

Universidade Federal de Minas Gerais

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Antônio de Pádua Lima Fernandes

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE PILHA A
COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO**

Belo Horizonte

2016

UFMG/ICEx/DQ. 1172^a

T. 526^a

Antônio de Pádua Lima Fernandes

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE PILHA A
COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

Tese apresentada ao
Departamento de Química do
Instituto de Ciências Exatas da
Universidade Federal de Minas
Gerais, como requisito
parcial para a obtenção do grau
de Doutor em Ciências -
Química.

Belo Horizonte

2016

F363d Fernandes, Antônio de Pádua Lima
2016 Desenvolvimento e caracterização eletroquímica de
T pilha a combustível de óxido sólido [manuscrito] /
Antônio de Pádua Lima Fernandes. 2016.
[xii], 131 f. : il.

Orientador: Tulio Matencio.
Coorientadora: Rosana Zacarias Domingues.

Tese (doutorado) Departamento de Química.
Inclui bibliografia e anexos.

1. Físico-Química - Teses 2. Células à combustível
- Teses 3. Eletroquímica - Teses 4. Eletrólitos -
Teses 5. Biocombustíveis - Teses I. Matencio, Tulio,
Orientador II. Domingues, Rosana Zacarias,
Coorientadora III. Título.

CDU 043

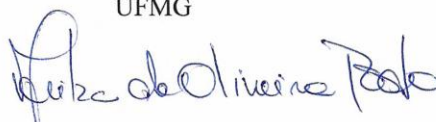
"Desenvolvimento e Caracterização Eletroquímica de Pilha a Combustível de Óxido Sólido"

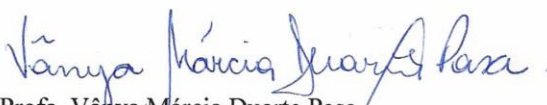
Antônio de Padua Lima Fernandes


Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. Túlio Matencio - Orientador
UFMG


Profa. Rosana Zacarias Domingues - Coorientadora
UFMG


Profa. Arilza de Oliveira Porto
UFMG


Profa. Vânia Márcia Duarte Pasa
UFMG


Prof. Fernando Castro de Oliveira
CEFET-MG


Profa. Diana Quintão Lima
CEFET-MG

Belo Horizonte, 05 de agosto de 2016.

É preciso por toda nossa emoção naquilo que pretendemos realizar, fazendo com que a árdua tarefa de pesquisar se renove a cada dia com o surgimento de novas ideias e perspectivas. Se isto for feito o êxito será pleno e, certamente, a felicidade profissional será alcançada.

Agradeço Deus que sempre se fez presente em minha caminhada.

A meus pais, agradeço imensamente por todo o apoio, companheirismo, incentivo e pela formação pessoal que me deram ao longo de todos esses anos.

À minha irmã Cristiane e meu cunhado Juninho, por todo o apoio e amizade de sempre.

À minha companheira Dione, por ter sido uma grande motivadora da minha volta aos estudos e por todo o companheirismo e cumplicidade ao longo de todos os anos que estamos juntos.

Ao meu filho Caio, pela alegria que sempre me proporciona e por ser uma das minhas motivações para crescer mais a cada dia.

À minha sogra Lurdinha, sempre compreensiva e parceira.

A meus orientadores Tulio e Rosana, por terem me acolhido no laboratório, pelo grande aprendizado ao longo destes seis anos e pela confiança e valorização de meu trabalho dentro do grupo.

Aos amigos lampaquianos, pela amizade sincera, pela troca de experiências, pela parceria nos trabalhos e por todos os momentos em que estivemos juntos.

Ao professor Antônio Marques Neto, por todo o aprendizado acadêmico que me doou e principalmente pelas lições de vida que compartilhamos.

Ao Rubens, pela grande amizade que construímos e pela parceria nos trabalhos do LaMPaC.

Ao Eric e Amanda, pelas várias contribuições e trocas de experiências em todos os trabalhos que realizei.

Ao Anderson da oficina mecânica, que apesar do pouco tempo disponível sempre me ajudou em todas as vezes que o procurei.

Aos servidores da oficina eletrônica, pelos consertos realizados as pressas.

Às meninas da secretaria, que sempre me atenderam de forma gentil e eficiente. Obrigado por tudo.

À professora Maria Irene, pelas análises térmicas.

À Juliana e Luciana, pelas análises de raios X.

Ao meu irmão Fernando, por sempre se interessar por meu trabalho (apesar de não entender nada) e por ser sempre um grande companheiro da vida.

Aos meus amigos do GR, parceiros da vida toda e responsáveis por vários momentos de felicidade e descontração ao longo dos 21 anos de amizade.

Aos amigos do quartinho, pela irmandade e por todas as orações e auxílio em todas as vezes que precisei.

À família trololó, pela união e parceria de sempre.

Enfim, a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para este trabalho.

RESUMO

Atualmente há uma demanda cada vez maior de energia. Neste contexto, várias pesquisas são realizadas visando a busca de novas formas de geração eficiente de energia. As pilhas a combustível de óxido sólido se fazem presentes como um forte candidato uma vez que são um dispositivo com elevada capacidade de produção de energia elétrica e uma fonte estável de potência. Neste dispositivo a energia química contida em um combustível é convertida diretamente em energia elétrica e calor. Para que esta tecnologia seja cada vez mais difundida são necessários investimentos e pesquisas nas áreas de otimização e desenvolvimentos de novos materiais componentes para operação em temperaturas cada vez mais baixas, reduzindo os custos de produção e aumentando a vida útil do dispositivo. Também são necessários investimentos relacionados à produção, transporte e estocagem do hidrogênio ou combustível a ser utilizado.

Neste trabalho foram realizadas modificações no catodo, anodo e eletrólito da célula com o objetivo de otimizar seu desempenho. No catodo foram avaliadas questões como a influência da composição do pó de LSCF nas propriedades eletroquímicas das camadas funcional e coletora. O pó de LSCF com composição $\text{La}_{0,54}\text{Sr}_{0,44}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ apresentou melhor desempenho para a utilização na camada funcional, fornecendo microestrutura mais homogênea e aderente ao eletrólito. Com composição $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, o catodo de LSCF apresentou melhor desempenho para uso na camada coletora. Também foi avaliada a utilização de negro de fumo e amido de arroz como formadores de poros na camada coletora do catodo, obtendo-se o amido de arroz como formador de poros mais adequado à camada coletora do catodo, uma vez que a porosidade desta camada ficou mais homogênea. No eletrólito foi proposta a utilização de duas camadas, uma de $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}$ – ZEI e outra de $\text{Gd}_{0,2}\text{CeO}_{0,83}$ – CGO e foi trabalhada a deposição destes eletrólitos por serigrafia e a densificação da camada de CGO a partir da dopagem com 2% de Zinco. No anodo, trabalhou-se com duas composições, um cermet NiO-ZEI e o outro NiO-CGO. O anodo de NiO-ZEI foi utilizado como suporte para as células produzidas e foi avaliada a sua eficiência para a reação de reforma de etanol. A impregnação deste anodo com prata, molibdênio e nióbio também foi realizada e seus efeitos no processo de reforma de etanol foram avaliados. A segunda composição do anodo, foi inicialmente testada buscando, além de uma nova opção de material, uma maior eficiência deste material em relação à primeira composição estudada.

Palavras chave: PaCOS, LSCF, ZEI, CGO, Anodo, Reforma, Etanol

Development and electrochemical characterization of Solid Oxide Fuel Cell

Nowadays there is an ever growing demand for energy. In this context, various studies are conducted, searching for new forms of efficient power generation. The solid oxide fuel cells come as strong candidates since it is a device with high electric power production capacity and a steady power source. In this device the chemical energy contained in a fuel is converted directly into electricity and heat. For this technology to be increasingly widespread, it is necessary to make investments and research in optimization and development of new materials for components operating at increasingly lower temperatures, reducing production costs and increasing the device's lifespan. It is also required to make investments related to production, transport and storage of hydrogen (or fuel used).

In this work modifications were made at the cathode, anode and electrolyte of the cell in order to optimize its performance. In cathodes were assessed issues such as the influence of LSCF powder composition in the electrochemical properties of functional and collector layers. The LSCF powder with the composition $\text{La}_{0,54}\text{Sr}_{0,44}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ showed the best performance for use in the functional layer, providing more a homogeneous microstructure and adhering to the electrolyte. Whereas the LSCF in the composition $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ showed the best composition performance for use in the collecting layer. It was also evaluated the use of carbon black and rice starch pore formers in the collector layer of the cathode, resulting that rice starch is a more suitable pore forming for the collector layer of the cathode, since the porosity of this layer presented greatest homogeneity. In the electrolyte, it was proposed to use two layers, a $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}$ – YSZ and another $\text{Gd}_{0,2}\text{CeO}_{0,83}$ – GDC and performed the deposition of the electrolyte by screen printing and densification of the GDC layer from doping with 2% zinc. At the anode, two compositions were tested, NiO-YSZ cermet and the other NiO-GDC. The NiO-YSZ was used as support for the produced cell and its efficiency for ethanol reforming was evaluated. The impregnation of this anode with silver, molybdenum and niobium was also carried out and its effect on ethanol reforming process was evaluated. The second anode composition was initially tested for the search, of a new choice of material, with a greater efficiency of this material in relation to the first composition studied.

Keywords: SOFC, LSCF, YSZ, GDC, Anode, Reforming, Ethanol

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS DO TRABALHO.....	1
1.1 Introdução	1
1.2 Objetivos do trabalho.....	2
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Célula a combustível	4
2.1.1 Pilhas a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS).....	5
2.1.2 Componentes das PaCOS.....	7
2.1.2.1 Anodo	9
2.1.2.2 Anodo para reforma de combustível	9
2.1.2.3 Eletrólito.....	10
2.1.2.4 Interconector.....	12
2.1.2.5 Selantes.....	13
2.1.2.6 Catodo	13
2.1.3 Sobrepotenciais.....	15
2.1.4 Tipos de configuração para a célula	17
2.1.5 Importância e evolução da microestrutura	17
2.1.6 Técnicas de deposição dos filmes	20
2.1.6.1 A serigrafia	20
CAPÍTULO 3: TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	22
3.1 Análise térmica	22
3.2 Difração de raios-X.....	23
3.3 Reologia	23
3.4 Microscopia óptica.....	25
3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	25
3.6 Medidas eletroquímicas.....	27
CAPITULO 4: PARTE EXPERIMENTAL.....	34
4.1 Síntese dos pós de LSCF.....	34
4.1.1 Síntese do pó de LSCF com composição modificada	35

SUMÁRIO

4.2	Síntese do pó de CGO	35
4.2.1	Síntese do pó de CGO dopado com cobalto.....	36
4.2.2	Síntese do pó de CGO dopado com zinco.....	36
4.3	Pastilhas de CGO.....	37
4.4	Preparo das suspensões	38
4.4.1	Suspensão de catodo.....	38
4.4.1.1	Suspensão de catodo utilizando LSCF na composição usual	39
4.4.1.2	Suspensões de LSCF contendo formador de poros.....	39
4.4.1.3	Suspensão de LSCF com composição modificada	40
4.4.2	Suspensões de ZEI	40
4.4.2.1	Suspensão de ZEI para aplicação por aerografia	40
4.4.2.2	Suspensão de ZEI para aplicação por serigrafia.....	41
4.4.2.3	Calcinação e sinterização dos filmes de ZEI	41
4.4.3	Suspensão de CGO.....	42
4.4.3.1	Suspensão de CGO para aplicação por aerografia	42
4.4.3.2	Suspensão de CGO para aplicação por serigrafia	42
4.4.3.3	Calcinação e sinterização dos filmes de CGO	42
4.5	Caracterização das suspensões.....	43
4.6	Deposição dos filmes por serigrafia	43
4.6.1	Influência dos parâmetros de serigrafia sobre a microestrutura dos filmes	44
4.6.1.1	Filmes de CGO e ZEI.....	44
4.6.1.2	Filmes de LSCF funcional	45
4.6.1.3	Filmes de LSCF coletor	46
4.7	Caracterização dos filmes.....	47
4.8	Produção de células suportadas pelo anodo	47
4.8.1	Anodo suporte de NiO-CGO	48
4.9	Montagem e selagem da célula das células produzidas	49
4.9.1	Célula NorECs de medida	49

SUMÁRIO

4.9.1.1 Selagem com anel de ouro.....	49
4.9.1.2 Selagem com anel de vidro borossilicato	50
4.9.1.3 Selagem com composto selante comercial.....	50
4.9.2 Célula FIAXELL de medida.....	51
4.10 Caracterização eletroquímica das células.....	52
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	54
5.1 Resultados de difração de raios X	54
5.1.1 Difração do pó de LSCF na composição usual	54
5.1.2 Difração do pó de LSCF na nova composição	54
5.1.3 Difração dos pós de CGO.....	55
5.1.4 Difração do pó de anodo (NiO-ZEI)	56
5.1.5 Difração do pó de anodo (NiO-CGO).....	56
5.2 Resultados de análise térmica.....	57
5.3 Resultados de reologia	60
5.3.1 Reologia das suspensões de LSCF.....	60
5.3.1.1 Suspensão de LSCF coletor de corrente	60
5.3.1.2 Suspensão de LSCF funcional.....	62
5.3.2 Reologia da suspensão de CGO	63
5.3.3 Reologia da suspensão de ZEI.....	64
5.3.3.1 Reologia da suspensão de ZEI - Serigrafia.....	64
5.3.3.2 Reologia da suspensão de ZEI – Aerografia.....	64
5.3.4 Reologia da suspensão de Anodo NiO-CGO – Tape Casting.....	64
5.4 Resultados da produção de fitas do anodo de NiO-CGO.....	66
5.5 Resultados de produção dos suportes de anodo	67
5.5.1 Suporte de anodo de NiO-ZEI	67
5.5.2 Suporte de anodo de NiO-CGO.....	67
5.6 Resultados de microscopia óptica	69
5.6.1 Microscopia óptica do filme de CGO.....	69

SUMÁRIO

5.6.2	Microscopia óptica do filme de ZEI	70
5.6.3	Microscopia óptica dos filmes de LSCF	73
5.7	Resultados de microscopia eletrônica de varredura.....	74
5.7.1	Micrografia dos filmes de ZEI	74
5.7.2	Micrografia dos filmes de CGO	76
5.7.3	Microscopia dos filmes de LSCF.....	78
5.7.3.1	Influência dos parâmetros de deposição na microestrutura do filme coletor 78	
5.7.3.2	Influência dos parâmetros de deposição na microestrutura do filme funcional 79	
5.7.3.3	Influência dos formadores de poros na camada coletora	81
5.7.4	Microscopia de uma célula completa	83
5.8	Resultados de medidas eletroquímicas	86
5.8.1	Medidas eletroquímicas realizadas na célula NorECs de medidas	86
5.8.1.1	Medidas de resistência da célula NorECs de medidas.....	86
5.8.1.2	Medidas de EIE em meia célula suportada por anodo de NiO-ZEI com eletrólito de ZEI depositado por serigrafia	87
5.8.1.3	Medidas de EIE em meia célula suportada por anodo de NiO-ZEI com eletrólito de ZEI e CGO depositados por serigrafia	89
5.8.1.4	Medidas de EIE dos filmes de LSCF produzidos	91
5.8.2	Medidas eletroquímicas realizadas na célula de medidas FIAXELL	94
5.8.2.1	Medidas de EIE para os filmes de LSCF.....	95
5.8.2.2	Medidas de EIE para célula completa otimizada	95
5.8.3	Medidas de potência em célula completa	96
5.8.3.1	Medidas de potência obtidas nas medidas em célula NorECs	96
5.8.3.2	Medidas de potência obtidas nas medidas em célula FIAXELL	97
5.8.4	Resultados dos testes de célula contendo anodo suporte de NiO-CGO	99
5.8.5	Resultados preliminares de reforma de etanol.....	101
CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES		104
CAPÍTULO 7: CONTINUIDADE DO TRABALHO.....		107

SUMÁRIO

CAPÍTULO 8: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108
ANEXOS.....	119

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Esquema de funcionamento de uma PaCOS.....	6
Figura 2.2 Representação da Região de Contato Triplo (Adaptado de IRSHAD, 2016).....	7
Figura 2.3 Esquema de montagem de uma PaCOS	8
Figura 2.4 Exemplo de célula botão suportada pelo eletrólito (à esquerda) e suportada pelo anodo (à direita).....	8
Figura 2.5 Representação de uma estrutura do tipo perovskita (www.ferroeletricos.com). ..	14
Figura 2.6 Representação de uma célula suportada pelo catodo (a), suportada pelo eletrólito (b) e suportada pelo anodo (c).....	17
Figura 2.7 Representação de células a combustível de óxido sólido (a) com LSM e eletrólito espesso de ZEI (b) com LSM e eletrólito fino de ZEI (c) com LSCF e eletrólito fino de ZEI (d) com LSCF e eletrólito fino de CGO (e) com LSCF e eletrólito intercamada de CGO (f) com camadas funcionais e eletrólito intercamada de CGO (g) célula com suporte de metal inerte.	19
Figura 2.8 Esquema de deposição por serigrafia.	21
Figura 3.1 Relação entre tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento para fluídos que apresentam comportamento: independente do tempo (a) e dependente do tempo (b) ²⁸	25
Figura 3.2 Diagrama de impedância no plano Nyquist ⁵⁵	29
Figura 3.3 Circuito equivalente obtido para uma medida de impedância.....	29
Figura 3.4 Diagramas de impedância no plano Nyquist e seus circuitos equivalentes (KIM, 2005)	31
Figura 4.1 Esquema de deposição por aerografia.....	41
Figura 4.2 Aparelho de serigrafia do LaMPaC. a) visão geral b) processo de deposição.....	44
Figura 4.3 Esquema da montagem de uma célula em forno NorECs (Fuel Cell Materials). .	49
Figura 4.4 Sequência de montagem de uma célula botão	49
Figura 4.5 Ilustração da selagem com anel de ouro.....	50
Figura 4.6 Ilustração da selagem com vidro borossilicato.	50
Figura 4.7 Ilustração da selagem com selante comercial Aremco Cerambond.	51
Figura 4.8 Esquema da célula FIAXELL de medidas	51
Figura 4.9 Esquema do sistema de medidas NorECs (a) e FIAXELL (b)	53
Figura 5.1 Difratoograma de raios-X do pó de LSCF na composição $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$.	54
Figura 5.2 Difratoograma de raios-X para o pó de LSCF na composição $\text{La}_{0,54}\text{Sr}_{0,44}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$.	55

LISTA DE FIGURAS

Figura 5.3 Difratoograma de raios-X para os pós de CGO sintetizados.	56
Figura 5.4 Difratoograma de raios-X para o pó de anodo na composição NiO-CGO	57
Figura 5.5 Curva termogravimétrica obtida para as suspensões com CGO ou ZEI.....	58
Figura 5.6 Curva termogravimétrica obtida para a suspensão de LSCF contendo negro de fumo como formador de poros.	58
Figura 5.7 Curva termogravimétrica obtida para a suspensão de LSCF contendo amido como formador de poros.....	59
Figura 5.8 Curva termogravimétrica obtida para a fita produzida a partir da suspensão de anodo.	59
Figura 5.9 Curva de fluxo de uma suspensão de LSCF preparada sem formador de poros. 61	
Figura 5.10 Curva de fluxo de uma suspensão de LSCF preparada com negro de fumo como formador de poros.	61
Figura 5.11 Curva de fluxo de uma suspensão de LSCF preparada com amido formador de poros.	62
Figura 5.12 Curva de fluxo de uma suspensão de LSCF funcional.	63
Figura 5.13 Curva de fluxo obtidas para as suspensões de CGO (SANTOS, 2012).	63
Figura 5.14 Curva de fluxo obtidas para as suspensões de ZEI – serigrafia.	64
Figura 5.15 Curva de viscosidade obtida para a suspensão de anodo NiO-CGO.	65
Figura 5.16 Curva de fluxo obtida para a suspensão de anodo NiO-CGO.	66
Figura 5.17 Esquema de produção da fita de tape de anodo NiO-CGO.....	66
Figura 5.18 Esquema de calcinação e sinterização da fita de tape de anodo NiO-ZEI.....	67
Figura 5.19 Esquema de calcinação da fita de tape de anodo NiO-CGO, sendo: a – calcinação sobre placa suporte de NiO-ZEI; b – calcinação de disco laminado sobre placa suporte de NiO-ZEI e c - calcinação direta sobre suporte de alumina;.....	68
Figura 5.20 Pastilhas de NiO-CGO produzidas por prensagem uniaxial.	69
Figura 5.21 Micrografia óptica de um filme de CGO depositado sobre pastilha de ZEI – Aumento de 100X.	69
Figura 5.22 Micrografia óptica de um filme de CGO depositado por serigrafia sobre um filme de ZEI – Aumento de 100X.....	70
Figura 5.23 Micrografia óptica de um filme de ZEI depositado por aerografia em suporte de CGO – Aumento de 100X.	71
Figura 5.24 Micrografia óptica dos filmes de ZEI produzidos – Aumento de 100X. (a) Anodo sem filme de ZEI; (b) Teste 2; (c) Teste 7; (d) Teste 8; (e) Teste 9.	72

LISTA DE FIGURAS

Figura 5.25 Micrografia óptica dos filmes de LSCF depositados por serigrafia sobre suporte de ZEI (a) e suporte de CGO (b).....	73
Figura 5.26 Micrografia eletrônica de varredura dos filmes de ZEI depositados por serigrafia sendo: superfície das amostras 2, 7 e 9 (coluna “a”) e interface anodo-ZEI das amostras 2,7 e 9 (coluna “b”).	75
Figura 5.27 Micrografia eletrônica de varredura dos filmes de CGO puro depositado sobre camada de ZEI sendo: (a) Filme de CGO comercial sinterizado a 1200 °C; (b) Filme de CGO comercial sinterizado a 1500 °C; (c) Filme de CGO sintético sinterizado a 1200 °C; (d) Filme de CGO sintético sinterizado a 1500 °C.....	76
Figura 5.28 Micrografia eletrônica de varredura de um filme de CGO dopado com 2% de cobalto depositado sobre suporte de ZEI e sinterizado a 1500 °C.	77
Figura 5.29 Micrografia eletrônica de varredura do filme de CGO dopado com 2% de zinco, depositado sobre um filme de ZEI e sinterizado a 1500 °C.	78
Figura 5.30 Micrografia eletrônica de varredura do filme de LSCF coletor obtido com a combinação otimizada de parâmetros de serigrafia.	79
Figura 5.31 Micrografia eletrônica de varredura dos filmes de catodo funcional utilizando LSCF na composição usual (a) e LSCF na composição modificada (b), ambos depositados em condições otimizadas.....	80
Figura 5.32 Micrografia da interface catodo funcional-eletrólito sendo: a - LSCF na composição usual e b – LSCF na composição modificada.....	81
Figura 5.33 Micrografia eletrônica de varredura dos filmes de LSCF coletor produzidos sem formador de poros (a,b), utilizando amido de arroz como formador de poro (c,d) e utilizando negro de fumo como formador de poros (e,f).	83
Figura 5.34 Micrografia eletrônica de varredura de uma célula completa não otimizada produzida no LaMPaC.	83
Figura 5.35 Micrografia eletrônica de varredura com mapa químico de uma célula completa contendo camada de CGO porosa.....	84
Figura 5.36 Micrografia eletrônica de varredura de uma célula completa obtida a partir de materiais otimizados e condições de deposição otimizadas.....	85
Figura 5.37 Mapa químico de uma célula completa construída com materiais otimizados e em condições de deposição otimizada.	85
Figura 5.38 Medidas de resistência associadas ao equipamento de medidas em função da temperatura do forno	87
Figura 5.39 Diagrama de impedância no plano Nyquist obtido na medida a 800°C de uma meia célula contendo eletrólito de ZEI depositado por serigrafia.....	88

LISTA DE FIGURAS

Figura 5.40 Comparativo entre diagrama de impedância no plano Nyquist obtido na medida a 800°C de uma meia célula contendo eletrólito de ZEI depositado por serigrafia e uma meia célula contendo eletrólito de ZEI depositado por aerografia.....	88
Figura 5.41 Comparativo entre diagrama de impedância no plano Nyquist obtido na medida a 800°C de uma meia célula contendo eletrólito de CGO dopado com 2% de Zn e uma meia célula contendo eletrólito de CGO sem dopagem.....	90
Figura 5.42 Comparativo entre diagrama de impedância no plano Nyquist obtido na medida a 800°C de uma meia célula contendo eletrólito de CGO sintético dopado com 2% de Zn e uma meia célula contendo eletrólito de CGO comercial sem dopagem.....	90
Figura 5.43 Comparativo entre diagrama de impedância no plano Nyquist obtido na medida a 800°C dos filmes de LSCF coletor produzidos sem formador de poros, com amido de arroz como formador de poros e com negro de fumo como formador de poros.	92
Figura 5.44 Comparativo entre diagrama de impedância no plano Nyquist obtido na medida a 800°C dos filmes de LSCF funcional produzidos com pó de LSCF na composição usual e o mesmo filme produzido com pó de LSCF na composição modificada.....	93
Figura 5.45 Comparativo entre diagrama de impedância no plano Nyquist obtido na medida a 740°C em célula FIAXELL de medidas, dos filmes de LSCF funcional produzidos com pó de LSCF na composição usual (vermelho) e o mesmo filme produzido com pó de LSCF na composição modificada (preto).	95
Figura 5.46 Diagrama de impedância no plano Nyquist obtido no teste de duas células completas idênticas, em diferentes equipamentos de medidas.....	96
Figura 5.47 Resultados de potência obtidos para algumas células completas produzidas...	97
Figura 5.48 Resultado de potência em função da temperatura das células completas contendo LSCF usual e LSCF modificados, ambas medidas em dispositivo FIAXELL.	98
Figura 5.49 Curva de potência comparando o desempenho de uma célula não otimizada com o desempenho de uma célula otimizada, ambas medidas em dispositivo FIAXELL.	99
Figura 5.50 Diagrama de impedância no plano Nyquist para a célula contendo anodo suporte de NiO-CGO	100
Figura 5.51 Curva de potência obtida para célula contendo anodo suporte de NiO-CGO..	101
Figura 5.52 Célula completa montada em célula NorECs de medidas, antes e após o teste com reforma interna de etanol.	101
Figura 5.53 Curvas de potência obtida nos testes de reforma de etanol utilizando anodo suporte de NiO-ZEI dopado com Ag, Mo e Nb.....	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Comparação dos diferentes tipos de célula a combustível (adaptado de IRSHAD et al, 2016).....	4
Tabela 2.2 Coeficiente de expansão térmica e condutividade iônica de materiais de eletrólito a 800 °C.....	11
Tabela 4.1 Especificação dos reagentes utilizados na síntese dos pós de LSCF.	34
Tabela 4.2 Dados das peneiras utilizadas.....	34
Tabela 4.3 Tratamento térmico seguido na dopagem do CGO com cobalto	36
Tabela 4.4 Reagentes usados nas sínteses dos pós para eletrólito e suas procedências ...	37
Tabela 4.5 Tratamento térmico utilizado para a sinterização das pastilhas de CGO.	37
Tabela 4.6 Componentes utilizados no preparo da suspensão de catodo.....	38
Tabela 4.7 Dados dos formadores de poros utilizados.....	39
Tabela 4.8 Porcentagem dos componentes para uma suspensão com 60% de LSCF.	39
Tabela 4.9 Tratamento térmico de calcinação (a) e sinterização (b) dos filmes de ZEI.	41
Tabela 4.10 Tratamento térmico de calcinação (a) e sinterização (b) dos filmes de CGO. ..	43
Tabela 4.11 Parâmetros de medida reológica usados na caracterização das suspensões ..	43
Tabela 4.12 Parâmetros de serigrafia adotados na deposição dos filmes de eletrólito.....	45
Tabela 4.13 Parâmetros de serigrafia adotados na deposição dos filmes de LSCF funcional.	45
Tabela 4.14 Parâmetros de serigrafia usados na deposição dos filmes de LSCF coletor. ...	46
Tabela 5.1 Parâmetros de serigrafia otimizados para deposição de filmes de CGO.	70
Tabela 5.2 Parâmetros de serigrafia adotados na deposição dos filmes de ZEI.	71
Tabela 5.3 Identificação dos parâmetros de deposição utilizados nos filmes obtidos.....	74
Tabela 5.4 Porosidade e espessura dos filmes de LSCF coletor produzidos.	78
Tabela 5.5 Valores de resistências obtidos por simulação das impedâncias	89
Tabela 5.6 Resistências associadas as células contendo os diferentes filmes de CGO.....	91
Tabela 5.7 Resistências associadas aos filmes coletores de LSCF e aos formadores de poros utilizados.....	92
Tabela 5.8 Resistências associadas aos filmes de LSCF funcional produzidos.....	93
Tabela 5.9 Parâmetros de circuito e circuito equivalente simulado para célula completa otimizada	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.10 Potência de algumas células comerciais comparadas às células produzidas no LaMPaC..... 98

Tabela 5.11 Parâmetros de circuito e circuito equivalente simulado para célula contendo anodo suporte de NiO-CGO..... 100

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

CC	Camada coletora de corrente do eletrodo
CF	Camada funcional do eletrodo
CGO	$\text{Gd}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{2-\delta}$ (Óxido de céia dopada com gadolínio)
CET	Coefficiente de Expansão Térmica
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
LaMPaC	Laboratório de Materiais e Pilhas a Combustível
LSCF	Ferrita cobaltita de Lantânio Dopada com Estrôncio
LSCF usual	$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$
LSCF modificado	$\text{La}_{0,54}\text{Sr}_{0,44}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia ótica
NorECs	<i>Norwegian Electro Ceramics AS</i>
PaCOS	Pilha a combustível de óxido sólido

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS DO TRABALHO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS DO TRABALHO

1.1 Introdução

A dependência dos combustíveis fósseis para a produção de energia é um problema mundial, principalmente por se tratar de uma fonte não renovável e geradora de diversos poluentes. Desta forma, há uma busca cada vez maior por outras fontes de energia, que sejam menos poluentes e renováveis. Algumas fontes de energia como vento, água e sol são promissoras, porém suas utilizações são afetadas pela irregularidade de sua disponibilidade (HEMMES, 2011). Outro fator importante é o aumento da população e das atividades industriais, aumentando ainda mais a demanda mundial de energia. Neste contexto, as pilhas a combustível surgem como uma alternativa para a obtenção de energia, pois são dispositivos de grande eficiência e podem ser implantadas em diversos ambientes, como o doméstico, industrial, veículos automotores, estações de geração de energia, unidades auxiliares de geração e até mesmo aplicações portáteis (CHOUDHURY, 2013; IRSHAD, 2016).

Este trabalho foi desenvolvido sob o contexto da obtenção e otimização dos componentes das Pilhas a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS). Para este fim foram avaliados aspectos como as etapas do processo produtivo, alterações de rotas sintéticas, mudanças na forma e parâmetros de deposição de filmes cerâmicos, utilização de novos materiais, sempre objetivando a obtenção de células otimizadas.

No capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica abordando os principais conceitos relacionados a definição de PaCOS, como é seu funcionamento, quais as técnicas de deposição de filmes cerâmicos empregadas, utilização de diferentes combustíveis e principais requisitos para a produção de uma célula otimizada.

No capítulo 3 é apresentado um resumo sobre as técnicas de caracterização que foram utilizadas neste trabalho.

No capítulo 4 são apresentados os procedimentos para as sínteses dos pós cerâmicos, o preparo das suspensões, a deposição dos filmes, os tratamentos térmicos, as selagens, a obtenção de células para teste e as montagens para medidas eletroquímicas.

No capítulo 5 são apresentados os resultados obtidos em cada etapa da parte experimental. Neste capítulo também são apresentadas as discussões dos resultados obtidos.

No capítulo 6 são apresentadas as conclusões deste trabalho. Também é feita uma conclusão geral sobre a evolução dos trabalhos do grupo LaMPaC.

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS DO TRABALHO

No capítulo 7 são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas neste trabalho e algumas outras referências que serviram de base para o entendimento e fundamentação teórica e no capítulo 8 as perspectivas de trabalhos futuros.

1.2 Objetivos do trabalho

O presente trabalho teve como objetivo geral o desenvolvimento de células a combustível de óxido sólido que operem eficientemente em temperaturas intermediárias e a análise e entendimento dos fenômenos que ocorrem nos componentes da pilha durante seu funcionamento. Este trabalho dá continuidade ao trabalho realizado pelo candidato em seu mestrado, onde foi possível obter células com catodo de LSCF depositados por serigrafia em eletrólito de CGO e anodo de platina. As deposições ocorreram de forma otimizada, possibilitando obter uma microestrutura controlada de LSCF e densidade de potência da célula bastante promissora.

Os objetivos específicos são:

- Preparar e caracterizar pós de material de catodo em diferentes composições;
- Preparar e caracterizar pós de material de eletrólito constituído de céria-gadolínio;
- Preparar e caracterizar pós de material de anodo constituído de cermet cerâmico NiO-CGO;
- Preparar e caracterizar suspensões dos pós produzidos para posterior deposição;
- Produzir filmes de catodo com multicamada de composições diferentes;
- Produzir filmes de catodo funcional de CGO/LSCF e de eletrólito compósito de CGO/ZEI;
- Produzir anodo suporte de NiO-ZEI;
- Produzir e depositar suspensões de anodo dopadas com metais catalisadores para operação em células utilizando reforma de etanol;
- Reduzir a polarização de ativação através da otimização da interface catodo/eletrólito;
- Contribuir para a compreensão dos fenômenos elétricos e microestruturais que ocorrem na interface catodo/eletrólito de uma célula a combustível do tipo óxido sólido;
- Otimizar as medidas elétricas da meia célula catodo/eletrólito através de medidas com três eletrodos;

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS DO TRABALHO

- Desenvolver uma célula completa otimizada, comparando seu desempenho quando operada diretamente com hidrogênio e quando operada com etanol;

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Célula a combustível

A economia de um país é destacada pela sua autossuficiência em energia. O elevado aumento da população e das atividades industriais são os grandes responsáveis pelo aumento da demanda de energia no mundo que, comparada aos dias de hoje, será elevada em 50% até 2030 (IRSHAD, et al, 2016). Atualmente há uma busca crescente por fontes alternativas e não poluentes de energia, visando à diminuição da dependência dos combustíveis fósseis, a não emissão de gases de Efeito Estufa, redução da quantidade de resíduos gerada e um maior aproveitamento da energia produzida (LINARD, 2008). Dentre várias fontes de energia como vento, água e sol, algumas são promissoras, porém sua disponibilidade é bastante irregular, o que torna seu uso global inviável. Nesse contexto, as pilhas a combustível mostram-se como uma alternativa interessante e viável para a obtenção eficiente de energia limpa. As pilhas a combustível possibilitam a produção de energia de forma descentralizada, uma vez que poderiam ser instaladas em ambientes domésticos, industriais, hospitalares, estações de geração de eletricidade (fixas ou móveis) e até mesmo em veículos automotores.

Pilha a combustível (ou célula a combustível) é um dispositivo que promove a conversão da energia química de um combustível ou biocombustível (hidrogênio, hidrocarbonetos, amônia e outros) e um agente oxidante (ar ou oxigênio puro) em energia elétrica, através de uma reação eletroquímica, sem combustão, com baixa ou nenhuma emissão de poluentes e com eficiência extremamente elevada (JIANG, 2012).

Na atualidade existem principalmente cinco tipos de pilhas a combustível, as quais se diferenciam basicamente pelo tipo de eletrólito usado, o tipo de combustível e por sua temperatura de operação (BADWAL, 2014).

Tabela 2.1 Comparação dos diferentes tipos de célula a combustível (adaptado de IRSHAD et al, 2016).

Célula a Combustível	Temperatura de operação / °C	Potência / kW	Eficiência / %	Aplicação
Eletrólito de membrana polimérica (PEM)	60-110	0,01-250	40%-55%	Portátil, móvel, dispositivos com baixa geração de potência.
Alcalina (PAFC)	70-130	0,1-50	50%-70%	Móvel, espacial, militar.

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

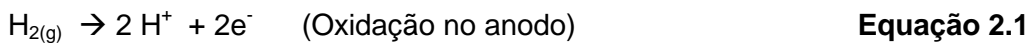
Ácido Fosfórico (PAFC)	175-210	500-1000	40%-45%	Sistemas de geração de potência e calor de média escala.
Carbonato Fundido (MCFC)	550-650	200-100.000	50%-60%	Geração de potência em grande escala.
Óxido Sólido (SOFC ou PaCOS)	500-1000	0,5-2000	40%-72%	Unidade Auxiliar de Potência (APU), geração de potência em média e grande escala.
Metanol Direto (DMFC)	70-130	0,001-100	40%	Móveis e portáteis.

2.1.1 Pilhas a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS)

As pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS), são pilhas de altas temperaturas e apresentam uma grande faixa de aplicações como por exemplo em unidades estacionárias, cogeração, produção centralizada de energia e como fonte auxiliar de potência em automóveis. As PaCOS possuem rendimento entre 40 e 72% e baixa seletividade em relação ao combustível utilizado, podendo utilizar por exemplo o CO como combustível (GIDDEY et al, 2012). Como são compostas em sua maioria por materiais sólidos, geralmente cerâmicos, podem ser moldadas em uma grande variedade de formatos (HWANG, 2005) e não apresentam problemas em relação à corrosão como no caso de alguns eletrólitos líquidos. Para serem eficientes, a PaCOS não necessita de catalisadores de metais nobres como a platina. Estes metais são substituídos por outros materiais mais baratos e o calor gerado é aproveitado (HWANG, 2005). Atualmente, as pesquisas sobre as PaCOS visam principalmente a síntese e caracterização de novos materiais que possam reduzir os custos de produção e aumentar a vida útil da célula, tornando esta tecnologia competitiva com as formas de obtenção de energia convencional (GARLAND, 2012; CODDET, 2014).

Durante o funcionamento de uma PaCOS, figura 2.1, o gás hidrogênio é injetado no anodo onde sofre oxidação. Os elétrons liberados são transportados pelo circuito externo

até o catodo, onde o oxigênio é reduzido. Os íons O^{2-} formados atravessam o eletrólito e quando chegam à interface eletrólito/anodo reagem com os prótons do anodo formando água como produto. Abaixo estão representadas as reações envolvidas:



Além de H_2O , a reação de redução também pode gerar CO_2 quando o combustível não é hidrogênio puro. A formação dos produtos ocorre no anodo para PaCOS, AFC e MCFC e no catodo para PEMFC e PAFC (STEELE ET AL, 2001).

