

Universidade Federal de Minas Gerais

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Rubens Moreira de Almeida

**Otimização de Anodos para Célula a Combustível de Óxido  
Sólido Fabricados por Colagem de Fitas**

Belo Horizonte

2014

UFMG/ICEx/DQ 1015<sup>a</sup>

D 553<sup>a</sup>

Rubens Moreira de Almeida

**Otimização de Anodos para Célula a Combustível de Óxido Sólido  
Fabricados por Colagem de Fitas**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do  
Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas  
Gerais, como requisito parcial para obtenção do grau de  
Mestre em Química – Físico-química

Belo Horizonte

2014

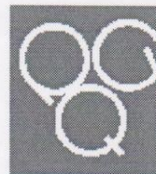
Almeida, Rubens Moreira de  
A447o Otimização de anodos para célula a combustível de  
2014 óxido sólido fabricados por colagem de fitas  
D [manuscrito] / Rubens Moreira de Almeida. 2014.  
[x], 100 f. : il.

Orientadora: Rosana Zacarias Domingues.  
Coorientador: Tulio Matencio.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de  
Minas Gerais. Departamento de Química.  
Inclui bibliografia.

1. Físico-química - Teses 2. Células à combustível  
- Teses 3. Óxido de zircônio - Teses 4. Eletroquímica -  
Teses I. Domingues, Rosana Zacarias, Orientadora II.  
Matencio, Tulio, Coorientador III. Título.

CDU 043



**"Otimização de Anodos para Célula a Combustível de Óxido Sólido Fabricados por Colagem de Fitas"**

**Rubens Moreira de Almeida**

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Rosana Zacarias Domingues - Orientadora  
UFMG

Prof. Tullio Matencio - Coorientador  
UFMG

Dr. Cláudio Homero Ferreira da Silva  
CEMIG

Prof. Ione Maria Ferreira de Oliveira  
UFMG

Belo Horizonte, 18 de março de 2014.

“... o que temos de fazer é esforço atrás de esforço para ir depressa atrás de tantos como nós e na frente de outros muitos.” (Juan Rulfo).

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por me ter dado força e serenidade para concluir este importante trabalho.

Aos meus pais, pelo apoio incondicional e confiança que sempre tiveram por mim.

Aos meus irmãos, que foram meus pilares no início desta jornada.

Aos meus orientadores Rosana e Tulio, primeiramente pela oportunidade a mim dada de realizar este sonho de trabalhar com pilhas a combustíveis, pela confiança, e pela orientação.

À Diana pelas incontáveis ajudas, principalmente com o moinho e o MEV.

À Amanda pelos ensinamentos e pelo acompanhamento nas medidas elétricas.

À Fabiana por sempre está à disposição para todos os serviços.

À Aline pelo interesse demonstrado em todas as atividades e pelos ótimos questionamentos.

À Jéssica por nunca ter deixado faltar nenhum material e fazer o trabalho mais pesado.

Ao Antônio pelas discussões sobre medidas elétricas e pelas ideias criativas que solucionaram os problemas mais inusitados que ocorreram no Norecs.

Ao Gabriel pelas discussões sobre a suspensão e pelo otimismo demonstrado durante todo o tempo.

À Girlaine e a Sandra por terem me introduzido a todo o processo do anodo.

À Ângela, Roberta, Jéssica e Ludmila, pela amizade.

Aos colegas de disciplina, Roberta, Debora e Teddy.

À Sumaia que sempre me proporcionar momentos agradabilíssimos em sua companhia.

## **AGRADECIMENTOS**

Aos amigos da república Galo Doido; André, Marcio e Daniel pelo ótimo convívio.

Aos amigos da república Newsbornia; Saulo, Rafael, Daniel e Charles.

À Irene pela análise de térmicas.

Ao Breno pela dedicação e esforços nas análises de MEV.

Ao Eduardo Nunes pelas análises de adsorção de gases.

Aos amigos Cayo e Ana Paula por estarem presentes em todos os momentos.

Ao Professor Emilio Borges por me mostrar o caminho.

Ao amigo Bresser pelos incentivos.

Ao Centro de Microscopia pelas análises de MEV.

A Capes e a CEMIG pelo apoio financeiro.

## LISTA DE FIGURAS

---

Figura 1.1 – Evolução da matriz energética mundial de 1966 a 2011. As maiores porcentagens correspondem às fontes fósseis de energia: petróleo, carvão e gás respectivamente (Chu e Majumdar, 2012). .....	1
Figura 2.1 – Resumo dos tipos de pilhas a combustível, temperatura de operação, reagentes e produtos. ....	4
Figura 2.2 – Diagrama de funcionamento de uma pilha a combustível de óxido sólido.....	6
Figura 2.3 – Tipos de PaCOS: a) tubular b) planar suportada pelo eletrólito c) planar suportada pelo anodo.....	7
Figura 2.4 – Esquema de uma pilha a combustível de óxido sólido planar retangular (Amado <i>et al.</i> , 2007).....	8
Figura 2.5 – Comparação da condutividade iônica de vários tipos de eletrólitos. Óxido de bismuto estabilizado com disprósio e tungstênio (DWSB), óxido de bismuto estabilizado com érbio (ESB), óxido de cério dopado com samário e neodímio (SNDC), óxido de cério dopado com gadolínio (GDC) e óxido de zircônia estabilizado com ítria (YSZ) (Wachsman e Lee, 2011). ....	11
Figura 2.6 – Esquema ilustrando a região de contato triplo. Adaptado de (Wachsman e Lee, 2011). ....	13
Figura 2.7 – Equipamento de processo contínuo de colagem de fita (Hotza, 1997). ....	15
Figura 2.8 – Formação do pescoço de sinterização com contração das partículas. ....	22
Figura 2.9 – Representação geral da estrutura dos poros e grãos durante as etapas de sinterização. ....	23
Figura 3.1 – Diagrama de blocos ilustrando as etapas seguidas para a produção de células de anodo utilizadas na montagem de pilhas a combustível de óxido sólido. ....	25
Figura 3.2 – Diagrama de blocos ilustrando as etapas de síntese do pó de NiO. ....	26
Figura 3.3 – Diagrama de blocos ilustrando as etapas de síntese do YSZ. ....	28

## LISTA DE FIGURAS

---

Figura 3.4 – Diagrama de blocos das etapas de preparo da suspensão.* O antiespumante não foi utilizado em todas as suspensões (ver tabela 3.2) .....	30
Figura 3.5 – Processo decolagem de fita de anodo a) visão superior e b) visão lateral de parte do aparelho de <i>Tape Casting</i> durante a colagem da fita de anodo.....	32
Figura 3.6 – Etapa de calcinação a) visão superior do anodo sobre a placa de suporte com os pedaços de zircônia, sem a placa superior. b) visão superior – frontal com a placa superior. ....	34
Figura 3.7 – Montagem do suporte de sinterização. Os discos de anodo são sinterizados a pressão de 345 Pa. ....	35
Figura 3.8 – Equipamentos para caracterização eletroquímica a) célula NorECs b) Potenciostato e Galvanostato <i>Autolab Echo Chemie</i> .....	36
Figura 5.1 – Curva da isoterma de adsorção do pó de YSZ depois de calcinado à 900 °C por 6 horas. ....	50
Figura 5.2 – Curva de BET para o pó de YSZ.....	50
Figura 5.3 – Distribuição de tamanho das partículas do pó de YSZ.....	51
Figura 5.4 – Distribuição de tamanho das partículas do pó de NiO .....	51
Figura 5.5 – Comparação entre os difratogramas dos pós de NiO e YSZ e suas respectivas fichas cristalográficas ICDD 44-1159 e ICDD 30-1468 obtidas no programa <i>Cristallographica Search Mach.</i> ....	53
Figura 5.6 – Curvas termogravimétricas do pó de YSZ (curva TG em vermelho), termogravimétrica derivada (curva DTG em rosa) e perdas de massa percentuais em azul.....	55
Figura 5.7 – Curvas termogravimétricas do pó de NiO (curva TG em vermelho), termogravimétrica derivada (curva DTG em rosa) e perdas de massa percentuais em azul.....	55
Figura 5.8 – Curva de viscosidade das suspensões de anodo (S1 a S7) .....	57
Figura 5.9 – Curva de fluxo das suspensões de anodo (S1 a S7) .....	58
Figura 5.10 – Imagens das fitas referentes às suspensões S3 e S4.....	59

## LISTA DE FIGURAS

---

Figura 5.11 – Imagens das fitas referentes às suspensões S5 e S6.....	61
Figura 5.12 – Imagens da fita referente à suspensão S2.....	63
Figura 5.13 – Imagens da fita de anodo referente à suspensão S1 após a secagem e ao lado está a fita cortada e os discos de anodo. ....	64
Figura 5.14 – Curvas termogravimétricas da fita de anodo referente à suspensão S1 (curva TG em vermelho), termogravimétrica derivada (curva DTG em rosa) e perdas de massa percentuais em azul.....	67
Figura 5.15 – Imagem das células botões empenadas após a calcinação. ....	68
Figura 5.16 – Imagens dos anodos após a calcinação entre duas placas de zircônia. ....	69
Figura 5.17 – Imagens de a) célula com trincas provocadas pela rugosidade do tape, b) célula quebrada derivada de S5, c) vista superior e d) perfil da célula derivada de S4.....	69
Figura 5.18 – Imagem da célula sinterizada sob pressão de 392 Pa.....	70
Figura 5.19 – Imagens das células planas após a sinterização sob carga de 345 Pa. ....	71
Figura 5.20 – Micrografias eletrônicas de varredura das seções transversais das células de anodo procedentes das suspensões S1, S3, S4, S5, S6 e S7, com aumento de 150x.....	73
Figura 5.21 – Micrografias eletrônicas de varredura das seções transversais das células de anodo procedentes das suspensões S1, S3, S4, S5, S6 e S7, com aumento de 1000x.....	74
Figura 5.22 – Micrografias eletrônicas de varredura das seções transversais das células de anodo procedentes das suspensões S1, S3, S4, S5, S6 e S7, com aumento de 5000x.....	75
Figura 5.23 – Micrografia eletrônica de varredura da seção transversal do anodo S1 e análise elementar por EDS.....	76
Figura 5.24 – Diagrama de impedância no plano Nyquist das células 01, 05, 06 e 07 medidas a 800 °C sob fluxo 1, 2 e 3.....	79

## LISTA DE FIGURAS

---

Figura 5.25 – Representação dos circuitos equivalentes para os diagramas de impedância; a) com um semicírculo; b) com dois semicírculos.....	80
Figura 5.26 - Diagrama de impedância no plano Nyquist das células HC Stack e LAM, medidas a 800 °C.....	82
Figura 5.27 – Curvas de densidade de potência em função da densidade de corrente para as células 01, 05, 06 e 07, medidas a 800 °C sob os fluxos 1, 2 e 3. ....	83
Figura 5.28 – Curvas de densidade de potência e potencial em função da densidade de corrente para as células LAM e HC Stack, medidas a 800 °C. ....	85
Figura A.1 – Curvas termogravimétricas do pó de Carbon black (curva TG em vermelho), termogravimétrica derivada (curva DTG em rosa) e perdas de massa percentuais em azul.....	94
Figura A.2 – Curvas termogravimétricas do Triton X (curva TG em vermelho), termogravimétrica derivada (curva DTG em rosa) e perdas de massa percentuais em azul.....	94
Figura A.3 – Curvas termogravimétricas do MFO (curva TG em vermelho), termogravimétrica derivada (curva DTG em rosa) e perdas de massa percentuais em azul.....	95
Figura A.4 – Figura A.4 – Curvas termogravimétricas do PEG (curva TG em vermelho), termogravimétrica derivada (curva DTG em rosa) e perdas de massa percentuais em azul.....	95
Figura A.5 – Curvas termogravimétricas do DBF (curva TG em vermelho), termogravimétrica derivada (curva DTG em rosa) e perdas de massa percentuais em azul.....	96
Figura A.6 – Curvas termogravimétricas do PVB (curva TG em vermelho), termogravimétrica derivada (curva DTG em rosa) e perdas de massa percentuais em azul.....	96
Figura A.7 – Curvas termogravimétricas do n-octanol (curva TG em vermelho), termogravimétrica derivada (curva DTG em rosa) e perdas de massa percentuais em azul.....	97

## LISTA DE FIGURAS

---

Figura A.8 – Diagrama de impedância em azul, curva de ajuste em verde e circuito equivalente das células 01, 05, 06 e 07 no fluxo 1.....	98
Figura A.9 – Diagrama de impedância em azul, curva de ajuste em verde e circuito equivalente das células 01, 05, 06 e 07 no fluxo 2 .....	99
Figura A.10 – Diagrama de impedância em azul, curva de ajuste em verde e circuito equivalente das células 01, 05, 06 e 07 no fluxo 3.....	100

## LISTA DE TABELAS

---

Tabela 2.1 – Comparação dos diferentes tipos de célula a combustível.....	5
Tabela 3.1 – Componentes utilizados no preparo das suspensões de anodo, suas funções e marcas.....	29
Tabela 3.2 – Reagentes e suas quantidades utilizadas em cada suspensão. Em destaque estão as variações no volume de n-octanol e no número de desaeração referente ao planejamento fatorial $2^2$ com ponto central. ....	31
Tabela 3.3 – Parâmetros utilizados na colagem de fitas de anodo (CASTRO, 2013). ....	33
Tabela 3.4 – Tratamentos térmicos dos discos de anodo. ....	34
Tabela 5.1 – Área Superficial Específica dos pós de NiO e YSZ. ....	49
Tabela 5.2 – Distribuição de tamanho acumulado das partículas de YSZ e NiO. ....	52
Tabela 5.3 – Resultado do planejamento $2^2$ com ponto central. ....	64
Tabela 5.4 – Porcentagem de massa de cada componente da suspensão S1 e a faixa de temperatura de decomposição de cada um de acordo com as análises térmicas dos componentes.....	66
Tabela 5.5 – Valores de porosidade aparente das células de anodo.....	72
Tabela 5.6 – Identificação das células selecionadas para medidas elétricas.....	77
Tabela 5.7 – Fluxo de gases utilizados nas medidas elétricas das células botões. ...	77
Tabela 5.8 – Parâmetros de simulação dos diagramas de impedância nos três fluxos testados.....	81

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

---

AFC	Células a Combustível Alcalina ( <i>Alkaline Fuel Cell</i> )
AF	Anodo funcional
BET	Brunauer, Emmett e Teller
CET	Coeficiente de Expansão Térmica
DBF	Dibutilftalato
DSC	Calorimetria diferencial exploratória
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Derivative Thermogravimetry
DWSB	Óxido de Bismuto estabilizado com Disprósio e Tungstênio
$E^\circ$	Potencial de Eletrodo Padrão
EDS	Energy Dispersive x-ray Spectrometry
ESB	Óxido de Bismuto estabilizado com Érbio
F	Constante de Faraday
$\Delta G^\circ$	Energia de livre de Gibbs padrão
$\Delta G_t$	Energia de livre de Gibbs total
$\Delta G_v$	Energia de livre de Gibbs associada ao volume
$\Delta G_b$	Energia de livre de Gibbs associada ao contorno de grão
$\Delta G_s$	Energia de livre de Gibbs associada à área superficial
GDC	Cério dopado com Gadolínio ( <i>Gandolinia-doped Cerium</i> )
I	Corrente elétrica
ICDD	<i>International Centre for Diffraction Data</i>
LSCF	Cobaltita Férrica de Lantânio dopada com Estrôncio
LSM	Manganita de Lantânio dopada com Estrôncio
MC	Metilcelulose
MCFC	Célula a Combustível de Carbono Fundido ( <i>Molten Carbonate Fuel Cell</i> ).
MEK	Metiletilcetona ( <i>Methyl Ethyl Ketone</i> )
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MFO	Óleo de Peixe ( <i>Membrane Fish Oil</i> )
n	Número de mols
$\eta_a$	Polarização associada ao anodo
$\eta_c$	Polarização associada ao catodo
NiO	Óxido de Níquel
NorECs	Norwegian Electro Ceramics AS
OCP	Potencial de circuito aberto ( <i>Open Circuit Potential</i> )

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

---

PAFC	Célula a combustível de Ácido Fosfórico ( <i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i> )
PaCOS	Pilha a Combustível de Óxido Sólido
PEG	Polietilenoglicol
PEMFC	Célula a Combustível de Membrana Polimérica ( <i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i> )
Pt	Platina
PMMA	Polimetilmetacrilato
PVA	Polivinilalcool
PVB	Polivinilbutiral
R	Resistência Elétrica
SNDC	Óxido de Cério Dopado com Samário e Neodímio
SOFC	Pilha a Combustível de Óxido Sólido ( <i>Solid Oxide Fuel Cell</i> )
TG	Análise Termogravimétrica
TPB	Regiões de contato triplo ( <i>Triple Phase Boundary</i> )
V	Potencial
YSZ	Óxido de Zircônia Estabilizada com Óxido de Ítria ( <i>Ytria-stabilized Zirconia</i> )

## RESUMO

---

Pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS) são dispositivos que convertem energia química diretamente em energia elétrica. O cermet de NiO/YSZ é o material mais utilizado como anodo em PaCOS, sendo a colagem de fitas a principal técnica de produção de anodo suporte poroso. No entanto, uma das barreiras para o desenvolvimento das PaCOS está na fabricação de células unitárias de anodo planas, com extensa área e microestrutura adequada. Este trabalho teve como objetivo otimizar o anodo suporte de NiO/YSZ, a fim de obter células de anodo planas, sem trincas, com extensa área e microestrutura adequada. A partir dos pós de NiO e YSZ sintetizados foram preparadas suspensões de anodo, as quais tiveram a adição de n-octanol e o número de desaerações investigados. Os anodos obtidos por colagem de fitas foram calcinados, sinterizados e caracterizados por MEV. Células de 20 e 80 mm de diâmetro composta por anodo, eletrólito e catodo tiveram suas propriedades elétricas comparadas com uma célula comercial da HC Stack por meio da espectroscopia de impedância e voltametria linear. A adição de n-octanol na suspensão, seguida da desaeração, resultou em fitas de anodo sem trincas e bolhas. A sinterização sob pressão de 345 Pa proporcionou anodos planos com 85 mm de diâmetro. As imagens por MEV comprovaram a presença de poros no anodo e mostraram uma boa morfologia dos grãos. As análises por espectroscopia de impedância e voltametria linear, a 800 °C, das células de 20 e 80 mm apresentaram uma resistência em área específica de 1,0 e 0,95  $\Omega/\text{cm}^2$  e densidade máxima de potência de 582  $\text{mW}/\text{cm}^2$  e 200  $\text{mW}/\text{cm}^2$  respectivamente. A resistência em área específica da célula HC Starck foi de 0,3  $\Omega/\text{cm}^2$  e densidade máxima de potência de 500  $\text{mW}/\text{cm}^2$ . Os resultados indicam que outras partes da célula também precisam ser otimizadas, no entanto, o método de produção de anodo com extensa área se mostrou eficiente. No geral, esses resultados podem ser considerados excelentes para estudos iniciais em células a combustível de alta potência.

Palavras Chaves: PaCOS, NiO/YSZ, Colagem de fitas.

## ABSTRAT

---

Solid oxide fuel cells (SOFC) are devices that convert chemical energy directly into electrical energy. The cermet of NiO/YSZ is the most common material used as anode in SOFCs. Tape casting is the main technique for the production of porous anode-support; however, one of the barriers to the development of SOFC is in the manufacture of flat, large-area anode-supported unit cell with suitable microstructure. This study aimed to optimize the anode support of NiO/YSZ in order to obtain flat, large-area anode-supported unit cell without cracks and suitable microstructure. From the synthesized powders of NiO and YSZ, slurry anode were prepared, which had the addition of n-octanol and the number of deaeration investigated. The anodes obtained by tape casting were burn-out, sintered and characterized by SEM. Cells of 20 to 80 mm in diameter composed of anode, cathode and electrolyte had their electrical properties compared with a commercial cell from HC stack by impedance spectroscopy and linear voltammetry. The addition of n-octanol to the suspension, followed by deaeration resulted in an anode tape free of cracks and pinholes. The sintering pressure of 345 Pa provides flat anodes with 85 mm diameter. The SEM images confirmed the presence of pores in the anode and showed good grain morphology. The analysis of linear voltammetry and impedance spectroscopy at 800 °C to cells of 20 and 80 mm indicated a specific area resistance of 1.0 and 0.95  $\Omega/\text{cm}^2$  and power density of 582  $\text{mW}/\text{cm}^2$  and 200  $\text{mW}/\text{cm}^2$ , respectively. The specific area resistance of HC Stack cell was 0.3  $\Omega/\text{cm}^2$  and power density of 500  $\text{mW}/\text{cm}^2$ . These results show that other parts of the cell must also be optimized; however, the method of producing wide area anode is efficient. Overall, these results can be considered excellent for initial studies on fuel cells of high power.

Keywords: SOFC, NiO/YSZ, Tape Casting.

# SUMÁRIO

---

<b>CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>3</b>
2.1 Pilha a Combustível .....	3
2.2 Pilha a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS).....	6
2.3 Componentes da PaCOS.....	8
2.3.1 Interconectores.....	8
2.3.2 Selantes .....	9
2.3.3 Catodo.....	10
2.3.4 Eletrólito .....	10
2.3.4 Anodo .....	12
2.4 Colagem de fitas ( <i>Tape Casting</i> ).....	14
2.5 Suspensão .....	16
2.5.1 Pós .....	17
2.5.2 Dispersantes .....	17
2.5.3 Ligantes.....	18
2.5.4 Plastificantes .....	18
2.5.5 Formadores de poros .....	19
2.5.7 Antiespumante .....	19
2.5.6 Solventes.....	20
2.6 Sinterização.....	21
2.7 Desempenho eletroquímico das PaCOS.....	23

# SUMÁRIO

---

<b>CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>25</b>
3.1 Síntese dos pós cerâmicos .....	25
3.1.1 Síntese do Óxido de níquel II (NiO).....	26
3.1.2 Síntese de zircônia estabilizada por ítria (YSZ).....	27
3.1.3 Caracterização dos pós cerâmicos. ....	28
3.2 Preparo das suspensões de anodo.....	28
3.2.1 Caracterização das suspensões .....	32
3.3 Produção das fitas de anodo por colagem de fitas.....	32
3.4 Tratamento térmico das células de anodo.....	33
3.5 Caracterização das células de anodo .....	35
3.6 Caracterização eletroquímica das células de anodo .....	36
<b>CAPÍTULO 4: Técnicas de Caracterização</b> .....	<b>38</b>
4.1 Adsorção gasosa (BET) .....	38
4.2 Espalhamento de luz dinâmico.....	40
4.3 Difração de Raios X .....	40
4.4 Análise térmica .....	42
4.5 Reologia .....	42
4.6 Porosidade .....	44
4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	45
4.8 Medidas Elétricas .....	46
<b>CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>49</b>
5.1 Análise de adsorção de gás nitrogênio (BET) .....	49
5.1.2 Espalhamento de luz dinâmico.....	51
5.1.3 Difração de Raios x .....	53

## SUMÁRIO

---

5.1.4 Análise térmica dos pós .....	54
5.2. Caracterização Reológica da Suspensão.....	56
5.3 Fitas de anodo.....	58
5.4 Análise térmica da fita de anodo .....	65
5.5 Tratamento térmico das células de anodo.....	67
5.6 Porosidade de Arquimedes .....	72
5.7 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	73
5.8 Medidas Eletroquímicas .....	76
5.8.1 Espectroscopia de impedância das células botões .....	78
5.8.2 Espectroscopia de impedância das células LAM e HC Stack .....	82
5.8.2 Voltametria Linear das células botões.....	82
5.8.4 Voltametria linear das células LAM e HC Stack .....	85
<b>CAPÍTULO 6: CONCLUSÃO .....</b>	<b>86</b>
<b>CAPÍTULO 7: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>89</b>
<b>APÊNDICE.....</b>	<b>94</b>
A1 Análise Térmica dos Componentes da Suspensão .....	94
A.2 Diagrama de impedância com o ajuste feito pelo programa Zview e os respectivos circuitos equivalentes das células 01, 05, 06 e 07 nos fluxos 1, 2 e 3. ...	98

### CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

A atual matriz energética mundial é composta, em sua maioria, por fontes de energia não renováveis. As principais são o petróleo, o gás natural e o carvão, correspondendo atualmente a aproximadamente 85 % do total, como pode ser inferido da figura 1.1 (CHU E MAJUMDAR, 2012). Entretanto, os combustíveis fósseis apresentam desvantagens políticas e, sobretudo ambientais, uma vez que seu uso resulta na emissão de gases associados ao efeito estufa e a chuva ácida. Uma opção para a mudança deste cenário está na utilização de fontes renováveis de energia limpa (GUO, 2012).

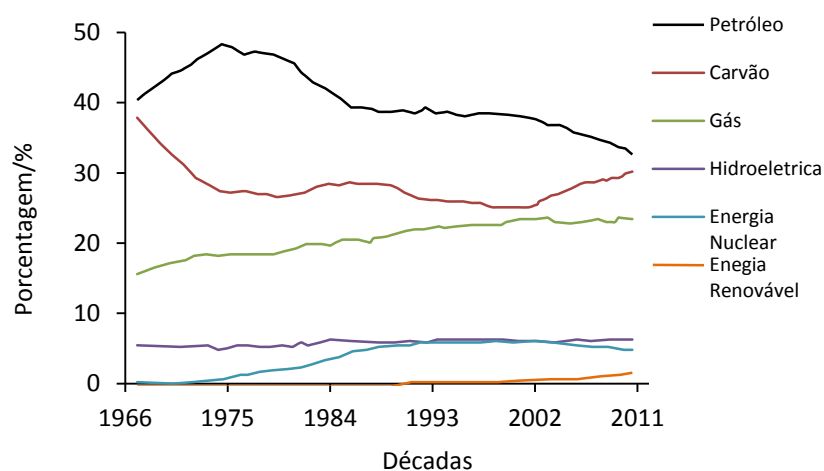


Figura 1.1 – Evolução da matriz energética mundial de 1966 a 2011. As maiores porcentagens correspondem às fontes fósseis de energia: petróleo, carvão e gás respectivamente (CHU E MAJUMDAR, 2012).

Fontes renováveis como energia solar, eólica, geotérmica e biomassa têm como benefício a geração de energia de forma limpa, implicando em um mínimo impacto ambiental. Porém, o alto custo e baixa eficiência na conversão de energia, limitações geográficas e inconstâncias no fornecimento devido a fatores climáticos, impedem a utilização desses recursos em grande escala (WEE *et al.*, 2012). Assim, pilhas a combustível surgem como uma alternativa importante na busca de formas de geração de energia economicamente e ambientalmente viáveis.

## CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

---

Algumas vantagens das pilhas a combustível quando comparadas as outras formas de geração de energia já citadas são: o elevado rendimento na conversão energética, o fornecimento ininterrupto de energia, deste que seja mantido o abastecimento de combustível, a independência em relação às condições climáticas e a aplicação em diversos dispositivos, desde foguetes espaciais a equipamentos portáteis (MEKHILEF, SAIDUR e SAFARI, 2012; UPRETI *et al.*, 2012).

Dentre os vários tipos de pilhas a combustível em desenvolvimento, merece destaque as Pilhas a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS), uma vez que alguns desses dispositivos já se encontram em comercialização. No entanto, alguns desafios devem ser superados para que as PaCOS sejam utilizada no cotidiano. A fabricação de anodo suporte para PaCOS com extensa área ativa, planos, e com a microestrutura adequada é uma das mais importantes etapas no desenvolvimento dessas pilhas (SHEN *et al.*, 2012).

Desse modo, este trabalho teve como proposta o estudo da formulação, da colagem e do tratamento térmico de folhas cerâmicas a fim de se obter disco de anodo suporte com 80 mm de diâmetro, para posterior elaboração de um protótipo de PaCOS de 100 W. Para isso, este trabalho buscou desenvolver e caracterizar fitas de anodo de NiO/YSZ, avaliando a influência do n-octanol e da desaeração no processo de formação da fita. Também buscou desenvolver um tratamento térmico adequado para células com diâmetro de 80 mm. Outro ponto importante a ser estudado foi a relação entre a microestrutura dos anodos suporte e as características elétricas das células combustíveis montadas a partir deles.

### CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 Pilha a Combustível

Pilhas a combustível, ou células a combustível, são dispositivos que convertem energia química diretamente em energia elétrica por meio de reações eletroquímicas. (ZHU E DEEVI, 2003). Esta operação ocorre por meio da oxidação do combustível, que acarreta em liberação de elétrons, resultando em uma corrente elétrica. O hidrogênio é o principal combustível, sendo a água o produto gerado no fim do processo. Etanol, gás natural e hidrocarbonetos podem ser usados como combustíveis em alguns tipos de pilha, mas ocorrerá também a formação de outros subprodutos orgânicos e do gás carbônico. O ar é o agente oxidante mais usado, mas em alguns casos, devido a problemas de contaminação, oxigênio com alto grau de pureza deve ser empregado (STEELE E HEINZEL, 2001).

As pesquisas em células a combustível iniciaram-se há aproximadamente dois séculos quando, Sir William Robert Grove utilizando seus conhecimentos de eletrólise da água, propôs a reversão desta reação para produção de eletricidade. A bateria de gás, como foi chamada inicialmente, era composta por dois eletrodos de platina. Uma extremidade dos eletrodos foi imersa em uma solução de ácido sulfúrico, enquanto as outras duas foram seladas em recipientes separados de hidrogênio e oxigênio. Assim uma corrente constante fluía entre os eletrodos (ANDUJAR E SEGURA, 2009).

Apesar do relativo sucesso do experimento, Grove não tinha o conhecimento da forma de operação da célula, mesmo já tendo especulado que o processo ocorria na área de contato entre os eletrodos, o eletrólito e os gases. Coube a Friedrich Wilhelm Ostwald, em 1893, determinar experimentalmente a relação entre os componentes da célula. Em 1900, Walther Nernst usa pela primeira vez o eletrólito sólido de zircônia (ANDUJAR E SEGURA, 2009).

Mond e Langer foram os primeiros a propor outras fontes de combustível para fornecer hidrogênio às células. E assim como Ostwald, eles acreditavam que o hidrogênio se tornaria um combustível tão comum quanto o carvão era naquela época e, que o século 20 seria a era da combustão eletroquímica (ANDUJAR E

## CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

SEGURA, 2009). Em 1933, Tomas Francis Bacon desenvolveu as primeiras células alcalinas, que posteriormente seriam usadas na segunda guerra mundial e nos programas espaciais da década de 1970.

Atualmente cinco modelos de célula estão em acentuado desenvolvimento, são eles: célula a combustível alcalina (AFC), célula a combustível de membrana polimérica (PEMFC), célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC), célula a combustível de carbonato fundido (MCFC) e célula a combustível de óxido sólido (SOFC) (STEELE E HEINZEL, 2001; GUO, 2012).

Os tipos de célula podem ser diferenciados pelo eletrólito usado na sua fabricação, sendo este intrinsecamente relacionado à temperatura de funcionamento do dispositivo. A figura 2.1 mostra os combustíveis utilizados, a temperatura de operação e os produtos gerados durante o funcionamento das pilhas. A tabela 2.1 apresenta as principais características de cada célula, suas respectivas áreas de aplicação, vantagens e desvantagens (MEKHILEF, SAIDUR e SAFARI, 2012; WEE *et al.*, 2012).

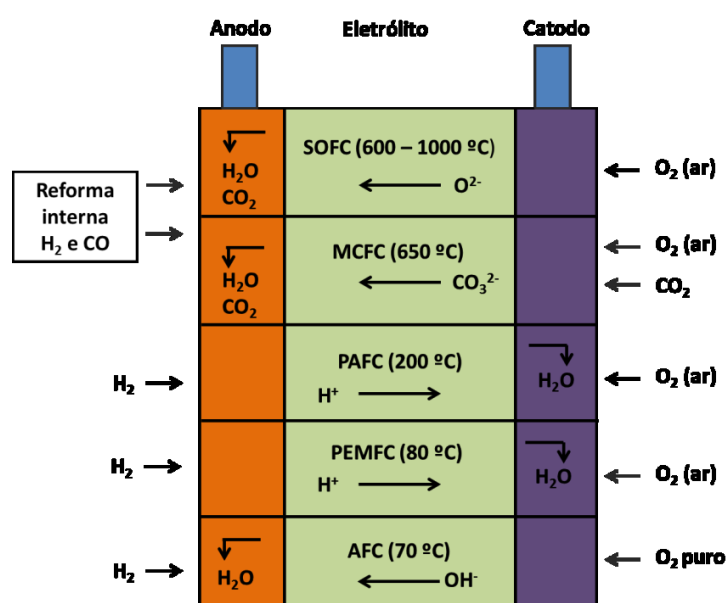


Figura 2.1 – Resumo dos tipos de pilhas a combustível, temperatura de operação, reagentes e produtos.

## CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tabela 2.1 – Comparação dos diferentes tipos de célula a combustível.

Tipo de Pilha	Faixa de potência (kW)	*Eficiência elétrica (%)	Aplicações	Vantagens	Desvantagens
AFC	10-100	>80	<ul style="list-style-type: none"> <li>Militar</li> <li>Exploração espacial</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Alta eficiência</li> <li>Baixa temperatura de operação.</li> <li>Emprego de vários catalisadores baratos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Suscetível à contaminação por CO<sub>2</sub></li> <li>Baixa densidade energética</li> <li>Eletrólitos líquidos</li> </ul>
PEMFC	<1-250	70-90	<ul style="list-style-type: none"> <li>Veículos</li> <li>Pequenas unidades de geração distribuída</li> <li>Equipamentos portáteis</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Baixa temperatura de operação</li> <li>Rápido acionamento e desligamento</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Alto custo da membrana</li> <li>Eletrodo de platina</li> <li>Suscetível à contaminação por CO<sub>2</sub></li> </ul>
PAFC	50-1000	>85	<ul style="list-style-type: none"> <li>Unidades estacionárias</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Tolerável a impurezas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Suscetível à corrosão e envenenamento por enxofre</li> </ul>
MCFC	<1-1000	>80	<ul style="list-style-type: none"> <li>Unidades estacionárias</li> <li>Grandes unidades de geração distribuída</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Não utiliza metais nobres</li> <li>Flexibilidade de combustível</li> <li>Apropriada para cogeração</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Lento acionamento e desligamento</li> <li>Alta temperatura de operação</li> </ul>
SOFC	<1-3000	<90	<ul style="list-style-type: none"> <li>Unidades estacionárias</li> <li>Unidade de potência auxiliar</li> <li>Grandes unidades de geração distribuída</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Não utiliza metais nobres</li> <li>Flexibilidade de combustível</li> <li>Apropriada para cogeração</li> <li>Componentes sólidos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Lento acionamento e desligamento</li> <li>Alta temperatura de operação</li> </ul>

\*com reaproveitamento do calor

### 2.2 Pilha a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS)

A Pilha a Combustível de Óxido Sólido consiste de um denso eletrólito, impermeável aos gases, ligado a um anodo e a um catodo, ambos porosos, sendo todos feitos majoritariamente a partir de materiais cerâmicos. Durante o funcionamento de uma pilha alimentada por hidrogênio e oxigênio, o primeiro é oxidado no anodo e o segundo reduzido no catodo. Os elétrons liberados da oxidação fluem através do circuito externo em direção ao catodo para promover a redução. Os íons  $O^{2-}$  formados no catodo migram através do eletrólito para o anodo onde combinam com o gás  $H_2$  e gera água (WACHSMAN e LEE, 2011). Este processo e suas reações químicas são ilustrados na figura 2.2.

