveis identificadas tem associadas fontes de incerteza, mas já que não existe uma correlação única que consiga integrar todas as variáveis para conseguir calcular a curvatura, então a incerteza da curvatura pode ser estimada a partir dos valores obtidos pela estimativa da curvatura mesma.

Para estimar a curvatura, é utilizada a expressão encontrada em ASTM B106-08:

$$\frac{1}{R} = \frac{8(d-T)}{D^2 + 4(d-T)T + 4(d-T)^2} \quad (3.1)$$

onde D é o diâmetro, T é a espessura, e d é o empenamento da amostra, como mostrado na Figura 3.6..

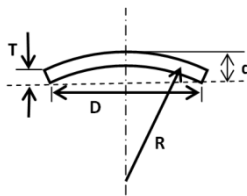


Figura 3.6 Grandezas usadas para estimar a curvatura das peças.

A incerteza combinada da curvatura, então, pode ser calculada usando a expressão (ALBERTAZZI e SOUSA, 2008):

$$u_C^2(R^{-1}) = \left(\frac{\partial R^{-1}}{\partial D} u(D)\right)^2 + \left(\frac{\partial R^{-1}}{\partial d} u(d)\right)^2 + \left(\frac{\partial R^{-1}}{\partial T} u(T)\right)^2 \quad (3.2)$$

As derivadas parciais podem ser obtidas analiticamente:

$$\frac{\partial R^{-1}}{\partial D} = -\frac{16D(d-T)}{(D^2+4(d-T)T+4(d-T)^2)^2} \quad (3.3)$$

$$\frac{\partial R^{-1}}{\partial T} = -\frac{8D^2}{(D^2+4(d-T)T+4(d-T)^2)^2} \quad (3.4)$$

$$\frac{\partial R^{-1}}{\partial d} = \frac{8(D^2+8(d-T)d)}{(D^2+4(d-T)T+4(d-T)^2)^2} \quad (3.5)$$

Tomando as incertezas padrão das medições do diâmetro, espessura e empenamento como o desvio padrão das amostras, pode se obter a incerteza combinada. Finalmente, a incerteza expandida é calculada para um intervalo de confiança de 68%, ou seja, que os resultados de curvatura que sejam reportados cobrirão o 68% das amostras sinterizadas. Para calcular a incerteza expandida, é procurado o valor do coeficiente t de Student para os graus de liberdade usados, e fazer a correção: $U_C^{68\%} = t_{68\%} \cdot u_C$.

Neste ponto vale a pena mencionar que foram preparadas amostras tanto na França, como no Brasil, sendo obtida reprodutibilidade dos resultados para o procedimento de planarização.

3.2.2 Análise das incertezas para o teste eletroquímico das células próprias

A identificação das principais variáveis que afetam o desempenho eletroquímico das células processadas é apresentada na Figura 3.7.

A quantidade de variáveis é grande, então foram definidos valores baseados: na experiência previa do grupo, na informação obtida na literatura, fixado pelo equipamento, e no desenvolvimento mesmo do trabalho, dependendo de cada caso. Os detalhes do processamento são apresentados no Capítulo 6.

Outro elemento importante na consideração das incertezas é o fato de que, no teste eletroquímico das células, o mensurando é variável, ou seja, o desempenho eletroquímico das células varia com o tempo, devido a perdas na eficiência do transporte das espécies químicas.

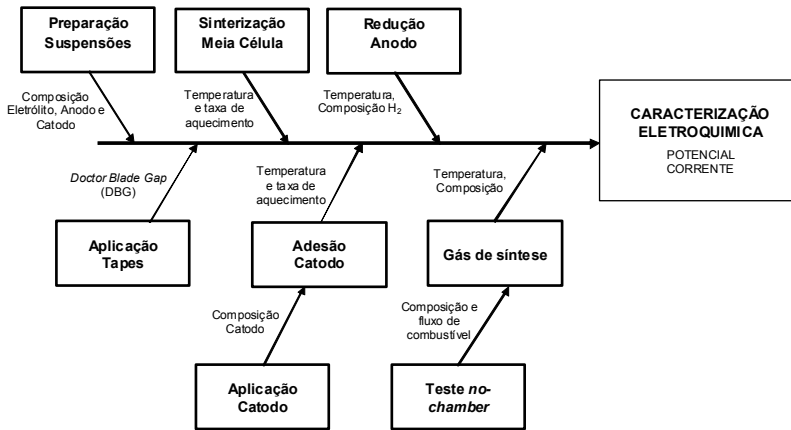


Figura 3.7 Diagrama de Ishikawa de causas que afetam o desempenho eletroquímico da célula a combustível processada.

Neste caso também não existe uma única correlação que permita estimar o potencial e a corrente elétrica de uma célula a combustível. Portanto, as incertezas das medições foram limitadas ao cálculo dos desvios padrão das variáveis pela realização de pelo menos três testes para cada célula processada.

3.2.3 Análise das incertezas para o teste eletroquímico das células comerciais

As principais variáveis que afetam o desempenho eletroquímico da célula comercial se apresentam na Figura 3.8.

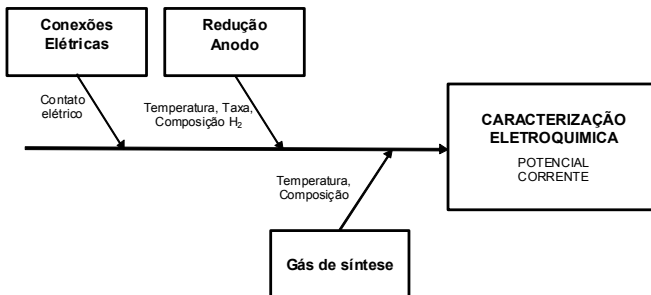


Figura 3.8 Diagrama de Ishikawa de causas que afetam o desempenho eletroquímico da célula a combustível comercial

Esse caso é similar ao anterior, com menor grau de complexidade. Em princípio, poderia ter sido obtida a correlação das

variáveis, dado que são poucas, mas a dificuldade encontrada neste caso foi a alta variabilidade do mensurando. Assim, para a célula comercial, mesmo sendo uma célula oferecida no mercado como uma célula de alto desempenho, isso não foi verificado nos testes realizados neste trabalho. Tal fato pode ter sido a consequência de uma operação ou instalação inadequada do equipamento. No entanto, o trabalho tentou ser o mais ajustado possível às orientações recebidas pelo fornecedor, e os testes foram feitos de maneira cuidadosa, obtendo resultados que podem ser comparados com os reportados na literatura, mas com pouca vida útil das células.

3.3 PARCERIAS

Este trabalho foi desenvolvido em parceria com o Laboratório de Combustão e Engenharia de Sistemas Térmicos - LabCET da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Também foi realizado um estágio no laboratório CIRIMAT da Université Paul Sabatier, em Toulouse, França, sob supervisão da Professora Florence Ansart, e do Dr. Pascal Lenormand.

3.4 REFERÊNCIAS

ALBERTAZZI, A. e SOUSA, A. D. **Fundamentos de Metrologia Científica e Industrial**. Barueri - SP: Editora Manole, 2008. 407 p.

ASTM Standard B106. **Standard Test Methods for Flexivity of Thermostat Metals**. West Conshohocken, PA: ASTM-INTERNATIONAL, 2008.

CATAPAN, R., MOSER, R. e OLIVEIRA, A. **Hydrogen production from ethanol partial oxidation in a porous media reactor: state of the art and development of an experimental apparatus**. In: Proceedings of ENCIT 2008. Belo Horizonte, 2008.

CATAPAN, R. C., OLIVEIRA, A. A. M. e COSTA, M. **Non-uniform velocity profile mechanism for flame stabilization in a porous radiant burner**. Experimental Thermal e Fluid Science. v. 35, n. 1, pp. 172-179, 2011.

WANG, K., RAN, R., HAO, Y., SHAO, Z., JIN, W., e XU, N. **A high-performance no-chamber fuel cell operated on ethanol flame**. Journal of Power Sources, v. 177, n. 1, pp. 33-39, 2008.

4 CONFIGURACIONES ALTERNATIVAS PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO¹

4.1 INTRODUCCION

Las celdas galvánicas, más comúnmente llamadas pilas o baterías, son dispositivos en los que acontecen reacciones de óxido-reducción que producen trabajo eléctrico por el control del flujo de los electrones liberados por las sustancias que se oxidan, impidiendo que sean transferidos directamente a las que se reducen, y en cambio conduciéndolos a través de un circuito eléctrico exterior a la celda.

Los principales componentes de una celda galvánica son el ánodo, el electrolito y el cátodo, como se presenta en la Figura 4.1 [1]. En el ánodo tiene lugar la reacción de oxidación, los electrones liberados son direccionados hacia el circuito eléctrico fuera de la celda, realizan trabajo eléctrico y regresan al cátodo para ser empleados en la reacción de reducción. Las funciones del electrolito son transportar los iones para completar las reacciones electroquímicas, y simultáneamente bloquear (aislar) el paso de los electrones entre el ánodo y el cátodo, es decir, debe ser un aislante eléctrico y conductor iónico. El transporte de iones entre los electrodos puede ser en dos sentidos: transporte de iones positivos (cationes, más comúnmente protones) desde el ánodo hacia el cátodo, o de iones negativos (aniones) desde el cátodo hacia el ánodo [1].

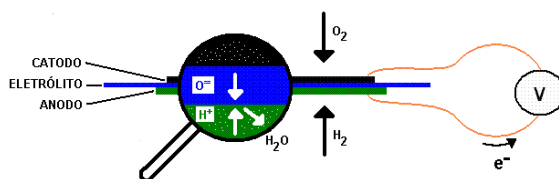


Figura 4.1 Principales componentes de una celda galvánica.

Las celdas de combustible son un tipo particular de celda galvánica, en la cual el reactivo que se oxida es un combustible, el cual

¹ Aceito para publicação em:

Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales.

Disponível on line em:

<http://www.rlmm.org/ojs/index.php/rlmm/article/view/348>

libera gran cantidad de energía al reaccionar con oxígeno. En las celdas de combustible los reactivos son suministrados y los productos son removidos continuamente para permitir la operación por períodos de tiempo prolongado, sin necesidad de interrupción por el agotamiento de los reactivos, como sucede con otros tipos de celdas galvánicas [1]. Por no estar limitadas por la termodinámica de los ciclos de potencia, las celdas de combustible alcanzan mayores eficiencias que los motores de combustión interna [2].

Hasta aquí, se enunciaron requisitos básicos que deben cumplir todas las celdas de combustible. Otros requisitos adicionales dependerán de los diseños específicos. En particular, se hace énfasis en que no es indispensable la separación del combustible y el agente oxidante.

Entre las celdas de combustible, las de óxido sólido (SOFC, *Solid Oxide Fuel Cells*) son las celdas que presentan las mayores eficiencias [2]. En ese caso, los materiales empleados en el electrolito son cerámicas que presentan conductividad iónica de los aniones de oxígeno desde el cátodo hacia el ánodo. Sin embargo, la temperatura de operación debe ser alta para que esta conductividad sea suficientemente grande para el funcionamiento de las celdas. Para la zirconia estabilizada con itria (YSZ, *Yttria-Stabilized Zirconia*), que es el material más empleado como electrolito en las SOFC, la temperatura es normalmente superior a 800°C. Otros materiales que pueden ser usados son los electrolitos basados en óxido de cerio, como la ceria dopada con gadolinia (GDC, *Gadolinia-Doped Ceria*), o la ceria dopada con samaria (SDC, *Samaria-Doped Ceria*) en cuyo caso la temperatura de operación puede ser ~600 °C. Como consecuencia, las celdas de combustible de óxido sólido se clasifican en celdas de alta temperatura (HT-SOFC, *High Temperature SOFC*) y celdas de temperatura intermedia (IT-SOFC, *Intermediate Temperature SOFC*). Otra característica importante de estos materiales es que no son afectados por la presencia de monóxido de carbono, como en el caso de otras celdas de combustible, con lo cual puede ser empleado directamente como combustible el gas de síntesis proveniente de la reforma u oxidación parcial de hidrocarburos [2].

El níquel es el material más empleado como catalizador en las reacciones de oxidación del combustible en el ánodo. Para su procesamiento se usa como precursor el óxido de níquel (NiO), el cual se mezcla con el material del electrolito en forma de polvo para obtener por sinterización una estructura con distribución homogénea y porosidad, para permitir la percolación de los gases. El níquel metálico se forma después de la producción de la celda por reducción del óxido

en atmósfera reductora (hidrógeno o metano), obteniéndose un material compuesto llamado *cermet*, por tener una fase cerámica, y una metálica, además de la porosidad, que corresponde a una tercera fase gaseosa. [2-4]

Los materiales para el cátodo son más variados, existiendo dos categorías: los materiales conductores electrónicos, y los conductores mixtos iónico-electrónicos (MIEC, *Mixed Ionic Electronic Conductors*). La ventaja de los MIECs consiste en que al transportar tanto iones como electrones se facilita el transporte de los iones de oxígeno al interior del material del cátodo, en tanto que para los materiales tradicionales este transporte solo puede ser efectuado en la superficie. La ventaja de los materiales conductores electrónicos convencionales es que son más estables, de los cuales el más utilizado es la manganita de lantano y estroncio (LSM, *Lanthanum Strontium Manganite*). Entre los MIECs, se encuentran la cobaltita-ferrita de lantano y estroncio (LSCF, *Lanthanum Strontium Cobaltite-Ferrite*), cobaltita-ferrita de bario y estroncio (BSCF, *Barium Strontium Cobaltite-Ferrite*), cobaltita de samario y estroncio (SSCO, *Samarium Strontium Cobaltite*), entre otros [2-4].

4.2 CONFIGURACIONES DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO

4.2.1 Celdas bicámara

La literatura disponible sobre las celdas de combustible bicámara es muy extensa. Pueden citarse especialmente los trabajos del Departamento de Energía de los Estados Unidos [2] y de Singhal y Kendall [3], como obras de referencia en el tema de las celdas de combustible de óxido sólido. A continuación se presentan los principios generales de funcionamiento de ese diseño tradicional.

El diseño bicámara se basa en el principio de la separación de los compartimientos (cámaras) para el combustible y el oxígeno, como se presenta en la Figura 4.2. El combustible entra por un extremo de la cámara del ánodo, donde una parte de él se oxida y sale por el otro extremo convertido en agua y/o dióxido de carbono. El agente oxidante (aire u oxígeno) entra por la cámara del cátodo donde es reducido. La separación del combustible y el oxígeno es particularmente importante para las celdas que utilizan hidrógeno como combustible debido al peligro de explosión, pero con otros tipos de combustible el riesgo es menor.

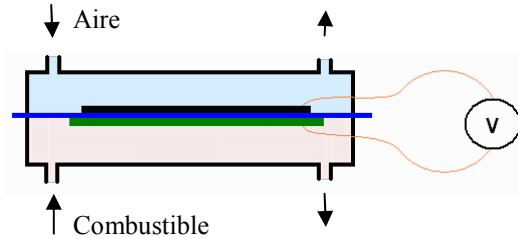


Figura 4.2 Celda de combustible bicámara.

Desde su invención en 1937 [5], las celdas de combustible de óxido sólido han sido estudiadas buscando mejorar su desempeño. Los primeros modelos tenían geometría tubular y eran soportados en el electrolito, es decir que éste era la parte con mayor espesor, y por eso responsable por la resistencia mecánica. Más recientemente se han diseñado celdas con geometría plana, y soportadas en el ánodo con mejores desempeños [1,2]. La Tabla 4.1 presenta los resultados de algunos estudios representativos de las celdas SOFC bicámara. La tabla no es exhaustiva, pero permite mostrar los valores típicos del desempeño electroquímico de las celdas en términos de la temperatura, la densidad de potencia máxima ($P_{\text{máx}}$), la densidad de corriente a $P_{\text{máx}}$ ($A_{\text{máx}}$), y el potencial de circuito abierto (OCV, *Open Circuit Voltage*) [3,4]. A partir de estos valores se corroboran los valores de las temperaturas de operación de 800 °C cuando el electrolito es YSZ, y de 600-650 °C cuando el electrolito es basado en óxido de cerio. Los valores para densidad de potencia y de corriente máxima más representativos son de ~ 1000 mW/cm² y ~ 2000 mA/cm², respectivamente.

Ya que el voltaje es bajo (~ 900 mV) y no todo el combustible es consumido en una única celda, resulta más eficiente hacer la conexión de varias celdas haciendo pasar el combustible por cada una de ellas, formando pilas de celdas de combustible, que son los dispositivos empleados para aplicaciones prácticas. Este tipo de pilas requiere de empaquetaduras que permitan la unión y sello hermético entre las partes metálicas y cerámicas de cada celda, aislando eléctricamente para evitar corto circuitos. Para eso son empleados los llamados sellantes, que generalmente son materiales vítreos con temperaturas de transición vítrea cercana a la temperatura de operación [2]. Debido a las tensiones térmicas y mecánicas, la falla en los sellantes constituye uno de los principales problemas que se presentan durante la operación de las

celdas. Esto ha motivado la investigación en diseños alternativos que reduzcan el impacto en el desempeño de los sellantes.

Tabla 4.1 Desempeño electroquímico representativo de celdas unitarias SOFC bicámara soportadas en el ánodo.

Año [Ref.]	Tempera- tura (°C)	P _{máx} (mW/cm ²)	A _{máx} (mA/cm ²)	OCV (mV)	Combustible - Oxidante	Ánodo	Electrolito	Catodo
						Material (Espesor, μm)	Material (Espesor, μm)	Material (Espesor, μm)
1999 [6]	800	1800	3800	1050	H ₂ - Aire	Ni-YSZ (750)	YSZ (10)	LSM-YSZ (50)
2002 [7]	800	1750	3700	1080	H ₂ - Aire	Ni-YSZ	YSZ	LSC-SDC
2002 [7]	800	3000	6000	1100	H ₂ - O ₂	Ni-YSZ	YSZ	LSC-SDC
2002 [8]	800	930	1900	1100	H ₂ - Aire	Ni-YSZ	YSZ (25)	LSCF-GDC
2002 [8]	800	1030	2000	1080	H ₂ - Aire	Ni-YSZ	YSZ (25)	LSM-YSZ
2003 [9]	750	>900		700	Gasolina-Aire	Ni-YSZ (500)	YSZ (10)	LSCF (30)
2004 [10]	600	1000	2200	800	H ₂ - Aire	Ni-SDC (700)	SDC (20)	BSCF (20)
2004 [11]	750	388	1000	800	H ₂ - Aire	Ni-SDC (500)	SDC (80)	CSCF
2004 [12]	600	578	1500	860	H ₂ - Aire	Ni-GDC (1000)	GDC (10)	LSCF-GDC (30)
2004 [13]	650	570	1500	800	CH ₄ - Aire	Ni-GDC	GDC (20)	SSCO-GDC (20)
2006 [14]	650	700	800	650	H ₂ - Aire	Ni-SDC (1500)	GDC (30- 35)	SSCO (10)
2006 [14]	650	950	1800	900	H ₂ - Aire	Ni-SDC (1500)	GDC BCY GDC (30- 35)	SSCO (10)
2008 [15]	800	800	1500	1100	H ₂ - ?	Ni-YSZ (220- 260)	YSZ (6-10)	LSM/LSM- CDG (30- 50)
2010 [16]	900	1000	2000	950	H ₂ - Aire	Ni-YSZ (350)	YSZ (30)	LSM-YSZ (50)
2010 [17]	650	909	3000	817	H ₂ - Aire	Ni-GDC (1000)	GDC (20)	LSCF-GDC (50)
2011 [18]	800	1200	1700	1050	H ₂ - ?	Ni-YSZ	YSZ	LSM-YSZ
2011 [18]	800	1800	2500	1100	H ₂ - ?	Ni-YSZ	YSZ	LSM-YSZ

Actualmente los trabajos de investigación y desarrollo se concentran en producir prototipos de potencias con alrededor de 10 kW, para aplicaciones de transporte, conocidas como APU (*Auxiliary Power*

Units), o para uso residencial de producción combinada de potencia y calor (CHP, *Combined Heat and Power*). En las del tipo APU se encuentran trabajando instituciones como *Jülich Forschungszentrum* [19], *Delphi* [20] y *Versa Power Systems* [21], y en las de CHP trabajan consorcios como el CALLUX Project [22], con los prototipos para SOFC Hexis y Valiant.

4.2.2 Celdas monocámara

Recientemente se ha propuesto un diseño llamado de Celda de Combustible de Cámara Unitaria (monocámara o SCFC, *Single Chamber Fuel Cell*), en el cual el combustible y el agente oxidante entran mezclados en una cámara única en contacto simultáneo con el ánodo y el catodo, como se esquematiza en la Figura 4.3. Las ventajas de este tipo de celdas son que permiten mayor variedad y simplicidad en la fabricación. En cuanto a la operación de la celda, la presencia de oxígeno inhibe la formación de depósitos de carbono en el ánodo, que es también un gran problema en las celdas bicámara. Por otra parte, la principal dificultad con este diseño es evitar que el combustible reaccione directamente con el oxígeno, para ello es necesario que el ánodo presente selectividad con el combustible [23].

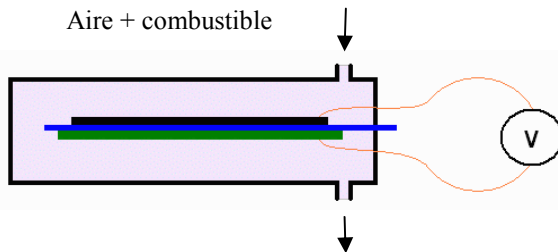


Figura 4.3 Celda de combustible monocámara.

Yano *et al.* [24] clasificaron las celdas SCFC en tres categorías, dependiendo del camino recorrido por los flujos y la localización de los componentes de la celda, como se indica en la Figura 4.4. En la primera categoría (Figura 4.4.a), la mezcla es orientada para pasar primero por el lado del catodo, con el objetivo de reducir el oxígeno antes de que la mezcla pase por el ánodo. En la segunda categoría, la mezcla fluye indistintamente por los dos lados de la celda, mientras que en la última

categoría el ánodo y el cátodo se encuentran en el mismo lado de la celda.

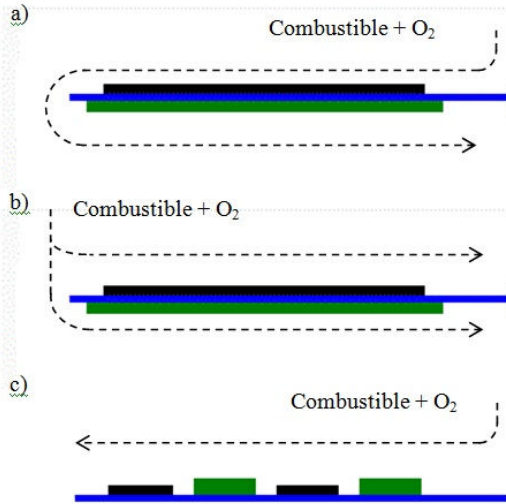


Figura 4.4 Celdas de combustible monocámara: (a) con celda tipo sandwich y flujo total, o (b) dividido; y (c) celda con los electrodos coplanares.

De acuerdo con Riess *et al.*[23] la manipulación de los flujos y las composiciones de los gases en las celdas monocámara (Figura 4.a) las aproxima con las celdas tradicionales, mientras que las celdas donde los reactivos están mezclados (MRFC, *Mixed Reactant Fuel Cells*) y fluyen libremente (Figura 4.4.b) están más relacionadas con el concepto de las celdas monocámara. Un diseño directamente relacionado con este concepto es el propuesto por Priestnall *et al.* [25], en el cual además de los electrodos, también el electrolito es poroso, y el flujo de la mezcla aire-combustible fluye perpendicular a la(s) celda(s), como se presenta en la Figura 4.5. Con ese diseño, pueden formarse pilas más compactas y se mejora la conversión del combustible.