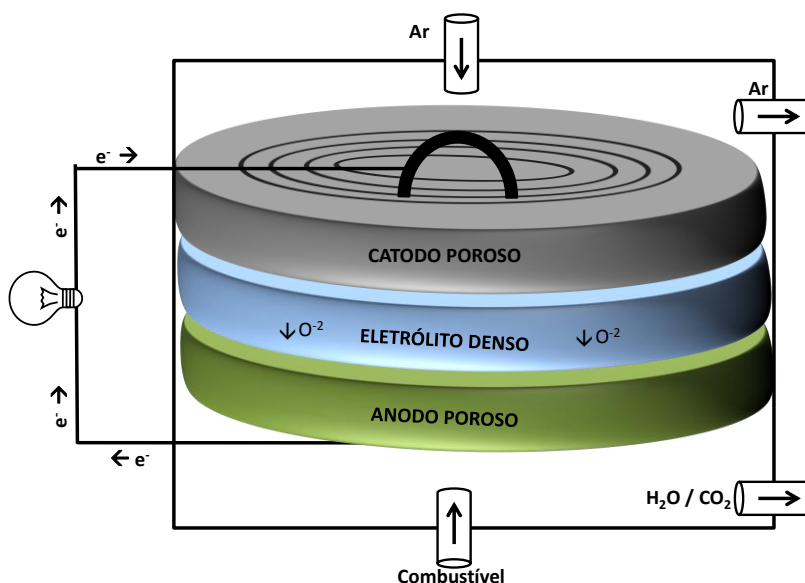


Figura 2.1 Esquema de funcionamento de uma PaCOS

O potencial padrão de equilíbrio, E^0 , nessas condições pode ser obtido pela equação:

$$E^0 = - \Delta G^0 / nF = 1,23 \text{ V} \quad \text{Equação 2.4}$$

A interface catodo/eletrólito constitui uma região de grande importância funcional uma vez que nela ocorre a reação de redução do comburente:



Esta reação ocorre em uma região de contato triplo, em inglês denominada Three Phase Boundaries (TPB) (figura 2.2), na qual se encontram simultaneamente: a fase gasosa, o catodo e o eletrólito (TAO, 2000; SUN, 2010; DING, 2014).

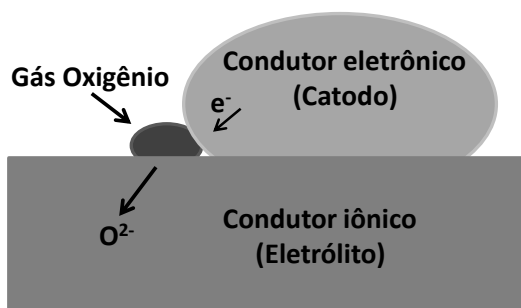


Figura 2.2 Representação da Região de Contato Triplo (Adaptado de IRSHAD, 2016)

As PaCOS que operam em temperaturas entre 800 e 1000 °C são denominadas PaCOS – TA (Temperatura alta) e as que operam em temperaturas entre 600 e 800 °C são denominadas PaCOS – TI (Temperatura intermediária) (VARGAS, 2008). Uma das vantagens de se operar em altas temperaturas é o aumento da cinética das reações que ocorrem na célula, o que possibilita a reforma interna do combustível e operação com vários tipos de combustíveis (AMADO, 2007). Dentre outras vantagens associadas à operação em altas temperaturas pode-se citar o fato de que a resistência de polarização do catodo é menor (VARGAS, 2008), a condutividade do eletrólito aumenta (LENG, 2008) consideravelmente e o calor em excesso pode ser reaproveitado por outras fontes (QIU, 2003) ou pela própria célula, reduzindo a demanda da fonte externa para seu funcionamento.

Em contrapartida, a operação em altas temperaturas pode reduzir a vida útil da pilha, pois degrada seus componentes. Outro problema seria em relação ao tipo de material utilizado, ou seja, as altas temperaturas restringem bastante a variedade de materiais que poderiam ser utilizados e geralmente observa-se que os materiais que resistem a altas temperaturas são mais nobres e, portanto, de custo bem mais elevado (TAROCO, 2008), o que dificultaria a comercialização da pilha. Além destes problemas, ainda pode-se citar a possibilidade de ocorrência de reações indesejadas entre os materiais da pilha. Estas reações poderiam levar a formação de fases isolantes, o que reduziria consideravelmente a vida útil da pilha (BRANT, 2000). Então, pode-se concluir que a melhor opção é a construção de PaCOS que operem em temperaturas intermediárias pois, assim a grande maioria dos problemas seriam evitados ou contornados mais facilmente.

2.1.2 Componentes das PaCOS

As partes que compõem uma pilha a combustível de óxido sólido (fig. 2.3) são:

- Catodo: eletrodo onde ocorrerá a redução do oxigênio.
- Anodo: eletrodo onde ocorrerá a oxidação do hidrogênio.

- Eletrólito: meio responsável pelo transporte dos íons O^{2-} , contribuindo também para a selagem do sistema.
- Interconectores: separador que possui a função de conectar as células unitárias umas às outras e também é responsável pela orientação do fluxo de gases em cada eletrodo (TARÔCO, 2009).
- Selantes: substâncias que garantem a estanqueidade do sistema, impedindo o contato entre os gases durante o funcionamento da pilha.

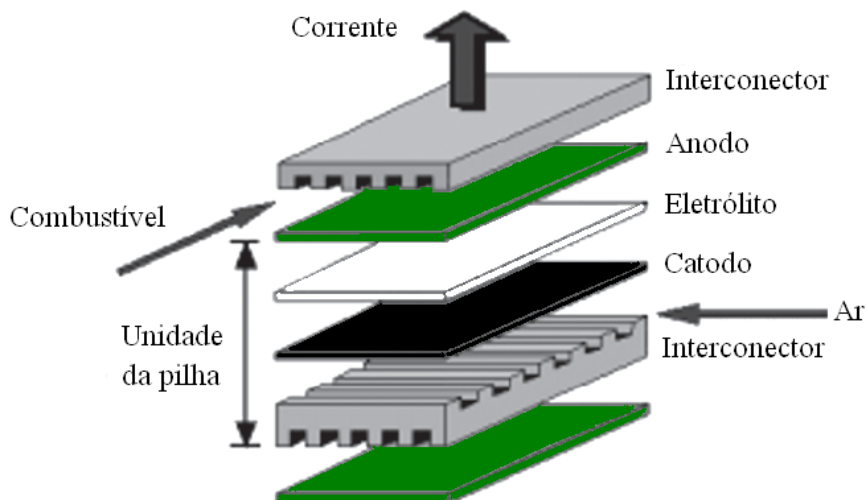


Figura 2.3 Esquema de montagem de uma PaCOS

As células unitárias de PaCOS podem ser confeccionadas utilizando-se como suporte mecânico o eletrólito, o catodo, o anodo ou um suporte metálico (figura 2.4). A utilização do catodo e do eletrólito como suporte é limitante pois o custo seria muito elevado (no caso do catodo) ou haveria um significativo aumento da resistência ôhmica da célula devido à grande espessura do eletrólito. A utilização de um suporte metálico também se torna um problema devido ao custo de metais suportando altas temperaturas e problemas relacionados à corrosão. Desta forma, a opção mais promissora é a célula suportada pelo anodo.

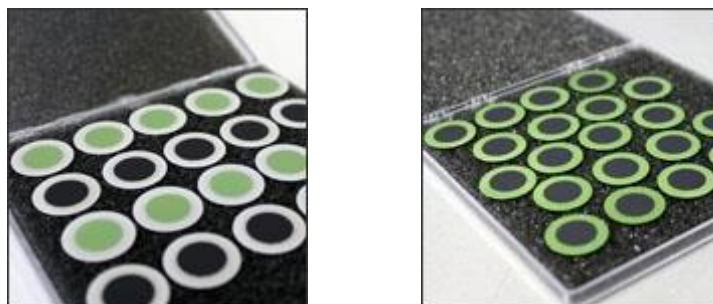


Figura 2.4 Exemplo de célula botão suportada pelo eletrólito (à esquerda) e suportada pelo anodo (à direita).

Para garantir que durante seu funcionamento a pilha apresente um bom desempenho é necessário que cada um de seus componentes possua características bem estabelecidas (SINGHAL, 2003):

2.1.2.1 Anodo

Os principais requisitos para um bom material de anodo são:

- Condutividade eletrônica elevada na temperatura de operação;
- Porosidade adequada (entre 20 % e 40 %), de modo a formar um caminho para permitir o fluxo de gás;
- Estabilidade química e eletroquímica em atmosfera redutora;
- Estabilidade cristalográfica na temperatura de uso;
- Coeficiente de expansão térmica (CET) semelhante ao do eletrólito e ao do interconector;
- Capacidade de promover reações de reforma interna, caso seja utilizado um combustível diferente do hidrogênio.

O principal material utilizado como anodo é o cermet (compósito cerâmica/metal) de NiO/ZEI (óxido de níquel - zircônia estabilizada com ítria). Nesse material, o Ni atua como catalisador tanto nas reações de reforma como na oxidação eletroquímica do combustível. A ZEI fornece uma estrutura que mantém as partículas de níquel dispersas, impedindo que as mesmas sofram aglomeração. No entanto, um dos problemas da utilização de anodos de níquel é a sua susceptibilidade ao recobrimento com carbono, um dos produtos da reforma, no caso de se ter um hidrocarboneto como combustível. Esse fato resulta na rápida e irreversível degradação da pilha (envenenamento do anodo).

2.1.2.2 Anodo para reforma de combustível

Vários combustíveis como hidrocarbonetos e álcoois têm sido testados para a produção de hidrogênio a partir de sua reforma e os resultados demonstram uma grande viabilidade deste processo ocorrer utilizando células com anodo de NiO-ZEI, NiO-CGO ou fazendo a dopagem destes anodos com metais que possuam propriedades catalíticas para a reforma (EGUCHI, 2002).

Sendo o etanol considerado um candidato promissor para ser usado como combustível em PaCOS, vários estudos têm sido realizados buscando compreender os aspectos que influenciam este tipo de célula e principalmente determinar os efeitos da estrutura e condições operacionais no desempenho da célula (MOGENSEN, 2011). Em

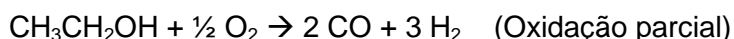
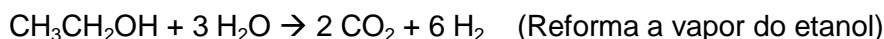
células suportadas por anodo de NiO-ZEI ou NiO-CGO o desempenho é influenciado pela espessura do suporte, temperatura, pressão e grau de pré-reforma de etanol. Anodos suportes com espessura abaixo de 250 mm apresentam baixa área ativa de catalisador e conseqüentemente influenciam negativamente na reação de oxidação do etanol. Anodos com espessura acima de 1000 mm dificultam o transporte de massa para a interface anodo-eletrólito, aumentando o sobrepotencial e reduzindo a eficiência da célula. Em relação a proporção água/etanol, a utilização de razões elevadas diminui a concentração de H₂ produzido, diminuindo a densidade de corrente da célula. Logo a utilização de menores razões água/etanol melhora o desempenho da célula devido a maior concentração de combustível presente (etanol-hidrogênio) (FIUZA, 2012). O aumento da temperatura de operação pode aumentar a taxa de reação eletroquímica e o consumo de H₂, elevando a densidade de corrente gerada e, conseqüentemente, a eficiência e a economia de combustível são melhoradas uma vez que menos H₂ será perdido na exaustão juntamente com os demais gases produzidos.

O processo de reforma pode ocorrer de duas formas:

a) Reforma externa

É feita a partir de um dispositivo auxiliar externo que contém o reformador (catalisador).

Este dispositivo produz um gás rico em hidrogênio a partir de diferentes reações:



Neste tipo de dispositivo a célula utilizada não precisa conter o anodo com propriedades de reforma, já que ela ocorrerá externamente.

b) Reforma interna

Na reforma interna ou direta, o combustível (etanol/água) é alimentado diretamente no anodo da célula, que converte o combustível diretamente em H₂, CO₂ e outros subprodutos. Os subprodutos podem ser removidos, podem ser reutilizados para realimentar a célula ou podem ser reaproveitados para fins comerciais (VENANCIO, 2008).

2.1.2.3 Eletrólito

Os principais requisitos para um bom material de eletrólito são:

- Condutividade iônica alta na temperatura de operação;
- Isolante eletrônico, bloqueando toda corrente eletrônica de modo que não flua internamente, sendo forçada a fluir em um circuito externo;

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

- Densidade suficientemente alta (> 98 %) contribuindo para a vedação dos gases impedindo o contato direto entre os mesmos;
- Estabilidade química e eletroquímica em relação às atmosferas redutora e oxidante;
- Estabilidade cristalográfica na temperatura de uso;
- Coeficiente de expansão térmica (CET) semelhante ao do catodo e do anodo;
- Menor espessura possível para diminuição da resistência ôhmica.

O principal material utilizado como eletrólito de PaCOS é o ZrO_2 estabilizado com 8% mol de Y_2O_3 ou $(ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,08}$ - ZEI (zircônia estabilizada com ítria). A função do dopante é estabilizar a fase cúbica da zircônia, a qual apresenta maior condutividade iônica em relação às fases monoclinica e tetragonal (HORIUCHI, 2014).

Outra possibilidade interessante de eletrólito é a céria dopada, cujos exemplos mais comuns são $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ (céria dopada com gadolínio- CGO) e $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2}$ (céria dopada com samário- CDS). A céria dopada apresenta maior condutividade iônica que a ZEI, conforme pode ser observado na tabela 2. Além disso, a mesma apresenta coeficiente de expansão térmica mais compatível com o LSCF (um dos principais materiais empregados como catodo), cujo CET é $21,4 \times 10^{-6} K^{-1}$ para a composição $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (SUN, 2010).

Tabela 2.2 Coeficiente de expansão térmica e condutividade iônica de materiais de eletrólito a 800 °C.

Composição	CET ($\times 10^{-6} K^{-1}$)	σ_i (S.cm ⁻¹)
$(Y_2O_3)_{0,08}(ZrO_2)_{0,92}$	10,5	0,030
$Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$	12,5	0,053

À temperatura ambiente, o dióxido de cério (CeO_2) apresenta a estrutura cúbica tipo fluorita. Uma vez que os óxidos de terras raras são altamente solúveis na céria, a adição dos mesmos tem apenas a finalidade de aumentar a condutividade elétrica, sendo mantida a estrutura (FARO, 2009).

Uma das dificuldades do emprego da céria dopada como eletrólito em pilhas a combustível é a redução do íon Ce^{4+} para Ce^{3+} na atmosfera redutora do anodo, na faixa de temperatura de operação da pilha. A presença na rede cristalina de uma mistura de íons, do tipo Ce^{4+}/Ce^{3+} , introduz no material uma apreciável condutividade eletrônica, gerando uma auto descarga elétrica que diminui a eficiência do dispositivo. Além da condutividade elétrica assumida pelo eletrólito, a diferença entre os raios iônicos do Ce^{4+} ($r = 0,097$ nm) e do Ce^{3+} ($r = 0,1140$ nm) produz uma expansão volumétrica na rede, causando instabilidade mecânica e, conseqüentemente, trincas (CHOA, 2011). Para minimizar este efeito tem sido

estudada a utilização de um eletrólito bicamada, ou seja, um revestimento do eletrólito de céria com uma camada de ZEI na região do anodo.

Além de impedir a redução do íon Ce^{4+} , a utilização de um eletrólito bicamada impede a ocorrência de reação entre a ZEI e o catodo, cujo produto principal é um composto com características isolantes. A formação deste composto pode provocar trincas no catodo, descolamento do catodo, redução do desempenho ou até o não funcionamento da pilha (LENG, 2008).

Um outro obstáculo da utilização de CGO ou CDS é a dificuldade de sinterização desses eletrólitos, que geralmente demanda temperaturas muito elevadas (acima de $1300^{\circ}C$) nas quais se tem reações indesejáveis entre os componentes da célula ou o emprego de técnicas caras de deposição. Para facilitar a sinterização desses eletrólitos, tem-se estudado a adição de elementos dopantes como cobalto e zinco (WANG, 2009; LI, 2011).

2.1.2.4 Interconector

Os principais requisitos para um material de interconector são:

- Alta condutividade eletrônica na temperatura de operação;
- Estabilidade nas atmosferas oxidante e redutora na temperatura de operação;
- Baixa permeabilidade para oxigênio e hidrogênio;
- Expansão térmica próxima a do eletrólito e dos eletrodos;
- Ser quimicamente inerte ao contato com os eletrodos, gases e o material de contato elétrico.

Dentre os materiais da pilha o interconector é o que possui as maiores exigências, uma vez que ele estará em contato direto com todas as outras partes da pilha.

Alguns metais e ligas metálicas têm sido bastante utilizados como interconectores devido ao seu baixo custo e alta condutividade elétrica e térmica. Interconectores feitos de materiais cerâmicos são mais resistentes ao uso em altas temperaturas quando comparados com os interconectores metálicos, no entanto, encarecem muito a pilha (FU, 2007). Além de apresentarem problemas relacionados à corrosão devido às altas temperaturas de operação das PaCOS, muitos metais ou mesmo ligas metálicas apresentam coeficiente de expansão muito superior ao dos componentes cerâmicos das células (WU, 2010), o que pode provocar a quebra das mesmas durante o aquecimento.

O material de interconector cerâmico mais empregado atualmente para pilhas operando a altas temperaturas (acima de $800^{\circ}C$) é a cromita de lantânio (HWANG, 2005). Quanto às ligas metálicas, utilizadas em temperaturas intermediárias (cerca de $700^{\circ}C$) as

mais utilizadas são aquelas contendo Cr ou Al, capazes de formar uma camada de óxido protetor (Cr_2O_3 ou Al_2O_3) (PICCARDO, 2009).

2.1.2.5 Selantes

O papel dos selantes é vedar a célula unitária, impedindo que os gases (combustível e comburente) entrem em contato direto durante o funcionamento da célula. Outro papel importante dos selantes é efetuar a ligação entre os interconectores e a célula (CHANG, 1989).

Os materiais mais comumente usados como selantes em PaCOS são os vidros e compostos vitrocerâmicos, pois apresentam características importantes como isolamento elétrico, estabilidade física e química em altas temperaturas, coeficiente de expansão térmica semelhante aos dos materiais da célula e temperatura de transição vítrea dentro da faixa de operação da pilha. Em contrapartida são materiais rígidos, ou seja, não podem ser utilizados em vários ciclos de operação e podem quebrar a célula (HOLTAPPELS, 2005). Uma outra classe de selantes que vem sendo utilizada são os denominados selantes compressíveis, como a mica ou juntas metálicas. Estes selantes são mais resistentes a choques térmicos e permanecem estáveis durante longos períodos de operação. No caso das juntas metálicas há a desvantagem de que elas podem provocar curto circuitos durante a operação (WEIL, 2006).

2.1.2.6 Catodo

O catodo de uma PaCOS deve possuir alta condutividade eletrônica, estabilidade química e estrutural, expansão térmica compatível com o eletrólito, reatividade mínima com o eletrólito e com o interconector e porosidade suficiente para transportar o comburente até a interface eletrodo/eletrólito. Para satisfazer tais características, os catodos são produzidos a partir de materiais cerâmicos com estrutura cristalina do tipo perovskita e com íons lantanídeos em sua composição, pois estes materiais apresentam alta condutividade iônica e alta atividade catalítica para a reação de redução do oxigênio (MELO, 2007 E 2010).

A estrutura perovskita pode ser descrita pela fórmula geral ABO_3 , onde A é um cátion divalente ou trivalente com raio iônico comparativamente grande e B é um cátion trivalente ou tetravalente com raio iônico pequeno. A substituição de A e/ou de B na estrutura por cátions de menor valência leva a formação de vacâncias aniônicas. O cátion do sítio A é coordenado por doze íons oxigênio, enquanto o cátion do sítio B é coordenado por seis íons oxigênio. Cátions como o La^{2+} e o Sr^{2+} , que possuem raio iônico grande,

substituem preferencialmente os cátions do sítio A. Já cátions como Co^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} e Cr^{3+} , que possuem raio iônico pequeno, irão substituir preferencialmente os cátions do sítio B (RAYMENT, 2003).

A maior parte destes óxidos se cristaliza em uma estrutura ideal cúbica. Ela é altamente simétrica em temperaturas elevadas, porém podem apresentar distorções em temperaturas baixas. A distorção é justificada pelas diferentes características apresentadas pelas perovskitas.

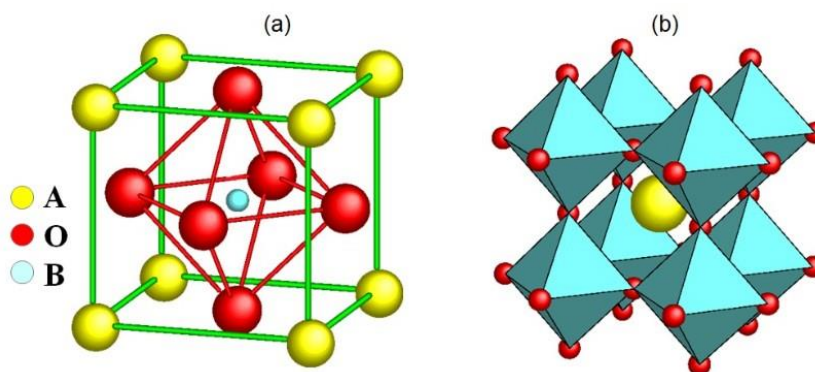


Figura 2.5 Representação de uma estrutura do tipo perovskita (www.ferroeletricos.com).

O material mais utilizado como catodo de PaCOS e que apresenta melhores resultados para altas temperaturas é a LSM (manganita de lantânio dopada com estrôncio – $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$). A LSM possui excelente atividade eletrocatalítica para redução do oxigênio à temperatura elevada e é estável nas condições de operação. Além disso, a incorporação de partículas de zircônia, estabilizada com ítria (ZEI), a um eletrodo de LSM aumenta seu desempenho, uma vez que diminui a sobretensão no eletrodo. Este fato torna possível sua aplicação também em pilhas que operam a temperaturas intermediárias.

A perovskita ideal cúbica pertence ao grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Ela é altamente simétrica em temperaturas elevadas, porém em temperaturas baixas pode apresentar distorções. A distorção da perovskita ideal para simetrias mais baixas (hexagonal, tetragonal, ortorrômbica ou romboédrica) é muito comum e está bastante relacionada à diversidade de características das perovskitas, como condutividade eletrônica e iônica, ferroeletricidade, piezoeletricidade, etc. (RICHTER, 2009).

Outra perovskita que também é muito aplicada como catodo em PaCOS é a LSCF (Cobaltita férrica de lantânio dopada com estrôncio). A reação de redução do oxigênio que ocorre no catodo da célula é considerada como a etapa de maior resistência durante o funcionamento da PaCOS e a utilização de LSCF como catodo tem se mostrado bastante promissora, uma vez que este material apresenta maior atividade catalítica para a reação de redução do oxigênio, provocando uma diminuição considerável na resistência (SUN, 2010).

É sabido que, para a ocorrência da reação de redução do oxigênio, é necessário que haja um contato triplo entre a fase gasosa, a fase condutora eletrônica e a fase condutora iônica. As regiões da PaCOS onde ocorre este contato triplo são chamadas de regiões de contato triplo (TPB – Three Phase Boundaries). A manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM) é um condutor puramente eletrônico, logo a utilização deste material como catodo restringe as regiões de contato triplo apenas à interface catodo/eletrólito, provocando como consequência um ligeiro aumento da resistência da célula. Uma alternativa para diminuir a resistência e aumentar as regiões de contato triplo é adicionar ao LSM uma certa quantidade de material de eletrólito (por exemplo a ZEI). Desta forma, todas as regiões em que houver contato entre o gás, os grãos de LSM e os grãos de ZEI se tornam regiões de contato triplo (LEONE, 2008). Esta prática se torna inviável quando os materiais reagem entre si formando fases isolantes.

A grande vantagem ao utilizar a cobaltita férrica de lantânio dopada com estrôncio (LSCF) é o fato de que este material é um condutor misto, ou seja, ele apresenta simultaneamente condutividade eletrônica e iônica. Esta característica faz com que toda a extensão do catodo propicie o contato triplo e a resistência associada à redução do oxigênio seja reduzida significativamente.

Caso se julgue necessário, é possível modificar a condutividade eletrônica e iônica do LSCF. A condutividade iônica do LSCF pode ser aumentada a partir da alteração de sua composição, aumentando-se o teor de ferro em relação ao cobalto por exemplo (FERNANDES, 2016). Atualmente alguns estudos têm sido desenvolvidos com catodo composto por uma região bicamada, ou seja, utiliza-se uma camada mais fina próxima ao eletrólito com uma composição apresentando maior condutividade iônica (camada funcional) e uma camada mais espessa com maior condutividade eletrônica (camada coletora) depositada sobre a camada funcional (BAOAN, 2011)

Apesar de se mostrar bastante promissor, quando em contato com o eletrólito de ZEI em altas temperaturas o LSCF reage formando fases de $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ e SrZrO_3 que são altamente isolantes e prejudicam o funcionamento da PaCOS. Uma alternativa para este problema tem sido a utilização de outros materiais de eletrólito como o óxido de céria dopada com gadolínio (CGO). Estes materiais podem ser utilizados em substituição a ZEI ou também podem ser colocados na forma de filme sobre o eletrólito de ZEI, impedindo assim o contato direto com o LSCF (CHUNWEN, 2010).

2.1.3 Sobrepotenciais

O potencial de uma célula a combustível em circuito aberto (sem corrente aplicada) é dado pela Equação de Nernst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \quad \text{Equação 2.5}$$

Sendo que, para essa reação, $E^0 = 1,23V$.

Entretanto, ao entrar em funcionamento, a pilha está sujeita a perdas de potencial causadas por polarização ôhmica (η_{ohmico}), polarização por concentração (η_{conc}) e polarização por ativação (η_{at}). Essas perdas causam a queda do potencial da pilha conforme mostrado na equação 1.6, em que E_{eq} é o potencial obtido pela Equação de Nernst (PATCHARAVORACHOT, 2007)

$$E = E_{\text{eq}} - \eta_{\text{at}} - \eta_{\text{ohmico}} - \eta_{\text{conc}} \quad \text{Equação 2.6}$$

A polarização ôhmica é a resistência ao fluxo de cargas elétricas, proporcional à densidade de corrente e que, portanto, varia conforme a Lei de Ohm. A polarização ôhmica total pode ser dada por

$$\eta_{\text{ohmico}} = i (R_{\text{eletrônica}} + R_{\text{iônica}} + R_{\text{contato}}) \quad \text{Equação 2.7}$$

em que $R_{\text{eletrônica}}$ é a resistência dos eletrodos, do coletor de corrente e dos fios, $R_{\text{iônica}}$ representa a resistência à passagem de íons no eletrólito e R_{contato} está relacionada à resistência de contato entre eletrodos e eletrólito e entre os coletores de corrente e os eletrodos (FARO, 2009).

A polarização por ativação relaciona-se à cinética reacional e, portanto, depende da microestrutura dos eletrodos, da atividade catalítica dos mesmos, da temperatura, da atividade dos reagentes e da densidade de corrente. A polarização por concentração, por sua vez, é causada pela limitação do transporte de massa dos reagentes aos sítios reativos.

A diferença entre o potencial teórico, calculado pela Equação de Nernst e o potencial real, obtido devido às perdas por polarizações, é denominada sobrepotencial. É desejável que a pilha a combustível apresente um potencial tão próximo quanto possível do potencial teórico, a fim de maximizar o seu desempenho. Logo, a pesquisa na área de pilhas a combustível está estreitamente relacionada à busca por materiais que permitam minimizar as perdas por polarização, ou seja, buscam-se materiais que apresentem alta condutividade elétrica (reduzindo assim a resistência eletrônica e iônica) e alta atividade catalítica (a fim de se reduzir a polarização por ativação). Além disso, deve haver perfeito contato entre os filmes constituintes da PaCOS, visando à redução da resistência de contato (RAYMENT, 2003).

2.1.4 Tipos de configuração para a célula

As células de uma PaCOS podem ser suportadas pelo eletrólito, pelo anodo ou pelo catodo. A figura 1.6 apresenta uma representação das três configurações:

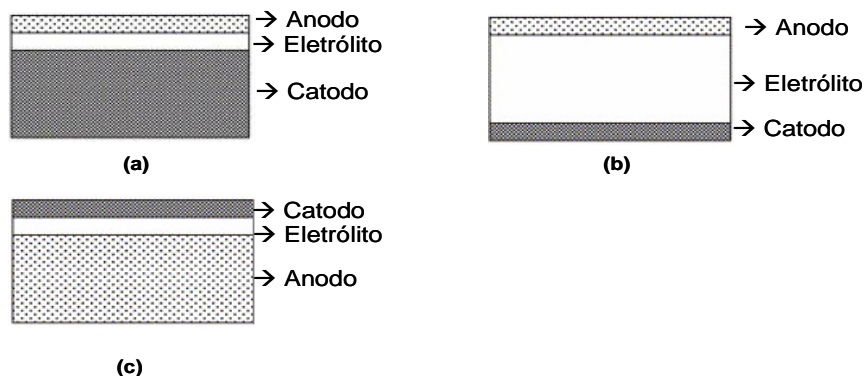


Figura 2.6 Representação de uma célula suportada pelo catodo (a), suportada pelo eletrólito (b) e suportada pelo anodo (c).

A célula suportada pelo eletrólito possui a vantagem de ter boa resistência mecânica, dificilmente se quebrando durante o funcionamento da pilha. Porém, este tipo de célula apresenta uma grande desvantagem que é a alta resistividade do eletrólito, resultado da sua grande espessura. Para compensar este efeito, normalmente este tipo de célula opera em altas temperaturas.

A célula suportada pelo catodo possui a vantagem de poder operar em baixas temperaturas, uma vez que o eletrólito é bem fino. Por outro lado, há uma desvantagem que é a diminuição do desempenho do catodo, causada pela limitação do transporte de massa dentro do eletrodo devido sua grande espessura.

A célula suportada pelo anodo é a mais utilizada. Durante o funcionamento da célula ocorre a reoxidação do anodo, o que diminui o seu desempenho no transporte de massa. Porém, este tipo de célula, quando comparada às outras configurações, apresenta melhores resultados.

2.1.5 Importância e evolução da microestrutura

Os materiais utilizados na confecção de uma PaCOS devem possuir características funcionais como altas condutividades, elevadas atividades catalíticas, coeficientes de dilatação térmica compatíveis entre si e suficiente estabilidade química e física. Além destas características é importante que eles também apresentem microestrutura adequada; ou seja, para que funcionem bem devem-se considerar a espessura, porosidade, tamanho e formato dos poros, caminho formado pelos poros, tamanho de grão e homogeneidade (NIEA, 2011). Para que se consiga uma microestrutura adequada são realizados estudos da

granulometria do pó cerâmico (LIU, 2007), da viscosidade da suspensão, da técnica de deposição e dos parâmetros utilizados nesse processo (WRIGHT, 2008), da presença de aditivos de sinterização (WANG, 2009) ou de formação de poros (NIEA, 2011) bem como do tipo de tratamento térmico adotado, etc.

A microestrutura ideal para uma célula a combustível deve apresentar um gradiente tanto de composição como de porosidade. Desta forma as incompatibilidades químicas e mecânicas entre materiais adjacentes podem ser minimizadas e/ou evitadas. Para se evitar modificações bruscas das características físicas e químicas de camadas subsequentes, tem sido empregada uma camada (ou mais) entre o eletrodo e o eletrólito, a qual apresenta características intermediárias, tanto no que diz respeito à composição como à densidade. Essa camada é denominada *Camada Funcional (CF)* e pode ser empregada tanto no anodo como no catodo. A camada externa e porosa do eletrodo, responsável pelo contato eletroquímico com o circuito externo, é denominada *Camada Coletora de Corrente*, ou simplesmente *Camada Coletora (CC)* (MARINHA, 2011).

A figura 2.7 apresenta sucintamente alguns dos principais desenvolvimentos das PaCOS ao longo dos anos. A figura 2.7a representa uma célula cujo catodo é constituído por LSM e o eletrólito por um filme espesso de ZEI, o qual pode ser facilmente produzido por pastilhamento e fornece sustentação mecânica para a célula. Entretanto a utilização de eletrólitos espessos contribui para o aumento da queda ôhmica da célula, visto que a resistência elétrica do filme é proporcional a sua espessura. Assim, a utilização de eletrólitos finos e células suportadas mecanicamente pelo anodo se tornaram preponderantes nas pesquisas em PaCOS (Figura 2.7b). Uma vez que o LSCF apresenta maior condutividade elétrica e maior atividade catalítica que o LSM, verifica-se uma tendência de substituição do LSM pelo LSCF (Figura 2.7c). Isso é justificável visto que a polarização catódica é uma das principais causas de perda do desempenho da PaCOS, devido à energia de ativação requerida para a reação de redução do oxigênio (NIEA, 2011). Entretanto, a configuração da figura 2.7b ainda é muito comum comercialmente devido à boa compatibilidade entre LSM e ZEI. Por causa da incompatibilidade entre LSCF e ZEI, tanto no que diz respeito à discrepância entre seus coeficientes de expansão térmica como às reações químicas indesejadas entre esses materiais, buscou-se a substituição do eletrólito de ZEI por eletrólitos de céria dopada, principalmente com Gd e Sm (Figura 2.7d). A incompatibilidade entre os coeficientes de expansão térmica do LSCF e ZEI cresce com o aumento da porcentagem de cobalto no LSCF; no entanto as composições mais ricas em cobalto são as que apresentam maiores condutividades. Além de sua melhor compatibilidade com catodos de LSCF, a céria dopada apresenta maior condutividade iônica. Por outro lado, o filme de ZEI não pode ser simplesmente substituído pelo eletrólito de CGO, visto que o mesmo sofre

redução na atmosfera do anodo. Logo o filme de ZEI é empregado para bloquear o contato direto entre CGO e a atmosfera de H_2 (conforme Figura 2.7d) (PHAM, 2008).

As pesquisas mais recentes mostram a importância da microestrutura e da utilização de camadas funcionais para o bom desempenho dessas pilhas. A figura 2.7f representa uma célula com camadas funcionais, sendo que os eletrodos funcionais apresentam-se mais densos e possuem maior condutividade iônica quando comparados com os filmes coletores de corrente, os quais se apresentam mais porosos e possuem maior condutividade eletrônica. O filme funcional deve ter menor espessura e apresentar menor tamanho de grão (e conseqüentemente menor tamanho de poros) quando comparado ao filme coletor de corrente. A maior porosidade da camada coletora aumenta a região de contato triplo, favorece o transporte do gás e reduz a polarização por concentração. Já a presença de poros menores no catodo funcional, melhora a transferência de carga e diminui a polarização por ativação (LIU, 2007).

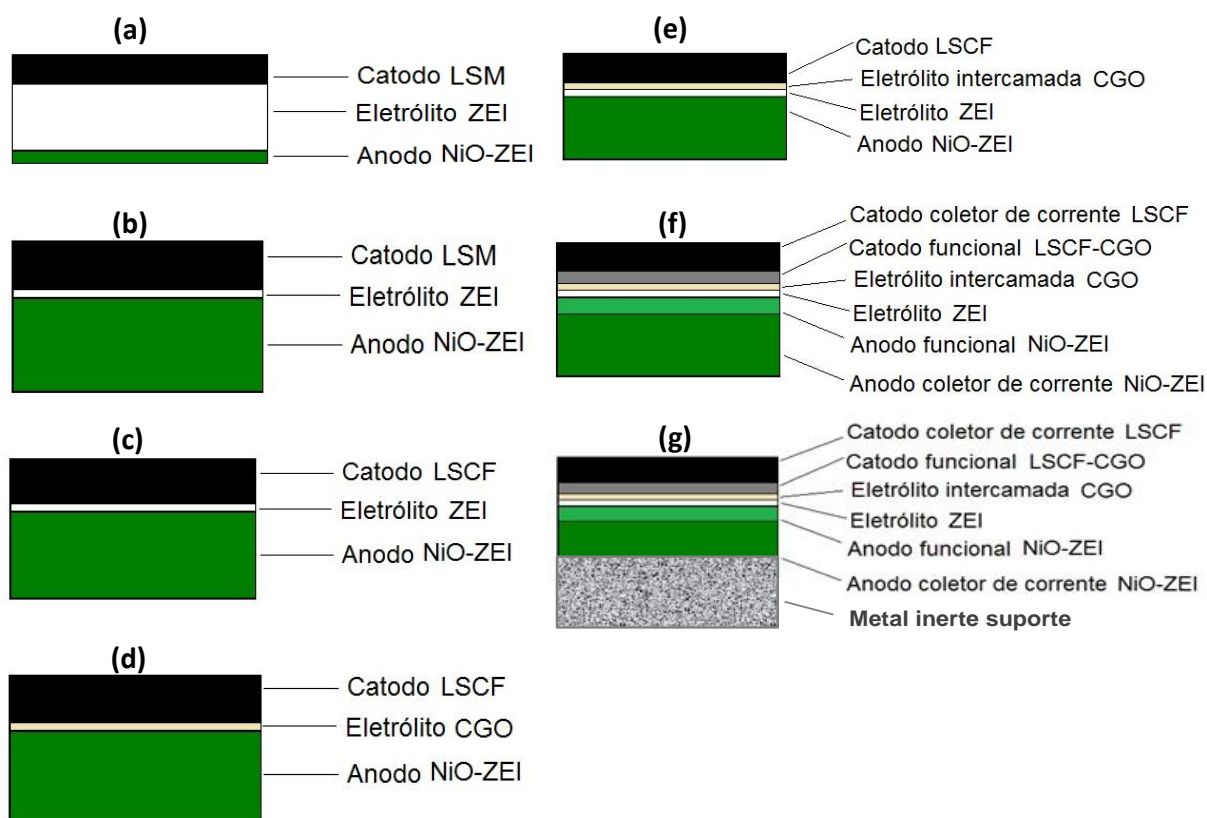


Figura 2.7 Representação de células a combustível de óxido sólido (a) com LSM e eletrólito espesso de ZEI (b) com LSM e eletrólito fino de ZEI (c) com LSCF e eletrólito fino de ZEI (d) com LSCF e eletrólito fino de CGO (e) com LSCF e eletrólito intercamada de CGO (f) com camadas funcionais e eletrólito intercamada de CGO (g) célula com suporte de metal inerte.

2.1.6 Técnicas de deposição dos filmes

Cada parte da célula de uma PaCOS pode ser depositada fazendo-se uso de uma técnica, dependendo do tipo de configuração que se deseja produzir. As técnicas de deposição mais utilizadas são:

- Deposição eletroforética
- Serigrafia (Screen Printing)
- Sol gel
- Aerografia de barbotina
- Aerografia de plasma à vácuo ou térmico
- Aerografia de pirólise
- Deposição a laser de pulso
- Colagem de folhas cerâmicas (Tape Casting)
- Colagem de barbotina (Slip Casting)

Estas técnicas se diferenciam pelos aspectos relacionados à operação, como a temperatura de deposição, tempo de deposição, rendimento, precursores, custo e desempenho em grande escala.

Para este trabalho foi definido que todos os materiais seriam depositados no suporte utilizando a técnica de serigrafia. O uso da técnica se justifica pelo baixo custo de investimento, facilidade de aplicação e alta reprodutibilidade. Logo, as demais técnicas não serão discutidas.