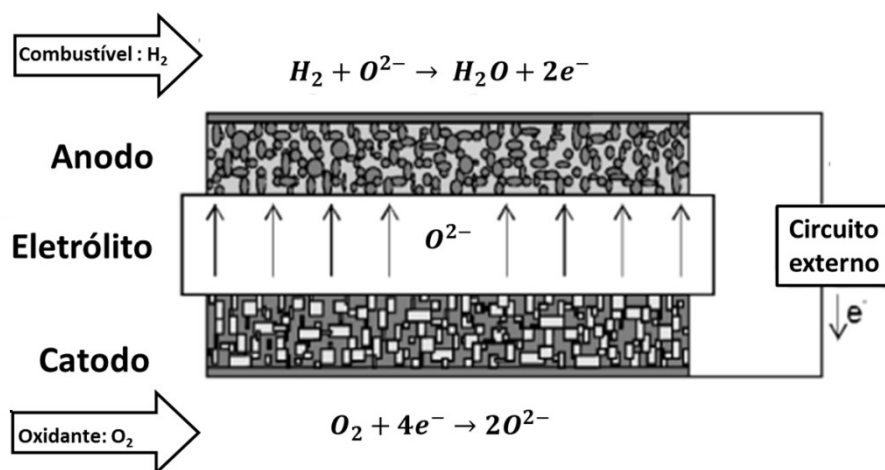


Figura 2.2 – Diagrama de funcionamento de uma pilha a combustível de óxido sólido.

A PaCOS opera em temperaturas elevadas quando comparada aos outros tipos de pilhas a combustível. Estas temperaturas estão entre 800 e 1000 °C para as PaCOS de alta temperatura e, 600 a 800 °C para as de temperatura intermediárias. A operação entre 600 e 1000 °C compromete a vida útil da pilha, entretanto evita a necessidade do uso de metais nobre como catalisadores das reações, e possui como vantagem a possibilidade de aplicar outros combustíveis como etanol, gás natural e hidrocarbonetos.

## CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Por ser um dispositivo inteiramente sólido, a PaCOS permite ser moldada em diferentes tamanhos e formas. Atualmente as formas mais comuns são a tubular e a planar. As de geometria tubular (figura 2.3a) possuem como vantagem a fácil vedação dos gases, contudo apresentam menor densidade energética e um alto custo de manutenção quando comparadas com as de geometria planar (HAJIMOLANA *et al.*, 2011).

As pilhas de geometria plana podem ser suportadas pelo eletrólito (figura 2.3b) ou pelo anodo (figura 2.3c). O suporte garante a resistência mecânica da célula durante sua manipulação e operação. Por ser a parte mais densa, o eletrólito proporciona uma ótima estabilidade mecânica à célula, porém a resistência elétrica e a temperatura de operação aumentam de forma significativa devido à espessura do eletrólito.

Por outro lado, o uso do anodo como suporte, ou seja, como elemento de maior espessura, não induz a um acréscimo relevante da resistência elétrica, já que esses são bons condutores eletrônicos, pois apresentam metais como parte de sua composição. Seu uso permite operar em temperaturas mais baixas (600-800 °C) uma vez que neste tipo de pilha utilizam-se eletrólitos finos. Pilhas suportadas pelo anodo são até cinco vezes mais potentes que as suportadas pelo eletrólito (MEKHILEF, SAIDUR e SAFARI, 2012). Apesar de o anodo ser poroso, a estabilidade mecânica da pilha não é comprometida. A figura 2.3 ilustra as configurações das PaCOS.

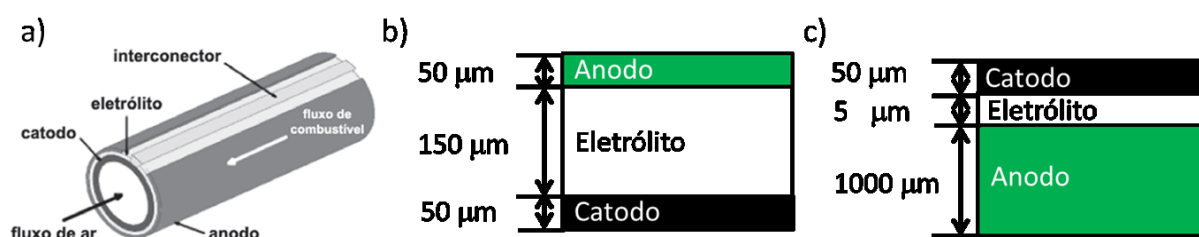


Figura 2.3 – Tipos de PaCOS: a) tubular b) planar suportada pelo eletrólito c) planar suportada pelo anodo.

### 2.3 Componentes da PaCOS.

O objeto de estudo deste trabalho é a pilha a combustível de óxido sólido planar suportada pelo anodo, que tem como componentes: catodo, anodo, eletrólito, interconectores e selante. Para a aplicação das PaCOS em equipamentos domésticos e como unidades de fornecimento de energia, é necessário configurá-las para fornecer diferentes tensões e potências (WACHSMAN e LEE, 2011). Para isto, várias células são empilhadas em série ou em paralelo por interconectores resultando em um “*stack*” de potência na ordem de 100 W a 1 MW. A unidade básica para a montagem de um “*stack*” é ilustrada na figura 2.4.

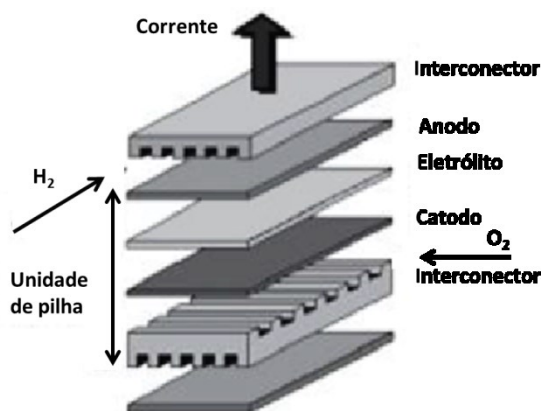


Figura 2.4 – Esquema de uma pilha a combustível de óxido sólido planar retangular (AMADO *et al.*, 2007).

Em seguida serão descritas as principais características e funções dos componentes de uma pilha a combustível de óxido sólido.

#### 2.3.1 Interconectores

Os interconectores possibilitam o contato elétrico entre as células e a distribuição dos gases entre os eletrodos. Devido às altas temperaturas de operação das PaCOS e exposição às atmosferas oxidante e redutora, os critérios de construção e operação dos interconectores são os mais rigorosos. Estes componentes devem apresentar uma alta condutividade elétrica, na faixa de 1 a 40  $\text{Scm}^{-1}$ , além de serem estáveis quimicamente em ambas às atmosferas. Outros

## CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

requisitos são: alta condutividade térmica, coeficiente de expansão térmica (CET) compatível com outros componentes da célula e impermeabilidade aos gases (TARÔCO *et al.*, 2009).

As terras raras do tipo perovskita como  $\text{YCrO}_3$  e  $\text{LaCrO}_3$  são exemplos de materiais cerâmicos empregados como interconectores. Apesar da condutividade elétrica entre 1 a  $35 \text{ Scm}^{-1}$  no caso da  $\text{LaCrO}_3$ , estes materiais ainda têm um custo elevado. Com a diminuição da temperatura de operação para o intervalo de 800 a 600 °C, as ligas metálicas a base de cromo e aços inoxidáveis se tornaram alternativas interessantes. Essas têm como características uma elevada condutividade elétrica ( $10^5 \text{ Scm}^{-1}$ ) e um baixo custo quando comparadas com os interconectores derivados de terras raras (GARCIA, 2012).

As ligas de cromo e alumínio são estáveis em atmosfera oxidante devido à formação das camadas protetoras de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  respectivamente. As ligas com um alto teor de Cr (16 e 30% m/m) são as mais estudadas atualmente (TARÔCO *et al.*, 2009). Porém, a diferença entre os CET dos interconectores metálicos em relação aos outros componentes da célula é a principal desvantagem associada a esses materiais (GARCIA, 2012).

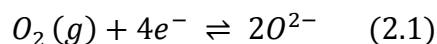
### 2.3.2 Selantes

Apesar de serem capazes de distribuir os gases nas superfícies dos eletrodos, os interconectores são ineficientes na estanqueidade dos mesmos e no isolamento elétrico do sistema. Os selantes são responsáveis não só por estas funções, como também pelo contato entre os interconectores e a célula e pelo impedimento da mistura dos gases (SHYAM *et al.*, 2013).

Assim sendo, o selante deve ser estável em ambas as atmosferas, e conjuntamente apresentar CET compatível com os demais componentes. Os compósitos vítreos cerâmicos são os mais aplicados como selante. Isto se deve a fácil mudança de sua composição, permitindo o controle de suas propriedades (FERGUS, 2005).

### 2.3.3 Catodo

O catodo é o responsável pela redução eletroquímica do  $O_2$  a  $O^{2-}$ .



Como mostra a equação 2.1, esta reação eletroquímica envolve uma complexa interação entre espécies eletrônicas, iônicas e moleculares (Adler, Lane e Steele, 1996). Por isto, o catodo deve apresentar condutividade mista, para que seja capaz de conduzir os elétrons vindos do circuito externo e também conduzir a espécie iônica ( $O^{2-}$ ) para o eletrólito. Outras características deste eletrodo são: porosidade adequada para permitir a permeabilidade do gás oxigênio, o CET compatível com os demais componentes da célula, estabilidade química e eletroquímica em atmosfera oxidante e, principalmente, elevada atividade catalítica na reação de redução do oxigênio (JACOBSON, 2009).

A Manganita de Lantânio dopada com Estrôncio (LSM) já foi o material mais utilizado como catodo, tendo sido atualmente substituída pela Cobaltita Férrica de Lantânio dopada com Estrôncio (LSCF). Esses materiais cerâmicos são derivados da Manganita de Lantânio ( $LaMnO_3$ ), que por serem dopados com estrôncio por exemplo, apresentam um aumento de sua condutividade eletrônica. Esse fenômeno também ocorre com a substituição do manganês pelo ferro e/ou cobalto. Entretanto, essas mudanças provocam o aumento do CET do material e reações interfaciais com o eletrólito (TSIPIS e KHARTON, 2011).

### 2.3.4 Eletrólito

Os eletrólitos ideais devem ser condutores iônicos e isolantes eletrônicos. O eletrólito usado em PaCOS desempenha três funções essenciais no funcionamento: separar os reagentes, impedir o fluxo interno de corrente elétrica e conduzir os portadores de carga ( $O^{2-}$ ) provenientes do catodo para o anodo (JACOBSON, 2009).

Para desempenhar essas funções, os materiais utilizados como eletrólito devem apresentar algumas características, tais como: alta condutividade iônica, mínima condutividade elétrica, estabilidade química em ambientes oxidante e

## CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

reductor, estabilidade cristalográfica na temperatura de uso, alta densificação e CET compatível com os outros componentes da célula (FERGUS, 2006).

O principal composto utilizado como eletrólito de PaCOS é o óxido de zircônia estabilizada com óxido de ítria (YSZ),  $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}$ . O óxido de ítria é adicionado com o objetivo de estabilizar a zircônia na fase cúbica, já que nesta fase este material apresenta uma maior condutividade iônica e também uma melhor estabilidade mecânica quando comparado com as fases monoclinica e tetragonal. Outra função deste óxido é aumentar o número de vacâncias de oxigênio no eletrólito (FERGUS, 2006).

A elevada temperatura de operação das PaCOS é o principal fator prejudicial ao seu desenvolvimento e aplicação, uma vez que aumenta o custo de operação, diminui a vida útil da célula e limita as opções de materiais. Esta barreira está intimamente relacionada à espessura e a resistência ôhmica do eletrólito (figura 2.5). Para contornar este problema, eletrólitos finos de YSZ, na ordem de 5 a 20  $\mu\text{m}$ , são depositados sobre o anodo (WACHSMAN e LEE, 2011).

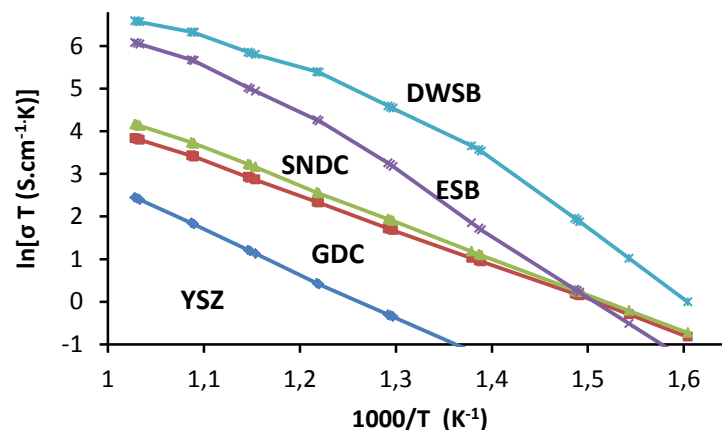


Figura 2.5 – Comparação da condutividade iônica de vários tipos de eletrólitos. Óxido de bismuto estabilizado com disprosio e tungstênio (DWSB), óxido de bismuto estabilizado com érbio (ESB), óxido de cério dopado com samário e neodímio (SNDC), óxido de cério dopado com gadolínio (GDC) e óxido de zircônia estabilizado com ítria (YSZ) (WACHSMAN e LEE, 2011).

## CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

Outros materiais têm sido adotados como eletrólitos, por exemplo, cério dopado com gadolínio (GDC) e os óxidos de bismuto estabilizados. Essas cerâmicas têm condutividade iônica maior que a do YSZ na mesma temperatura de operação como pode ser observado na figura 2.5, entretanto, esses materiais não apresentam a mesma estabilidade química. (WACHSMAN e LEE, 2011; SHAO, ZHOU e ZHU, 2012).

### 2.3.4 Anodo

Em uma PaCOS, o anodo é o responsável pela oxidação do combustível usado para alimentar a célula. Os elétrons gerados nesta reação devem ser capazes de percorrê-lo e alcançar o circuito externo. Neste eletrodo também será formado o subproduto da reação eletroquímica, que deve ser facilmente eliminado para o ambiente (JIANG e CHAN, 2004).

Os requisitos para o anodo desempenhar suas funções são: alta atividade catalítica para prover a reação de oxidação e reforma do combustível, condutividade iônica e eletrônica elevada na temperatura de operação para permitir o fluxo de íons  $O^{2-}$  vindo do eletrólito e o fluxo dos elétrons para o circuito externo, e porosidade entre 30 e 50 % para permitir o fluxo do gás combustível e a eliminação dos subprodutos. Além disso, o anodo deve ser inerte em atmosfera redutora, apresentar estabilidade cristalográfica na temperatura de operação e CET semelhante aos demais componentes da pilha (ZHU e DEEVI, 2003).

Os metais caracterizam-se como excelentes condutores eletrônicos, alguns como Ni, Fe, Co, Pt, Mn e Ru, exibem uma alta atividade eletrocatalítica para a reação de oxidação do hidrogênio. O Ni apresenta a melhor relação custo benefício dentre os metais citados. No entanto, o uso de metais puros como anodo é inviável devido ao elevado CET e a temperatura de sinterização próxima a de operação das PaCOS (JIANG e CHAN, 2004).

O compósito Ni/YSZ é atualmente o mais comumente aplicado como anodo em PaCOS. Este compósito cerâmica/metal denominado cermet, é obtido por meio da redução do NiO/YSZ *in situ*, sob atmosfera de hidrogênio. O Ni atua como catalisador para a reação de oxidação e tem uma alta condutividade elétrica ( $1,38 \times$

## CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

$10^6 \text{ Scm}^{-1}$  a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Porém, a temperatura de sinterização próxima a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  resulta em aglomeração e perda de condutividade. Outro fator preocupante é o CET de  $13,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , enquanto que o eletrólito de YSZ é de  $10,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (JIANG e CHAN, 2004). Esta diferença resulta em descolamento da camada de eletrólito sobre o anodo. Assim, a introdução do YSZ na composição do anodo promove uma diminuição na diferença entre os CET térmica do anodo e do eletrólito e diminui a formação de aglomerados de níquel devido à sinterização, já que o YSZ recobre as partículas de níquel dispersando-as (SINGHAL, 2000).

A incorporação de YSZ resulta também no aumento do número de sítios ativos que promovem a reação de oxidação. Estes sítios catalíticos são regiões presentes no anodo e no catodo, onde há o encontro do condutor iônico com a fase metal condutora eletrônica e a fase gás que são chamadas de regiões de contato triplo (TPB). A princípio, esta região estaria limitada à interface eletrodo/eletrólito, mas com a introdução do YSZ ela se estende por todo o eletrodo (figura 2.6) (WACHSMAN e LEE, 2011).

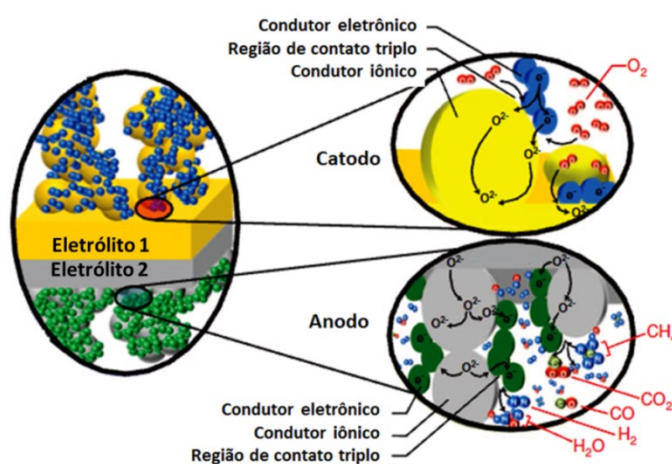


Figura 2.6 – Esquema ilustrando a região de contato triplo. Adaptado de (WACHSMAN e LEE, 2011).

As regiões de contato triplo são essenciais para as reações eletroquímicas, pois quanto maior o seu comprimento melhor o desempenho da célula. Para aumentar o comprimento das TPBs uma fina camada de anodo, formada por pequenas partículas de Ni e YSZ e com porosidade entre 10 e 30 %, é colocada entre o anodo suporte e o eletrólito. Esta camada, denominada anodo funcional (AF)

## CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

promove uma rápida cinética de transferência de carga. Ademais, por ser mais densa que o anodo suporte, o CET do AF é mais próximo ao do YSZ, o que melhora a adesão entre o eletrólito e o anodo. Entretanto, a menor porosidade traz um aumento na resistividade do anodo, devido à diminuição da difusão dos gases. Logo na confecção da célula, a espessura desta camada deve ser determinada considerando estes dois fatores: o aumento das TPBs e a diminuição da difusão dos gases (PARK *et al.*, 2012).

Apesar do anodo fabricado em cermet de Ni/YSZ ser o mais utilizado na PaCOS, este se mostra ineficiente na oxidação de outros combustíveis como o gás natural e o etanol. Estes combustíveis contêm traços de enxofre, o que provoca degradação do cermet. Além disso, a oxidação direta dos hidrocarbonetos provoca a deposição de carbono sobre a superfície do Ni, o que inibe a atividade catalítica do mesmo (ZHU e DEEVI, 2003). Na busca de materiais mais resistentes a deposição de carbono, as pesquisas se concentram principalmente na substituição do óxido de zircônia pelo óxido de cério e pela substituição do níquel pelo cobre (JIANG e CHAN, 2004).

### 2.4 Colagem de fita (*Tape Casting*)

Há diversas técnicas de produção de anodos cerâmicos. As técnicas mais empregadas são: prensagem, serigrafia, compactação por rolos e colagem de fitas. Para a escolha da técnica deve ser levado em conta, dentre outros fatores, a configuração da pilha (planar ou tubular), a forma (quadrada ou circular), área superficial e principalmente a sua aplicação. Dentre as técnicas citadas a colagem de fita é a que apresenta a melhor relação custo-benefício quando se quer produzir células finas, planas e com área superficial extensa. (SHEN *et al.*, 2012). Este tipo de células é empregado na montagem de PaCOS para protótipo de alta potência.

A colagem de fitas (*tape casting*) foi desenvolvida durante a segunda guerra mundial e proporcionou um grande avanço na produção de fitas cerâmicas finas e planas. A principal faixa de espessura das fitas produzidas é de 0,005 a 1,25 mm. Nesta faixa, estas fitas têm diversas aplicações na indústria, tais como na produção de capacitores de multicamadas, substratos para circuitos eletrônicos e células

## CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

fotovoltaicas. Por serem muito finas e com área superficial extensa elas são consideradas essencialmente bidimensionais (MISTLER e TWINAME, 2000).

O processo de formação da fita inicia-se com a produção da suspensão, também chamada de barbotina, que é composta pelos pós cerâmicos, solventes e aditivos. Este fluido viscoso é então vertido em um reservatório. No fundo do reservatório existe uma abertura determinada pela altura da lâmina niveladora (*doctor blade*) que pode ser ajustada pelos reguladores (micrômetros). Sob o reservatório move-se uma esteira em processo contínuo a velocidade constante, onde é depositada a barbotina e formada a fita (HOTZA, 1997). A fita permanece dentro da câmara de secagem até a evaporação do(s) solvente(s). Após a secagem, ela estará flexível, podendo ser enrolada para armazenamento ou cortada em qualquer formato, e em seguida calcinada e sinterizada (MISTLER e TWINAME, 2000). A figura 2.7 ilustra o aparelho de colagem de fitas.

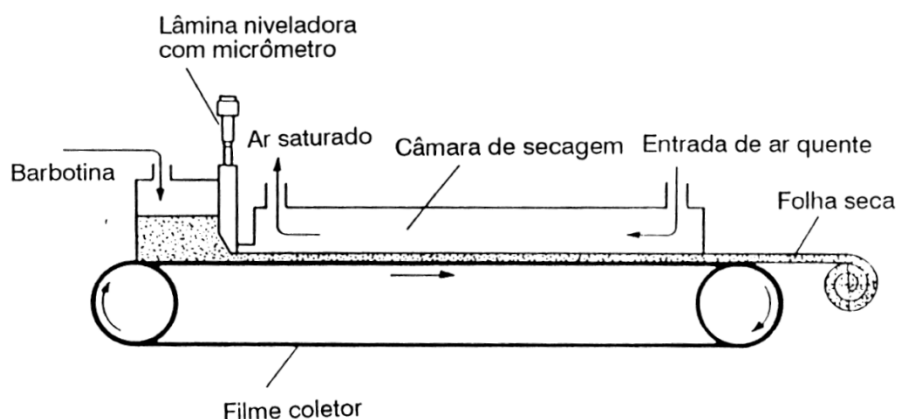


Figura 2.7 – Equipamento de processo contínuo de colagem de fita (HOTZA, 1997).

Os equipamentos de colagem de fita (*Tape cast Machine*) estão disponíveis no mercado em diversos tamanhos e formas, que atendem desde a escala laboratorial à industrial. As câmaras de secagem têm sido construídas com largura de 10 a 125 cm e comprimento varia de 2 a 38 m (HOTZA, 1997). A esteira onde é depositada a suspensão é composta por um filme coletor feito de material inerte à suspensão, na maioria dos casos são empregados poliésteres (MISTLER e TWINAME, 2000).

## CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

A altura da lâmina niveladora, a velocidade da esteira, o nível da suspensão dentro do reservatório, a temperatura e saturação da câmara de secagem e a utilização de ar quente durante a secagem da fita são os principais fatores que podem ser otimizados durante a operação da máquina de colagem, para se obter fitas verdes com as propriedades desejadas tais como: espessura uniforme, livre de trincas, furos e rugosidade.

A espessura da fita é influenciada pela altura da lâmina niveladora, pela velocidade da esteira, pelo nível de suspensão do reservatório (pressão) e pela temperatura na câmara de secagem. O aumento da velocidade da esteira e da temperatura na câmara de secagem promove a diminuição da espessura da fita, enquanto que o aumento da altura da lâmina niveladora e do nível de suspensão do reservatório promove o aumento da espessura (CASTRO, 2013).

A etapa de secagem é uma das mais importantes na obtenção da fita. Por questões de custo e tempo, a princípio uma rápida secagem seria o ideal. No entanto, a eliminação muito rápida do(s) solvente(s) promove uma série de defeitos que inviabilizam o uso da fita. O aparecimento de trincas, furos e rugosidade em sua superfície são os mais comuns. Estes defeitos podem ser evitados com o controle do ambiente da câmara de secagem. Os procedimentos mais comuns são a saturação da câmara com o(s) solvente(s) e a passagem de fluxo de ar quente. Essas ações promovem uma evaporação gradual do solvente o que diminui a ocorrência dos defeitos citados (MISTLER e TWINAME, 2000).

### 2.5 Suspensão

Apesar de os parâmetros do equipamento de colagem influenciarem as características da fita, o controle das propriedades da barbotina é fundamental na obtenção das peças cerâmicas. Estas propriedades, tais como a viscosidade e densidade do filme, são dependentes do tipo e quantidade de materiais que constitui a suspensão. Em geral as suspensões são formadas pelos pós, dispersantes, ligantes, plastificantes, antiespumante, formadores de poros e solventes. A seguir, serão apresentados alguns conceitos básicos referentes aos componentes da suspensão.

### 2.5.1 Pós

Os pós cerâmicos ou cermet são os principais componentes da suspensão, uma vez que, após a secagem ocorrerá à calcinação e todos os outros componentes serão eliminados. Assim, a caracterização dos pós é importante na técnica de colagem de fitas. O tamanho médio das partículas e a sua distribuição, área superficial e traços de impurezas são alguns dos parâmetros a serem avaliados. Essas características também irão determinar o tipo de aditivos a ser usado. Em geral a quantidade de pós na suspensão é de 40 a 50 % em massa (MISTLER e TWINAME, 2000).

### 2.5.2 Dispersantes

Quando partículas individuais dos pós estão próximas, elas tendem a se juntar e formar aglomerados. As partículas devem ser distribuídas na suspensão de modo homogêneo, para isto, o espaço entre elas deve ser ocupado pelo fluido composto por solventes e aditivos. Os dispersantes são adicionados à suspensão para evitar a aglomeração dos pós (DIAS e SOUZA, 2008). Eles recobrem a superfície das partículas e as mantêm numa suspensão estável na barbotina. O uso do dispersante permite o aumento da carga de sólido na suspensão sem que ocorra um aumento acentuado da viscosidade e também permite a diminuição da quantidade de solvente, o que promove a secagem mais rápida da suspensão (MISTLER e TWINAME, 2000).

Este agente atua de modo a incrementar as interações repulsivas entre as partículas. Dependendo das características físico-químicas do dispersante, ele pode agir por meio de dois mecanismos: repulsão iônica e impedimento estérico. A repulsão iônica é resultante das cargas aderidas na superfície da partícula, enquanto o impedimento estérico é devido às interações físicas entre os dispersantes adsorvidos na partícula. A combinação de ambos os mecanismos pode ocorrer, sendo denominada estabilização eletroestérica.

Óleo de peixe (mistura de ácidos graxos) e éster de ácido fosfórico são os dispersantes mais utilizados em barbotinas não aquosas. Estes compostos já apresentam efeito dispersivo adequado em pequenas quantidades (3 mL/100 g de

pó). Enquanto o primeiro atua predominantemente por meio do mecanismo de impedimento estérico, o segundo atua pelos dois mecanismos (HOTZA, 1997).

### 2.5.3 Ligantes

O ligante é o mais importante aditivo usado na produção da suspensão, por isso é o segundo componente a ser escolhido para a formulação da barbotina. Ele é o responsável por manter os outros componentes juntos formando uma rede. Essencialmente, a fita verde, isto é, antes da calcinação, é uma rede polimérica impregnada com uma grande quantidade de sólidos cerâmicos. O ligante tem grande influência nas propriedades mecânicas da folha cerâmica, como resistência, flexibilidade e durabilidade (MISTLER e TWINAME, 2000; DIAS e SOUZA, 2008).

O ligante deve ser compatível com os outros componentes e promover a estabilização da suspensão. Ele deve atuar como lubrificante entre as partículas quando a suspensão estiver sendo depositada e após a secagem forma o esqueleto da folha cerâmica. Uma quantidade mínima de resíduo deve ser gerada durante a queima da fita verde. Ademais, deve ser efetivo em baixas concentrações (<10 % m/m) (HOTZA, 1997; DIAS e SOUZA, 2008). Há um grande número de ligantes disponível no mercado, sendo muitos derivados dos polivinils e dos poliacrilatos. Para barbotinas não aquosas os principais ligantes utilizados são o polivinilbutiral (PVB) e polimetilmetacrilato (PMMA), enquanto para as aquosas são empregados metilcelulose (MC) e polivinilálcool (PVA) (MISTLER e TWINAME, 2000).

### 2.5.4 Plastificantes

O objetivo da adição dos plastificantes é tornar as fitas cerâmicas flexíveis a ponto de serem dobradas sem quebrar. A maioria dos ligantes poliméricos utilizados na formação das fitas formam folhas cerâmicas duras e quebradiças. O plastificante dissolve os ligantes e melhora a distribuição destes na barbotina. Após a evaporação dos solventes a cadeia polimérica formada pelo ligante estará rodeada pelo plastificante. Esta configuração permite o movimento do polímero dentro da fita, sem que ocorram quebras ou rachaduras (MISTLER e TWINAME, 2000). Os

## CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

plastificantes mais usados são os glicóis, como o polietilenoglicol (PEG), glicerina, e ftalatos, como dibutil ftalato (DBF).

### 2.5.5 Formadores de poros

Durante o processo de secagem, a evaporação dos solventes deixa espaços vazios na fita. Parte desses espaços desaparece devido à retração da fita, enquanto outros permanecem como poros. Durante a calcinação e a sinterização a porosidade da fita diminuiu consideravelmente, no entanto para algumas aplicações, tais como filtros cerâmicos, biocerâmicas e eletrodos de PaCOS, é necessária a utilização de cerâmicas porosas (LI, FU e SU, 2012).

Formadores de poros são adicionados à suspensão para se obter fitas cerâmicas com a porosidade na faixa desejada. A eliminação destes compostos durante a calcinação da fita forma os poros. Eles devem ser quimicamente inertes em relação aos outros componentes da barbotina e não deixar nenhum resíduo após o processo de calcinação. Ele deve ser distribuído uniformemente por toda a suspensão e não formar aglomerados. Amido de arroz, grafite e negro de fumo são alguns dos compostos utilizados como formadores de poros (SANSON, PINASCO e RONCARI, 2008).

### 2.5.7 Antiespumante

Os compostos que formam a suspensão são misturados em moinho, à temperatura ambiente, por 8 a 48 horas, dependendo do processo. Durante esta etapa, parte do solvente se vaporiza e mistura com o ar presente no interior do jarro. Essa mistura gasosa solubiliza no seio da suspensão e forma bolhas de ar. Durante o processo de secagem ocorre à difusão das bolhas para o ambiente, este processo tem como consequência a formação de furos e trincas na fita. Em geral, por se tratar de um mistura homogênea, esses defeitos aparecem por toda a fita inviabilizando seu uso (MISTLER e TWINAME, 2000).

Os antiespumantes são utilizados para evitar a formação das bolas de ar no interior da suspensão. Outras medidas como o descanso da suspensão e a aplicação de vácuo geralmente são feitas em conjunto para garantir a saída de todo

## CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

o ar antes da colagem da fita (SANTANA, 2008). Derivados poliméricos como blendas poliméricas de ácidos graxos e n-octanol são os principais agentes descritos na literatura. A faixa de aplicação destes compostos é de 0,05 a 1 % m/m (CHANG *et al.* 2010; GOMES, 2008).

### 2.5.6 Solventes

Os solventes são utilizados para dissolver os aditivos adicionados à barbotina e distribuí-los de forma homogênea. Eles devem ser quimicamente inertes em relação aos pós cerâmicos (HOTZA, 1997). A maioria das barbotinas é formulada com solventes orgânicos. Porém, por questões ambientais e de saúde, o número de trabalhos utilizando solventes aquosos têm aumentado (WANG *et al.*, 2011).

Os solventes devem evaporar rapidamente e ter baixa viscosidade para tornar a suspensão fluida. Na maioria das publicações nota-se o uso de mistura binária de solventes. Esta medida tem como principal vantagem o aumento da capacidade de dissolver os compostos. Outra vantagem está no controle da velocidade de secagem do filme. O uso de solventes muito voláteis promove uma secagem irregular do filme, fazendo com que a parte superior seque primeira, formando uma camada superficial. Então, parte do solvente retido no interior do filme forma bolhas de vapor que provocam o surgimento de trincas e até quebra da fita de anodo resultante (MISTLER e TWINAME, 2000).

Várias misturas de solventes têm sido relatadas na produção de fitas de anodo, como por exemplo: metiletilcetona/etanol, etanol/butanona, metiletilcetona/tolueno entre outras. O uso de misturas azeotrópicas também tem sido mencionado. Os azeotrópicos trazem como vantagem a permanência da estequiometria química da barbotina durante a secagem. A seleção do solvente a ser utilizado é limitada pela escolha dos outros aditivos (MISTLER e TWINAME, 2000).

De acordo com a função de cada componente na barbotina, verifica-se que a ordem de adição é fundamental para garantir a homogeneidade do meio. Inicialmente deve-se adicionar o pó junto com o dispersante, os solventes e o formador de poros. Esta medida impede a competição pela superfície das partículas

## CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

cerâmicas e permite produzir uma suspensão mais uniforme. O plastificante deve ser adicionado antes do ligante, já que o primeiro é responsável pela dissolução do segundo. Em geral, o antiespumante é o último agente a ser adicionado (HOTZA, 1997).

### 2.6 Sinterização

O processo de fabricação de materiais cerâmicos é basicamente constituído pelas etapas de obtenção do pó, conformação, sinterização e acabamento final. Dentre estas etapas, a sinterização promove alterações bastante significativas ao produto cerâmico, tais como redução na área específica total, redução no volume aparente total, aumento da resistência mecânica e condutividade térmica (VAN VLACK, 1973). A adaptação de um dado material ao processo de sinterização é dependente de características como tamanho, granulometria, densidade aparente e teor de contaminantes.

As partículas empregadas na sinterização apresentam tamanho na faixa de 0,1 a 500  $\mu\text{m}$ . Partículas muito pequenas ( $< 0,5 \mu\text{m}$ ) são bastante reativas, pois possuem um alto quociente área/volume, o que resulta na incorporação de gases e outros contaminantes e até em ignição espontânea (piroforicidade), que é frequente em amostras metálicas. A distribuição de tamanho (granulometria) também afeta o comportamento do material durante a sinterização. Partículas de tamanhos diferentes tendem a ser mais bem empacotadas e formar cerâmicas mais densas após a sinterização. Logo, a conformação exerce uma grande influência no processo de sinterização (SILVA e ALVES JÚNIOR, 1998).

A sinterização é um tratamento térmico que liga as partículas e forma uma estrutura sólida coerente, via eventos de transporte de massa que ocorrem em escala atômica. Ela ocorre quando as partículas estão em estreito contato entre si e a temperatura do sistema supera 80 % da temperatura de fusão do material. A força impulsora da sinterização é a redução da energia livre total (equação 2.2),  $\Delta G_t$ , que ocorre devido à diminuição da área total.

$$\Delta G_t = \Delta G_v + \Delta G_b + \Delta G_s \quad (2.2)$$

## CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

Em que,  $\Delta G_v$ ,  $\Delta G_b$  e  $\Delta G_s$  representam a variação da energia livre associada ao volume, contorno de grão e área de superfície, respectivamente.

Conceitualmente a sinterização pode ser dividida em estágio inicial, intermediário e final. No estágio inicial as partículas em contato começam a formar os “pescoços” entre si. Neste estágio, as diferenças de curvatura provocam diferença de tensões entre a superfície do pescoço e o contorno de grão, induzindo a diferentes concentrações de vacância (YOSHITO, 2011). Ocorre então, um fluxo de matéria da região de menor para a de maior vacância, ou seja, de convexa para côncava (figura 2.8, figura 2.9b). Este transporte pode ser acelerado por meio do aumento da temperatura.