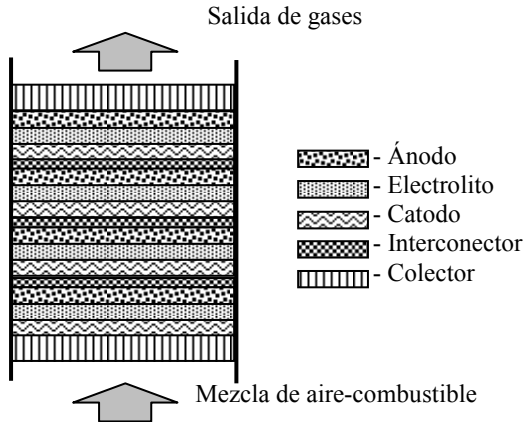


Figura 4.5 Pila de celdas de combustible monocámara con electrolito poroso [18].

Kuhn y Napporn [26] en el 2010 hicieron una completa revisión sobre las celdas de combustible monocámara. De este estudio se extractaron los valores reportados para el desempeño electroquímico de alrededor de 80 celdas, clasificadas en tres categorías: soportadas en el electrolito, en el ánodo y coplanares. Se calcularon los valores promedio para las temperaturas de operación, la potencia máxima y el potencial de circuito abierto, con los resultados presentados en la Tabla 4.2. Se evidencia el mejor desempeño de las celdas soportadas en el ánodo, con potencia máxima promedio de 304 mW/cm^2 , casi el doble comparadas con las soportadas en el electrolito, pero con menos de la tercera parte comparadas con las celdas bicámara, como se concluyó en la sección anterior.

Tabla 4.2 Valores promedio de la temperatura, potencia y potencial de circuito abierto para celdas SCFC, calculados a partir de los datos de Kuhn y Napporn [21].

Tipo de celda SCFC	Rango Años	Número de estudios	T_{promedio} (°C)	$\text{OCV}_{\text{promedio}}$ (mV)	P_{promedio} (mW/cm^2)
Soportadas en electrolito	1993-2009	37	745,2	774,9	167,2
Soportadas en ánodo	2003-2009	24	637,7	870,4	304,5
Coplanares	2000-2009	16	759,4	745,5	73,0

En el estudio de Riess *et al.* [23] se hicieron ensayos con los materiales comúnmente utilizados en SOFC, para establecer su conveniencia en celdas monocámara. El ensayo consistió en someter muestras de polvo de los materiales a un flujo de aire mezclado con combustible (metano) a tres temperaturas (500, 600 y 700°C), para verificar la actividad catalítica en la oxidación directa del combustible. Los resultados pueden servir de orientación, mas no deben tomarse como definitivos, como se presenta a continuación.

Para el polvo de YSZ, a temperaturas superiores a 700°C la oxidación directa avanza por encima del 50% de conversión, pero en ensayos de celdas monocámara que usan ese mismo material como electrolito [27-30] no se evidencia la oxidación directa en esa proporción. Riess *et al.* sugieren que el $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (SSCO) no es adecuado a más de 500°C, sin embargo Hibino *et al.* [31] y Buegler *et al.* [32] reportan su uso como catodo a más de 550°C con éxito. El SDC tampoco podría ser utilizado, pero Wang *et al.* [33] reportan su uso a 750°C, aunque en ese caso el diseño empleado no permite el mezclado de los gases. En el mismo estudio de Riess *et al.* [23] se indica que hay reacción entre la manganita de lantano-estroncio (LSM, *Lanthanum Strontium Manganite*) y el metano, imposibilitando el ensayo; sin embargo Hibino *et al.* [34] hicieron experimentos de celdas con LSM con éxito. Como conclusiones, el estudio afirma que la temperatura de operación debe ser alrededor de 600°C, así el electrolito puede ser el YSZ.

El trabajo de Riess *et al.* [23] es importante en cuanto a que aporta información valiosa sobre la interacción entre los materiales comúnmente empleados en las celdas SCFC y la atmósfera reactiva de la mezcla aire-combustible, sin embargo se encuentra que estas interacciones son diferentes cuando el material forma parte integral de la celda de combustible.

Las investigaciones de Hibino *et al.* [14, 24, 31, 34-43] han sido de gran importancia en el desarrollo de las celdas SCFC. En la Figura 4.6 se presenta la cronología del trabajo de su grupo, con la evolución obtenida para la densidad de potencia máxima, temperatura y potencial de circuito abierto.

Como se puede observar, entre 1993 y el 2000 hubo mejoras en cuanto a la potencia y al OCV. A partir del 2000 se logra disminuir la temperatura de operación gracias al cambio del electrolito, que pasó de ser YSZ para electrolitos basados en cerio, como el SDC y el GDC,

obteniendo temperaturas de operación tan bajas como 200 °C, aunque con densidad de potencia muy baja en ese caso. El comportamiento excepcional de la celda en el 2002 fue por la adición de una pequeña cantidad de paladio en el ánodo de SSCO, que promovió a oxidación parcial del metano.

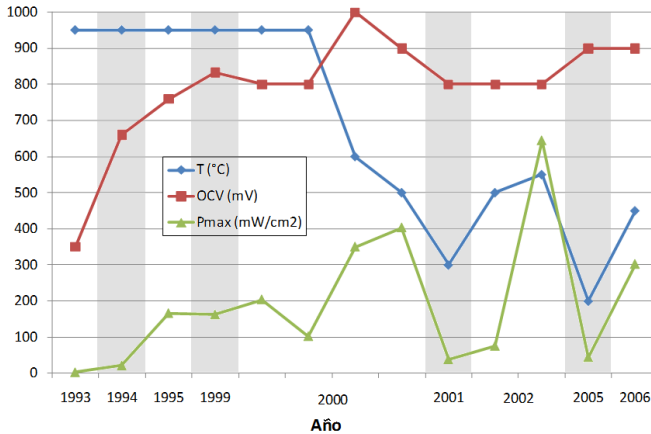


Figura 4.6 Evolución del desempeño electroquímico de las celdas SCFC procesadas por Hibino y colaboradores. La temperatura reportada es la temperatura del horno [14, 24, 31, 34-43].

Los trabajos de Hibino y colaboradores fueron hechos principalmente con celdas soportadas en el electrolito, pero ya se mostró que las celdas soportadas en el ánodo presentan un mejor desempeño electroquímico. La Tabla 4.3 muestra una selección de los mejores valores reportados en la revisión de Kuhn y Napporn [26], junto con los encontrados en la literatura que son posteriores a dicha revisión (2010-2012). Entre otros, se reportan los valores de densidad de potencia máxima ($P_{\text{máx}}$), y de densidad de corriente en $P_{\text{máx}}$ para celdas unitarias SOFC monocámara soportadas en el ánodo. La naturaleza exotérmica de las reacciones de oxidación parcial dan origen al aumento de la temperatura de la celda en comparación a la temperatura del horno, en consecuencia, se presentan las temperaturas del horno y de la celda, siempre que sea reportada.

Tabla 4.3 Desempeño electroquímico de celdas de cámara unitaria (SCFC).

Año [Ref.]	Temperatura (°C)		P _{máx} (mW/ m ²)	A _{máx} (mA/ cm ²)	OCV (mV)	Combustible - Oxidante	Ánodo	Electrolito	Catodo
	Horno (T _H)	Celda (T _C)					Material (Espesor, μm)	Material (Espesor, μm)	Material (Espesor, μm)
2000 [35]	600		350		1000	C ₂ H ₆ -Aire	Ni-SDC	LSGM (180)	SSCO
2000 [39]	500		403	900	900	C ₂ H ₆ -Aire	Ni-SDC	SDC (150)	SSCO
2002 [31]	550		644	1400	800	CH ₄ -O ₂	Pd-SDC-Ni (8-17)	SDC (150)	SSCO
2004 [10]	500	688	450	1100	680	C ₃ H ₈ -O ₂ -He	Ni-SDC (700)	SDC (20)	BSCF-SDC (20)
2004 [46]	750	790	700	1100	1000	C ₃ H ₈ -O ₂ -Ar	Ni-YSZ	YSZ (25)	LSCF-GDC
2005 [29]	606	740	660	1500	750	CH ₄ -Aire	Ni-YSZ (700)	YSZ * (18)	LSCF
2005 [44]	T _{amb} **	580	247	1100	700	C ₃ H ₈ -O ₂ -He	Ru-CeO ₂ Ni-SDC (10 700)	SDC (20)	BSCF-SDC (5- 10)
2006 [32]		733	10	40	525	CH ₄ -Aire	Ni-GDC (1900)	GDC* (30)	SSCO (20)
2006 [47]	650	790	760	1800	700	CH ₄ -O ₂ -He	Ni-SDC (700)	SDC (20)	BSCF-SDC (5- 10)
2006 [48]	650	786	760	1800	700	CH ₄ -O ₂ -He	Ni-SDC (700)	SDC (15)	BSCF-SDC (10)
2006 [14]	500	650- 700	310	650	900	CH ₄ -Aire	Ni-SDC (1500)	GDC-BCY- GDC (30-35)	SSCO (10)
2006 [49]	700		300	600	1050	CH ₄ -Aire	Ni-YSZ-SDC (1000)	YSZ (30)	LSM (90)
2007 [50]	600	678	220	450	940	CH ₄ -O ₂ -Ar	Ni-YSZ (1500)	YSZ (8)	LSM (75)
2007 [51]	650	679	172	350	961	CH ₄ -O ₂ -N ₂	Ni-YSZ (700)	YSZ (15)	LSM-SDC (10)
2007 [52]	500	585	38	150	690	C ₃ H ₈ -O ₂ -N ₂	Ni-GDC (500)	GDC (15-30)	LSC-GDC
2008 [53]	600		570	1200	740	CH ₄ -Aire	Ni-SDC (600)	SDC (20-30)	BSCF-SDC (10-20)
2009 [45]	**	550	420	1100	680	C ₃ H ₈ -O ₂	Ni-SDC (700)	SDC (20)	BSCF-SDC (10-20)
2009 [45]	**	555	245	750	600	C ₄ H ₁₀ -O ₂	Ni-SDC (700)	SDC (20)	SSC-SDC (10- 20)

Continúa...

* Electrolito poroso ** Celda auto-sustentada.

Tabla 4.3 (continuación): Desempeño electroquímico de celdas de cámara unitaria (SCFC).

Año [Ref.]	Temperatura (°C)		P _{máx} (mW/ m ²)	A _{máx} (mA/ cm ²)	OCV (mV)	Combustible - Oxidante	Ánodo	Electrolito	Catodo
	Horno (T _H)	Celda (T _C)					Material (Espesor, μm)	Material (Espesor, μm)	Material (Espesor, μm)
2009 [54]	740	779	300	900	690	CH ₄ -Aire	Ni-GDC (20-30)	GDC (200)	LSC-GDC-AgO (20-30)
2010 [55]	850	900	261	550	905	CH ₄ -Aire	Ni Ni-ScSZ (500)	ScSZ (20)	LSSM (20)
2010 [55]	850	899	242		856	CH ₄ -Aire	Ni-ScSZ (500)	ScSZ (20)	LSSM (20)
2011 [56]	700	735	350	750	1000	CH ₄ -O ₂	Ni-YSZ (500)	YSZ (15)	LSM-SDC (15)
2011 [57]	700	764	235	700	670	CH ₄ -Aire	Ni-GDC (500)	GDC (15)	LSC-GDC (30)
2011 [58]	500	~550	40	70	1000	CH ₄ -Aire	Ni-YSZ	YSZ	LSM
2011 [58]	700	~750	41	80	900	CH ₄ -Aire	Ni-YSZ	YSZ	LSM
2012 [59]	650	710	350	715	1000	CH ₄ -O ₂ -N ₂	Ni-YSZ	YSZ (10)	LSM-SDC
2012 [59]	650	680 - 710	280	170	3000†	CH ₄ -O ₂ -N ₂	Ni-YSZ	YSZ (10)	LSM-SDC
2012 [60]		800	132	320	840	CH ₄ -O ₂ -N ₂	Ni-SDC (20-30)	LSGM (200)	LSC-SDC-Ag ₂ O (20-30)
2012 [60]		800	246	550	860	CH ₄ -O ₂ -N ₂	Ni-SDC (20-30)	LSGM+SDC (200+10)	LSC-SDC-Ag ₂ O (20-30)

* Electrolito poroso ** Celda auto-sustentada † Pila de tres celdas.

Los valores promedio a partir de la Tabla 4.3 para P_{máx}, A_{máx} y OCV son respectivamente 336 mW/cm², 770 mA/cm², y 822 mV. El valor de P_{máx} es superior al obtenido con los datos de la Tabla 2 para las celdas soportadas en el ánodo, pero el OCV es menor para las celdas soportadas en el ánodo. De cualquier forma, estos valores deben entenderse como aproximados.

La diferencia de temperatura entre el horno y la celda depende del flujo de combustible, de la relación oxidante-combustible, de la selectividad de los electrodos, y de la temperatura misma de operación. Manipulando estas variables se destaca el trabajo de Shao *et al.* [44], quienes consiguieron hacer que esa diferencia de temperatura compensara la necesidad de un horno para calentar el entorno de la celda, siendo el horno necesario para iniciar las reacciones, después de lo cual la celda en su conjunto es retirada del horno y cubierta con un

material aislante, continuando su operación auto-sustentada. Otra categoría de celdas auto sustentadas es como la reportada por Anh *et al.* [45], en la cual se emplea una parte del combustible para la quema directa u oxidación parcial para generar el calor para mantener la celda, pero esto se hace en un lugar diferente a la celda misma.

Yano *et al.* [24] concluyen que el desempeño electroquímico actual de las celdas monocámara es comparable con el de las celdas bicámara. Sin embargo, los autores de este trabajo consideran que se requiere mayor desarrollo, principalmente por los problemas de selectividad en los electrodos.

Existe un intervalo de temperaturas entre las cuales se pueden operar las celdas de combustible sin cámara, que corresponde a la región en la cual se posibilitan las reacciones de oxidación parcial del combustible, sin que se consuma totalmente el oxígeno disponible y necesario para ser reducido en el cátodo. Si la temperatura es muy baja, la energía no es suficiente para producir la descomposición, aún con un ánodo catalíticamente activo. Por otro lado, si la temperatura es demasiado alta, todo el oxígeno se consumirá en la oxidación del combustible, y no habrá entonces la reacción en el cátodo, esta situación es convenientemente presentada por Morales *et al.* [60].

Entre los estudios recientes en cuanto a la selectividad, Zheng *et al.* [61] estudiaron la actividad catalítica del LSM con el metano en las condiciones de una celda SCFC, mostrando que la oxidación directa se favorece por la presencia del oxígeno disociado en el cátodo, pero que la reacción se puede controlar dependiendo del potencial eléctrico, con lo que se controla la absorción del metano en el cátodo. Por otra parte, Savoie *et al.* [62] estudiaron la actividad catalítica del ánodo de Ni-YSZ en la conversión de la mezcla de metano y oxígeno en las condiciones de la celda SCFC. En el estudio se muestra que la actividad catalítica depende de la temperatura, siendo recomendado trabajar por encima de 700°C.

4.2.3 Celdas de combustible sin cámara

Continuando con la reducción del número de cámaras, Horiuchi *et al.* en el 2004 [63] propusieron el diseño de celdas que no están confinadas (*no chamber*, sin cámara, o *direct flame*, llama directa). Los ensayos fueron con celdas expuestas a la llama difusiva (quema libre) de n-butano, kerosene, vela de parafina y madera, como se muestra en la Figura 4.7. Las densidades de potencia máxima obtenidas fueron de 75,

65, 62, y 5 mW/cm² respectivamente. En este diseño, la llama tiene dos funciones: la primera es calentar la celda hasta la temperatura de operación de las SOFC, o sea >600°C; la segunda es proveer el combustible para la celda con los productos de la oxidación parcial en el interior de la llama.

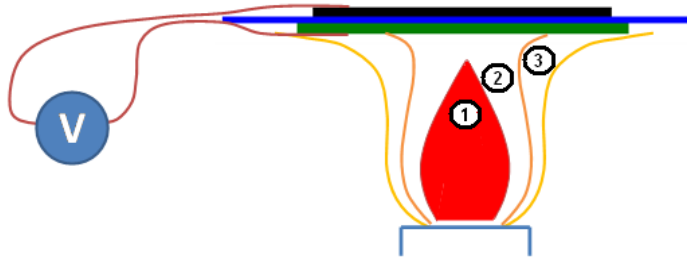


Figura 4.7 Celda de combustible sin cámara dividida tres regiones: (1) central, (2), intermedia, (3) exterior [28].

La llama es puesta en contacto con el ánodo, y el cátodo está expuesto al aire. Para esto se evita que la llama llegue hasta el cátodo con el electrolito, o con otro medio que puede ser un soporte de cerámica, de esta forma el ánodo y el cátodo están expuestos a atmósferas diferentes sin la necesidad de una cámara propiamente dicha. Los productos intermedios en el interior de la llama son principalmente monóxido de carbono e hidrógeno (gas de síntesis), independiente del hidrocarburo que se quema [33, 64], lo que permite la flexibilidad en el combustible.

La Tabla 4.4 muestra el desempeño electroquímico de celdas unitarias SOFC sin-cámara. Se puede ver que los ensayos han sido realizados con celdas soportadas en el electrolito en su mayoría, y con SDC como electrolito. Los valores promedio para la densidad de potencia máxima, densidad de corriente y OCV son respectivamente 209,9 mW/cm², 438,3 mA/cm² y 878,3 mV. Estos valores son superiores a los reportados para las celdas monocámara soportadas en el electrolito (Ver Tabla 3.2).

Tabla 4.4 Desempeño electroquímico de celdas unitarias SOFC sin-cámara.

Año [Ref.]	Temperatura (°C)	P _{máx} (mW/cm ²)	A _{máx} (mA/cm ²)	OCV (mV)	Combustible - Oxidante	Ánodo	Electrolito	Catodo
						Material (Espesor, μm)	Material (Espesor, μm)	Material (Espesor, μm)
2007 [64]	600-675	80	200	800	CH ₄ - Aire	Rh-Li-Ni	SDC (200)	SDC-SSCO
2008 [65]		226	527	800	C ₄ H ₁₀ - Aire	SDC-NiCo-Rh	SDC	SDC-SSCO
2008 [65]		264	603	800	C ₄ H ₁₀ - Aire	SDC-NiCo-Rh	SDC	SDC-SSCO
2008 [33]	625-725	110	250	750	C ₂ H ₅ OH - Aire	SDC-Ni (50)	SDC (400)	BSCF-SDC (15)
2008 [33]	625-725	200	500	760	C ₂ H ₅ OH - Aire	SDC-NiCo-Ru (50)	SDC (400)	BSCF-SDC (15)
2009 [66]	600-700	201	251	1600	C ₄ H ₁₀ - Aire	SDC-CoNi-Rh ₂ O ₃	SDC	SSCO-SDC
2010 [67]	800	238		930	LPG - Aire	Ni-YSZ-LSCM (600)	YSZ (15)	LSM
2010 [68]	720	118	310	800	CH ₃ OH - Aire	SDC-Ni (50)	SDC (360)	BSCF-SDC (30)
2010 [68]	735	120	280	800	C ₂ H ₅ OH - Aire	SDC-Ni (50)	SDC (360)	BSCF-SDC (30)
2011 [69]	430-625	121	350	800	C ₄ H ₁₀ - Aire	SDC-Ni	SDC (400)	BSCF-SDC
2011 [69]	430-625	475	1000	800	C ₄ H ₁₀ - Aire	SDC-Ni	SDC (20)	BSCF-SDC
2012 [70]	820-840	366	550	900	LPG - Aire	Ni-YSZ	YSZ	LSM

Wang *et al.* [33] midieron por espectroscopia de masa las composiciones de los gases en tres puntos de la llama: centro, región intermedia y región externa, con los resultados presentados en la Tabla 4.5. Un trabajo similar es también propuesto por Sun *et al.* [68]. La diferencia en la composición es evidente, notándose que en las regiones internas las concentraciones de H₂ y CO (gas de síntesis) son más significativas. El combustible pasa por diferentes transformaciones durante la combustión, que pueden identificarse como regiones en la llama libre (difusiva). En la región más externa, el oxígeno es suficiente para que haya combustión completa, siendo esta la región con generación de calor intensa y con productos principales el CO₂ y el agua. En el interior de la llama, el oxígeno se torna escaso, pero la alta temperatura, hace que el combustible se oxide parcialmente, generando (H₂ e CO).

Tabla 4.5 Temperaturas y composiciones en tres regiones de una llama difusiva de etanol en aire* [33].

	T (°C)	y _{N2}	y _{O2}	y _{H2}	y _{CO}	y _{CO2}
Aire		0,79	0,21	0,00	0,00	0,00
Llama exterior	725-800	0,80	0,00	0,04	0,05	0,11
Llama intermedia	625-725	0,63	0,00	0,13	0,12	0,12
Llama central	500-625	0,59	0,00	0,23	0,12	0,06

* Composiciones en fracción molar base seca, calculadas a partir de las presiones parciales en el equilibrio.

Las diferencias en la composición de la llama producen diferencias en el desempeño electroquímico de la celda, dependiendo de su proximidad con el ánodo. Wang *et al.* [33] usaron dos tipos de celdas localizando el ánodo en las tres regiones de la llama. Las celdas del primer tipo fueron producidas con SDC como único componente en el electrolito, mientras que para el ánodo el SDC fue mezclado con óxido de níquel y en el cátodo con Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,2}Fe_{0,8}O₃ (BSCF). Para las celdas del tipo II, una capa de catalizador de rutenio mezclado con SDC fue depositado sobre el ánodo. Los resultados del desempeño electroquímico se presentan en la Figura 4.8.

Puede verse que las celdas Tipo II presentan mejores valores de densidad de corriente y de potencia, con valores cercanos al doble con respecto a las del Tipo I, evidenciando el efecto positivo del catalizador. Además de esto, se observa que el mejor desempeño electroquímico se obtiene cuando el ánodo está en contacto con la llama intermedia, lo cual indica que la celda no debe estar ni muy cerca ni muy lejos de la base de la llama. Esto sucede incluso sin ser la llama intermedia la región con mayor concentración de hidrógeno, sin embargo es la región donde tanto la composición como la temperatura son suficientes para el funcionamiento de la celda, como se puede ver en la Tabla 4.5.

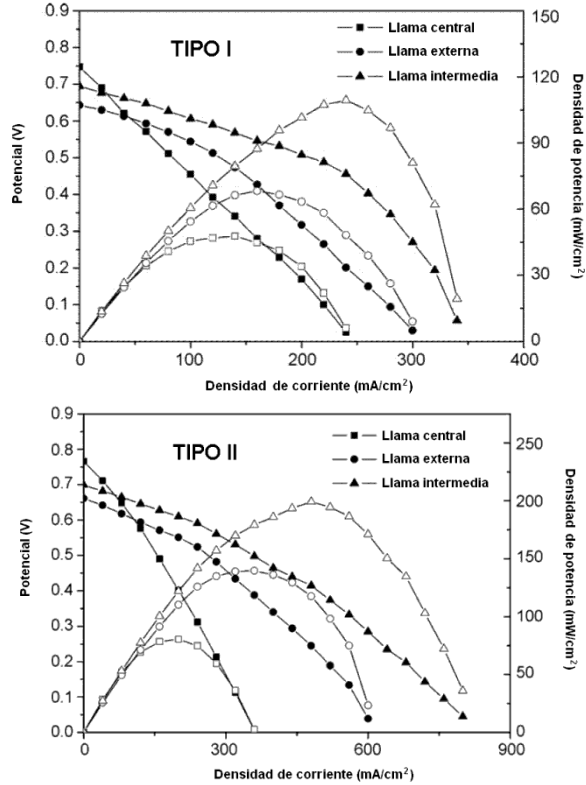


Figura 4.8 Desempeño electroquímico de dos tipos de celdas de combustible sin cámara operadas con etanol [33]. Reproducida con permiso de Elsevier, Licencia No. 289605086217.