2.1.6.1 A serigrafia

Serigrafia é uma técnica de deposição que tem origem antiga. Ela é utilizada principalmente no campo da cerâmica tradicional para reproduções gráficas ou decoração artística das peças. Desde o início dos anos 50 a tecnologia tem sido aplicada na microeletrônica e nos anos 70 a técnica passou a ser utilizada também para a confecção de dispositivos miniaturizados tais como placas de circuito, condutores, isolantes, resistores, capacitores e sensores (FRANZOSI, 1999). A técnica consiste em forçar uma espátula de borracha (rodo ou espátula de plástico) sobre uma tinta (suspensão), através de uma tela, de modo que a tinta se deposite sobre o substrato de base (Figura 2.8). O substrato deve ter características apropriadas de planicidade e resistência mecânica. O processo de deposição pode ser dividido em quatro etapas básicas (SHANG, 1989):

- Seleção e preparação do substrato
- Preparação de material sob a forma de tinta (lama)

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

- Tela de deposição da tinta de impressão sobre o substrato
- Sinterização da amostra depositada

Dois componentes chave são a tela de serigrafia e o rodo. A tela é composta por um tecido, liso e esticado sobre um quadro. No passado os tecidos eram feitos de seda, porém os fios atuais usam o aço ou nylon para garantir a resistência suficiente ao desgaste (WHITE, 1994). A tela contém a imagem para depositar, As características da tela são o grau de tensão, o tamanho, a forma, densidade da malha (mesh - expressa como o número de pontos por centímetro ou polegada) e sua espessura, que depende do diâmetro do fio, geralmente entre 30 e 50 mm e a natureza da emulsão utilizada.

A tinta é colocada nas proximidades da imagem na tela e é arrastado pelo rodo até atravessar totalmente a tela. Portanto, o rodo deve ser suficientemente flexível para acompanhar as possíveis irregularidades da superfície do substrato, mas rígido o suficiente para manter um ângulo constante de incisão escolhido para produzir um depósito uniforme. O rodo geralmente é feito de borracha natural de poliuretano, ou neoprene, resistentes a solventes orgânicos presentes na tinta. A velocidade do rodo durante o arraste da suspensão, a pressão exercida pelo rodo sobre a tela, o ângulo entre o rodo e a tela, o mesh da tela e a distância entre o substrato e a tela inicial, são fatores que devem ser controlados para que o depósito possa atingir as características desejadas como por exemplo a espessura ideal (WHITE, 1994).

Neste trabalho serão abordadas as influências destes fatores sobre as características microestruturais do filme depositado, visando determinar a melhor combinação de parâmetros para a confecção de filmes de catodo.

A figura 2.8 ilustra como é feita a deposição por serigrafia.

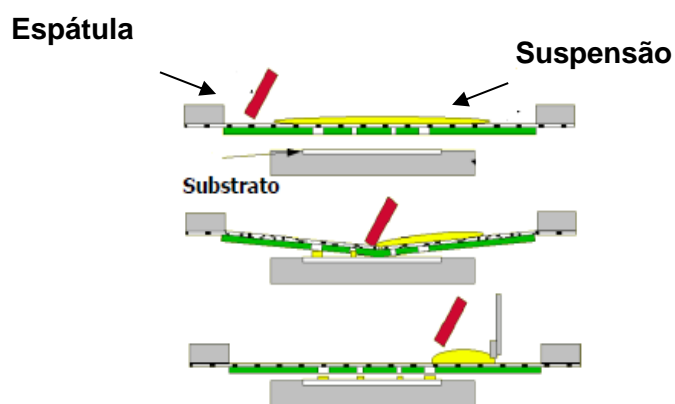


Figura 2.8 Esquema de deposição por serigrafia.

CAPÍTULO 3: TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Neste capítulo, será apresentado um resumo das técnicas utilizadas na caracterização dos pós de LSCF, ZEI, CGO, NiO-ZEI, NiO-CGO, suspensões e células produzidas neste trabalho. Para a caracterização dos pós de catodo e eletrólito, utilizou-se a análise térmica e difração de raios-X. As suspensões preparadas foram caracterizadas por análise térmica e reologia. Já as pastilhas de eletrólito, anodos e células produzidas foram caracterizadas por microscopia óptica de superfície e microscopia eletrônica de varredura de interface e superfície. Por fim, para caracterização eletroquímica das células selecionadas foram utilizadas a espectroscopia de impedância eletroquímica, voltametria linear e varredura galvanostática.

3.1 Análise térmica

A análise térmica é um conjunto de técnicas utilizadas para identificação das mudanças que ocorrem em um material à medida que a temperatura varia. Os principais métodos de análise térmica são:

- termogravimétrica (*Thermogravimetric Analysis* - TGA),
- análise térmica diferencial (*Differential Thermal Analysis* - DTA)
- calorimetria diferencial exploratória (*Differential Scanning Calorimetry* – DSC)

Através da TGA podem-se verificar as perdas de massa que ocorrem durante a variação da temperatura. Na DTA, uma amostra inerte (padrão) é submetida às mesmas variações de temperaturas que a amostra e a diferença de temperatura entre a amostra analisada e o padrão é colocado em função da temperatura em um gráfico. Pela DTA obtemos informações sobre as variações de energia ocorridas durante a medida juntamente com a DSC em que tem-se o fluxo de calor fornecido ao longo do tempo ou com a evolução da temperatura.

As análises térmicas apresentadas neste trabalho foram realizadas no Departamento de Química da UFMG no aparelho DTG60 – Shimadzu. Utilizou-se razão de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera dinâmica de ar (fluxo = 100mL.min⁻¹). As massas das amostras utilizadas encontram-se na faixa entre (5,00 a 10,00) mg.

3.2 Difração de raios X

Os raios X são um tipo de radiação eletromagnética cujo comprimento de onda é da ordem de 10^{-10} m. Uma das formas de produção dessa radiação é o bombardeio de um metal por elétrons de alta energia. Devido ao seu pequeno comprimento de onda, os raios X 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 raios. Será observada uma interferência construtiva intensa quando o ângulo de incidência com a superfície for descrito pela lei de Bragg (BRAGG, 1913), a qual pode ser utilizada para o cálculo das distâncias interplanares (PADILHA, 1992).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Equação 3.1}$$

Nesta equação, n é a ordem de reflexão, λ é o comprimento de onda dos raios-X, d é a distância entre os planos e θ é o ângulo de reflexão. A partir de experimentos de raios-X é possível verificar a cristalinidade do material, o número de fases cristalinas presentes, o tamanho de cristalito e o sistema de cristalização.

As medidas de difração de raios-X deste trabalho foram realizadas no Departamento de Química da UFMG, no Difrátometro Rigaku, modelo Geigerflex, radiação $\text{CuK}\alpha$, com tubo de cobre, tensão de 32,5 kV, corrente 25 mA, sendo a velocidade do goniômetro para o método de rotina de $4^\circ (2\theta)/\text{min}$.

3.3 Reologia

A reologia descreve a deformação de um corpo sob a influência de tensões. Estes corpos podem ser sólidos, líquidos ou gases (SCHRAMM, 206).

Sólidos ideais se deformam elasticamente. A energia requerida para a deformação é completamente recuperada quando a tensão é removida. Fluidos ideais, tais como líquidos e gases, deformam-se irreversivelmente, eles fluem. A energia requerida para a deformação é dissipada sob a forma de calor e não pode ser recuperada pela remoção da tensão.

A maioria dos corpos reais apresenta comportamento intermediário entre sólidos ideais e fluidos ideais. Desta forma, líquidos podem apresentar comportamento elástico e viscoso e, por isso, podem ser chamados de viscoelásticos.

A lei básica da viscosimetria pode ser descrita pela equação 3.2:

CAPITULO 3: TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

$$\tau = \eta \times \dot{\gamma} \quad \text{Equação 3.2}$$

na qual τ é a tensão de cisalhamento, η é a viscosidade e $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento.

Quando uma força tangencial F é aplicada em uma área A , esta gera um fluxo cuja velocidade depende da resistência interna do líquido, ou seja, a viscosidade. A razão entre a força tangencial e a área na qual ela é aplicada é denominada tensão de cisalhamento (τ). A tensão de cisalhamento é medida em Pascal.

$$\tau = F/A \quad \text{Equação 3.3}$$

Quando a tensão de cisalhamento é aplicada, ela conduz o líquido a um fluxo especial, onde uma camada infinitamente fina de líquido desliza sobre outra gerando um gradiente de velocidade. Este gradiente é chamado taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$). A taxa de cisalhamento é medida em s^{-1} .

$$\dot{\gamma} = dV/dy \quad \text{Equação 3.4}$$

Sistemas que obedecem a equação 4.4 são chamados de fluidos Newtonianos. Entre os fluidos não-Newtonianos podem-se distinguir dois tipos de comportamentos reológicos: comportamentos dependentes da variação da taxa de cisalhamento e comportamentos dependentes do tempo de ação do cisalhamento. O comportamento reológico de um fluido pode ser expresso a partir da correlação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento (ou taxa de deformação) (PANDOLFELLI, 2000). Conforme o comportamento do fluido em relação à taxa de cisalhamento e ao tempo, ele pode ser classificado como newtoniano, pseudoplástico ou dilatante e tixotrópico ou reopético (SCHRAMM, 2006).

Fluidos pseudoplásticos são fluidos que apresentam uma diminuição drástica na viscosidade quando a taxa de cisalhamento passa de níveis baixos para níveis mais altos. Diversas substâncias como emulsões, suspensões ou dispersões pertencem a esse grupo. Algumas substâncias que apresentam comportamento pseudoplástico podem necessitar de uma tensão inicial para escoarem, ou seja, apresentam limite de escoamento.

Fluidos dilatantes aumentam sua viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento.

Fluidos tixotrópicos diminuem sua viscosidade com o tempo de cisalhamento.

Fluidos reopéticos ou anti-tixotrópicos aumentam sua viscosidade com o tempo de cisalhamento.

A figura 3.1 apresenta uma ilustração destes comportamentos:

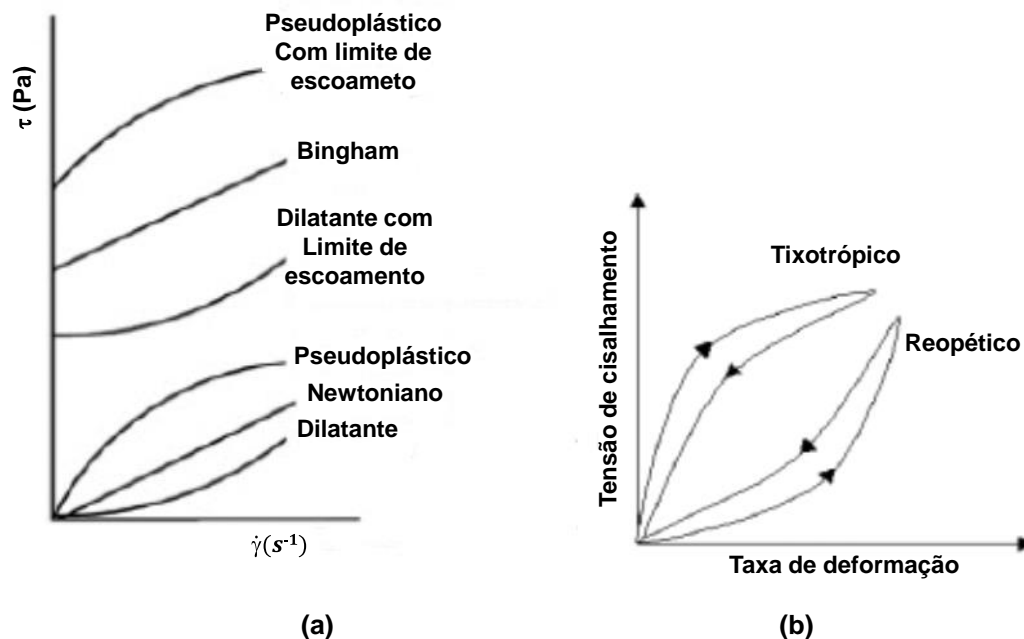


Figura 3.1 Relação entre tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento para fluidos que apresentam comportamento: independente do tempo (a) e dependente do tempo (b) (SANTOS, 2011)

As medidas de reologia deste trabalho foram realizadas no Lampac, em Reômetro Haake Rheostress 600 em modo de taxa controlada.

3.4 Microscopia óptica

A microscopia óptica é uma técnica de utilização rápida, prática e de baixo custo. A faixa útil de aumento do equipamento esta entre 1 e 1500 vezes, tendo profundidade de foco de 1 μm . A resolução do microscópio óptico é determinada pelo comprimento da luz visível e esta faixa alta permite a visualização de grande parte dos defeitos cristalinos como contornos de grãos e constituintes estruturais maiores que 0,5 μm .

Neste trabalho, a microscopia óptica foi utilizada para visualização da superfície das pastilhas de eletrólito produzidas e da superfície dos filmes de catodo após a sinterização. A visualização permitiu a observação de defeitos e trincas. Foram utilizados aumentos de 40 e 100 vezes.

3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Durante a produção de um material sempre é importante analisar sua microestrutura. Esta análise permite entender as correlações entre defeitos e

CAPITULO 3: TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

propriedades e/ou prever as propriedades de um material quando as correlações são estabelecidas.

A microscopia eletrônica de varredura se apresenta como a técnica mais adequada para este tipo de análise pois permite aumentos muito superiores ao da microscopia óptica. Dependendo do tipo de material, pode-se conseguir aumento de até 900.000 vezes.

Nesta técnica, a área a ser analisada é irradiada por um fino feixe de elétrons que interage com a superfície da amostra, resultando em emissões de radiações como elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X, elétrons Auger, fótons, etc. Quando estas radiações são captadas corretamente, fornecem informações sobre o material como por exemplo a topografia da superfície, composição, cristalografia, etc.

Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição.

O MEV tem seu potencial ainda mais desenvolvido com a adaptação na câmara da amostra de detectores de raios-X, permitindo a realização de análise química na amostra em observação. Através da captação pelos detectores e da análise dos raios-X característicos emitidos pela amostra, resultado da interação dos elétrons primários com a superfície, é possível obter informações qualitativas e quantitativas da composição da amostra na região submicrométrica de incidência do feixe de elétrons. Este procedimento facilita a identificação de precipitados e mesmo de variações de composição química dentro de um grão. Atualmente quase todos os MEV são equipados com detectores de raios-X, sendo que devido a confiabilidade e principalmente devido a facilidade de operação, a grande maioria faz uso do detector de energia dispersiva (EDX ou EDS).

As imagens de microscopia eletrônica de varredura 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 com modo alto vácuo operando entre 10^{-6} e 10^{-7} torr e modo baixo vácuo operando a 10^{-2} torr.

3.6 Medidas eletroquímicas

A espectroscopia de impedância eletroquímica é um dos métodos mais importantes para a caracterização das propriedades elétricas de materiais sólidos, líquidos e de suas interfaces.

O método consiste basicamente em aplicar um estímulo elétrico em corrente ou potencial na amostra e observar sua resposta em corrente ou potencial. Quando um potencial contínuo, (magnitude e direção constantes em função do tempo) é aplicado numa amostra que se comporta como uma resistência pura, a amostra dificulta a passagem do fluxo de elétrons e obtêm-se uma corrente resultante cujo valor está diretamente relacionado com o valor dessa resistência. Na faixa de pequenas amplitudes, a tensão e a corrente obedecem à lei de Ohm (eq. 3.5) e neste caso o potencial não está defasado com a corrente resultante.

$$E = i \times R \qquad \text{Equação 3.5}$$

A lei de Ohm só é válida para resistores ideais. Para que um resistor seja considerado ideal ele deve possuir as seguintes características:

- Deve obedecer a lei de Ohm para todos os valores de corrente e voltagem;
- Os valores de resistência devem ser independentes da frequência;
- A corrente e a voltagem devem estar em fase um com o outro.

Porém, os resistores não ideais contem elementos muito mais complexos e para o estudo destes elementos é necessária uma propriedade denominada impedância (Z), que é a medida da habilidade de um circuito para resistir à passagem de corrente elétrica alternada.

Nas medidas de impedância, um potencial oscilatório senoidal é aplicado na célula, provocando uma corrente 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.

O potencial de excitação em função do tempo pode ser expresso como:

$$E_t = E_0 \text{ sen } (\omega t) \qquad \text{Equação 3.6}$$

Em que E_t é o potencial no tempo t , E_0 é a amplitude do sinal e ω é a frequência angular.

A corrente em função do tempo pode ser expressa por:

$$I_t = I_0 \text{ sen } (\omega t + \Phi) \quad \text{Equação 3.7}$$

Em que Φ é a defasagem, também conhecida como ângulo de fase. A impedância é geralmente expressa em termo de Z e do ângulo de fase Φ .

Segundo a relação de Eulers:

$$\exp (i \Phi) = \text{cós } \Phi + i \text{sen } \Phi \quad \text{Equação 3.8}$$

É possível expressar a impedância como uma função complexa em que o potencial e a corrente serão dados por:

$$E_t = E_0 \exp (i \omega t) \quad \text{Equação 3.9}$$

$$I_t = I_0 \exp(i \omega t - \Phi) \quad \text{Equação 3.10}$$

A impedância é representada como o número complexo:

$$Z (\omega) = E/I = Z_0 \exp (i \Phi) = Z_0 (\cos \Phi + i \text{sen } \Phi) \quad \text{Equação 3.11}$$

Logo, a impedância pode ser descrita como uma parte real e uma parte imaginária. Em um gráfico de impedância a parte real é representada no eixo das abscissas e a parte imaginária no eixo das ordenadas. Assim, em um gráfico de Z_i em função de Z_r , a impedância pode ser escrita como um vetor comprimento $|Z|$. O ângulo entre este vetor e o eixo das abscissas é o ângulo de fase Φ , dado por:

$$\Phi = \text{arctg } Z_i/Z_r \quad \text{Equação 3.12}$$

A forma gráfica mais comum de se representar um diagrama de impedância é o diagrama de Nyquist. Neste diagrama o negativo da parte imaginária da impedância é plotado no eixo das ordenadas e a parte real é plotada nas abscissas. Cada ponto do diagrama é associado a uma determinada frequência, sendo que os maiores valores das abscissas estão associados a menores valores de frequência. A figura 3.2 apresenta um diagrama de impedância no plano Nyquist.

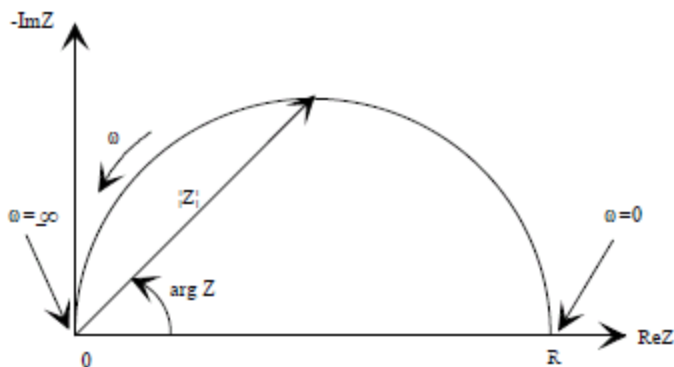


Figura 3.2 Diagrama de impedância no plano Nyquist (ORAZEM, 2008)

Outro tipo de representação bastante usual é o diagrama de Bode, no qual o logaritmo da frequência é plotado no eixo x enquanto no eixo y são plotados o $\log Z$ e o ângulo de fase (ϕ). O número de inflexões no diagrama $\log Z \times \log \omega$ bem como o número de picos no diagrama $\phi \times \log \omega$ indicam o número de semicírculos presentes no diagrama de Nyquist.

Cada medida de impedância pode ser convertida em um circuito equivalente. Este circuito apresenta elementos que podem ser quantificados e fornecem informações sobre cada etapa das reações que ocorrem durante o funcionamento da célula. A figura 3.3 apresenta um circuito equivalente obtido para um diagrama de impedância com 3 semicírculos:

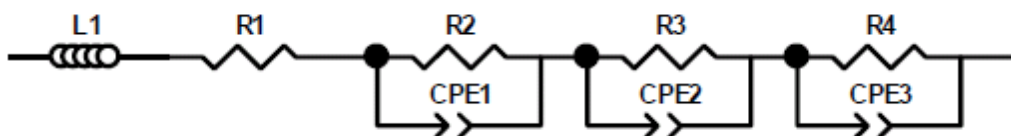


Figura 3.3 Circuito equivalente obtido para uma medida de impedância

Neste circuito $L1$ representa a indutância, associada a problemas de contato elétrico durante a medida. $R1$ é a resistência do eletrólito em altas frequências (> 5000 Hz), $R2$, $CPE1$, $R3$, $CPE2$, $R4$ e $CPE3$ são as resistências e elementos de fase constante dos semicírculos em altas (< 5000 Hz), médias e baixas frequências, respectivamente. Cada resistência R em paralelo com um CPE representa um semicírculo e está associado a uma contribuição capacitiva que corresponde a uma etapa física ou química limitante no interior da célula. O CPE é definido por 2 parâmetros n e T .

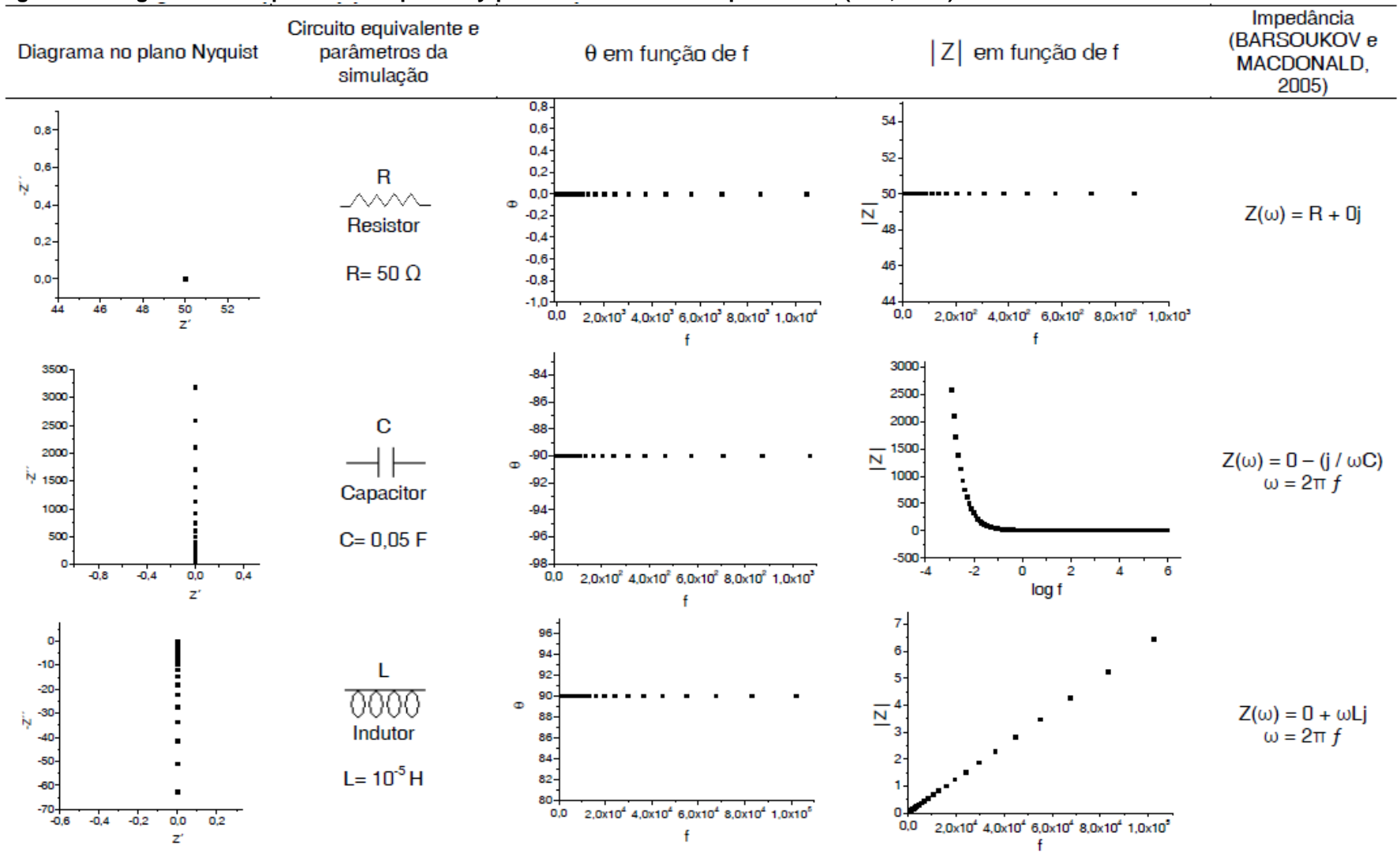
CAPITULO 3: TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A potência de uma célula é quantificada através de medidas das correntes obtidas em resposta à aplicação de diferentes potenciais, ou vice-versa. Geralmente, os valores de corrente são divididos pela área coletora de corrente 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, conforme equação 4.15 em que P/A é a razão entre a potência e a área (densidade de potência), E é o potencial e i/A é a densidade de corrente.

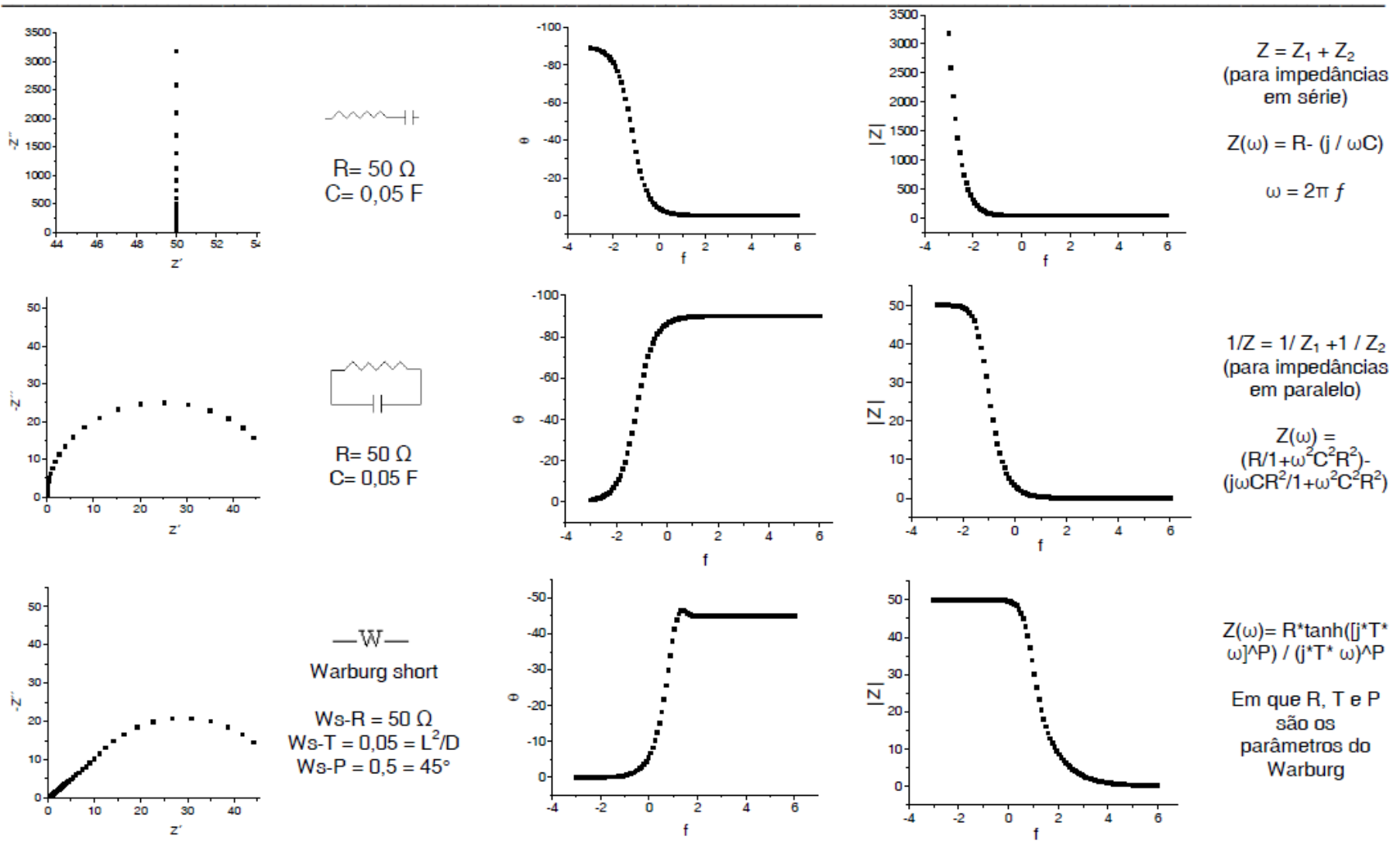
$$P/A = E(i/A) \quad \text{Equação 3.13}$$

A figura 3.4 apresenta os circuitos equivalentes e seus respectivos diagramas de impedância.

Figura 3.4 Diagramas de impedância no plano Nyquist e seus circuitos equivalentes (KIM, 2005)



CAPITULO 3: TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO



CAPITULO 3: TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

As medidas de impedância apresentadas neste trabalho foram realizadas em forno contendo célula NorECs ligada ao potenciostato Autolab (PGSTAT 30). A coleta, armazenamento e processamento dos dados foram feitos pelo programa FRA (Eco Chemie B.V, 2004). As medidas de voltametria linear e galvanostática para determinação da densidade de potência das células foram realizadas utilizando o software GPES (<http://www.autolabinstruments.com>).

CAPÍTULO 4: PARTE EXPERIMENTAL

CAPITULO 4: PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Síntese dos pós de LSCF

De acordo com os resultados obtidos nos trabalhos de Santos, 2011 e Fernandes, 2012, objetivando obter a melhor composição para o pó de LSCF, foi escolhida a rota Citrato para a síntese dos pós.

Segundo a rota Citrato, os nitratos dos metais foram pesados e dissolvidos em água destilada, mantendo-se a temperatura a 60 °C. Seguindo a proporção estequiométrica realizou-se a pesagem dos nitratos metálicos no LSCF de fórmula $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, sendo esta a composição que apresentou melhor condutividade eletrônica dentre as composições testadas no trabalho de Santos, 2011. Em seguida, o ácido cítrico foi adicionado na proporção 1,8:1 molar em relação ao total de cátions. Após completa solubilização, adicionou-se solução de amônia até obtenção de pH = 8. A temperatura foi então aumentada gradativamente até 110 °C. Manteve-se o sistema sob agitação e aquecimento até a redução máxima de volume e formação de uma resina laranja avermelhada. A resina formada foi submetida a aquecimento em estufa a 200 °C durante 8h para completa solidificação. O sólido obtido foi pulverizado por 10 min. em moinho de bolas utilizando-se recipiente de polietileno com meios de moagem de zircônia. O pó resultante foi submetido a tratamento térmico a 400 °C por 8 h para completa eliminação dos orgânicos e nitratos, sendo em seguida calcinado durante 4 h a 900 °C. Após a calcinação o pó foi peneirado por 1h utilizando-se o conjunto de peneiras com aberturas (mesh) variadas. O peneiramento possibilita a obtenção de frações do pó com maior homogeneidade e aplicações diversas que serão discutidas posteriormente.

Tabela 4.1 Especificação dos reagentes utilizados na síntese dos pós de LSCF.

Reagente	Marca	Fórmula	MM/g. mol ⁻¹	Pureza/%
Nitrato de lantânio hexahidratado	Fluka	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	433,02	99,0
Nitrato de estrôncio	Riedel-de Haën	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	211,63	99,0
Nitrato de cobalto hexahidratado	Acros organics	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	291,02	99+
	Vetec			98,0-102,0
Nitrato de ferro nonahidratado	Acros organics	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	404,00	98,0
Ácido cítrico	Synth	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	192,13	99,5
Água destilada	—————	H_2O	17,99	—————
Hidróxido de amônio	Synth	NH_4OH	35,05	27,0

Tabela 4.2 Dados das peneiras utilizadas.

Mesh / fios.pol ²	65	100	150	200	400
Abertura/ μm	212	150	106	75	38

CAPÍTULO 4: PARTE EXPERIMENTAL

A fase cristalográfica do pó de LSCF foi analisada no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais no difratômetro disponibilizado pelo departamento.

4.1.1 Síntese do pó de LSCF com composição modificada

O pó de LSCF com composição $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ apresenta condutividade eletrônica bastante satisfatória, sendo a composição mais utilizada como catodo. Atualmente, muitos estudos têm se voltado para a confecção de catodo bicamada, ou seja, deposita-se uma camada adicional (denominada camada funcional) com propriedades semelhantes às do eletrólito antes da camada convencional. A confecção desta camada é realizada mais comumente a partir da mistura dos pós de catodo e eletrólito. Uma outra opção surge quando se tem um condutor misto (caso do LSCF), ou seja, o próprio material de catodo apresenta condutividade iônica. Neste caso, uma modificação na composição pode acentuar ainda mais a condutividade iônica do LSCF, proporcionando uma camada funcional bastante eficiente.

Para a utilização como catodo funcional foi sintetizado um pó de LSCF em uma composição modificada $\text{La}_{0,54}\text{Sr}_{0,44}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$, que possui condutividade iônica aproximadamente cinco vezes maior que a condutividade iônica do LSCF de composição usual (BAOAN, 2011).

O pó de composição modificada também foi sintetizado a partir da rota Citrato, utilizando-se os mesmos reagentes de partida do pó de composição usual, porém com a proporção estequiométrica ajustada para a composição desejada. Durante a síntese não é formada a resina laranja/avermelhada, mas sim uma pasta bastante espessa e escura. A pasta foi mantida sob aquecimento até a sua completa secagem e aparecimento de fuligem, indicando a formação de um sólido preto e aerado. Em seguida, o sólido levado a estufa a 200 °C por duas horas, pulverizado em moinho de bolas com meios de moagem de zircônia e submetido aos mesmos tratamentos térmicos do pó de composição usual para sua completa calcinação.

Após o tratamento térmico o pó foi peneirado e as frações obtidas separadas.

A fase cristalográfica do pó de LSCF de composição modificada foi analisada no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais no difratômetro disponibilizado pelo departamento.

4.2 Síntese do pó de CGO

O pó cerâmico de CGO a ser utilizado como eletrólito foi produzido pela rota otimizada no trabalho de Santos, 2011:

CAPÍTULO 4: PARTE EXPERIMENTAL

Prepararam-se três soluções 0,75 mol/L sendo uma de nitrato de cério (III) hexahidratado, outra de nitrato de gadolínio (III) hexahidratado e outra de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. A solução de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ apresentou pH 11. A relação entre as quantidades molares de cério e gadolínio (cério/gadolínio) foi 4:1, de modo a se obter a composição $\text{Gd}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{2-\delta}$. Já a relação entre as quantidades molares do total de íons metálicos (cério + gadolínio) para o carbonato foi de 1:2,5. As soluções de cério e de gadolínio foram misturadas e a solução resultante foi então adicionada lentamente sobre a solução de carbonato sob vigorosa agitação. O precipitado obtido foi filtrado a vácuo e a seguir lavado com água Milli-Q e posteriormente com álcool etílico. O sólido foi então seco em estufa durante 8 h a 50°C e posteriormente pulverizado em graal de ágata. O pó resultante foi calcinado a 800°C por 2h.

4.2.1 Síntese do pó de CGO dopado com cobalto

O pó de CGO é utilizado para a obtenção de filmes de eletrólito. Uma grande dificuldade encontrada é a obtenção de filmes densos desse material. Uma alternativa visando aumentar a densificação do filme de CGO, é efetuar a dopagem do pó cerâmico com cobalto (DIAS, 2009; Wang, 2009). Para isso, 98 % em mol de CGO foram colocados em um jarro de polietileno contendo meios de moagem de zircônia juntamente com 2 % em mol de cobalto na forma de nitrato de cobalto hexahidratado solubilizado com uma pequena quantidade de etanol. O conjunto foi homogeneizado em moinho de bolas (Servitech) por 2 horas e em seguida o conteúdo do jarro foi exposto ao ar até a completa secagem. Após a secagem efetuou-se o tratamento térmico do conjunto:

Tabela 4.3 Tratamento térmico seguido na dopagem do CGO com cobalto

Temperatura / °C	Tempo / h
40 - 650	3,5
650 - 650	3,0
650 - 40	3,5

4.2.2 Síntese do pó de CGO dopado com zinco

Outro aditivo de sinterização utilizado para densificação dos filmes de CGO é o zinco. Para este trabalho também foi preparado um pó de CGO dopado com zinco sob a forma de óxido de zinco, objetivando avaliar o efeito desta dopagem na densificação dos filmes de CGO.

A dopagem com zinco seguiu o mesmo modelo da dopagem com cobalto e o mesmo tratamento térmico foi empregado.

CAPÍTULO 4: PARTE EXPERIMENTAL

Tabela 4.4 Reagentes usados nas sínteses dos pós para eletrólito e suas procedências

Reagente	Marca	Fórmula	MM /g.mol ⁻¹	Pureza /%
Nitrato de cério (III) hexahidratado	Aldrich	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	434,226	99,0
Nitrato de gadolínio (III) hexahidratado	Aldrich	Gd(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	451,426	99,9
Carbonato de amônio	Synth	(NH ₄) ₂ CO ₃	96,11	99,9
Nitrato de cobalto (hexahidratado)	Dinâmica	CoNO ₃ .6H ₂ O	291,03	> 98,0
Óxido de zinco	Synth	ZnO	81,39	> 99,0

Os pós de CGO com e sem dopagem foram caracterizados por difração de raios-X sendo a análise do pó dopado realizada em um aparelho de marca BRUKER modelo ADVANCE pertencente à Universidad Industrial de Santander- Parque Tecnológico de Guatiguará (Colômbia) com tubo de raios-X de cobre intensidade de corrente (30 mA) e tensão (40 KV). Já o pó sem dopagem foi analisado no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN) em difratômetro de fabricação Rigaku, modelo D\MAX ÚLTIMA automático, com tubo de raios-X de cobre, velocidade do goniômetro (1^o2θ/min), intensidade de corrente (30 mA) e tensão (40 KV).

4.3 Pastilhas de CGO

Como descrito no capítulo 2, o eletrólito de uma PaCOS precisa apresentar alta densidade para impedir o contato direto entre o combustível e o comburente durante o funcionamento da pilha. Portanto, o procedimento utilizado para confecção das pastilhas de eletrólito visa obtê-las com a maior densificação possível.

Para o preparo das pastilhas de CGO pesou-se 1,5 g do pó sintetizado no Lampac. A massa pesada foi prensada a 1,0 tonelada por 30 segundos em prensa uniaxial, sendo em seguida prensada novamente a 20,0 toneladas em prensa isostática. Após a prensagem, o material foi levado à sinterização a 1500°C. A taxa de aquecimento utilizada é apresentada na tabela 4.5.

Tabela 4.5 Tratamento térmico utilizado para a sinterização das pastilhas de CGO.