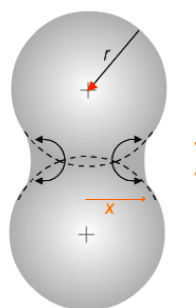


Figura 2.8 – Formação do pescoço de sinterização com contração das partículas.

A figura 2.9 ilustra todas as etapas de sinterização, a partir do contato entre as partículas, 2.9a, passando pelo estágio inicial, 2.9b, estágio intermediário 2.9c, e estágio final, 2.9d. No estágio intermediário serão definidas as propriedades e a microestrutura do material sinterizado (figura 2.9c). Nesta etapa ocorre a aproximação dos centros das partículas formando uma rede de poros cilíndricos e interconectados. Ao final desta etapa inicia-se o crescimento dos grãos (coalescência). O estágio final é representado pela presença de poros fechados e esféricos, apresentando uma pequena densificação, resultado dos eventos de coalescência (figura 2.9d).

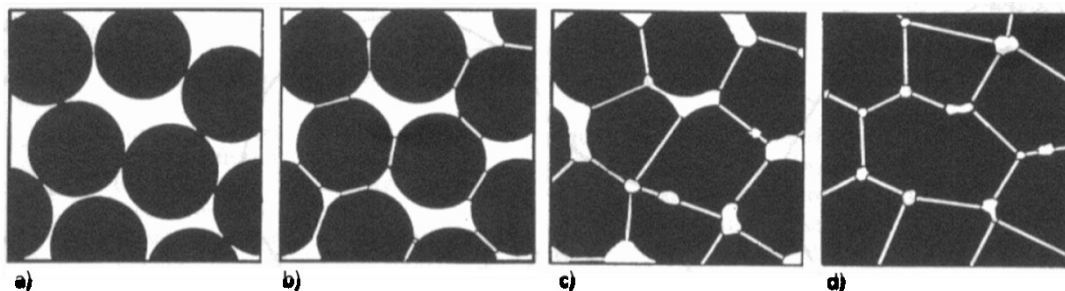


Figura 2.9 – Representação geral da estrutura dos poros e grãos durante as etapas de sinterização.

A temperatura de sinterização é determinada pela temperatura de calcinação. Nesta etapa (calcinação) ocorrem mudanças na distribuição de partícula e área superficial específica. Nos compósitos de anodo o YSZ não tem alteração significativa no estágio de calcinação, uma vez que o mesmo é preparado em temperaturas superiores as dos outros constituintes do anodo. Neste caso o NiO é o responsável pela variação nos valores de densidade a verde, tamanho de partícula e morfologia do pó (YOSHITO, 2011).

Alguns estudos apontam que quando a temperatura de sinterização do anodo atinge 1350 °C, o compósito apresenta microestrutura adequada, onde os grãos de YSZ estão uniformemente dispersados sobre as partículas de NiO. Em temperaturas superiores a 1350 °C nota-se o crescimento dos grãos de NiO e YSZ, fato que prejudica a formação das TPBs após a redução (FUKUI *et al.*, 2002).

### 2.7 Desempenho eletroquímico das PaCOS

A equação química global do processo de funcionamento das PaCOS é:



O potencial teórico de equilíbrio nessas condições pode ser obtido pela equação 2.4:

$$E^\circ = \frac{\Delta G^\circ}{nF} \quad (2.4)$$

Em que,  $\Delta G^\circ$  é a variação da energia livre de Gibbs da reação no estado padrão, e representa o trabalho elétrico máximo que uma reação eletroquímica pode

## CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

realizar,  $F$  é a constante de Faraday ( $96500 \text{ Cmol}^{-1}$ ) e  $n$  é o número de mols de elétrons transferidos (Skoog, Crouch e Holler, 2009). O potencial de uma célula é próximo a 1,1 V quando não há passagem de corrente ou potencial de circuito aberto OCP. No entanto, quando a pilha está em funcionamento, o potencial útil é dado por:

$$V = E^\circ - IR - \eta_c - \eta_a \quad (2.5)$$

Em que,  $I$  é a corrente que passa pela célula,  $R$  é a resistência elétrica da célula e  $\eta_c$  e  $\eta_a$  são as perdas de polarização associadas com o catodo e anodo, respectivamente. A perda de potencial devido à resistência interna da célula é referente às resistências do eletrólito e dos eletrodos, sendo a maior contribuição do eletrólito (ZHU e DEEVI, 2003).

A resistência elétrica do anodo é composta essencialmente da resistência interna, resistência de contato, resistência de polarização por concentração e resistência de polarização por ativação. A resistência interna é a oposição ao transporte de elétrons dentro do anodo, que está relacionada à resistividade elétrica e espessura do anodo. A resistência de contato é devido à fraca aderência entre o anodo e o eletrólito. A polarização por concentração é decorrente da dificuldade dos gases fluírem através dos poros do eletrodo. Este fenômeno está ligado à microestrutura do eletrodo, especificamente, a sua porosidade, ao tamanho dos poros e sua tortuosidade. A polarização por ativação está associada ao processo de transferência de carga que depende da extensão da região de contato triplo (TPB) (ZHU e DEEVI, 2003; ARIAS, 2012).

A técnica de espectroscopia de impedância permite identificar o tipo de perda e sua magnitude. O resultado obtido ao realizar uma medida de impedância pode ser expresso na forma de diagramas de Nyquist. A interpretação destes diagramas permite uma melhor compreensão dos fenômenos eletroquímicos que ocorrem nos eletrodos, eletrólito e nas interfaces eletrodo/eletrólito (ARIAS, 2012).

## CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 Síntese dos pós cerâmicos

A produção de células de anodo para uso em pilhas a combustível de óxido sólido é composta por diversas etapas. Dentre as quais, a obtenção do filme cerâmico (fita) e o tratamento térmico são as mais importantes. Neste capítulo serão descritos materiais e métodos utilizados na fabricação e caracterização das células de anodo. A figura 3.1 mostra, de forma esquemática, as etapas seguidas para a fabricação do anodo.

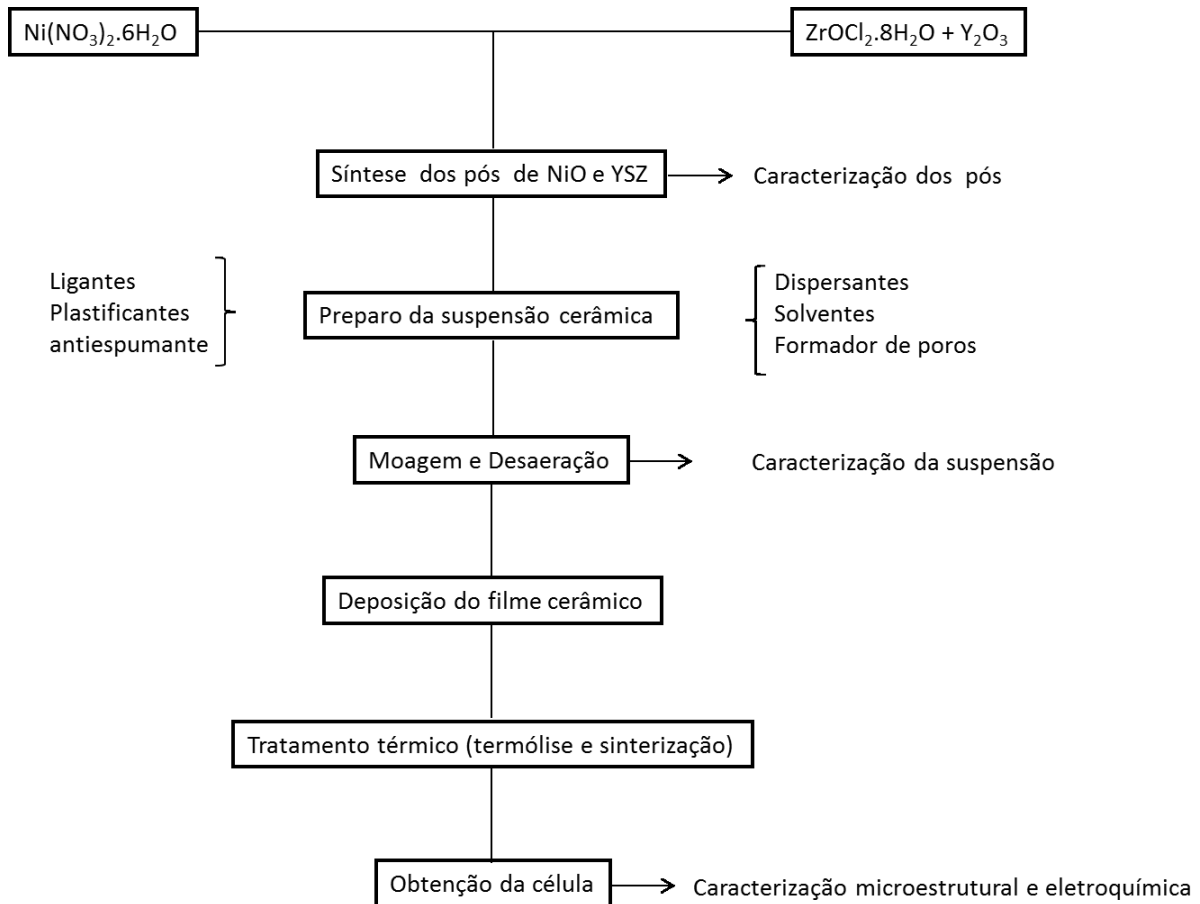


Figura 3.1 – Diagrama de blocos ilustrando as etapas seguidas para a produção de células de anodo utilizadas na montagem de pilhas a combustível de óxido sólido.

### 3.1.1 Síntese do Óxido de níquel II (NiO)

O pó de óxido de níquel II foi obtido por meio da desidratação do nitrato de níquel hexaidratado ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Vetec). Inicialmente, preparou-se uma solução alcoólica saturada de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Esta solução foi destilada em evaporador rotatório por aproximadamente 5 horas a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , para a retirada da água de cristalização. Em seguida, secou-se o precipitado de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  em estufa a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  por 48 horas e calcinou-o em forno mufla por 6 horas a  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . O pó de NiO formado foi moído em graal e peneirado em tela de 30 mesh. A figura 3.2 mostra as etapas seguidas para a síntese do NiO.

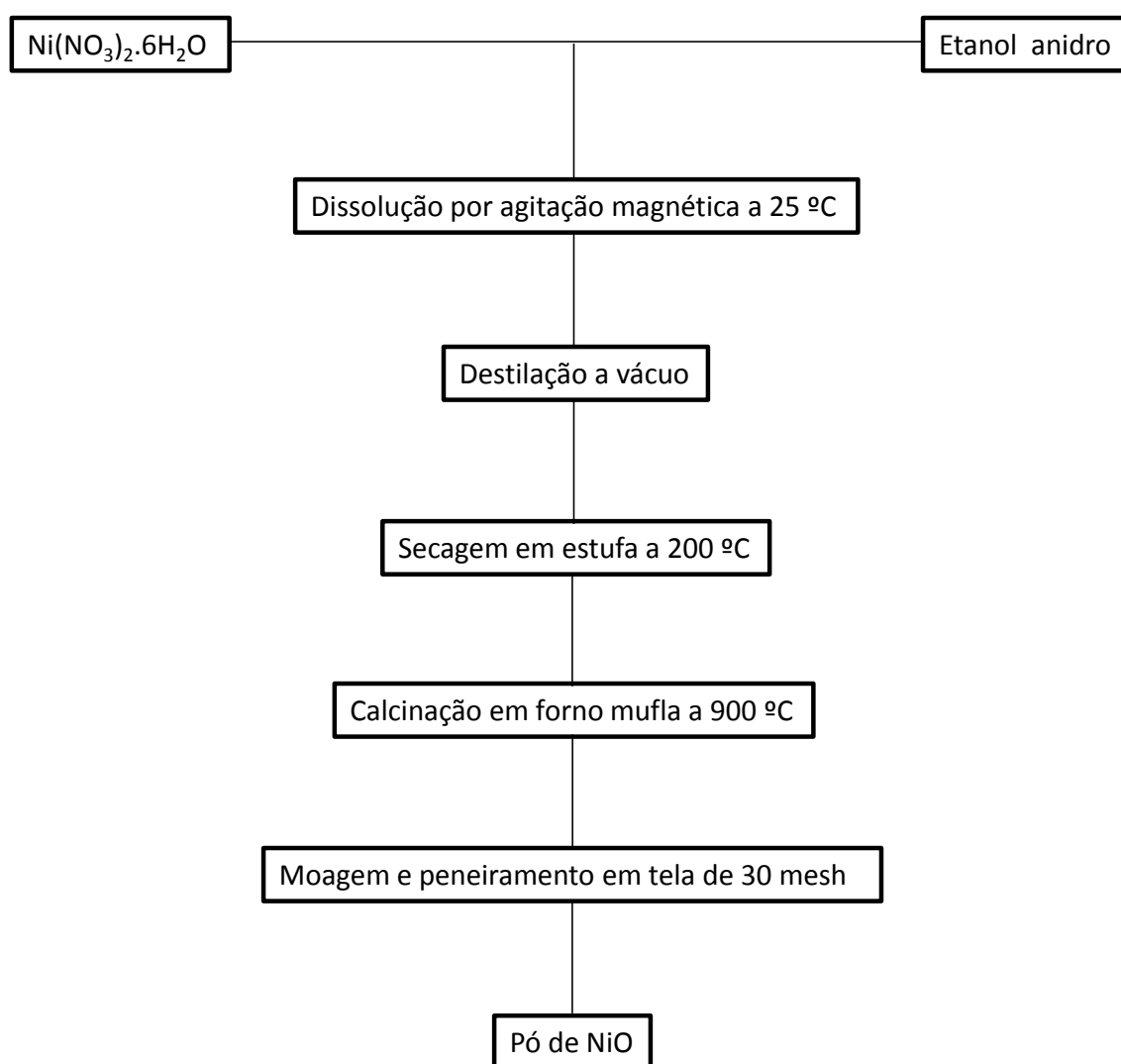


Figura 3.2 – Diagrama de blocos ilustrando as etapas de síntese do pó de NiO.

### 3.1.2 Síntese de zircônia estabilizada por ítria (YSZ).

A síntese do pó de YSZ foi realizada via coprecipitação dos óxidos de zircônia e ítria em meio básico. O óxido cloreto de zircônia octaidratado ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ , 98 %) e o óxido de ítria ( $Y_2O_3$ , 99,99 %) ambos da Sigma-Aldrich foram utilizados como materiais de partida. Inicialmente, dissolveu-se o  $Y_2O_3$  em ácido nítrico sobre aquecimento a 100 °C e agitação. A solução resultante foi misturada à solução aquosa de  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  0,1 molL<sup>-1</sup> e em seguida, fez-se a coprecipitação em meio básico (pH ≈ 10) contendo hidróxido de amônio a 3 molL<sup>-1</sup>. Lavou-se o precipitado resultante com água deionizada a fim de eliminar o cloreto presente na solução (DROŽDŽ-CIEŚLA *et al.*, 2012). Logo após, o precipitado foi congelado em nitrogênio líquido, liofilizado por 98 horas e calcinado por 6 horas a 900 °C, gerando o pó de óxido de zircônia estabilizado com 8 % mol de óxido de ítria  $(ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,08}$ . O diagrama de blocos da figura 3.3 ilustra as etapas de síntese do YSZ.

## CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

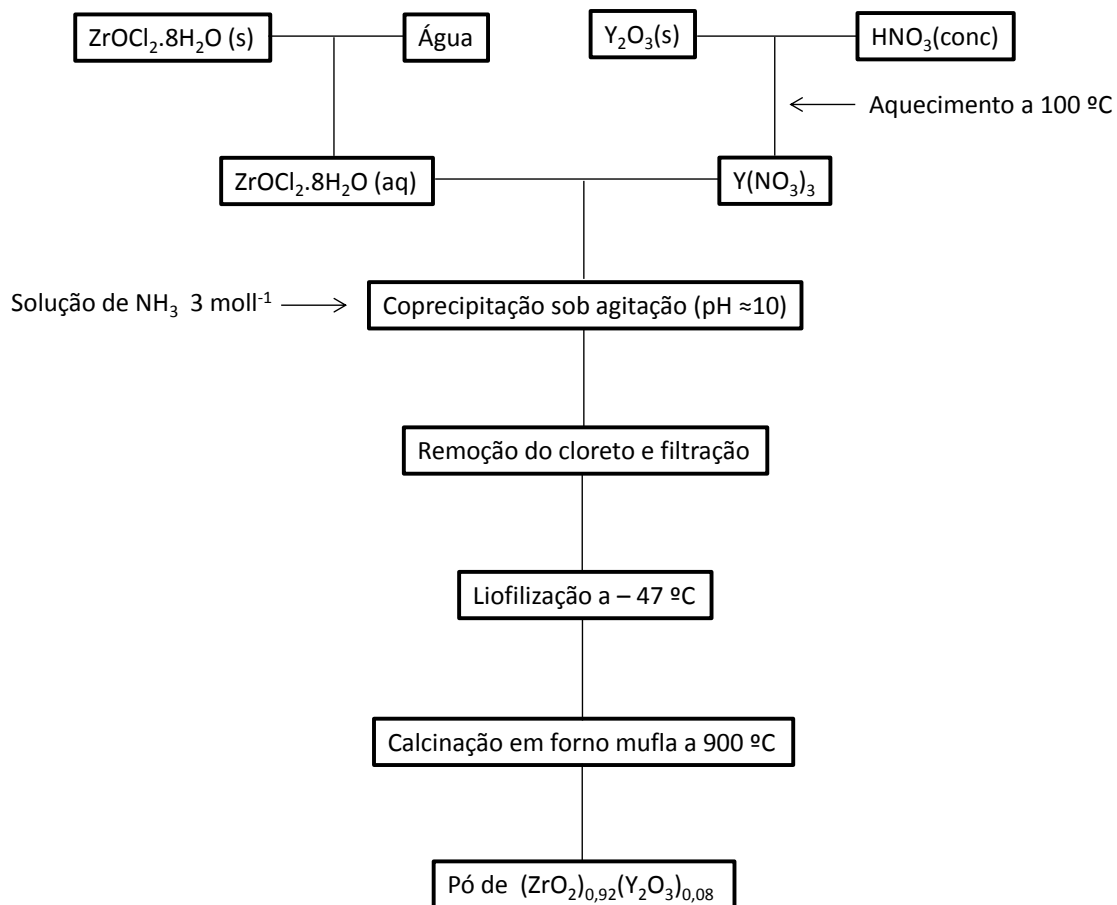


Figura 3.3 – Diagrama de blocos ilustrando as etapas de síntese do YSZ.

### 3.1.3 Caracterização dos pós cerâmicos.

Os pós de NiO e YSZ foram caracterizados pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) para determinar suas respectivas áreas superficiais específicas. O gás de N<sub>2</sub> foi utilizado como adsorbato. A análise de difração de raios-x dos pós foi realizada para determinar as fases cristalinas presentes. Determinou-se a distribuição de tamanhos das partículas por espalhamento de luz dinâmico. A análise térmica foi feita para verificar a estabilidade dos pós depois da calcinação.

### 3.2 Preparo das suspensões de anodo

Para o preparo das suspensões de anodo utilizou-se, além dos pós sinterizados, solventes, ligante, plastificantes, formador de poros e antiespumante. A carga de pó na suspensão foi de 49 % m/m, enquanto a relação NiO/YSZ manteve-se na proporção de 56/44 % m/m em todas as suspensões. A tabela 3.1 lista os

## CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

reagentes utilizados, suas respectivas funções e marcas. As quantidades dos reagentes estão descritas na tabela 3.2.

Tabela 3.1 – Componentes utilizados no preparo das suspensões de anodo, suas funções e marcas.

Componentes	Função	Marca
NiO/YSZ	Pó precursor para Anodo	-
<i>Carbon Black</i>	Formador de poros	Quimiesp
Álcool Etílico	Solvente	Vetec
Metiletilcetona (MEK)	Solvente	Vetec
Óleo de Peixe (MFO)	Dispersante	Sigma Aldrich
Triton X	Dispersante	Sigma Aldrich
Polivinil Butiral (PVB)	Ligante	Sigma Aldrich
Polietilenoglicol (PEG)	Plastificante	Synth
Dibutilftalato (DBF)	Plastificante	Synth
N-octanol	Antiespumante	Sigma Aldrich

A elaboração da suspensão iniciou-se com a mistura dos pós de NiO, YSZ e *Carbon black* junto com os solventes e os dispersantes em moinho de bolas por 4 horas a 200 rpm. Este procedimento teve como objetivo homogeneizar os pós. Em seguida, o ligante, os plastificantes e o antiespumante foram adicionados à mistura, que novamente foi homogeneizada em moinho de bolas por mais 8 horas na mesma rotação. Ao final desta etapa, transferiu-se a suspensão para um moinho de roletes, onde permaneceu por 15 horas a 170 rpm.

A suspensão formada foi vertida em frasco de vidro, onde se realizou a etapa de desaeração. Esta etapa consistiu em deixar a mistura em descanso por 24 horas e durante este período fez-se desaerações a vácuo (560 mmHg) em intervalos regulares. Para isso, o frasco foi posto dentro de um dessecador previamente conectado a uma bomba de vácuo. Inicialmente, agitou-se a suspensão com um bastão de vidro para dissolver a película que se forma na superfície e facilitar a saída do ar do seu interior. Em seguida, fez-se o vácuo por 2 minutos. Este procedimento foi repetido por até oito vezes dependendo do tipo de suspensão,

### CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

conforme será descrito a seguir e cujo resumo encontra-se na tabela 3.2. Após esta etapa, fez-se novamente uma homogeneização em moinho de roletes a 60 rpm por 15 horas, seguida da colagem de fitas. A figura 3.4 mostra um diagrama de blocos das etapas de preparo. As metodologias empregadas nas sínteses dos pós, bem como os materiais utilizados na composição das suspensões baseiam-se em trabalhos executados no laboratório LaMPaC. As principais contribuições deste trabalho estão na adição de n-octanol na composição da suspensão e no desenvolvimento do processo de desaeração.

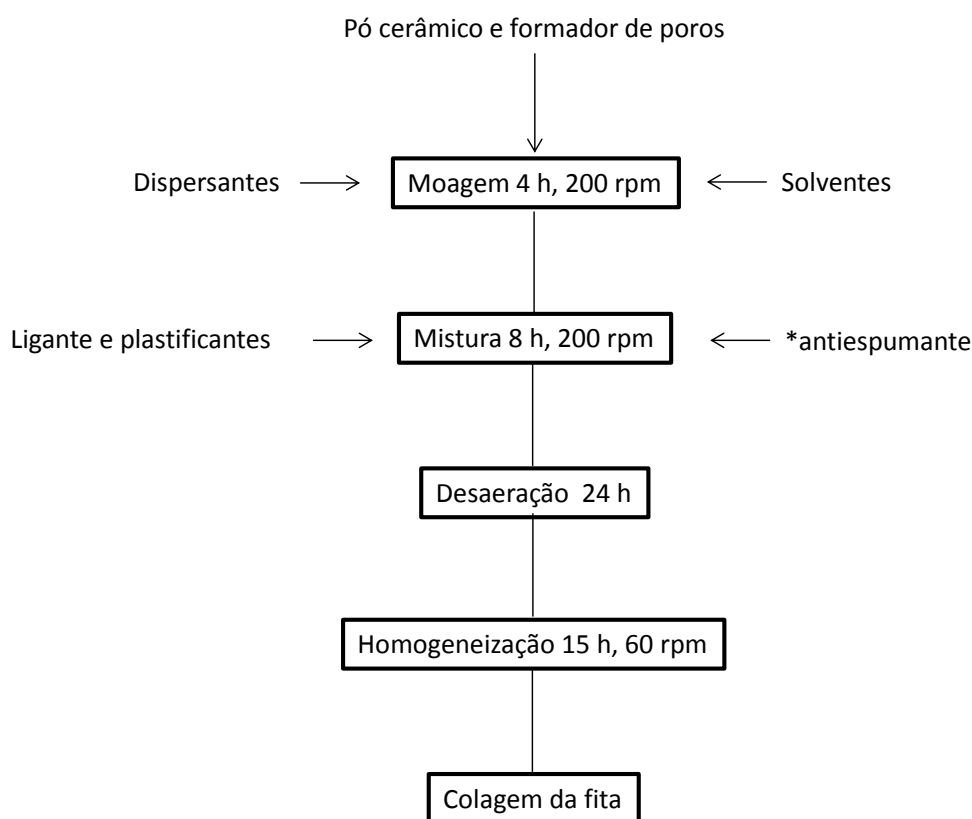


Figura 3.4 – Diagrama de blocos das etapas de preparo da suspensão.\* O antiespumante não foi utilizado em todas as suspensões (ver tabela 3.2)

Para estudar a influência do antiespumante e do processo de desaeração da suspensão e, tendo como objetivo a formação de fitas de anodo sem trincas, bolhas ou rugas, um planejamento fatorial de dois níveis e um ponto central foi montado. Os fatores estudados foram o volume de n-octanol adicionado à suspensão e o número de desaerações. Os níveis superiores (+) foram atribuídos ao volume de 2 mL de n-

### CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

octanol e a 8 desaerações, enquanto que os níveis inferiores (-) foram atribuídos ao volume de 0,8 mL de n-octanol e a zero desaeração. O ponto central (0) corresponde aos valores médios entre os níveis superiores e inferiores.

De acordo com o planejamento, prepararam-se sete suspensões (S1 a S7), sendo que três (S5 a S7) são repetições do ponto central. Deste modo, foi possível propor um modelo matemático linear para quantificar a influência de cada fator. Esse planejamento teve como resposta o número de células de anodo, com diâmetro de 106 mm, obtida a partir do *tape* de cada suspensão, após a etapa de secagem da fita. A tabela 3.2 mostra a quantidade de todos os reagentes utilizados no preparo da suspensão e destaca a quantidade de n-octanol e o número de desaeração correspondente a cada suspensão.

Tabela 3.2 – Reagentes e suas quantidades utilizadas em cada suspensão. Em destaque estão as variações no volume de n-octanol e no número de desaeração referente ao planejamento fatorial  $2^2$  com ponto central.

Materiais/ número de desaerações	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
YSZ (g)	103,44	103,44	103,44	103,44	103,44	103,44	103,44
NiO (g)	131,77	131,77	131,77	131,77	131,77	131,77	131,77
Carbon Black (g)	4,20	4,20	4,20	4,20	4,20	4,20	4,20
PVB (g)	52,0	52,0	52,0	52,0	52,0	52,0	52,0
Triton X (g) / MFO (g) (1:1)	8,40	8,40	8,40	8,40	8,40	8,40	8,40
PEG (g) /DBF (g) (1:1)	26,40	26,40	26,40	26,40	26,40	26,40	26,40
MEK/Etanol (mL) (6/4)	200	200	200	200	200	200	200
<b>n-Octanol (mL)</b>	<b>2,0(+)</b>	<b>2,0(+)</b>	<b>0,8(-)</b>	<b>0,8(-)</b>	<b>1,4(0)</b>	<b>1,4(0)</b>	<b>1,4(0)</b>
<b>Desaeração (min)</b>	<b>8(+)</b>	<b>0(-)</b>	<b>8(+)</b>	<b>0(-)</b>	<b>4(0)</b>	<b>4(0)</b>	<b>4(0)</b>

(+) nível superior, (-) nível inferior.

## CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

---

### 3.2.1 Caracterização das suspensões

Todas as suspensões foram caracterizadas segundo os seus comportamentos reológicos. Elas foram submetidas a uma taxa de cisalhamento de  $0,05 \text{ s}^{-1}$  a  $60 \text{ s}^{-1}$  e de  $60 \text{ s}^{-1}$  a  $0,05 \text{ s}^{-1}$ , as medidas foram feitas a  $19 \text{ }^\circ\text{C}$ , no aparelho Reômetro Haake Rheostress 600.

### 3.3 Produção das fitas de anodo por colagem de fitas

Após o preparo e caracterização das suspensões, estas foram submetidas ao processo de colagem de fitas, por meio do equipamento *Tape Casting Machine* TTC – 1200. Os parâmetros de colagem (tabela 3.3) foram determinados no trabalho de Castro, 2013, realizado no Laboratório de Materiais de Pilhas a Combustível (LaMPaC). Além desses parâmetros, a câmara de secagem foi saturada com os solventes, nas mesmas proporções nas quais foram utilizados no preparo da suspensão. Esta medida promove uma secagem gradual da fita e diminui o surgimento de defeitos na superfície do anodo. A figura 3.5 mostra uma visão superior e lateral de parte do *Tape Casting* durante o processo de colagem. Na parte superior da figura 3.5 a nota-se a presença das placas de Petri, onde foram adicionados os solventes para a saturação da câmara de secagem.

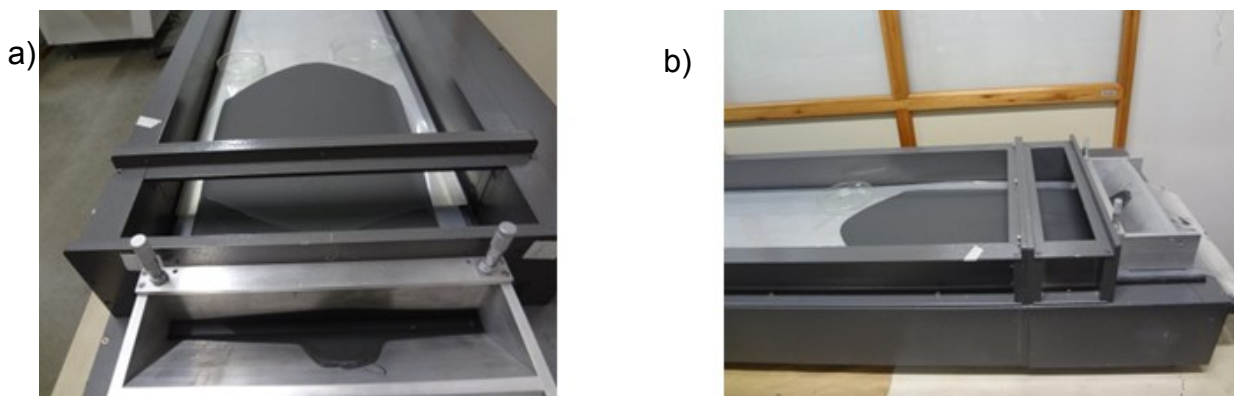


Figura 3.5 – Processo de colagem de fita de anodo a) visão superior e b) visão lateral de parte do aparelho de *Tape Casting* durante a colagem da fita de anodo.

## CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

---

Tabela 3.3 – Parâmetros utilizados na colagem de fitas de anodo (CASTRO, 2013).

Parâmetros de Colagem	
Velocidade (cm/s)	1,18
Altura do Blade (mm)	0,90
Temperatura durante a colagem (°C)	19
Temperatura durante a secagem (°C)	19
Volume da suspensão (mL)	300
Metiletilcenona/Etanol (v/v)	60/40

### 3.4 Tratamento térmico das células de anodo

Após 48 horas de secagem, as fitas de anodo foram cortadas na forma de discos com 106 mm de diâmetro e submetidos a dois tratamentos térmicos, calcinação e sinterização. As temperaturas, os tempos de aquecimento e a duração das rampas dos tratamentos térmicos foram definidos de acordo com as análises termogravimétricas de todos os componentes da suspensão e do anodo. O primeiro tratamento teve como objetivos a saída dos componentes orgânicos da fita (termólise) e o aumento de resistência mecânica da célula, necessário para o tratamento de sinterização. A sinterização definiu as propriedades mecânicas da célula e também sua microestrutura. As temperaturas e tempos de calcinação e sinterização estão listados na tabela 3.4.

## CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

Tabela 3.4 – Tratamentos térmicos dos discos de anodo.

Calcinação		Sinterização	
Faixa de Temperatura (°C)	Tempo (h)	Faixa de Temperatura (°C)	Tempo (h)
40-180	2,3	40-800	4,3
180-180	1,0	800-1100	1,0
180-400	5,5	1100-1350	3,6
400-400	1,0	1350-1350	1,0
400-600	1,0		
600-600	1,0		
600-800	1,0		
800-1100	1,0		
1100-1100	2,0		
1100-40	5,0		

Outra importante contribuição deste trabalho foi o modo de calcinação e sinterização dos anodos. Na etapa de calcinação, os discos de anodo foram postos entre duas placas de zircônia de modo que a placa superior não encostasse na célula. Para isso, pedaços de zircônia foram colocados sobre a placa suporte formando as “colunas” de sustentação para a placa superior, que fica a aproximadamente 2 mm acima da célula (LEE, MESSING e AWANO, 2008). A figura 3.6 apresenta a montagem deste suporte de calcinação.

a)

b)

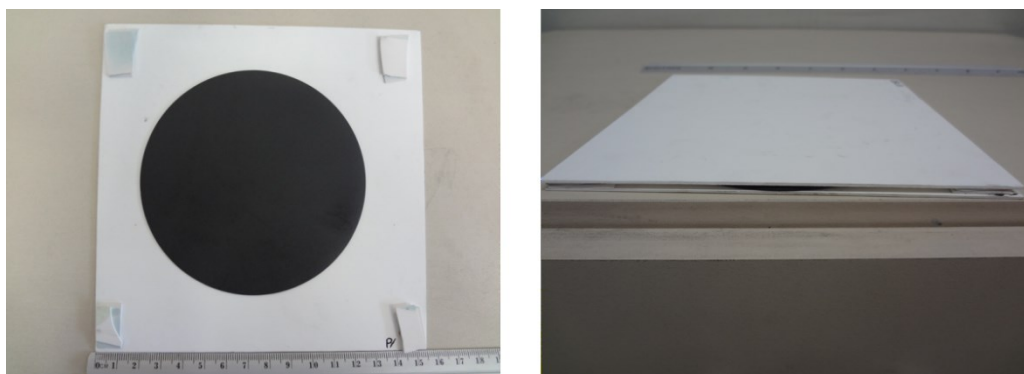


Figura 3.6 – Etapa de calcinação a) visão superior do anodo sobre a placa de suporte com os pedaços de zircônia, sem a placa superior. b) visão superior – frontal com a placa superior.

## CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

---

Os discos que resistiram à calcinação foram sinterizados sob pressão de 345 Pa. A montagem do sistema de sinterização é mostrada na figura 3.7. A pressão é feita pela placa superior que é colocada diretamente sobre o disco calcinado, além disso, pequenos blocos de alumina são usados para gerar a pressão necessária (PARK *et al.*, 2010). Este procedimento foi desenvolvido para obter peças planas de anodo.



Figura 3.7 – Montagem do suporte de sinterização. Os discos de anodo são sinterizados a pressão de 345 Pa.

### 3.5 Caracterização das células de anodo

As células resultantes do processo de sinterização tiveram sua microestrutura caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Imagens de interface das pastilhas foram utilizadas para este fim. Outro importante parâmetro, a porosidade, foi determinado pelo método de Arquimedes de acordo com a norma ASTM C20-00.

### 3.6 Caracterização eletroquímica das células de anodo

As caracterizações eletroquímicas foram realizadas por intermédio das técnicas de impedância e voltametria linear em meia-célula e célula completa de PaCOs. As meias-células são constituídas pelo anodo suporte, vindo do processo de sinterização, anodo funcional, eletrólito de YSZ, eletrólito de GDC e catodo de platina. A célula completa difere da meia-célula pelo fato do catodo ser de LSCF. Os eletrólitos foram depositados por *spray*, enquanto o anodo funcional e o catodo de LSCF por serigrafia. Deve-se ressaltar que os outros componentes da célula foram sintetizados e depositados no anodo suporte por outros membros do LaMPaC, uma vez que esta atividade está além dos objetivos do trabalho.