Como ya se mencionó, la producción combinada de potencia y calor es una alternativa interesante que mejora la eficiencia global del proceso de producción de energía para las SOFC, y el caso de las celdas sin cámara no es la excepción. Muy recientemente Zhu *et al.* [70] evaluaron exitosamente el desempeño de una pila de 4 celdas sin cámara utilizando gas licuado de petróleo. Se trata de un estudio preliminar, pero es útil para justificar un estudio más amplio que incluya la generación de calor.

4.2.4 Ventajas y desventajas de los diseños de SOFC

En la Tabla 4.6 se presentan las ventajas y desventajas de las tres configuraciones de las celdas SOFC, como otra forma de comparación.

Tabla 4.6 Ventajas y desventajas de las configuraciones de las celdas de combustible de óxido sólido.

	TIPO DE CELDA SOFC		
	bicámara	monocámara	sin cámara
Nivel de desarrollo	++	-	--
Desempeño electroquímico	++	+	+
Operación	-	+	++
Control	+	-	-
Necesidad de sellantes	--	+	++
Impermeabilidad del electrolito	-	++	+
Depósitos de carbono	-	++	-
Selectividad de electrodo	++	--	++
Oxidación directa	++	--	+
Flexibilidad combustibles	-	+	++
Apilamiento	+	++	-

Convenciones: (+) ventajas, (-) desventajas.

Gracias a su nivel de desarrollo, las celdas bicámara presentan el mejor desempeño electroquímico. Sin embargo sus desventajas en cuanto a los problemas operacionales relacionados con la necesidad del uso de sellantes y la impermeabilidad del electrolito hace que las configuraciones en mono y sin cámara sean atrayentes.

La mayoría de las desventajas de las celdas mono y sin cámara está relacionada con el escaso nivel de desarrollo existente en el momento para este tipo de celdas. En el caso de las celdas monocámara desaparece el problema de los depósitos de carbono, pero aparece el problema de la selectividad de los electrodos, que no era considerado con la configuración tradicional. Ambos problemas son de naturaleza catalítica, por lo que queda en ese campo la posibilidad de superar estas desventajas. En el caso de las celdas sin cámara no desaparece el problema de los depósitos de carbono, y en cambio se hace necesario mejorar el control de la celda, principalmente por la inestabilidad de la llama, pero con la opción de combinar esta configuración con sistemas de generación de calor y potencia, esta desventaja puede ser menos importante.

4.2.5 Propuesta de diseño de una celda de combustible sin cámara

Basados en los resultados de Wang *et al.* [33] y Sun *et al.* [68] para las celdas sin cámara, que muestran un mejor desempeño de la celda cuando el ánodo está en contacto con la región intermedia de la llama, se propone mejorar el diseño de esta celda. Ya que la región intermedia es una fracción relativamente pequeña de la llama, inestable y de difícil localización, puede considerarse modificar el diseño de la llama libre para que la misma pueda ser manipulada en su forma y composición. Para esto, puede aplicarse la teoría de combustión en medios porosos [71], que a su vez se basa en el concepto de recirculación de calor para mejorar la eficiencia de la combustión [72]. Aplicando estos conceptos, cuando una mezcla combustible se quema en un medio poroso es posible aprovechar parte del calor liberado para precalentar la mezcla antes de inflamarse, con lo cual es posible incrementar la temperatura de la combustión. Al ser alcanzadas altas temperaturas, por encima de 1200°C, las superficies dentro del medio poroso se tornan radiantes, es decir que tienen la capacidad de transferir la energía por radiación, la cual es altamente eficiente. Este efecto facilita la conversión total del combustible y posibilita el uso de mezclas de bajo poder calorífico [71].

El uso tradicional de los quemadores porosos ha sido para la combustión completa de los combustibles, es decir para la conversión total de los mismos en CO₂ y agua. Un uso más reciente es para la producción de gas de síntesis, que es un producto bastante valorado en la industria química, mediante la oxidación parcial de los combustibles

[73, 74]. Como ya se mencionó, la producción del gas de síntesis es similar para la mayoría de hidrocarburos [33, 64].

Un diseño propuesto por los autores [75] se presenta en la Figura 4.9, en el cual el combustible líquido ingresa por la parte inferior de un medio poroso, el cual se encuentra caliente como producto del calor desprendido en la combustión en la parte externa, de forma que a su paso por el medio poroso, el combustible líquido se vaporiza al calentarse. Esto debe producirse en una porción reducida, equivalente a la mecha de la llama de un mechero, por lo que el tamaño de los poros debe ser pequeño en el punto de ingreso del combustible ($\sim 200\mu\text{m}$), e irse incrementando con el avance del mismo hasta alcanzar el orden de los 2 mm en la superficie. La porosidad del medio debe ser abierta para permitir la percolación de los gases.

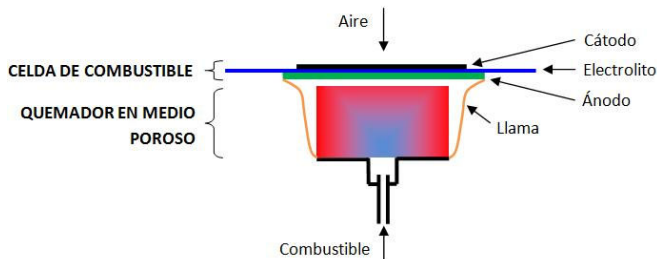


Figura 4.9 Celda de combustible acoplada al medio poroso.

Además de la porosidad, otras variables de diseño son el diámetro y la altura del medio poroso, los cuales van a determinar la cantidad de combustible quemado, y por lo tanto la temperatura del sistema.

En ensayos preliminares realizados con este diseño [75], se empleó una celda soportada en el ánodo de NiO-YSZ, con un espesor de $300\mu\text{m}$, el electrolito de YSZ con espesor de $30\mu\text{m}$ y cátodo de LSM-YSZ con un espesor de $50\mu\text{m}$. La Figura 4.10 presenta el potencial de la celda con el tiempo al ser sometidas a diversas cargas electrónicas para su caracterización electroquímica, a una temperatura de $580\text{ }^\circ\text{C}$. Se observa que el potencial de circuito abierto para la celda estuvo en torno de 820 mV . Sin embargo, al someterla a pequeñas demandas de corriente, del orden de 1 mA , el potencial cayó abruptamente a valores en torno de 70 mV , lo que corresponde a un desempeño muy pobre. Las posibles causas para este comportamiento corresponden a la baja eficiencia del LSM para la reducción del oxígeno, a la baja temperatura de operación de la celda y al insuficiente suministro de oxígeno al cátodo.

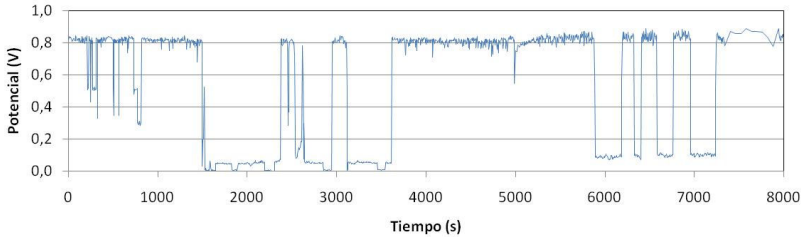


Figura 4.10 Potencial de la celda de combustible en configuración sin cámara.

Sin embargo, estos resultados muestran un potencial de circuito abierto y estabilidad de operación que son alentadores para continuar con el perfeccionamiento del diseño propuesto.

4.3 CONCLUSIONES

La tecnología de celdas de combustible de óxido sólido se encuentra en fase de desarrollo, pero ha mostrado ser una alternativa viable para la producción de energía. Las celdas con mayor desarrollo son las celdas bicámara, de las cuales ya existen equipos a gran escala en operación, y ya se encuentran equipos comerciales, en particular para la producción combinada de potencia y calor.

Para minimizar los problemas presentes en las celdas tradicionales, han sido propuestos modelos alternativos que ofrecen ventajas adicionales, como ser más compactos, o requerir menos dispositivos de control. Sin embargo, se trata de diseños en fase de desarrollo, por lo que deben ser sometidos a mayores investigaciones para comprobar su viabilidad real.

Las celdas monocámara han alcanzado un nivel de desarrollo suficiente para salir de la escala de laboratorio para una escala mayor, donde sean construidas pilas con mayor capacidad de generación, y en las cuales el problema de la baja conversión del combustible sea superado.

Las celdas sin cámara presentan valores para el desempeño electroquímico de aproximadamente el 50% comparados con los valores de los otros tipos de celdas, pero con un diseño bastante simplificado, y con estudios que son preliminares, los cuales deben ser mejorados con estudios más elaborados.

El modelo propuesto de la celda de combustible acoplada al medio poroso se puede clasificar en la categoría de las celdas sin

cámara, con la posibilidad de controlar las características de la llama como forma, tamaño, temperatura, y composición dos gases. El principal desafío es conseguir un aprovechamiento adecuado en la celda del gas de síntesis generado en el medio poroso, y que la fracción de combustible a quemar sea la suficiente para mantener la temperatura de operación en la celda.

Las celdas sin cámara, y el modelo propuesto con medios porosos deben ser estudiados de forma integral para evaluar la eficiencia global del proceso, en comparación con los diseños tradicionales. Su uso ya se está proyectando en generación combinada de potencia y calor. Por la simplicidad en su operación podría representar una ventaja para determinadas aplicaciones, como su uso en pruebas cualitativas en ensayos de laboratorio, o en diseños de fácil operación por personal con poca preparación en sitios lejanos o zonas no interconectadas.

4.4 AGRADECIMIENTOS

Al Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, por el apoyo financiero.

4.5 REFERENCIAS

- [1]. Atkins P, De Paula J. Atkins' Physical Chemistry. 9ª Ed. Nueva York (EE. UU.): Oxford University Press; 2009.
- [2]. EG&G Technical Services I. Fuel Cell Handbook. 7ª Ed. Morgantown (EE. UU.): U.S. Department of Energy; 2004.
- [3]. Singhal S, Kendall K. High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design e Applications. Kidlington (UK): Elsevier Science; 2003.
- [4]. Sun C e Stimming U. J. Power Sources. 2007; 171 (2): 247-260.
- [5]. Baur E, Preis H. Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie. 1937; 43 (9): 727-732.
- [6]. Kim J-W, Virkar AV, Fung K-Z, Mehta K, Singhal SC. J. Electrochem. Soc. 1999; 146 (1): 69-78.
- [7]. Virkar AV, Jiang Y, Armstrong TJ, Zhao F, Tikekar N, Shinde S. "Research on SOFC Electrodes."En: SECA Workshop 18-19 de Junio de 2002; Pittsburgh (EE.UU).
- [8]. Liu J, Barnett SA. J Am Ceram Soc. 2002; 85 (12): 3096-3098.
- [9]. Zizelman J. "Development update on Delphi's SOFC System". En: 4th SECA meeting; 15-16 de Abril de 2003; Seattle (EE.UU.).
- [10]. Shao Z, Haile SM. Nature. 2004; 431: 170-173.

- [11]. Fang X, Zhu G, Xia C, Liu X, Meng G. *Solid State Ionics*. 2004. 168 (1–2): 31-36.
- [12]. Leng YJ, Chan SH, Jiang SP, Khor KA. *Solid State Ionics*. 2004. 170 (1–2): 9-15.
- [13]. Zhan Z, Liu J, Barnett SA. *Appl. Catal., A*. 2004. 262 (2): 255-259.
- [14]. Tomita A, Teranishi S, Nagao M, Hibino T, Sano M. *J. Electrochem. Soc.* 2006; 153 (6): A956-A960.
- [15]. Fuel Cell Materials Inc. Anode Supported Cells e Anode-Electrolyte Bilayers. <http://fuelcellmaterials.com/pdf/ASCs%2007-2008.pdf>. 2008; [actualizado Julio de 2008; citado Abril de 2012].
- [16]. Cui DA, Yang CH, Huang K, Chen FL. *Int J Hydrogen Energy*. 2010; 35 (19): 10495-10504.
- [17]. Fu C., Chan S. H., Liu Q., Ge X. e Pasciak G. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010. 35 (1): 301-307.
- [18]. Mukhopadhyay M, Mukhopadhyay J, Sharma DA, Basu RN. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2011; 36 (13): 7677-7682.
- [19]. Research Center Jülich GmbH. Institute for Materials e Processes in Energy Systems. 52425 Jülich, Alemania.
- [20]. Delphi Co. Delphi SOFC Development Center. Troy, MI 48098, EE.UU.
- [21]. Versa Power Systems Inc. Littleton, CO 80127-4298, EE.UU.
- [22]. Callux. Practical Tests for Fuel Cells in a Domestic Setting. <http://wwwcalluxnet/homeEnglish.html>. 2012; [citado 1 de Abril de 2012].
- [23]. Riess I. *J Power Sources*. 2008; 175 (1): 325-337.
- [24]. Yano M, Tomita A, Sano M, Hibino T. *Solid State Ionics*. 2007; 177 (39–40): 3351-3359.
- [25]. Priestnall MA, Kotzeva VP, Fish DJ, Nilsson EM. *J. Power Sources*. 2002; 106 (1–2): 21-30.
- [26]. Kuhn M, Napporn T. *Energies*. 2010; 3 (1): 57-134.
- [27]. Jacques-Bédard X, Napporn TW, Roberge R, Meunier M. *J. Power Sources*. 2006; 153 (1): 108-113.
- [28]. Napporn TW, Jacques-Bedard X, Morin F, Meunier M. *J. Electrochem. Soc.* 2004; 151 (12): A2088-A2094.
- [29]. Suzuki T, Jasinski P, Petrovsky V, Anderson HU, Dogan F. *J. Electrochem. Soc.* 2005; 152 (3): A527-A531.
- [30]. Suzuki T, Jasinski P, Petrovsky V, Anderson HU, Dogan F. *J. Electrochem. Soc.* 2004; 151 (9): A1473-A1476.

- [31]. Hibino T, Hashimoto A, Yano M, Suzuki M, Yoshida S-I, Sano M. *J. Electrochem. Soc.* 2002; 149 (2): A133-A136.
- [32]. Buegler B. *Single Chamber Solid Oxide Fuel Cells*, Tesis Ph.D. Zürich (Suiza): Swiss Federal Institute of Technology; 2006.
- [33]. Wang K, Ran R, Hao Y, Shao Z, Jin W, Xu N. *J. Power Sources.* 2008; 177 (1): 33-39.
- [34]. Hibino T, Wang S, Kakimoto S, Sano M. *Solid State Ionics.* 2000; 127 (1-2): 89-98.
- [35]. Hibino T, Hashimoto A, Inoue T, Tokuno J-I, Yoshida S-I, Sano M. *J. Electrochem. Soc.* 2000; 147 (8): 2888-2892.
- [36]. Asano K, Hibino T, Iwahara H. *J. Electrochem. Soc.* 1995; 142 (10): 3241-3245.
- [37]. Hibino T, Iwahara H. *Chem. Lett.* 1993; 22 (7): 1131-1134.
- [38]. Hibino T, Asano K, Iwahara H. *Chem. Lett.* 1994; 23 (3): 485-488.
- [39]. Hibino T, Hashimoto A, Inoue T, Tokuno JI, Yoshida SI, Sano M. *Science.* 2000; 288 (5473): 2031-2033.
- [40]. Hibino T, Hashimoto A, Inoue T, Tokuno JI, Yoshida SI, Sano M. *J. Electrochem. Soc.* 2001; 148 (6): A544-A549.
- [41]. Hibino T, Hashimoto A, Suzuki M, Yano M, Yoshida SI, Sano M. *J. Electrochem.Soc.* 2002; 149 (2): A195-A200.
- [42]. Hibino T, Wang S, Kakimoto S, Sano M. *Electrochem. Solid-State Lett.* 1999; 2 (7): 317-319.
- [43]. Tomita A, Hirabayashi D, Hibino T, Nagao M, Sano M. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2005; 8 (1): A63-A65.
- [44]. Shao Z, Haile SM, Ahn J, Ronney PD, Zhan Z, Barnett SA. *Nature.* 2005. 435 (7043): 795-798.
- [45]. Ahn J, Shao Z, Ronney PD, Haile SM. "A thermally self-sustaining miniature solid oxide fuel cell". En: *Proceedings of the ASME International Mechanical Engineering Congress e Exposition*; November, 2007; Seattle (EE.UU).
- [46]. Zhan Z, Liu J, Barnett SA. *Appl Catal, A.* 2004; 262 (2): 255-259.
- [47]. Shao Z, Mederos J, Chueh WC, Haile SM. *J. Power Sources.* 2006; 162 (1): 589-596.
- [48]. Hao Y, Shao Z, Mederos J, Lai W, Goodwin DG, Haile SM. *Solid State Ionics.* 2006; 177 (19-25): 2013-2021.
- [49]. Yoon SP, Kim HJ, Park BT, Nam SW, Han J, Lim TH, Hong SA. *J. Fuel Cell Sci. e Tech.* 2006; 3 (1): 83-86.

- [50]. Morel B, Roberge R, Savoie S, Napporn TW, Meunier M. *Appl. Catal, A*. 2007; 323: 181-187.
- [51]. Liu M, Lu Z, Wei B, Zhu R, Huang X, Chen K, Ai G, Su W. *J. Electrochem. Soc.* 2007; 154(6): B588-B592.
- [52]. Piñol S, Morales M, Espiell F. *J. Power Sources*. 2007. 169 (1): 2-8.
- [53]. Zhang C, Zheng Y, Ran R, Shao Z, Jin W, Xu N, Ahn J. *J. Power Sources*. 2008; 179 (2): 640-648.
- [54]. Morales M, Piñol S, Segarra MJ. *Power Sources*. 2009. 194 (2): 961-966.
- [55]. Zhang CM, Lin Y, Ran R, Shao ZP. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010. 35 (15): 8171-8176.
- [56]. Wang Z, Lü Z, Wei B, Chen K, Huang X, Pan W, Su W. *Electrochim. Acta*. 2011; 56 (19): 6688-6695.
- [57]. Morales M, Roa JJ, Capdevila XG, Segarra M, Piñol S. *Fuel Cells*. 2011; 11 (1): 108-115.
- [58]. Akhtar N, Kendall K. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2011; 36 (20): 13083-13088.
- [59]. Tian Y, Lü Z, Zhang Y, Wei B, Liu M, Huang X, Su W. *Fuel Cells*. 2012; 12(1): 4-10.
- [60]. Morales M, Roa JJ, Tartaj J, Segarra MJ. *Power Sources*. 2012. 216 (0): 417-424.
- [61]. Zheng Y, Ran R, Qiao SZ, Shao Z. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012; 37 (5): 4328-4338.
- [62]. Savoie S, Napporn TW, Morel B, Meunier M, Roberge R. *J. Power Sources*. 2011; 196 (8): 3713-3721.
- [63]. Horiuchi M, Suganuma S, Watanabe M. *J. Electrochem. Soc.* 2004; 151 (9): A1402-A1405.
- [64]. Kronemayer H, Barzan D, Horiuchi M, Suganuma S, Tokutake Y, Schulz C, Bessler W. *J. Power Sources*. 2007; 166 (1): 120-126.
- [65]. Yoshiike J, Suganuma S, Katagiri F, Tokutake Y. "Cell Structure of Direct-Flame Fuel Cell". Patent Application Number US 2008/0145734. 19 de Junio de 2008.
- [66]. Horiuchi M, Katagiri F, Yoshiike J, Suganuma S, Tokutake Y, Kronemayer H, Bessler W. *J. Power Sources*. 2009; 189 (2): 950-957.
- [67]. Zhu X, Lu Z, Wei B, Huang X, Wang Z, Su W. *J. Electrochem. Soc.* 2010; 157 (12): B1838-B1843.
- [68]. Sun LL, Hao Y, Zhang CM, Ran R, Shao ZP. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010; 35 (15): 7971-7981.

- [69]. Wang K, Zeng P, Ahn J. Proceedings of the Combustion Institute. 2011; 33 (2): 3431-3437.
- [70]. Zhu X, Wei B, Lü Z, Yang L, Huang X, Zhang Y, Liu M. Int. J. Hydrogen Energy. 2012; 37 (10): 8621-8629.
- [71]. Scheffler M, Colombo P. Cellular Ceramics. Structure, Manufacturing, Properties e Applications. Mörlenbach (Alemania). Wiley-VCH; 2005.
- [72]. Hardesty DR, Weinberg FJ. Combustion Sci. e Tech. 1973; 8 (5-6): 201-214.
- [73]. Al-Hamamre Z, Al-Zoubi A. Int J Hydrogen Energy. 2010; 35 (5): 1971-1986.
- [74]. Moser, RH. Estudo da combustão de gás natural, butano e etanol em meio poroso para produção de gás de síntese, Disertación de Maestría. Florianópolis (Brasil): Universidad Federal de Santa Catarina; 2011.
- [75]. Aguilar-Arias JL, Ansart F, Hotza D, Lenormand P, Oliveira AM. “Intermediate temperature no-chamber solid oxide fuel cells based on porous burners. Cell development.” En: Reunión Plenaria de GDR Piles A Combustible Systèmes PACS; 8 de Junio de 2011; Nantes (Francia).

5 8YSZ TAPES PRODUCED BY AQUEOUS TAPE CASTING²

5.1 INTRODUCTION

Colloidal processing has acquired more importance in the past years for the fabrication of advanced ceramics because of its capability to produce more homogeneous green structures. Tape casting is a common and low cost colloidal processing method [1,2]. With this process is possible to produce ceramic sheets and large ceramic flat areas commonly used in electronic applications, and to fabricate capacitors and electrodes for the solid oxide fuel cells (SOFC). The tape casting method allows controlling the thickness of the sheets, whose typical values vary between 20 μm and 2 mm. The process consists in the preparation of ceramic slurry, followed by the casting of the slurry through a so-called doctor blade over a flat surface. The slurry consists in a dispersion of a ceramic powder in a solvent, with the addition of binders, plasticizers, dispersants, etc [3-14]. Traditionally organic solvents have been used in the fabrication of the slurry, but because of health and environmental concerns, there is a tendency of replacing the organic solvent by water. The low cost and the environmental friendliness are some advantages of using aqueous media, but there are also some disadvantages. Aqueous systems are relatively sensitive, and their tolerance to small changes is minimal, so, the objective of this work was to obtain an aqueous-based slurry with adequate stability and rheology for its use in tape casting processes, by testing and selecting different additives.

To ensure mechanical integrity of the green tape, large amounts of water-soluble binders need to be added to the suspension, limiting the maximal loading solid content and increasing the viscosity of the slurry [10, 13-14]. The rheology of the slurry is really important because it controls the quality of the final tape. Well disperse particles allow to obtain homogeneous and smooth tapes [13-18]. Both binder and dispersant selection and optimization were considered in this work.

² Baseado no artigo publicado em: Materials Science Forum, vol. 727 – 728, p. 752-757, 2012.

Disponível on line em:

<http://www.scientific.net/MSF.727-728.752>

5.2 EXPERIMENTAL PROCEDURE

Materials. Commercially available 8% yttria stabilized zirconia (Sigma Aldrich, Brazil) with 99.9% purity and a mean particle diameter of 450 nm was used. A commercial ammonium polyacrylate solution (DARVAN 821A, R.T. Vanderbilt Company, Inc., USA) was used as dispersant. There were tested different types of binders, carboximethylcellulose (CMC), methyl hydroxyethylcellulose (MHEC), and two styrene-acrylic latex emulsions (Primal E-358, Rohm and Haas, Brazil and Mowilith LDM 6138, Clariant, Brazil). The last one with loading solids of 40 wt%, an average particle size of 0.25 μm and a glass transition temperature of -15°C . The binder weight percentage in the slurry was varied as shown in Table 5.1.