Temperatura / °C	Tempo / horas
40	00:30
40 - 1200	04:00
1200 - 1200	03:00
1200 - 1500	01:00
1500 - 1500	04:00
1500 - 40	04:00

CAPÍTULO 4: PARTE EXPERIMENTAL

As pastilhas obtidas após a sinterização possuem, em média, 16 mm de diâmetro e 1,2 mm de espessura. Em seguida as pastilhas foram lixadas com lixa 180 até que a superfície ficasse limpa e brilhante. Para evitar contaminações, as pastilhas lixadas foram submetidas à limpeza com solução 10% de ácido fluorídrico. Para tal, mergulhou-se as pastilhas na solução de HF em um béquer de polietileno e o sistema foi mantido em banho a 65°C por 10 minutos. Após a limpeza, as pastilhas foram lavadas com água destilada em banho ultra sônico por 10 minutos e secas em estufa a 60 °C (MELO, 2010).

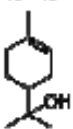
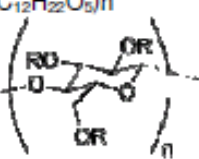

4.4 Preparo das suspensões

4.4.1 Suspensão de catodo

Para a obtenção de filmes cerâmicos homogêneos, sem a presença de aglomerados e regiões susceptíveis a ocorrência de fraturas, é necessário que o pó de LSCF esteja disperso em uma suspensão (PANDOLFELLI, 2000). A composição da suspensão a ser utilizada depende das características e do tipo de deposição que se deseja fazer. As suspensões geralmente são compostas por solventes, ligantes e plastificantes (HOTZA, 1997).

As suspensões de catodo foram preparadas levando-se em consideração o fato de que a deposição seria realizada por serigrafia, logo as características desta suspensão devem atender aos requisitos da serigrafia. Em todas as suspensões destinadas à deposição por serigrafia, utilizaram-se como solventes isopropanol e α -terpineol, como dispersante o α -terpineol e como ligante etilcelulose. A proporção mássica entre os componentes etilcelulose, α -terpineol e isopropanol), foi, respectivamente, 1: 19: 5 (Santos, 2011).

Tabela 4.6 Componentes utilizados no preparo da suspensão de catodo.

Componente	Marca	Fórmula	Teor/%
α -terpineol	Acros Organics	$C_{10}H_{18}O$ 	99
etilcelulose	Acros Organics	$(C_{12}H_{22}O_5)_n$  R= CH ₂ CH ₃	-----
isopropanol	Vetec	C_3H_8O 	99,5

CAPÍTULO 4: PARTE EXPERIMENTAL

Neste trabalho também foi avaliada a introdução de dois formadores de poros na suspensão. Os formadores de poros utilizados foram amido de arroz e negro de fumo:

Tabela 4.7 Dados dos formadores de poros utilizados.

Formador de poros	Marca	Descrição
Negro de fumo	Quimesp.	Negro de fumo amorfo
Amido de arroz	Sigma	

4.4.1.1 Suspensão de catodo utilizando LSCF na composição usual

O pó de LSCF na composição usual ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$) foi utilizado para a produção da suspensão cuja deposição originaria o filme de catodo coletor de corrente.

Para cada etapa de deposição do catodo coletor foram preparadas 30 g de suspensão, utilizando-se sempre 60% em massa de LSCF (SANTOS, 2011). Os veículos isopropanol, α -terpineol e etilcelulose foram colocados em um recipiente de polietileno e homogeneizados em moinho de bolas com meios de moagem de zircônia por 20 minutos. Após a homogeneização, o LSCF foi adicionado e o sistema foi novamente homogeneizado em moinho de bolas com meios de moagem de zircônia por 4,0 horas.

Tabela 4.8 Porcentagem dos componentes para uma suspensão com 60% de LSCF.

% de LSCF utilizada	% de etilcelulose utilizada	% de isopropano utilizada	% de α -terpineol utilizada
60,0	1,60	8,00	30,4

4.4.1.2 Suspensões de LSCF contendo formador de poros

Os formadores de poros foram utilizados apenas nas suspensões de LSCF coletor de corrente objetivando otimizar as condições de acesso do gás até o eletrólito durante o funcionamento da célula.

Para a deposição por serigrafia é necessário que a suspensão possua uma viscosidade ideal, ou seja, caso a suspensão se apresente muito viscosa ela pode não passar pela tela de deposição ou pode originar filmes com trincas e/ou quebradiços. Caso a suspensão se apresente com baixa viscosidade ela pode fluir além do necessário sobre a tela, borrando o suporte e impedindo a formação de um filme homogêneo.

Ao adicionar o formador de poros a viscosidade da suspensão é alterada. Para corrigir esta alteração faz-se necessário reduzir a proporção de LSCF na composição da suspensão. Como os dois formadores de poros apresentam baixa densidade optou-se pela utilização de uma relação volumétrica e não mássica dos mesmos. Desta forma utilizaram-

CAPÍTULO 4: PARTE EXPERIMENTAL

se 15% em volume de formador de poros em cada suspensão de catodo coletor de corrente preparada.

4.4.1.3 Suspensão de LSCF com composição modificada

Uma das dificuldades observadas em trabalhos anteriores (FERNANDES, 2012) é o fato de que o filme de LSCF depositado apresenta baixa condutividade iônica e, em alguns casos, baixa aderência ao eletrólito, o que ocasiona quase sempre trinca e/ou descolamento dos filmes e aumenta consideravelmente a resistência ôhmica da célula. Este problema pode ser resolvido com a introdução de uma camada anterior à camada coletora, denominada camada funcional. Para minimizar a “deficiência” na condutividade iônica do catodo foi preparada uma suspensão de LSCF com composição modificada ($\text{La}_{0,54}\text{Sr}_{0,44}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$), que apresenta maior condutividade iônica em relação à composição usual.

Para melhorar a aderência do filme, o pó de LSCF foi peneirado (seção 4.1) e utilizou-se a fração que ficou retida na peneira com mesh cuja abertura é de 106 μm (denominada fração 3). Para preparar a suspensão utilizaram-se 70% m/m de LSCF e 30% m/m de CGO (LIU et al., 2007). A utilização de LSCF na fração 3 e a adição de CGO forma um filme mais denso e tem a finalidade de aumentar a aderência e condutividade do mesmo. Os solventes e dispersante utilizados foram os mesmo da suspensão contendo LSCF convencional. Para comparação, o mesmo teste foi realizado utilizando-se LSCF com composição usual na camada funcional.

4.4.2 Suspensões de ZEI

4.4.2.1 Suspensão de ZEI para aplicação por aerografia

Para o preparo da suspensão de ZEI a ser aplicada por aerografia (figura 4.1) utilizaram-se óleo de peixe (Menhaden fish oil - MFO) como dispersante, polietilenoglicol (PEG) como plastificante, álcool polivinílico (PVA) como ligante e etilenoglicol como solvente.

Para preparo de 60 g de suspensão, utilizaram-se as massas de 0,18 g de MFO e 20,72 g de etilenoglicol. Os reagentes foram homogeneizados em moinho de bolas com meios de moagem de zircônia por 30 minutos. Em seguida, adicionaram-se 18,0 g de ZEI (pó Tosoh comercial) e a mistura foi agitada por mais 6 horas. Preparou-se uma mistura de 0,18 g de PVA solubilizado em 20,72 g de etilenoglicol, misturou-se 0,18 g de PEG e a

CAPÍTULO 4: PARTE EXPERIMENTAL

mistura foi adicionada ao jarro contendo os demais reagentes e foi agitada em moinhos de bolas por 6 horas.

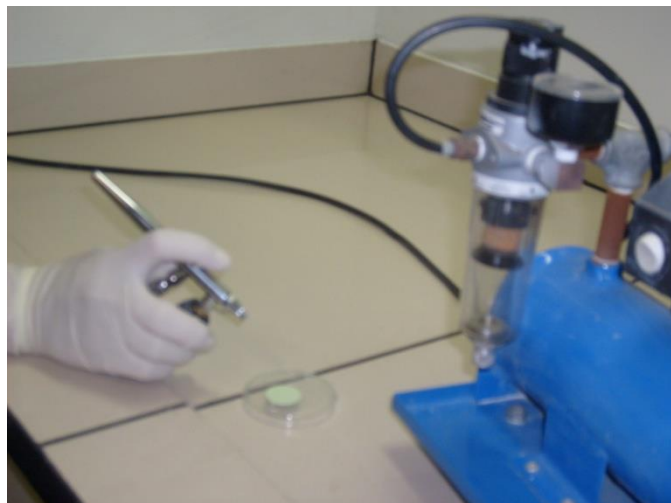


Figura 4.1 Esquema de deposição por aerografia.

4.4.2.2 Suspensão de ZEI para aplicação por serigrafia

A suspensão de ZEI para aplicação por serigrafia é preparada utilizando-se os mesmos solventes e dispersantes da suspensão de catodo, porém a percentagem de ZEI (pó Tosoh) é de 40% m/m. Os solventes e dispersante são misturados e homogeneizados em moinho de bolas com meios de moagem de zircônia por 20 minutos. Em seguida adiciona-se o pó de ZEI e o sistema é agitado por 4,0 horas.

4.4.2.3 Calcinação e sinterização dos filmes de ZEI

Após a deposição, os filmes produzidos foram calcinados e posteriormente sinterizados segundo os seguintes tratamentos térmicos:

Tabela 4.9 Tratamento térmico de calcinação (a) e sinterização (b) dos filmes de ZEI.

(a) Temperatura de calcinação / °C	Tempo / h	(b) Temperatura de sinterização / °C	Tempo / h
40 - 150	2:15	40 - 1500	9:23
150 - 250	1:40	1500 - 1500	6:00
250 - 400	3:00	1500 - 40	3:00
400 - 400	1:00		
400 - 700	2:30		
700 - 1150	3:00		
1150 - 40	5:00		

4.4.3 Suspensão de CGO

De acordo com o projeto inicial, os estudos seriam realizados em células cujo suporte seria uma pastilha de CGO. Porém com o decorrer do trabalho surgiu a necessidade de serem realizados testes em células suportadas pelo anodo e conseqüentemente a necessidade da deposição de filmes de CGO sobre este suporte. A intenção era que os filmes produzidos fossem o mais fino possível, densos e com boa aderência ao suporte. O filme de CGO impede a ocorrência de reações indesejadas entre LSCF e ZEI (KO, 2012), diminui a tensão sofrida pela célula durante o aquecimento uma vez que seu coeficiente de expansão térmica é mais semelhante ao dos demais componentes da célula e melhora a condutividade elétrica.

O desafio encontrado na obtenção de filmes de CGO é a dificuldade em se obter filmes densos deste material. Na tentativa de solucionar este problema foram realizados testes com pó sintético e comercial e ainda avaliou-se a adição de aditivos de sinterização como o cobalto e o zinco (FU, 2010).

4.4.3.1 Suspensão de CGO para aplicação por aerografia

As suspensões de CGO sintético, comercial, com e sem dopantes, para aplicação por aerografia foram preparadas seguindo-se o mesmo procedimento da suspensão de ZEI (seção 4.4.2).

4.4.3.2 Suspensão de CGO para aplicação por serigrafia

As suspensões de CGO sintético, comercial, com e sem dopantes, para aplicação por serigrafia foram preparadas seguindo-se o mesmo procedimento da suspensão de ZEI (seção 2.4.3).

4.4.3.3 Calcinação e sinterização dos filmes de CGO

Após a deposição, os filmes produzidos foram calcinados e posteriormente sinterizados segundo os seguintes tratamentos térmicos:

CAPÍTULO 4: PARTE EXPERIMENTAL

Tabela 4.10 Tratamento térmico de calcinação (a) e sinterização (b) dos filmes de CGO.

(a) Temperatura de calcinação / °C	Tempo / h	(b) Temperatura de sinterização / °C	Tempo / h
40 - 150	2:15	40 - 1500	9:23
150 - 250	1:40	1500 - 1500	6:00
250 - 400	3:00	1500 - 40	3:00
400 - 400	1:00		
400 - 700	2:30		
700 - 1150	3:00		
1150 - 40	5:00		

4.5 Caracterização das suspensões

As suspensões produzidas neste trabalho foram caracterizadas por medidas reológicas realizadas no Reômetro Haake Rheostress 600, do laboratório LaMPaC, em modo de taxa controlada a 25 °C. A tabela 2.11 apresenta os parâmetros utilizados durante as análises reológicas.

Tabela 4.11 Parâmetros de medida reológica usados na caracterização das suspensões

Etapa 1	Pré cisalhamento	12 s ⁻¹ por 30 s
Etapa 2	Aumento linear	(10 a 200) s ⁻¹ por 500 s
Etapa 3	Cisalhamento a taxa constante	0 s ⁻¹ por 300 s
Etapa 4	Descida linear	(200 a 10) s ⁻¹ por 500 s

4.6 Deposição dos filmes por serigrafia

As deposições por serigrafia realizadas neste trabalho foram feitas no aparelho Screen printer semi-automático EKRA E1HYB .

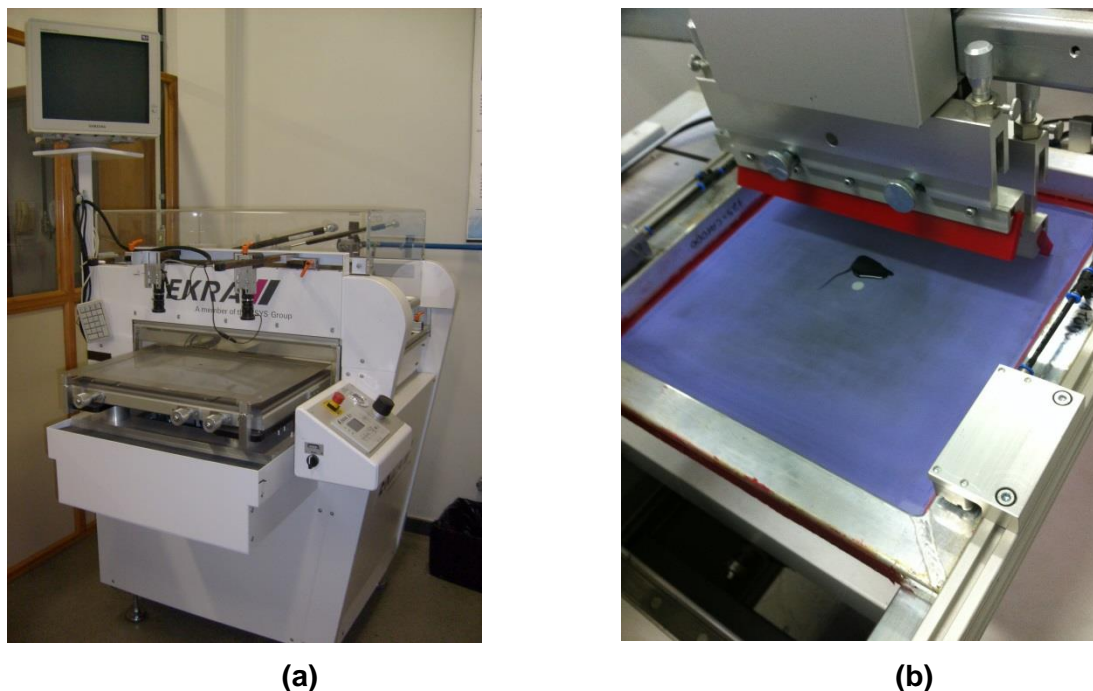


Figura 4.2 Aparelho de serigrafia do LaMPaC. a) visão geral b) processo de deposição.

4.6.1 Influência dos parâmetros de serigrafia sobre a microestrutura dos filmes

O equipamento de serigrafia utilizado permite ajuste de parâmetros como pressão exercida pelos rodos, velocidade de arraste da suspensão, modo de arraste da suspensão (ida e volta ou apenas ida) e mesh da tela. A combinação entre estes parâmetros influencia diretamente na microestrutura dos filmes obtidos (FERNANDES, 2012).

Para obter os filmes com a microestrutura mais otimizada possível foram realizados testes, variando estes parâmetros até se obter a combinação ideal para cada filme.

4.6.1.1 Filmes de CGO e ZEI

Para os filmes de eletrólito, a intenção era obter filmes homogêneos, o mais fino possível, aderentes e com densidade elevada para impedir a passagem dos gases. Os testes foram realizados variando os parâmetros velocidade, pressão e mesh da tela. Todas as deposições foram feitas no modo ida e volta. As combinações escolhidas tiveram como base o trabalho de FERNANDES, 2012 e estão descritas na tabela 4.12:

CAPÍTULO 4: PARTE EXPERIMENTAL

Tabela 4.12 Parâmetros de serigrafia adotados na deposição dos filmes de eletrólito.

Teste	Mesh / fios.pol ⁻²	Velocidade / mm.seg ⁻¹	Pressão / bar
1	325	70	2,0
2	325	30	2,0
3	325	70	1,0
4	225	30	1,0
5	225	30	2,0
6	225	70	2,0
7	275	50	3,0
8	275	70	2,0
9	275	30	2,0

Após os testes, os parâmetros utilizados que possibilitaram a obtenção de filmes de eletrólito com a microestrutura mais otimizada até então foram: mesh da tela de 275 fios.pol⁻², velocidade de arraste de 30mm.s⁻¹ e pressão dos rodos de 2,0bar. Esta combinação também permitiu otimizar a quantidade de camadas que deveriam ser depositadas para obtenção dos filmes com a espessura desejada. Foram testadas deposições com 8 camadas, 12 camadas, 16 camadas e 20 camadas. A espessura “ideal” (aproximadamente 10µm) foi obtida com 20 camadas de deposição.

4.6.1.2 Filmes de LSCF funcional

Para os filmes de LSCF funcional (em ambas as composições), a intenção era obter filmes homogêneos, com espessura aproximada de 10µm, aderentes e com porosidade baixa proporcionando simultaneamente a passagem do oxigênio e o bom contato com o eletrólito. Os testes foram realizados variando os parâmetros velocidade, pressão e mesh da tela. Todas as deposições foram feitas no modo ida e volta. As combinações escolhidas tiveram como base o trabalho de FERNANDES, 2012 e estão descritas na tabela 4.13:

Tabela 4.13 Parâmetros de serigrafia adotados na deposição dos filmes de LSCF funcional.

Teste	Mesh / fios.pol ⁻²	Velocidade / mm.seg ⁻¹	Pressão / bar
1	325	70	2,0
2	325	30	2,0
3	325	70	1,0
4	325	30	1,0
5	225	30	1,0
6	225	70	2,0

CAPÍTULO 4: PARTE EXPERIMENTAL

7	225	30	2,0
8	275	30	2,0
9	275	50	3,0

Após os testes, os parâmetros utilizados que possibilitaram a obtenção de filmes de LSCF funcional com a microestrutura mais otimizada até então foram: mesh da tela de 275 fios.pol⁻², velocidade de arraste de 30mm.s⁻¹ e pressão dos rodos de 2,0bar. Esta combinação também permitiu otimizar a quantidade de camadas que deveriam ser depositadas para obtenção dos filmes com a espessura desejada. Foram testadas deposições com 6 camadas, 8 camadas e 10 camadas. A espessura “ideal” (aproximadamente 10µm) foi obtida com 8 camadas de deposição.

4.6.1.3 Filmes de LSCF coletor

Para os filmes de LSCF coletor (em ambas as composições), a intenção era obter filmes homogêneos, com espessura aproximada de 50µm, aderentes e com porosidade média de 30% para fácil passagem do oxigênio. Os testes foram realizados variando os parâmetros velocidade, pressão e mesh da tela. Todas as deposições foram feitas no modo ida e volta. As combinações escolhidas tiveram como base o trabalho de FERNANDES, 2012 e estão descritas na tabela 4.14:

Tabela 4.14 Parâmetros de serigrafia usados na deposição dos filmes de LSCF coletor.

Teste	Mesh / fios.pol ⁻²	Velocidade / mm.seg ⁻¹	Pressão / bar
1	325	70	3,0
2	325	30	3,0
3	325	70	1,0
4	325	30	1,0
5	225	30	1,0
6	225	70	3,0
7	225	30	3,0
8	275	30	1,0
9	275	50	2,0

Após os testes, os parâmetros utilizados que possibilitaram a obtenção de filmes de LSCF coletor com a microestrutura mais otimizada até então foram: mesh da tela de 325 fios.pol⁻², velocidade de arraste de 30mm.s⁻¹ e pressão dos rodos de 2,0 bar. Esta combinação também permitiu otimizar a quantidade de camadas que deveriam ser

CAPÍTULO 4: PARTE EXPERIMENTAL

depositadas para obtenção dos filmes com a espessura desejada. Foram testadas deposições com 16 camadas, 18 camadas e 20 camadas. A espessura “ideal” (aproximadamente 10 μ m) foi obtida com 18 camadas de deposição.

4.7 Caracterização dos filmes

Após a sinterização dos filmes, efetuou-se a caracterização dos mesmos através de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura. Para os filmes de ZEI e CGO a caracterização foi realizada apenas por microscopia eletrônica de varredura.

O microscópio ótico Olympus CX31 (LaMPaC) foi utilizado para a observação preliminar da homogeneidade de superfícies de filmes de LSCF e verificação da possível presença de trincas ou defeitos.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura 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 com modo alto vácuo operando entre 10⁻⁶ e 10⁻⁷ torr e modo baixo vácuo operando a 10⁻² torr.

4.8 Produção de células suportadas pelo anodo

Inicialmente, todas as células estudadas neste trabalho utilizariam como suporte um eletrólito de CGO. Contudo no decorrer do trabalho observou-se que a obtenção de pastilhas finas de CGO era bastante complexa devido a graves problemas com empenamento do suporte. O suporte empenado impossibilita a deposição dos demais filmes por serigrafia e também impede que sejam realizadas medidas eletroquímicas uma vez que a célula provavelmente se quebrará durante a selagem.

Por estas razões, as células inicialmente suportadas pelo eletrólito foram substituídas por células suportadas por um anodo de NiO-ZEI.

O anodo suporte de NiO-ZEI utilizado foi depositado por colagem em fitas, o qual foi produzido utilizando-se 2% de carbon black como formador de poros. O procedimento para preparação desse suporte encontra-se descrito no trabalho de Pereira, 2012.

Sobre os suportes de anodo depositou-se o filme de ZEI por serigrafia. Sobre o filme sinterizado de ZEI, foi depositado o filme de CGO (pó comercial ou sintético com e sem dopagem) por serigrafia. Por fim, para preparação da célula completa depositou-se por serigrafia o catodo funcional utilizando LSCF na nova composição e o filme de LSCF coletor de corrente.

Também foram produzidas células contendo, além de todas as camadas mencionadas, uma camada catalítica para testes com reforma de etanol depositada por

CAPÍTULO 4: PARTE EXPERIMENTAL

serigrafia. A camada catalítica, aplicada sobre o anodo após as demais camadas, é composta pelo mesmo material do anodo (NiO-ZEI) impregnado com 0,5% de prata, molibdênio ou nióbio. A impregnação foi realizada a partir da mistura do pó de anodo com o nitrato do metal correspondente em presença de etanol. A mistura foi moída por 12 horas e em seguida calcinada a 500 °C.

4.8.1 Anodo suporte de NiO-CGO

Para os testes envolvendo a reforma de etanol, também optou-se pela utilização de um anodo em uma composição diferente da usual (NiO-ZEI). O anodo utilizado também é um cermet cerâmico contendo NiO, porém neste caso optou-se pela mistura com CGO (50% m/m). A substituição da ZEI pelo CGO melhora a condutividade total do anodo e o torna mais compatível em relação ao CET com o catodo (seção 2.1.2.3).

Para a preparação deste cermet utilizou-se os nitratos hexa-hidratados de níquel, cério e gadolínio. Preparou-se duas soluções aquosas, uma contendo o nitrato de níquel e a outra contendo 90% (m/m) de cério. A estas soluções adicionou-se ácido cítrico na proporção de 3,5 mols de ácido para cada 1,0 mol da mistura de cátions (Ce^{3+} e Gd^{3+}) e a mesma proporção para a solução contendo Ni^{2+} . Nesta etapa a concentração da solução das soluções foi mantida com um valor máximo de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Os dois sistemas foram aquecidos até 60 °C e mantidos sob agitação por 48 horas para a dissolução, decomposição e complexação completa dos nitratos de níquel e cério. Terminada esta etapa, adicionou-se o nitrato de gadolínio a solução contendo o complexo de cério e a mistura foi mantida sob agitação por 8 horas para a complexação do gadolínio. Em seguida adicionou-se etilenoglicol em ambas as soluções na proporção de 60% em massa de ácido cítrico para 40% em massa de etilenoglicol e elevou-se a temperatura para uma faixa entre 70 e 85 °C por um período de 6 horas, para que ocorresse a poliesterificação entre os sítios livres do ácido cítrico e do etilenoglicol. Em seguida, misturou-se as duas soluções e elas foram mantidas sob aquecimento e agitação por 2 horas. A solução polimérica final foi aquecida até 200 °C para eliminação do excesso de água e das águas ligadas, formando ao final um gel verde. A temperatura do gel foi elevada para 400 °C, degradando-se a sua estrutura orgânica e gerando uma matriz carbonizada. A matriz carbonizada foi triturada em moinho de bolas por 20 minutos e o pó nanométrico obtido calcinado a 900 °C sob taxa de aquecimento de 0,5 °C por minuto.

4.9 Montagem e selagem das células produzidas

4.9.1 Célula NorECs de medida

Após a produção das células (ou meia células) realizou-se sua montagem (figura 4.3) em um forno NorECs (*Norwegian Electro Ceramics AS*):

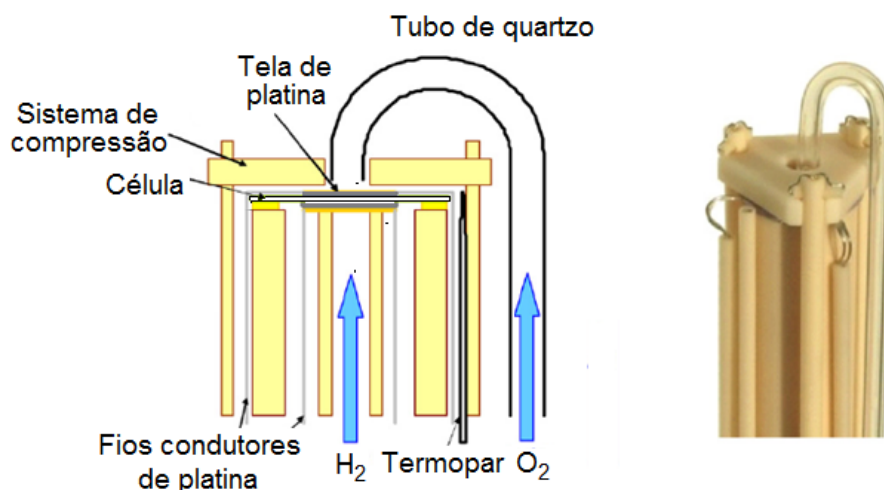


Figura 4.3 Esquema da montagem de uma célula em forno NorECs (Fuel Cell Materials).



Figura 4.4 Sequência de montagem de uma célula botão

Para garantir a estanqueidade da montagem foram testados três tipos de selagem para as células:

4.9.1.1 Selagem com anel de ouro

Utilizou-se um anel de ouro com 2,0cm de diâmetro (diâmetro equivalente ao do tubo cerâmico – figura 4.5) e a célula foi pressionada sobre o anel. O sistema foi aquecido até 875°C, temperatura em que se observa a coalescência do anel de ouro, formando uma pequena lâmina moldada entre a célula e o tubo. Em seguida o sistema foi resfriado até a temperatura de operação.

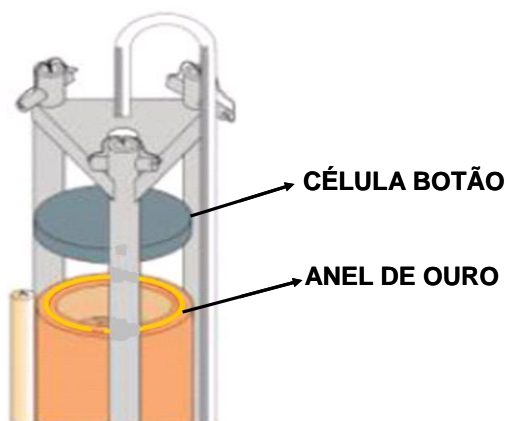


Figura 4.5 Ilustração da selagem com anel de ouro.

4.9.1.2 Selagem com anel de vidro borossilicato

Esta selagem foi feita utilizando-se dois anéis de vidro, sendo um com 2,0 cm de diâmetro e aproximadamente 4,0 mm de espessura e o outro com 2,0 cm de diâmetro e 1,0 mm de espessura. Na montagem (figura 4.6) o anel de maior espessura foi colocado em cima do tubo cerâmico e a célula apoiada sobre ele. Em seguida colocou-se o anel de menor espessura sobre a célula. Todo o sistema foi aquecido até 900 °C, temperatura em que ocorre a fusão do vidro e posteriormente resfriado até a temperatura de medida.

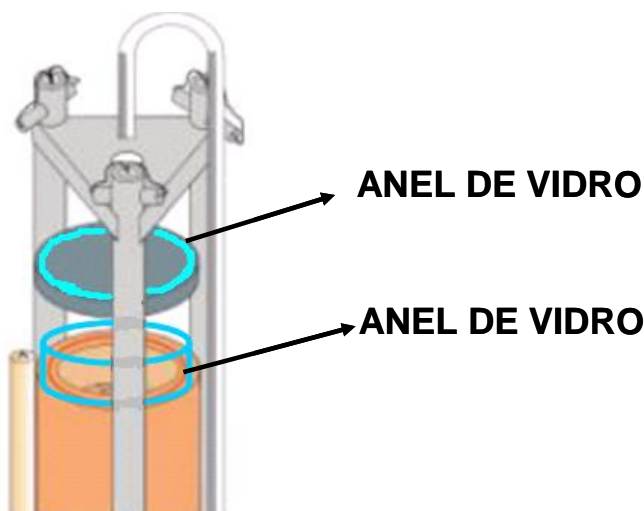


Figura 4.6 Ilustração da selagem com vidro borossilicato.

4.9.1.3 Selagem com composto selante comercial

Também foi testada a selagem realizada com o selante comercial “Cerambond 552” da marca Aremco (Fuel Cell Materials). Neste caso, a célula foi apoiada diretamente sobre o

CAPÍTULO 4: PARTE EXPERIMENTAL

tubo cerâmico e uma pasta composta pelo selante foi aplicada (figura 4.7). A cura do selante foi feita no forno a 260°C por 4 horas (dados do fabricante).

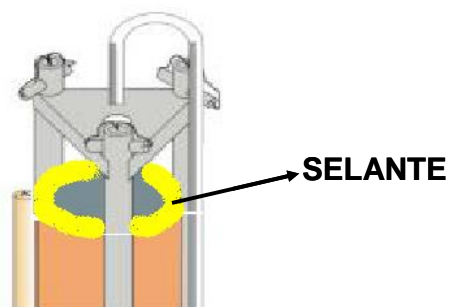


Figura 4.7 Ilustração da selagem com selante comercial Aremco Cerambond.

4.9.2 Célula FIAXELL de medida

No decorrer do trabalho, foi adquirido pelo grupo um novo equipamento de medidas para caracterização eletroquímica das células produzidas. A célula de medidas FIAXELL SOFC também foi utilizada para testar as células produzidas, apresentando várias vantagens:

- Flexibilidade no formato da célula;
- Compatível com células de 2,0 a 10,0 cm de diâmetro, sem a necessidade de acessórios ou adaptações;
- Para células com diâmetro acima de 5,0 cm não há a exigência de uso de selante;
- As células menores são seladas com folha de mica, dispensando os selantes rígidos;
- Sistema com fácil adaptação para medidas com combustíveis diferentes do hidrogênio (reforma).

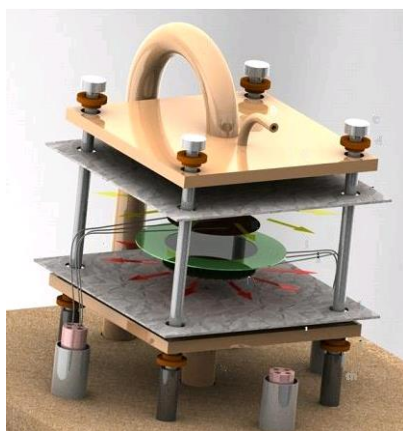


Figura 4.8 Esquema da célula FIAXELL de medidas

CAPÍTULO 4: PARTE EXPERIMENTAL

4.10 Caracterização eletroquímica das células

Para as medidas eletroquímicas, cada célula foi adaptada, conforme a necessidade, no forno de medidas (NorECs ou FIAXEL). Os contatos elétricos do forno foram constituídos por telas de platina com 10% de irídio.

A potência das células foi quantificada através de medidas de voltametria linear e cronoamperometria. Os valores de corrente foram divididos pela área coletora de corrente da célula (área do catodo) a fim de se obter a densidade de corrente. O produto entre o potencial e a densidade de corrente fornece a densidade de potência, conforme a equação 4.1 em que P/A é a razão entre a potência e a área (densidade de potência), E é o potencial e i/A é a densidade de corrente.

$$P/A = E(i/A) \quad \text{Equação 4.1}$$

Neste trabalho também foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) com o objetivo de se fazer um estudo sobre as várias resistências associadas às células produzidas. As medidas por EIS foram realizadas em forno contendo a célula de medidas ligada ao potenciostato Autolab (PGSTAT 30) utilizado-se intervalo de frequência de 10000 a 0,01Hz e amplitude do sinal de 50mV. A coleta, armazenamento e processamento dos dados foram feitos pelo programa FRA (Eco Chemie B.V, 2004).

As medidas de voltametria cronoamperometria para determinação da densidade de potência das células foram realizadas utilizando o software GPES (<http://www.autolabinstruments.com>). Tanto as medidas de EIS como as voltametrias foram realizadas sob os fluxos de 120mL/min de ar, 50mL/min de N₂ e 85mL/min de H₂ para a célula de medidas NorECs e de 400 mL de ar e 200 mL de H₂ para a célula FIAXELL. Os fluxos utilizados na célula NorECs foram otimizados em trabalho anterior (Fernandes, 2012) e os fluxos utilizados na célula FIAXELL foram sugeridos pelo fabricante. A temperatura de trabalho foi de 740°C, sendo medida por termopar do próprio forno.



(a)



(b)

Figura 4.9 Esquema do sistema de medidas NorECs (a) e FIAXELL (b)

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Resultados de difração de raios X

5.1.1 Difração do pó de LSCF na composição usual

A partir do difratograma de raios X obtido para o pó sintetizado pela rota citrato foi possível observar que a fase perovskita do LSCF de composição usual ($(\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta})$) foi obtida com rendimento satisfatório. Pode ser observado também que, além da fase perovskita, foram formadas a fase Co_3O_4 e a fase $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,42}\text{O}_{3-\delta}$, devidas provavelmente a alguma deficiência na síntese. A estequiometria e quantificação das fases presentes foi realizada a partir de refinamento por Rietveld utilizando o programa Fullproff[®], sendo encontrado 96% de LSCF, 3% de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,42}\text{O}_{3-\delta}$ e 1% de Co_3O_4 . Na figura 5.1 os resultados correspondentes a análise são apresentados.

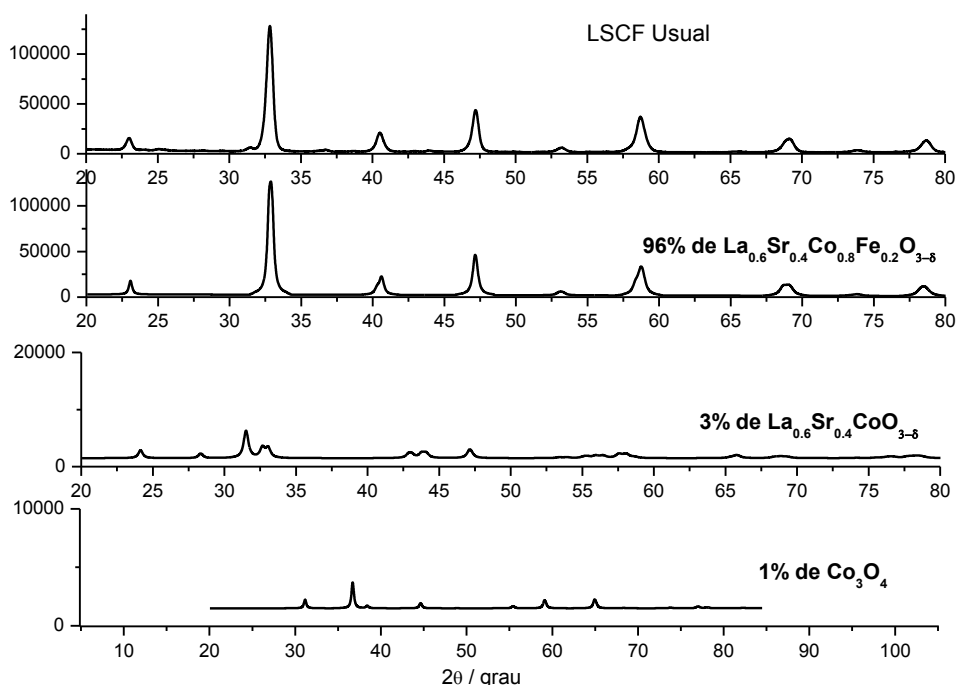


Figura 5.1 Difratograma de raios X do pó de LSCF na composição $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$.

5.1.2 Difração do pó de LSCF na nova composição

Como descrito na seção 4.2.1, foi realizada a síntese do pó de LSCF em uma nova composição ($\text{La}_{0,54}\text{Sr}_{0,44}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$) a fim de aumentar a condutividade iônica na camada funcional. A difração de raios X deste pó (figura 5.2) mostra que a síntese pela rota Citrato possibilitou novamente a obtenção da fase perovskita com rendimento satisfatório. O

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

difratograma também mostra a presença de LaFeO_3 como impureza, possivelmente causadas por deficiência na síntese do pó. Melhoramentos na síntese estão sendo realizados, visando obter a fase desejada a mais pura possível, apesar de não ter sido constatada nenhuma observação significativa em relação a interferências ou influências no desempenho do material causado pela presença desta fase. A partir de refinamento por Rietveld, utilizando o programa Fullproff[®] foi possível quantificar cada uma das fases obtidas na síntese, sendo constatada a presença de 99% de LSCF. O 1% restante foi atribuído a formação de uma fase secundária de LaFeO_3 .