Para realizar as medidas elétricas, as células foram inseridas em um equipamento de caracterização de propriedades elétricas específico para medidas em altas temperaturas, denominando NorECs (figura 3.8a). Os dados referentes as medidas elétricas foram coletados através de um potenciostato e galvanostato da marca *Autolab Echo Chemie*, apresentado na figura 3.8b. Os dados de espectroscopia de impedância foram coletados na faixa de frequência de 0,1 a  $10^4$  Hz com amplitude de 0,05 V enquanto os dados de voltametria linear foram obtidos por meio de varredura de potencial na faixa de - 0,8 a 1,5 V.

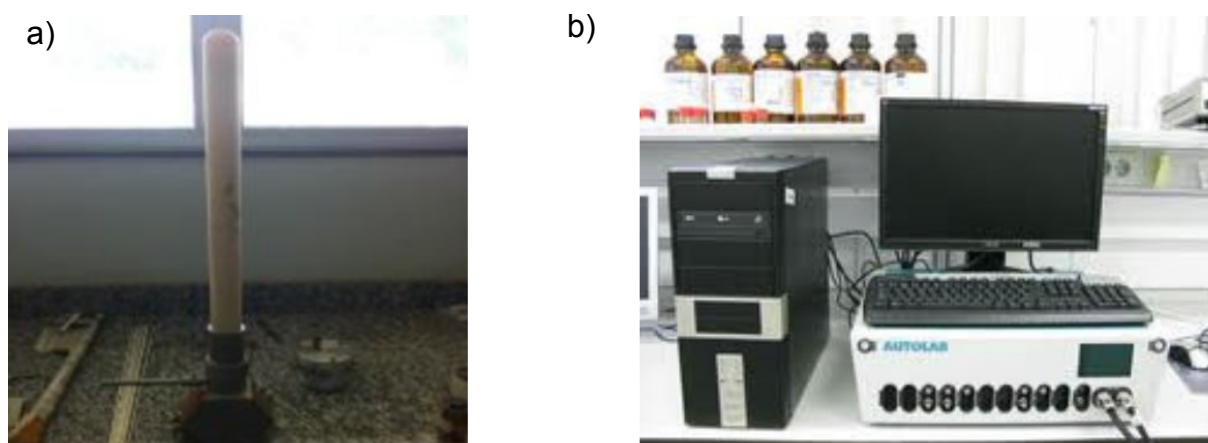


Figura 3.8 – Equipamentos para caracterização eletroquímica a) célula NorECs b) Potenciostato e Galvanostato *Autolab Echo Chemie*

As medidas elétricas realizadas no LaMPaC foram feitas em células botões com 20 mm de diâmetros. Estas células contêm os mesmos componentes das

## CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

---

células grandes e passaram pelas mesmas etapas de produção. Este procedimento foi necessário, já que os equipamentos necessários para medidas elétricas em células maiores encontram-se em montagem no laboratório. No entanto, uma célula completa com 80 mm de diâmetro, totalmente feita no LaMPaC, teve sua caracterização elétrica realizada no Departamento de Energia da *Politecnico di Torino*, Itália. Estas medidas foram comparadas com uma célula comercial da *HC Starck*, sendo um importante parâmetro para a avaliação das células produzidas no LaMPaC.

### CAPÍTULO 4: Técnicas de Caracterização

Neste capítulo, será apresentado um resumo das técnicas utilizadas na caracterização em diferentes etapas de produção do anodo Ni/YSZ. Inicialmente serão descritas as técnicas de adsorção gasosa, difração de raios x e espalhamento de luz dinâmico. Essas foram utilizadas para a caracterização dos pós sintetizados. Em seguida, serão relatadas as técnicas de caracterização da suspensão: reologia e a análise térmica. Seguidamente serão descritos o teste de porosidade de Arquimedes e a MEV, utilizados na caracterização microestrutural das células de anodo suporte. Por último serão relatadas as técnicas de espectroscopia de impedância e voltametria linear, utilizadas para a caracterização das propriedades elétricas das células a combustível de óxido sólido.

#### 4.1 Adsorção gasosa (BET)

A área superficial de um pó é uma das primeiras características a ser determinada quando se trabalha com colagem de fitas. Isto é devido ao fato dessa ser a principal propriedade a influenciar na interação entre o pó e os aditivos orgânicos, tais como dispersantes e ligantes. Na maioria dos casos, há uma relação direta entre a área superficial do pó e a quantidade de compostos orgânicos adicionados na suspensão. O processo de sinterização também é dependente desta característica, uma vez que a força motriz responsável pela sinterização está diretamente relacionada com a área superficial da amostra (MISTLER e TWINAME, 2000).

A determinação da área superficial de um sólido é feita por isotermas de adsorção. Neste processo, um sólido é exposto a um gás a pressão definida em um ambiente fechado. Com o passar do tempo ocorrem à queda de pressão do sistema e o aumento da massa do sólido devido à adsorção do gás na superfície do sólido. Depois de certo período, a pressão e a massa tornam-se constantes. A área ocupada pelas moléculas ou átomos do gás necessários para formar uma monocamada sobre a superfície do material corresponde a sua área total. Esta área quando dividida pela massa da amostra, fornece a área superficial específica do sólido. Em geral, o gás de N<sub>2</sub> é utilizado como adsorbato.

## CAPÍTULO 4: TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

---

A unidade comum para a medida de área superficial específica é o  $\text{m}^2/\text{g}$  (unidade de área/massa). A maioria dos pós tem área específica no intervalo de 1 a  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ , sendo os sinterizáveis no intervalo de 5 a  $15 \text{ m}^2/\text{g}$  (MISTLER e TWINAME, 2000). Por meio da equação de BET é possível obter a área superficial de materiais sólidos:

$$\frac{1}{m \left( \frac{P_0}{P} - 1 \right)} = \frac{1}{m_m C} + \frac{C - 1}{m_m C} x \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad (4.1)$$

Em que  $\frac{P}{P_0}$  é a pressão relativa do sistema,  $m$  e  $m_m$  são respectivamente a massa adsorvida e a massa necessária para completar a monocamada e  $C$  é a constante de BET, a qual está relacionada à energia de adsorção da primeira camada. A partir desta equação, o gráfico linear de  $\frac{1}{m \left( \frac{P_0}{P} - 1 \right)}$  por  $\frac{P}{P_0}$  pode ser desenhado e o valor de  $m_m$  determinado. Assim, o valor da área superficial pode ser calculado pela equação 4.2:

$$S = \frac{m_m N A_{CS}}{M} \quad (4.2)$$

Em que,  $A_{CS}$  é a área da seleção transversal da molécula do adsorbato (para o nitrogênio igual a  $0,162 \text{ nm}^2$ ),  $N$  é o número de Avogrado e  $M$  é a massa molar do adsorbato (ATKINS e DE PAULA, 2012).

O valor da área superficial específica dos pós NiO/YSZ é influenciado tanto pela rota de síntese quanto pelo tratamento de calcinação. SUCIU *et al* 2008 utilizando o método de BET, obtiveram diferentes valores de área superficial para um mesmo pó de acordo com a temperatura de calcinação. Os pós calcinados a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  apresentaram área específica de  $148,54 \text{ m}^2/\text{g}$ , enquanto os calcinados a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  apresentaram  $5,70 \text{ m}^2/\text{g}$ , ambos foram sintetizados pelo método de sol-gel. Já BLAGIS *et al* 2011 obtiveram pós de NiO/YSZ com área superficial específica de  $27 \text{ m}^2/\text{g}$  após a calcinação a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ . Porém, foi utilizado o método de *spray-drie* para a síntese.

As isotermas de adsorção de nitrogênio, apresentadas neste trabalho, foram feitas a  $77 \text{ K}$  usando o analisador de adsorção *Micromeritics*, modelo ASAP 2020 do

## CAPÍTULO 4: TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

---

Departamento de Engenharia de Química da UFMG. Antes das medidas de adsorção, todas as amostras foram desgaseificadas sob vácuo a 130 °C.

### 4.2 Espalhamento de luz dinâmico

O espalhamento de luz dinâmico é uma técnica utilizada para determinar a distribuição de tamanho das partículas em suspensão. Para isso, inicialmente, o pó do material é adicionado a um líquido dispersante adequado, e então misturados em um ultrassom com a finalidade de manter a máxima distância entre as partículas e quebrar os aglomerados.

As partículas dispersas são iluminadas por um laser, nesta interação ocorre o espalhamento de luz por todas as direções. Enquanto as partículas se movem devido ao movimento browniano, a luz espalhada sofre interferências de fase construtivas e destrutivas, causando flutuação na sua intensidade. Este espalhamento é dependente do índice de refração relativo da partícula no meio dispersante, do comprimento de onda da luz e do tamanho e formato das partículas. Detectores estrategicamente posicionados medem a intensidade e o ângulo da luz espalhada. O sinal detectado é então convertido em distribuição de tamanho de partícula. Um gráfico apresenta a variação da intensidade da luz espalhada em função da distribuição de tamanho das partículas.

DROŽDŽ-CIEŚLA *et al* 2012 sintetizaram partículas de NiO e YSZ pelo método de coprecipitação e utilizando a técnica de espalhamento de luz, obtiveram tamanhos médios de 0,9 e 1,5  $\mu\text{m}$  para NiO e YSZ respectivamente. Já FONSECA *et al* 2009 obtiveram 221 nm para o YSZ e 189 para o NiO, com o emprego da mesma técnica.

As análises de distribuição de tamanho das partículas dos pós de NiO e YSZ foram realizadas no aparelho Zetasizer 3000 da Malvern Instruments. O procedimento adotado está de acordo com o publicado por FONSECA *et al* 2009.

### 4.3 Difração de Raios X

As técnicas de difração de raios X são empregadas na determinação estrutural de sólido cristalino. Essas técnicas permitem a determinação das posições

## CAPÍTULO 4: TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

---

de átomos ou íons que constituem um composto iônico ou molecular e, assim, obter informações sobre comprimento de ligação, ângulos e posições relativas de íons e moléculas em uma célula unitária. No estudo sobre as propriedades de um determinado material, a especificação de sua estrutura cristalina é de grande importância, visto que diversas propriedades estão diretamente ligadas à maneira como os átomos estão dispostos nele. A condutividade elétrica é um exemplo de propriedade que depende da periodicidade de um dado material (SHRIVER e ATKINS, 2008).

Os raios x são radiações eletromagnéticas, cujo comprimento de onda é da ordem de  $10^{-10}$  m. Devido ao seu pequeno comprimento de onda, eles podem ser difratados pela rede de um cristal. Quando a diferença no percurso de dois raios refletidos por um cristal é igual a um número inteiro de comprimentos de onda, observa-se uma interferência construtiva entre esses dois raios. Essa interferência será intensa quando o ângulo de incidência com a superfície cumprir a Lei de Bragg (equação 4.3), a qual pode ser utilizada para o cálculo das distâncias entre planos.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.3)$$

Em que,  $n$  é a ordem de reflexão,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios x,  $d$  é a distância entre os planos e  $\theta$  é o ângulo de reflexão (Skoog, Crouch e Holler, 2009).

ARIAS *et al* 2013 utilizaram esta técnica para distinguir as diferentes fases cristalinas presente no YSZ parcialmente estabilizado, que compôs o anodo de NiO/YSZ. De forma semelhante, DROZDZ-CIÉSLA *et al* 2012 utilizaram a difração de raios x para caracterizar o pó de NiO/YSZ sintetizados pelo método de coprecipitação.

As medidas de difração de raios-x foram realizadas no Difratorômetro Shimadzu XRD-7000 Maxima, no Departamento de Química da UFMG. O aparelho é munido de tubo de Cu, tensão de 30 kV e corrente de 30 mA, sendo a velocidade do goniômetro de  $2 \Theta/\text{min}$ .

### 4.4 Análise térmica

A análise térmica abrange um conjunto de técnicas através das quais se podem acompanhar as modificações ocorridas em um material em função da variação de temperatura. As principais técnicas de análise térmica são a termogravimetria (TG), a análise térmica diferencial (DTA) e a calorimetria diferencial exploratória (DSC). Por meio da TG são verificadas as alterações na massa da amostra em função da variação de temperatura. A curva obtida é apresentada na forma de percentual em massa ao invés de massa total, o que permite uma melhor comparação entre várias curvas (SKOOG, CROUCH e HOLLER, 2009). Geralmente, a curva de TG é acompanhada pela curva de sua derivada (DTG), com esta curva é possível estimar precisamente a temperatura de eliminação dos compostos.

A análise térmica é muito útil em processo de conformação cerâmica por colagem de fitas. A partir dela é possível verificar em que temperaturas ocorrem o processo de queima dos aditivos adicionados à suspensão. SHEN *et al* 2012 utilizaram as técnicas de TG e DTA para determinar as temperaturas de queima dos principais compostos orgânicos adicionados à suspensão de anodo de NiO/YSZ. Enquanto AGUILAR *et al* 2013 compararam por TG o processo de termólise do anodo e do eletrólito. Em ambos, a faixa de queima dos compostos orgânicos foi de 100 a 500 °C.

As análises térmicas apresentadas neste trabalho foram realizadas no Departamento de Química da UFMG no aparelho DTG60 – Shimadzu. Utilizou-se taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera dinâmica de ar (50 mL/min). As massas das amostras analisadas encontram-se na faixa entre 2,0-5,0 mg.

### 4.5 Reologia

A reologia descreve a deformação de um corpo sob a influência de tensões cisalhantes. O corpo em estudo pode ser sólido, líquido ou gás. Em geral, os materiais podem ser classificados entre um sólido ideal e um fluido ideal, sendo os sólidos ideais, aqueles que se deformam elasticamente quando uma tensão é aplicada e, após a remoção da tensão, recuperam toda a energia requerida na deformação. Por outro lado, um fluido ideal deforma-se irreversivelmente, já que a

## CAPÍTULO 4: TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

---

energia requerida para a deformação é dissipada na forma de calor (SCHRAMM, 2006).

Ao aplicar tangencialmente uma força em uma área, gera-se um fluxo cuja velocidade depende da resistência interna do material. Essa resistência é denominada de viscosidade do fluido ( $\eta$ ). A razão entre a força tangencial ( $F$ ) e a área ( $A$ ) a qual a força é aplicada denomina-se tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) (equação 4.4).

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (4.4)$$

A aplicação da tensão de cisalhamento provoca um gradiente de velocidade de cisalhamento ( $v$ ) na amostra, o qual é designado de taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ) (equação 4.5):

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dy} \quad (4.5)$$

A tensão de cisalhamento é proporcional à taxa de cisalhamento, sendo viscosidade a constante de proporcionalidade (equação 4.6):

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (4.6)$$

Os fluidos cujo comportamento reológico pode ser descrito pela equação 4.6 são chamados de fluidos newtonianos. Os fluidos apresentam dois tipos de comportamentos reológicos: comportamentos dependentes da variação da taxa de cisalhamento e comportamentos dependentes do tempo de ação do cisalhamento (FOX e MCDONALD, 2010).

O comportamento do fluido pode ser classificado como newtonianos, pseudoplásticos, dilatantes, tixotrópicos e reopéticos, a depender da taxa de cisalhamento e do tempo de ação do cisalhamento. Os fluidos pseudoplásticos têm como característica a diminuição da viscosidade quando ocorre o aumento da taxa de cisalhamento. Já os dilatantes têm comportamento inverso, há um aumento da viscosidade com o acréscimo da taxa de cisalhamento. Os fluidos tixotrópicos exibem uma diminuição da viscosidade com o tempo de cisalhamento, enquanto os reopéticos a um aumento da viscosidade com o tempo de cisalhamento (SCHRAMM, 2006).

## CAPÍTULO 4: TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

---

A viscosidade de uma suspensão é um dos fatores que afetam as propriedades microestruturais e a qualidade de material cerâmico final. Compreender e controlar o comportamento reológico são requisitos necessários para alcançar uma suspensão com alto teor de materiais cerâmicos com a menor viscosidade possível, e assim garantir uma microestrutura adequada ao final do processo (HORRI *et al.*, 2012).

Visando esses requisitos FONSECA *et al* (2009) estudaram a influência da concentração de formador de poros na suspensão de anodo funcional por meio da reologia. Os resultados mostraram que o aumento da concentração de formadores de poros acarretou em acréscimo na elasticidade da suspensão. HORRI *et al.* (2012) avaliaram o comportamento reológico da suspensão de anodo de NiO/YSZ de acordo com a porcentagem de dispersante adicionado a ela. A suspensão, sem a adição do dispersante, apresentou um comportamento pseudoplástico e com a adição, um comportamento Newtoniano.

As medidas referentes ao comportamento reológico das suspensões foram realizadas no LaMPaC, através do aparelho Reômetro Haake Reostress 600.

### 4.6 Porosidade

A porosidade de um material cerâmico está ligada as propriedades mecânicas do mesmo. Resistência à flexão, dureza e módulo de elasticidades diminuem com o aumento da porosidade do material. Dois tipos de poros surgem durante o processo de fabricação de materiais cerâmicos, os poros abertos e os poros fechados. Os poros abertos estão ligados entre si e com o meio externo, ao contrário, os poros fechados são isolados, não tendo nenhum tipo de comunicação.

Existem vários métodos para medir a porosidade de materiais cerâmicos tais como, porosidade de Arquimedes, porosimetria por intrusão de mercúrio, técnica ultrassônica do domínio do tempo entre outros. O método de Arquimedes consiste na determinação da porosidade de um material devido ao volume de água deslocada quando o corpo é completamente imerso em água. Este método tem como principal vantagem o baixo custo, entretanto tem como desvantagem o fato da água não conseguir penetrar em microporos devido a sua tensão superficial. Outro

## CAPÍTULO 4: TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

---

fato que pode ser ou não considerado uma desvantagem é que as medidas são apenas de porosidade aparente, ou seja, este método quantifica somente os poros abertos.

Para o cálculo da porosidade, pelo método de Arquimedes, inicialmente determina-se a densidade aparente da amostra ( $d_{ap}$ ), que é definida como:

$$d_{ap} = \left( \frac{m_s}{m_u} - m_l \right) * d_l \quad (4.7)$$

Em que,  $m_s$  é a massa seca do corpo,  $m_u$  é a massa do corpo úmido e  $d_l$  é a densidade do líquido. Em seguida determina-se a densidade relativa ( $d_r$ ):

$$d_r = \left( \frac{d_{ap}}{d_{tab}} \right) * 100 \quad (4.8)$$

Em que  $d_{tab}$  é a densidade teórica do material. A partir dos resultados obtidos com o uso da equação 4.8 pode-se obter a porosidade aparente ( $P_a$ ) por meio da equação 4.9:

$$P_a = 100 - d_r \quad (4.9)$$

As medidas de porosidade aparente são ideais para o anodo de pilhas a combustível, em vista que estas medidas estão relacionadas com a difusão dos gases na célula. HE *et al* 2013, através do método de Arquimedes, caracterizaram a porosidade dos anodos com diferentes proporções de metal/cerâmica e obteve um aumento da porosidade com o aumento da carga de metal na suspensão.

As medidas de porosidade das amostras foram obtidas seguindo a norma ASTM C20-00. Segundo a norma, a  $m_s$  deve ser determinada após secagem do corpo sólido em estufa a 110 °C. Deve-se ferver o sólido por 2 horas e após o resfriamento de 12 horas, determinar  $m_i$  em uma montagem contendo um recipiente suspenso em uma balança. Em seguida, secar o sólido e determinar  $m_u$  (ASTM, 2010).

### 4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

A MEV é um dos métodos mais utilizados para a caracterização de superfícies e interface de materiais sólidos. A partir desse método é possível obter

## CAPÍTULO 4: TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

---

imagens com alta resolução, muito superiores às obtidas por microscopia ótica. Na obtenção de uma imagem por MEV, um fino feixe de elétrons incide sobre a superfície da amostra. Vários tipos de sinais são produzidos a partir da superfície neste processo, incluindo elétrons secundários, retroespalhados, fótons fluorescentes de raios x entre outros. Cada tipo de sinal resultante dessa interação fornece um tipo de imagem, que é auxiliar a caracterização da amostra (SKOOG, CROUCH e HOLLER, 2009).

As imagens geradas pelos elétrons secundários têm aparência tridimensional e são as que possuem maior resolução e facilidade de interpretação, dando informações da topografia da superfície da amostra. Já os elétrons retroespalhados, provenientes de interações entre o feixe de elétrons e os núcleos dos átomos da amostra, permitem a detecção da variação da composição química do sólido. Os fótons de fluorescência de raios x são úteis na determinação qualitativa e quantitativa dos elementos que compõe a amostra. O uso de detectores de raios x em aparelhos de MEV é conhecido como EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectrometry*).

ATKINSON *et al* 2004 por meio de imagens de MEV discriminaram as três fases (NiO, YSZ e poros) presentes no anodo. Já DROŹDŹ-CIEŚLA *et al* 2012 utilizaram as imagens de MEV, junto com as análises de EDS, para analisar a formação de aglomerados de níquel. Enquanto, LE *et al* distinguiram as camadas de anodo eletrólito e catodo com ajuda do MEV.

As imagens de MEV apresentadas neste trabalho foram produzidas no Centro de Microscopia da UFMG no aparelho Quanta 200-FEG-FEI com detector de elétrons secundários, retroespalhados e EDS.

### 4.8 Medidas Elétricas

As medidas elétricas da célula a combustível são, geralmente, a última etapa de caracterização em processos de montagem da PaCOS. A espectroscopia de impedância e a voltametria linear estão entre os métodos eletroquímicos mais utilizados na caracterização elétrica.

## CAPÍTULO 4: TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

---

Resumidamente, a espectroscopia de impedância é uma técnica que consiste em colocar a amostra entre dois eletrodos, aplicar um estímulo elétrico e observar a resposta. Em procedimentos padrão de medida da impedância aplica-se na célula um potencial oscilatório senoidal, o qual provocará uma corrente também oscilatória. Para sistemas nos quais a amplitude de variação do potencial é baixa, obtêm-se respostas lineares, ou seja, a corrente provocada apresentará comportamento também senoidal de mesma frequência, porém com deslocamento de fase (CHINAGLIA *et al.*, 2008).

O potencial elétrico ( $E$ ) aplicado à célula pode ser descrito como:

$$E = E^0 \cos wt \quad (4.10)$$

Em que,  $w$  é a frequência angular e  $E^0$  é a amplitude máxima de potencial. A corrente alternada ( $I$ ) resultante pode ser expressa como:

$$I = I^0 \text{sen}(wt + \phi) \quad (4.11)$$

Em que,  $I^0$  é a amplitude máxima da corrente e  $\phi$  é o ângulo de fase. O conjunto formado pela célula e os eletrodos de medida constitui um circuito de corrente alternada que, além da resistência atribuída aos resistores, há outras atribuídas aos capacitores e indutores. A associação dessas resistências é denominada impedância ( $Z$ ), e pode ser expressa como:

$$Z = \frac{E}{I} \quad (4.12)$$

A impedância também pode ser expressa como uma soma entre uma parte real e uma imaginária:

$$Z = Z_r + iZ_i \quad (4.13)$$

Em que,  $Z_r$  é a parte real,  $i$  é o número imaginário e  $Z_i$  é a parte imaginária. Esta representação da impedância é a base para a construção dos gráficos denominados diagrama de Nyquist, no qual o negativo da parte imaginária da impedância é plotado no eixo das ordenadas, enquanto a parte real é registrada no eixo das abscissas. Cada ponto do diagrama é associado a uma determinada frequência, sendo que maiores valores da abscissa estão associados a menores frequências (SKOOG, CROUCH e HOLLER, 2009). É comum também representar a

## CAPÍTULO 4: TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

---

impedância em termos de circuitos elétricos equivalentes constituídos basicamente por resistores, capacitores e indutores. Esses elementos são utilizados na interpretação de processos físicos de migração, polarização de cargas e difusão de gases dentro da célula (CHINAGLIA *et al.*, 2008).

Enquanto a espectroscopia de impedância é aplicada para a caracterização dos processos eletroquímicos que ocorrem na célula, a voltametria linear é empregada para quantificar a potência de uma célula mediante a aplicação de diferença de potencial e medida de corrente. Os valores de corrente são divididos pela área coletora da célula a fim de se obter a densidade de corrente. O produto entre o potencial e a densidade de corrente fornece a densidade de potência (equação 4.14):

$$\frac{P}{A} = E * \frac{I}{A} \quad (4.14)$$

Em que,  $P/A$  é a densidade de potência ( $W/cm^2$ ),  $E$  é o potencial aplicado e  $I/A$  é a densidade de corrente ( $A/cm^2$ ). SUZUKI *et al* 2011 avaliaram o efeito do anodo funcional sobre a eficiência energética da célula. De acordo com as análises feitas por voltametria linear a densidade de potência aumentou de 0,35 para 0,52  $w/cm^2$  e por meio de espectroscopia de impedância verificou-se que a resistência da célula diminuiu de 0,54 para 0,38  $\Omega/cm^2$  com a introdução da camada de anodo funcional. SHEN *et al* 2012 através da espectroscopia de impedância e posterior simulação por circuito elétrico equivalente quantificaram os fenômenos de polarização e difusão no catodo e no anodo de uma célula completa, e por voltametria linear determinou a densidade de potência da mesma.

### CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 5.1 Análise de adsorção de gás nitrogênio (BET)

A tabela 5.1 apresenta os resultados de área superficial específica dos pós de NiO e YSZ sintetizados pelos métodos de desidratação e coprecipitação, respectivamente, e calcinados a 900 °C por 6 horas.

Tabela 5.1 – Área Superficial Específica dos pós de NiO e YSZ.

Pós	Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)	Temperatura de Calcinação (°C)	Tempo (h)
NiO	0,10	900	6
YSZ	10,6	900	6

A análise de BET para o pó de NiO indicou uma baixa área superficial específica. A maioria dos pós de NiO comercializados apresenta área superficial específica inferior a 10 m<sup>2</sup>/g, em alguns casos os valores são próximos ao encontrado. Empresas como a Novamet e a Queensland comercializam pós de NiO com área superficial específicas de 0,2 e 0,4 m<sup>2</sup>/g respectivamente. O valor encontrado para o pó de YSZ está dentro da faixa dos pós comerciais, que varia de 7,5 a 26 m<sup>2</sup>/g (JIANG e CHAN, 2004).

A área superficial específica está diretamente relacionada à temperatura e ao tempo de calcinação dos pós. BALGIS *et al* 2011 calcinaram a 600 °C uma mistura de NiO/YSZ, na proporção de (60:40) % m/m, por 2 minutos e obtiveram 55,38 m<sup>2</sup>/g de área superficial específica. A calcinação do mesmo pó a 700 °C por 30 minutos resultou em área superficial específica de 27,00 m<sup>2</sup>/g. Logo, a pequena área superficial dos pós sinterizados, principalmente do NiO, pode ser atribuída à alta temperatura e ao tempo de calcinação, já que nessas condições pode ocorrer a formação de aglomerados com pequena área superficial específica.

Outro dado obtido por meio da análise de adsorção se refere ao tipo de poros. A figura 5.1 mostra a isoterma de adsorção e dessorção referente às partículas de

## CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

YSZ. Esta isotérmica é típica de materiais que apresentam mesoporos que são poros com pequeno diâmetro, entre 2 e 50 nm. Pelo formato das curvas de adsorção e dessorção e a histerese pode-se afirmar que o YSZ apresenta poros de formato cilíndricos com abertura nas duas extremidades (BALGIS *et al.*, 2011). A figura 5.2 mostra a curva obtida a partir da linearização da equação 4.1, em que o coeficiente angular é usado para o cálculo da área superficial específica, por meio da equação 4.2. Esta curva refere-se à amostra de YSZ.

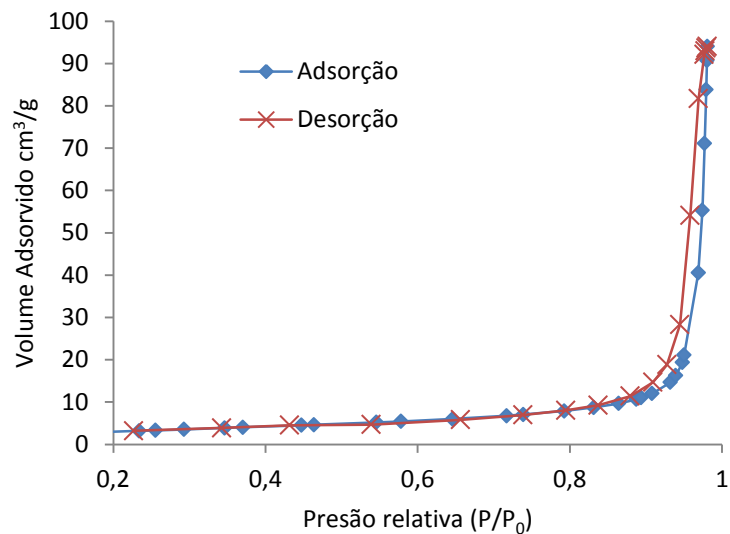


Figura 5.1 – Curva da isoterma de adsorção do pó de YSZ depois de calcinado a 900 °C por 6 horas.

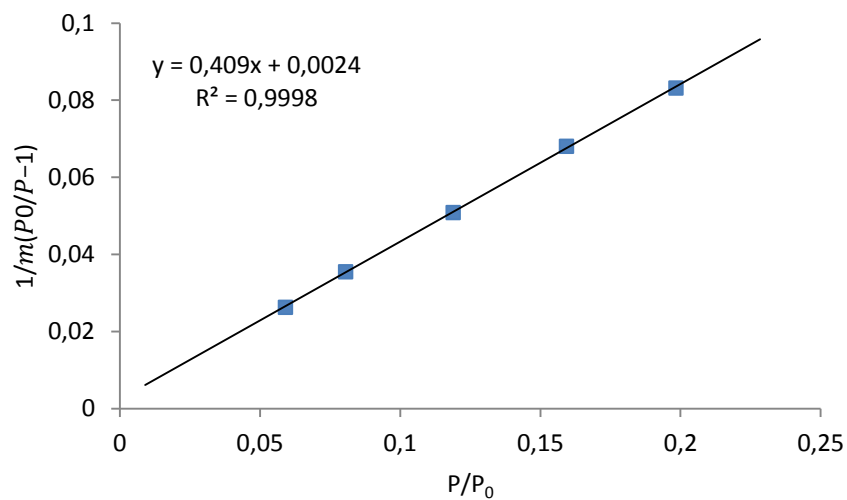


Figura 5.2 – Curva de BET para o pó de YSZ.

### 5.1.2 Espalhamento de luz dinâmico

As figuras 5.3 e 5.4 apresentam os gráficos de distribuição de tamanho das partículas de YSZ e NiO, respectivamente. As medidas foram repetidas três vezes, sendo que cada curva de distribuição representa uma análise. O pó de YSZ apresentou um tamanho médio de 167,5 nm, enquanto o pó de NiO apresentou tamanho médio de 176,7 nm.

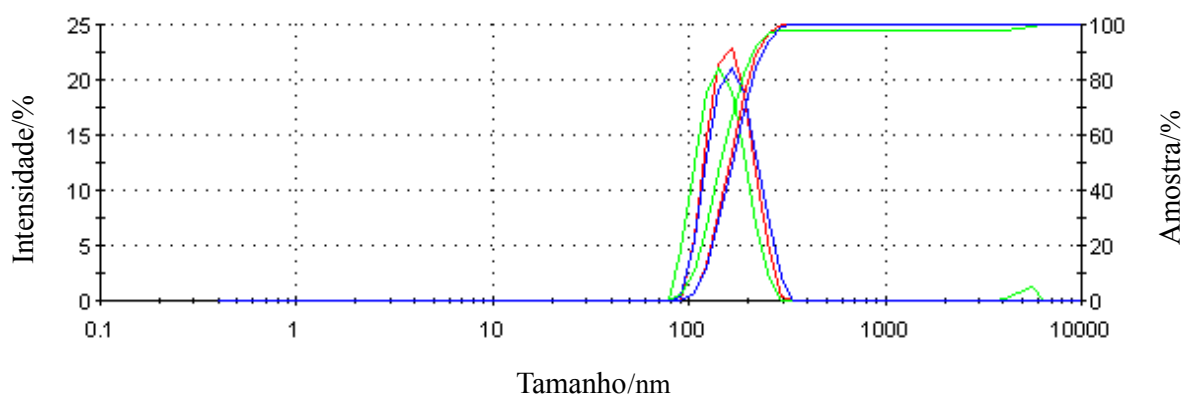


Figura 5.3 – Distribuição de tamanho das partículas do pó de YSZ

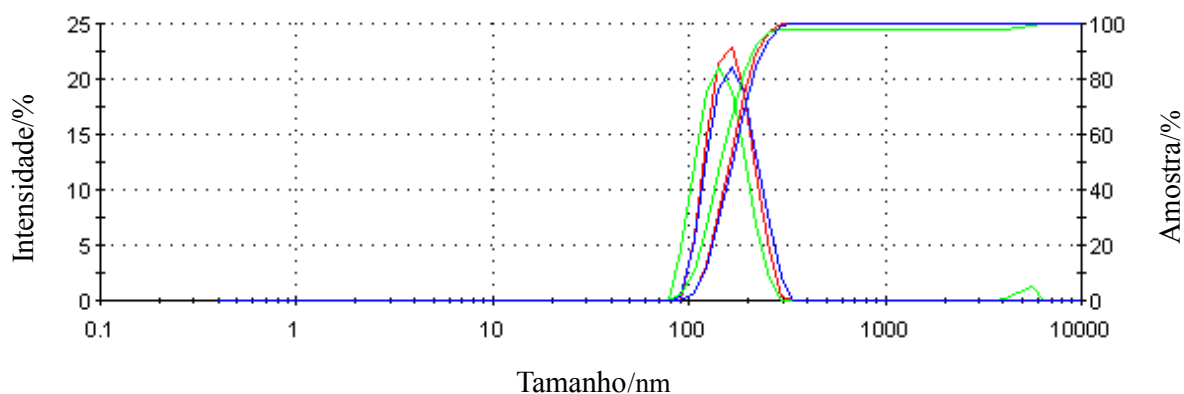


Figura 5.4 – Distribuição de tamanho das partículas do pó de NiO

Ambos os gráficos mostram uma distribuição homogênea, contudo os pós apresentam tamanho médio de partículas muito próximo. A razão entre o tamanho das partículas de YSZ/NiO é de 0,94, esse valor é alto quando comparado com os relatados na literatura, que estão entre 0,01 e 0,2 (JIANG e CHAN, 2004). A princípio esta relação de tamanho prejudicaria a dispersão das partículas de YSZ sobre as de

## CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

---

NiO e conseqüentemente poderia ocorrer aglomeração das partículas de níquel durante a calcinação e sinterização do anodo.

Há uma pequena fração dos pós de NiO e YSZ entre 2 e 7  $\mu\text{m}$ . Esta se deve a formação de aglomerados fortes. Este tipo de aglomerado se forma através de reações químicas ou sinterização. A sinterização deve ser o principal fator para a formação destes agregados, tendo em vista o tratamento térmico no qual os pós foram submetidos após a síntese. A formação destes agregados não é de todo prejudicial ao anodo, já que proporcionam o aumento da resistência mecânica do mesmo, mas quando em grande quantidade, os aglomerados de YSZ promovem uma fraca adesão na interface anodo/eletrólito e diminui o desempenho elétrico da célula (ARIAS *et al.*, 2013).

Também estão expostas nas figuras 5.3 e 5.4 as curvas de distribuição de tamanho acumulado de cada pó. A partir delas foi possível obter os tamanhos médios das partículas em diferentes frações da amostra d10, d50 e d90, estes valores são apresentados na tabela 5.2. Em que, d10 corresponde a 10 % da amostra com tamanho médio inferior ao valor indicado. Este tipo de distribuição torna mais nítido a diferença de tamanho entre os pós de NiO e YSZ.

Tabela 5.2 – Distribuição de tamanho acumulado das partículas de YSZ e NiO.