Table 5.1 Parameters of experimental design

Factors	Levels			
	CMC	MHEC	Primal	Mowilith
Type of binder				
Quantity of binder (wt%)	20		25	

Slurry preparation. Aqueous 55 wt% YSZ slurries were prepared by de-agglomeration of YSZ powder in de-ionized water with 1 wt% dispersant by ball milling for 24 h. The binder, surfactant and antifoam were added and the slurry was mixed by ball milling for 30 min. The slurry was then rest for 2 h to remove air bubbles. The slurry compositions are shown in Table 5.2. The compositions for the slurries were established both with the aid of the providers of the additives, and the previous experience of the group. The time for mixing was enough to ensure an adequate bonding of the dispersant on the surface of powder particles.

Table 5.2 Slurry compositions

Component	A (Wt%)	B (Wt%)
YSZ	55	55
Binder	20	25
Anti-foam	0.5	0.5
Dispersant	1	1
Others	1.5	1.5
De-ionized water	22	17

Slurry characterization. Zeta potential versus pH measurements of the dispersion of YSZ (1 wt%) in de-ionized water with and without dispersant were performed to characterize the particles in terms of their dispersion behavior. The measurements were carried out in a Nano Zeta-sizer ZEN 3600 (Malvern Instruments, Malvern, UK).

The rheological behavior of the slurries was measured in a rotational viscometer (System/52p, Rheomex, Haake, Germany) with concentric cylinders geometry and at room temperature. The rheograms of the different slurries were made with a shear rate of $0\text{-}1000\text{ s}^{-1}$, with 100 measurements.

Tape casting. The slurries were cast in a tape caster machine (CC-1200, Richard E. Mistler, Inc., USA) with moving polyethylene terephthalate Mylar carrier film coating with a fine silicon layer (Silicon coated Mylar, G10JRM, Richard E. Mistler, Inc., USA). The casting speed was constant at 6cm/min and the gap between the blade and the carrier was adjusted manually to obtain final tape thickness of 90 – 200 μm .

Thermal treatment – Sintering. Debinding of the green laminate tapes was obtained by slow heating ($1^\circ\text{C}/\text{min}$) up to 600°C with a step of 1h at the same temperature. Then, the laminates were sintered with a heating rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$ up to 1600°C , with a step for 1h.

5.3 RESULTS

Zeta Potential. The zeta potential is a very important physical parameter for studying colloids. It indicates the electrostatic potential required to penetrate the ionic layer situated around the particle, responsible for their stability. The double layer models used to determine the zeta potential, understood as the electric potential measured in the joining point where the diffuse layer and the Stern layer [17-19]. The measurement of zeta potential as a function of pH can show at which pH a ceramic slurry is more stable, the bigger the repulsive forces, the bigger the zeta potential, resulting in a more stable slurry. The zeta potential vs. pH of the YSZ with and without dispersant are shown in Figure 5.1.

The suspension of YSZ without dispersant present higher zeta potential (absolute) values in the pH range of 8 to 11, approximately between -30 to -40 mV, than in the pH range 2 to 4, approximately 15 to 27 mV. The isoelectric point, point of zero charge, was found at a pH 5.52. While in the case of the suspension of YSZ with dispersant

(YSZ+D) the isoelectric point was found at a lower pH value, 2.1. The addition of dispersant reduces the isoelectric point and make the slurry stable at lower pH values. It is well known that the higher the magnitude the zeta potential is, the better the stability of the colloidal slurry. Zeta potential values higher than 30 mV turn on stables slurries. Stable suspensions allow manufacturing homogeneous ceramic tapes, with better green resistance and less quantity of defects [9, 12, 20]. The optimal pH range for the stabilization of the slurry is 8 to 11, where it was found the higher values of zeta potential for both curves (YSZ and YSZ+D).

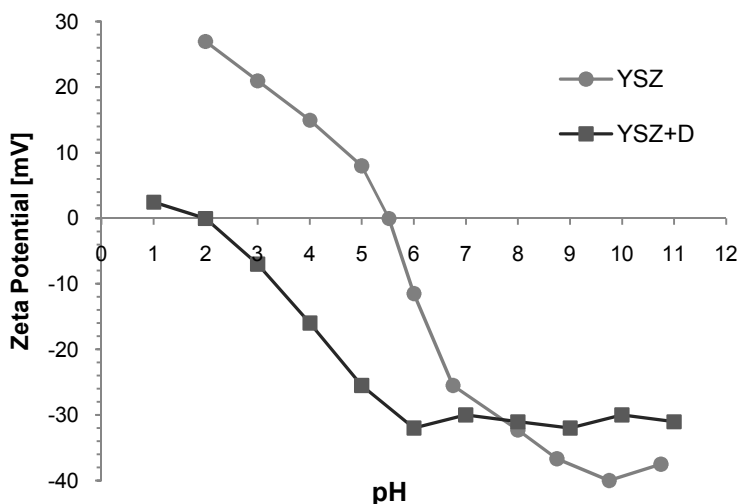


Figure 5.1 Zeta potential vs. pH of YSZ with and without dispersant

Rheology. Figures 5.2 and 5.3 show the shear stress vs. shear rate curves of the different slurries compositions with different types of binders. The curves with the Primal binder (20 and 25% wt.) and with 20% wt. of CMC in Fig. 5.2 showed a nearly Newtonian behavior, inappropriate for the tape casting process. On the other hand, the slurry with 25% wt CMC in Fig. 5.2 presented a behavior nearly pseudoplastic, while in Fig. 5.3 the slurries prepared with binders MHEC and Mowilith showed a more evident pseudoplastic behavior, especially in case of the slurry with 25% wt. Mowilith.

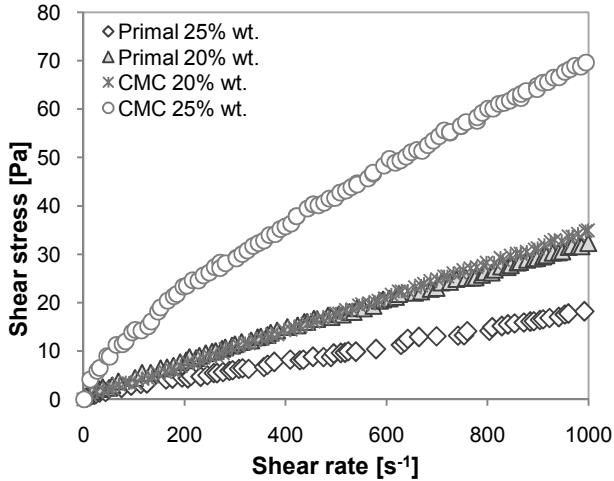


Figure 5.2 Shear stress vs. Shear rate slurry with CMC and Primal binders

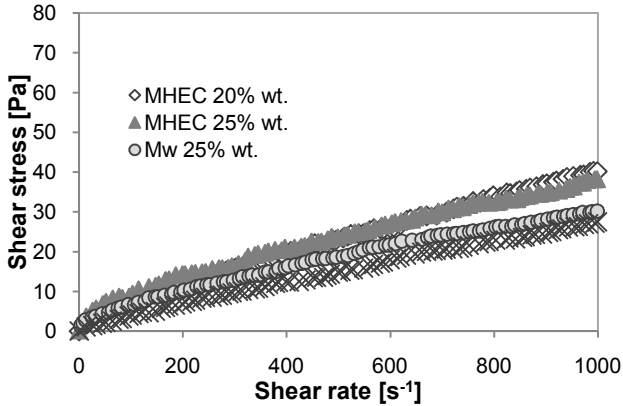


Figure 5.3 Shear stress vs. Shear rate slurry with MHEC and Mowilith (Mw) binders

Pseudoplasticity is desirable in the slips for tape casting process. Slurries with this behavior decrease the viscosity with the shear rate, what means that the viscosity is maximal at repose state or zero shear rate. In tape casting process, the viscosity of the slip decreases under the shear forces generated when flowing through the blade. After passing the blade the shear rate returns to zero and the viscosity increase

and return to the maximal level [4, 16, 20]. In Fig. 5.4 are shown the viscosity vs. shear rate curves of the slurries containing MHEC and Mowilith. The graphic showed the decreasing of the viscosity of the slurries with the shear rate. Both slurries, 20% wt. MHEC and 25% wt. Mw presented similar behaviors, but the stability of the first one was not good, presenting sedimentation in short periods of time. Also the slurries prepared with MHEC had a large quantity of foam and in the attempt to removed this, sedimentation took place. Slurries prepared with Mowilith showed also similar behaviors, but the one made with 25% wt. presented a higher viscosity.

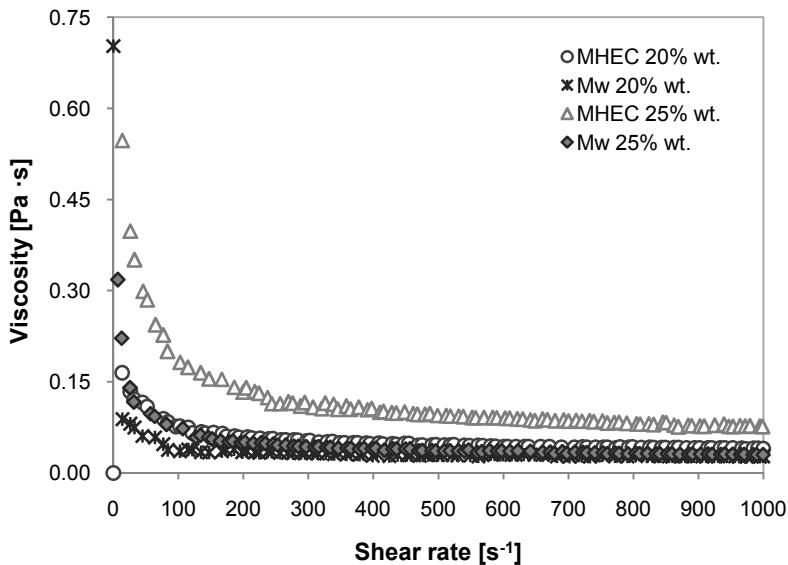


Figure 5.4 Viscosity vs. Shear rate slurry with MHEC and Mowilith binders

Casted tapes. The slurries with pseudoplastic behavior were cast under the same conditions on a polymer carrier with and without silicon coating. Some of the slurries had no affinity with the polymeric carrier coated with silicon, without formation of a continuous and homogeneous tape. The tapes casted with the CMC and MHEC slurries presented good adherence to the uncoated carrier, but after drying, the removal of the tapes from the polymer was difficult, producing serious damages. Only the suspension prepared with Mowilith was able to cast in the coated carrier, with an easy removal after drying. The tapes

presented a smooth and homogeneous surface and good flexibility as shown in Fig. 5.5. The green density of the sheets was approximately 50%.

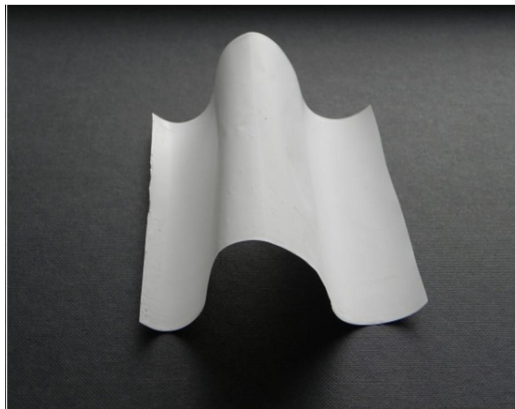


Figure 5.5 Green tape YSZ

5.4 CONCLUSIONS

Different types of binders were tested to prepare slurries for tape casting. Some slips showed pseudoplastic behavior, suitable for his process. Acrylic binders seem to be a better option for aqueous tape casting slurries, since it was possible to obtain tapes with a smooth and homogeneous surface with these binders. The tapes also presented good flexibility, elasticity and ease to removal from the Mylar without deformation. During laminating, they showed good adherence and it was possible to obtain planar sintered samples having several sheets of these tapes without delamination during sintering. So, it was demonstrated that the tapes produced by aqueous tape casting in this work using acrylic binders are suitable for the production of planar multilayered samples as those required for electronics and electrochemical devices.

5.5 ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank the Brazilian agency CNPq for the financial support.

5.6 REFERENCES

- [1] Z. Lü, D. Jiang, J. Zhang and Q. Lin: *Ceramics international* Vol. 37 (2011), p. 293-301
- [2] Z. Lü, D. Jiang, J. Zhang and Q. Lin: *Journal American Ceramic Society* Vol. 92 (2009), p. 2212-2217
- [3] T. Isobe, Y. Hotta and K. Watari: *Journal of the American Ceramic Society* Vol. 90 (2007), p. 3720-3724
- [4] M.P. Albano, L.B. Garrido: *Materials Science and Engineering* Vol. 420 (2006), p. 171-178
- [5] M.P. Albano, L.B. Garrido: *Ceramics International* Vol. 32 (2006), p. 567-574
- [6] A. Kristoffersson, E. Carlström: *Journal of the European Ceramic Society* Vol. 17 (1997), p. 289-297
- [7] Y. Zhang: *Journal of Materials Science* Vol. 37 (2002), p. 1831-1837
- [8] F. Snijkers, A. de Wilde, S. Mullens, J. Luyten: *Journal of the European Ceramic Society* Vol. 24 (2004), p. 1107-1110
- [9] Z. Yuping, J. Dongliang, P. Greil: *Journal of the European Ceramic Society* Vol. 20 (2000), p. 1691-1697
- [10] M.P. Albano, L.B. Garrido: *Ceramics International* Vol. 34 (2008), p. 1279-1284
- [11] M. P. Albano, L. A. Genova, L. B. Garrido, K. Plucknett: *Ceramics International* Vol. 34 (2008), p. 1983-1988
- [12] S. Ramanathan, K.P. Krishnakumar, P.K. De, S. Banerjee: *Journal of Materials Science* Vol. 39 (2004), p. 3339-3344
- [13] B. Bitterlich, C. Lutz and A. Roosen: *Ceramics International* Vol. 28 (2002), p. 675-683
- [14] S.M. Olhero, J.M.F. Ferreira: *Journal of Materials Processing Technology* Vol. 169 (2005), p. 206-213
- [15] R. Moreno: *American Ceramic Society Bulletin* Vol. 71 (1992), p. 1521-1531
- [15] R. Moreno: *American Ceramic Society Bulletin* Vol. 71 (1992), p. 1647-1657
- [16] D. Houivet, J.E. Fallah and J.M. Haussonne: *Journal of the American Ceramic Society* Vol. 85 (2002), p. 321-328
- [17] D. Hotza, P. Greil: *Materials Science & Engineering* Vol. A202 (1995), p. 206-217
- [18] D. Hotza: *Ceramica*, Vol. 43 (1997), p. 157-164.
- [19] D. R. DINGER in: *Characterization techniques for ceramist*. Chapter 4, Morris Publishers (2005)
- [20] R. E. MISTLER and E. R. TWINAME in: *Tape Casting – Theory and Practice*, The American Ceramic Society (2000).

6 PLANAR SOLID OXIDE FUEL CELLS USING PSZ, PROCESSED BY SEQUENTIAL AQUEOUS TAPE CASTING AND CONSTRAINED SINTERING³

6.1 INTRODUCTION

Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) are electrochemical devices that convert the chemical energy available in fuels directly in to electricity. Since the mechanism of this conversion is not through shaft work, they are not limited by the second law of thermodynamics, and so, these devices exhibit greater efficiencies than those of the internal combustion engines. SOFC configuration can be tubular or planar, having the planar some advantages for stacking and industrial production [1]. Most used electrolyte material is zirconium oxide in its cubic phase, but for pure ZrO_2 this phase is only stable above 2300 °C, while addition of 8% mol yttrium oxide (Y_2O_3) form a stable mixture with cubic crystalline phase at about 1000 °C [2], so called Ytria Stabilized Zirconia (YSZ).

Partially Stabilized Zirconia (PSZ) is the name given to YSZ when the presence of yttrium is not sufficient to form only the cubic phase, and so presents a mixture of metastable tetragonal, cubic and monoclinic phases of zirconium oxide. PSZ presents excellent mechanical properties that makes it useful for several applications[3], and its use in fuel cells is under study [4], [5]. PSZ is commonly prepared by mixing known quantities of zirconium oxide and yttrium oxide at high temperatures, and then cooled rapidly in order to obtain the metastable phases. So, final composition of the phases depend on the thermal history of the material, in agreement with the phase diagram for the yttria-zirconia system [2].

The most developed process for producing planar SOFC's is tape casting of slurries prepared with organic solvents and powders of the components of the cell, which are applied over a smooth surface and dried to obtain thin tapes, which are then laminated to obtain the green cell. Co-firing half cells (electrolyte and anode) and finally application and sinter of the cathode is a reliable method to obtain planar cells, but the processing technique must avoid common problems such as delamination and camber.

³ A ser submetido

In a previous work, components available locally in Brazil were selected for processing the fuel cells, and formulations were optimized for obtaining the water based slurries to be used for tape casting processing [6].

Cologna *et al.* [7] studied the sintering of bi-layered planar solid oxide fuel cells obtained by sequential aqueous tape casting. The samples were 280 μm thick, and 2 cm^2 active area. They show that camber during sintering is determined by the particle size of the YSZ powders used both in the electrolyte and the anode. Testing two kinds of powders, a fine ($d_{50}=0.3\mu\text{m}$) and a coarse ($d_{50}=0.7\mu\text{m}$), the best results obtained were for fine powder both in the electrolyte and the anode, and for coarse powder in the electrolyte and a mixture of fine (50% weight) and coarse powders in the anode. For other combinations the results yield in curved samples both upward and downward.

Another method to obtain planar fuel cells is the use of loads during, or after sintering the half cells, as reported by Mücke *et al.* [8], Park *et al.* [9], Lee *et al.* [10] and Fischer *et al.* [11]. Lee *et al.* apply load during sintering, using ceramic arches, which are placed around the cell to support the load in the beginning of the process, but that while heating, become planar, letting the load act gradually over the cell. Mücke *et al.* and Fischer *et al.* indicate that flattening can be done after sintering, using a special furnace.

The purpose of this work is to obtain planar SOFC button cells, by tape casting, applying aqueous slurries directly on the pre-dried tapes (sequential tape casting). The cells are anode-supported, so three kinds of slurries were applied, including the structural anode, functional anode, and the electrolyte. These goals of course are in addition to the electrolyte densification and gas tightness. A comparison of the traditional and proposed processing techniques is presented in Table 6.1.

Sequential tape casting requires special attention in order to avoid problems occurring, like rides, mixing and cracking during drying the slurries. Rieu *et al.* [12] show the importance of carefully controlling the drying conditions of the tapes, temperature, flow and composition of environment to control the rate of evaporation, especially when using organic solvents.

Table 6.1 Comparison of conventional and proposed SOFC processing techniques

PARAMETER	CONVENTIONAL	THIS WORK
Tape casting	Individual	Sequential electrolyte-anode
Solvent	Organic	Water
Thermopressing	Laminating sheets of electrolyte-anode	N/A
Presintering temperature (°C)	N/A	1050
Sintering temperature (°C)	1400	1450
Load on sintering (Pa)	0	90
Load after sintering (Pa)	400-2000	0
Cathode forming	Screen printing	Painting

6.2 EXPERIMENTAL

6.2.1 Materials

Commercial powders were used to prepare the slurries, for the electrolyte, yttria stabilized zirconia (464228, Aldrich, USA), for the anode, Nickel (II) Oxide (NiO) (399523, Aldrich, USA). Particle size distribution of these powders was determined using a Malvern Z-nanoziser (Zen 3600, Malvern Instruments, UK), and crystalline phases were determined by X-Ray Diffraction (D4 Endeavor, Bruker-AXS, Germany).

The compositions of the slurries corresponding to each cell component are presented in Table 6.2. Water-based slurries were obtained by ball-milling the powders in water during 16 h using ammonium polymethacrylate (Darvan CN, Vanderbilt, USA) as dispersant. After dispersing the powder, the acrylic binder (Mowilith LDM 6138, Clariant, Brazil) and fatty acid diethanolamine (Cocamide DEA, Stepan, Brazil) were mixed during 30 min, and the slurry was let to settle during 6 h to remove the excess of bubbles.

Table 6.2 Slurries composition for the electrolyte, functional and structural anode.

Function	Substance	Cell component		
		Electrolyte Weight %	Functional Anode Weight %	Structural Anode Weight %
Electrolyte	YSZ	55.0	22.0	18.0
Anode	NiO	0.0	33.0	27.0
Pore Former	Starch	0.0	0.0	10.0
Binder	Acrylic Esther	25.0	25.0	25.0
Dispersant	Ammonium	1.0	1.0	1.0
	Polymethacrylate			
Surfactant	Fatty Acid DEA	2.5	2.5	2.5
Solvent	Water	16.5	16.5	16.5

The slurries were applied on a silicone-coated polyester film (PET SRF 121, HiFi Industrial Film Ltd, UK). The sequential tape casting equipment was an automatic film applicator (1133N, Sheen Instruments, UK), using a Doctor Blade (1117, Sheen Instruments, UK) with adjustable micrometer and trapezoidal geometry. The speed of the doctor blade was set to 50 mm/s. Drying of the samples was carried out naturally.

6.2.2 Characterization

Burning of the tapes was studied by thermo-gravimetric analysis (TGA 2050, TA Instruments, USA), and dilatometric tests, performed in a TMA/Dilatometer (S60/58648, SETARAM Instrumentation, France). Tape samples were cut in circles of different diameters ranging from 14 to 26 mm, and sintered in a high temperature furnace (VF1, Vecstar Furnaces, UK). Microstructures were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) using JEOL Microscopes (JSM6400-UPS, JSM6390LV-LCME-UFSC, JEOL Ltd, Japan). Electrochemical characterization of the cells was performed in a 855 Fuel Cell Test System (855 SOFC Test, Scribner Associates Inc., USA).

The curvature in multilayered structures depend on the thicknesses, viscosities, and sintering shrinkage of the layers. The normalized degree of curvature (k) for a bilayer structure is expressed as: (Evans and Hutchinson [13], Cai *et al.*[14]).

$$k = \frac{h_1 + h_2}{R} = \left[\frac{6(m+1)^2 mn}{m^4 n^2 + 2mn(2m^2 + 3m + 2) + 1} \right] (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \quad (1)$$

where R is the radius of curvature, $m = \frac{h_1}{h_2}$ and $n = \frac{\eta_1/(1-\nu_1)}{\eta_2/(1-\nu_2)}$ in which h_i , ε_i , η_i and ν_i are respectively the thickness, strain, viscosity and Poisson's ratio for each layer. With this expression, the nominal mismatch stress ($\hat{\sigma}_e = E_1(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)$), can be calculated by measuring the curvature of the samples. For a thin layer over a thick support, as the case of the half-cells, $m \ll 1$, equation (1) becomes:

$$k = \frac{6mn}{4mn+1} (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \quad (2)$$

Thus, for bi-layered half cells (electrolyte-functional anode), the mismatch stress is about the residual stress [13]. This is an approximate expression useful only for bi-layered structures, that could be useful for predicting curvature of the samples after sintering, but for three layered structures as those considered in this work, have not yet been developed such models.

Curvature (R^{-1}) is to be used as variable for measuring and determining the effectiveness of the process for obtaining flat samples, and the results from other authors will be converted to this variable for comparison purposes.

To estimate the curvature, the expression found in ASTM B106-08 [15] is used:

$$\frac{1}{R} = \frac{8(d-T)}{D^2 + 4(d-T)T + 4(d-T)^2} \quad (3)$$

where D is the diameter, T is the thickness and d is the deflection of the sample, as shown in Figure 6.1.

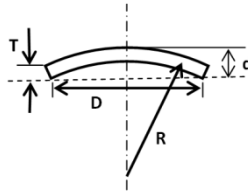


Figure 6.1 Variables for calculating curvature according to ASTM B106.