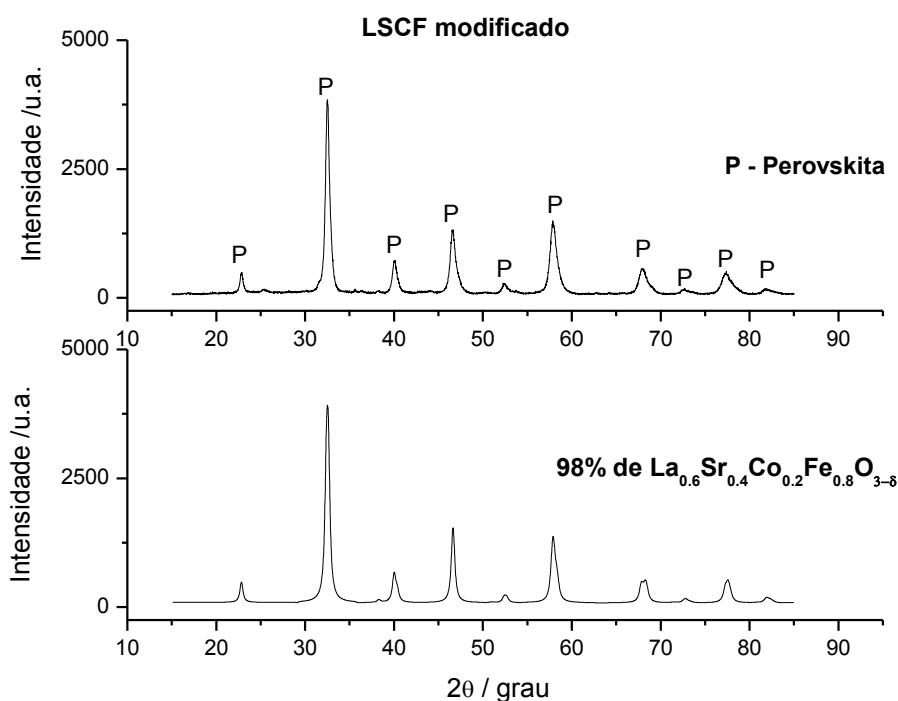


Figura 5.2 Difratograma de raios-X para o pó de LSCF na composição $\text{La}_{0,54}\text{Sr}_{0,44}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$.

5.1.3 Difração dos pós de CGO

A figura 5.3 apresenta o resultado de difração obtido para os pós de CGO sintetizados pela rota de co-precipitação. Pelo difratograma é possível verificar que o pó de CGO sem impregnação, o pó impregnado com cobalto e o pó impregnado com zinco foram obtidos com êxito e de forma pura, uma vez que não foi constatada nenhuma outra fase. Esta constatação é de extrema importância uma vez que o efeito esperado com a impregnação era simplesmente a melhora na densificação dos filmes produzidos, ou seja, de fato não era realmente desejado que novas fases cristalográficas fossem formadas após a dopagem.

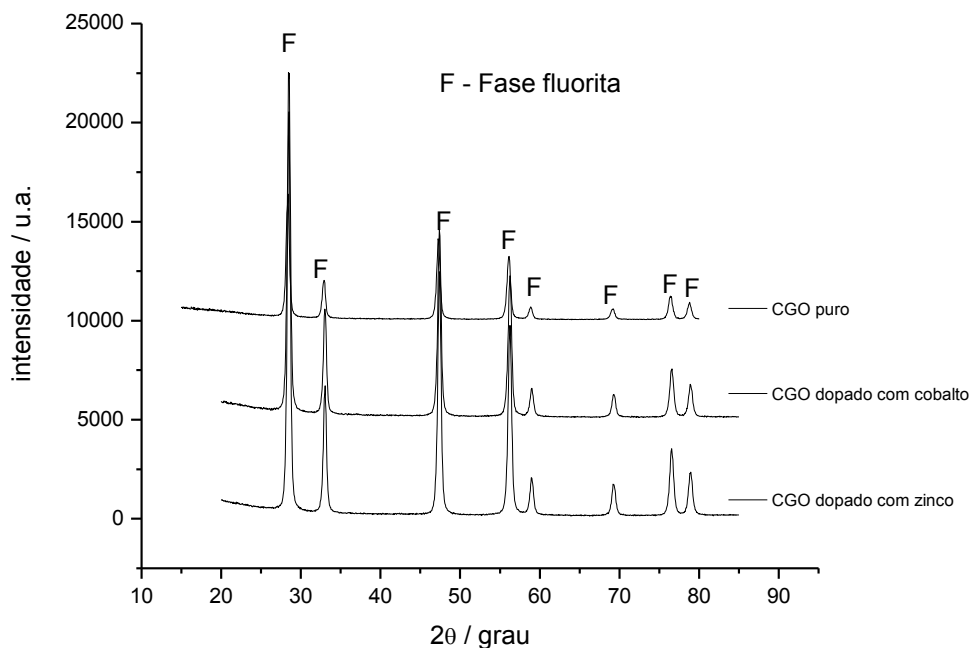


Figura 5.3 Difratoograma de raios-X para os pós de CGO sintetizados.

5.1.4 Difração do pó de anodo (NiO-ZEI)

O pó de anodo contendo o cermet NiO-ZEI utilizado neste trabalho foi já caracterizado pelo grupo em trabalhos anteriores (ALMEIDA, 2014).

5.1.5 Difração do pó de anodo (NiO-CGO)

A figura 5.4 apresenta o resultado de difração de raios-X para o pó de NiO-CGO obtido na síntese pela rota ácido cítrico/polimerização. O resultado demonstra que o pó foi sintetizado de forma satisfatória, não apresentando impurezas. O resultado de difração também demonstra que a calcinação do pó a 900 °C não provoca nenhuma alteração no pó obtido. Desta forma, para as sínteses utilizou-se a temperatura de 900 °C para a calcinação do pó uma vez que esta temperatura é mais próxima ao tratamento térmico adotado na sinterização do anodo.

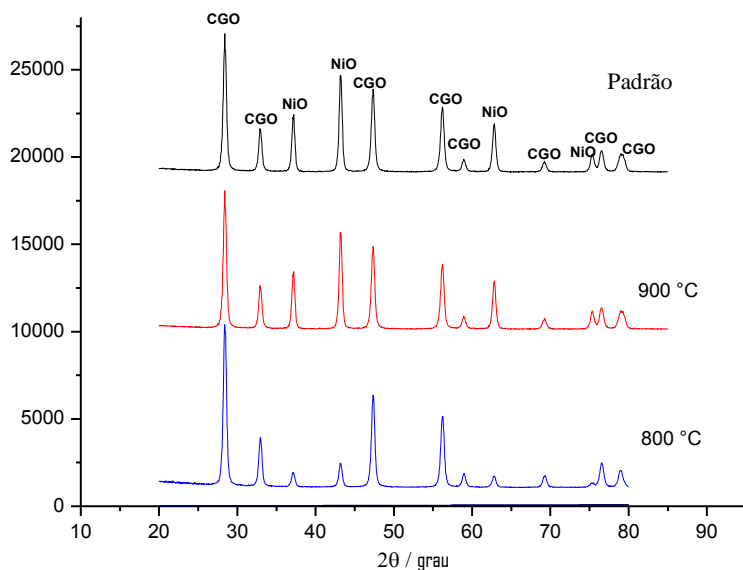


Figura 5.4 Difratoograma de raios X para o pó de anodo na composição NiO-CGO

5.2 Resultados de análise térmica

Neste trabalho, a análise térmica contribuiu para definir de forma mais eficiente o tratamento térmico a ser adotado para as suspensões utilizadas. Foram realizadas análise térmica apenas para as suspensões de catodo e eletrólito, uma vez que as suspensões de anodo NiO-ZEI utilizadas seguiram os parâmetros do trabalho de ALMEIDA, 2014. A suspensão de anodo NiO-CGO seguiu os mesmos parâmetros das suspensões do anodo convencional, trocando apenas o pó precursor. Como não foi observado nenhuma alteração significativa na suspensão, não foi considerada a necessidade de análise térmica para esta suspensão.

A figura 5.5 apresenta a curva termogravimétrica para as suspensões contendo CGO ou ZEI. A partir da curva foi possível observar que todos os solventes e ligantes foram completamente volatilizados a 300 °C, temperatura inferior à temperatura de sinterização dos filmes de eletrólito (1500 °C) e do filme de catodo funcional (1140 °C).

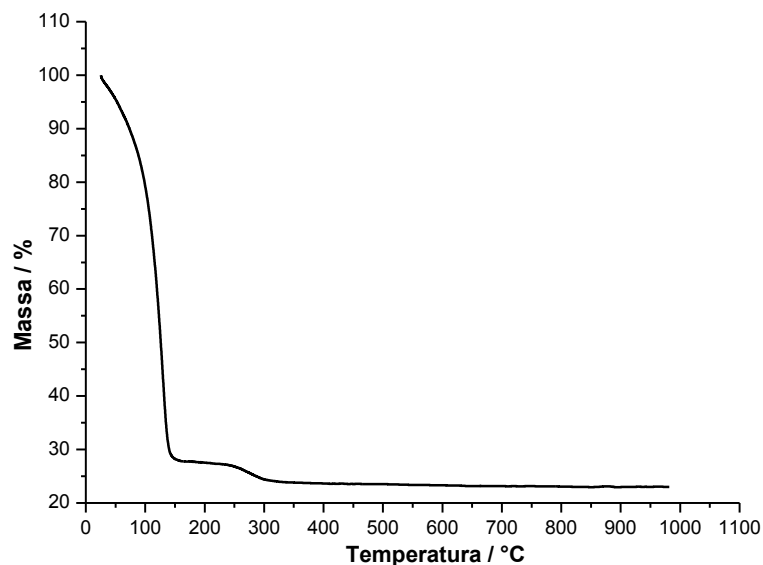


Figura 5.5 Curva termogravimétrica obtida para as suspensões de eletrólito com CGO ou ZEI.

A figura 5.6 apresenta a curva termogravimétrica para a suspensão de LSCF contendo negro de fumo como formador de poros. A partir da curva é possível observar que todos os solventes e ligantes são volatilizados. A última volatilização ocorreu a 650 °C, possivelmente atribuída ao formador de poros (NIE, 2011). O resultado permite concluir que todos os componentes da suspensão são volatilizados antes da temperatura de sinterização dos filmes de LSCF coletor produzidos (1080 °C).

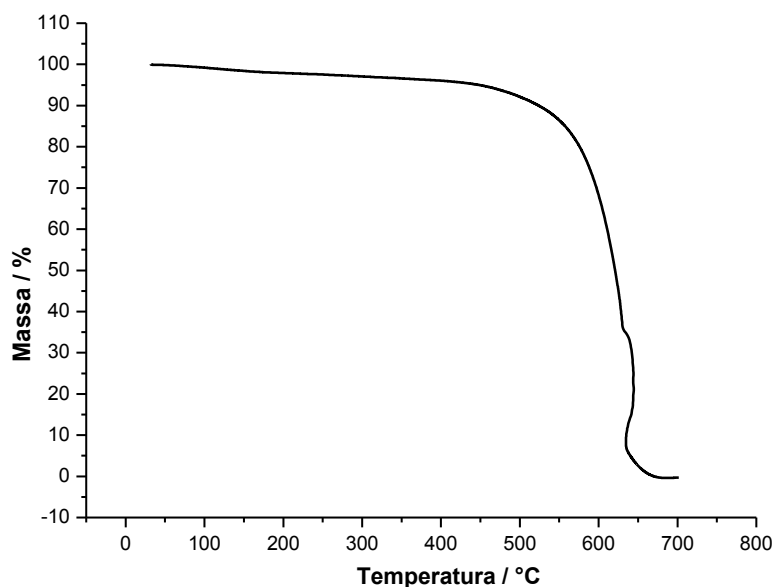


Figura 5.6 Curva termogravimétrica obtida para a suspensão de LSCF contendo negro de fumo como formador de poros.

A figura 5.7 apresenta a curva termogravimétrica para a suspensão de LSCF contendo amido como formador de poros. A partir da curva é possível observar que todos os solventes e ligantes são volatilizados. A última volatilização ocorreu em torno de 520 °C,

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

possivelmente atribuída ao formador de poros (NIE, 2011). O resultado permite concluir que todos os componentes da suspensão são volatilizados antes da temperatura de sinterização dos filmes de LSCF coletor produzidos (1080 °C).

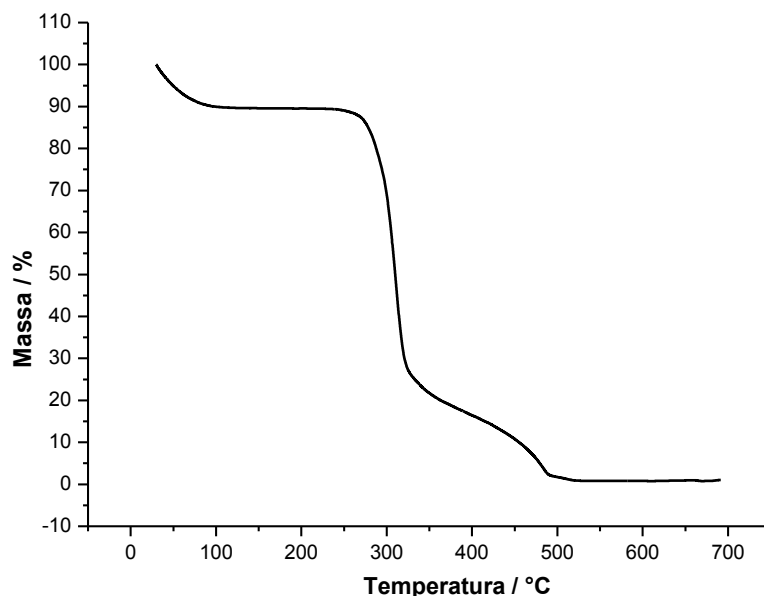


Figura 5.7 Curva termogravimétrica obtida para a suspensão de LSCF contendo amido como formador de poros.

A figura 5.8 apresenta a curva termogravimétrica obtida na análise térmica da fita de anodo produzida na colagem das suspensões produzidas. Uma vez que a única diferença entre os tapes produzidos foi a composição do pó de anodo (NiO-ZEI ou NiO-CGO), a análise termogravimétrica foi realizada apenas em uma amostra de tape NiO-ZEI. A partir da curva termogravimétrica obtida, pode-se observar que a última volatilização ocorreu em torno de 560 °C, ou seja, a uma temperatura bem abaixo da temperatura de sinterização do anodo suporte (1250 °C).

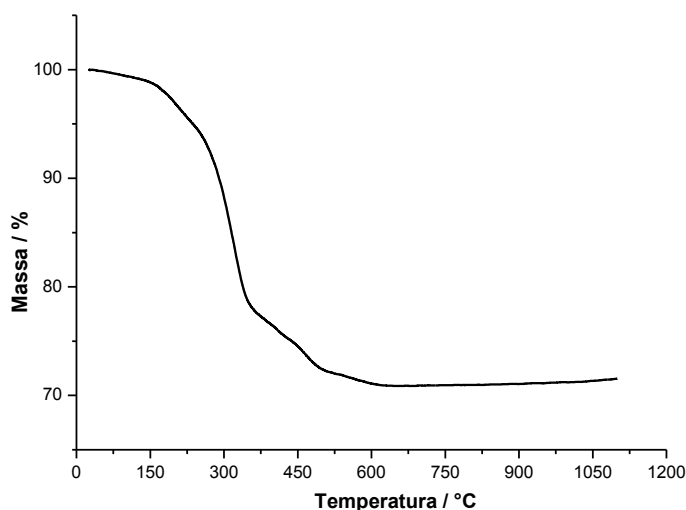


Figura 5.8 Curva termogravimétrica obtida para a fita produzida a partir da suspensão de anodo.

5.3 Resultados de reologia

As suspensões utilizadas na deposição por serigrafia (catodo e eletrólito) devem apresentar viscosidade que favoreça a sua passagem pelas telas de deposição sem deixar falhas ou borrões no suporte. Da mesma forma, as suspensões utilizadas na deposição por tape casting (anodo) devem apresentar viscosidade que permita a suspensão escoar de forma homogênea, mantendo a espessura regular em toda a extensão depositada. Desta forma, as suspensões produzidas neste trabalho deveriam apresentar comportamento pseudoplástico (a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento) e tixotrópico (viscosidade diminui ao longo do tempo). A tixotropia é uma característica de grande importância industrial, presente por exemplo em tintas, cosméticos, produtos alimentícios, produtos farmacêuticos, dentre outros (SCHRAMM, 2006).

Foram realizadas reologia das suspensões para deposição por serigrafia de LSCF, ZEI e CGO produzidas. Para a suspensão de ZEI depositada por aerografia foi considerada a reologia obtida no trabalho de TAROCO, 2009.

5.3.1 Reologia das suspensões de LSCF

5.3.1.1 Suspensão de LSCF coletor de corrente

A figura 5.9 apresenta o estudo reológico da suspensão de LSCF coletor de corrente, preparada com o pó de LSCF na composição usual ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$) sem a adição de formador de poros. A curva de fluxo demonstra claramente que a suspensão de LSCF preparada possui os comportamentos pseudoplástico (Δ) e tixotrópico (\bullet), atendendo, portanto às exigências para sua deposição por serigrafia.

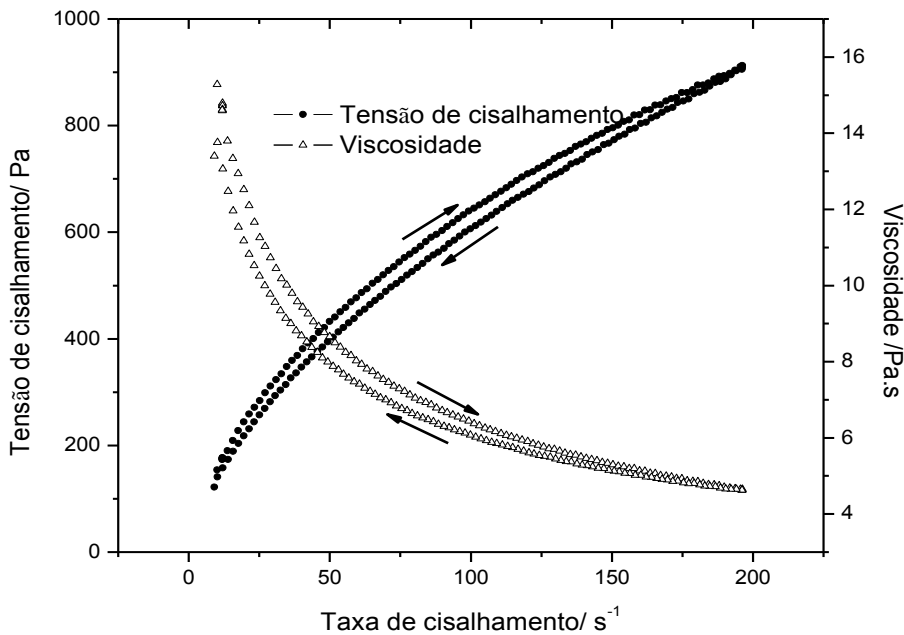


Figura 5.9 Curva de fluxo de uma suspensão de LSCF preparada sem formador de poros.

A figura 5.10 apresenta o estudo reológico da suspensão de LSCF coletor de corrente, preparada com o pó de LSCF na composição usual ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$) utilizando negro de fumo como formador de poros. A curva de fluxo demonstra claramente que a adição do formador de poros não alterou de forma significativa o comportamento da suspensão de LSCF, observando-se novamente o comportamento pseudoplástico (Δ) e tixotrópico (\bullet).

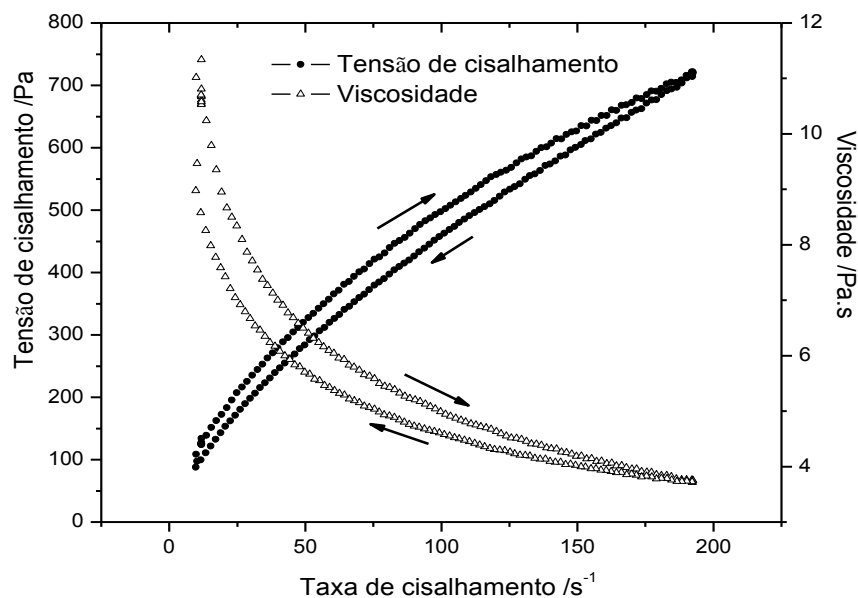


Figura 5.10 Curva de fluxo de uma suspensão de LSCF preparada com negro de fumo como formador de poros.

A figura 5.11 apresenta o estudo reológico da suspensão de LSCF coletor de corrente, preparada com o pó de LSCF na composição usual ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$)

utilizando amido como formador de poros. Semelhante a suspensão preparada com negro de fumo, a adição de amido de arroz não influencia no comportamento da suspensão de LSCF, mantendo os comportamentos pseudoplástico (Δ) e tixotrópico (\bullet) da suspensão.

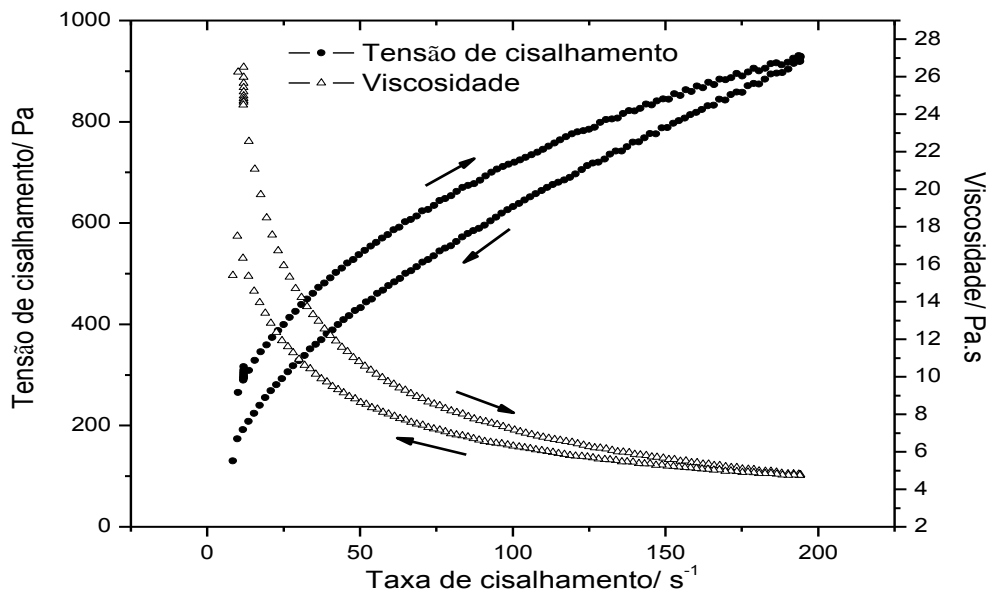


Figura 5.11 Curva de fluxo de uma suspensão de LSCF preparada com amido formador de poros.

5.3.1.2 Suspensão de LSCF funcional

A figura 5.12 apresenta o estudo reológico da suspensão de LSCF funcional, preparada com o pó de LSCF na composição modificada ($\text{La}_{0,54}\text{Sr}_{0,44}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$). Assim como nas suspensões de LSCF coletor, o comportamento pseudoplásticos e tixotrópico foi observado.

Na suspensão de LSCF funcional, observa-se uma elevada viscosidade em relação as outras suspensões. Esse fato pode ser atribuído a menor granulometria do pó utilizado (recolhido de uma fração mais fina do peneiramento), quando comparado ao pó utilizado nas suspensões de LSCF coletor de corrente (recolhido de uma fração mais grossa do peneiramento). Outro fato importante é a adição de CGO na suspensão fazendo com que ela apresentasse carga de sólidos relativamente alta contribuindo para o aumento da viscosidade dessa suspensão. Segundo PANDOLFELLI et al., 2000, a viscosidade de uma suspensão é diretamente proporcional a carga de sólidos e inversamente proporcional ao tamanho dos grãos.

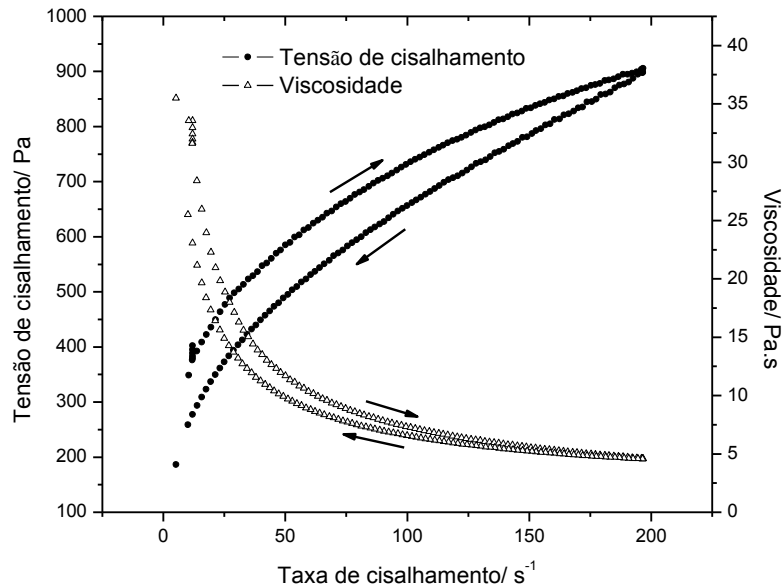


Figura 5.12 Curva de fluxo de uma suspensão de LSCF funcional.

5.3.2 Reologia da suspensão de CGO

As suspensões contendo CGO também apresentaram comportamento pseudoplástico e tixotrópico, comportamento evidenciado na curva de fluxo da figura 5.13. Uma observação importante é que pôde-se constatar que a suspensão de CGO dopado apresentou viscosidade inferior a da suspensão contendo CGO sem dopante. Como as suspensões produzidas continham a mesma carga de pó, a menor viscosidade da suspensão contendo CGO dopado pode ser atribuída ao fato de que, como esta suspensão foi submetida a um tratamento térmico adicional (dopagem), seus grãos ficaram maiores e portanto a suspensão ficou menos viscosa (PANDOLFELLI et al., 2000).

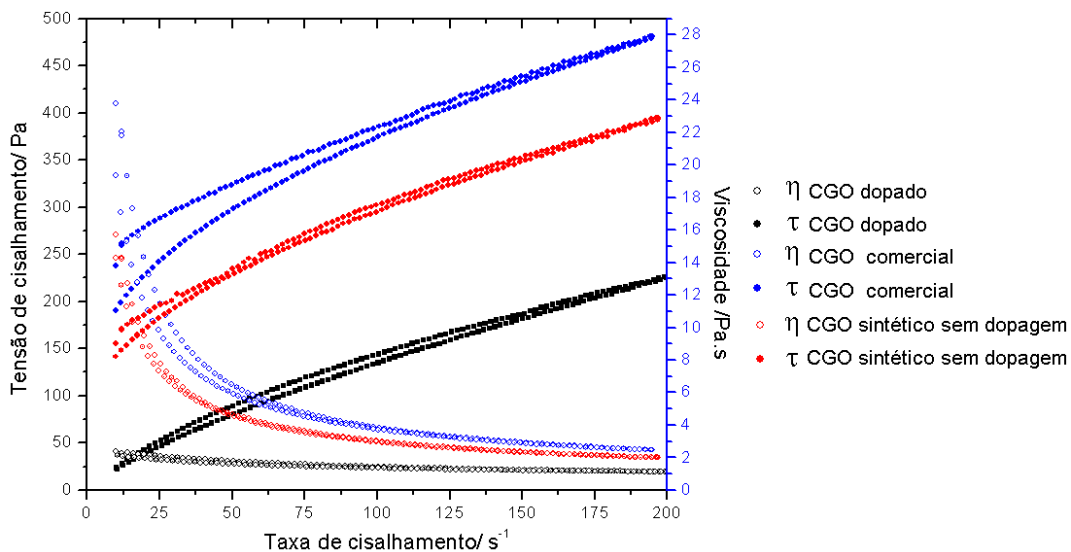


Figura 5.13 Curva de fluxo obtidas para as suspensões de CGO (SANTOS, 2012).

5.3.3 Reologia da suspensão de ZEI

5.3.3.1 Reologia da suspensão de ZEI - Serigrafia

A figura 5.14 apresenta a curva de fluxo obtida para suspensão de ZEI utilizada nas deposições por serigrafia dos filmes de eletrólito que está de acordo com às exigências para sua deposição por serigrafia.

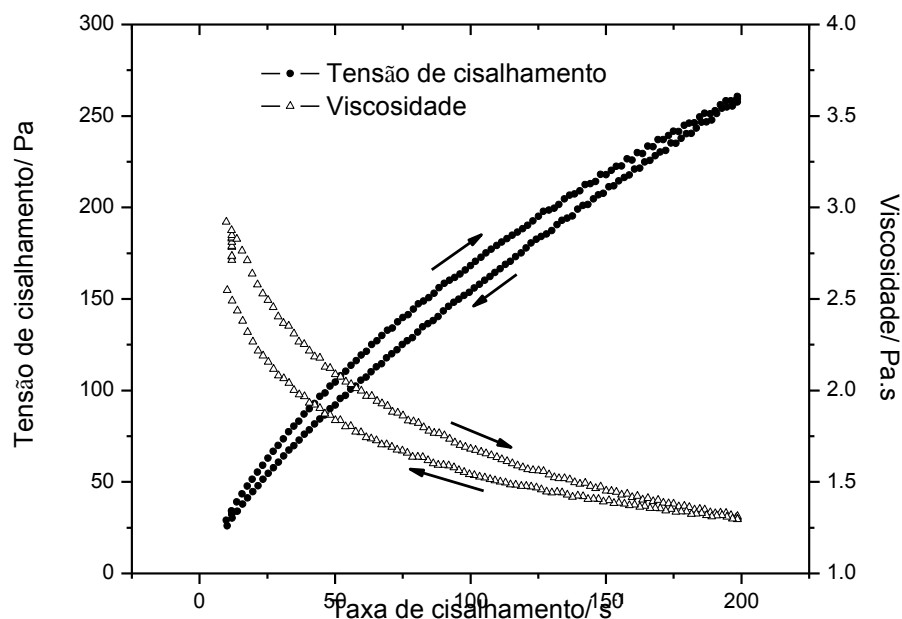


Figura 5.14 Curva de fluxo obtidas para as suspensões de ZEI – serigrafia.

5.3.3.2 Reologia da suspensão de ZEI – Aerografia

O estudo reológico da suspensão de ZEI para aplicação por aerografia está relatado no trabalho de TAROCO, 2009.

5.3.4 Reologia da suspensão de Anodo NiO-CGO – Tape Casting

A tixotropia é um fenômeno frequente em suspensões de anodo e está associado à capacidade delas em retomar a seu estado inicial quando a taxa de cisalhamento é diminuída. Como neste trabalho houve a introdução da utilização de uma nova composição de anodo, umas das observações foi que o pó NiO-CGO sintetizado apresentava-se mais fino se comparado com o pó convencional de NiO-ZEI. Desta forma, a carga volumétrica de pó utilizada no preparo da suspensão de tape casting teve que ser ajustada e conseqüentemente um novo estudo reológico desta suspensão foi realizado

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

As figuras 5.15 e 5.16 mostram os comportamentos reológicos da suspensão. Na curva pode-se notar uma diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento (figura 5.15), característica de fluidos pseudoplásticos. Como 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 CGO, permitindo um escoamento mais rápido (FONSECA *et al.*, 2009).

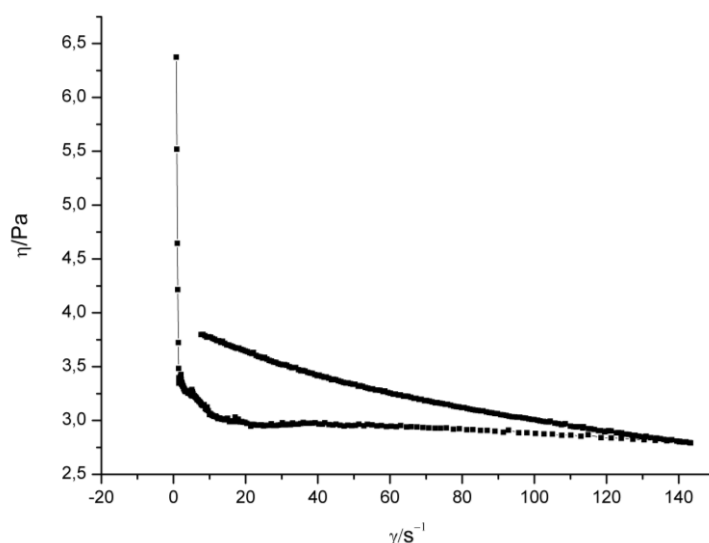


Figura 5.15 Curva de viscosidade obtida para a suspensão de anodo NiO-CGO.

Além do comportamento pseudoplástico as suspensões apresentam um comportamento tixotrópico. A figura 5.16 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.

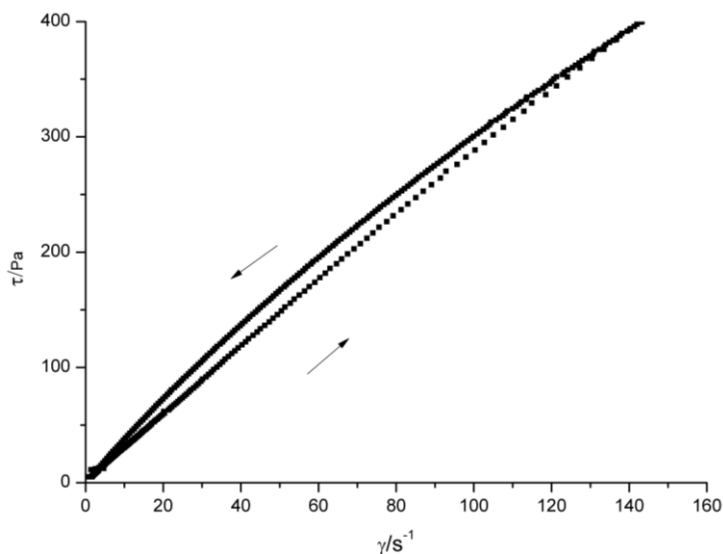


Figura 5.16 Curva de fluxo obtida para a suspensão de anodo NiO-CGO.

5.4 Resultados da produção de fitas do anodo de NiO-CGO

Seguindo os passos descritos na seção 4.8.1, pode-se constatar que a síntese do pó de anodo NiO-CGO ocorreu de forma satisfatória e a composição desejada foi obtida conforme os resultados de difração de raios-X comprovaram. A figura 5.17 apresenta a sequência dos resultados observados em cada etapa, desde a síntese até a obtenção da fita de anodo obtida por tape-casting. Visualmente não foi observada nenhuma anormalidade na fita produzida com o pó de NiO-CGO em relação a fita produzida com o pó de anodo NiO-ZEI.

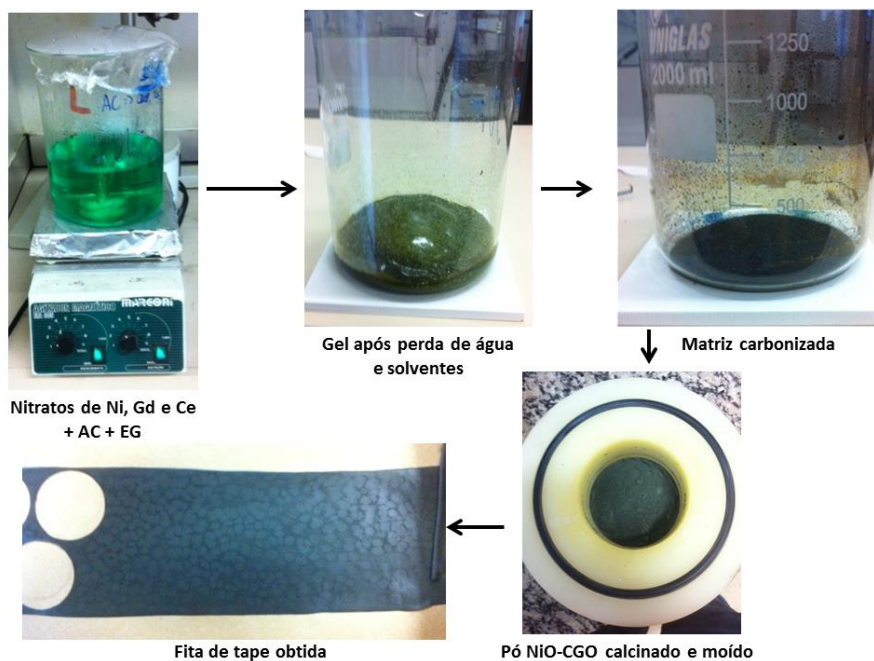


Figura 5.17 Esquema de produção da fita de tape de anodo NiO-CGO.

5.5 Resultados de produção dos suportes de anodo

5.5.1 Suporte de anodo de NiO-ZEI

Após a produção do tape de anodo na composição NiO-ZEI, foram cortados discos com diâmetro de 5,0 cm e 2,0 cm que posteriormente seriam usados como suporte para as células produzidas. Os discos cortados foram calcinados a 1100 °C e posteriormente sinterizados a 1350 °C. A figura 5.18 apresenta os anodos suporte obtidos após a sinterização do tape. É possível observar que após a calcinação ocorre o empenamento do suporte de anodo, fato este devido a saída dos componentes do tape (metiletilcetona, etanol, polietilenoglicol, metil fish oil, n-octanol, dibutilftalato e PVB) e a uma pequena retração do disco. Para obter o suporte de anodo plano ao final do processo, foi necessário fazer a sua sinterização com uma carga de peso de 3,5 g/cm² (otimizada ao longo do trabalho).

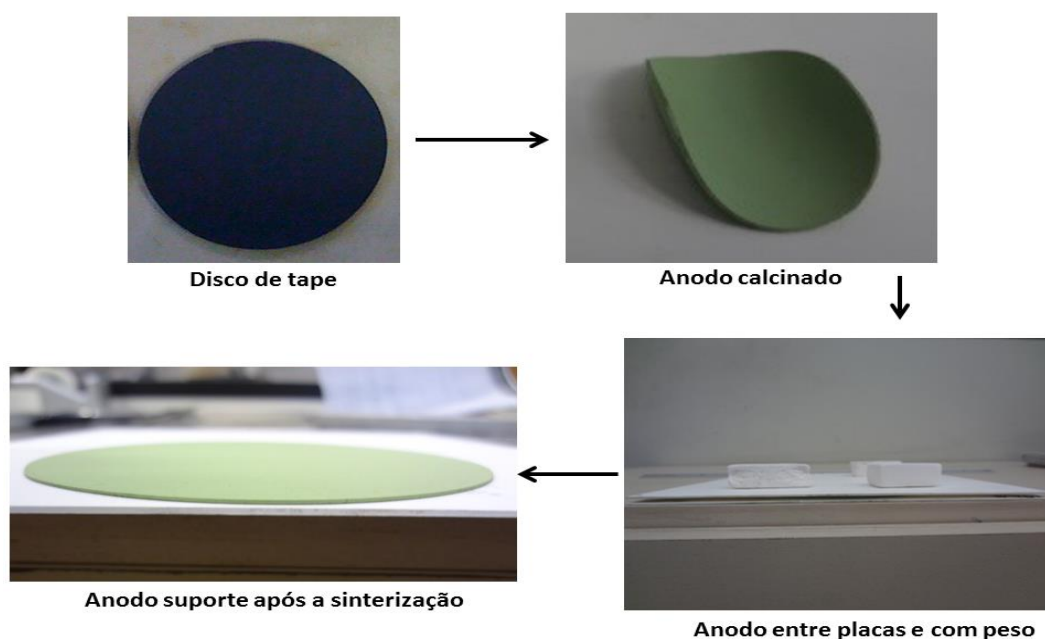


Figura 5.18 Esquema de calcinação e sinterização da fita de tape de anodo NiO-ZEI.