Pó	d10/nm	d50/nm	d90/nm
YSZ	110,92	161,19	218,10
NiO	117,49	184,47	252,57

### 5.1.3 Difração de Raios x

Os pós de NiO e YSZ foram submetidos à análise de difração de raios x a fim de identificar as fases cristalinas de interesse, observar a presença de possíveis fases não desejadas e verificar a presença de contaminantes. A figura 5.5 compara o difratograma da mistura dos pós com suas fichas cristalográficas.

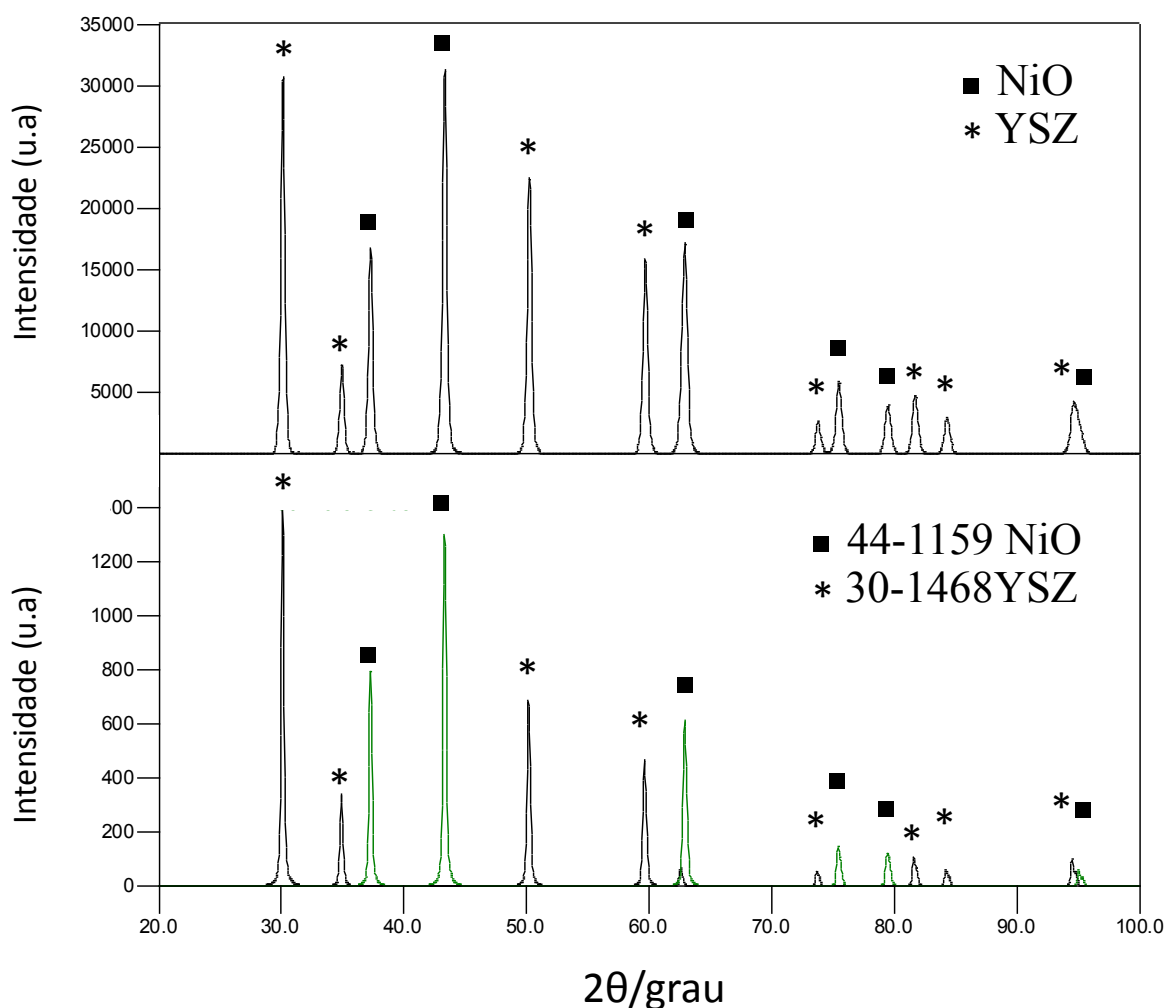


Figura 5.5 – Comparação entre os difratogramas dos pós de NiO e YSZ e suas respectivas fichas cristalográficas ICDD 44-1159 e ICDD 30-1468 obtidas no programa *Crystallographica Search Mach*.

## CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

---

Como observado nos difratogramas da figura 5.5, todos os picos dos pós de NiO e YSZ coincidem com os picos de suas respectivas fichas cristalográficas obtidas do programa *Crystallographica Search Mach*. Este resultado demonstra a eficiência dos métodos de decomposição e coprecipitação empregados na síntese dos respectivos pós, pois confirma a formação de uma solução sólida e homogênea entre a zircônia e a ítria, além de assegurar as ausências de contaminantes e de fases amorfas.

Conforme a ficha nº 30-1468 (YSZ) indica, pode-se concluir que a fase presente da zircônia é a cúbica. Esta fase é estável somente em temperaturas superiores a 2370 °C, no entanto a adição de 8 % mol de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostrou-se adequada para a estabilização em temperaturas inferiores. A fase cúbica proporciona a zircônia excelente propriedade elétrica, contribuindo consideravelmente para o aumento da condutividade iônica, quando comparada com outras fases como a tetragonal e a monoclínica.

### 5.1.4 Análise térmica dos pós

A análise térmica dos pós de YSZ e NiO, utilizados como precursores para a formação da fita de anodo, teve como objetivo avaliar a estabilidade dos mesmos após os processos de síntese e calcinação. A figura 5.6 apresenta o termograma do pó de YSZ. As curvas de TG e DTG não apresentam perda de massa dentro deste intervalo analisado, fato que demonstra a estabilidade do pó após o processo de calcinação. Há um pequeno aumento de massa de 2,21 %, próximo a 920 °C que pode ser atribuído à oxidação de uma pequena fração de ZrO presente no pó YSZ. O pó de NiO apresentou comportamento semelhante durante a análise térmica, um ligeiro aumento de massa 4,36 % próximo a 1100 °C que corresponde à oxidação do NiO para Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que pode ser observado no termograma na figura 5.7.

## CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

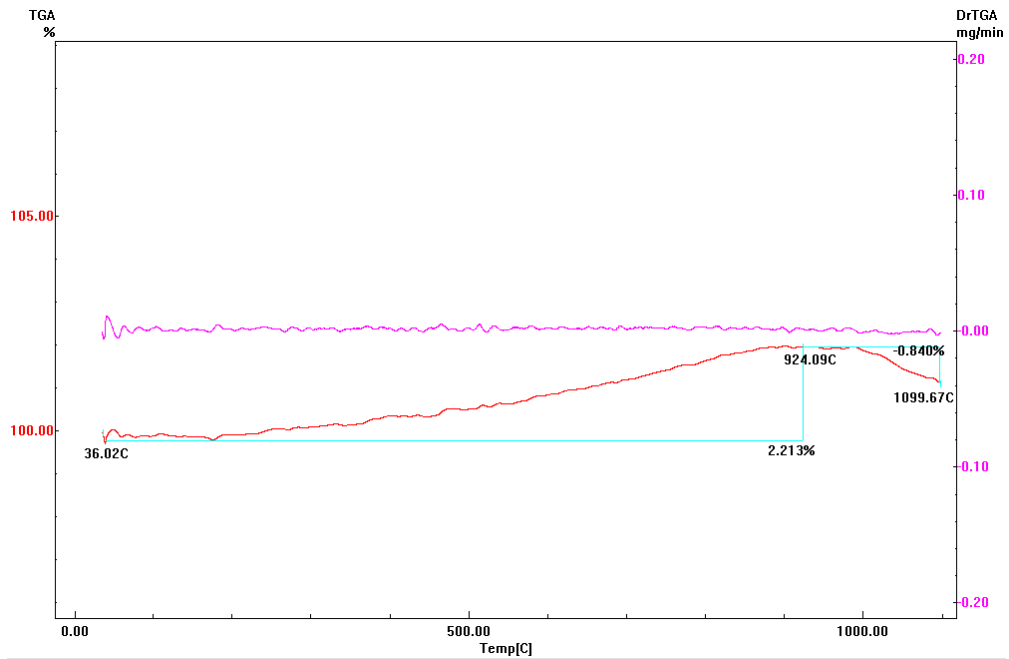


Figura 5.6 – Curvas termogravimétricas do pó de YSZ (curva TG em vermelho), termogravimétrica derivada (curva DTG em rosa) e perdas de massa percentuais em azul.

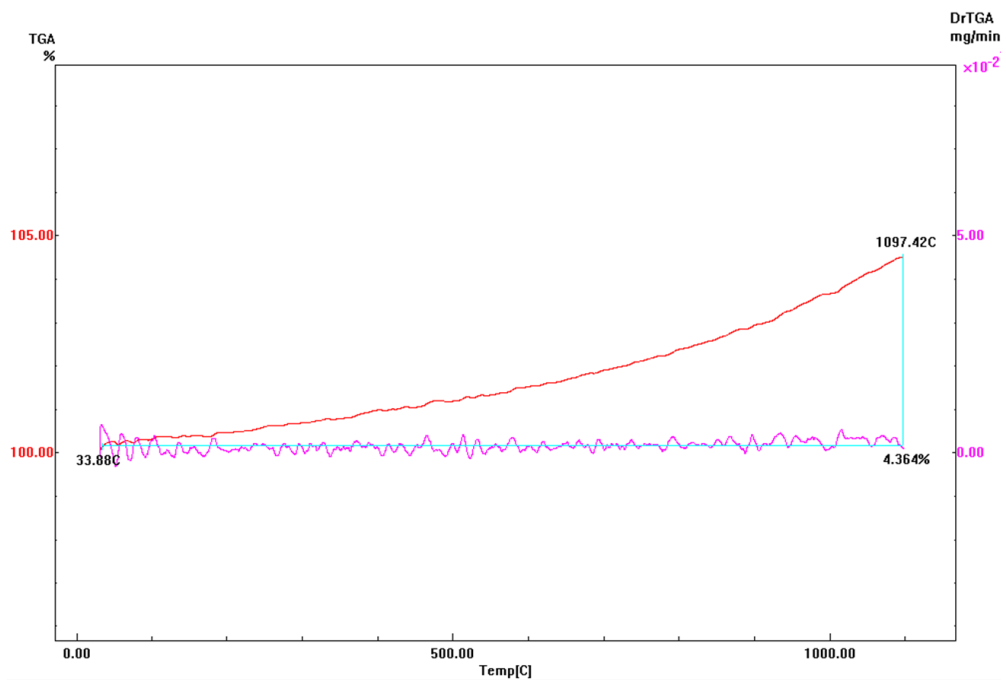


Figura 5.7 – Curvas termogravimétricas do pó de NiO (curva TG em vermelho), termogravimétrica derivada (curva DTG em rosa) e perdas de massa percentuais em azul.

### 5.2. Caracterização Reológica da Suspensão

As análises reológicas foram feitas com o objetivo de avaliar o comportamento das suspensões durante o processo de colagem de fitas. As medidas foram realizadas em modo de tensão de cisalhamento controlada, com aumento linear de 5 a 400 Pa por 200 segundos e descida linear de 400 a 5 Pa por 200 s a 19 °C.

As figuras 5.8 e 5.9 mostram o comportamento reológico das suspensões (S1 a S7). Em praticamente todas as curvas, exceto para S2, pode-se notar uma diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento (figura 5.8), característica de fluidos pseudoplásticos. Este comportamento está associado a dois fenômenos que ocorrem durante o cisalhamento da suspensão. A suspensão de anodo é formada por polímeros, que se encontram entrelaçados quando em repouso. Com o aumento da taxa de cisalhamento os entrelaçamentos são desfeitos e as cadeias se alinham em direção ao fluxo, fato que contribui para a diminuição da viscosidade (SCHRAMM, 2006). O cisalhamento também pode induzir a quebra dos aglomerados de NiO e YSZ permitindo um escoamento mais rápido (FONSECA *et al.*, 2009).

O comportamento da suspensão durante a colagem da fita pode ser determinada por meio dos parâmetros de colagem e da taxa de cisalhamento. A taxa de cisalhamento é calculada pela razão entre a velocidade da esteira e a altura da lâmina do *doctor blade* (ver tabela 3.3). Todas as suspensões foram coladas a uma taxa de cisalhamento de 13,11 s<sup>-1</sup>. Neste valor, com exceção de S2, elas apresentaram comportamento pseudoplástico, que é benéfico à conformação da fita. A suspensão S2 apresenta comportamento newtoniano neste caso. Pode-se observar também que todas as suspensões apresentam comportamento newtoniano em taxas de cisalhamento acima de 50 s<sup>-1</sup>.

Nota-se na figura 5.8, que as suspensões não desaeradas S2 e S4 apresentaram menor viscosidade que as desaeradas S1 e S3. A desaeração além de remover o ar incluso na suspensão também remove parte do solvente, aumentando a viscosidade da amostra. No entanto as suspensões S5, S6 e S7 apresentam maior viscosidade que S1 e S3, apesar do menor número de

## CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

desaerações. Observa-se também que não há uma relação direta entre a viscosidade e a quantidade de n-octanol adicionado nas suspensões. Entretanto, verifica-se que há uma interação entre esses fatores, enquanto a desaeração promove o aumento da viscosidade, o n-octanol tem efeito reverso.

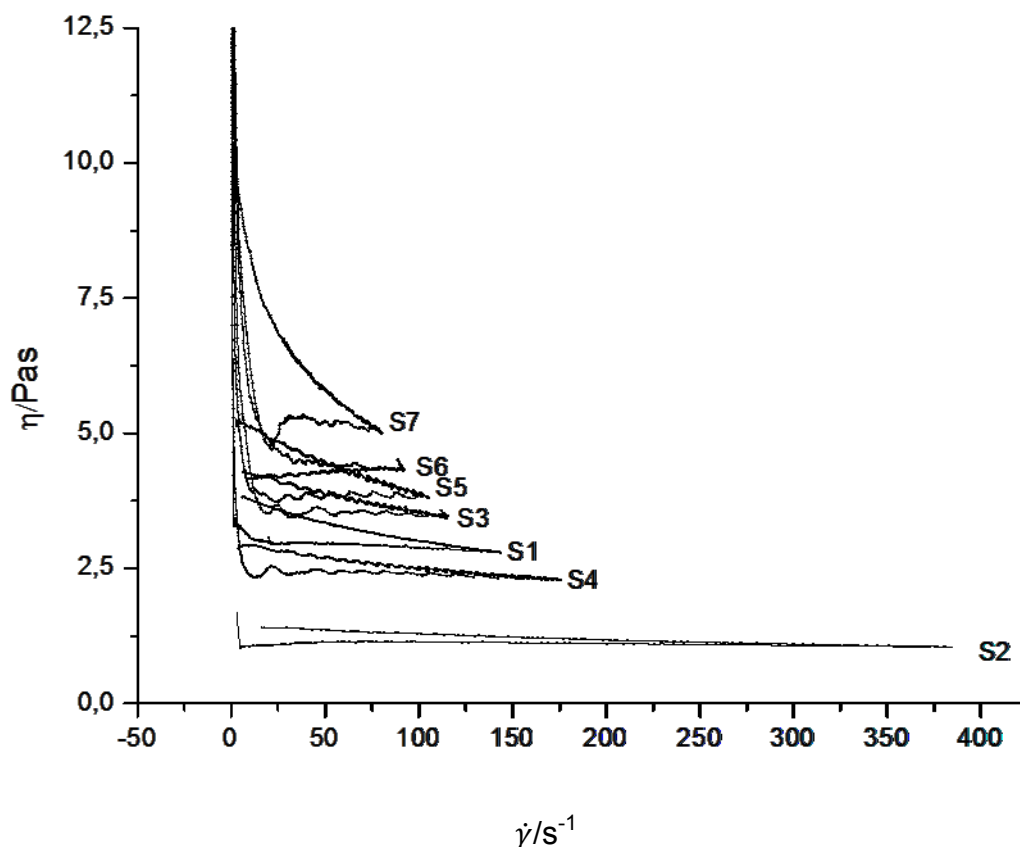


Figura 5.8 – Curva de viscosidade das suspensões de anodo (S1 a S7)

Além do comportamento pseudoplástico as suspensões apresentam um comportamento tixotrópico. A tixotropia é um fenômeno frequente em suspensões de anodo e está associado à capacidade delas em retomar a seu estado inicial quando diminui a taxa de cisalhamento. A figura 5.9 ilustra a tixotropia das suspensões. No sentido crescente da taxa de cisalhamento ocorre a quebra dos aglomerados fracos e a diminuição da viscosidade. Quando a taxa de cisalhamento é reduzida, sentido decrescente, a suspensão tende a voltar ao seu estado original. No entanto, a viscosidade não aumenta na mesma proporção em que ela diminuiu. Assim, surge uma área entre as duas curvas denominada área de histerese, a qual define a magnitude da tixotropia.

Todas as suspensões apresentaram área de histerese. Com exceção de S2, as suspensões apresentaram comportamento semelhante, indicando que as variações na desaeração e na quantidade de n-octanol teve pouca influência sobre a tixotropia das suspensões.

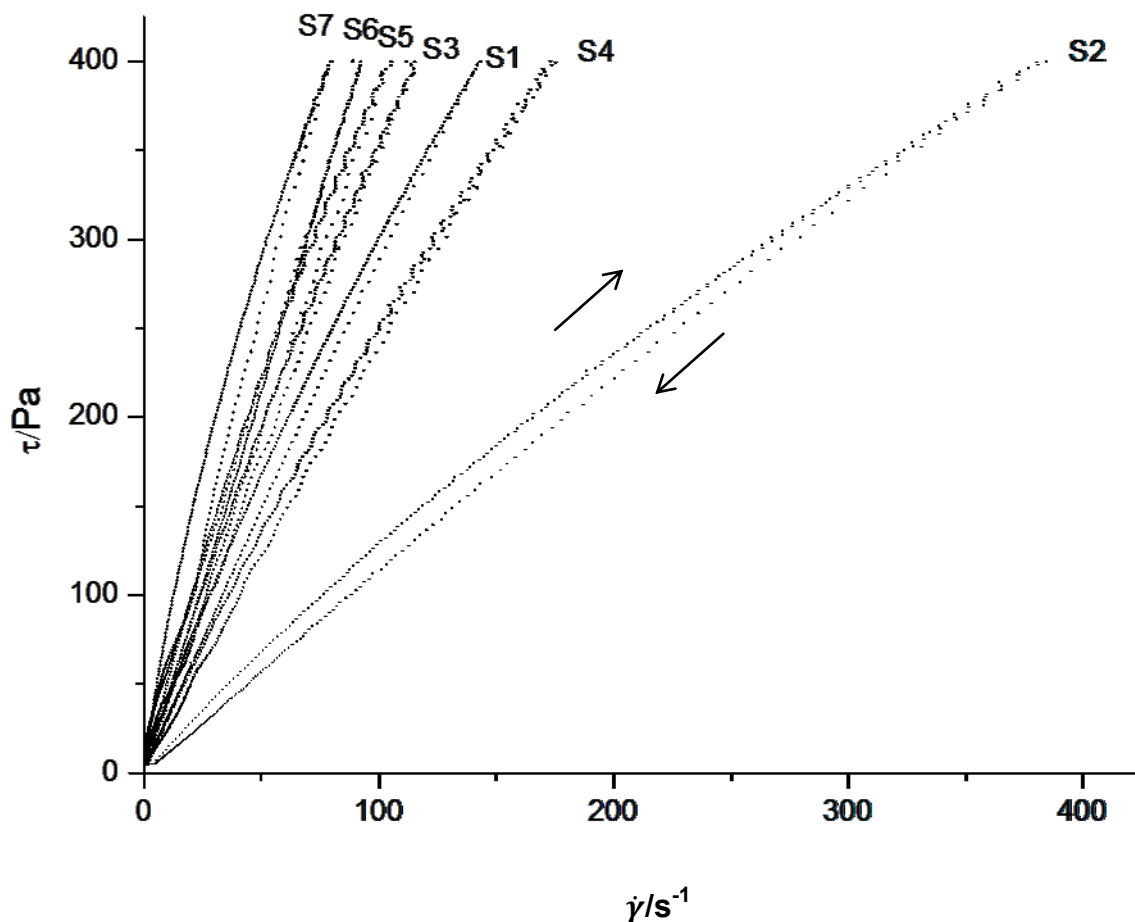


Figura 5.9 – Curva de fluxo das suspensões de anodo (S1 a S7)

### 5.3 Fitas de anodo

As variações no volume de n-octanol adicionado na suspensão e do número de desaerações proporcionaram fitas de anodo com diferentes características superficiais. Algumas apresentaram deformações em suas superfícies, sendo o mais comum, o aparecimento de bolhas seguido de formação de rugas e furos. Esses defeitos estão relacionados à saída do ar que foi incluso no interior da suspensão durante a moagem. As fitas derivadas das suspensões S3 e S4 apresentaram esses defeitos por quase toda sua extensão, como pode ser observado na figura 5.10.

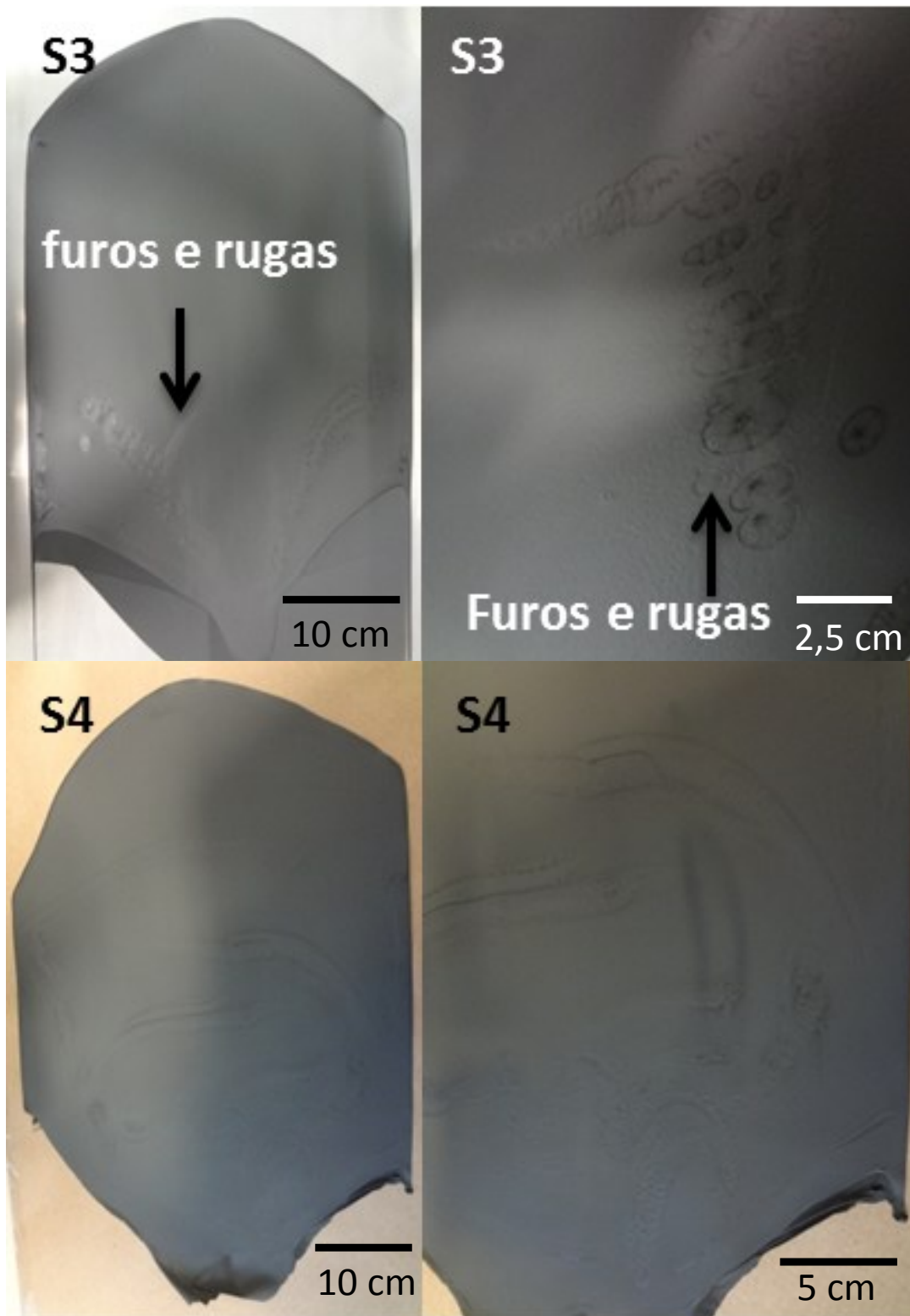


Figura 5.10 – Imagens das fitas referentes às suspensões S3 e S4.

Devido a esses defeitos foi possível retirar apenas 3 células de 106 mm na fita S3 e 2 na fita S4. Vale ressaltar que foram adicionados 0,8 mL de n-octanol

## CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

---

nessas suspensões e que somente S3 foi desaerada. Por outro lado, as suspensões em que foram adicionados 1,4 mL de n-octanol e feitas 4 desaerações apresentaram uma superfície bem homogênea sem rugas, mas algumas bolhas espalhadas impediram a retirada de um número maior de células, sendo possível retirar 4 discos em S5 e S7 e 5 em S6. A figura 5.11 mostram os filmes de anodo S5 e S6 após a secagem e a presença de algumas bolhas sobre suas superfícies.

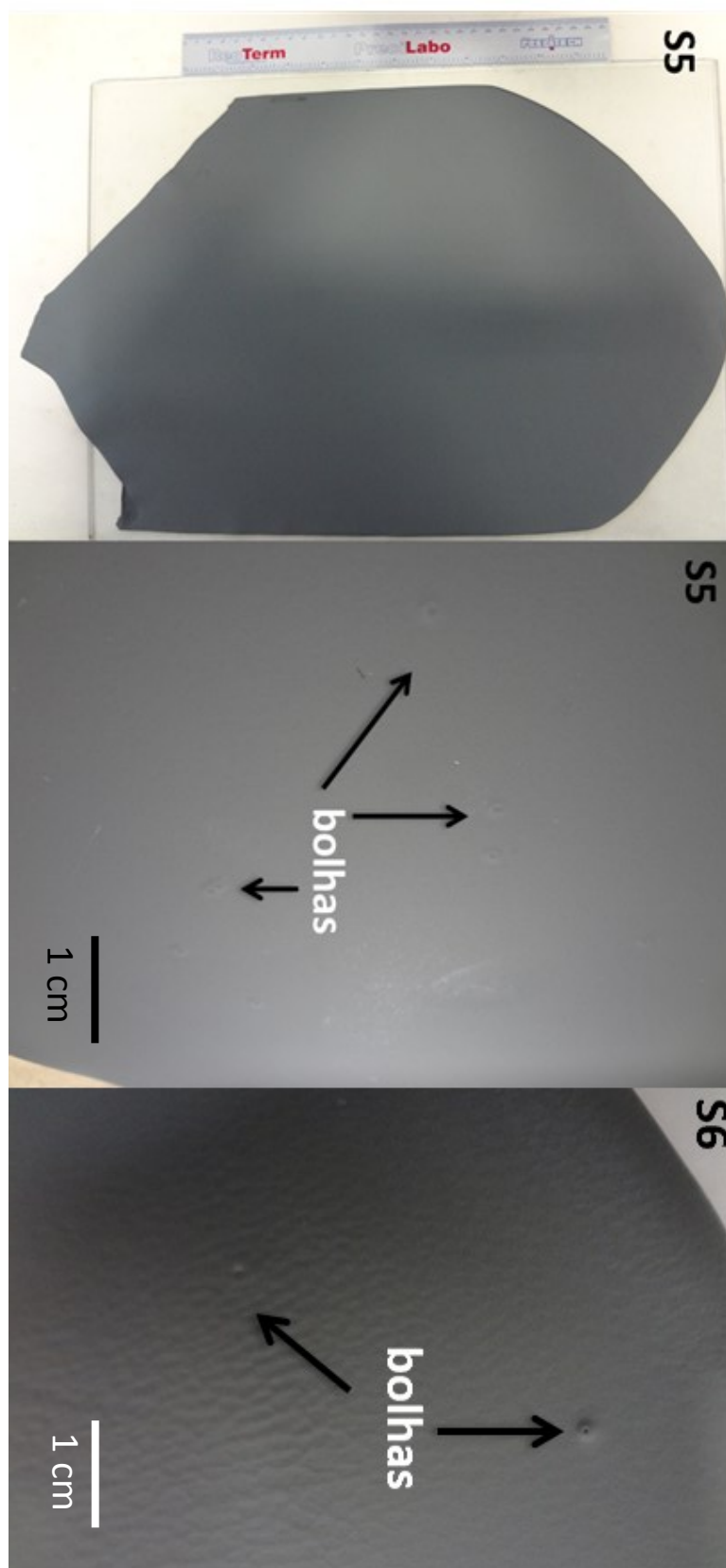


Figura 5.11 – Imagens das fitas referentes às suspensões S5 e S6.

## CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

---

Nas suspensões que foram adicionados 2 mL de n-octanol não se notou a presença bolhas ou rugas. No entanto, S2 apresentou trincas por toda sua superfície e uma acentuada envergadura lateral (figura 5.12), desse modo não foi possível a retirada de células. Visto que S2 não foi desaerada, as trincas podem ter sido causadas pelo excesso de solvente solubilizado no interior da suspensão durante o processo de secagem do tape. Segundo MISTLER e TWINAME 2000 o processo de secagem é gradual sendo iniciado no topo da fita em direção as camadas inferiores. Inicialmente é formada uma película na parte superior da fita e esta diminui consideravelmente a difusão do solvente. O solvente em excesso pode romper essa película e contribuir para formação das trincas. Nota-se que não ocorreu formação de bolhas o que implica que não tinha ar incluso no interior da suspensão.

Deve ser considerado também que a suspensão é formada por diversas cadeias poliméricas impregnadas de material cerâmico e que durante a secagem surge tensões devidas ao novo rearranjo dessas cadeias. Essas tensões provocam a envergadura lateral da fita e contribui para o surgimento de trincas (MISTLER e TWINAME, 2000). Todas as fitas apresentaram uma pequena envergadura lateral após o processo de secagem, no entanto esse efeito foi acentuado em S2, o que pode ser considerado uma limitação no uso do n-octanol.

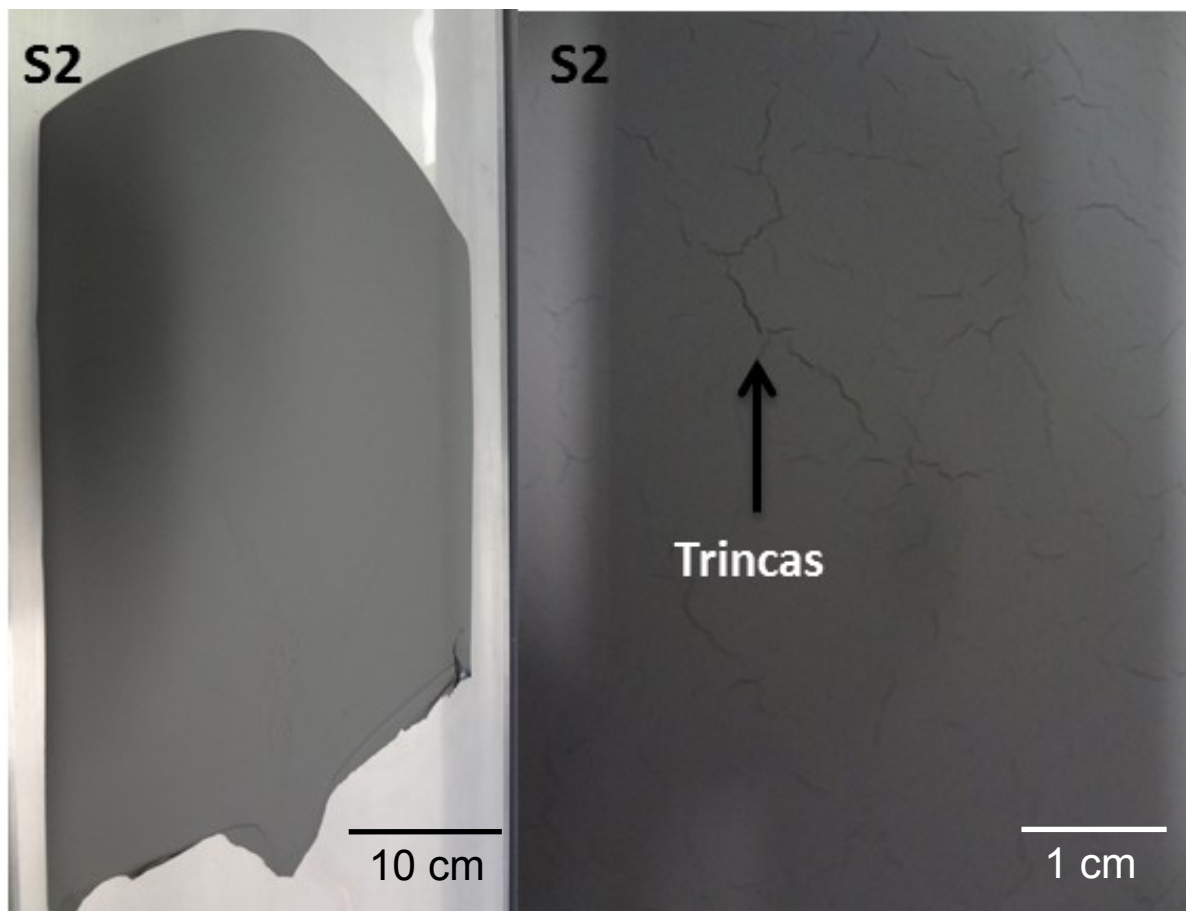


Figura 5.12 – Imagens da fita referente à suspensão S2

Essas observações estão em concordância com a análise reológica de S2. De acordo com os resultados reológicos esta foi a única suspensão que não apresentou comportamento pseudoplástico, logo não ocorreu o alinhamento das cadeias poliméricas em direção ao fluxo de colagem, este outro rearranjo pode ser responsável pelo surgimento das trincas.

A fita referente à suspensão S1 não apresentou defeitos em sua superfície, sendo possível a retirada de 7 células de anodo, como pode ser visto na figura 5.13. Portanto, esta foi a melhor relação entre o volume de n-octanol e o número de desaerações. Deve-se ressaltar que somente a aplicação do vácuo não foi suficiente para retirar todo ar incluso na suspensão, a agitação mecânica teve um papel fundamental, uma vez que impediu a formação da película superficial que retinha o ar incluso durante o processo de desaeração.

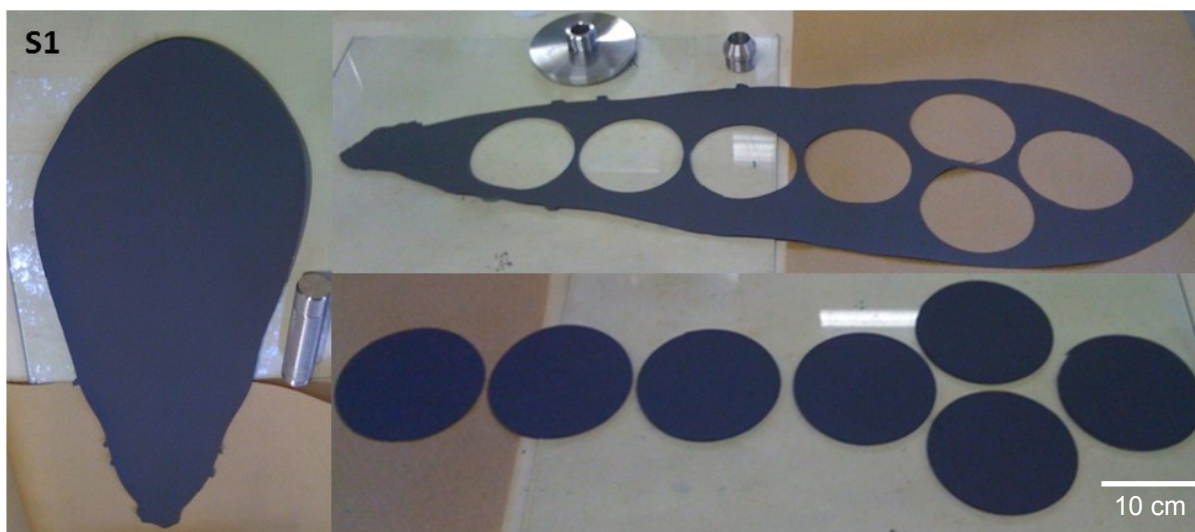


Figura 5.13 – Imagens da fita de anodo referente à suspensão S1 após a secagem e ao lado está a fita cortada e os discos de anodo.