6.3 RESULTS AND DISCUSSION

6.3.1 Zirconia powder characterization

Particle size distribution for the zirconia powder is shown in Figure 6.2. The bimodal distribution (with maxima at 0.52 and 5.3 μm)

may be due to agglomeration. A bimodal distribution is positive in terms of the packing factor of the electrolyte [16], and the performance of the anode, as indicated by Itoh *et al.*[17], Hikita *et al.*[18], Mücke *et al.*[8], Park *et al.*[9], Cologna *et al.*[7] and Myung *et al.*[19].

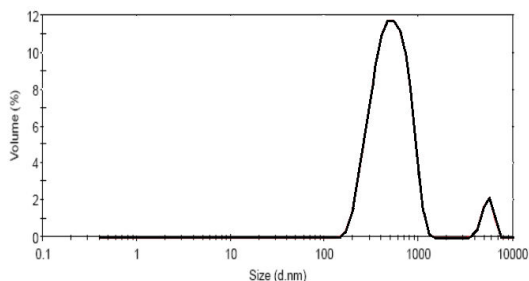


Figure 6.2 Particle size distribution of the Zirconia powder.

Analysis by X-ray diffraction for Zirconia powder (Figure 6.3) shows a mixture containing mainly cubic and tetragonal phases and a small amount of monoclinic phase. A composition analysis from the XRD, done by the software X'Pert HighScore Plus V. 2.0 (PANalytical BV, Netherlands), indicates that the cubic phase is 59%, the tetragonal is 39%, and the monoclinic phase is 2%, so this powder corresponds to TZP. The cubic phase is the ionic conducting phase, so the presence of the tetragonal phase reduces the conductivity, but also improves the mechanical strength of the material, so it was interesting to test the performance of the cell with this material.

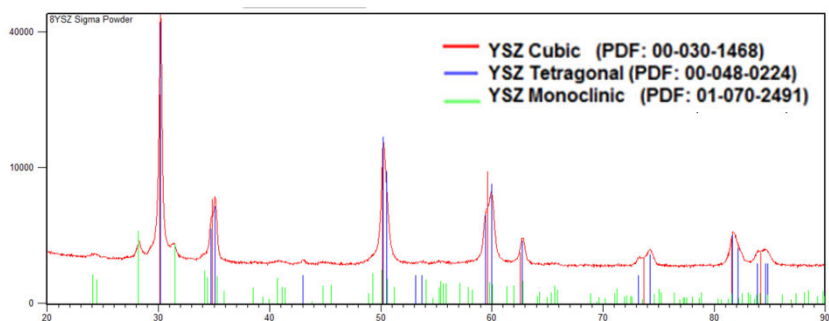


Figure 6.3 XRD pattern of the Sigma-Aldrich Zirconia Powder.

6.3.2 NiO powder characterization

NiO is mainly comprised by particles in the range of 0.95 to 2.6 μm (maximum at 1.5 μm) as shown in Figure 6.4. This particle size (about three times the size of the YSZ) is adequate for the anode performance, as suggested in the literature [20], [18].

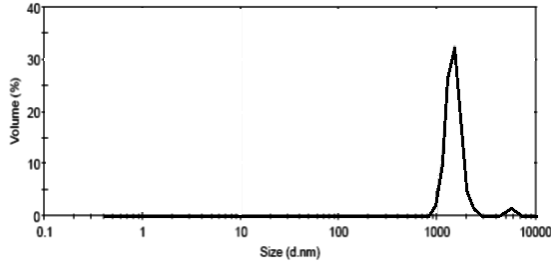


Figure 6.4 Particle size distribution of NiO powder

XRD analysis of the powder shown in Figure 6.5 indicates that it is entirely composed by NiO as Bunsenite cubic phase (PDF 01-071-1179).

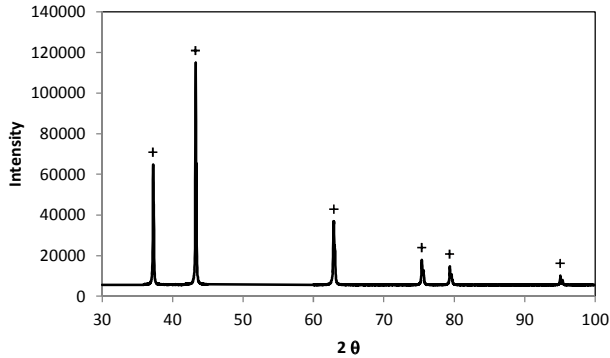
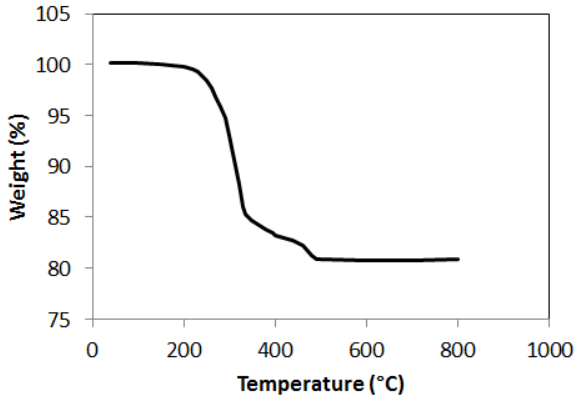


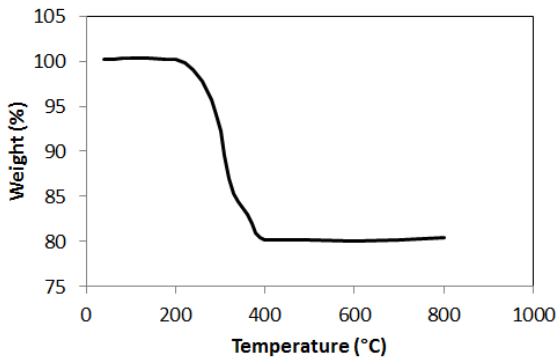
Figure 6.5 XRD pattern of the NiO Powder.

6.3.3 Anode and electrolyte tapes characterization

For processing the tapes to obtain the planar samples of the bilayer electrolyte-anode, it is necessary first to carefully remove the organic components in the tape before sintering. In order to know the temperature at which these organics are to be removed, thermogravimetric analyses were carried out, as shown in Figure 6.6. Those analyses were done following the program: 30°C, 1°C/min, 400°C, 5°C/min, 800°C.



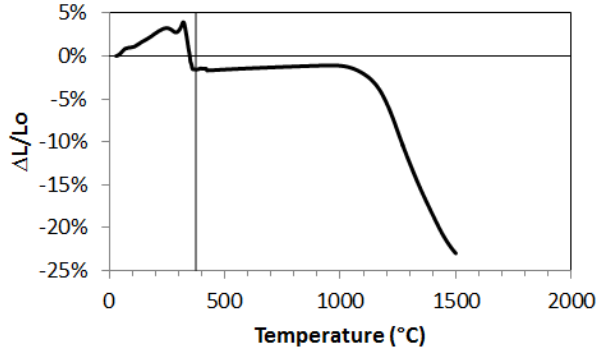
(a) Electrolyte tape



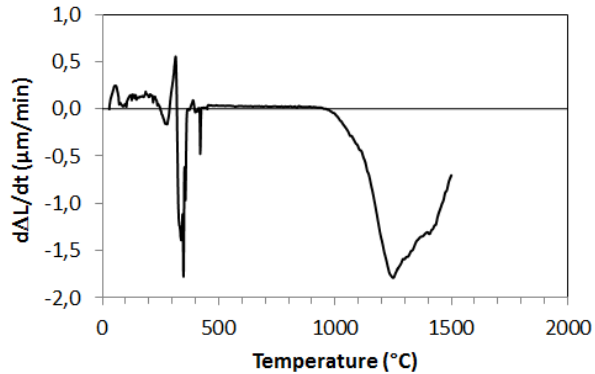
(b) Functional Anode

Figure 6.6 Thermogravimetric analyses for the tapes of Electrolyte (a) and Anode (b).

It may be seen that the organics removal begins at about 250°C and finishes at about 500°C for the electrolyte and about 400°C for the anode, according to this, the heating rate must be slow until about 450 °C. For sintering evaluation, a dilatometric test of the structural anode was performed, considering that is the predominant part of the cell, and is shown in Figure 6.7 for the specific retraction (a) and retraction rate (b). It may be seen that organics removal creates an initial expansion and that the sintering begins at about 1000 °C with maximum retraction rate at 1250 °C (Fig. 6.7.b.), with a total retraction of 23%.



(a)



(b)

Figure 6.7 Dilatometric test for the structural anode: specific retraction (a) and retraction rate (b).

6.3.4 Bi-layered half cell processing

As a first approach for obtaining planar half-cell samples, they were prepared having an electrolyte layer followed by a single layer of anode. As mentioned before, the tape casting equipment allows the direct application of the anode slurry over the pre-dried electrolyte layer. For the electrolyte it was chosen to obtain a layer with a thickness of 40 μm , expecting to obtain a thickness of about 30 μm after sintering. Applying first the electrolyte allows producing a structure where a thin dense layer is to be well attached to a porous structure. In Figure 6.8 is shown the relation between the opening space (gap) in the doctor blade, and the thickness of the tapes obtained. The values are net values, that is, the thickness of the substrate has been excluded. A quadratic

dependence of the thickness of the dry tapes as a function of the gap fixed in the doctor blade is found to be reasonable since the slurry is a fluid, and quadratic functions are common in fluid flow, as a consequence of the balances in kinetic and potential energies.

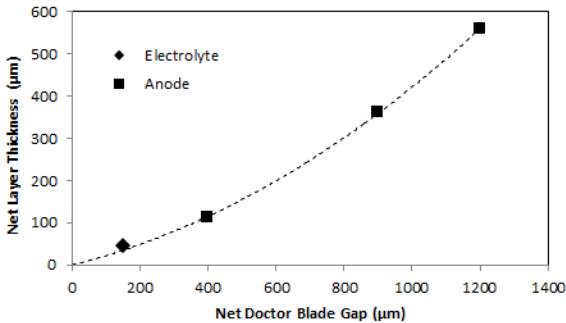


Figure 6.8 Net thickness of the dry layers of tape after the successive application of slurries for the bi-layered samples.

Based on the results of the thermogravimetric and dilatometric tests, the sintering program in the furnace was set to: 1 °C/min, 450 °C 1h, 3°C/min, 1450 °C 3h, 5 °C/min. Tapes were cut in circular samples having 26 mm diameter and sintered with the electrolyte facing up. The resistances in the furnace were located in the top, helping to densificate the electrolyte while leaving porosity in the anode. The sintered samples had an average diameter of 16.7 mm, which represent a retraction of about 24%, in agreement with the dilatometric results, also showed some camber, but there were no other problems such as delaminating or cracks.

The curvature for the sintered samples and its uncertainty were calculated based on the equation (3), results are shown in Table 6.3. Uncertainty for the curvature was calculated according to the law of propagation of uncertainty [21]. The reported value in the table is that of the combined uncertainty, so for a confidence level of 68%, the value of curvature is $31 \pm 7 \text{ m}^{-1}$.

Table 6.3 Curvature of the bi-layered half cells sintered at 1450°C without load.

	Diameter (D, mm)	Thickness (T, mm)	Deflection (d, mm)	Curvature (1/R, m^{-1})
Average	18.198	0.419	1.889	31.7
Uncertainty	0.464	0.022	0.223	5.7

In Figure 6.9 are shown the SEM images for the bi-layered half-cell, with chemical analysis.

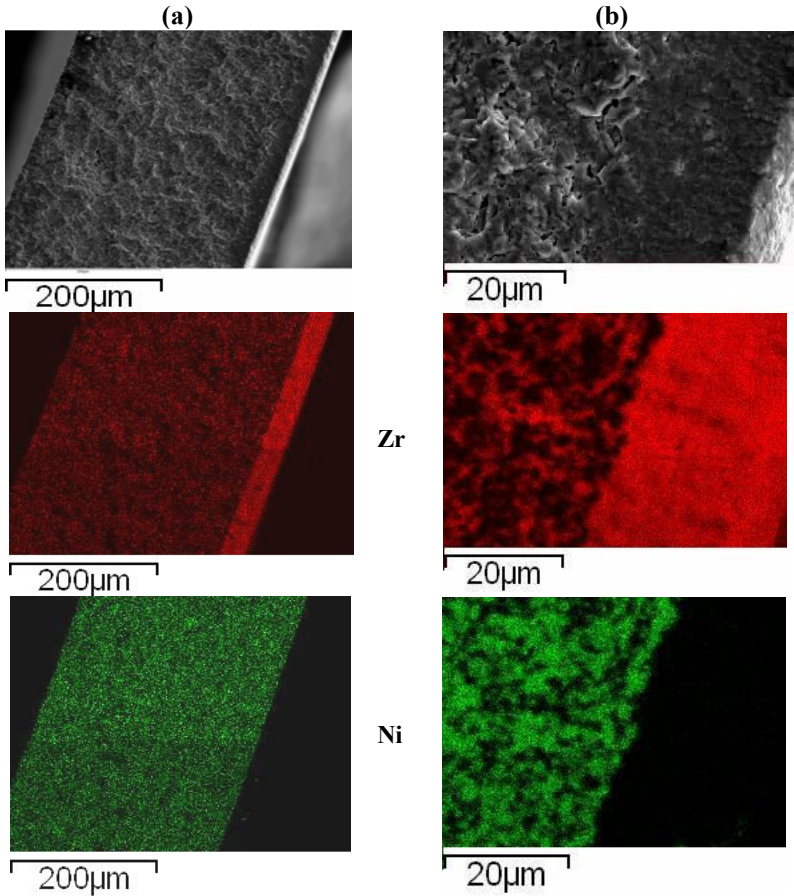


Figure 6.9 SEM images in magnifications of (a) 300X and (b) 2000X with chemical analysis for Zr and Ni for the bi-layered half-cell.

It may be seen in Figure 6.9 that the electrolyte is well defined with a thickness of about 20 µm, showing good densification, while the anode shows good distribution of the YSZ and the NiO, and porosity.

6.3.5 Tri-layered half cell processing

Structural anode is essentially the same as the functional anode, but with higher porosity, created by a sacrificial component, which can be graphite, or as in this case, a commercial corn starch. The use of a structural anode, with higher porosity than functional, favors gas diffusion, and reduces both relative density and materials demand. The sequential tape casting for the tri-layered half cells consisted in applying the electrolyte and functional anode in thin layers, and then a thicker layer of structural anode, as can be found in Figure 6.10. This Figure also shows the same quadratic behavior found for the bi-layered tapes for the net thickness for each layer as a function of the doctor blade gap.

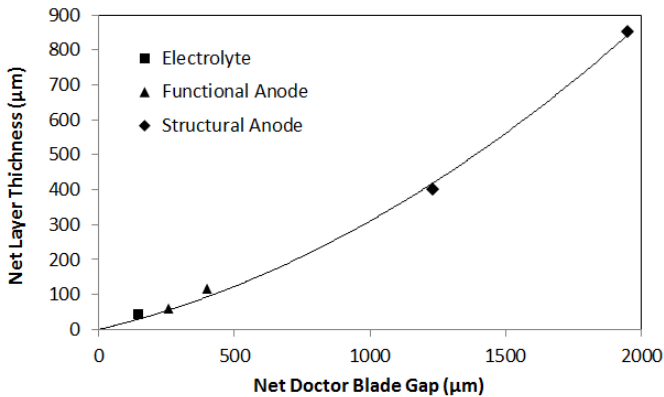


Figure 6.10 Thickness of the layers after the successive application of slurries

The drying of the tapes using a final doctor blade gap (DBG) of 1950 μm was difficult, finding problems of rides, and cracks, so it was decided to work with a final DBG=1250 μm, which means obtaining tapes of about 400 μm. An image of one of the tapes obtained by sequential tape casting is presented in Figure 6.11.

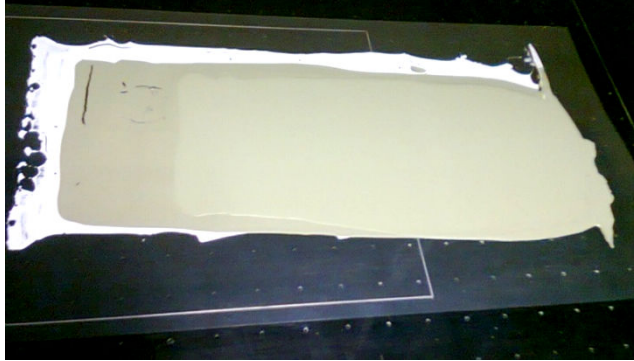


Figure 6.11 Tape obtained by sequential tape casting, showing electrolyte, functional and structural anode layers.

6.3.6 Sintering without loads

For the first tests, no load was applied for sintering, and the tri-layered tapes were cut in circular samples having four different diameters (14, 16, 18 and 26 mm) in order to evaluate the effect of the diameter on the curvature, what is shown in Figure 6.12. It may be seen that there is a deleterious effect when cutting samples below 18 mm.

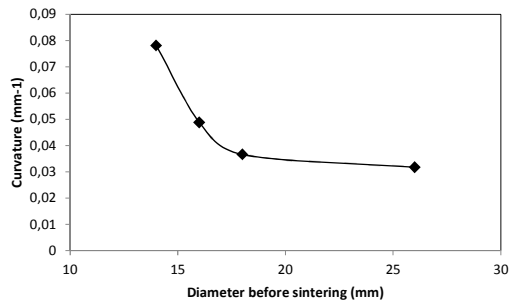


Figure 6.12 Curvature of the sintered samples without load having initial thickness of 400 μm .

For 26 mm samples, the curvature after sintering is lower than for the bi-layered samples, as shown in Table 6.4. In this case, the curvature is $15 \pm 4 \text{ m}^{-1}$ for a level of confidence of 68%. These results are comparable to those obtained by Park *et al.*[12], and Cologna *et al.*[10].

Table 6.4 Curvature of the tri-layered half cells sintered without load at 1450°C

	Diameter (D, mm)	Thickness (T, mm)	Deflection (d, mm)	Curvature (1/R, m ⁻¹)
Average	19.724	0.578	1.413	15.3
Uncertainty	0.129	0.036	0.181	3.8

6.3.7 Constrained sintering using loads

Before applying loads, is necessary to remove the organics and pre-sinter samples to obtain enough mechanical strength to hold the loads without breaking them. A low weight is also desired, so that the sample don't need a high strength, in other words, is necessary to find a balance between the weight of the load and the pre-sintering temperature. In this way, the densification process will be simultaneous with the flattening treatment, allowing particles to accommodate, reducing the residual stresses.

It was found adequate to pre-sinter the samples up to 1050°C, followed by sintering up to 1450 °C using YSZ disks (4.9 g) as load for flattening treatment, equivalent to 90 Pa, considering samples having 26mm diameter. This is considered a low charge, compared to the values reported by Park et al.[9], being in the range 460-1700 Pa. The sintering profile and some of the half cells obtained are shown in Figure 6.13.

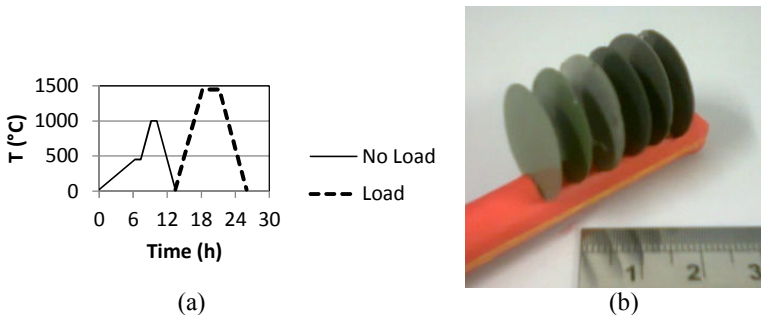


Figure 6.13 Sintering in two stages up to 1450°C using YSZ disk load in the second stage. (a) Sintering profile, (b) Samples obtained.

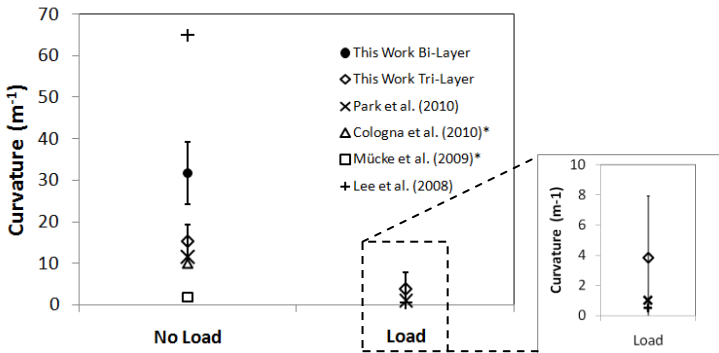
With this procedure were obtained flat samples with average curvature of 3.8 m⁻¹ and an expanded uncertainty of 3.9 m⁻¹, as presented in Table 6.5. This result means that curvature must be between 0 and 7.7 m⁻¹ for the 68% of the samples.

Table 6.5 Curvature of the cells sintered at 1450°C using load

	Diameter (D, mm)	Thickness (T, mm)	Deflection (d, mm)	Curvature (1/R, m⁻¹)
Average	20.018	0.396	0.602	3.8
Uncertainty	0.281	0.078	0.171	3.8

For comparison, Figure 6.14 shows the curvature of samples sintered with and without loads, for the results obtained in this work, and data adapted from other references. The work of Mücke et al. [8] developed at Jülich Forschungszentrum, shows the best results without loads, but has the drawback of being at a very low heating rate, requiring a flattening treatment using loads after sintering, resulting in long heat treatments.

The remarkable effect of light loads on curvature when treating pre-sintered samples is doubt to the early stage of development of the sintering process (formation of necks) and load is present during the densification process, in contrast of using a load after full sintering, where the particles were fixed in a certain stability, which surely will be perturbed by the late flattening treatment. It was also observed that this late flattening could affect largely the porosity.



* These works don't report the use of loads.

Figure 6.14 Effect of the use of loads on the curvature of the half cells.

Figure 6.15 shows the SEM images of the surface of the electrolyte. It may be seen that there are no cracks and a grain size of about 300 nm.

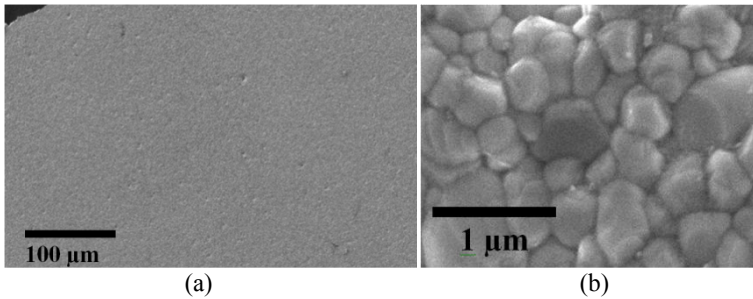


Figure 6.15 SEM images of the half-cell facing the electrolyte (a) surface, (b) detail.

Figure 6.16 shows the X-ray diffraction analysis of the same surface. Comparing this analysis to that for the powder in Figure 6.3, it is not found evidence of monoclinic phase, while the peaks for cubic and tetragonal phases are enhanced. Srivastava *et al.* [22] showed that XRD is useful to differentiate the cubic and tetragonal phases for YSZ because there is a splitting of the peaks for cubic phase into two peaks for the tetragonal phase, as clear in the angles 73-74°, 84-85° and less clear, but evident for 34-35°, 59-60°.

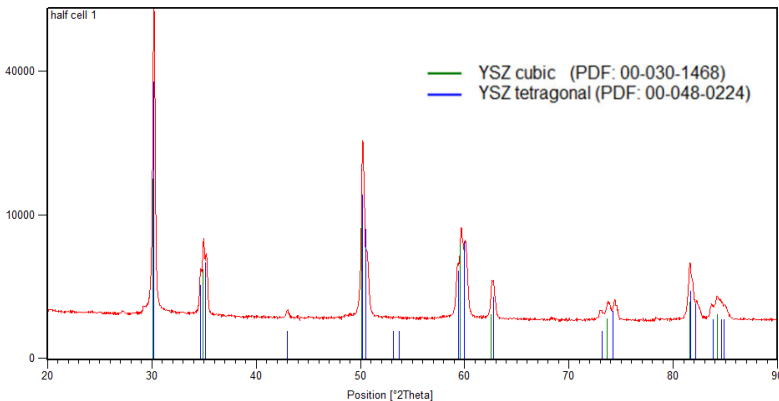


Figure 6.16 XRD analyses of the YSZ electrolyte of the sintered half-cell.