5.5.2 Suporte de anodo de NiO-CGO

Assim como no anodo de NiO-ZEI, foram cortados discos do tape de anodo na composição NiO-CGO com o mesmo diâmetro do anterior e estes discos foram calcinados a 1100 °C para posterior sinterização. Após a calcinação ocorreu a quebra por completo de todos os discos, aparentando praticamente a desintegração dos mesmos. Em um primeiro momento foi levada em consideração a diferença do coeficiente de expansão térmica do anodo suporte em relação a placa de suporte de calcinação, composta de alumina ou

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

zircônia. Para testar se esta diferença seria a responsável pela quebra dos discos de anodo após a calcinação, trocou-se o suporte de alumina ou zircônia por uma placa de anodo de NiO-ZEI, pressupondo que o fato deste material ter a composição mais parecida com a composição do anodo de NiO-CGO impedisse a quebra do disco após o tratamento térmico. A figura 5.19 apresenta o resultado obtido para o teste de calcinação do disco de tape de NiO-CGO realizado nas duas condições supracitadas. É possível observar que, independente do suporte utilizado o disco se desintegrou após a calcinação. Também foi testada o efeito da calcinação sobre placa suporte de NiO-ZEI de um disco feito a partir da laminação do tape, com a junção de dois discos por prensagem a 1,0 tonelada. O resultado para o disco laminado foi melhor que os demais, observando da mesma forma a quebra do disco, porém com menor intensidade. Este resultado permite sugerir que o problema de quebra pode estar associado a carga volumétrica de pó utilizada na produção da suspensão do tape, ou seja, pode ser necessária a utilização de uma carga volumétrica de pó mais elevada uma vez que este pó é bem mais fino que o pó de NiO-ZEI.

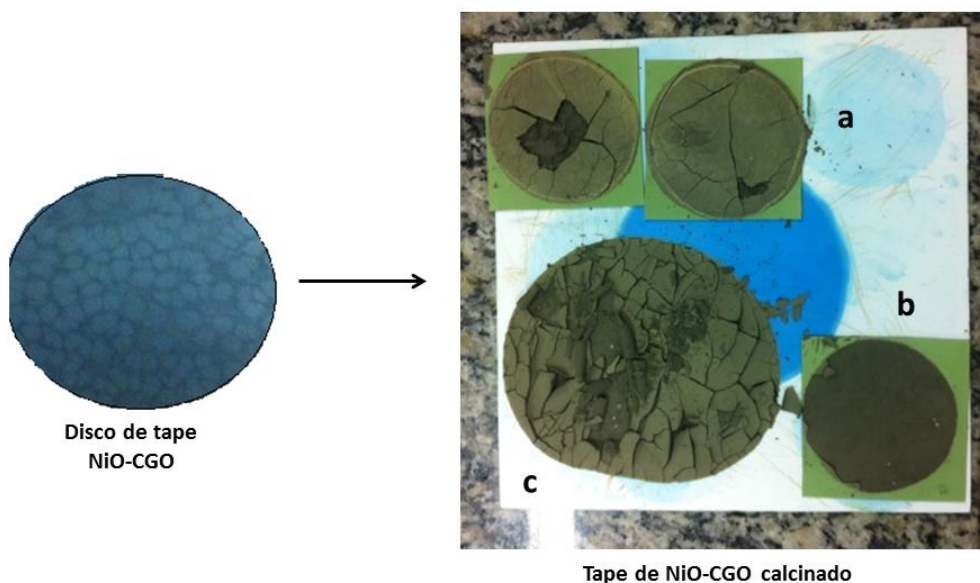


Figura 5.19 Esquema de calcinação da fita de tape de anodo NiO-CGO, sendo: a – calcinação sobre placa suporte de NiO-ZEI; b – calcinação de disco laminado sobre placa suporte de NiO-ZEI e c - calcinação direta sobre suporte de alumina;

Como não foi possível, até a conclusão deste trabalho, a obtenção com sucesso de suportes de anodo NiO-CGO produzidos a partir de colagem de fitas, optou-se para os testes iniciais deste material, a utilização de pastilhas produzidas em prensagem uniaxial com 1,0 toneladas de carga. Para melhorar a qualidade das pastilhas obtidas, adicionou-se 10% em massa de polietileno glicol ao pó precursor, pois sua função plastificante (MISTLER e TWINAME, 2000) melhora significativamente a qualidade da pastilha obtida após a

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

prensagem, evitando sua quebra. A figura 5.20 apresenta o resultado na produção das pastilhas prensadas.

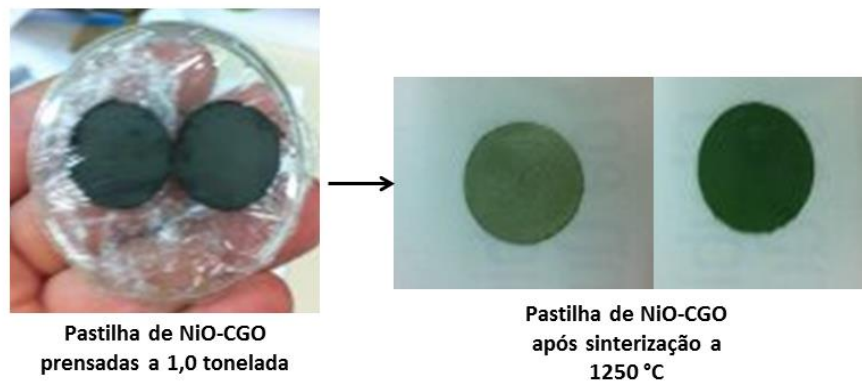


Figura 5.20 Pastilhas de NiO-CGO produzidas por prensagem uniaxial.

5.6 Resultados de microscopia óptica

Neste trabalho, as imagens obtidas por microscopia óptica foram importantes para avaliação da morfologia superficial dos filmes de LSCF, ZEI e CGO produzidos. Através das micrografias foi possível avaliar questões como a ocorrência de trincas e/ou deformações em cada filme produzido.

5.6.1 Microscopia óptica do filme de CGO

Inicialmente os filmes de CGO produzidos eram depositados sobre pastilhas de ZEI (SANTOS, 2011). Esta forma de deposição não é viável, uma vez que a alta densidade das pastilhas de ZEI impede a aderência do filme de CGO. A figura 5.21 apresenta uma micrografia óptica da superfície de um dos primeiros filmes de CGO produzidos desta forma.



Figura 5.21 Micrografia óptica de um filme de CGO depositado sobre pastilha de ZEI – Aumento de 100X.

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na tentativa de resolver o problema de aderência, aplicou-se sobre a pastilha de ZEI um filme de ZEI por serigrafia (ou aerografia) e após a sua sinterização depositou-se o filme de CGO. A camada de ZEI depositada possuía boa aderência sobre a pastilha e como esta camada não era totalmente densa a aderência do filme de CGO era facilitada. A figura 5.22 apresenta a micrografia de um filme de CGO depositado sobre um filme de ZEI depositado por serigrafia, sendo possível observar que o filme depositado é bastante homogêneo e aderente.

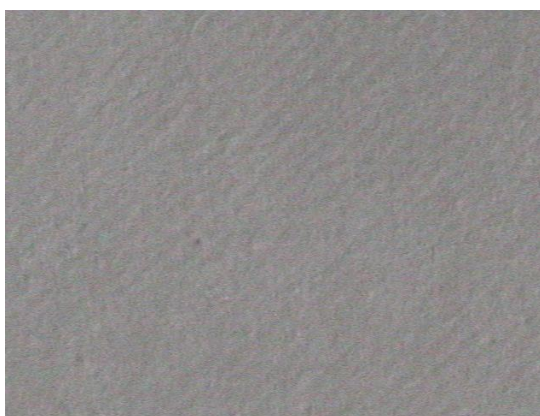


Figura 5.22 Micrografia óptica de um filme de CGO depositado por serigrafia sobre um filme de ZEI – Aumento de 100X.

A deposição de uma camada de ZEI sobre a pastilha não é viável uma vez que a espessura do eletrólito é um fator importante e esta deve ser a mínima possível. A mesma situação foi observada ao considerar filmes depositados em pastilha de CGO.

Portanto, os filmes de CGO otimizados neste trabalho foram depositados sobre suporte de anodo de Ni-ZEI com uma fina camada de eletrólito de ZEI depositada por serigrafia. Os parâmetros de serigrafia utilizados foram otimizados no trabalho de FERNANDES 2012. São eles:

Tabela 5.1 Parâmetros de serigrafia otimizados para deposição de filmes de CGO.

Mesh / fios.pol ⁻²	Velocidade / mm.seg ⁻¹	Pressão / bar
275	30	2,0

5.6.2 Microscopia óptica do filme de ZEI

A utilização de filmes de CGO é importante, pois impossibilita o contato direto entre o catodo de LSCF e o eletrólito de ZEI impedindo a formação de fases isolantes na interface. Porém, ao entrar em contato com a atmosfera redutora do anodo pode ocorrer a redução dos íons Ce⁺⁴ provocando um curto-circuito na célula. Por esta razão, um filme de ZEI entre o anodo e o filme de CGO se faz necessário.

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

Ao utilizar como suporte pastilhas de CGO a dificuldade de aderência novamente foi observada, principalmente em filmes depositados por serigrafia. Nestes casos, não foi possível obter nenhum filme, pois todos se soltaram do suporte após a sinterização. Quando a técnica utilizada para deposição foi a aerografia foi possível obter alguns filmes, porém todos bastante deformados e heterogêneos. A figura 5.23 apresenta a micrografia de um filme de ZEI depositado por aerografia em pastilha de CGO:

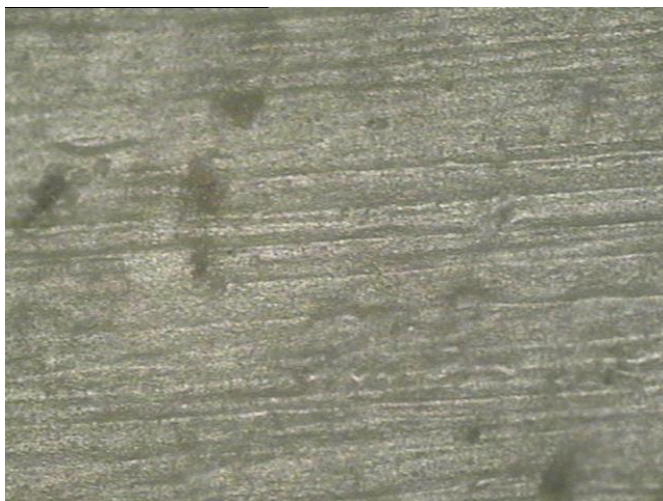


Figura 5.23 Micrografia óptica de um filme de ZEI depositado por aerografia em suporte de CGO – Aumento de 100X.

Em função dos problemas descritos anteriormente o suporte de CGO foi substituído por um suporte de anodo de Ni-ZEI. Com a alteração do suporte fez-se necessário um estudo sobre as condições otimizadas de deposição por serigrafia do eletrólito de ZEI. O estudo foi realizado conforme os testes descritos na seção 4.6.1.1. A escolha dos parâmetros foi baseada no trabalho de FERNANDES 2012 e nem todas as combinações possibilitaram a obtenção de bons filmes. A figura 5.24 apresenta a micrografia óptica dos filmes produzidos de maior relevância:

Tabela 5.2 Parâmetros de serigrafia adotados na deposição dos filmes de ZEI.

Teste	Mesh / fios.pol ⁻²	Velocidade / mm.seg ⁻¹	Pressão / bar
1	325	70	2,0
2	325	30	2,0
3	325	70	1,0
4	225	30	1,0
5	225	30	2,0
6	225	70	2,0
7	275	50	3,0
8	275	70	2,0
9	275	30	2,0

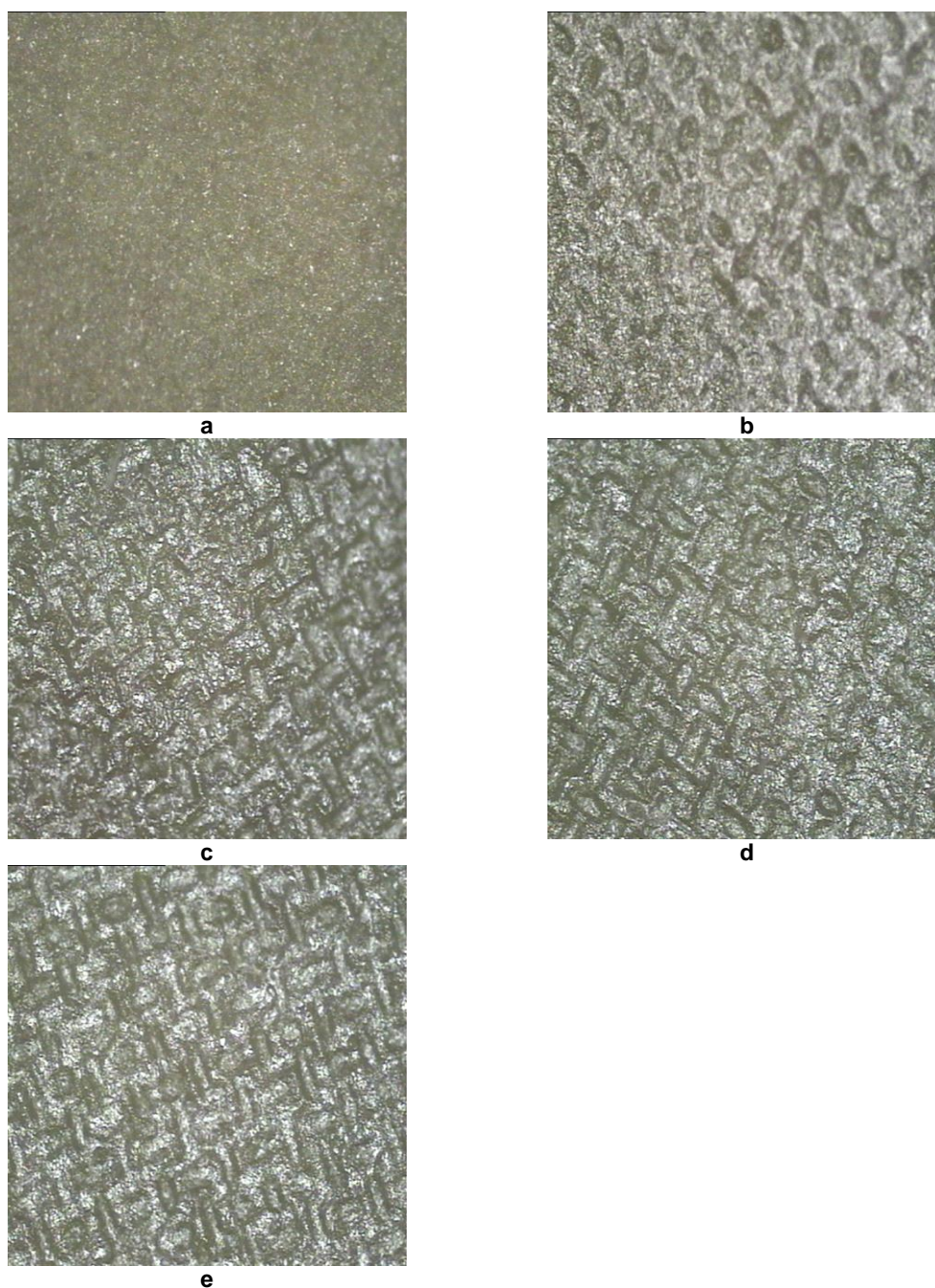


Figura 5.24 Micrografia óptica dos filmes de ZEI produzidos – Aumento de 100X. (a) Anodo sem filme de ZEI; (b) Teste 2; (c) Teste 7; (d) Teste 8; (e) Teste 9.

Os testes 1, 3, 4, 5 e 6 não demonstraram resultados satisfatórios. Os filmes produzidos nestes testes apresentaram-se com muitas falhas e pouco homogêneos.

As micrografias obtidas indicaram uma considerável possibilidade de que o teste 9 seria a combinação otimizada dos parâmetros de serigrafia para deposição de filmes de ZEI, uma vez que a deposição do filme (camada branca) pode ser visualizada com maior nitidez e regularidade. Pôde-se constatar também que os parâmetros considerados como otimizados coincidem com os parâmetros otimizados obtidos para os filmes de CGO. Esta

“coincidência” reforça ainda mais a possibilidade de que o teste 9 oferece a melhor combinação de parâmetros uma vez que CGO e ZEI são eletrólitos e as respectivas suspensões para serigrafia são muito semelhantes entre si.

5.6.3 Microscopia óptica dos filmes de LSCF

Os resultados de microscopia óptica dos filmes de LSCF mostraram que, quando o LSCF foi depositado sobre filme de CGO (dopado ou sem dopante), depositado sobre pastilha de CGO, o filme de LSCF foi obtido sem deformações aparentes ou trincas. Esse resultado desejado também foi obtido ao se depositar o LSCF sobre filmes de CGO depositados sobre eletrólito de ZEI suportado por anodo de Ni-ZEI. Entretanto, ao se depositar o LSCF diretamente sobre filmes de ZEI, produzidos conforme a seção 4.4.2, os filmes adquiriram trincas.

Estas observações demonstram a importância estrutural do filme de CGO para a composição da célula, uma vez que ele reduz os problemas de tensão do LSCF durante a sinterização dos filmes causada pela diferença entre o coeficiente de expansão térmica do LSCF e da ZEI (SUN, 2010).



Figura 5.25 Micrografia óptica dos filmes de LSCF depositados por serigrafia sobre suporte de ZEI (a) e suporte de CGO (b).

5.7 Resultados de microscopia eletrônica de varredura

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura foram importantes para o estudo e otimização da microestrutura de cada camada produzida nas células e observação com maior clareza das interfaces entre as camadas.

5.7.1 Micrografia dos filmes de ZEI

As análises por microscopia eletrônica de varredura foram realizadas apenas nos testes em que foi possível visualizar a camada depositada nas análises por microscopia óptica. As imagens foram realizadas na superfície e na interface dos filmes que foram depositados sobre suporte de anodo. A tabela 5.3 lembra os parâmetros dos testes.

Tabela 5.3 Identificação dos parâmetros de deposição utilizados nos filmes obtidos.

Teste	Mesh / fios.pol ⁻²	Velocidade / mm.seg ⁻¹	Pressão / bar
2	325	30	2,0
7	275	50	3,0
8	275	70	2,0
9	275	30	2,0

A figura 5.26 apresenta as micrografias eletrônicas de varredura para os filmes de ZEI obtidos segundo os parâmetros descritos na tabela 5.3. Pode ser observado que a amostra obtida no teste 2, apesar de aparentar a presença de uma camada de ZEI sobre o suporte de anodo nas imagens de microscopia óptica, não apresenta esta camada com espessura adequada, sendo até de difícil visualização, e o filme demonstra muitas falhas. A baixa espessura obtida no teste 2 e as falhas no filme podem ser atribuídas ao uso de uma tela com o mesh muito fechado (325 fios/pol²), o que dificulta a passagem da suspensão de ZEI. A amostra do teste 7, apesar de não apresentar falhas significativas, também apresentou baixa espessura e o filme não ficou denso após a sua sinterização. O mesh da malha utilizada possibilitou a passagem satisfatória da suspensão, porém a combinação entre alta pressão do rodo e alta velocidade de deposição favorece a formação de filmes muito finos (FERNANDES, 2012). A amostra obtida no teste 8 foi semelhante à obtida no teste 7 e por esta razão sua imagem não consta na figura 5.26. Possivelmente o efeito provocado na redução da pressão dos rodos foi compensado pelo aumento da velocidade de deposição e desta forma o filme obtido no teste 8 ficou bastante semelhante ao filme obtido no teste 7. O filme obtido no teste 9 apresentou espessura satisfatória (em torno de 10µm), bom recobrimento do suporte e demonstrou ser bastante denso. Desta forma, assim

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

como na análise por microscopia óptica, os mesmos parâmetros foram considerados como a melhor combinação a ser utilizada para os filmes de ZEI.

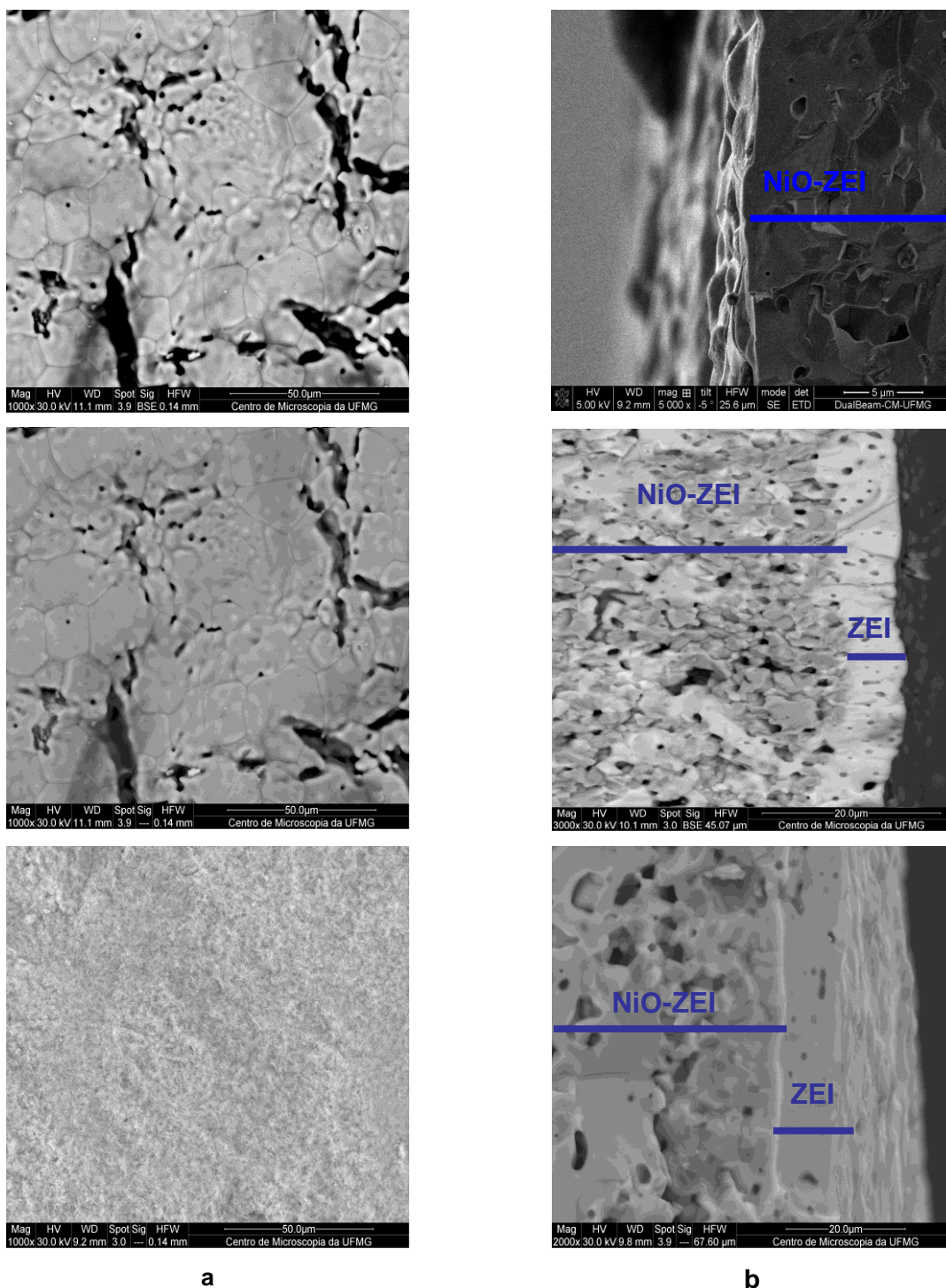


Figura 5.26 Micrografia eletrônica de varredura dos filmes de ZEI depositados por serigrafia sendo: superfície das amostras 2, 7 e 9 (coluna “a”) e interface anodo-ZEI das amostras 2,7 e 9 (coluna “b”).

5.7.2 Micrografia dos filmes de CGO

O maior desafio encontrado na obtenção de filmes de CGO é conseguir filmes com alta densidade. A utilização de CGO puro não forneceu, em nenhum dos testes realizados, filmes densos. Na tentativa de densificar o filme de CGO aumentou-se a temperatura de sinterização para 1500 °C (inicialmente era sinterizado a 1200 °C – Santos, 2011) e mesmo assim o filme ainda continuou apresentando poros. Se o filme de CGO não é denso sua utilização se torna inviável pois observa-se migração de estrôncio através dos poros até a camada de ZEI, levando a ocorrência de reação e formação de fases isolantes. A figura 5.27 apresenta a micrografia de um filme de CGO puro obtido em condições otimizadas, sinterizado a 1300 e 1500 °C:

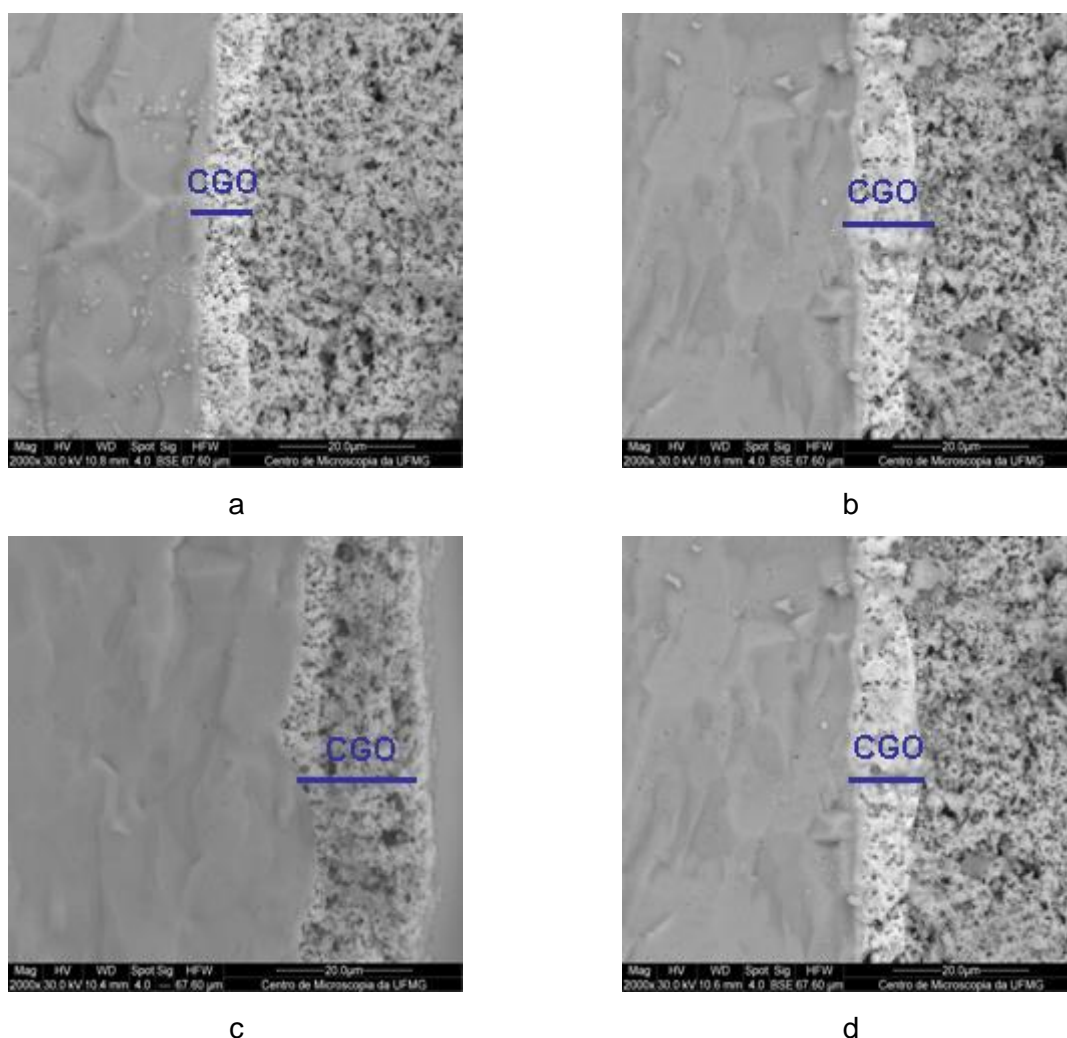


Figura 5.27 Micrografia eletrônica de varredura dos filmes de CGO puro depositado sobre camada de ZEI sendo: (a) Filme de CGO comercial sinterizado a 1200 °C; (b) Filme de CGO comercial sinterizado a 1500 °C; (c) Filme de CGO sintético sinterizado a 1200 °C; (d) Filme de CGO sintético sinterizado a 1500 °C.

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os problemas encontrados na densificação do CGO são recorrentes na literatura e muitos trabalhos trazem este enfoque (Wang, 2010; Uhlenbruck, 2009). Na grande maioria dos trabalhos, a alternativa é sempre o uso de um dopante.

A dopagem com cobalto (FU, 2010) foi realizada a fim de melhorar a densificação do filme de CGO. Após os testes realizados pode-se observar que o filme obtido foi relativamente mais aderente que o sem dopante, uma vez que o filme não descolava do suporte e nem descascava. Porém, com as micrografias obtidas pôde-se concluir que mesmo com a dopagem com cobalto o filme ainda apresentava-se bastante poroso e provavelmente não apresentaria bom desempenho. A figura 5.28 apresenta a micrografia de um filme de CGO dopado com cobalto produzido:

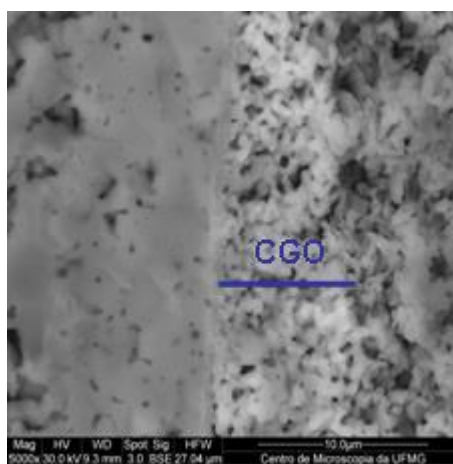


Figura 5.28 Micrografia eletrônica de varredura de um filme de CGO dopado com 2% de cobalto depositado sobre suporte de ZEI e sinterizado a 1500 °C.

Como a densificação desejada não foi possível dopando o CGO com cobalto, fez-se uma nova tentativa utilizando como dopante 2% de ZnO. Desta forma esperava-se obter um filme denso, que melhoraria a condutividade da camada de eletrólito e impediria a migração dos íons de estrôncio até a camada de ZEI, impossibilitando a formação de fases isolantes (Lu, et al, 2011). A figura 5.29 apresenta a micrografia do filme de CGO obtido quando o mesmo é dopado com zinco. Através da micrografia é possível perceber que o filme sinterizado a 1500 °C e dopado com zinco se apresenta totalmente denso, demonstrando o êxito desta dopagem.

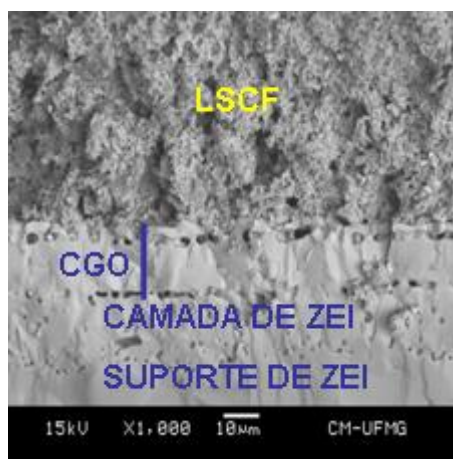


Figura 5.29 Micrografia eletrônica de varredura do filme de CGO dopado com 2% de zinco, depositado sobre um filme de ZEI e sinterizado a 1500 °C.

5.7.3 Microscopia dos filmes de LSCF

5.7.3.1 Influência dos parâmetros de deposição na microestrutura do filme coletor

Neste trabalho, vários parâmetros de deposição foram testados visando a melhor combinação a ser utilizada na deposição de cada filme de catodo coletor produzido. As várias combinações entre mesh da tela, velocidade de arraste da suspensão e pressão exercida pelos rodos possibilitou a obtenção de filmes com diferentes espessuras, porosidades e homogeneidade. As imagens foram coletadas e a análise de porosidade foi realizada em triplicata através do programa de tratamento de imagens Quantikov® e o resultado final considerado foi a média entre os valores individuais. Este programa também foi utilizado para determinar a espessura dos filmes de LSCF. Um resumo dos resultados obtidos é apresentado na tabela 5.4:

Tabela 5.4 Porosidade e espessura dos filmes de LSCF coletor produzidos.

Filme	Porosidade/%				Espessura / μm	Observação
	Triplicata para uma imagem			Média parcial		
Teste 1	27,65	29,59	31,59	29,61	27,3	Aglomerou Aglomerou
Teste 2	30,76	31,47	30,76	31,00	49,0	
Teste 3	20,13	17,83	20,75	19,57	35,9	
Teste 4	26,69	27,28	29,58	27,85	39,1	
Teste 5	18,86	22,92	22,2	21,33	40,1	
Teste 6	20,74	21,4	24,1	22,08	41,7	
Teste 7	36,19	35,22	35,22	35,54	34,5	
Teste 8	23,51	22,85	23,51	23,29	35,5	
Teste 9	23,59	25,99	24,75	24,78	35,2	

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

A partir dos resultados é possível constatar que nos testes 1 e 3 a alta velocidade de deposição associada a alta pressão de arraste possibilitaram a formação de um filme com boa porosidade, porém de baixa espessura. Quando a pressão é reduzida observou-se o efeito contrário, ou seja, a porosidade diminuiu e a espessura aumentou. O mesmo efeito pode ser observado comparando-se o teste 5 com o teste 7, porém neste caso como a velocidade de deposição foi menor o efeito foi de menor intensidade. Nos testes 8 e 9 não foram observadas nenhuma diferença significativa. Nos testes 3 e 4 a combinação de parâmetros resultou em filmes que após a sinterização formaram aglomerados. A comparação, entre os testes 1, 5 e 9, mostra que quando todos os parâmetros são reduzidos simultaneamente há uma tendência em aumento da espessura do filme e diminuição da sua porosidade.

De acordo com os valores esperados para porosidade e espessura (40% e 50 μm), o teste 2 foi o que mostrou-se melhor. O mesh mais fechado associado a alta pressão favorece a formação de um filme com boa porosidade. Quando esta combinação é associada a uma baixa velocidade de arraste da suspensão é proporcionada a formação de filme com boa espessura. Logo, a combinação dos parâmetros mesh 325, velocidade de deposição de 30 mm/s e pressão dos rodos de 3,0 bar foi a escolhida para a deposição de todos os filmes de catodo coletor deste trabalho.

A figura 5.30 apresenta a micrografia do filme de catodo obtido com esta combinação de parâmetros:

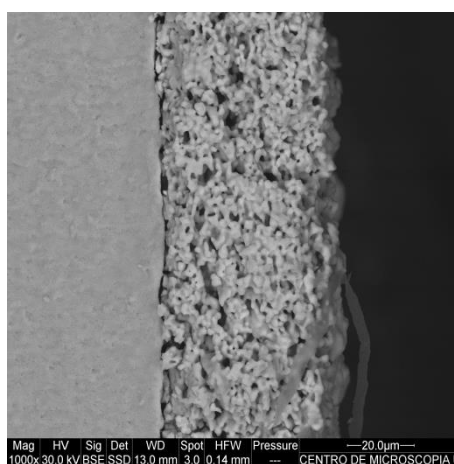


Figura 5.30 Micrografia eletrônica de varredura do filme de LSCF coletor obtido com a combinação otimizada de parâmetros de serigrafia.

5.7.3.2 Influência dos parâmetros de deposição na microestrutura do filme funcional

Alguns testes também foram realizados a fim de determinar a melhor combinação de parâmetros para a camada de LSCF funcional. Como as características da camada

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

funcional são semelhantes as do eletrólito, já esperava-se uma tendência de que os parâmetros ideais para a deposição do catodo funcional fossem os mesmos utilizados para a deposição do eletrólito. Após a realização dos testes a tendência se confirmou.

A visualização da camada funcional nas micrografias é melhor quando o suporte contém também os filmes de CGO e LSCF coletor. Desta forma é possível distinguir perfeitamente a camada funcional e avaliar sua aderência e densificação em relação às demais partes.

Outro aspecto importante a ser ressaltado é o fato de que foi depositada camada funcional utilizando pó de LSCF nas duas composições trabalhadas. A figura 5.31 apresenta a micrografia de duas células contendo camada funcional depositada com os parâmetros otimizados e utilizando as duas composições de LSCF:

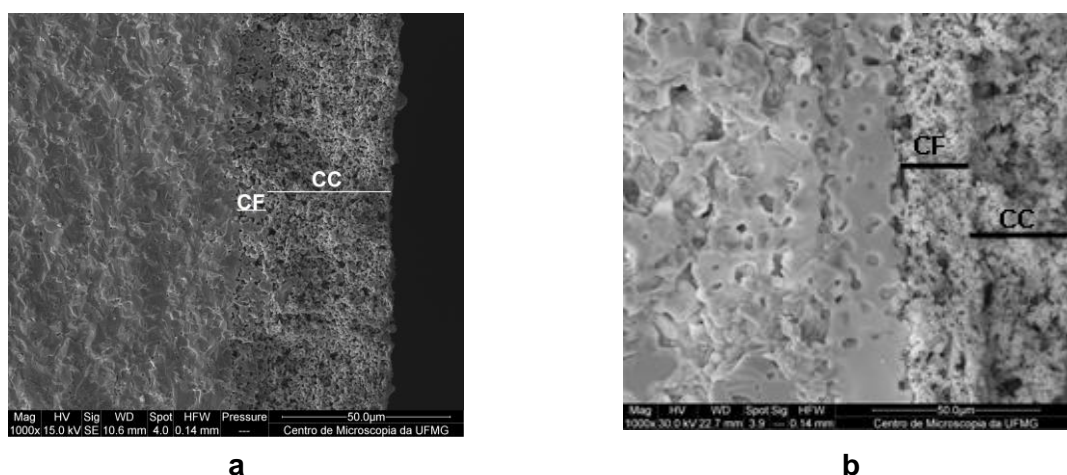


Figura 5.31 Micrografia eletrônica de varredura dos filmes de catodo funcional utilizando LSCF na composição usual (a) e LSCF na composição modificada (b), ambos depositados em condições otimizadas.