A tabela 5.3 mostra a matriz de planejamento, a quantidade de células obtidas experimentalmente e o número de célula estipulado pelo modelo matemático. Neste planejamento foi admitida uma relação linear entre a resposta (nº de células) e os fatores estudados, assim o número de célula pode ser estimado pela seguinte equação:

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 \quad (5.1)$$

Em que,  $\hat{y}$  representa o número de células estipuladas pelo modelo,  $x_1$  e  $x_2$  são as variáveis volume de n-octanol e número de desaeração respectivamente e  $b_0$ ,  $b_1$ , e  $b_2$  são estimativas dos parâmetros do modelo.

Tabela 5.3 – Resultado do planejamento  $2^2$  com ponto central.

Suspensão	$V_{n\text{-octanol}}/\text{mL}$	Nº de desaeração	$x_1$	$x_2$	y/nº de células	$\hat{y}$ /nº de células
S1	2,00	8	+1	+1	7	7
S2	2,00	0	+1	-1	0	2
S3	0,80	8	-1	+1	3	7
S4	0,80	0	-1	-1	2	1
S5	1,4	4	0	0	4	4
S6	1,4	4	0	0	5	4
S7	1,4	4	0	0	4	4

## CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

---

Os valores de  $b_0$ ,  $b_1$ , e  $b_2$  foram calculados pelo método dos mínimos quadrados e ajustados para melhor adequar aos resultados experimentais. Os três ensaios repetitivos no ponto central serviram para estimar a variância das observações e conseqüentemente o desvio padrão dos parâmetros. A equação 5.2 representa o modelo ajustado e o desvio padrão de cada parâmetro.

$$\hat{y} = 0,94 + 0,35x_1 + 0,71x_2 \quad (5.2)$$

(±0,22)   (±0,28)   (±0,28)

O modelo indica que a desaeração tem maior influência sobre a resposta que o volume de n-octanol adicionado. Entretanto, o número de células obtidas em S1 indica que a interação entre os dois fatores foi fundamental para obtenção de fitas sem defeitos superficiais, sendo 2 mL de n-octanol e 8 desaerações os valores ótimos encontrados. Os valores relativamente altos dos erros indicam que outros fatores influenciam na qualidade final da fita, contudo há uma proximidade entre os valores estimados pelo modelo e os encontrados experimentalmente.

Apesar de serem tratadas como defeitos superficiais, as trincas, as bolhas e as rugas afetam toda a estrutura da fita de anodo. A presença desses defeitos tem conseqüências graves, como a quebra da peça cerâmica durante o tratamento térmico da fita.

### 5.4 Análise térmica da fita de anodo

Para determinar o tratamento térmico a qual deveriam ser submetidas às células de anodo, foram feitas TG da fita e de cada componente separadamente. A tabela 5.4 exhibe os componentes da fita de anodo, a proporção de cada um e a faixa de temperatura de decomposição de acordo com as análises térmicas. As TG de todos os componentes estão no apêndice 1.

## CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tabela 5.4 – Porcentagem de massa de cada componente da suspensão S1 e a faixa de temperatura de decomposição de cada um de acordo com as análises térmicas dos componentes.

Componentes	%m/m	Temperatura/°C
NiO	39,50	-----
YSZ	31,02	-----
Carbon Black	1,44	600-650
Triton X	1,54	130-200
MFO	1,34	390-513
PVB	15,82	180-230
PEG	5,06	200-320
DBF	3,81	400-525
n-octanol	0,50	120-150
Total	100,00	

A figura 5.14 mostra a curva da TG da fita de anodo referente à suspensão S1. Notam-se perdas de massa em quatro estágios. A primeira perda de 4,9 % ocorre próxima a 235 °C e de acordo com a tabela 5.4, pode ser atribuída às saídas do n-octanol, do Triton e início da queima do PVB. Em seguida, há uma perda de 18% na faixa de 235 a 380 °C, que pode está associada a queima do PVB e do PEG. No terceiro estágio há uma perda de 4,9 % provavelmente referente à combustão do DBF e do MFO. Por último, ocorre à saída do formador de poros, representada pela perda de massa de 1,22 % na faixa de 530 a 640 °C. Assim como na TG dos pós sinterizados (ver figuras 5.6 e 5.7), há uma suave inclinação da curva de TG da fita próximo a 1100 °C, que pode corresponder à oxidação do níquel.

## CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

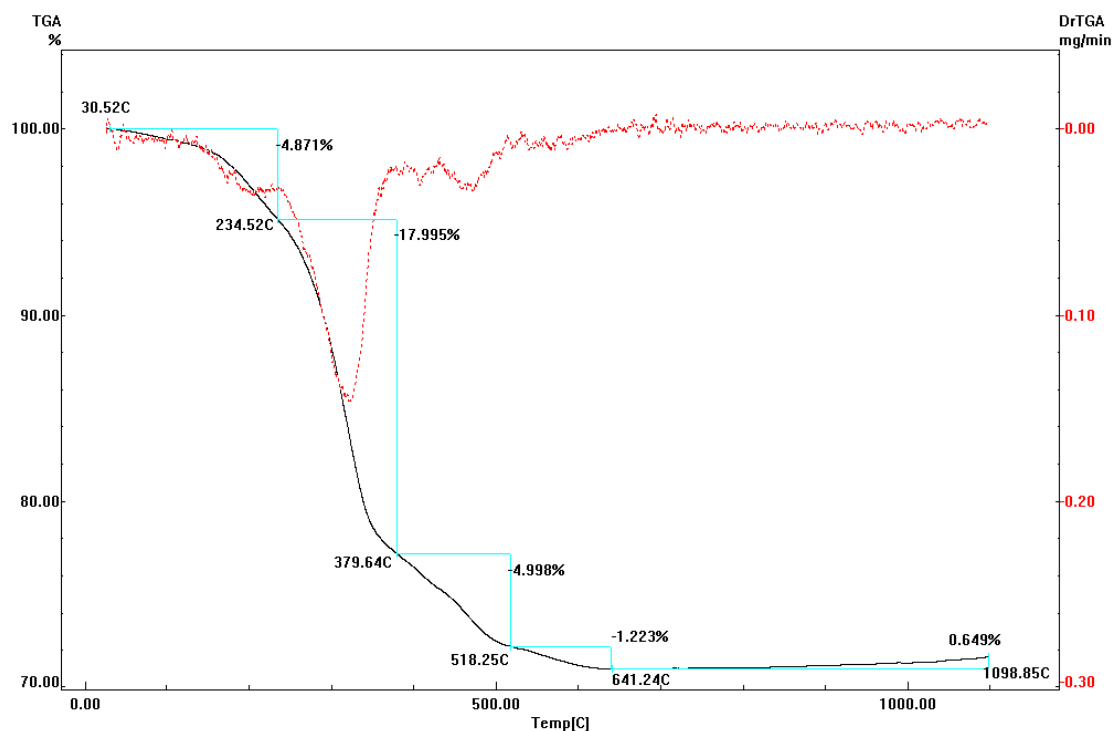


Figura 5.14 – Curvas termogravimétricas da fita de anodo referente à suspensão S1 (curva TG em vermelho), termogravimétrica derivada (curva DTG em rosa) e perdas de massa percentuais em azul.

No geral, verifica-se uma perda total de massa de 29,06 %. Esse valor é muito próximo aos 29,51 % correspondentes aos aditivos orgânicos presentes na fita conforme mostrado na tabela 5.4.

### 5.5 Tratamento térmico das células de anodo

As análises de TG demonstraram que a queima dos componentes orgânicos presentes no anodo ocorreu entre 120 e 650 °C e na faixa de 800 a 1100 °C os pós de NiO e YSZ iniciaram o processo de sinterização. Diversos estudos têm apontado que a temperatura ideal de sinterização do anodo de NiO/YSZ encontra-se na faixa de 1300 a 1400 °C (LE *et al.*, 2012). Em conformidade com essas observações o tratamento térmico das células foi dividido em duas etapas: calcinação e sinterização. Na primeira etapa o anodo foi pré-sinterizado e na segunda foi

## CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

---

sinterizado. A tabela 3.4 exibe as temperaturas de calcinação e sinterização e os tempos de cada tratamento.

Além de definir as etapas do tratamento térmico, o modo de queima do anodo verde foi crucial para evitar quebras, deformações e empenamento. Segundo SHEN *et al* 2012 a remoção dos aditivos orgânicos é acompanhada da liberação de uma grande quantidade de gases. Assim, esta etapa é feita sem nenhuma carga sobre o anodo. No entanto, a exposição a altas temperaturas provoca a retração da peça cerâmica e, conseqüentemente, o empenamento da mesma. A figura 5.15 mostra o resultado da calcinação livre de algumas células botões de anodo. Nota-se um alto grau de empenamento.

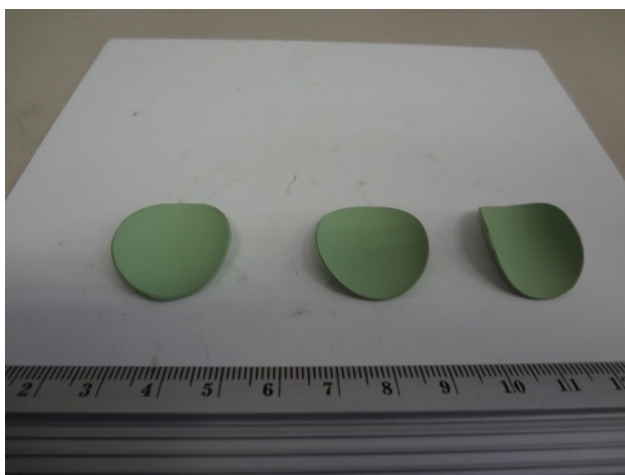


Figura 5.15 – Imagem das células botões empenadas após a calcinação.

A utilização de pesos diretamente sobre os anodos durante a calcinação se mostrou inviável, já que nesta etapa as células não possuem resistência mecânica suficiente para suportar a carga. Assim, a solução encontrada foi calciná-las entre duas placas de zircônia de modo a evitar um empenamento acentuado. Como exemplificado na figura 5.16, as células apresentaram um pequeno empenamento após a calcinação. Nota-se claramente a diferença entre as células botões das figuras 5.15 e 5.16.

Algumas células quebraram na etapa de calcinação. A figura 5.17a mostra uma célula retirada da parte rugosa de S3. Durante a calcinação ocorreu a quebra da célula justamente nessa região defeituosa. Essas regiões são caracterizadas pela baixa resistência mecânica (MISTLER e TWINAME, 2000).

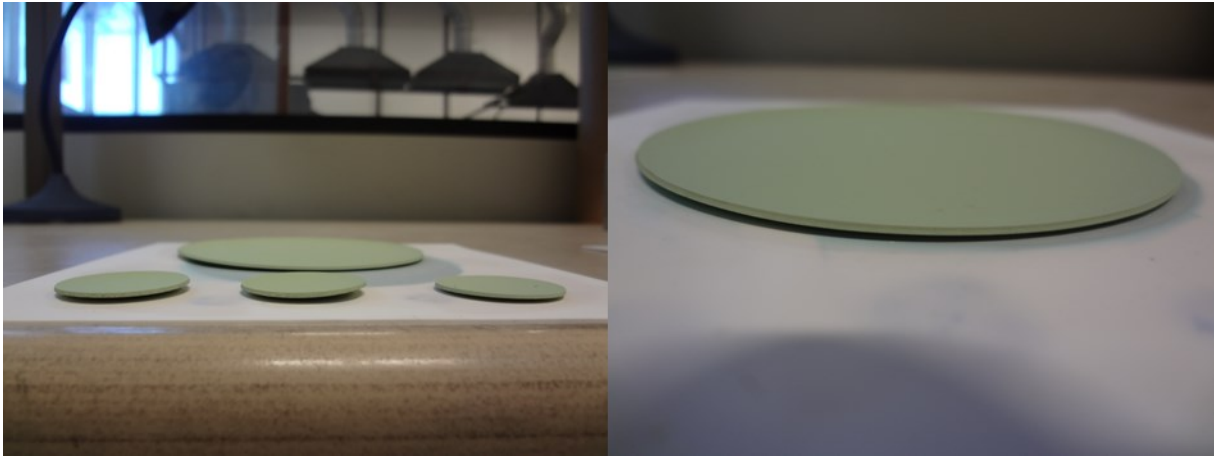


Figura 5.16 – Imagens dos anodos após a calcinação entre duas placas de zircônia.

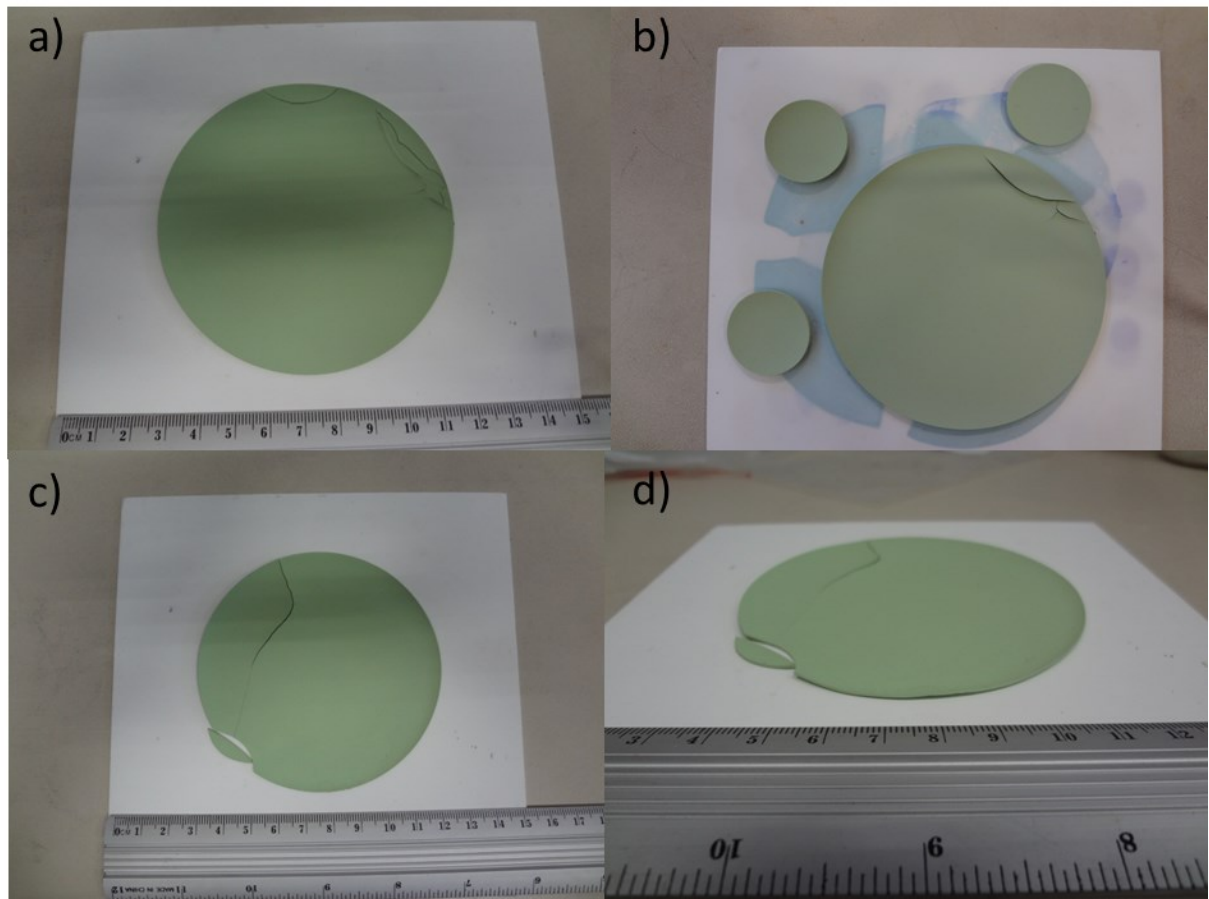


Figura 5.17 – Imagens de a) célula com trincas provocadas pela rugosidade do tape, b) célula quebrada derivada de S5, c) vista superior e d) perfil da célula derivada de S4.

Nas figuras 5.17b, c e d são observadas a formação de trincas e a quebra das células que provavelmente está relacionada à presença de microbolhas no interior

## CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

---

da fita. A figura 5.17b se refere à célula derivada da suspensão S5, enquanto as figuras 5.17c e d se referem às células obtidas da suspensão S4. Ao final da calcinação todas as células apresentaram diâmetro médio de  $95,0 \pm 1,0$  mm, o que indicou uma retração de 10,3 % no diâmetro inicial. As células botões de 30 mm de diâmetro inicial tiveram a mesma porcentagem de retração.

A sinterização foi feita simultaneamente com a utilização de carga sobre a célula. Desse modo, as tensões residuais responsáveis pelo empenamento foram reduzidas e as células aplainadas.

Diversas cargas foram testadas a fim de encontrar a melhor relação entre a temperatura de sinterização e a pressão sobre o anodo. A carga de 248 g foi a mais adequada para aplainar as células. Esta carga foi feita por placas de zircônia que geraram uma pressão de 345 Pa sobre o anodo (figura 3.17). Pressões superiores a 345 provocaram deformações por toda a circunferência da célula. A figura 5.18 mostra uma célula sinterizada sob uma pressão de 392 Pa. Apesar de plana, a célula apresenta-se bastante deformada.

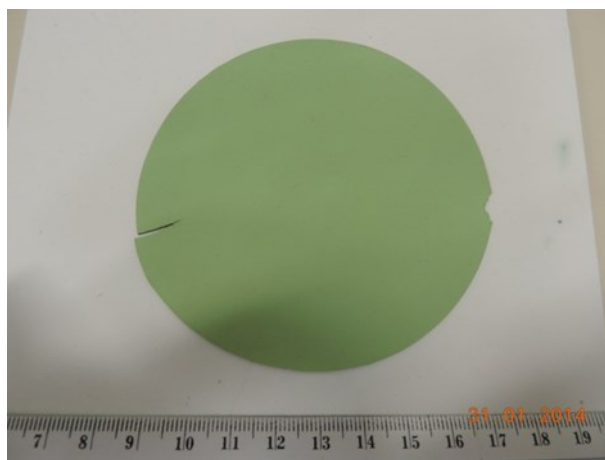


Figura 5.18 – Imagem da célula sinterizada sob pressão de 392 Pa.

Relatos na literatura mostram o uso de cargas na faixa de 460 a 1700 Pa para a mesma temperatura de sinterização (Park *et al.*, 2010). Os valores das cargas estão relacionados principalmente com a forma de fabricação das células. Nesses processos, as células foram fabricadas por colagem de fitas seguida de laminação. Para isto, fitas de anodo com aproximadamente 100  $\mu$ m são empilhadas e laminadas sobre alta pressão, seguida de tratamento térmico. As fitas de anodo produzidas neste estudo dispensam a etapa de laminação já que apresentam

## CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

espessura adequada, cerca de 800  $\mu\text{m}$ . A figura 5.19 mostra as células após a sinterização, observa-se claramente a planicidade das células. A última imagem à direita apresenta uma célula grande ao lado de uma célula botão.

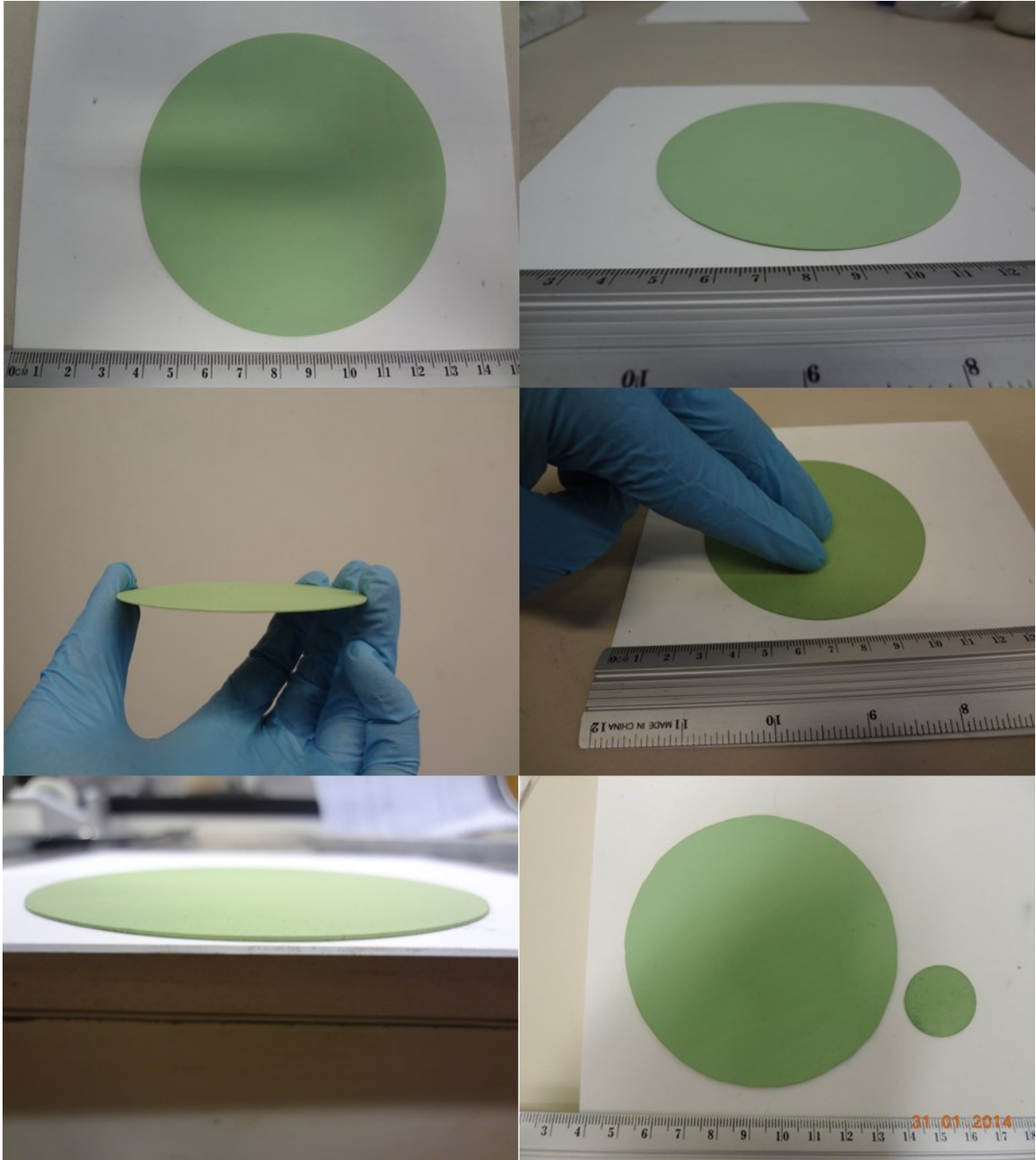


Figura 5.19 – Imagens das células planas após a sinterização sob carga de 345 Pa.

Após a sinterização, as células apresentaram planas com diâmetro médio de  $86,0 \pm 1,0$  mm. Nesta etapa a retração foi de 9,4 %. A espessura média dos anodos foi de  $550 \pm 50$   $\mu\text{m}$ . O diâmetro final do anodo é superior ao estipulado no objetivo

## CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

---

geral, todavia, durante as outras etapas de fabricação da célula a combustível, adição do eletrólito e do catodo, levará a retração do anodo.

### 5.6 Porosidade de Arquimedes

A tabela 5.5 exibe a porosidade aparente das células de anodo obtidas pelo método de Arquimedes de acordo com a norma ASTM C20-00. As análises de todas as amostras foram repetidas três vezes.

De acordo com os resultados, todos os anodos apresentaram porosidade superior a 35 %. Este é um bom requisito para garantir um eficiente fluxo de gás hidrogênio na célula. Nota-se também uma grande variação entre os valores de cada célula. Isto fica mais evidente quando comparados os resultados das células S5, S6 e S7. Neste caso, era de se esperar valores próximos já que são derivadas de tapes com a mesma composição e que passaram pelos mesmos tratamentos. No entanto, a diferença entre S5 e S7 chega a  $14,12 \% \pm 3,90$ .

Tabela 5.5 – Valores de porosidade aparente das células de anodo

Células	Porosidade %
S1	$43 \pm 1$
S3	$54 \pm 1$
S4	$48 \pm 1$
S5	$52 \pm 1$
S6	$47 \pm 2$
S7	$38 \pm 2$

Uma porosidade entre 30 e 50 % é considerada ideal para a difusão do hidrogênio e eliminação da água, contudo valores maiores que 50 % podem comprometer a estrutura mecânica da célula, já que quanto maior a porosidade menor será sua resistência mecânica.

### 5.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise das imagens da microestrutura das células, feita por MEV, teve como objetivo investigar a homogeneidade do anodo, a morfologia dos grãos e os poros formados. A figura 5.20 mostra imagens transversais dos anodos com aumento de 150x. Observa-se que todas as amostras apresentam-se sem trincas e porosas.

A amostra S3 apresenta-se mais porosa que as outras, também nota-se uma maior porosidade das amostras S4 e S5, quando comparadas com as demais. Estas observações estão de acordo com os resultados encontrados na análise de porosidade.

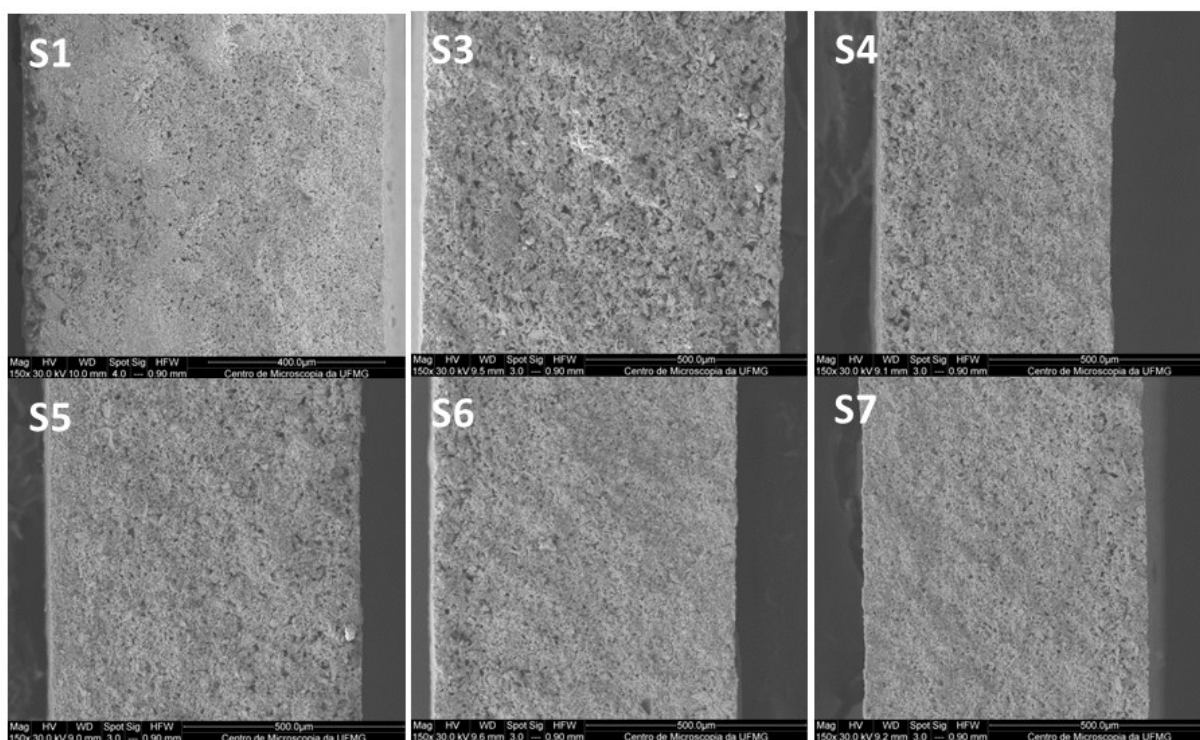


Figura 5.20 – Micrografias eletrônicas de varredura das seções transversais das células de anodo procedentes das suspensões S1, S3, S4, S5, S6 e S7, com aumento de 150x.

A figura 5.21 mostra imagens das células com aumento de 1000x. Nestas imagens nota-se a formação de poros com diferentes tamanhos, principalmente em S3.

## CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

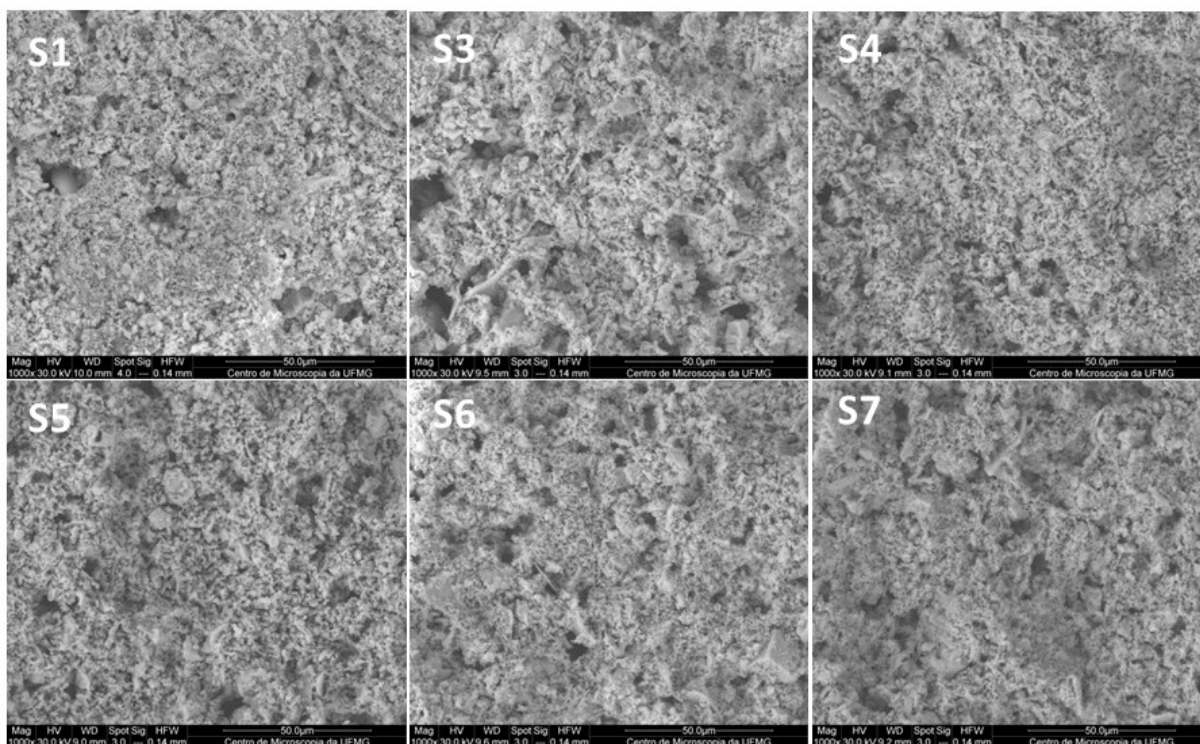


Figura 5.21 – Micrografias eletrônicas de varredura das seções transversais das células de anodo procedentes das suspensões S1, S3, S4, S5, S6 e S7, com aumento de 1000x.

Um importante fator ligado à porosidade é a tortuosidade do anodo. A tortuosidade pode ser definida como a razão entre o caminho de difusão através dos poros entre dois pontos e a distância em linha reta entre os mesmos pontos. Este parâmetro está diretamente ligado à pressão do gás no anodo e conseqüentemente com o potencial da célula. Logo se tem a necessidade dos poros estarem conectados (TSAI e SCHMIDT, 2011). Essas características topológicas, tais como a conectividade e a tortuosidade das vias de transporte nos poros, só podem ser quantificadas com base em informações microestrutural 3D. Todavia pela textura das imagens e os valores de porosidade encontrados, estima-se que estes poros estejam conectados.

A morfologia dos grãos pode ser constatada mediante a imagem 5.22 com o aumento de 5000x. Pode-se concluir que o tratamento térmico ao qual os anodos foram submetidos foi eficaz para promover a sinterização dos grãos. Nota-se uma melhor homogeneidade e morfologia dos grãos nos anodos S6 e S5. Observa-se em

## CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

S1, S3 e S4 a presença de alguns aglomerados, provavelmente formados pela coalescência das partículas de NiO. Em S7 os poros se formaram irregularmente.

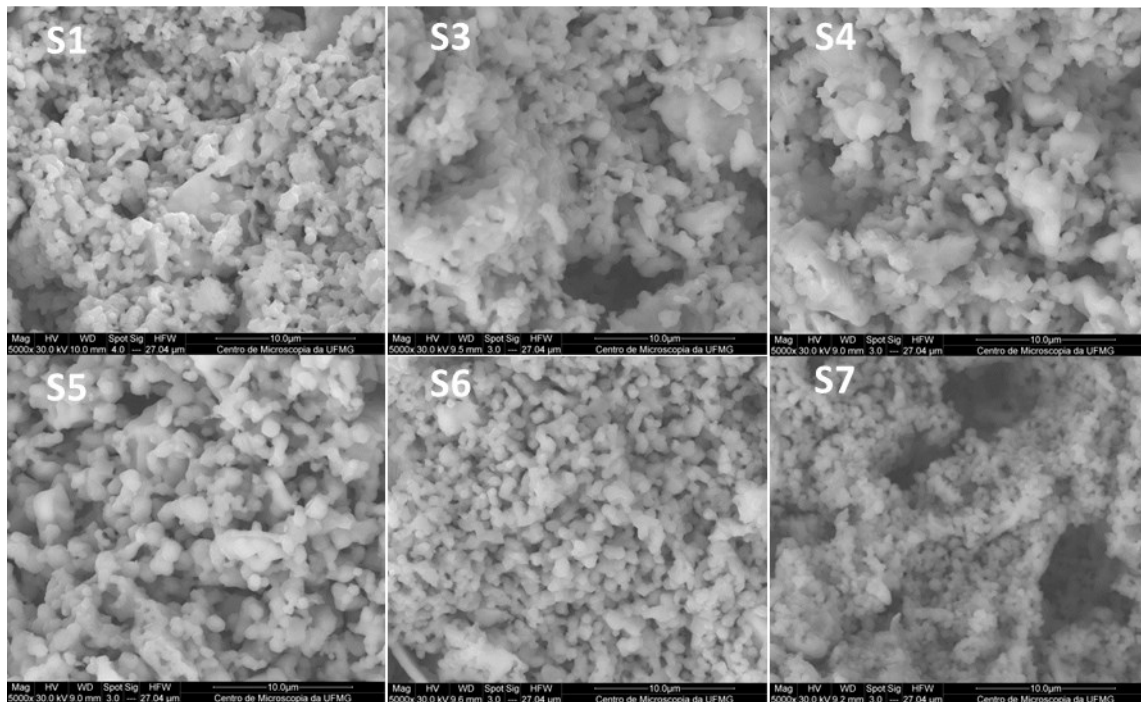


Figura 5.22 – Micrografias eletrônicas de varredura das seções transversais das células de anodo procedentes das suspensões S1, S3, S4, S5, S6 e S7, com aumento de 5000x

A figura 5.23 exibe a micrografia com análise elementar do anodo S1. Observa-se a presença dos elementos carbono (C K), oxigênio (O K), zircônia (ZrL), níquel (NiK) e ítria (YK). Este resultado se repetiu para todas as outras amostras.