Quantifying of phases for the sintered YSZ using the software X'Pert HighScore Plus V. 2.0 (PANalytical BV, Netherlands), suggested this time that 57% corresponds to the cubic phase and 43% to tetragonal phase. This indicates a change in the less stable phase (monoclinic) for

the tetragonal phase, being a more stable phase, according to the thermodynamic equilibrium phase diagram for YSZ [2]. A brief discussion on this phase transition is presented in Appendix 6.1. Other important observation is the inexistence of NiO peaks, suggesting that there is no contamination of this component migrating from the anode.

SEM image for the cross section of the tri-layered half-cell in Figure 6.17 shows the porosity gradient desired for the structural and the functional anode, as well as the densification and thin nature of the electrolyte.

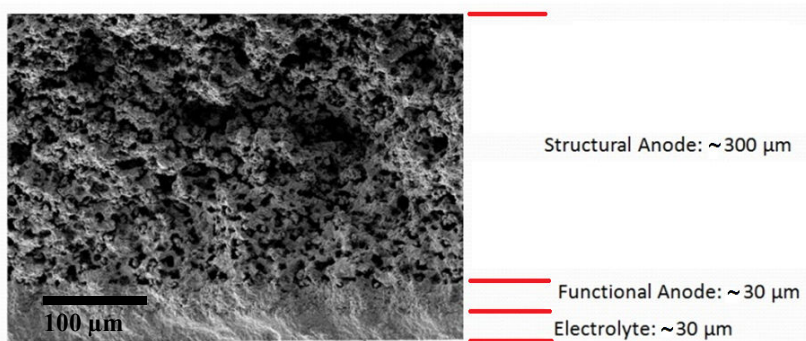


Figure 6.17 SEM image of the cross section for the tri-layered half-cell before reduction.

Porosity of the half cells was determined by the ASTM C373 [23] method, and found to be 38%, which is adequate for SOFC applications, considering the method is for determining open porosity.

6.3.8 Reduction of the NiO in the anode

The tri-layered half-cell was subjected to the reduction of the NiO present in the anode in inert atmosphere of 10% hydrogen and 90% nitrogen, for 8h at 800°C. After reduction no problems were observed, such as cracking or changes in curvature.

After the anode reduction the porosity was 47% both for the samples with and without flattening treatment, in agreement with literature reports of increasing porosity in about 10% after anode reduction [20].

6.3.9 Cathode application

Lanthanum Strontium Manganite (LSM, Aldrich, USA) paint prepared using the same procedure as described for the other

components, was applied by directly painting on the electrolyte. To obtain an active area of 1.8 cm^2 , circles with 15mm diameter were cut in adhesive tape to leave unpainted the border of the electrolyte, and prevent from short-cutting the electrodes.

After painting, the complete cell was sintered using the sintering program: $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 1h, $3^\circ\text{C}/\text{min}$, $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 3h, $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. The SEM Image of the complete cell is shown in Figure 6.18. An adequate adhesion of the cathode to the electrolyte was obtained.

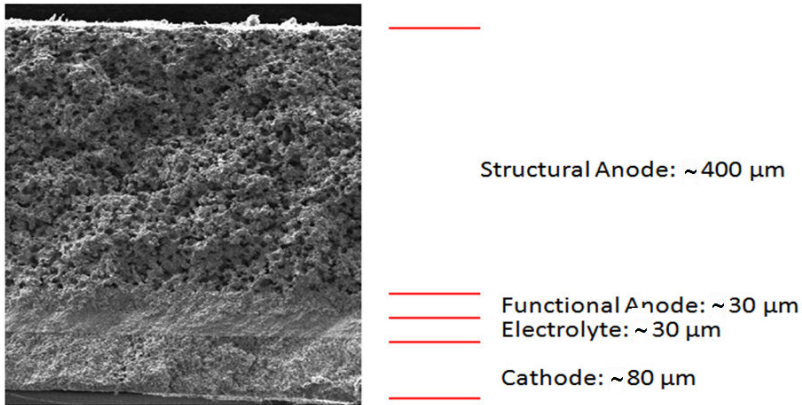


Figure 6.18 SEM image of the cross section of the tri-layered complete cell.

6.3.10 Electrochemical characterization

The electrochemical characterization of the cell was done in a no-chamber set up, that is to burn a fuel and use the flame as source both of heat and matter [24] for the fuel cell. In Figure 6.19 a sketch is shown of the set-up used. In this design a porous media is used in order to stabilize the flame and to improve the efficiency of the combustion. The porous media acts as a heat source for the incoming fuel before its combustion, and thus increasing its efficiency, in so called heat recirculation [25]. The fuel (methanol) enters as liquid from the bottom, being heated and vaporized inside, and burns over the surface of the in the porous media. The flame surrounds the bottom of the cell, facing the anode, and in the middle is favored contact with the inner region of the flame, which is rich in hydrogen and carbon monoxide, that are used as fuel for the cell. The top part is open to atmosphere, so that the cathode has a source of oxygen in the air.

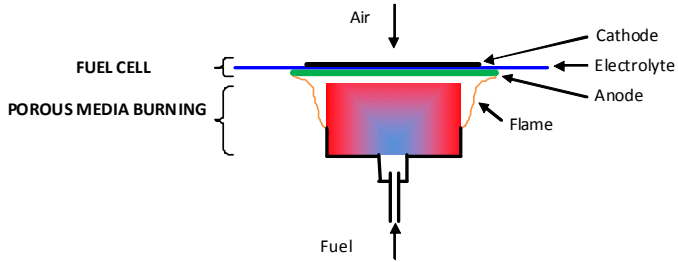


Figure 6.19 No-chamber set up for testing SOFC.

Figure 6.20 shows the cell potential for a 50 min test at 560°C when applied different electronic loads during electrochemical characterization.

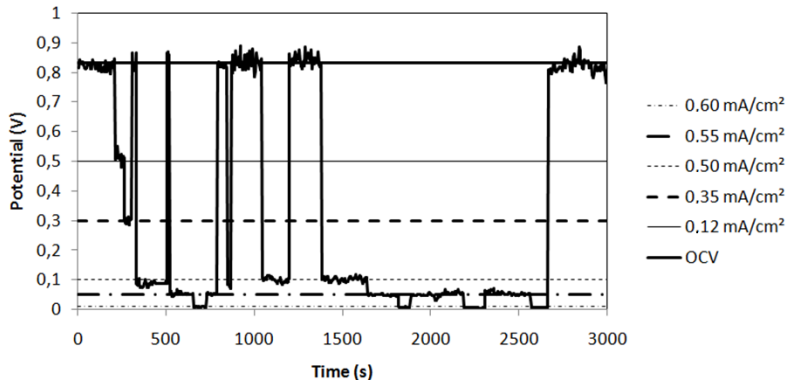


Figure 6.20 Electrochemical test showing potential as a function of time when applied different electronic loads.

Tests were done for several times showing relative stability for the potential, being more stable when increasing the electronic load. With the average data collected from the test shown in Figure 6.21, was constructed the polarization curve for the cell, as presented in Figure 6.21.

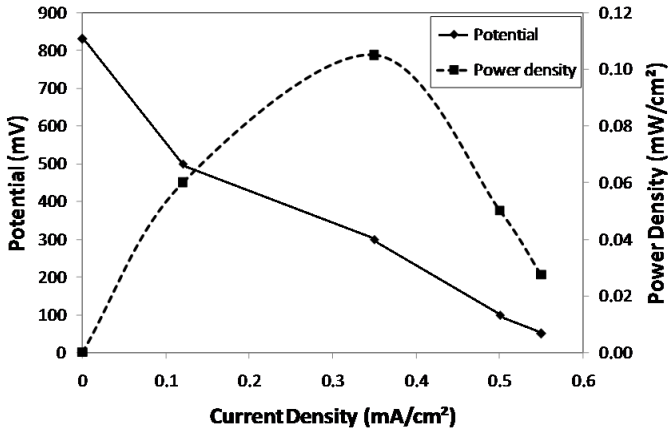


Figure 6.21 Electrochemical characterization of the fuel cell.

Results show that the activation overpotential of the cell is governing on the ohmic and concentration overpotentials, this can be attributed essentially to the low temperature of operation, not enough for the ionic conductivity of the YSZ to be adequate for the cell operation. Temperature was tried to be increased by separating the cell and the burner, but then the flame became unstable, so that it was unable to surround the cell. Tests using cubic YSZ show the same performance, so this behavior is not attributed to the composition of the electrolyte.

This low electrochemical performance can also be attributed to the low catalytic activity of LSM for the cathodic reaction, together with the difficulty for oxygen diffusion associated to the no-chamber set up. Other alternatives must be tried, such as preparing samples using mixed ionic-electronic conductors (MIEC) such as LSCF. In this work it was tried to do such a preparation, but failed because the lack of a system for isolating the cathode during the anode reduction, because LSCF is unstable in reducing atmosphere, leading to reaction and disappearing the perovskite structure.

Through post-mortem analysis of the cells by SEM is verified the increase in porosity, specially in the functional anode, and the good adhesion of the cathode to the electrolyte, as shown in Figure 6.22.

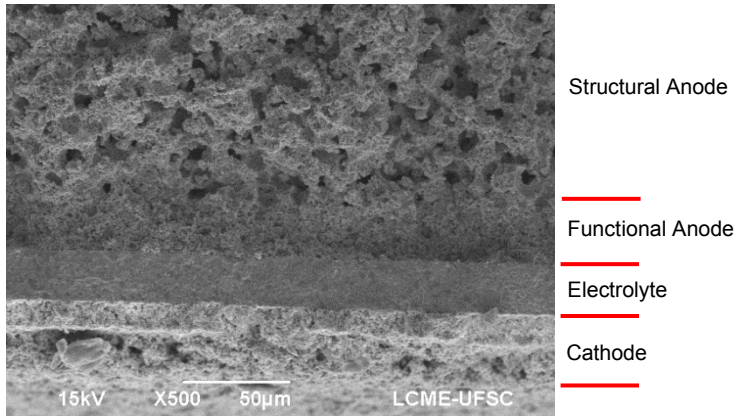


Figure 6.22 SEM image of the cell after electrochemical testing

6.4 CONCLUSIONS

The proposed processing technique using aqueous-based tape casting allow to produce solid oxide fuel cells having a thin, dense electrolyte, and two well distributed and porosity-differentiated anodes: a thin one (functional), and a thick one (structural) with enough strength to effectively support thermal and mechanical loads on the cell. Even in the extreme conditions of thermal shock during the no-chamber tests, there were no failing samples.

Samples obtained presented were flat, and the method was relatively simple, but it will be necessary some modifications for larger samples, in particular during organics removal, since this is the part of the process where camber occurs, and the sample has not enough mechanical strength to be constrained. In this part, more attention must be paid to the particle size distribution of the powders, in order to minimize camber.

YSZ (cubic+tetragonal) used in this work is adequate for preparing SOFC. It was found to have enough both ionic conductivity and mechanical resistance, which makes it attractive as alternative product for the full cubic YSZ.

It is suggested to use more efficient materials both for the electrolyte and the cathode, such as GDC, and LSCF respectively, but for processing these materials, will be necessary to implement the system for testing the button cells, for the anode reduction not to affect the cathode.

Although electrochemical performance of the cells is low, caused by the low ionic conductivity of YSZ, low efficiency of the LSM as cathode material, and the nature of the no-chamber set up for the test, it is enough to show that the cells present an adequate OCV, so that the processing technique is adequate for SOFC processing.

No-chamber setup is an alternative for testing SOFC in laboratory, because it is a simple, fast, and non destructive test. This same set up is being applied for Combined Heat and Power (CHP) applications.

6.5 ACKNOWLEDGEMENTS

Authors acknowledge financial support from CNPq, and EULANEST project. Special thanks to the laboratories LabMat - UFSC and LCME – UFSC for their support.

Appendix A6.1 CHARACTERIZATION OF CRYSTALLINE PHASES FOR YTTRIA STABILIZED ZIRCONIA OF SIGMA ALDRICH

Table A6.1 shows chemical formulas of predicted components in yttria stabilized zirconia from the X-ray analysis obtained with software HighScore X'Pert Plus V. 2.0 (PANalytical BV, Netherlands).

It seems to be an ambiguity in the term "8YSZ", since it may refer to the element yttrium, or to the yttrium oxide. For the cubic phase for instance, 8% is related to the oxide, while for the tetragonal phase, 8% seems to be related to the element as found in the tables.

On the other hand, since there is evidence of phase shift from cubic and monoclinic to tetragonal phase during sintering, a mass balance for the elements can be done to verify the predicted compositions.

Table A6.1. Chemical formulas for the predicted components based on the crystalline phases identified in the analysis of X-ray diffraction.

Phase	PDF	Chemical Formula			
		Structural	Elemental		
			Zr	Y	O
Cubic	00-030-1468	$92 \text{ ZrO}_2 \cdot 8 \text{ Y}_2\text{O}_3$	0.85	0.15	1.93
Tetragonal	00-048-0224	$95.85 \text{ ZrO}_2 \cdot 4.15 \text{ Y}_2\text{O}_3$	0.92	0.08	1.96
Monoclinic	01-070-2491	ZrO_2	1		2

The mass balance is made by calculating the total amount for the elements present in each phase. If considerations are correct, the distribution of the crystalline phases may change, but should not change the elemental composition of the overall system, as shown in Tables A6.2 and A6.3.

Table A6.2. Elemental distribution to YSZ powder from Sigma Aldrich.

Phase	Elemental Formula			Phase Distribution	Zr	Y	O
	Zr	Y	O				
Cubic	0.85	0.15	1.93	59%	0.5015	0.0885	1.1387
Tetragonal	0.92	0.08	1.96	39%	0.3588	0.0312	0.7644
Monoclinic	1	0	2	2%	0.0200	0	0.0400
Total					0.8803	0.1197	1.9431

Table A6.2. Elemental distribution of sintered YSZ from Sigma Aldrich

Phase	Elemental Formula			Phase Distribution	Zr	Y	O
	Zr	Y	O				
Cubic	0.85	0.15	1.93	57%	0.4845	0.0855	1.1001
Tetragonal	0.92	0.08	1.96	43%	0.3956	0.0344	0.8428
Monoclinic	1	0	2	0%	0	0	0
Total					0.8801	0.1199	1.9429

It can be seen the proximity of the values for Zr, Y and O's balance, which gives further support to the association between the XRD patterns and chemical species assumed for them in the calculations made by the software.

6.6 REFERENCES

1. NETL, National Energy Technology Laboratory. Fuel Cell Handbook. US Department of Energy: 2004, Morgantown, USA.
2. Scott, H.G. Phase relationships in the zirconia-yttria system. Journal of Materials Science, 1975. 10(9): p. 1527-1535.
3. Nettleship, I. and Stevens, R. Tetragonal zirconia polycrystal (TZP)—A review. International Journal of High Technology Ceramics, 1987. 3(1): p. 1-32.

4. Morales-Rodríguez, A., Bravo-León, A., Domínguez-Rodríguez, A., and Jiménez-Melendo, M. High-Temperature Plastic Behavior of TZP–Ni Cermets. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008. 91(2): p. 500-507.
5. Suciú, C., Tikkanen, H., Wærnhus, I., Goga, F., and Dorolti, E. Water-based tape-casting of SOFC composite 3YSZ/8YSZ electrolytes and ionic conductivity of their pellets. *Ceramics International*, 2012. 38(1): p. 357-365.
6. Moreno, V., Aguilar, J., and Hotza, D. 8YSZ Tapes Produced by Aqueous Tape Casting. *Materials Science Forum*, 2012. 727 - 728: p. 752-757.
7. Cologna, M., Sglavo, V.M., and Bertoldi, M. Sintering and Deformation of Solid Oxide Fuel Cells Produced by Sequential Tape Casting. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2010. 7(6): p. 803-813.
8. Mücke, R., Menzler, N.H., Buchkremer, H.P., and Stöver, D. Cofiring of Thin Zirconia Films During SOFC Manufacturing. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009. 92: p. S95-S102.
9. Park, H.G., Moon, H., Park, S.C., Lee, J.J., Yoon, D., Hyun, S.H., and Kim, D.-H. Performance improvement of anode-supported electrolytes for planar solid oxide fuel cells via a tape-casting/lamination/co-firing technique. *Journal of Power Sources*, 2010. 195(9): p. 2463-2469.
10. Lee, S.-H., Messing, G.L., and Awano, M. Sintering Arches for Cosintering Camber-Free SOFC Multilayers. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008. 91(2): p. 421-427.
11. Fischer, W., Malzbender, J., Blass, G., and Steinbrech, R.W. Residual stresses in planar solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2005. 150: p. 73-77.
12. Rieu, M., Patro, P.K., Delahaye, T., and Bouyer, E. Fabrication and Characterization of Anode-Supported $\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$ Thin Electrolyte for Solid Oxide Fuel Cell. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2012. 9(6): p. 1049-1057.
13. Evans, A.G. and Hutchinson, J.W. The thermomechanical integrity of thin films and multilayers. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1995. 43(7): p. 2507-2530.
14. Cai, P.Z., Green, D.J., and Messing, G.L. Constrained Densification of Alumina/Zirconia Hybrid Laminates, I: Experimental Observations of Processing Defects. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997. 80(8): p. 1929-1939.
15. ASTM Standard B106. Standard Test Methods for Flexivity of Thermostat Metals, 2008, ASTM-International: West Conshohocken, PA.

16. Reed, J. Principles of Ceramics Processing. . 2 Ed. ed, ed. I. Jhon Wiley & Sons:1995, New York.
17. Itoh, H., Yamamoto, T., Mori, M., Horita, T., Sakai, N., Yokokawa, H., and Dokiya, M. Configurational and Electrical Behavior of Ni-YSZ Cermet with Novel Microstructure for Solid Oxide Fuel Cell Anodes. Journal of The Electrochemical Society, 1997. 144(2): p. 641-646.
18. Hikita, T. Research and Development of Planar solid Oxide Fuel Cells at Tokyo Gas, in: Science and Technology of Zirconia V. S.P. Badwal, M.J. Bannister, and R.H. Hannik, Editors. Technomic Publishing Co.: Lancaster, PA,. 1993, p. 674-681.
19. Myung, J.-h., Ko, H.J., Lee, J.-J., and Hyun, S.-H. Optimization of Flow Rate for Improving Performance and Stability of Ni-YSZ based Solid Oxide Fuel Cells Using CH₄ Fuel. International Journal of Electrochemical Science, 2011. 6(5): p. 1617 - 1629.
20. Jiang, S.P. and Chan, S.H. A review of anode materials development in solid oxide fuel cells. Journal of Materials Science, 2004. 39(14): p. 4405-4439.
21. NIST Technical Note 1297: Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results, 1994. National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, USA.
22. Srivastava, K.K., Patil, R.N., Choudhary, C.B., Gokhale, K.V., and Subba-Rao, E.C. Revised phase diagram of the system ZrO₂-YO_{1.5}. Transactions and Journal of the British Ceramic Society, 1974. 73: p. 85.
23. ASTM Standard C373. Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products, 1988 (2006), ASTM-International: West Conshohocken, PA.
24. Wang, K., Ran, R., Hao, Y., Shao, Z., Jin, W., and Xu, N. A high-performance no-chamber fuel cell operated on ethanol flame. Journal of Power Sources, 2008. 177(1): p. 33-39.
25. Hardesty, D.R. and Weinberg, F.J. Burners Producing Large Excess Enthalpies. Combustion Science and Technology, 1973. 8(5-6): p. 201-214.

7 PRELIMINARY STUDY ON THE INTEGRATION OF POROUS BURNER AND SOLID OXIDE FUEL CELL TECHNOLOGIES FOR POWER GENERATION FROM ETHANOL⁴

7.1 INTRODUCTION

This work explores the use of the synthesis gas produced by the partial oxidation of ethanol in a porous burner, as fuel for producing electricity in a SOFC, which represents a potential improvement of the efficiency of the cell by thermal and mass integration with the burner.

Porous burners are devices where the combustion of a mixture takes place within the three dimensional structure of interconnected cavities of a porous ceramic matrix, thus changing the characteristics of the flame. The solid matrix promotes the preheating of reactants through heat transfer by conduction and radiation, increasing as a consequence the temperature and the reaction rate in the reaction zone, resulting in increased efficiency of conversion of fuel into saturated combustion products (low emissions), increasing the flame speed and in expanding the range of stability (burning lean mixtures of fuel), in a phenomenon so called heat recirculation [1]. Porous burners are built in two sections, the preheating region (PH) and the flame stabilization region (FS). The mixture enters the preheating region first, where the porous media has small pores to stop the return of flame (flashback) and force their stabilization in the following section, the FS region, which has larger pores.

Kaplan and Hall [2] proposed some applications for porous burners using liquid fuels as, for example: 1) industrial radiant burners for use in areas where natural gas is not available or where a liquid fuel is a byproduct of an industrial process, 2) portable heating, for example in ships, and 3) incineration of hazardous liquid wastes.

Recent studies [3] show that another potential application of porous burners is to produce syngas, a mixture of H_2 and CO that is widely used in chemical industry because of its high reactivity, and potential to produce a large amount of products. The reaction in the burner is through the partial oxidation of the fuel, considering that the products of the partial oxidation of hydrocarbons are essentially H_2 , CO ,

⁴ A ser submetido

CO₂ and H₂O [4, 5], independent of the hydrocarbon used. Because of its high energy content, synthesis gas is also a source for energy, and its use particularly attractive for fueling Solid Oxide Fuel Cells, since are devices that produce electricity efficiently, and tolerate the presence of CO. In this way, this could be an alternative to the difficulties in generation, distribution and storage of hydrogen for the fuel cells. The use of ethanol is advantageous not only because is a renewable fuel, but because the syngas obtained is free of sulphur, which is also a contaminant for the fuel cells.

Solid Oxide Fuel Cells are electrochemical devices that convert the chemical energy available in fuels directly into electricity. Since the mechanism of this conversion is not through shaft work, they are not limited by the second law of thermodynamics, and so, these devices exhibit greater efficiencies than those of the internal combustion engines [6].

The purpose of this work is to evaluate the performance of a commercial solid oxide fuel cell using as fuel synthesis gas, with composition based on experimental results obtained by the partial oxidation of ethanol in a bench scale porous burner.

7.2 EXPERIMENTAL

7.2.1 Ethanol partial oxidation

Partial oxidation is an exothermic reaction that occurs when ethanol is burned in insufficient air to produce the total combustion. Equivalence ratio is the parameter used to study the partial oxidation, and corresponds to the ratio between the actual fuel to air ratio and the stoichiometric fuel to air ratio, that is:

$$\Phi = \frac{m_f/m_a}{(m_f/m_a)_S} \quad (1)$$

where m_f and m_a are the fuel and air mass flows, and the subscript S stands for the stoichiometric conditions. In a previous work, Catapan et al. [7] characterized the products obtained from ethanol partial oxidation as a function of the equivalence ratio, and was found that the feasible range for obtaining hydrogen and CO was $1.5 < \Phi < 3.0$. For $\Phi < 1.5$, the production of H₂ and CO is too low, while for $\Phi > 3.0$, the production of methane is increased. This means that the burner to be used for the

partial oxidation must meet the condition for the flame to be stable within this range of Φ .