A partir das micrografias é possível identificar a camada funcional com maior nitidez no filme em que o pó de LSCF utilizado apresenta composição modificada (5.31b). O filme utilizando LSCF na composição usual aparenta se misturar ao filme coletor durante a sinterização. A maior nitidez do filme funcional observada na figura 5.31b pode ser atribuída à diferença de composição entre a camada funcional e a camada coletora que provoca um degradê na imagem, facilitando a distinção entre as camadas.

Quando foi possível identificar a camada funcional nas duas composições, pôde ser verificado que o filme funcional na composição usual apresentava menor aderência ao eletrólito, o que pode causar seu descolamento durante o funcionamento da célula e conseqüente aumento da resistência de polarização. Outra constatação foi que este filme possuía poucos poros, o que dificulta a difusão do gás oxigênio. Já o filme funcional na composição modificada possui boa aderência, que pode ser justificada pela substituição de

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

Co por Fe que provoca uma diminuição do coeficiente de expansão térmica deste material, aproximando seu valor ao do eletrólito (KULMA, 2013). A figura 5.32 apresenta a micrografia destes dois filmes, permitindo a visualização com clareza das diferenças descritas:

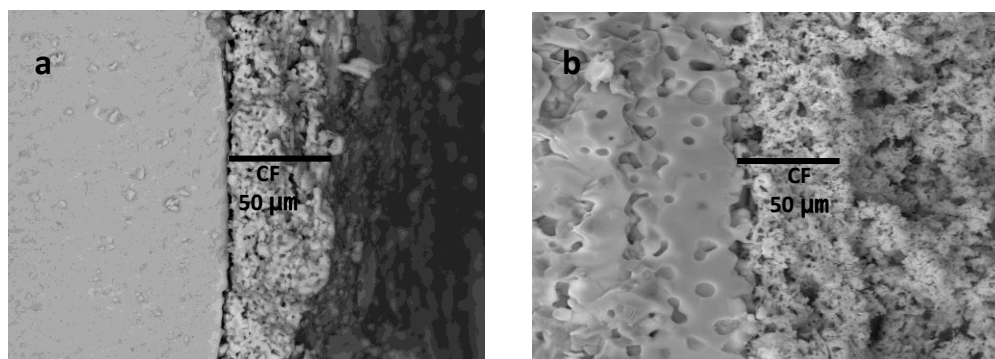


Figura 5.32 Micrografia da interface catodo funcional-eletrólito sendo: a - LSCF na composição usual e b – LSCF na composição modificada.

5.7.3.3 Influência dos formadores de poros na camada coletora

A utilização dos formadores de poros negro de fumo e amido de arroz tem como objetivo melhorar qualitativamente a permeabilidade do gás oxigênio. É importante deixar claro que esta melhoria somente é evidenciada a partir das medidas eletroquímicas. As micrografias revelam apenas se houveram modificações na porosidade e homogeneidade dos filmes de LSCF.

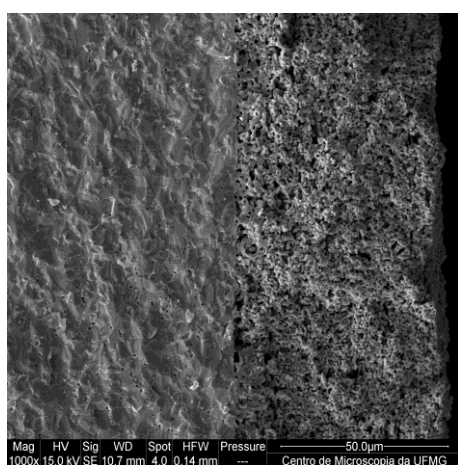
A partir das micrografias é possível observar que o filme de LSCF coletor sem formador de poros (figuras 5.33a e 5.33b) apresenta-se com espessura aproximada de 53 µm e porosidade média de 26% (espessura e porosidade obtidas pelo programa Quantikov). O filme aparenta ser bastante homogêneo, com tamanho de grãos entre 0,5 e 0,6 µm. Com um aumento de 5000x é possível observar que após a sinterização formam-se pequenos aglomerados na região próxima a interface com a camada subsequente, o que poderia resultar em diminuição da permeabilidade do gás oxigênio e consequente aumento da resistência ôhmica da célula. Os filmes de LSCF coletor produzidos com amido de arroz como formador de poros (figura 5.33c e 5.33d) possuem espessura aproximada de 51 µm e porosidade média de 31%. Este filme também aparenta ser bastante homogêneo e com aderência não comprometida devido a adição do amido. Os poros formados pela saída do amido de arroz são facilmente visíveis e com aspecto regular, ou seja, são formados poros e não buracos. Desta forma a permeabilidade do gás oxigênio é favorecida e os caminhos formados aumentam as regiões de contato triplo beneficiando o funcionamento da célula. A utilização do amido também proporcionou redução no tamanho dos grãos (aproximadamente 0,4 µm). Já nos filmes de LSCF coletor produzidos com negro de fumo

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

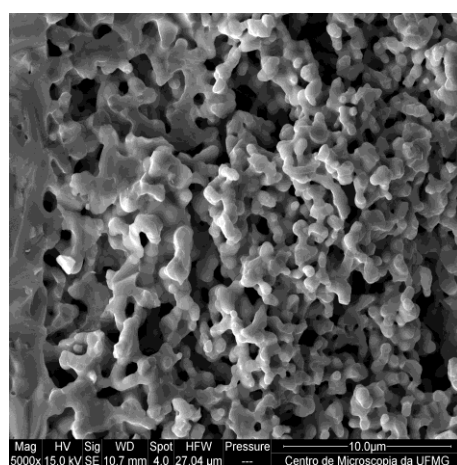
como formador de poros é possível observar claramente a formação de vários aglomerados. Os grãos possuem tamanho entre 0,1 e 0,2 μm e conseqüentemente este filme apresentou uma considerável redução de espessura (em torno de 43 μm). A micrografia mostra com clareza que os buracos formados no filme não são consequência da saída do negro de fumo mas possivelmente devido a grande aglomeração dos grãos. Uma razão a qual se pode atribuir esta observação é a saída do negro de fumo que é bastante exotérmica, o que pode ter provocado um aumento na temperatura de sinterização e como consequência a aglomeração dos pequenos grãos em algumas regiões. A porosidade média deste filme é de 29%, ou seja, próxima ao valor desejado. Contudo, a formação de buracos não é desejada pois diminuiria o contato ente o gás oxigênio e o eletrodo, o que provocaria aumento na resistência ôhmica da célula.

Desta forma, as imagens obtidas apontam que, caso haja a necessidade de um formador de poros, o amido de arroz é o mais indicado dentre as opções testadas pois oferece o melhor conjunto de características microestruturais.

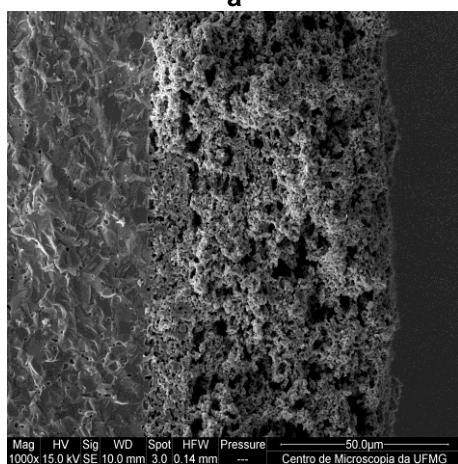
A figura 5.33 apresenta a micrografia da camada de LSCF coletor obtida sem formador de poros e utilizando os dois formadores de poros:



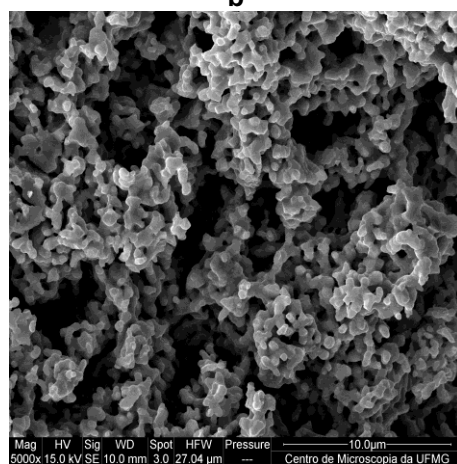
a



b



c



d

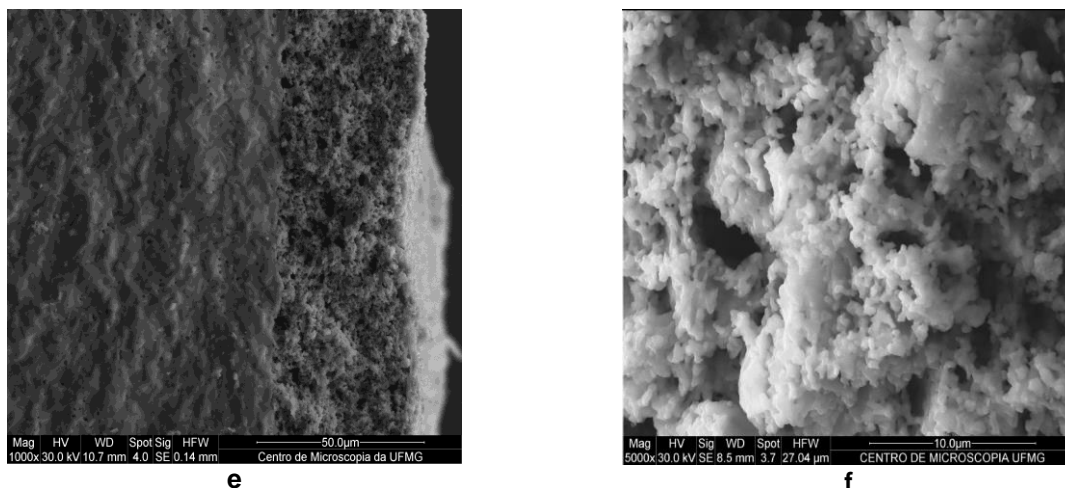


Figura 5.33 Micrografia eletrônica de varredura dos filmes de LSCF coletor produzidos sem formador de poros (a,b), utilizando amido de arroz como formador de poro (c,d) e utilizando negro de fumo como formador de poros (e,f).

5.7.4 Microscopia de uma célula completa

Após a otimização das condições de deposição e parâmetros do equipamento de serigrafia, construiu-se uma célula anodo suporte e funcional de NiO-ZEI, eletrólitos de ZEI e CGO, catodo funcional e coletor na composição usual (maior teor em cobalto). A figura 5.34 apresenta a micrografia da célula completa não otimizada produzida no LaMPaC:

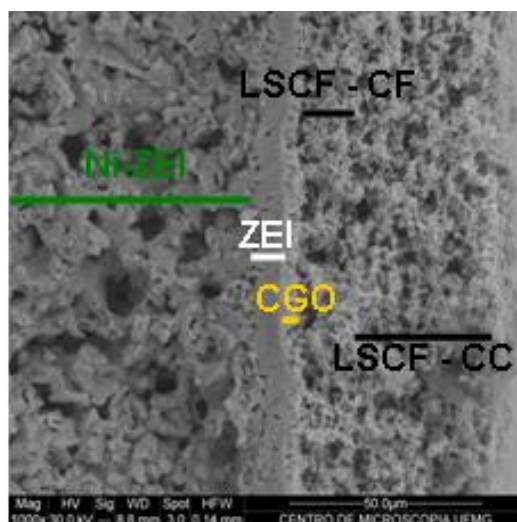


Figura 5.34 Micrografia eletrônica de varredura de uma célula completa não otimizada produzida no LaMPaC.

A partir da micrografia é possível observar claramente que, a microestrutura da célula não é bem definida. Nesta célula não é possível visualizar a camada de anodo funcional. A utilização de uma única composição do pó de LSCF nas camadas funcional e coletora faz com que estas camadas se “misturem” após a sinterização, reduzindo a

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

espessura do filme de catodo e impossibilitando a identificação de forma clara do limite entre as duas camadas.

Apesar de aderente, também é possível observar que a camada de CGO possui baixa espessura (possivelmente atribuída a sua junção à camada de LSCF funcional) e baixa densificação (atribuída a dopagem ineficiente com cobalto).

A figura 5.35 mostra claramente que quando a camada de CGO não é densa ocorre a migração de Sr até a interface com a camada de ZEI. Desta forma, durante o funcionamento da célula, a alta temperatura e o contato direto entre estes materiais favorecem a formação do zirconato de estrôncio nesta interface, isolando a passagem da corrente e conseqüentemente comprometendo o desempenho da célula. Por esta razão faz-se necessária a obtenção de uma camada densa de CGO, de modo a impedir esta migração.

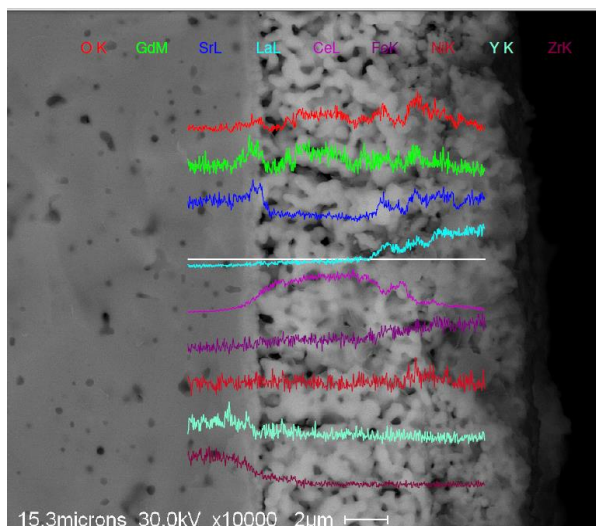


Figura 5.35 Micrografia eletrônica de varredura com mapa químico de uma célula completa contendo camada de CGO porosa.

A figura 5.36 apresenta a micrografia da célula completa produzida em condições otimizadas de deposição e utilizando eletrólito de CGO dopado com Zn e catodo funcional de LSCF na composição modificada (maior teor em Fe). Desta forma, com exceção da camada de anodo funcional, é possível identificar claramente todas as demais camadas que compõem a célula. A utilização de um pó de LSCF em uma composição diferente na camada funcional permite a distinção perfeita entre esta camada e a camada coletora, sendo possível avaliar a porosidade e a espessura de ambas. Outra observação importante que é possível de ser feita com base na micrografia é a eficiência na densificação da camada de CGO quando este pó é dopado com 2% de zinco.

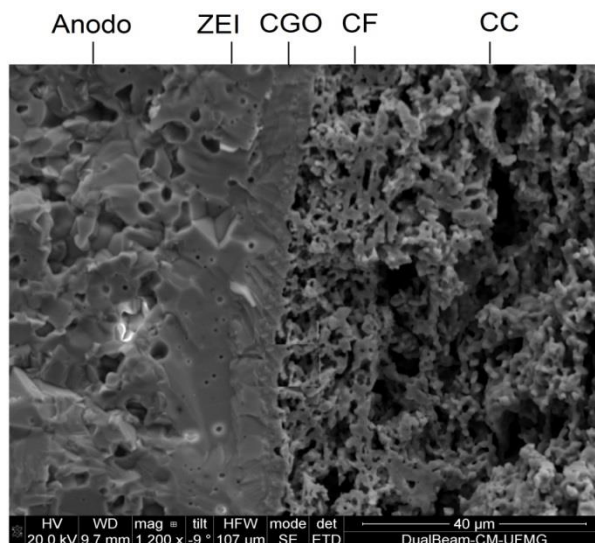


Figura 5.36 Micrografia eletrônica de varredura de uma célula completa obtida a partir de materiais otimizados e condições de deposição otimizadas.

A figura 5.37 apresenta o mapa químico obtido por microscopia eletrônica de varredura da célula completa produzida com materiais otimizados e em condições de deposição otimizadas. Esta imagem é importante, uma vez que possibilita a visualização perfeita de cada camada da célula através dos elementos químicos que as constitui. Através do mapa químico também é possível afirmar que não há migração de elementos do catodo de LSCF para a interface ZEI-CGO, ou seja, esta imagem demonstra de forma conclusiva que a camada de CGO está densa e que ela realmente atua como barreira impedindo o contato direto entre LSCF e ZEI.

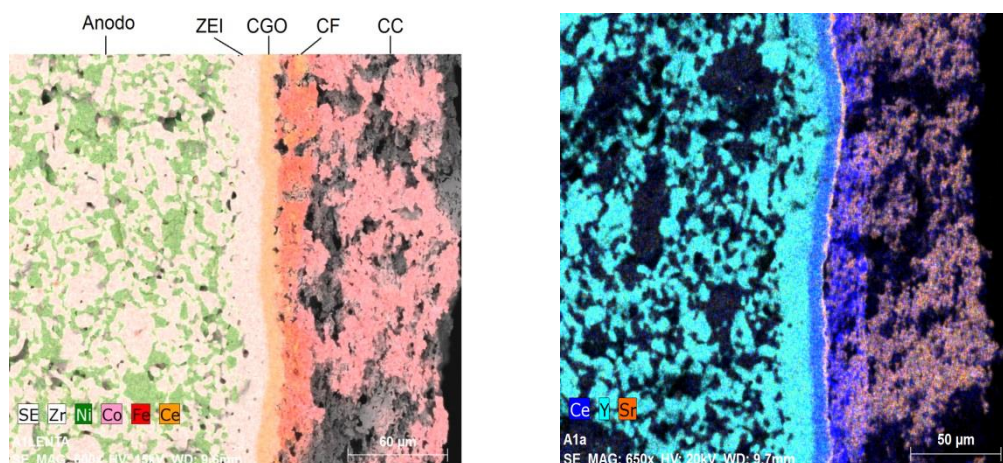


Figura 5.37 Mapa químico de uma célula completa construída com materiais otimizados e em condições de deposição otimizadas.

5.8 Resultados de medidas eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram realizadas para avaliar o desempenho dos filmes e das células produzidas. Foram realizadas medidas de impedância eletroquímica (EIE) e voltametria linear. Os resultados das medidas de impedância foram tratados no programa Z-view, possibilitando a obtenção do circuito equivalente em cada caso e a quantificação de seus elementos.

Para os filmes de ZEI e CGO depositados por serigrafia, foram realizadas medidas eletroquímicas de meia célula apenas para células produzidas com os parâmetros de deposição otimizados. Os resultados obtidos foram comparados com resultados obtidos anteriormente no LaMPaC, utilizando aerografia como técnica de deposição.

Todos os filmes de catodo, considerando presença ou não de formador de poro e composições diferentes foram avaliados e comparados a resultados anteriores do grupo.

As medidas na célula NorECs foram realizadas em atmosfera de 120 mL min^{-1} de O_2 no catodo e de 85 mL min^{-1} de H_2 no anodo. A redução do anodo foi realizada a 800°C em fluxo de 30 mL min^{-1} de H_2 durante 2 horas. As medidas na célula FIAXELL foram realizadas em atmosfera de 400 mL min^{-1} de ar no catodo e 200 mL.min^{-1} de H_2 no anodo. A redução do anodo foi realizada durante o aquecimento da célula até 740°C com fluxo de 190 mL.min^{-1} de N_2 e 10 mL.min^{-1} de H_2 .

As medidas de potências de meia célula e célula completa na célula NorECs foram comprometidas por dificuldades na selagem da célula. Apesar das várias tentativas realizadas, em todos os casos observou-se vazamento de gás, comprometendo o funcionamento da célula e impedindo que ela chegasse ao seu potencial máximo.

5.8.1 Medidas eletroquímicas realizadas na célula NorECs de medidas

5.8.1.1 Medidas de resistência da célula NorECs de medidas

Para quantificação da potência das células produzidas e medidas na célula NorECS deve-se descontar a resistência associada aos fios e ao equipamento de medida, de forma que o resultado obtido seja uma propriedade unicamente da célula. O valor da resistência foi obtido em função da temperatura do forno. A figura 5.38 apresenta a curva obtida representando a variação da resistência com o aumento da temperatura do forno:

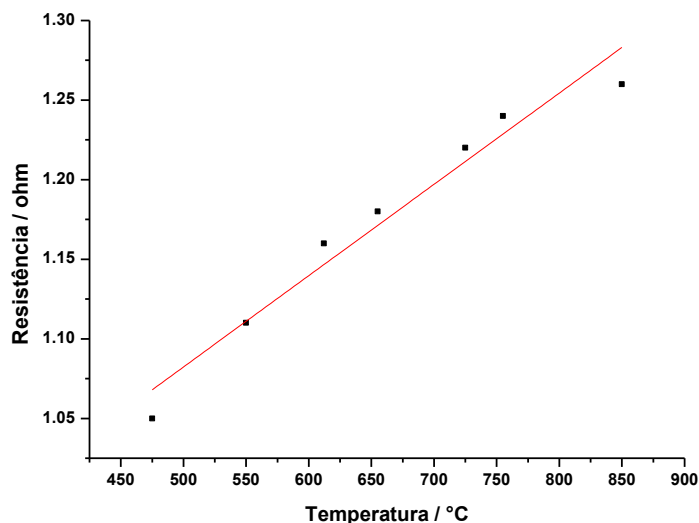


Figura 5.38 Medidas de resistência associadas ao equipamento de medidas em função da temperatura do forno

A partir do gráfico, obteve-se a equação da reta em que R é a resistência medida em ohms e T é a temperatura do forno medida em °C. Essa equação foi utilizada para obter as resistências que seriam descontadas em cada medida realizada:

$$R = 0.7955 + 5.737 \times 10^{-4} T \quad \text{equação 5.1}$$

5.8.1.2 Medidas de EIE em meia célula suportada por anodo de NiO-ZEI com eletrólito de ZEI depositado por serigrafia

As medidas eletroquímicas em meia célula de anodo de Ni-ZEI com eletrólito de ZEI depositado por serigrafia foram realizadas para avaliar a eficiência do eletrólito de ZEI quando a deposição é feita por serigrafia. As medidas eletroquímicas também possibilitaram uma comparação com os resultados obtidos na medida de uma meia célula semelhante onde o filme de ZEI foi depositado por aerografia. A figura 5.39 apresenta o resultado obtido na medida de EIE para esta meia célula. Pode ser observado que o comportamento elétrico do filme aparenta ser bastante estável uma vez que a medida não apresentou grandes dispersões. A resistência em alta frequência, que é caracterizada pelo eletrólito, apresenta um valor relativamente baixo, cerca de $1,58 \text{ ohm cm}^{-2}$. Considerando que a ZEI é de natureza um material de alta resistência, o valor obtido neste caso pode ser considerado satisfatório. A alta resistência em alta frequência pode ser atribuída ao fato de que a célula possuía catodo composto por uma fina camada de platina. Como a camada é fina, a área ativa será pequena, dificultando a redução do oxigênio. A camada de platina também é

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

densa, dificultando a passagem do oxigênio gasoso e contribuindo para a elevação da resistência em alta frequência. Uma outra contribuição para a alta resistência em alta frequência é a existência de vazamentos na selagem, ou seja, favorecendo a reação de combustão entre hidrogênio e oxigênio e reduzindo a disponibilidade destes gases para a reação eletroquímica.

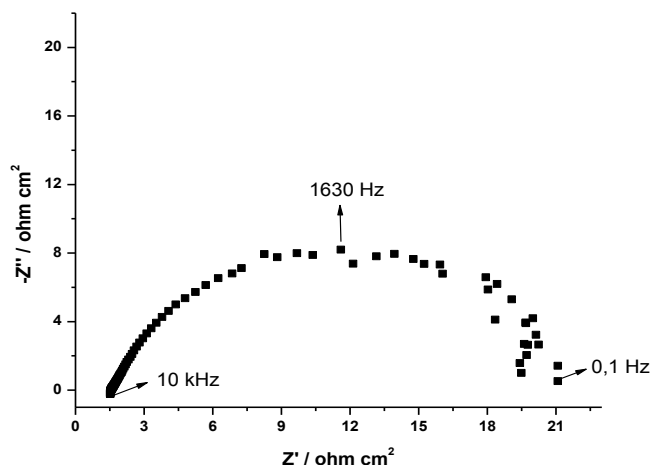


Figura 5.39 Diagrama de impedância no plano Nyquist obtido na medida a 800°C de uma meia célula contendo eletrólito de ZEI depositado por serigrafia.

A figura 5.40 apresenta a comparação entre um filme de ZEI depositado por serigrafia em anodo de NiO-ZEI e um filme de ZEI depositado por aerografia no mesmo tipo de anodo. Pode-se observar que a resistência associada ao eletrólito de ZEI (alta frequência) é praticamente a mesma nos dois casos, o que permite concluir que o filme de eletrólito depositado por serigrafia é semelhante ao filme depositado por aerografia. Na região de alta frequência a resistência é alta para os dois casos, o que pode ser atribuído ao fato de que em ambas foi usada como catodo uma camada de platina pintada com pincel, método este que não garante que as duas camadas sejam idênticas.

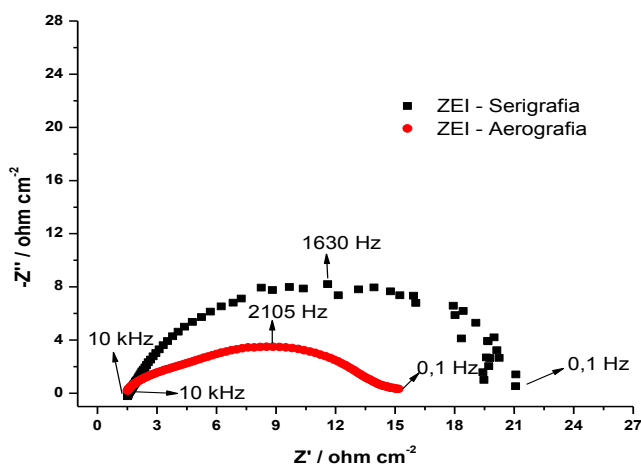


Figura 5.40 Comparativo entre diagrama de impedância no plano Nyquist obtido na medida a 800°C de uma meia célula contendo eletrólito de ZEI depositado por serigrafia e uma meia célula contendo eletrólito de ZEI depositado por aerografia.

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

A tabela 5.5 apresenta o valor das resistências associadas a cada meia célula obtidas através da simulação das medidas de impedância eletroquímica:

Tabela 5.5 Valores de resistências obtidos por simulação das impedâncias

Célula	Cor da curva	$R_1 / \text{ohm.cm}^{-2}$	$R_{\text{polarização}} / \text{ohm.cm}^{-2}$	$R_{\text{total}} / \text{ohm.cm}^{-2}$
NiO-ZEI/ZEI(SERIGRAFIA) /Pt	Vermelha	1,54	13,63	15,17
NiO-ZEI/ZEI(AEROGRAFIA) /Pt	Preta	1,58	19,49	21,07

5.8.1.3 Medidas de EIE em meia célula suportada por anodo de NiO-ZEI com eletrólito de ZEI e CGO depositados por serigrafia

As medidas realizadas em meia célula suportada por um anodo de NiO-ZEI com eletrólito de ZEI e CGO tiveram como objetivo principal a avaliação dos efeitos da dopagem no desempenho da camada de CGO. Foram realizadas medidas de EIE em meia células contendo filme de CGO comercial, CGO sintético sem dopante e CGO sintético com 2% de Zn. A partir da figura 5.41, que apresenta o resultado comparativo de EIE entre o desempenho do CGO sintético dopado e o desempenho do CGO sintético sem dopagem é possível observar que os valores de resistência praticamente não se alteraram com a dopagem. Inicialmente havia um receio sobre a dopagem com zinco, uma vez que era sabido que sua utilização favorecia a densificação do filme (MARCOMINI, 2012) porém não se sabia qual seria o efeito provocado nas propriedades elétricas deste material. A medida de EIE permitiu concluir que além de não influenciar de forma negativa na resistência da célula, a dopagem com 2% de zinco melhora a estabilidade elétrica do filme, uma vez que o diagrama de impedância apresenta-se relativamente menos disperso quando comparado ao diagrama de impedância da meia célula contendo CGO sem dopante obtido nas mesmas condições de medida.

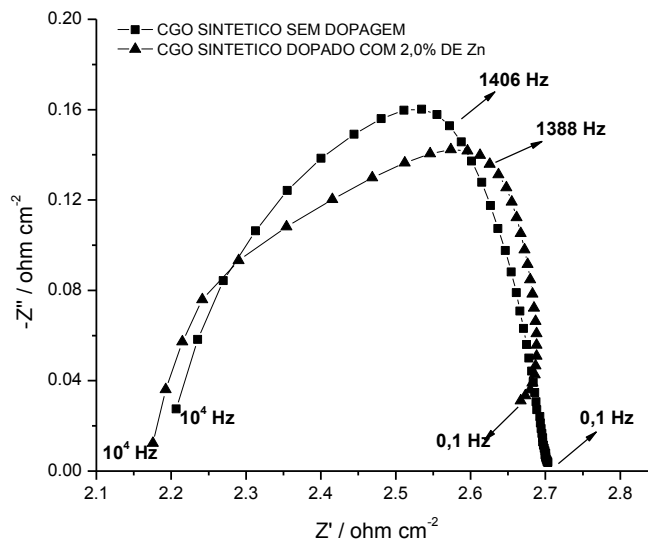


Figura 5.41 Comparativo entre diagrama de impedância no plano Nyquist obtido na medida a 800°C de uma meia célula contendo eletrólito de CGO dopado com 2% de Zn e uma meia célula contendo eletrólito de CGO sem dopagem.

A figura 5.42 apresenta um comparativo entre a medida de EIE de uma meia célula contendo filme de CGO produzido com pó comercial sem dopagem e a medida de EIE obtida para a meia célula produzida contendo filme de CGO produzido com o pó dopado. A partir da figura observa-se que o CGO comercial apresenta desempenho significativamente melhor apresentando valores de resistências significativamente menores que a meia célula contendo CGO dopado. Estas diferenças podem ser atribuídas ao fato de que o pó de CGO comercial é muito mais fino e conseqüentemente sua densificação é maior, fato este que permite a melhor condução dos íons oxigênio ao longo desta camada e diminui a resistência em altas frequências.

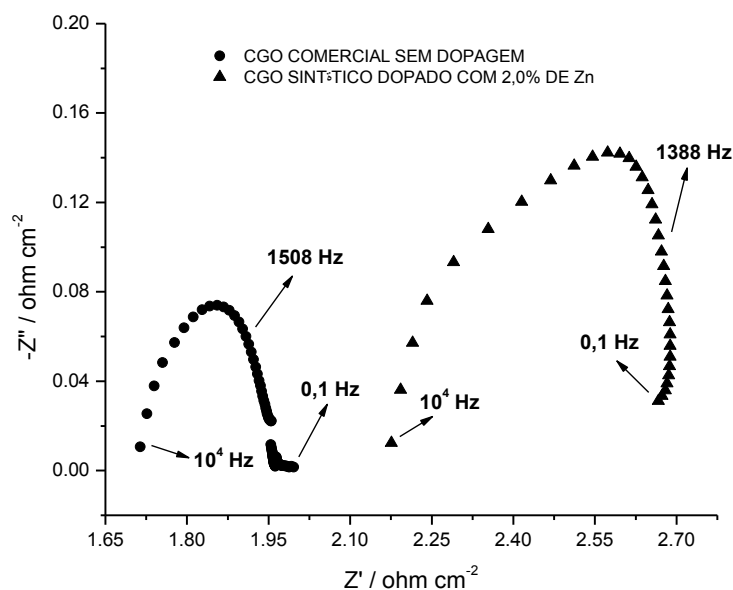


Figura 5.42 Comparativo entre diagrama de impedância no plano Nyquist obtido na medida a 800°C de uma meia célula contendo eletrólito de CGO sintético dopado com 2% de Zn e uma meia célula contendo eletrólito de CGO comercial sem dopagem.

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

A tabela 5.6 apresenta os valores das resistências associadas as três meia células, obtidas a partir da simulação das medidas de impedância realizadas:

Tabela 5.6 Resistências associadas as células contendo os diferentes filmes de CGO

Tipo de CGO depositado	Símbolo da curva	$R_1 / \text{ohm.cm}^{-2}$	$R_{\text{polarização}} / \text{ohm.cm}^{-2}$	$R_{\text{total}} / \text{ohm.cm}^{-2}$
Sintético sem dopagem	■	2,206	0,497	2,703
Sintético dopado	▲	2,175	0,492	2,667
Comercial sem dopagem	●	1,714	0,282	1,996

5.8.1.4 Medidas de EIE dos filmes de LSCF produzidos

A figura 5.43 apresenta a diagrama de EIE dos filmes de LSCF coletor produzidos. É possível observar que o filme coletor produzido utilizando negro de fumo como formador de poros apresenta a maior resistência de polarização dentre os filmes preparados. O alto valor de resistência pode ser atribuído ao formador de poros que causa a formação de buracos na estrutura do catodo, o que facilita a passagem do gás, porém reduz a área de contato do entre o gás oxigênio e os grãos de LSCF e conseqüentemente têm-se menos regiões de contato triplo (GANDAVARAPU, 2015). A utilização de amido de arroz como formador de poros apresentou a menor resistência dentre os formadores testados, fato este que pode ser justificado com base na microestrutura deste filme que apresenta poros não muito grandes e mais regulares, fato que cria caminhos para a difusão e adsorção do gás, aumentando significativamente a área ativa para a reação de redução do oxigênio. O filme produzido sem formador de poros apresentou a maior resistência de polarização dentre os coletores testados. Apesar de não ser muito grande a diferença de resistência entre os filmes com amido de arroz e sem formador de poros, observa-se que a utilização deste formador de poros traz uma significativa melhora para o catodo da célula. Na região das baixas frequências, a diferença de resistência observada entre as meia células testadas pode ser atribuída a diferença entre a área do suporte efetivamente recoberta pelo filme de LSCF, não indicando neste caso um fator a ser levado em consideração para a melhora ou piora dos filmes coletores (SANTOS, 2012).

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

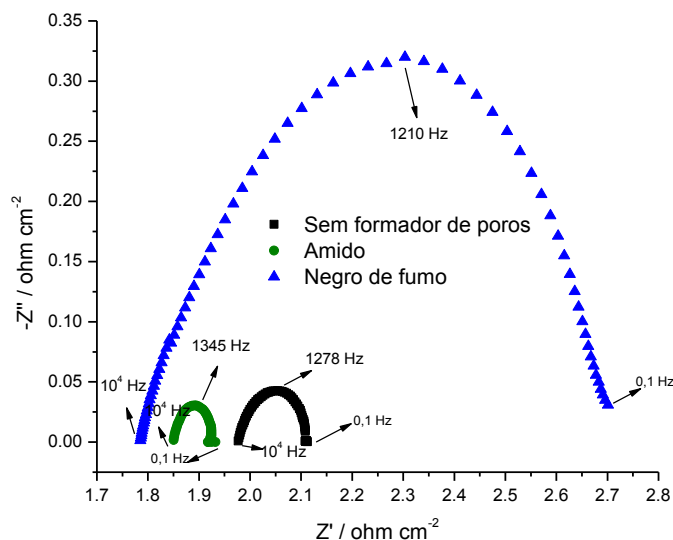


Figura 5.43 Comparativo entre diagrama de impedância no plano Nyquist obtido na medida a 800°C dos filmes de LSCF coletor produzidos sem formador de poros, com amido de arroz como formador de poros e com negro de fumo como formador de poros.

A tabela 5.7 apresenta os valores das resistências associadas aos filmes coletores produzidos, obtidas a partir da simulação das medidas de impedância realizadas:

Tabela 5.7 Resistências associadas aos filmes coletores de LSCF e aos formadores de poros utilizados

Tipo de formador de poros	Cor da curva	$R_1 / \text{ohm.cm}^{-2}$	$R_{\text{polarização}} / \text{ohm.cm}^{-2}$	$R_{\text{total}} / \text{ohm.cm}^{-2}$
Negro de fumo	Azul	1,785	0,916	2,701
Amido de arroz	Verde	1,851	0,081	1,932
Sem formador	Preta	1,977	0,115	2,112

A figura 5.44 apresenta o resulta de EIE obtido na medida do filme de LSCF funcional preparado a partir da composição usual do pó de LSCF e da composição modificada do pó de LSCF. Os filmes foram depositados sobre uma pastilha de CGO e a medida foi realizada para avaliar a possível melhoria no desempenho da camada funcional quando é alterada a composição do pó de LSCF. O resultado obtido mostra que a modificação na composição do pó influencia diretamente na condutividade do mesmo. O filme funcional produzido com pó de LSCF na composição modificada apresenta resistência de polarização significativamente menor. Como pode ser observado na micrografia (figura 5.32), a mudança de composição do LSCF alterou significativamente a microestrutura desta camada, de forma que foi obtido um filme mais aderente, homogêneo e com porosidade melhor quando a camada contém LSCF modificado. Desta forma, todos os contatos são melhorados significativamente, aumentando a área efetiva para a reação de redução do

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

oxigênio e melhorando a capacidade de transportar os íons oxigênio até o eletrólito de CGO (JIANG, 2014). No caso da composição usual, a alta densidade do filme é uma barreira para a passagem do gás e conseqüentemente observa-se um alto valor da resistência na região de baixa frequência para este filme quando comparado ao filme com LSCF modificado. A baixa aderência também contribui para o a elevação da resistência total uma vez que reduz o contato entre as camadas.

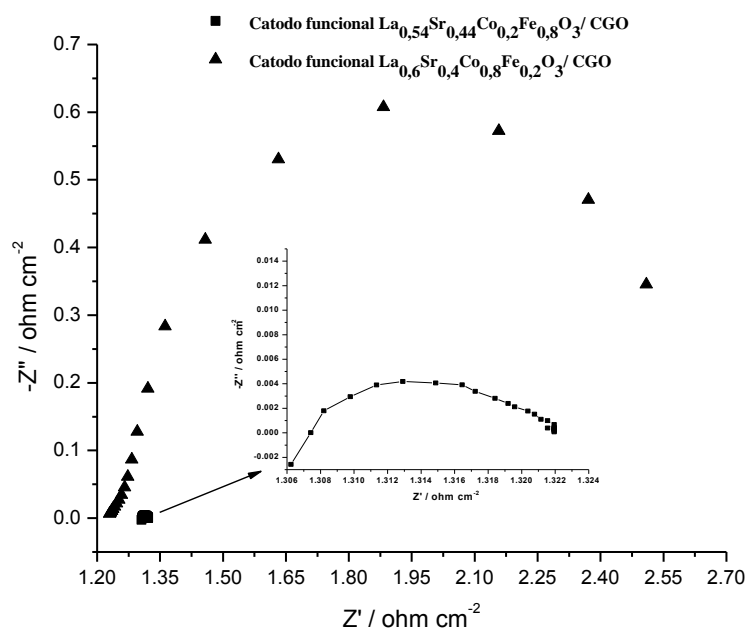


Figura 5.44 Comparativo entre diagrama de impedância no plano Nyquist obtido na medida a 800°C dos filmes de LSCF funcional produzidos com pó de LSCF na composição usual e o mesmo filme produzido com pó de LSCF na composição modificada.