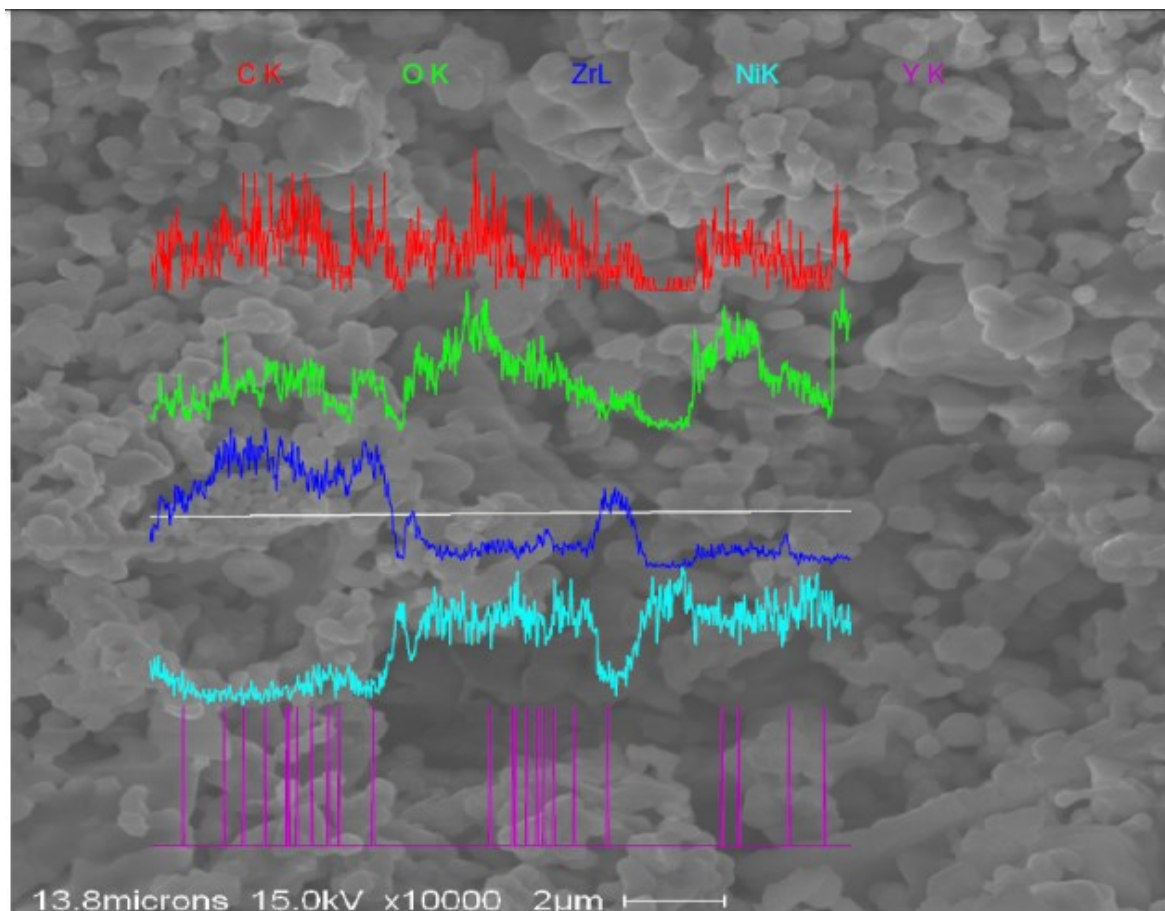


Figura 5.23 – Micrografia eletrônica de varredura da seção transversal do anodo S1 e análise elementar por EDS.

### 5.8 Medidas Eletroquímicas

A caracterização elétrica das células a combustível teve como objetivo verificar a resistência elétrica e a densidade de potência fornecida durante o funcionamento. A espectroscopia de impedância eletroquímica foi utilizada para quantificar a resistência elétrica das células, enquanto a densidade de potência fornecida por elas foi medida por voltametria linear.

As medidas eletroquímicas foram feitas nas células subsequentes das fitas de melhores rendimentos segundo o planejamento fatorial e que apresentaram as melhores microestruturas de acordo com os resultados do MEV. Desse modo foram selecionados três anodos para as medidas elétricas, sendo eles referentes às suspensões S1, S5 e S6.

## CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente serão mostrados os resultados das medidas em células botões de 20 mm de diâmetro. Essas células são compostas pelo anodo de NiO/YSZ, anodo funcional de NiO/YSZ, eletrólitos de YSZ e GDC e catodo de platina. Serão apresentados também os resultados de uma célula botão completa com catodo de LSCF, idêntica a célula de 80 mm que teve sua caracterização elétrica realizada na Itália. Os resultados da célula de 80 mm serão comparados com os obtidos da célula comercial HC Stack. A tabela 5.6 mostra a identificação usada nas células, bem como seus principais constituintes.

Tabela 5.6 – Identificação das células selecionadas para medidas elétricas.

Célula	Identificação
Meia-célula botão (S1/AF/YSZ/GDC/Pt)	01
Meia-célula botão (S5/AF/YSZ/GDC/Pt)	05
Meia-célula botão (S6/AF/YSZ/GDC/Pt)	06
Célula botão completa (S6/AF/YSZ/GDC/LSCF)	07
Célula grande LaMPaC (S6/YSZ/GDC/LSCF)	LAM
Célula HC Stack (NiOYSZ/AF/YSZ/GDC/LSCF)	HC Stack

Antes das medidas elétricas, as células 01, 05, 06 e 07 foram aquecidas a 800 °C e expostas ao fluxo de gás hidrogênio de 30 mL/min por 5 horas com a finalidade de reduzir o anodo de NiO/YSZ a Ni/YSZ e assim ativar as TPB. As medidas elétricas foram realizadas a 800 °C em três diferentes fluxos, como mostrados na tabela 5.7. Nesses fluxos as células apresentaram o melhor desempenho elétrico, com OCP variando entre 0,90 a 0,98 V.

Tabela 5.7 – Fluxo de gases utilizados nas medidas elétricas das células botões.

Gás	Fluxo 1 (mL/min)	Fluxo 2 (mL/min)	Fluxo 3 (mL/min)
H <sub>2</sub>	10	30	20
O <sub>2</sub>	40	120	260

### 5.8.1 Espectroscopia de impedância das células botões

A figura 5.24 exibe os diagramas de impedância no plano Nyquist das células 01, 05, 06 e 07 para os três fluxos estudados. Os valores estão corrigidos pelo branco do sistema e normalizados pela área do catodo. Neste diagrama o eixo da abscissa representa a parte real da impedância ( $Z'$ ), enquanto o eixo das ordenadas exibe a parte imaginária ( $-Z''$ ).

A partir do diagrama pode-se notar que a célula 01 apresentou a menor resistência ôhmica entre as quatro células. Essa resistência é identificada no diagrama pelo intercepto da alta frequência ( $10^4$ ) com o eixo real e corresponde a resistência iônica do eletrólito. Quanto maior essa resistência, mais difícil será a passagem dos íons  $O^{2-}$  pelo eletrólito e pior será o rendimento da célula.

A variação das resistências ôhmicas entre as células pode ser atribuída a dois fatores, a presença de poros no eletrólito e a diferença no recobrimento do eletrólito pelo catodo. Nas células 01, 05 e 06, o filme de platina foi pintado manualmente sobre o eletrólito, logo há uma variação na superfície de contato entre a interface catodo/eletrólito, o que resulta em diferentes valores da resistência em altas frequências. Nota-se que não ocorreram mudanças nas resistências ôhmicas das células com a alteração do fluxo de gases.

## CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

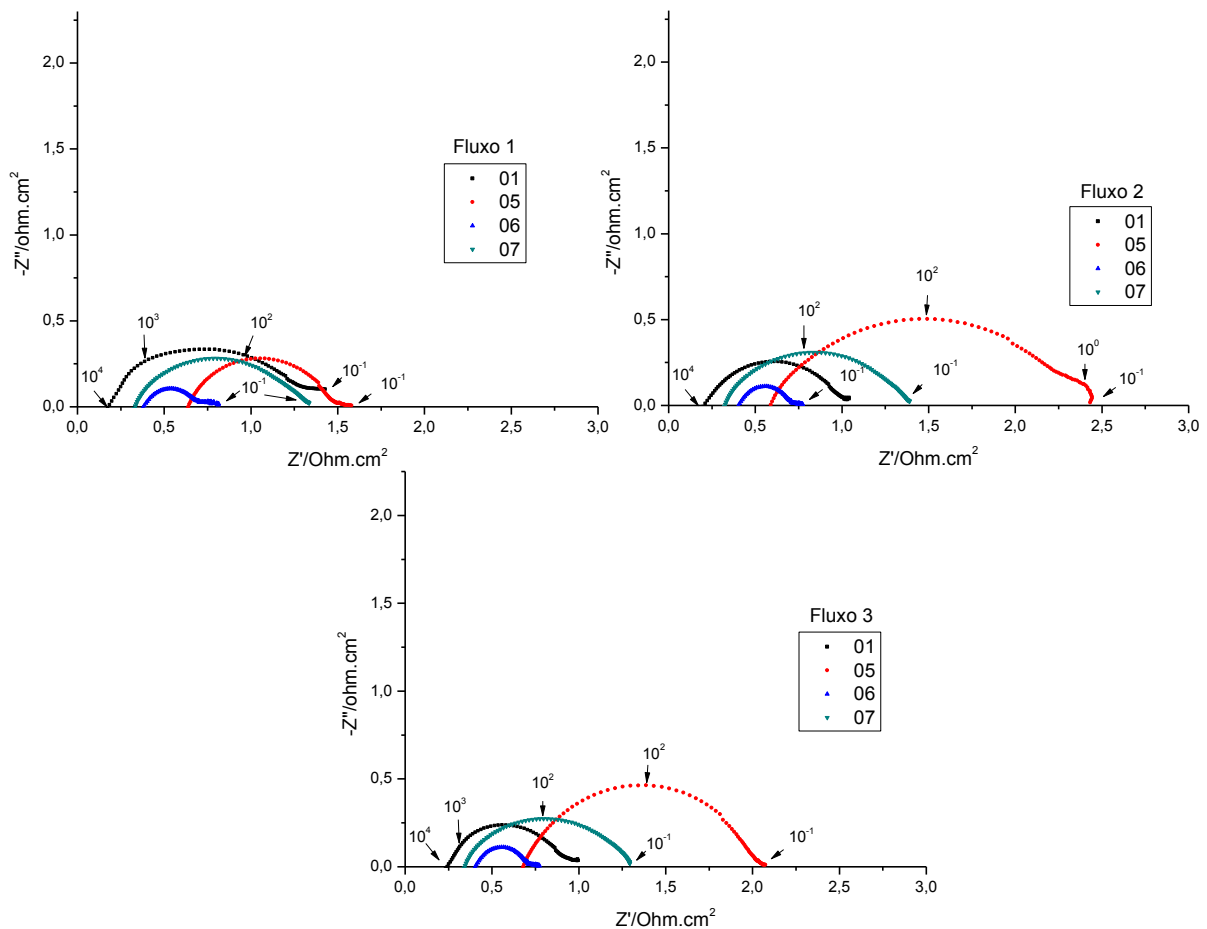


Figura 5.24 – Diagrama de impedância no plano Nyquist das células 01, 05, 06 e 07 medidas a 800 °C sob fluxo 1, 2 e 3.

De acordo com os diagramas da figura 5.24 a célula 06 exibe a menor resistência de polarização. Esta resistência é calculada pela diferença entre a resistência a baixa frequência ( $10^{-1}$ ) e a resistência alta frequência ( $10^4$ ) e está associada aos processos de transferência de carga e difusão dos gases no anodo e no catodo. Esses processos, por sua vez, estão relacionados com características microestruturais dos eletrodos (porosidade, tortuosidade e tamanho de grãos) e conseqüentemente com o número de TPB (SHEN *et al.*, 2012).

As análises de MEV apontaram que o anodo utilizado na célula 06 tem a melhor microestrutura, o que é comprovada pela pequena resistência de polarização. O aumento da resistência de polarização quando comparados os diagramas das células 06 e 07 se deve a troca do catodo de platina pelo de LSCF. Enquanto o primeiro é um metal, o segundo é um compósito metal-cerâmico que tem

## CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

maior resistência elétrica. Nota-se que não há mudanças significativas na resistência de polarização da célula 06 com a variação dos fluxos de gases.

Observa-se nos diagramas referentes à célula 01 que o aumento do fluxo de gases promoveu a diminuição da resistência de polarização. Este efeito é mais acentuado quando comparado os diagramas dos fluxos 1 e 2, e pode ser atribuído ao aumento da velocidade difusão dos gases nos eletrodos. A variação do fluxo 2 para o 3 não promoveu uma mudança significativa na resistência de polarização da célula 01. Por outro lado, a célula 05 apresentou comportamento inverso, há um aumento da resistência de polarização ao se passar do fluxo 1 para o 2 e uma diminuição quando se passa do fluxo 2 para o 3. Neste caso, o comportamento está ligado à quantidade de hidrogênio injetada na célula, quanto maior o fluxo desse gás maior é a resistência de polarização.

Os diagramas de impedância foram analisados e ajustados utilizando o *software* Z-view (Scibiner Associates Inc, Southem Pines NC). A partir das análises foi possível associar cada célula nos diferentes fluxos a um circuito elétrico equivalente, também foi possível quantificar cada elemento do circuito.

Os circuitos equivalentes associados aos diagramas de impedância estão exemplificados na figura 5.25.

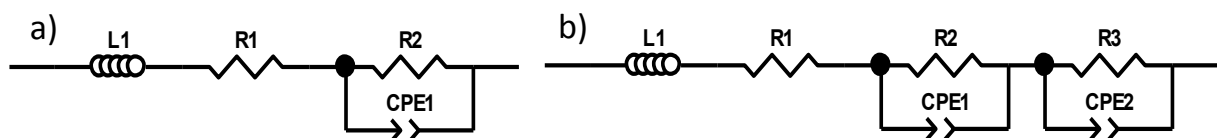


Figura 5.25 – Representação dos circuitos equivalentes para os diagramas de impedância; a) com um semicírculo; b) com dois semicírculos.

No circuito equivalente, L1 representa a indutância devida à resposta em altas frequências dos fios e elementos elétricos do equipamento utilizado na medida. R1 representa a resistência do eletrólito. R2, CPE1 e R3, CPE2 são as resistências e elementos de fase constante dos dois semicírculos e estão associados à resistência de polarização dos eletrodos.

A tabela 5.8 apresenta quantificação dos elementos dos circuitos obtidos a partir dos ajustes no programa Zview. A maioria dos valores apresentam erros

## CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

menores que 10 %, em alguns casos o erro chegou a 20 %, no entanto as imagens das impedâncias com o *fit* no apêndice 2 demonstram um bom ajuste. A quantificação dos circuitos está em concordância com a análise dos diagramas de impedância.

Tabela 5.8 – Parâmetros de simulação dos diagramas de impedância nos três fluxos testados.

Fluxo	Célula	01	05	06	07
1	L1/H	2,65 E-6	1,83 E-6	2,11 E-6	2,04 E-6
	R1/ $\Omega$	3,71 E-2	0,59	0,29	0,26
	R2/ $\Omega$	1,37	0,92	0,40	1,07
	CPE 1-T/F.S <sup>n-1</sup>	8,43 E-3	7,69 E-3	4,36 E-3	1,09 E-2
	CPE 1-P/F.S <sup>n-1</sup>	0,58	0,69	0,68	0,62
	R3/ $\Omega$	-	-	0,12	-
	CPE 2-T/F.S <sup>n-1</sup>	-	-	1,63	-
	CPE 2-P/F.S <sup>n-1</sup>	-	-	0,64	-
	RTotal/ $\Omega$	1,4	1,51	0,82	1,33
2	L1/H	1,96 E-6	2,46 E-6	2,03 E-6	1,95 E-6
	R1/ $\Omega$	0,12	0,43	0,31	0,26
	R2/ $\Omega$	0,93	0,74	0,59	1,14
	CPE 1-T/F.S <sup>n-1</sup>	1,07 E-2	6,26 E-3	5,40 E-3	1,00 E-2
	CPE 1-P/F.S <sup>n-1</sup>	0,60	0,81	0,68	0,63
	R3/ $\Omega$	-	1,36	0,08	-
	CPE 2-T/F.S <sup>n-1</sup>	-	4,74 E-2	1,37	-
	CPE 2-P/F.S <sup>n-1</sup>	-	0,43	0,79	-
	RTotal/ $\Omega$	1,05	2,53	0,98	1,4
3	L1/H	1,96 E-6	2,46 E-6	2,03 E-6	2,03 E-6
	R1/ $\Omega$	0,12	0,43	0,31	0,27
	R2/ $\Omega$	0,93	0,74	0,59	1,04
	CPE 1-T/F.S <sup>n-1</sup>	1,07 E-2	6,26 E-3	5,40 E-3	1,01 E-2
	CPE 1-P/F.S <sup>n-1</sup>	0,60	0,81	0,68	0,62
	RTotal/ $\Omega$	1,05	1,17	0,90	1,31

### 5.8.2 Espectroscopia de impedância das células LAM e HC Stack

A figura 5.26 exibe os diagramas de impedância da célula produzida no LaMPaC e da célula comercial da HC Stack, ambas com 80 mm de diâmetro. As análises feitas em Torino, na Itália, mostram que a resistência ôhmica da HC é aproximadamente 8 vezes menor que a apresentada por LAM, enquanto a resistência de polarização é a metade. A resistência total da célula produzida no LaMPaC é cerca de três vezes maior que a da HC Stack. Apesar da alta resistência quando comparada com a célula comercial, este valor obtido para a célula LAM está dentro dos relatados na literatura. ZHEMING *et al* produziram célula com área de 100 mm<sup>2</sup> e relataram uma resistência de 1,20 Ω.cm<sup>2</sup> a 750 °C.

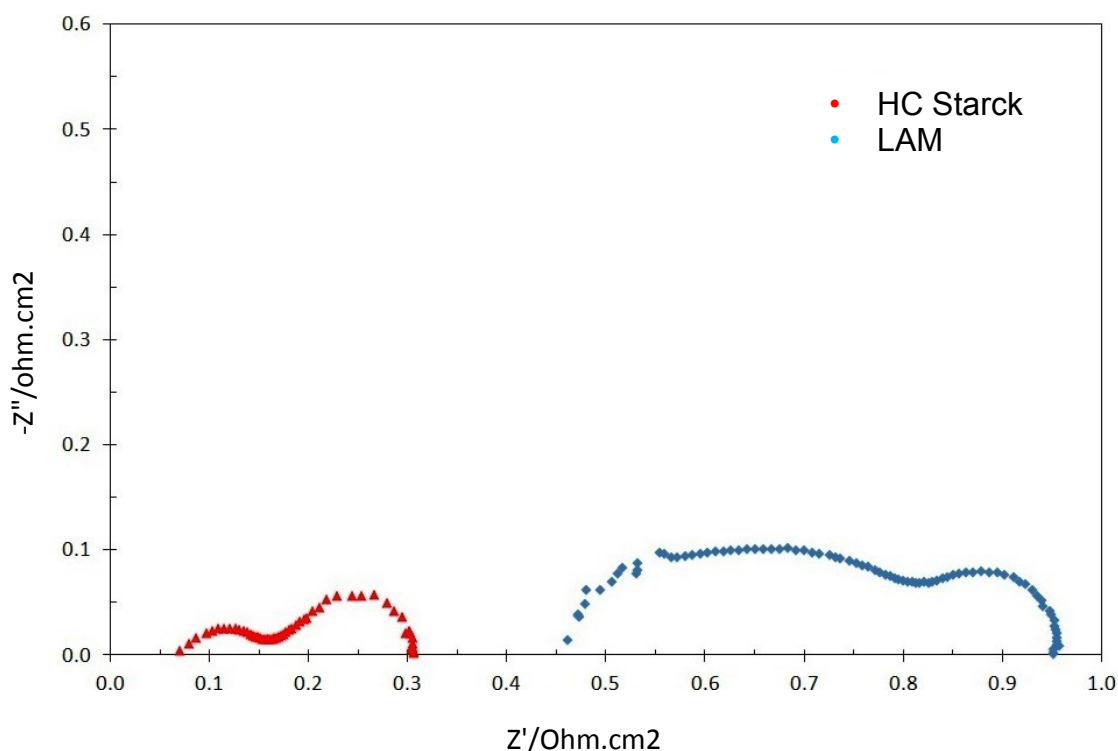


Figura 5.26 - Diagrama de impedância no plano Nyquist das células HC Stack e LAM, medidas a 800 °C.

### 5.8.2 Voltametria Linear das células botões

As análises por voltametria linear tiveram como objetivo determinar a densidade de potência gerada pelas quatro células botões nos três diferentes fluxos selecionados. As voltametrias foram realizadas em potenciostato AutoLab e os

## CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

resultados tratados pelo programa GPES. Os valores de densidade de potência foram normalizados pela área do catodo e tiveram o branco do equipamento descontado.

A figura 5.27 apresenta as curvas de densidade de potência medidas a 800 °C, das quatro células botões, considerando os três fluxos de gases utilizados. Observa-se que as células 01, 05 e 06 apresentaram valores máximos de densidade de potência na faixa de 210 mW/cm<sup>2</sup> quando medidos sob o fluxo 1. O melhor desempenho neste fluxo foi obtido pela célula 07, com 282 mW/cm<sup>2</sup>. O fato do filme de LSCF ser mais espesso e poroso que a platina contribuiu para o melhor desempenho da célula 07 em um baixo fluxo de gases.

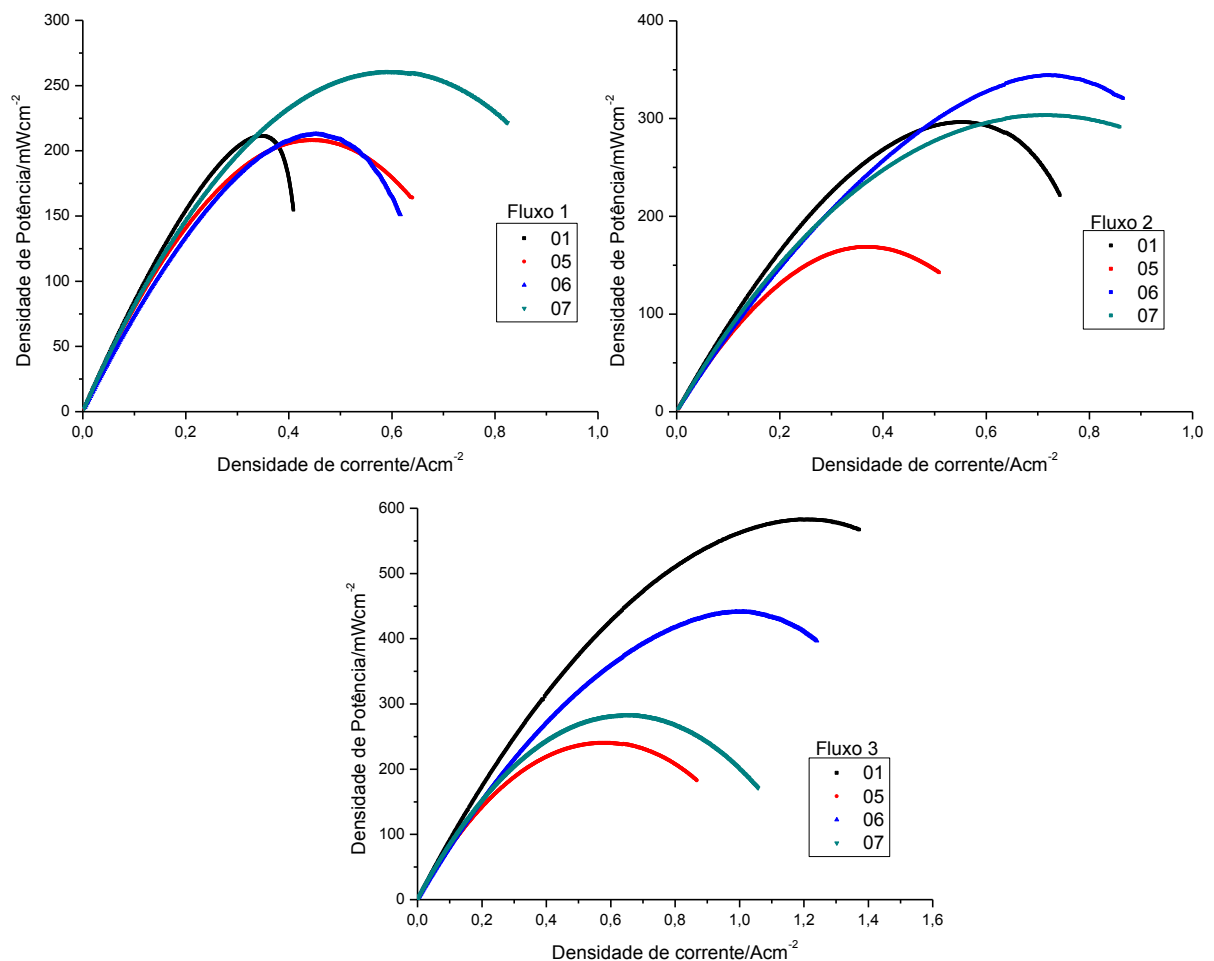


Figura 5.27 – Curvas de densidade de potência em função da densidade de corrente para as células 01, 05, 06 e 07, medidas a 800 °C sob os fluxos 1, 2 e 3.

## CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

---

Com exceção da célula 05, a mudança do fluxo 1 para o 2 acarretou em aumento da densidade de potência máxima para todas as células. Este resultado está em concordância com as análises de impedância. No fluxo 2 a célula 05 apresentou um considerável acréscimo nas resistências total e de polarização, como pode ser observado no diagrama de impedância na figura 5.24 e na tabela 5.8. O máximo de densidade de potência fornecido pela célula 05 caiu de  $208 \text{ mW/cm}^2$  para  $169 \text{ mW/cm}^2$ . Este resultado pode ser atribuído a passagem de hidrogênio pelo eletrólito, o que resulta em combustão no catodo e perda de potência da célula. Um dos fatores que contribuiu para este vazamento é a elevada porosidade do anodo utilizado nesta célula.

As células 01 e 06 tiveram uma melhora de desempenho com a mudança do fluxo 1 para o 2. A densidade máxima de potência da célula 01 passou de  $211 \text{ mW/cm}^2$  para  $296 \text{ mW/cm}^2$ , enquanto a 06 passou de  $213 \text{ mW/cm}^2$  para  $344 \text{ mW/cm}^2$ . Este resultado indica que o fluxo 01 estava limitando o desempenho dessas células, ou seja, a mudança de fluxo provocou a diminuição na polarização por concentração. A mesma observação pode ser atribuída para a melhora de desempenho da célula 07, que passou de  $265 \text{ mW/cm}^2$  para  $302 \text{ mW/cm}^2$ .

A passagem do fluxo 2 para o 3 ocasionou um aumento de densidade de potência nas células 01, 06 e 05. No caso das duas primeiras pode-se concluir que o desempenho da célula é dependente do fluxo de gás no catodo, já que neste fluxo, a vazão de  $\text{O}_2$  passa de 120 para 260 mL/min e a de hidrogênio diminui de 30 para 20 mL/min. Já para a última, o melhor desempenho pode ser atribuído à diminuição no fluxo de hidrogênio que atenuou a reação de combustão no catodo. As densidades máximas de potência fornecida pelas células 01, 05 e 06 foram 582, 441 e  $240 \text{ mW/cm}^2$  respectivamente. A ligeira perda de desempenho da célula 07 pode ser atribuída ao menor fluxo de gás hidrogênio. O máximo de densidade de potência fornecido pela célula 07 passou de  $302 \text{ mW/cm}^2$  para  $283 \text{ mW/cm}^2$ . Apesar desta pequena queda de desempenho da célula 07, as medidas elétricas no fluxo 03 apresentaram os melhores resultados de densidade máxima de potência.

### 5.8.4 Voltametria linear das células LAM e HC Stack

A figura 5.28 exibe os gráficos de densidade de potência e potencial em função da densidade de corrente para as células LAM e HC Stack. As medidas foram realizadas as 800 °C, sob fluxos de 1500 NmL/min de ar no catodo e 500 NmL/min de H<sub>2</sub> no anodo. As células apresentaram OCP de 1,1 volts.

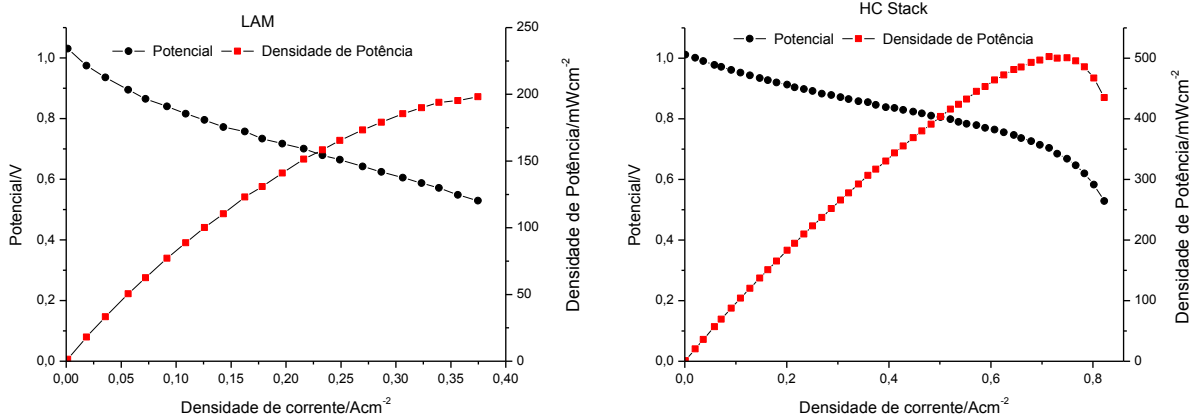


Figura 5.28 – Curvas de densidade de potência e potencial em função da densidade de corrente para as células LAM e HC Stack, medidas a 800 °C.

A célula LAM forneceu uma densidade máxima de potência de 200 mW/cm<sup>2</sup>, por outro lado a célula comercial forneceu 500 mW/cm<sup>2</sup>. Este resultado está dentro do esperado, já que a análise de impedância mostrou que a resistência total da célula comercial é três vezes menor. Contudo, essa é apenas a primeira célula produzida no LaMPaC com diâmetro de 80 mm. Além do anodo, as outras partes da célula estão sendo otimizadas a fim de aumentar a densidade máxima de potência fornecida.

### CAPÍTULO 6: CONCLUSÃO

A partir dos métodos de síntese foi possível obter os pós de NiO e YSZ na composição desejada. A quantificação da área superficial dos pós pelo método de BET indicou que o YSZ sintetizado apresenta área superficial específica de 10,6 m<sup>2</sup>/g, este valor está dentro dos encontrados para a maioria dos pós comerciais. O pó de NiO apresentou uma pequena área superficial específica, cerca de 0,1 m<sup>2</sup>/g, que pode ser atribuída à alta temperatura de calcinação, 900 °C, e ao elevado tempo de exposição a esta temperatura, 6 horas.

Por meio da análise de espalhamento de luz dinâmico determinou-se o tamanho médio das partículas de YSZ e NiO sintetizadas. Enquanto o primeiro apresentou tamanho médio de 167,5 nm, o tamanho médio do segundo foi de 176,5 nm. Apesar de valores médios próximos, a curva de distribuição de partícula acumulada mostrou uma nítida diferença de tamanho entre os dois pós nas frações d10, d50 e d90. A comparação entre os padrões de difração de raios-x e os resultados das análises de raios-x comprovaram que os pós utilizados no trabalho cristalizaram formando as fases correspondentes ao NiO e ao YSZ ambas cúbicas. Além disso, a presença de possíveis contaminantes e a ocorrência de reações indesejadas foram descartadas. A análise das curvas de TG também comprovou a ausência de contaminante e demonstrou que os pós são estáveis na faixa de 25 a 1100 °C.

As análises reológicas das suspensões de anodo preparada a partir dos pós sintetizados indicaram que, com exceção da suspensão S2, todas apresentaram comportamento pseudoplástico na taxa de cisalhamento de colagem e tixotrópico com o passar do tempo. O comportamento pseudoplástico é favorável para a formação das fitas de anodo. O resultado do planejamento fatorial 2<sup>2</sup> com ponto central mostrou que a interação entre o volume de n-octanol adicionado na suspensão e o número de desaeração foi fundamental para a formação de fitas de anodo com a superfície homogênea, sem bolhas ou trincas. A adição de 2 mL de n-octanol combinada com 8 desaerações permitiu a retirada de 7 células de anodo verde com 106 mm de diâmetro. A adição de 1,4 mL de n-octanol combinada com 4

## CAPÍTULO 6: CONCLUSÃO

---

desaerações também resultou em ótimas fitas de anodo, permitindo a retirada de até 5 células.

As análises térmicas das fitas de anodo indicaram que a queima dos compostos orgânicos ocorre entre 120 e 650 °C e que a pré-sinterização do anodo inicia-se próximo a 900 °C. Esses resultados foram importantes para a determinação do tratamento térmico. A calcinação seguida da sinterização sob pressão de 345 Pa proporcionaram células de anodo planar, livre de trincas e deformação, com 85 mm de diâmetro. A determinação da porosidade dos anodos pelo método de Arquimedes revelou uma ampla faixa de porosidade, que variou de 43 a 54 %, esses valores permitem um eficiente fluxo de hidrogênio na célula.

As imagens obtidas por MEV mostram que os anodos estão porosos e sem trincas. Notou-se uma irregularidade no tamanho dos poros, principalmente nos anodos referentes às suspensões S3 e S7. A presença de aglomerados de níquel foi observada nos anodos referentes às suspensões S1, S3 e S4. O anodo referente à suspensão S6 apresentou a distribuição de grão e poros mais homogênea de acordo com as imagens de MEV. A análise química elementar por EDS não indicou a presença de contaminantes no anodo.

As medidas de espectroscopia de impedância mostraram que a célula 06 apresentou a menor resistência por área. Este resultado está em concordância com as análises de MEV, uma vez que o anodo referente a esta célula, S6, teve a melhor microestrutura. Esta célula também foi a que respondeu de melhor forma a variação no fluxo dos gases, principalmente no caso da variação do hidrogênio, sendo alcançada a densidade de potência máxima de 441 mWcm<sup>-2</sup> no fluxo 3. Apesar da célula 06 não ser resultante da fita de anodo S1 que apresentou as melhores características superficiais, os defeitos na fita de anodo S6 foram pontuais o que torna fácil a sua correção.

A célula LAM de 80 mm de diâmetro feita com o anodo de S6 apresentou uma resistência total de 0,9 Ω.cm<sup>2</sup> e potência de 200 mWcm<sup>-2</sup>. Estes valores estão próximos aos relatados na literatura para células com dimensões semelhantes a esta. Estes resultados deixam claro o sucesso alcançado por este trabalho, já que a

## CAPÍTULO 6: CONCLUSÃO

---

fabricação de células PaCOS planas e com extensa área ativa é um dos maiores desafios para a sua comercialização.