In the work of Moser [8], experiments were conducted for the partial oxidation of three fuels in a porous burner: natural gas, butane and ethanol, in this paper are presented the results for ethanol. After having identified the valid range of equivalence ratio for the syngas production, a mixture of ethanol and air is produced under controlled conditions, as shown in Figure 7.1. In this setup, liquid ethanol is pressurized to 3.5 bar in a vessel using nitrogen and heated using a resistance to 80°C, close to the boiling temperature under pressurized conditions. Then a measured quantity of liquid is atomized through an injector in an atmospheric pressure chamber, which causes its immediate vaporization, and the mixture is promoted with the aid of pre-heated air, whose flow is also being controlled. In this way, the fuel rich mixture enters the porous burner, where the reaction is controlled measuring the temperature profile to verify the flame stabilization. The off-gases are cooled and their composition is measured with the gas analyzer.

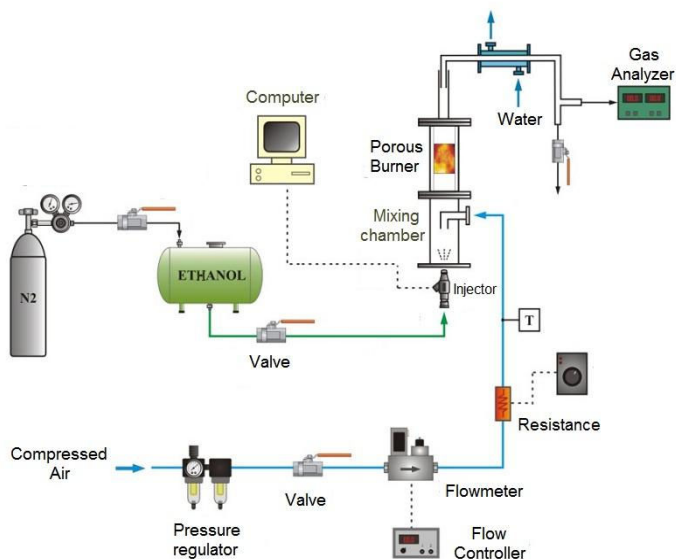


Figure 7.1 Setup used for the partial oxidation of ethanol using a porous burner. [8]

The porous burner consisted of a preheating and a flame stabilization zone, made of porous alumina, having the characteristics reported in Table 7.1.

Table 7.1 Parameters for the alumina porous matrix used in the porous burner.

Parameter	Pre-heating zone	Flame stabilization zone
Length (cm)	4.0	4.0
Diameter (cm)	5.0	5.0
Linear pore density (ppi)	40	10

To measure the composition of the combustion products, a gas analyzer EuroGas 8020 (Motorscan S.p.A., Italy), was used to measure CO and CO₂ composition. For other possible chemical species, their composition was predicted using the Software CHEMKIN® (Reaction Design, USA), based on the measurements for CO and CO₂. The prediction in the software was done using the Marinov mechanism [9], which is a rigorous mechanism developed for the combustion kinetics of ethanol.

7.2.2 SOFC testing

Having characterized the off gases leaving the burner, a mixture with similar composition was prepared to be used for testing, to ensure control of stability on the fuel fed to the cell. The fuel cells tested were NextCell 7s Electrolyte Supported Cells (NexTech Materials Inc., USA), which use conventional materials for SOFC processing, as shown in Table 7.2. The active area of the cells was 30 cm² (5×6 cm).

Table 7.2 NetxCell 7s SOFC specifications.

	Anode	Electrolyte	Cathode
Material	Ni-YSZ	YSZ	LSM
Thickness (µm)	50	150	50
Area (cm²)	28	100	28

Since these cells are prepared with traditional materials, they are more adequate for using hydrogen as fuel, and they are prone to carbon deposition during testing if hydrocarbons or syngas are used as fuel. For preventing this problem, the fuel must be diluted, mixing it with an inert gas, and humidified for promoting the water gas shift reaction, which promotes the conversion of CO into CO₂, producing more hydrogen.

Microstructure of the cell after reduction was observed using a Scanning Electron Microscope JSM 6390 LV (JEOL, Japan).

The electrochemical tests of the cells were conducted using a 855 SOFC Test Station (Scribner Associates Inc., USA). This equipment is provided with three mass flow meters to control the flows of oxidant (air), fuel (H₂, syngas) and the inert gas for dilution in the anode (N₂). It also has a humidifier, where the temperature of the water is controlled, as shown in Figure 7.2. The cells are placed in a furnace using a fixture in stainless steel, where the flows are drawn for the anode and the cathode. The tests are run at atmospheric pressure and the gases are freely discharged to atmosphere.

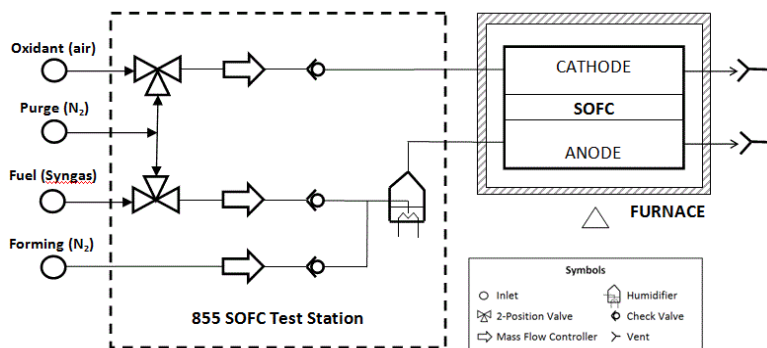


Figure 7.2 Schematic diagram for SOFC testing

An image of the bench for testing SOFC is shown in Figure 7.3. The direction of the gases is remarked: the fuel enters through tube (1), compressed air and nitrogen enter through hoses (2), and the gases exit the cell through tubes (3).

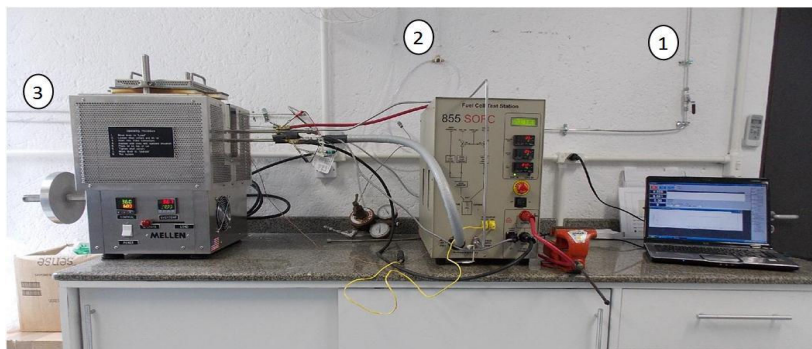


Figure 7.3 Experimental setup for the electrochemical tests.

The nickel in the anode of the cells as received was in the form of oxide, so it was reduced using a mixture of 5% hydrogen in helium. The temperature for the reduction was 820 °C, the flow in the cathode was air at 100 ml/min, and in the anode the total flow was constant at 150 ml/min. Nitrogen was initially used, and gradually replaced by the hydrogen mixture, according to the change in the open circuit voltage. That is, only slight OCV changes were allowed during reduction, by controlling the addition of hydrogen. After reduced, the cell was electrochemically tested using the 5% H₂ mixture and the syngas at 820°C.

7.3 RESULTS AND DISCUSSION

7.3.1 Porous burner

The range of stability of the flame in the burner was found to be $2.0 \leq \Phi \leq 2.3$, and so, as previously discussed from the results of Catapan *et al.* [7], the best equivalent ratio for producing syngas in this burner using ethanol is $\Phi=2.3$. In Figure 7.4 are shown the compositions measured for CO and CO₂ in the range of stability, it may be seen that the experimental values are different of the equilibrium, but they follow the tendency of the equilibrium.

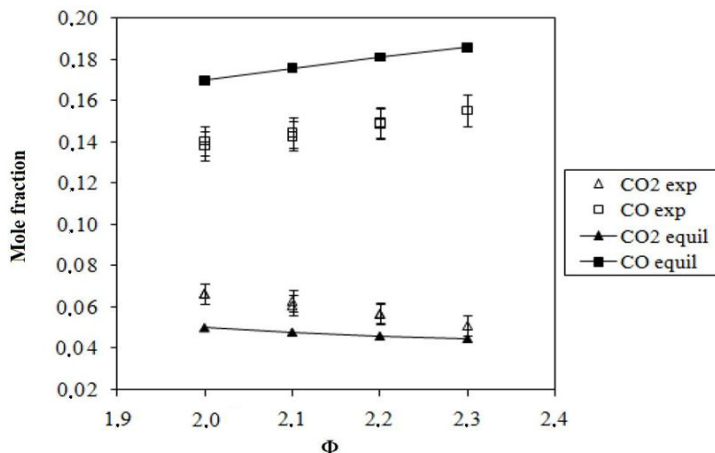
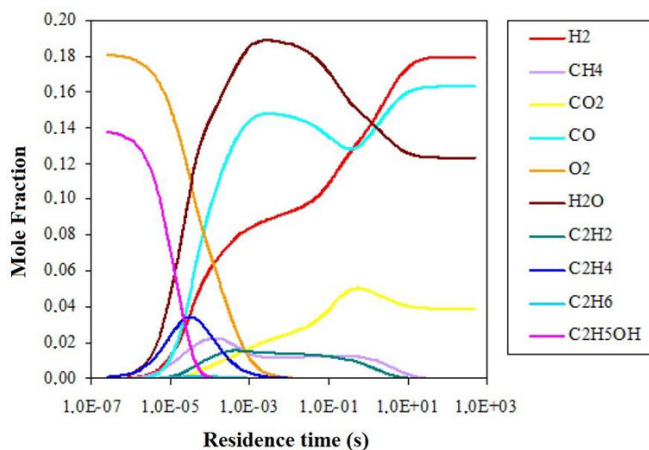


Figure 7.4 Experimental and calculated compositions for CO and CO₂ in the porous burner at different equivalence ratio [8].

For explaining these results, it is adequate to refer to the dynamics during the partial oxidation process, obtained by simulation using CHEMKIN ® with the Marinov mechanism [9], as presented in Figure 7.5. Simulation was done considering an adiabatic plug flow reactor with reagents entering at the measured temperature in the porous burner.



Composition and chemical species are predicted by the Marinov [9] mechanism.
Figure 7.5 Calculated compositions as a function of time for the partial oxidation of ethanol ($\Phi=2.3$ at T_{ad}) [8].

It may be seen that just before reaching equilibrium, the CO composition is rapidly increasing, while CO₂ composition is slowly decreasing. This could explain why the experimental CO composition (Figure 6.4) is below and a little far from the equilibrium composition, while for CO₂ is contrary, suggesting that the mixture has not yet reached equilibrium, and showing that the residence time of the mixture in the burner was not enough. The equilibrium compositions are presented in Table 7.3.

Table 7.3 Equilibrium compositions for the partial oxidation of ethanol ($\Phi=2.3$ at T_{ad}) [8].

Component *	Mole Fraction	
	Wet	Dry
H ₂	0.179	0.204
CO	0.163	0.186
CO ₂	0.039	0.045
H ₂ O	0.123	---
CH ₄	1.44E-08	1.64E-08
CH ₂ O	2.29E-08	2.61E-08
C ₂ H ₂	2.68E-13	3.06E-13
C ₂ H ₄	6.17E-15	7.04E-15
C ₂ H ₆	5.68E-18	6.48E-18
CH ₃ HCO	2.95E-16	3.37E-16
C ₂ H ₅ OH	4.95E-21	5.65E-21
N ₂	0.495	0.565

* Composition and chemical species are predicted by the Marinov [9] mechanism.

As it may be seen, compositions for methane, formaldehyde, acetylene, ethylene, ethane, formaldehyde, and ethanol are negligible in equilibrium, and according to a mass balance, each mole of ethanol would be producing 1.78 moles of hydrogen and 1.62 moles of CO.

7.3.2 SOFC testing

With the results obtained for the partial oxidation of ethanol using the porous burner, it was decided to assume that equilibrium was reached for preparing a gas mixture simulating the syngas produced, considering only H₂, CO, CO₂ and N₂. The mixture composition in dry basis (White Martins, Brazil) according to the certificate of analysis is presented in Table 7.4.

Table 7.4 Composition of the simulated syngas for testing SOFC.

Component	Mole Fraction
H ₂	0.201 ± 0.008
CO	0.191 ± 0.003
CO ₂	0.039 ± 0.001
N ₂	0.568 ± 0.006

The composition is not exactly the one presented in table 7.3, because of the uncertainties in measurements during the preparation of the mixture.

7.3.3 Anode reduction

Figure 7.6 show the change of electric potential of the fuel cell during the anode reduction, using a constant total flow of 150 ml/min of pure nitrogen and a mixture of 5% hydrogen in helium. First, the cell was heated up to 820 °C in nitrogen at 1°C/min, and then the hydrogen mixture flow was gradually increased from 0 to 150 ml/min, controlling its addition by the changes in potential. It may be seen that in the beginning, the reaction advances rapidly, so that the addition of hydrogen must be slow, but as the reduction is completed, the addition can be faster. The total time for the anode reduction was about 9 h.

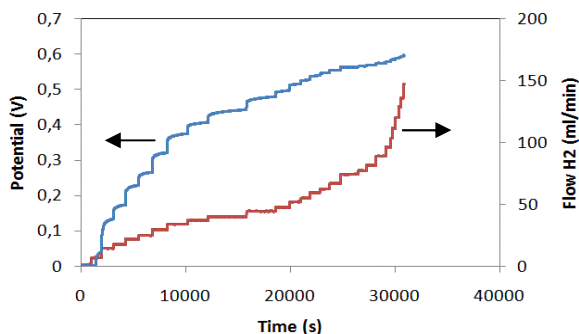
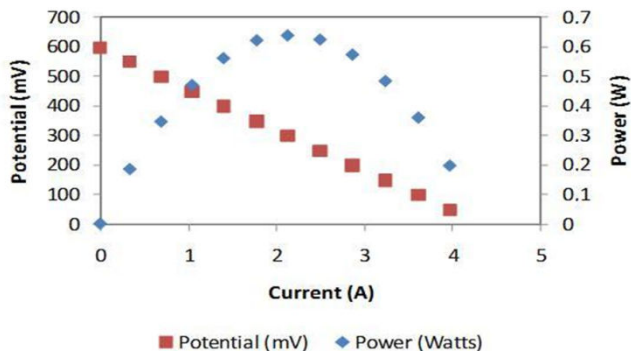


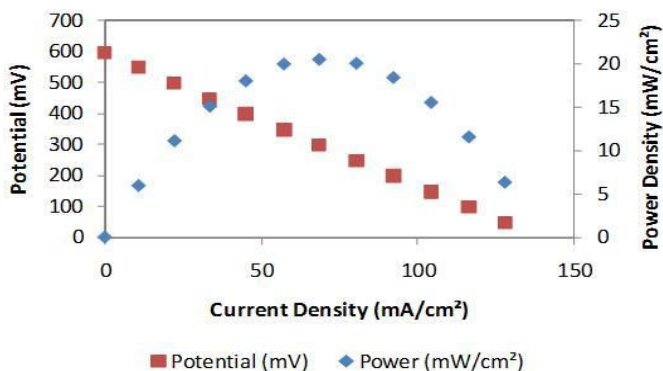
Figure 7.6 Potential change in the SOFC during anode reduction at 820 °C using 5% hydrogen.

After reduction was complete, electrochemical tests were run in these conditions. In Figure 7.7 the polarization curves are shown for the cell NextCell 7S using 5% hydrogen at 820 °C. The maximum power obtained was 637 mW (Fig. 7.7a), that is a density of 21 mW/cm² (Fig.

7.7.b.), and the maximum current was over 4 amperes. At the maximum power, the current was 2.13 amperes ($69 \text{ mA} / \text{cm}^2$), and potential was 300 mV.



(a)



(b)

Figure 7.7 Polarization curve of the cell NextCell 7S using 5% hydrogen. (a) Net Values, (b) Densities.

These results are in agreement with the Nernst Equation for the OCV (Annex 1), and with the results reported by Kee et al. [10] both for the OCV and the polarization curve, as shown in Figure 7.8. It may be seen that the lower the hydrogen content, the lower the potential and the current density. For the 20% H_2 mixture there is a sharp potential drop for current $> 1 \text{ A/cm}^2$, caused by the concentration polarization [11] due to the gas transport loss, this is surely the cause for the same behavior for the 5% H_2 mixture in this study.

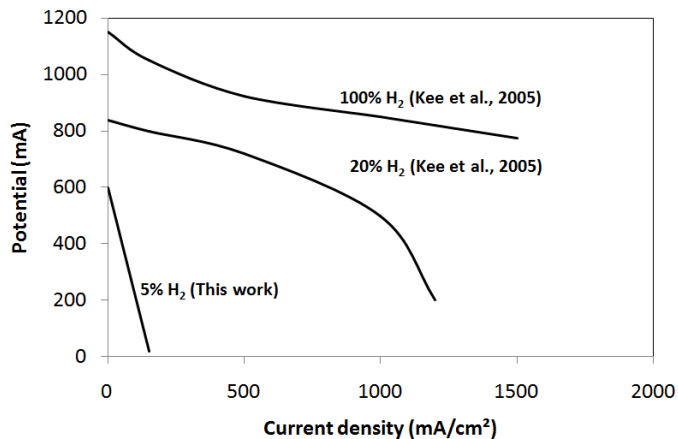


Figure 7.8 Polarization curve for SOFC operating at different hydrogen concentration.

Figure 7.9 shows the Scanning Electron Microscopy of the cell after reduction. It can be seen the electrolyte in the middle, having a thickness of about 150 μm , the cathode in the top with about 50 μm , and the anode in the bottom, also with about 50 μm , and two layers, one that must be a functional layer of a few less than 20 μm .

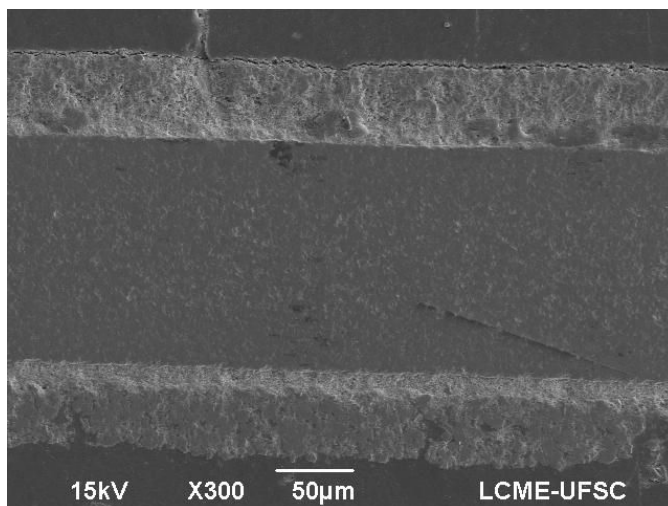


Figure 7.9. SEM Image for the reduced NetCell 7s cell.

Both in Figures 7.9 and 7.10 can be seen the damage in the anode (bottom), caused most probably by the thermal cycling. In Figure 7.9 there is evidence of material loss in the exterior part of the anode, while in Figure 7.10 in addition to the material loss, cracking is evident along the anode functional layer.

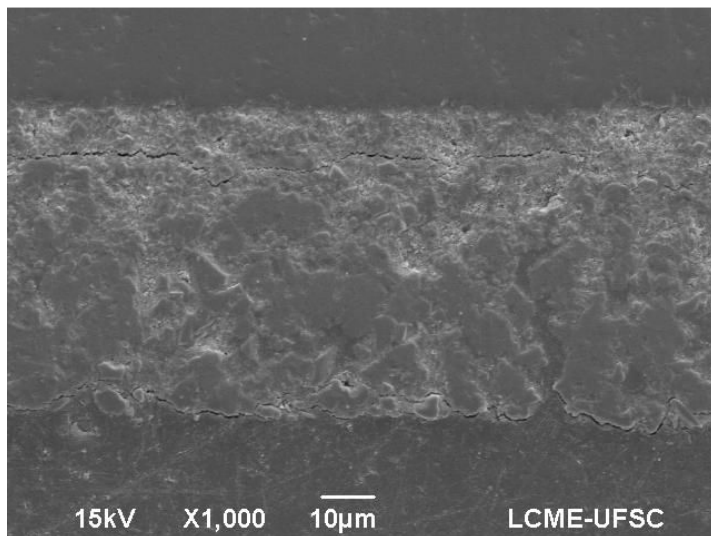


Figure 7.10 SEM image of the anode of the NextCell 7s after reduction.

7.3.4 SOFC tested under syngas

It was first necessary to find a safe flow of syngas to be used without damaging the cell. For that, a total flow of 150 ml/min was set using pure nitrogen which was humidified using water at 60 °C (to adjust composition of water to about 0.20), then, combinations of syngas-nitrogen between 0 and 50% in volume were tested, resulting in potential (OCV) values above 500 mV.

In Figure 7.11 a fast increase in the OCV after 500 s can be seen, when the syngas flow was set to 15 ml/min (10%). When OCV stabilized at about 500 mV, the flow was slightly increased without appreciable changes, so the flow was increased from 40 ml/min to 75 ml/min (see oval in the graph). A slight increase in potential was observed, followed by a decrease, maybe indicating carbon deposition. Then, it was decided to reduce the flow. After a strong reduction in flow, a noticeable change in the potential was not observed, so the flow of synthesis gas was reduced, to prevent the cell from damage.

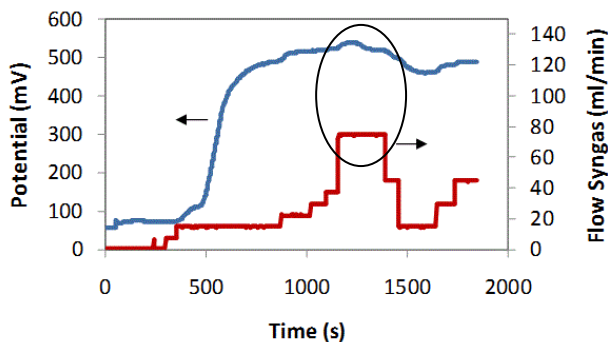


Figure 7.11 Potential change of the SOFC at different flows of syngas diluted in nitrogen, Total flow: 150 ml/min, Temperature: 820 °C.

The combination selected for testing was 15.0% volume of synthesis gas diluted with nitrogen, which means 3.0% H₂, and 2.9% CO. In Figure 7.12 the potential change is shown as the syngas flow was set to 22.5 ml/min (15.0% of total flow). Several peaks of voltage drop are present, the biggest one occurred during the run for the electrochemical test (See Figure 7.13), other peaks were due to system instability. The average OCV was 440 mV.

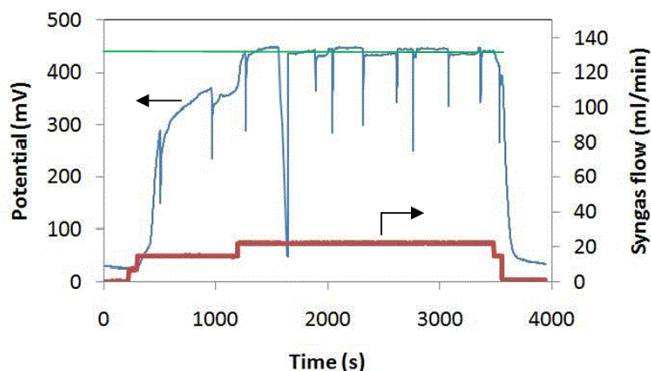


Figure 7.12 Potential of the SOFC running on syngas at 820°C.