Para a sequência deste trabalho serão realizados novos procedimentos com o objetivo de aumentar a área superficial dos pós sintetizados. Pequenos ajustes devem ser feitos na preparo da fita de anodo derivada da suspensão S6 a fim de eliminar alguns defeitos pontuais na fita. Outro ponto a ser abordado será um estudo mais detalhado do comportamento das células de anodo durante os tratamentos térmicos, já que fenômenos de retração e empenamento das células foram os principais entraves durante a realização deste trabalho.

Deve-se também realizar os estudos eletroquímicos destas células quando abastecidas com etanol.

### CAPÍTULO 7: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADLER, S. B.; LANE, J. A.; STEELE, B. C. H. Electrode Kinetics of Porous Mixed-Conducting Oxygen Electrodes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 143, n. 11, p. 3554-3564, 1996.

AGUILAR-ARIAS, J. et al. Planar Solid Oxide Fuel Cells Using PSZ, Processed by Sequential Aqueous Tape Casting and Constrained Sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, n. 10, p. 3075-3083, 2013.

AMADO, R. S. et al. Solid oxide fuel cells: Materials, components and configurations. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 189-197, 2007.

ANDUJAR, J. M.; SEGURA, F. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 9, p. 2309-2322, 2009.

ARIAS, J. L. A. **Células a combustível de óxido sólido planares: Processamento e avaliação do desempenho usando álcool como combustível**. (Doutor). Universidade Federal de Santa Catarina, 2012.

ASTM, A. S. F. T. A. M.-. **Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling water**. West Conshohocken, PA, USA 2010.

ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Físico-Química 2**. 9ª edição. Rio de Janeiro. LTC editora 2012.

BALGIS, R. et al. Synthesis of uniformly porous NiO/ZrO<sub>2</sub> particles. **Materials Research Bulletin**, v. 46, n. 5, p. 708-715, 2011.

CASTRO, G. O. P. **Preparação e Caracterização de Anodo Ni/YSZ com Aplicação em Pilhas a Combustível de Óxido Sólido**. Universidade Federal de Minas Gerais (Mestrado). Departamento de Química, 2013.

CHANG, Y. et al. **Nano-scale electrolyte suspension used to fabricate solid oxide fuel cell-membrane electrolyte assembly, is a mixture of nano-scale yttria stabilized zirconia ceramic powder, poly acrylic acid, polyvinyl alcohol, octanol and deionized water: CHANG Y (CHAN-Individual) LEE M (LEEM-Individual) WANG C (WANG-Individual) LIN T (LINT-Individual) KAO W (KAOW-Individual) INST NUCLEAR ENERGY RES (NUCL-Non-standard) 2010.**

## CAPÍTULO 7: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

CHINAGLIA, D. L. et al. Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 30, p. 4504.1-4504.9, 2008.

CHU, S.; MAJUMDAR, A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future. **Nature**, v. 488, n. 7411, p. 294-303, 2012.

DIAS, T.; SOUZA, D. P. F. D. Placas cerâmicas obtidas por colagem de fita. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 13, p. 448-461, 2008.

DROŹDŹ-CIEŚLA, E. et al. A new method of preparing Ni/YSZ cermet materials. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 6, p. 2807-2817, 2012.

FERGUS, J. W. Sealants for solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 147, n. 1-2, p. 46-57, 2005.

\_\_\_\_\_. Electrolytes for solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 162, n. 1, p. 30-40, 2006.

FONSECA, C. G. et al. Study of the rheological behavior of an anode slurry and the microstructural properties of an anode functional film obtained by spray coating. **Powder Technology**, v. 192, n. 3, p. 352-358, 2009.

FOX, R. W.; MCDONALD, A. T. **Introdução a mecânica dos fluidos**. 7ª Edição. Rio de Janeiro, LTC editora, 2010.

FUKUI, T. et al. Performance and stability of SOFC anode fabricated from NiO-YSZ composite particles. **Journal of Power Sources**, v. 110, n. 1, p. 91-95, 2002.

GARCIA, E. M. **Aço AISI 430 recoberto com cobalto de pilhas de celular: uso como interconector para pilhas a combustível de óxido sólido**. (Doutorado), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

GOMES, C. M. **OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LAMINADOS VITROCERÂMICOS DO SISTEMA Li<sub>2</sub>O-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (LZSA) POR MANUFATURA DE OBJETOS LAMINADOS (LOM)**. (Doutorado). Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.

## CAPÍTULO 7: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

GUO, K. W. Green nanotechnology of trends in future energy: a review. **International Journal of Energy Research**, v. 36, n. 1, p. 1-17, 2012.

HAJIMOLANA, S. A. et al. Mathematical modeling of solid oxide fuel cells: A review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 4, p. 1893-1917, 2011.

HORRI, B. A. et al. Rheological behaviour of NiO/YSZ slurries for drying-free casting. **Powder Technology**, v. 223, n. 0, p. 116-122, 2012.

HOTZA, D. Artigo revisão: colagem de folhas cerâmicas. **Cerâmica**, v. 43, p. 159-166, 1997.

JACOBSON, A. J. Materials for Solid Oxide Fuel Cells†. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 3, p. 660-674, 2009.

JIANG, S. P.; CHAN, S. H. A review of anode materials development in solid oxide fuel cells. **Journal of Materials Science**, v. 39, n. 14, p. 4405-4437, 2004.

LE, S. et al. Constrained sintering of Y2O3-stabilized ZrO2 electrolyte on anode substrate. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 23, p. 18365-18371, 2012.

LEE, S.-H.; MESSING, G. L.; AWANO, M. Sintering Arches for Cosintering Camber-Free SOFC Multilayers. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 2, p. 421-427, 2008.

LI, Y.; FU, Z. Y.; SU, B. L. Hierarchically Structured Porous Materials for Energy Conversion and Storage. **Advanced Functional Materials**, v. 22, n. 22, p. 4634-4667, 2012.

MEKHILEF, S.; SAIDUR, R.; SAFARI, A. Comparative study of different fuel cell technologies. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 1, p. 981-989, 2012.

MISTLER, R. E.; TWINAME, E. R. **TAPE CASTING THEORY AND PRACTIC**. Westville, The American Ceramic Society 2000.

PARK, H.-G. et al. Performance improvement of anode-supported electrolytes for planar solid oxide fuel cells via a tape-casting/lamination/co-firing technique. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 9, p. 2463-2469, 2010.

## CAPÍTULO 7: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

PARK, Y. M. et al. Effect of anode thickness on impedance response of anode-supported solid oxide fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 5, p. 4394-4400, 2012.

SANSON, A.; PINASCO, P.; RONCARI, E. Influence of pore formers on slurry composition and microstructure of tape cast supporting anodes for SOFCs. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 6, p. 1221-1226, 2008.

SANTANA, L. P. **Estudo de conformação de cerâmicas à base de zircônia para aplicação em células a combustível do tipo óxido sólido**. (Mestrado). Instituto de Pesquisa Energética e Nuclear (InPE), Universidade de São Paulo, 2008.

SCHRAMM, G. **Reologia e Reometria: Fundamentos Teóricos e Práticos**. 2ª edição, São Paulo: Artliber editora. 2006.

SHAO, Z. P.; ZHOU, W.; ZHU, Z. H. Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. **Progress in Materials Science**, v. 57, n. 4, p. 804-874 2012.

SHEN, Z. et al. Co-sintering anode and Y2O3 stabilized ZrO2 thin electrolyte film for solid oxide fuel cell fabricated by co-tape casting. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 13, p. 10337-10345, 2012.

SHRIVER, D.; ATKINS, P. **Química Inorgânica**. 4ª edição, Porto Alegre: Bookman editora, 2008.

SHYAM, A. et al. Microstructural evolution in two alkali multicomponent silicate glasses as a result of long-term exposure to solid oxide fuel cell environments. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 17, p. 5880-5898, 2013.

SILVA, A. G. P. D.; ALVES JÚNIOR, C. Teoria de sinterização por fase sólida; uma análise crítica de sua aplicação. **Cerâmica**, v. 44, p. 171-176, 1998.

SINGHAL, S. C. Advances in solid oxide fuel cell technology. **Solid State Ionics**, v. 135, n. 1-4, 2000.

SKOOG, A. D.; CROUCH, R. S.; HOLLER, F. J. **Princípios de Análise Instrumental**. 6ª edição. Porto Alegre: Bookman editora, 2009.

## CAPÍTULO 7: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

STEELE, B. C. H.; HEINZEL, A. Materials for fuel-cell technologies. **Nature**, v. 414, n. 6861, p. 345-352, 2001.

TARÔCO, H. A. et al. Montagem e caracterização elétrica de pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS). **Química Nova**, v. 32, p. 1297-1305, 2009.

TSAI, C.-L.; SCHMIDT, V. H. Tortuosity in anode-supported proton conductive solid oxide fuel cell found from current flow rates and dusty-gas model. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 2, p. 692-699, 2011.

TSIPIS, E.; KHARTON, V. Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review. III. Recent trends and selected methodological aspects. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 15, n. 5, p. 1007-1040, 2011.

UPRETI, G. et al. Fuel cells for non-automotive uses: Status and prospects. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 8, p. 6339-6348, 2012.

VAN VLACK, L. H. **Propriedades dos materiais cerâmicos**. São Paulo: Edgard Bücher 1973.

WACHSMAN, E. D.; LEE, K. T. Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells. **Science**, v. 334, n. 6058, p. 935-939, 2011.

WANG, C. et al. A novel multilayer aqueous tape casting method for anode-supported planar solid oxide fuel cell. **Materials Letters**, v. 65, n. 14, p. 2251-2253, 2011.

WEE, H.-M. et al. Renewable energy supply chains, performance, application barriers, and strategies for further development. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 8, p. 5451-5465, 2012.

YOSHITO, W. K. **Estudo de rotas de síntese e processamento cerâmico de composto NiO-YSZ para aplicação como anodo em células a combustível do tipo óxido sólido**. (Doutor). Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, 2011

ZHU, W. Z.; DEEVI, S. C. A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells. **Materials Science and Engineering: A**, v. 362, n. 1-2, p. 228-239, 2003.

# APÊNDICE

## A1 Análise Térmica dos Componentes da Suspensão

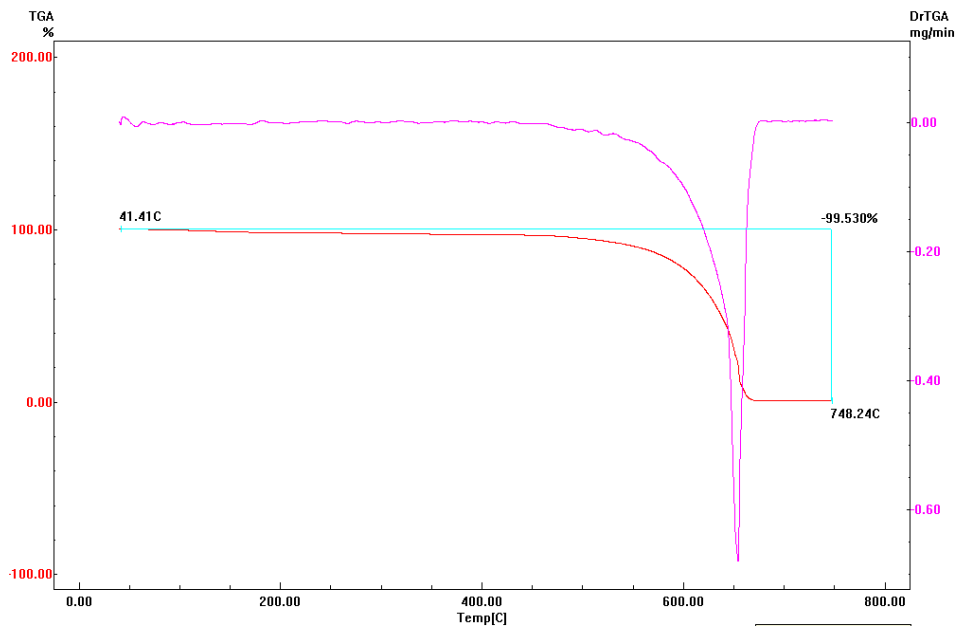


Figura A.1 – Curvas termogravimétricas do pó de Carbon black (curva TG em vermelho), termogravimétrica derivada (curva DTG em rosa) e perdas de massa percentuais em azul.

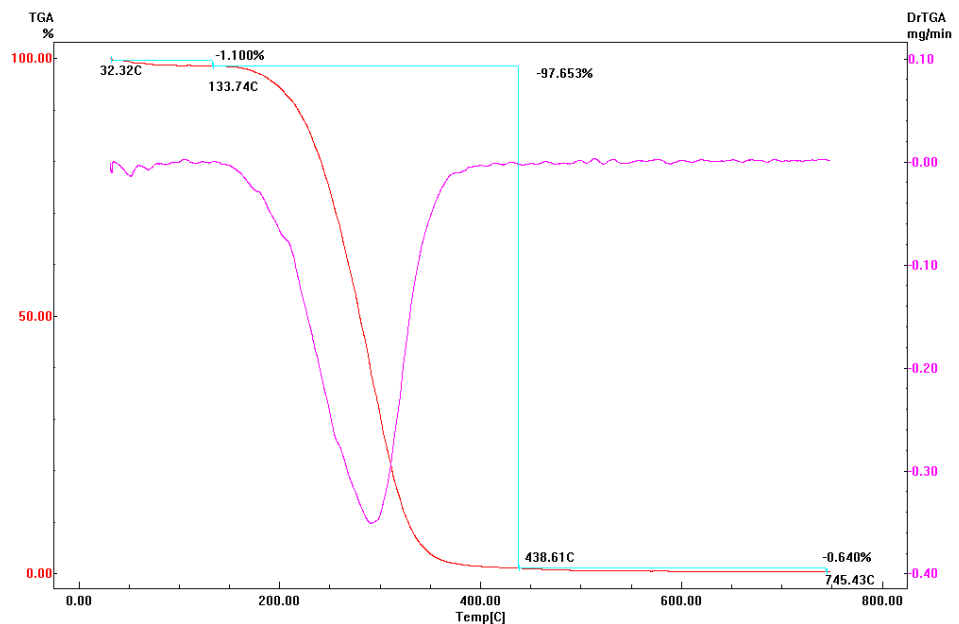


Figura A.2 – Curvas termogravimétricas do Triton X (curva TG em vermelho), termogravimétrica derivada (curva DTG em rosa) e perdas de massa percentuais em azul.

## APÊNDICE

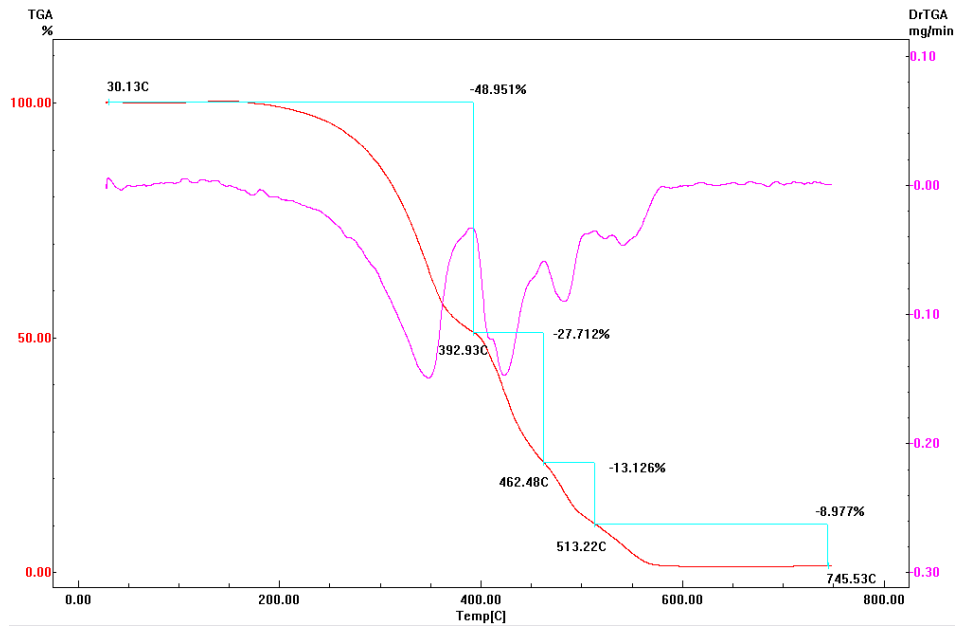


Figura A.3 – Curvas termogravimétricas do MFO (curva TG em vermelho), termogravimétrica derivada (curva DTG em rosa) e perdas de massa percentuais em azul.

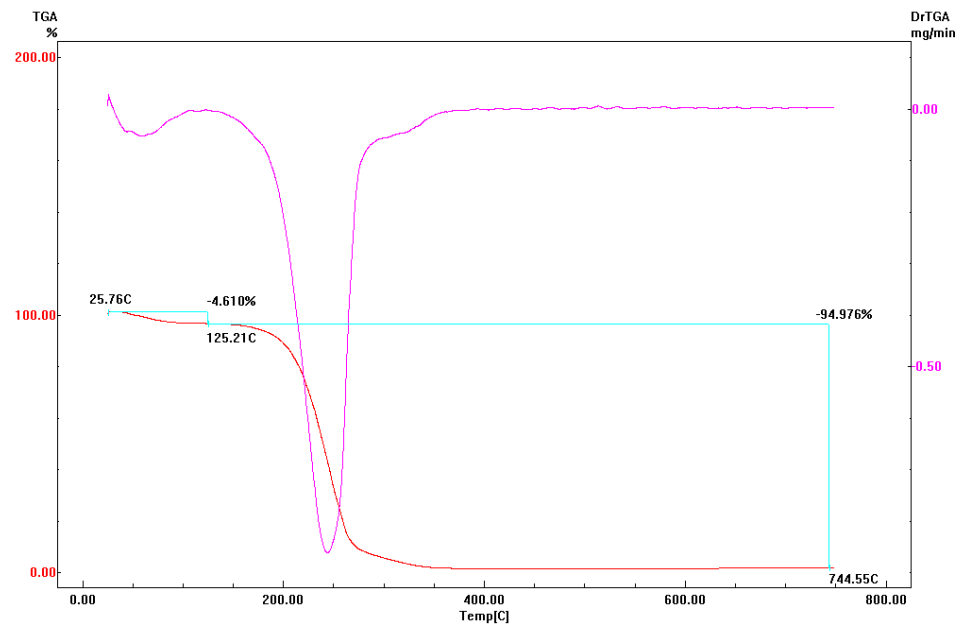


Figura A.4 – Curvas termogravimétricas do PEG (curva TG em vermelho), termogravimétrica derivada (curva DTG em rosa) e perdas de massa percentuais em azul.

## APÊNDICE

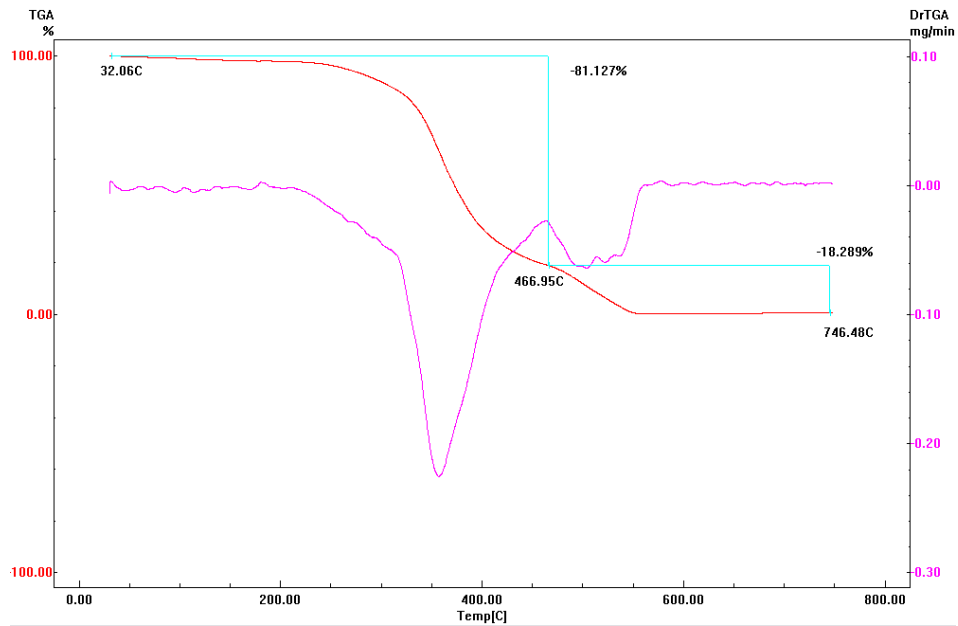


Figura A.5 – Curvas termogravimétricas do DBF (curva TG em vermelho), termogravimétrica derivada (curva DTG em rosa) e perdas de massa percentuais em azul.

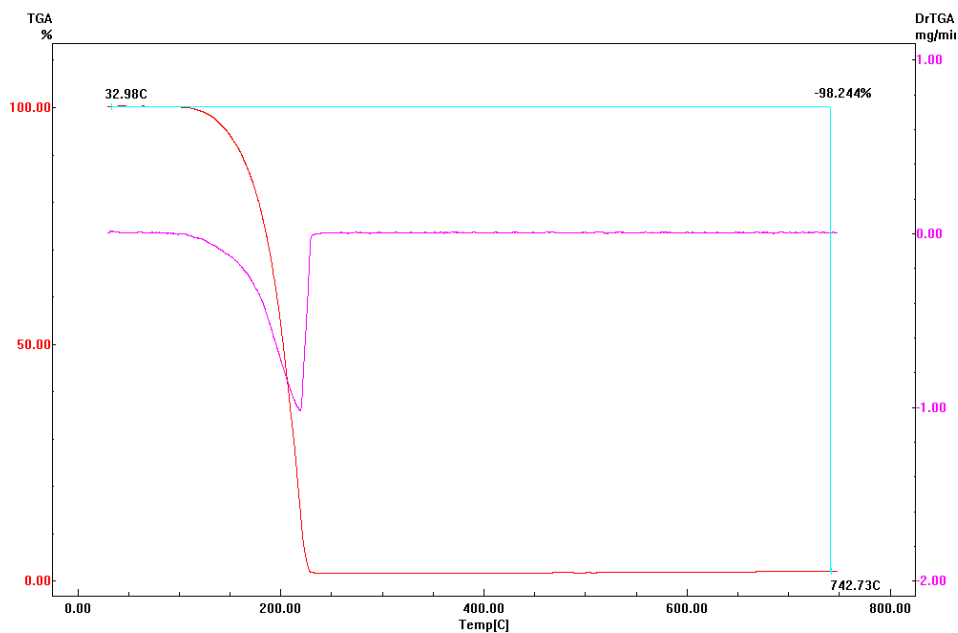


Figura A.6 – Curvas termogravimétricas do PVB (curva TG em vermelho), termogravimétrica derivada (curva DTG em rosa) e perdas de massa percentuais em azul.

## APÊNDICE

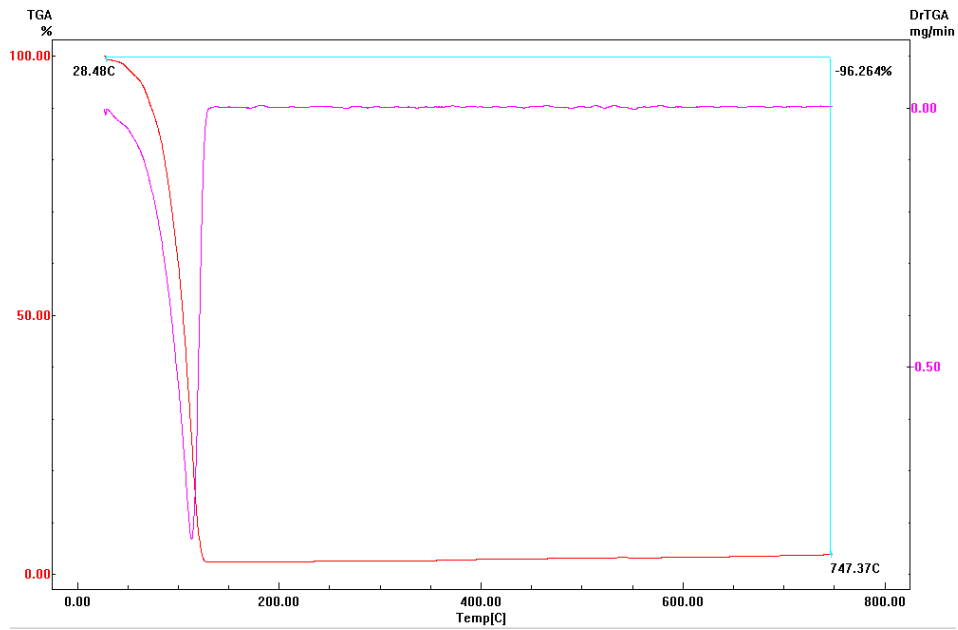


Figura A.7 – Curvas termogravimétricas do n-octanol (curva TG em vermelho), termogravimétrica derivada (curva DTG em rosa) e perdas de massa percentuais em azul.

## APÊNDICE

A.2 Diagrama de impedância com o ajuste feito pelo programa Zview e os respectivos circuitos equivalentes das células 01, 05, 06 e 07 nos fluxos 1, 2 e 3.

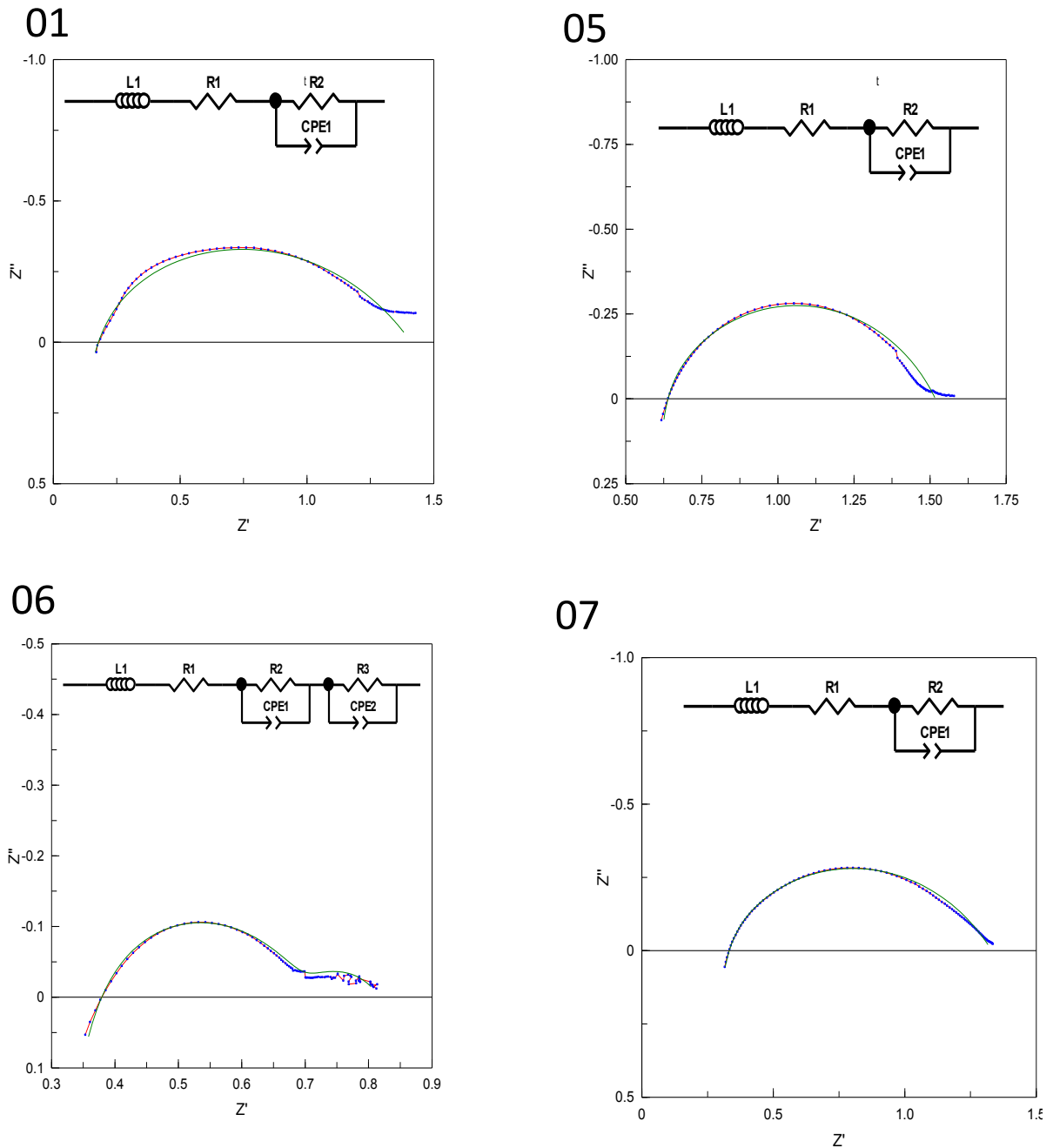
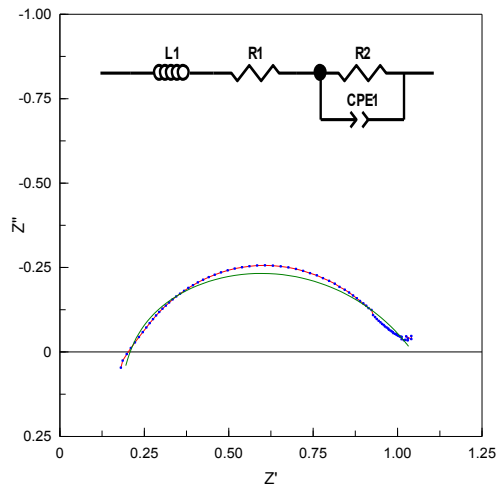


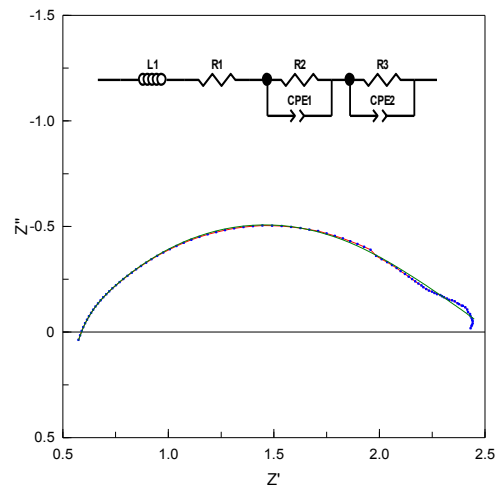
Figura A.8 – Diagrama de impedância em azul, curva ajuste em verde e circuito equivalente das células 01, 05, 06 e 07 no fluxo 1

# APÊNDICE

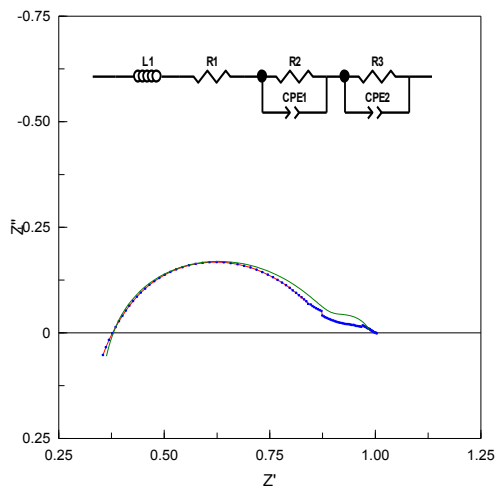
01



05



06



07

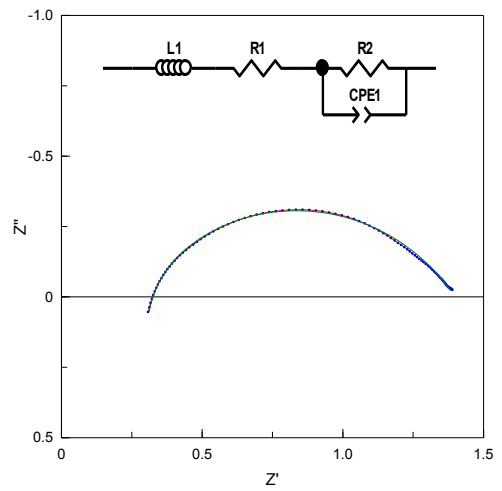
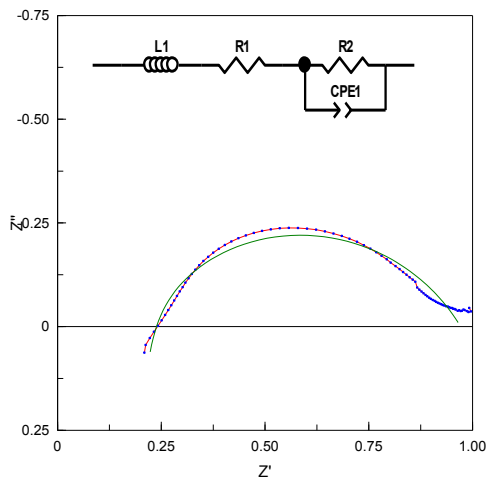


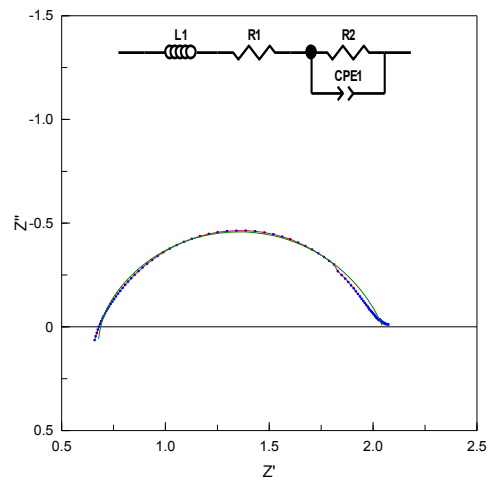
Figura A.9 – Diagrama de impedância em azul, curva ajuste em verde e circuito equivalente das células 01, 05, 06 e 07 no fluxo 2

# APÊNDICE

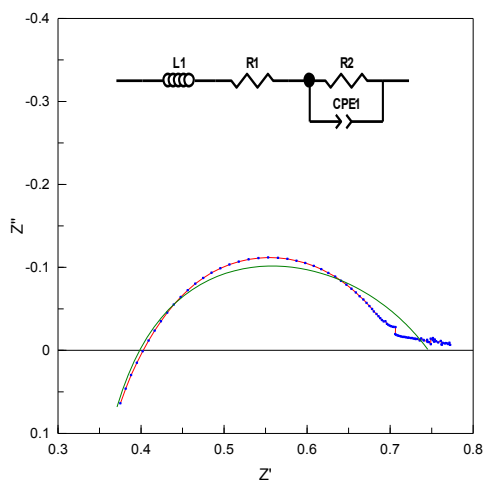
01



05



06



07

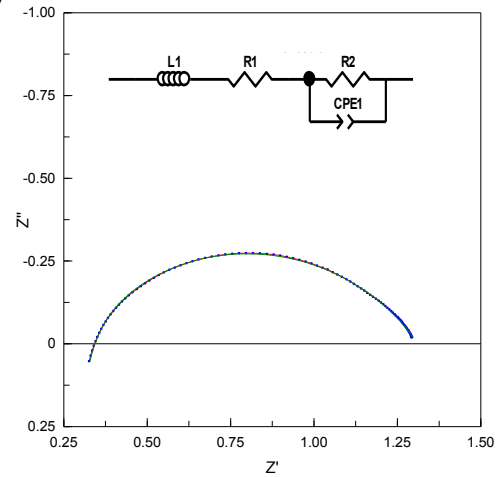


Figura A.10 – Diagrama de impedância em azul, curva de ajuste em verde e circuito equivalente das células 01, 05, 06 e 07 no fluxo 3