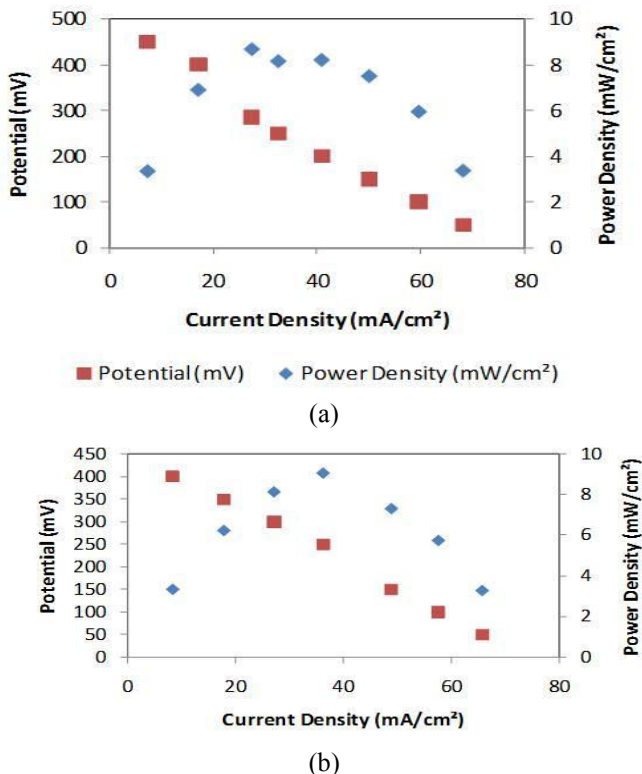


Figure 7.13 Polarization curves for the SOFC running on syngas at 820°C. (a) first run and (b) second run.

It can be seen that for the second run (Figure 7.13.b) the potential was less than 500 mV, in contrast with the previous test. This was as a result of the loss in performance of the cell during cooling and heating between tests. In Figure 7.13 are shown two different characterizations for the cell, ran under the same conditions, but at different time, being evident the degradation in the performance. After 60h testing the cell, the electrolyte was broken, so no further testing was possible.

Figure 7.14 shows a comparison of the results obtained by Costa-Nunes et al. (2005) and in this work, for SOFC operating with syngas. It may be seen that the performance reported by Costa-Nunes et al. [12] is higher because they worked at higher concentration of syngas, and so the performance obtained in this work is reasonable, due to the dilution of the fuel.

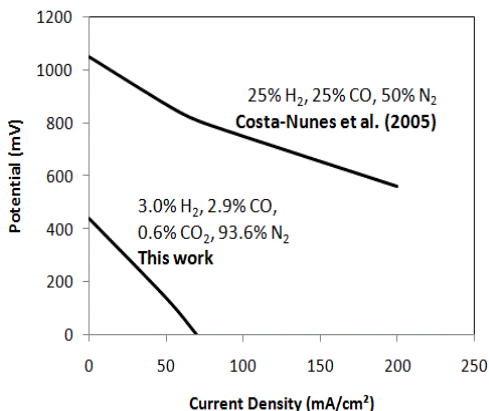


Figure 7.14 Comparison of performance for the use of syngas on SOFC.

7.4 CONCLUSIONS

This work presents some of the results obtained in the partial oxidation of hydrocarbons using porous burners, where ethanol is relevant for its availability in Brazil, its renewability and the absence of sulphur. It was shown that is possible to use syngas with similar composition of H₂ and CO, so this gas is adequate for its use in SOFC.

The performance of the cell was low compared to the values usually reported in literature for hydrogen and for syngas, due to the dilution of the fuels, but the results obtained are in accordance with the literature reports. It is desirable in future works to use higher concentrations, both of hydrogen and syngas.

Although the conditions were carefully controlled for conditioning the cell since the beginning of the tests, using low heating rates, and low composition in the hydrogen, the results in terms of the thermal resistance of the cell is considered a problem. The recommendation from the provider was to keep the cell at high temperature once it was reduced, to extend its useful life, but this is not possible by now in our laboratory, so this fact is now being considered for future testing.

7.5 ACKNOWLEDGEMENTS

Authors acknowledge financial support from CNPq. Special thanks to Prof. Antonio Pedro Novaes de Oliveira for his support in this work. Research supported by LCME-UFSC.

7.6 REFERENCES

1. Howell, J.R., Hall, M.J., and Ellzey, J.L. Combustion of hydrocarbon fuels within porous inert media. *Progress in Energy and Combustion Science*, 1996. 22(2): p. 121-145.
2. Kaplan, M. and Hall, M.J. The combustion of liquid fuels within a porous media radiant burner. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 1995. 11(1): p. 13-20.
3. Al-Hamamre, Z. and Al-Zoubi, A. The use of inert porous media based reactors for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010. 35(5): p. 1971-1986.
4. Wang, K., Ran, R., Hao, Y., Shao, Z., Jin, W., and Xu, N. A high-performance no-chamber fuel cell operated on ethanol flame. *Journal of Power Sources*, 2008. 177(1): p. 33-39.
5. Kronemayer, H., Barzan, D., Horiuchi, M., Suganuma, S., Tokutake, Y., Schulz, C., and Bessler, W.G. A direct-flame solid oxide fuel cell (DFFC) operated on methane, propane, and butane. *Journal of Power Sources*, 2007. 166(1): p. 120-126.
6. NETL and NationalEnergyTechnologyLaboratory. *Fuel Cell Handbook*. US Department of Energy:2004, Morgantown, USA.
7. CATAPAN, R.C., MOSER, R.M., and OLIVEIRA, A.A.M. Hydrogen production from ethanol partial oxidation in a porous media reactor: state of the art and the development of an experimental apparatus. in: *12th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering*. 2008. Belo Horizonte, Brasil.
8. Moser, R.H., *Estudo da combustão de gás natural, butano e etanol em meio poroso para produção de gás de síntese*. M. Sc. Dissertation in Mechanical Engineering, Universidade Federal de Santa Catarina: Florianópolis, Brazil, 2011.
9. Marinov, N.M. A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation. *International Journal of Chemical Kinetics*, 1999. 31(3): p. 183-220.
10. Kee, R.J., Zhu, H., and Goodwin, D.G. Solid-oxide fuel cells with hydrocarbon fuels. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2005. 30(2): p. 2379-2404.

11. Sun, C. and Stimming, U. Recent anode advances in solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2007. 171(2): p. 247-260.
12. Costa-Nunes, O., Gorte, R.J., and Vohs, J.M. Comparison of the performance of Cu–CeO₂–YSZ and Ni–YSZ composite SOFC anodes with H₂, CO, and syngas. *Journal of Power Sources*, 2005. 141(2): p. 241-249.

8 CONSIDERAÇÕES E RECOMENDAÇÕES FINAIS

8.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente trabalho foram levados em conta aspectos ambientais, partindo do uso da técnica de *tape casting* sequencial dêem meio aquoso, para produzir células suportadas no anodo, planares, e com eletrólito denso. O material do eletrólito utilizado neste trabalho pode se identificar como zircônia parcialmente estabilizada com ítria.

O potencial de circuito aberto (OCV) das células produzidas foi em torno de 800 mV, indicando que o material e o processamento foram adequados.

Durante o teste *no-chamber*, o aquecimento da célula é rápido, passando de temperatura ambiente até 560°C em ~1 min. Mais de cem testes feitos nessas condições, e não houve células danificadas no anodo devido a tensões térmicas, mostrando excelente resistência mecânica.

Foi possível mostrar também que o teste *no-chamber* é uma alternativa simples e de baixo custo para a caracterização eletroquímica das células a combustível. É importante seu estudo também para as aplicações de produção combinada de calor e potência (CHP).

No teste eletroquímico das células comerciais usando hidrogênio foram obtidos resultados comparáveis com a literatura, mas houve problemas de resistência mecânica, devido à deterioração estrutural durante os ciclos térmicos e à redução do anodo.

As células comerciais testadas apresentam custo elevado, e são oferecidas no mercado como células de alto desempenho, sendo um dos produtos mais desenvolvidos disponíveis no mercado. No entanto, sua resistência mecânica permanece ainda um inconveniente. Assim, os resultados obtidos no presente trabalho podem ser considerados como uma contribuição na direção a resolver esse problema.

O presente estudo também aporta informação quanto às necessidades particulares necessárias para possibilitar a integração dos queimadores porosos com as células a combustível, já que foi possível usar gás de síntese similar ao produzido por oxidação parcial de etanol em queimadores porosos na operação da célula a combustível, com resultados acordes com a literatura.

8.2 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Recomenda-se fazer testes eletroquímicos usando hidrogênio para as células próprias, para ter uma comparação mais adequada enquanto ao desempenho das células comerciais.

Sugerem-se testes usando outros materiais na célula própria, especialmente óxidos de céria para o eletrólito, condutores mistos para o catodo, e cobre no anodo.

Precisa-se melhorar o sistema de umidificação para os testes com gás de síntese na célula comercial, para incrementar a concentração sem formação de depósitos de carbono na célula.

Anexo 1

TESTE ELETROQUÍMICO DA CÉLULA NEXTCELL 7S

Com os recursos obtidos no auxílio concedido no Edital MCT/CNPq 14/2010, Projeto Universal, foi adquirido nos Estados Unidos o equipamento 855 SOFC Fuel Cell Test Station (Scribner Associates Inc., Southern Pines, EUA). Para a instalação desse equipamento, foi necessário instalar linhas de gases e fazer as conexões de tubulação e complementar as conexões elétricas para a carga eletrônica, que não estavam prontas.

O equipamento 855 SOFC vem com células a combustível comerciais NextCell 7s (NexTech Materials Co., Lewis Center, USA), as células têm um tamanho de 10x10 cm (eletrólito), com área ativa de 31.2 cm² (anodo e catodo), e espessuras de 150 μm para o eletrólito, e 50 μm para o catodo e o anodo. Essas células foram acondicionadas segundo o procedimento da Fuel Cell Materials, e usando mistura padrão de hidrogênio 5% em hélio. Depois de acondicionadas, as células foram testadas com a mistura padrão do hidrogênio, e a mistura especial, preparada simulando o gás de síntese produzido pela oxidação parcial do etanol.

A1.1 INSTALAÇÃO DA CÉLULA NO EQUIPAMENTO DE TESTE DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

A Figura A1.1 apresenta a sequência para a instalação da célula para o teste eletroquímico. Na Figura A1.1.a. pode se ver a placa base interconectora para o anodo, inserida no forno.

Sobre a placa foram colocados a malha de níquel, cola de níquel e o selante, feito de fibra de alumina, sobre a qual devem ser aplicadas gotas de suspensão de alumina (Fig. A1.1.b) para complementar a vedação.

Depois é colocada a célula e acima dela outro selante (Fig. A1.1.c), com mais gotas de suspensão de alumina. Finalmente são colocadas tinta de LSM, a malha de prata e acima de tudo o interconector do catodo (Fig. A1.1.d).

Depois é colocada cuidadosamente a tampa do forno, assegurando-a com parafusos, para finalmente aplicar a força regulada pelo forno, como se apresenta na Figura A1.2.

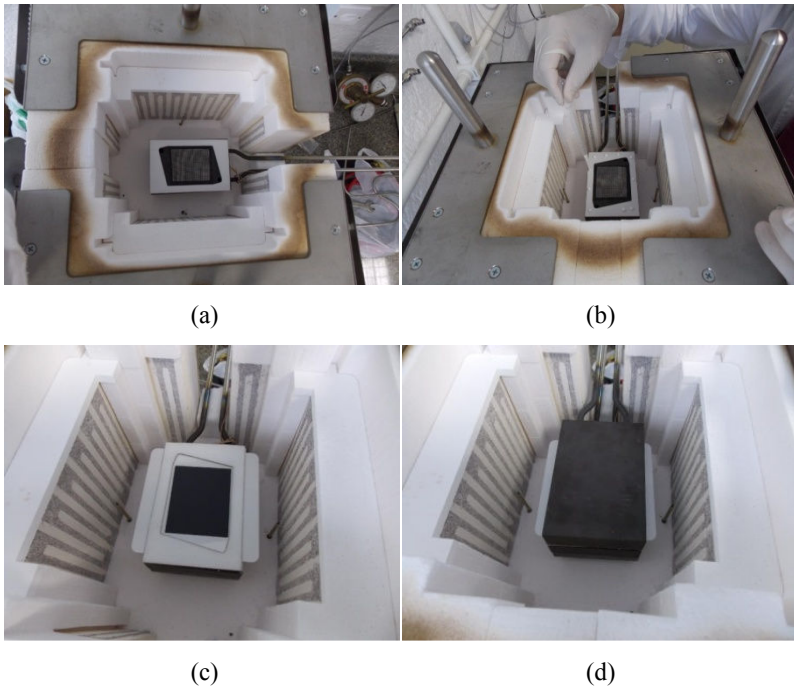


Figura A1.1 Sequência da instalação da célula NextCell 7s no equipamento para teste eletroquímico.



Figura A1.2 Aplicação da força para garantir vedação da célula.

A1.2 REDUÇÃO DO ANODO

O fluxo da mistura de hidrogênio 5% ao fim da redução foi de 150 ml/min, e o potencial ficou estável em 600 mV.

O valor de potencial de circuito aberto (OCV) é inferior ao reportado comumente na literatura para células que trabalham com hidrogênio, devido à baixa concentração do hidrogênio na mistura. Usando a equação de Nernst, pode se ver como isto pode acontecer. A equação de Nernst permite calcular o OCV em termos da energia livre de Gibbs da reação, e da concentração dos reagentes.

Para a reação $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$, a energia livre de Gibbs se calcula como:

$$\Delta G = \Delta G_o - RT \ln \left(\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \right) \quad (1)$$

E dado que: $\Delta G = -2FE$, onde F é a constante de Faraday (F=96485 C/mol) e E é o potencial elétrico, obtém-se:

$$E = E_o + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \right) \quad (2)$$

onde E^o é o OCV a uma temperatura particular. A 800°C, $E^o=980$ mV.

A concentração do hidrogênio é baixa na entrada, e decai ainda mais ao longo da célula por causa da reação, caindo sua concentração a valores muito baixos, o que causa uma queda no potencial, como se apresenta na Tabela A1.1, como aproximação.

Tabela A1.1 Queda no potencial da célula pelo efeito da concentração do hidrogênio.

	Entrada	Interior Célula
E^o (mV)	980	980
P_{O_2} (atm)	0.21	0.21
P_{H_2} (atm)	0.05	0.00001
P_{H_2O} (atm)	0.001	0.001
E (mV)	1125	731

Depois de três dias de operação, observou-se a infiltração de gases entre as câmaras, pelo que a célula foi desmontada, obtendo-se a célula nas condições apresentadas na Figura A1.3. Foi evidente a quebra do eletrólito, e a delaminação do anodo. Somando o total de horas de trabalho durante os três dias, a célula esteve sob teste por mais de 60 h.



Figura A1.3 Estado final da célula a combustível depois de 60 h de trabalho.

As atividades feitas foram:

- Primeiro dia: Acondicionamento (14 h), Redução (8 h), Resfriamento (5 h),
- Segundo dia: Aquecimento (6 h), Teste Hidrogênio (2 h), Teste Mistura (2 h), Resfriamento (5 h),
- Terceiro dia: Aquecimento (6 h), Teste Hidrogênio (2 h), Teste Mistura (2 h), Resfriamento (5 h),

Foram feitos, então, três ciclos de aquecimento/resfriamento até 850°C, a célula foi reduzida, parcialmente reoxidada, e sofreu formação de depósitos de carbono, o que pode explicar o estado final.

Existem alguns elementos próprios da microestrutura que também influenciam para que a célula seja danificada: a espessura do eletrólito, a proximidade das resistências, a variabilidade do forno, e a delaminação.

Anexo 2

PROCESSAMENTO POR TAPE CASTING SEQUENCIAL

O processamento por *tape casting* foi feito de maneira sequencial, para evitar os problemas durante a laminação, mas foram encontrados problemas em relação às áreas de *tape* úteis para cortar as células, como se detalha na continuação.

A2.1 PROCESSAMENTO COM TAPES SECOS

Os primeiros *tapes* foram processados aplicando as barbotinas sobre os tapes secos das camadas anteriores, sendo aplicado primeiro a barbotina do eletrólito, e depois de ela secar, foi aplicado o anodo funcional, e depois o estrutural. No entanto, as fitas obtidas não foram homogêneas, aparecendo trincas que inutilizavam partes importantes dos *tapes*. Foi necessário então cortar as amostras nas seções livres de trincas, com uma perda grande de *tapes*, como se apresenta na Figura A2.1. Foi observado que esse fenômeno foi causado quando a umidade foi reabsorvida pelo tape seco, criando rugas, formando espaços livres entre o tape e o substrato, os quais eram preenchidos pela barbotina que estava sendo aplicada. Uma vez secos, os locais onde foram formadas as rugas, geravam trincas de forma aleatória.



Figura A2.1. Fita processada aplicando as barbotinas sobre os tapes secos.

Para tentar controlar a aleatoriedade das trincas, a fita de eletrólito foi cortada com um estilete, com cuidado para não cortar o

Mylar. Porém, como mostrado na Figura A2.2, isso controlava o problema só na aplicação do anodo funcional (a), mas quando se aplica o anodo estrutural, o fenômeno não é controlado.

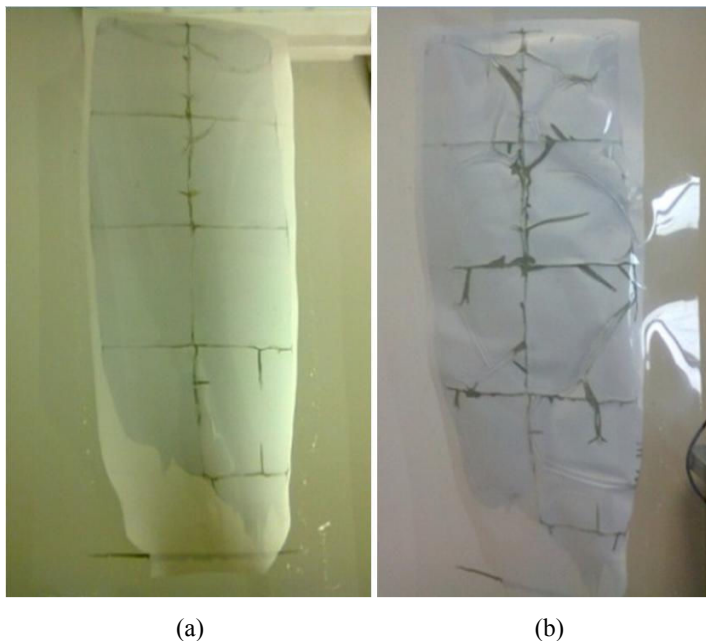


Figura A2.2. Fitas antes (a) e depois da aplicação do anodo estrutural (b) sobre os tapes secos.

A2.2 PROCESSAMENTO COM TAPES ÚMIDOS

Devido aos problemas no processamento na aplicação das barbotinas sobre *tapes* secos, decidiu-se aplicar as barbotinas sobre os tapes úmidos.

Para isso, foi necessário encontrar o momento certo para a aplicação, já que como esperado, o passo do *doctor blade* com a suspensão pode destruir a camada da fita que ainda não secou, como apresentado na Figura A2.3.

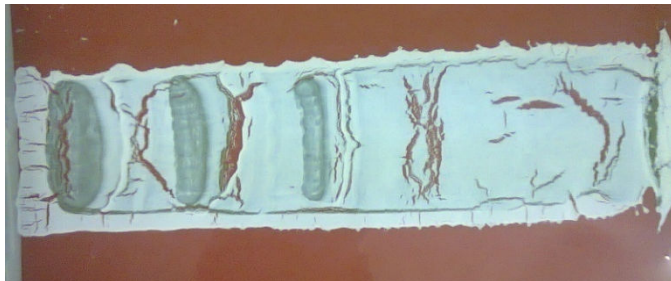


Figura A2.3. Fita processada aplicando as barbotinas sobre os tapes úmidos no tempo errado.

Depois de várias tentativas, finalmente foi possível processar tapes com área maior a 100 cm^2 , como se apresenta na Figura. O tempo oportuno para a aplicação do anodo funcional e estrutural foi, respectivamente, em torno de 20 e 30 min depois da aplicação das barbotinas. Assim, foi possível evitar o problema das rugas aplicando as suspensões com as espessuras adequadas para cada caso.

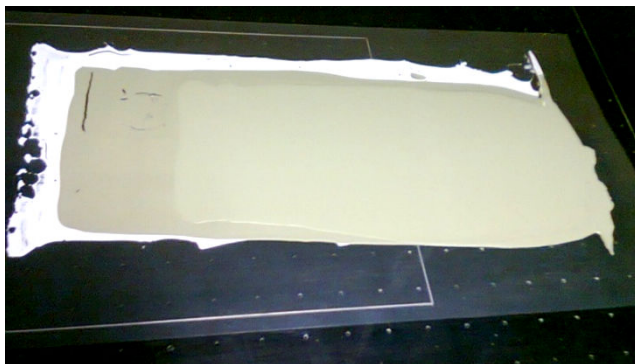


Figura A2.4. Fita processada aplicando as barbotinas sobre os tapes úmidos no tempo certo.

O ligante usado, o Mowilith LDM 6138, é uma dispersão aquosa baseada em ésteres de ácido acrílico e estireno. A presença de estireno no ligante foi também matéria de preocupação devido ao potencial risco para a saúde pela produção de óxido de estireno durante a remoção do ligante no processo de sinterização. Com a colaboração do pessoal técnico da empresa Clariant S.A. foi então possível identificar um substituto para o Mowilith LDM 6138, que é o LDM 2485, um novo

produto da empresa, desenvolvido para manter a flexibilidade dos filmes produzidos até temperaturas de -3°C (Temperatura de transição vítrea), com características similares ao anterior, mas isento de estireno. Cabe ressaltar o acompanhamento dado pela empresa Clariant para o fornecimento de amostras de seus produtos e orientação enquanto às alternativas de acordo com as necessidades para o ligante neste trabalho.

A2.3 USO DE ZIRCÔNIA ESTABILIZADA COM ÍTRIA EM FASE CÚBICA

Para ter informação com células produzidas com zircônia em fase cúbica, foram processadas células a combustível usando zircônia estabilizada com 8% ítria (TZ-8Y, Tosoh Corporation, Yamaguchi, Japão), considerando que essa é a marca da zircônia majoritariamente encontrada na literatura de SOFC.

Para o processamento foi necessário usar uma composição diferente das suspensões do que a usada com a zircônia da Sigma-Aldrich. A composição da suspensão é apresentada na Tabela A2.1.

Tabela A2.1. Composição da suspensão preparada para o eletrólito das células usando zircônia cúbica da Tosoh Co.

COMPONENTE	CONTEUDO (%w)
TOSOH YSZ 8%	36,0%
Mowilith LDM 6138	22,0%
Darvan C-N	0,5%
Cocoamida DEA	4,0%
Alcool Isopropílico	2,0%
Água	35,5%

O procedimento para o processamento dos *tapes* com a zircônia da Tosoh foi o mesmo do que com a zircônia da Sigma-Aldrich, segundo apresentado na Figura 2.19. Os resultados quanto ao empenamento, comparando os dois tipos de zircônia se apresentam em termos da curvatura das amostras na Figura A2.5. As incertezas expandidas foram estimadas para um intervalo de confiança de 68%, considerando a variabilidade do processo.

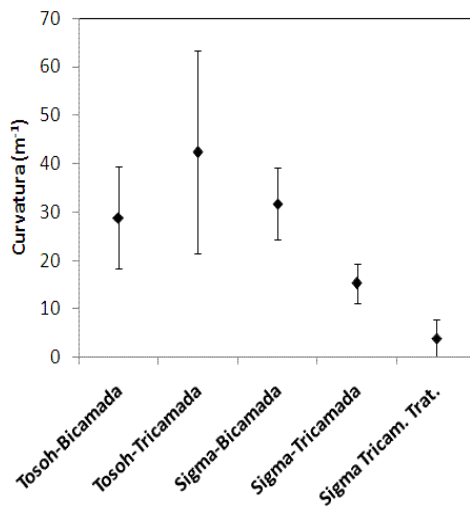


Figura A2.5. Curvatura das amostras de meias células com incerteza expandida para um intervalo de confiança de 68%.