A tabela 5.8 apresenta os valores das resistências associadas aos filmes funcionais produzidos, obtidas a partir da simulação das medidas de impedância realizadas:

Tabela 5.8 Resistências associadas aos filmes de LSCF funcional produzidos

Tipo de LSCF	Símbolo da curva	$R_1 / \text{ohm.cm}^{-2}$	$R_{\text{polarização}} / \text{ohm.cm}^{-2}$	$R_{\text{total}} / \text{ohm.cm}^{-2}$
Usual	▲	1,230	1,279	2,509
Modificado	■	1,301	0,02	1,321

5.8.2 Medidas eletroquímicas realizadas na célula de medidas FIAXELL

Recentemente, foi adquirido pelo laboratório uma célula FIAXELL de medidas. Desta forma, algumas das células produzidas foram testadas neste novo equipamento com a finalidade de comparar os resultados obtidos com os resultados oriundos da célula NorECs de medida.

A célula de medidas FIAXELL se mostrou mais promissora desde o início de sua utilização. A montagem da célula a combustível a ser caracterizada é bastante simples, é dispensado o uso de selantes rígidos (o que diminui praticamente em 100% a quebra de células durante a montagem e/ou aquecimento) e o tempo de inicialização é de apenas 2 horas, incluindo a redução da amostra, enquanto na célula NorECs este tempo era de no mínimo 24 horas.

Outro fator importante é a resistência elétrica atribuída a fios e ao próprio equipamento que não precisa ser quantificada uma vez que seu valor está na ordem de 0,001 ohms, ou seja, desprezível para o material estudado. Desta forma, as medidas eletroquímicas são obtidas com maior precisão, ou seja, células produzidas de forma igual apresentam resultados com variação muito pequena, fato este que dificilmente era observado nas medidas com a célula NorECs. As medidas na célula FIAXELL também não apresentam indutância, uma vez que todo o dispositivo que está em contato elétrico com a célula a combustível é composto pelo mesmo metal, não havendo a necessidade de fios intermediários para a condução da corrente até o Potenciostato.

Em relação a questão referente a vazamento de gases, não foram observadas nas medidas realizadas vazamentos significativos. A utilização de selantes compressíveis possibilita uma selagem mais eficiente e permite o aumento da pressão (aperto) realizado sobre a célula, mesmo após a sua montagem e aquecimento.

Neste trabalho, não foi possível repetir na célula FIAXELL todos os testes das células produzidas e medidas na célula NorECs, uma vez que o novo equipamento foi adquirido nos últimos meses disponíveis para a conclusão deste trabalho. Desta forma, optou-se pelo teste apenas de duas células: uma célula para comparação das duas composições do catodo de LSCF e uma célula produzida com os parâmetros e materiais considerados otimizados, ou seja: anodo suporte de NiO-ZEI, eletrólitos de ZEI, eletrólito de CGO dopado com 2% de ZnO, catodo funcional de LSCF (melhor composição)+CGO e catodo coletor de LSCF na composição usual.

5.8.2.1 Medidas de EIE para os filmes de LSCF

A figura 5.45 apresenta o diagrama de impedância obtido na medida a 740 °C para os dois filmes de catodo funcional produzidos a partir das duas composições estudadas. É possível observar que, assim como na medida anterior, a célula contendo na camada funcional LSCF na composição modificada apresenta desempenho significativamente superior. Pode ser verificado que a utilização da composição modificada gera uma célula com 0,06 ohm.cm⁻² de resistência enquanto a célula produzida com a composição usual apresenta resistência de 1,5 ohm.cm⁻², ou seja, a utilização de LSCF na composição modificada na camada funcional reduz a resistência ôhmica em aproximadamente 25 vezes.

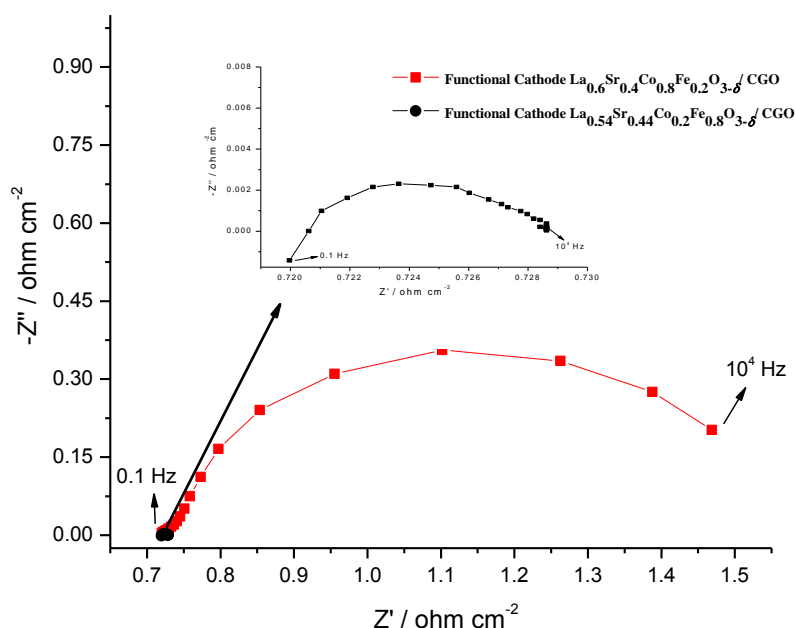


Figura 5.45 Comparativo entre diagrama de impedância no plano Nyquist obtido na medida a 740°C em célula FIAXELL de medidas, dos filmes de LSCF funcional produzidos com pó de LSCF na composição usual (vermelho) e o mesmo filme produzido com pó de LSCF na composição modificada (preto).

5.8.2.2 Medidas de EIE para célula completa otimizada

A figura 5.46 apresenta os diagramas de impedância para a medida de uma célula completa otimizada. A figura também mostra a medida obtida para o mesmo tipo de célula obtida quando o teste eletroquímico foi realizado em célula NorECs. É possível observar que, seguindo a mesma tendência dos demais testes, a célula completa também apresentou melhores resultados quando medida na célula FIAXELL. Como as células foram produzidas em condições idênticas, pode-se considerar que a melhora realmente é devida ao fato de que a célula de medidas FIAXELL é um dispositivo melhor para a caracterização eletroquímica deste tipo de células.

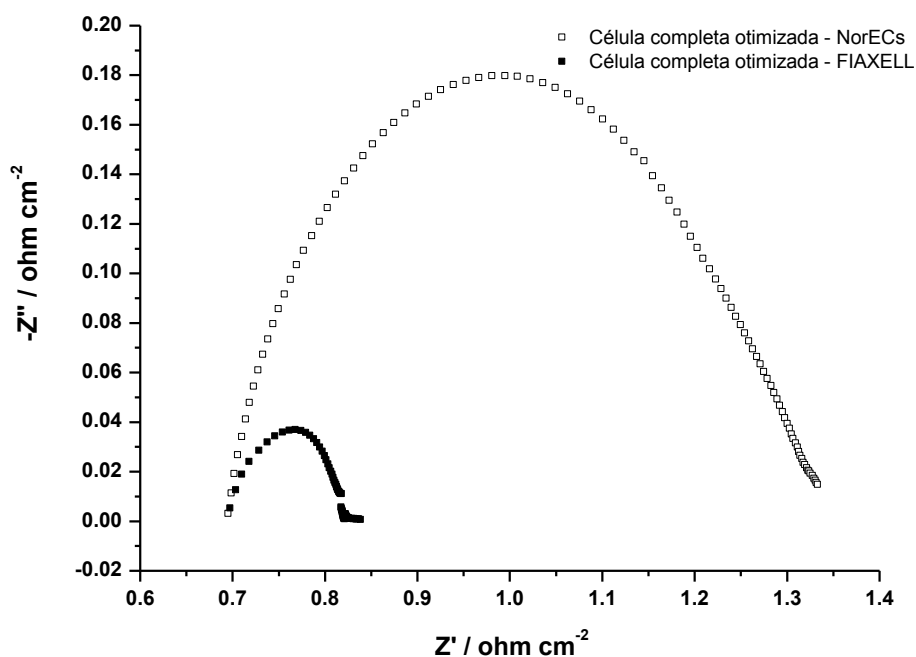


Figura 5.46 Diagrama de impedância no plano Nyquist obtido no teste de duas células completas idênticas, em diferentes equipamentos de medidas.

A tabela 5.9 apresenta o circuito equivalente que melhor se ajustou e os valores dos parâmetros de circuito associadas às duas células completas testadas, obtidas a partir da simulação das medidas de impedância realizadas:

Tabela 5.9 Parâmetros de circuito e circuito equivalente simulado para célula completa otimizada

Teste	Símbolo da curva	$R_1 / \text{ohm.cm}^{-2}$	$R_2 / \text{ohm.cm}^{-2}$	$R_{\text{total}} / \text{ohm.cm}^{-2}$	CPE/F	Circuito proposto
NorECs	□	0,679	0,641	1,32		
FIAXELL	■	0,709	0,112	0,821	0,836	

5.8.3 Medidas de potência em célula completa

5.8.3.1 Medidas de potência obtidas nas medidas em célula NorECs

A figura 5.47 apresenta um comparativo da potência obtida em algumas células produzidas, levando-se em conta o formador de poros usado no catodo e a presença da

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

camada funcional de LSCF na composição modificada. É possível observar que o resultado mais promissor é o da célula produzida com os materiais que apresentaram melhor desempenho ao longo de todo o trabalho. Apesar de ter sido a maior potência obtida (245 mW cm^{-2}), o valor ainda é baixo se comparado aos $1,0 \text{ W cm}^{-2}$ que poderiam ser obtidos neste tipo de célula a combustível (IRSHAD, 2016). Também é válido ressaltar que o valor de potência medido foi obtido a uma temperatura muito alta ($900 \text{ }^\circ\text{C}$), valor este considerado inviável dentro das perspectivas de otimizações das PaCOS. Os baixos valores de potência obtidos podem ser atribuídos às dificuldades encontradas na selagem e montagem da célula no dispositivo NorECs. Em todas as medidas realizadas foram detectados vazamentos de gás que reduzem consideravelmente o desempenho da célula, uma vez que o combustível será queimado e conseqüentemente haverá deficiência de combustível para a reação eletroquímica.

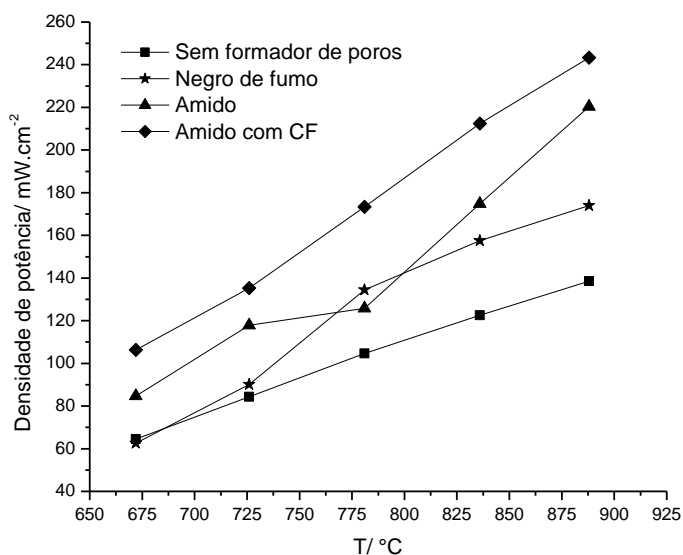


Figura 5.47 Resultados de potência obtidos para algumas células completas produzidas.

5.8.3.2 Medidas de potência obtidas nas medidas em célula FIAXELL

A figura 5.48 apresenta os resultados de potência obtido para duas células completas produzidas com os materiais e condições otimizadas, testada sob as mesmas condições. A diferença entre as células testadas estava no LSCF que compunha a camada funcional, ou seja, uma célula continha LSCF na composição usual na camada funcional e a outra continha LSCF na composição modificada. Os resultados obtidos tiveram a mesma tendência dos resultados observados nas medidas feitas na célula NorECs de medidas. A diferença foi que, como previsto, o desempenho da célula foi muito superior no dispositivo FIAXELL de medidas. Pode ser constatado que a célula atingiu potências bem maiores em temperaturas mais baixas.

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

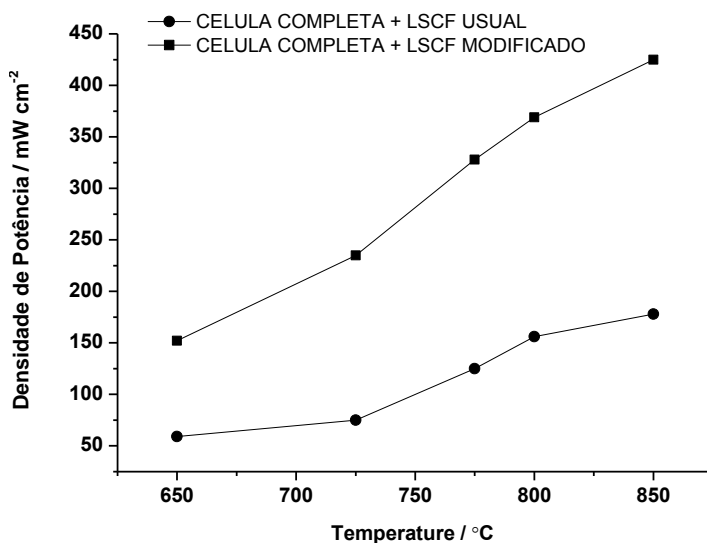


Figura 5.48 Resultado de potência em função da temperatura das células completas contendo LSCF usual e LSCF modificados, ambas medidas em dispositivo FIAXELL.

A figura 5.49 apresenta a curva de potência comparativa obtida para a medida a 740 °C da célula completa contendo LSCF funcional na composição modificada, ou seja, esta medida representa a célula com as melhores condições e materiais produzidos até agora no LaMPaC em relação à célula produzida anteriormente pelo grupo (não otimizada). Em relação às células comerciais (tabela 5.10), a célula produzida ainda é inferior, mas seu desempenho é bastante promissor e a continuidade dos estudos do grupo avança cada vez mais para a produção de células a combustível de oxido solido de alta qualidade para operação em temperaturas intermediárias.

Tabela 5.10 Potência de algumas células comerciais comparadas às células produzidas no LaMPaC.

Célula	Potência Máxima a 750 °C / W	Combustível
Fuel Cell Materials ®	0,6	H ₂
FIAXELL ® (2R – Cell)	0,98	H ₂
LaMPaC	0,4	H ₂

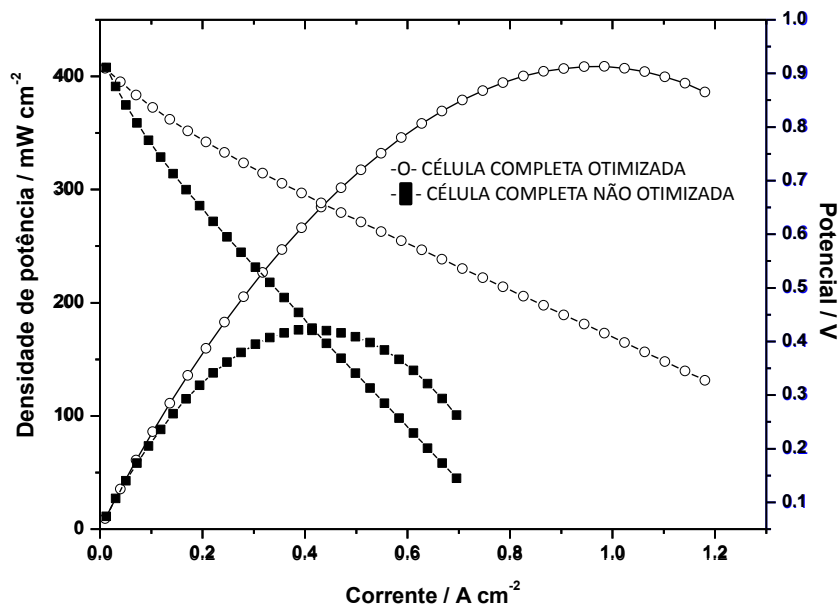


Figura 5.49 Curva de potência comparando o desempenho de uma célula não otimizada com o desempenho de uma célula otimizada, ambas medidas em dispositivo FIAXELL.

5.8.4 Resultados dos testes de célula contendo anodo suporte de NiO-CGO

Objetivando trabalhos futuros, foi produzida uma célula completa contendo anodo suporte de NiO-CGO, uma primeira camada de eletrólito de ZEI, uma segunda camada de eletrólito de CGO dopado com Zn e catodo coletor de LSCF na composição usual. A intenção foi obter um resultado preliminar sobre o desempenho eletroquímico desta célula, obtendo resultados que nortearão a continuidade ou não dos trabalhos do grupo com este novo material de anodo. Para o teste foi utilizada uma pastilha com 2,0 cm de diâmetro e 2,0 mm de espessura, sinterizada sem nenhum tipo de formador de poros. Os demais filmes foram depositados sobre o anodo suporte utilizando suspensões de serigrafia, porém devido a escassez de tempo, optou-se por pintar as camadas utilizando um pincel de cerdas comum.

Como a célula foi produzida em condições totalmente artesanais, não era esperado que os resultados obtidos fossem otimistas. A célula foi testada em condições idênticas as todas as células estudadas neste trabalho.

Após a realização das medidas eletroquímicas, observou-se que a célula apresentou um desempenho bastante satisfatório, muito acima do esperado em função da forma de produção da mesma. A medida de impedância mostrou que a célula apresentou bastante estável durante todo o tempo de medida. As resistências medidas foram baixas, bastante semelhantes as das medidas obtidas com a célula completa otimizada, mostrando que este material é bastante condutor e possui grandes possibilidades de superar o anodo de NiO-

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

ZEI, uma vez que a célula testada ainda pode ser otimizada em todos os aspectos (microestrutura do suporte, obtenção por colagem de fitas, controle das camadas de filmes depositados, etc). A figura 5.50 apresenta o resultado obtido a medida de impedância desta célula e a tabela 5.11 apresenta o circuito equivalente e os parâmetros de circuito obtidos por simulação do diagrama de impedância obtido.

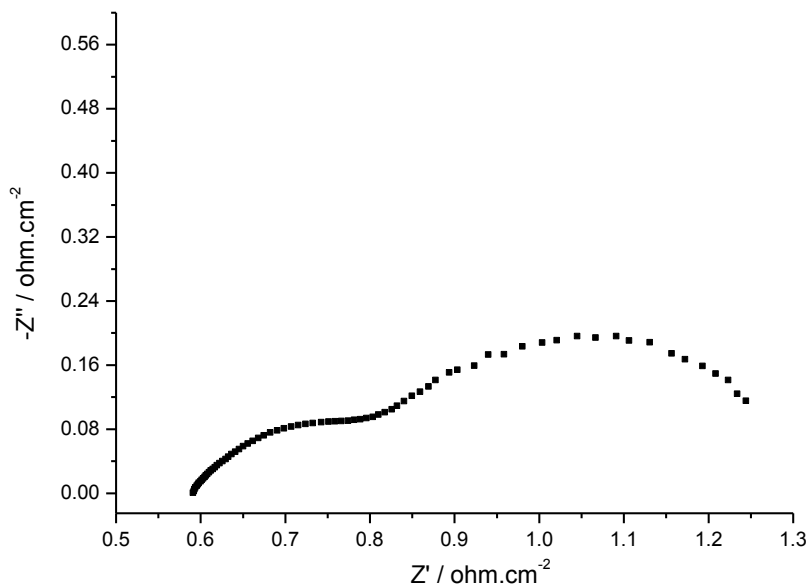


Figura 5.50 Diagrama de impedância no plano Nyquist para a célula contendo anodo suporte de NiO-CGO

Tabela 5.11 Parâmetros de circuito e circuito equivalente simulado para célula contendo anodo suporte de NiO-CGO

$R_1 /$ ohm.cm^{-2}	$R_2 /$ ohm.cm^{-2}	CPE_1 / F	$R_3 /$ ohm.cm^{-2}	$R_{\text{total}} /$ ohm.cm^{-2}	CPE_2 / F	Circuito proposto
0,536	0,224	0,923	0,440	1,2	2,863	

Em relação a potência obtida, a célula também surpreendeu. Durante o funcionamento a célula apresentou um potencial abaixo do valor máximo, com o valor de 0,77 V. Este valor pode estar associado ao fato de que o diâmetro da célula era pequeno para o equipamento de medidas e possivelmente houve vazamento de gás. Outro fator observado após a desmontagem da célula foi um pequeno curto circuito na célula proveniente de um possível ‘furo’ na camada de eletrólito, permitindo o contato direto entre o anodo reduzido e o catodo e este pode ter contribuído para a queda do potencial. Como o eletrólito foi pintado, não houve um controle da espessura do mesmo e desta forma este problema já era previsto. Com a continuidade dos estudos em trabalhos futuros, acredita-se

que todos estes problemas relatados podem ser solucionados. A figura 5.51 apresenta a curva de potência obtida para a célula:

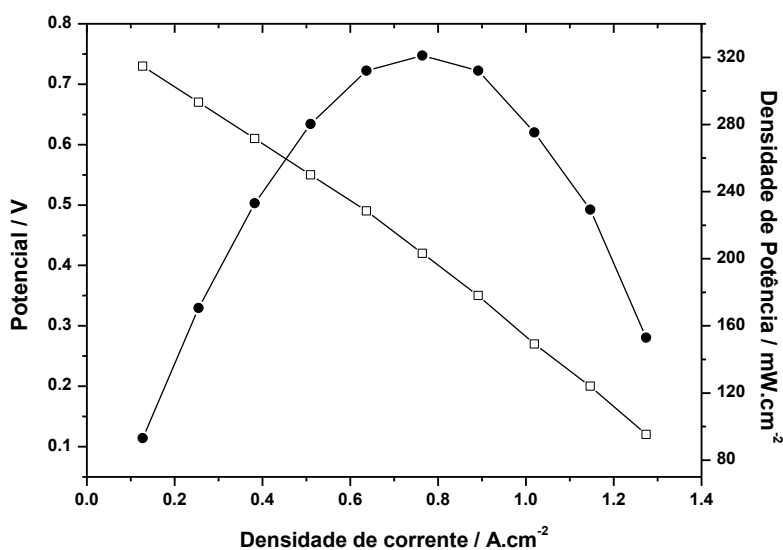


Figura 5.51 Curva de potência obtida para célula contendo anodo suporte de NiO-CGO

5.8.5 Resultados preliminares de reforma de etanol

Inicialmente, foram realizados alguns testes utilizando uma célula completa não otimizada, objetivando avaliar a capacidade catalítica do anodo de NiO-ZEI para operar com etanol a partir da reforma interna deste combustível. Os testes realizados na célula NorECs não trouxeram nenhuma conclusão uma vez que, devido a não estanqueidade do sistema, observava-se que a célula interrompia seu funcionamento nos primeiros minutos de operação. Ao desmontar o dispositivo, via-se que ocorria grande deposição de carbono sobre o anodo da célula e até mesmo no dispositivo de medidas, provavelmente causada pela não estanqueidade do sistema. Como descrito na seção 2.2.2.1, a deposição de carbono envenena a célula e é um problema recorrente para anodos contendo níquel. A figura 5.52 apresenta o aspecto da célula de medidas NorECs após o teste com etanol:



Figura 5.52 Célula completa montada em célula NorECs de medidas, antes e após o teste com reforma interna de etanol.

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após a aquisição da célula de medidas FIAXELL, os testes com etanol foram retomados. O anodo de NiO-ZEI é um bom catalisador para a reação de oxidação do hidrogênio e pode ser usado para a reação de reforma direta de combustíveis como o etanol. O problema é que a utilização deste material puro em todos os testes teve como consequência grande deposição de carbono sobre o anodo da célula, causando a “asfixia” do mesmo e consequente perda da célula (DICKS, 1998; ATKINSON, 2004). Em condições em que a proporção de água em relação ao etanol foi muito grande, a deposição de carbono foi menor, pois o excesso de vapor de água suprimiu a deposição do carbono (MADI, 2013). O problema neste caso, é que a eficiência global da célula sempre irá diminuir devido ao consumo de energia para a vaporização da água em excesso (DICKS, 1998, WINCEWICZ, 2005).

Como opção para reduzir a deposição de carbono no anodo e melhorar a eficiência na catálise da reação de reforma do etanol, foi efetuada a impregnação do anodo com outros metais (SADYKOV, 2009). Para os testes iniciais, a impregnação foi realizada com nitratos dos metais prata, molibdênio e nióbio, produzindo assim três células completas contendo cada uma um metal e os resultados de potência e deposição de carbono foram avaliados. A escolha destes metais baseou-se na disponibilidade dos mesmos no laboratório e devido a existência, com exceção da prata (RAMOS, 2012), de poucos trabalhos na literatura sobre a ação catalítica dos metais nióbio e molibdênio. A maioria dos trabalhos neste contexto utilizam metais nobres com platina, paládio, ródio e rutênio (HORNG, 2012, CHIOU, 2014, ROY, 2014; PALMA, 2013).

Após os testes, foi constatada nas células testadas a ocorrência de baixa deposição de carbono, fato este que já foi considerado um grande avanço em relação às medidas anteriores. A baixa deposição de carbono pode ser atribuída ao fato de que a célula de medidas FIAXELL não permite grandes vazamentos dos gases de alimentação, impedindo a queima), a utilização de um baixo fluxo de combustível injetado (cerca de $5,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) na tentativa de garantir que esta seria exatamente a quantidade de combustível que deveria ser consumida ao longo da operação da célula e finalmente ao fato de que foi utilizada uma proporção de água bem acima da proporção de etanol na mistura (3:1). É válido reforçar que o baixo fluxo de combustível utilizado não é uma garantia, foi apenas uma tentativa de minimizar os efeitos uma vez que este foi o primeiro teste realizado. Para os trabalhos futuros será necessário que se faça a otimização de todos estes parâmetros, obtendo assim, a eficiência máxima da célula a combustível.

Restava ainda a dúvida em relação à capacidade de reforma interna do anodo impregnado. Esta dúvida foi esclarecida com a medida de potência das células, ou seja, caso a célula apresentasse valores de potência estes com certeza estariam associados à geração de hidrogênio. A figura 5.53 apresenta a curva de potência obtida para as células

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

testadas. Os valores obtidos foram muito baixos, porém, como testes iniciais estes resultados são extremamente válidos para o grupo. A curva demonstra que a prata apresenta-se como um melhor catalisador, seguida do molibdênio e nióbio respectivamente. Já era esperado que a prata demonstrasse melhor desempenho, uma vez que suas propriedades catalíticas para a conversão de etanol em hidrogênio já são bem difundidas.

Não foi possível a obtenção de resultados de medidas de impedância para os testes com etanol, uma vez que a célula operou durante todo o tempo com bastante instabilidade, possivelmente causada pelas condições não otimizadas de operação. Os trabalhos futuros do grupo dão sequência a este estudo, visando otimizar a catálise do anodo utilizando molibdênio e nióbio como dopantes. Também será testada a eficiência do anodo de NiO-CGO neste processo, com e sem dopagem. Até a conclusão deste trabalho não foi possível a realização de medidas eletroquímicas envolvendo este novo material de anodo em testes com etanol.

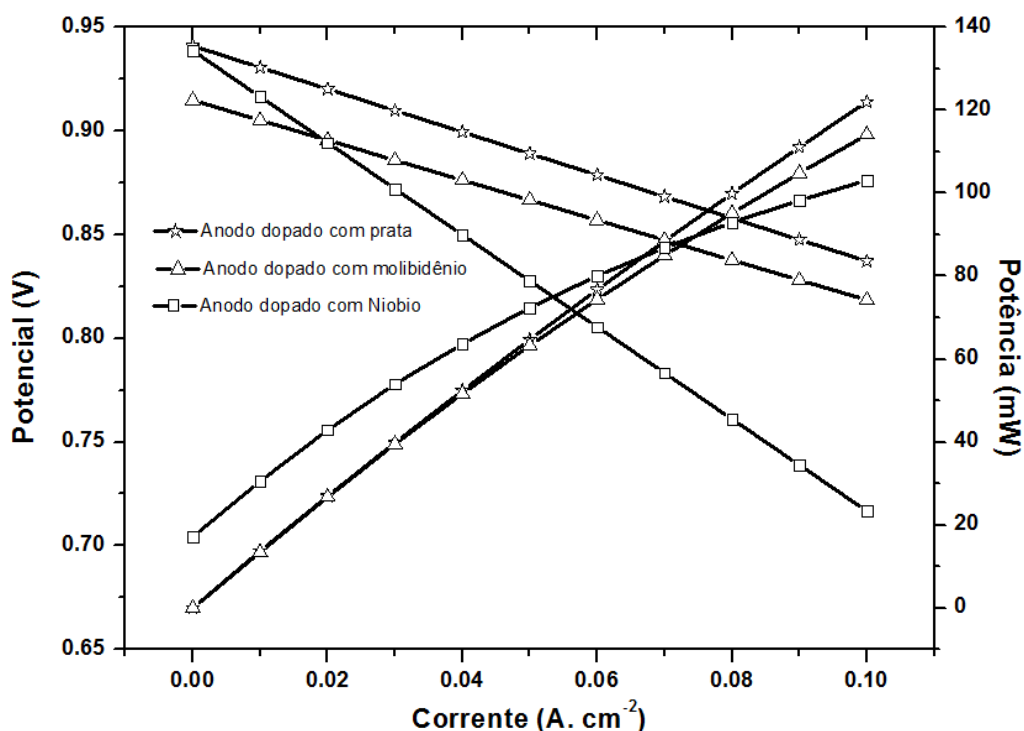


Figura 5.53 Curvas de potência obtida nos testes de reforma de etanol utilizando anodo suporte de NiO-ZEI impregnado com nitratos de Ag, Mo e Nb.

CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES

CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES

A seguir, são listadas as principais conclusões obtidas ao longo deste trabalho:

Catodo:

- A separação dos pós de catodo em frações favorece a obtenção de filmes mais homogêneos e a diminuição do tamanho de partículas dos pós favorece a obtenção de suspensões mais viscosas.
- A utilização de negro de fumo como formador de poros tem como consequências o surgimento de buracos na microestrutura e aumento significativo da resistência de polarização do catodo enquanto a utilização de amido de arroz não causa grandes modificações aparentes na microestrutura da camada coletora de LSCF porém gera uma redução significativa na resistência de polarização do catodo.
- A microestrutura da camada funcional produzida com o pó de LSCF na composição usual não apresenta diferença aparente da camada funcional produzida com o pó de LSCF na composição modificada.
- A composição do LSCF apresenta grande influência na condutividade da camada funcional, uma vez que a camada funcional obtida com o LSCF na composição modificada mostrou-se muito mais eficiente do que a mesma camada produzida com o pó de LSCF usual. A resistência da camada funcional apresentou uma redução significativa quando esta é composta por LSCF na composição modificada.

Eletrólito:

- A impregnação com cobalto não é eficiente para a densificação do filme de CGO, já a impregnação com 2% de zinco possibilitou a obtenção de um filme denso de CGO, com espessura satisfatória e sem a necessidade de alteração nos parâmetros de deposição por serigrafia.
- A obtenção de uma camada densa de CGO mostrou-se eficiente em impedir a migração do estrôncio para a interface com a ZEI.
- A resistência ôhmica do eletrólito de ZEI praticamente não é alterada quando o método de deposição é trocado.
- A impregnação com zinco não influencia negativamente na condutividade do eletrólito de CGO.

Anodo:

- O desempenho da célula é significativamente melhorado quando o suporte da célula é de anodo.

- A metodologia utilizada na produção de fitas possibilitou a obtenção de anodos suporte de NiO-ZEI com boa planicidade e espessura controlada. Ainda são necessárias otimizações para aumentar o rendimento na produção destes suportes, minimizando as quebras durante o tratamento térmico.
- A rota de síntese utilizada para produção do pó de anodo na composição NiO-CGO mostrou-se bastante eficiente e com bom rendimento. O tempo de produção do pó de anodo diminuiu de 12 para 5 dias, mostrando uma grande otimização no processo.
- O pó de NiO-CGO possui tamanho de partículas bem menor que o pó de NiO-ZEI. Como consequência observa-se que os suportes deste novo anodo possuem densidade bem superior, fato que pode contribuir para o aumento da resistência total da célula a combustível. Desta forma, a utilização de formador de poros se faz necessária para a utilização deste material como suporte.
- A metodologia usada na produção de fitas de anodo de NiO-ZEI não possibilitou a obtenção de fitas de anodo de NiO-CGO. Novos estudos devem ser realizados buscando uma nova metodologia ou adequações na metodologia atual para adequá-la às características do novo pó.
- As pastilhas de anodo de NiO-CGO produzidas por pensagem uniaxial foram obtidas sem nenhum problema porém, observa-se que estas pastilhas apresentam baixa porosidade.
- Para que a célula opere com etanol se faz necessária a impregnação do anodo com outros metais, minimizando a deposição de carbono no anodo da célula. As impregnações com prata, molibdênio e nióbio mostraram-se promissoras e a continuidade dos estudos se faz necessária para a obtenção de melhores resultados.

Técnicas de deposição:

- A determinação da melhor combinação entre parâmetros de serigrafia é de fundamental importância para a obtenção de filmes cerâmicos com microestrutura controlada e reproduzíveis, sendo específicas para cada constituinte da célula.
- O aumento da espessura dos filmes é favorecido por baixas velocidades de varredura, pequenos valores de mesh da tela de deposição e menor pressão do rodo.
- O aumento da porosidade dos filmes de LSCF é favorecido por maiores pressões do rodo e maiores meshes, não sendo praticamente alterado pela velocidade de varredura.

CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES

- A deposição por serigrafia de filmes de ZEI e CGO em condições otimizadas proporciona a obtenção de filmes muito semelhantes aos filmes produzidos por aerografia.

Medidas eletroquímicas:

- A célula NorECs de medidas não oferece condições para testes que envolvam reforma interna de etanol. Os principais fatores que contribuem são a dificuldade em injetar o combustível para dentro do equipamento e existência de vazamentos que permitem a queima do combustível.
- A célula FIAXELL de medidas se demonstrou promissora nas medidas eletroquímicas. Os efeitos devido a selagem são menos pronunciados e a célula apresenta melhores desempenhos nos testes, possibilitando a utilização de etanol. O combustível pode ser injetado facilmente no interior da célula.
- As otimizações e modificações propostas em todos os componentes da célula proporcionaram a obtenção de uma célula completa com microestrutura bem definida, que operou satisfatoriamente com hidrogênio como combustível, apresentando resistências relativamente baixas e potências superiores àquela até então obtidas em trabalhos anteriores.
- A célula completa produzida possui desempenho inferior ao das células comerciais, porém os resultados foram otimistas e ainda há a possibilidade de várias otimizações.
- Os testes iniciais envolvendo a reforma de etanol são considerados satisfatórios pois mostram que a célula a combustível produzida no LaMPaC é capaz de operar com outro combustível além do hidrogênio.
- O primeiro teste no LaMPaC envolvendo uma célula completa e não otimizada com anodo suporte de NiO-CGO apresentou resultados bastante surpreendentes. O material apresentou-se como um material bastante promissor, gerando potência e resistência próxima a da célula otimizada com anodo suporte de NiO-ZEI.

CAPÍTULO 7: CONTINUIDADE DO TRABALHO

Neste trabalho, foi possível a obtenção de muitos melhoramentos nos materiais componentes da célula a combustível do LaMPaC. Em muitos momentos, os testes de célula foram comprometidos por defeitos em equipamentos por longos períodos e devido a dificuldade em obter resultados que possibilitassem uma interpretação de forma mais exata quando a célula era medida na NorECs.

Como continuidade deste trabalho, é necessário ainda otimizar as camadas de eletrólito uma vez que, principalmente nas medidas de meia célula em que o catodo é platina, era observado que esta camada era perfurada provocando curto circuito na célula.

Em relação ao anodo suporte de NiO-ZEI, é necessário melhorar o rendimento na produção dos discos suportes, uma vez que muitos se quebram ao longo do processo, principalmente quando se deseja discos maiores. Uma pesquisa mais voltada para a questão da influência dos tratamentos térmicos na retração e planicidade deste material seria de grande valia.

Como foi observado que o anodo suporte de NiO-ZEI produzido e impregnado com outros metais opera bem na reforma de etanol, faz-se também necessário a continuidade deste estudo, afim de obter informações como a quantidade ideal de dopante a ser utilizado no anodo, o rendimento em termos de consumo de etanol/geração de H₂, quais são os subprodutos gerados na reforma, fluxo ideal de injeção de etanol, etc.

Como a síntese utilizada para produzir o pó de NiO-CGO foi bastante eficiente e possibilitou a síntese de um pó manométrico, seria interessante um estudo testando a síntese nessa mesma rota do pó de CGO puro, visando a obtenção de um pó sintético mais fino e com características mais próximas ao do pó comercial. Desta forma, o problema de densificação poderia ser minimizado ou até resolvido.

Os testes iniciais feitos ao final deste trabalho com o anodo suporte de NiO-CGO foram muito promissores. Desta forma, seria interessante a continuidade dos testes com este material em condições otimizadas, ou seja, um trabalho para a produção e caracterização completa deste material.

CAPÍTULO 8: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CAPÍTULO 8: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AUGUSTO, B. L.; NORONHA, F. B.; FONSECA, F. C.; TABUTI, F. N.; COLMAN, R. C.; MATTOS, L. V. Nickel/gadoliniu-doped Ceria Anode for Direct Ethanol Solide Oxide Fuel Cell. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 39, p. 11196-11209, 2014.

ATKINSON, A.; BARNETT, S.; GORTE, R. J.; IRVINE, J. T. S.; McEVOY, A. J.; MOGENSEN, M.; SINGHAL, S. C.; VOHS, J. Advanced Anodes for High-temperature Fuel Cells. **Nature Materials**. v. 3, p. 17-24, 2004.

BADWAL, S. P. S.; GIDDEY, S.; MUNNINGS, C.; KULKARNI, A. A Review of Progress In High Temperatures Solid Oxide Fuel Cell's. **Journal of the Australian Ceramic Society**. v. 50. p. 23-37, 2014.

CHIOU, J. Y. Z.; LEE, C.; HO, K.; HUANG, H.; YU, S; WANG, C. Catalytic Performance of Pt-promoted Cobalt-based Catalysts for the Steam Reforming of Ethanol. **Journal of Hydrogen Energy**. v. 39, p. 5653-5662, 2014.

CHOU, Y.; STEVENSON, J. W.; CHOI, J. Long-term evaluation of Solid Oxide Fuel Cell candidate materials in a 3-cell generic short stack fixture, part I: Test fixture, sealing and electrochemical performance. **Journal of Power Sources**, v. 255, p. 1-8, 2014.

CHOA, S.; KIMB, Y.; KIMB, J.; MANTHIRAMB, A.; WANGA, H. High power density thin film SOFCs with YSZ/GDC bilayer electrolyte. **Electrochimica Acta**, v.56, p. 5472–5477, 2011.

CODDET, P.; LIAO, H. L.; CODDET, C. A Review on High Power SOFC Electrolyte Layer Manufacturing Using Thermal Spray And Physical Vapour Deposition Technologies. **Advances Manuf.** v. 2, p. 212-221, 2014.

DIAS, Thiago. **Eletrólitos mono e multicamadas de céria e zircônia preparados por colagem de fita**. Tese (Tese em Química) UfsCar. São Carlos, 2009.

DICKS, A. L. Advances in Catalysts for Internal Reforming in High Temperature Fuel Cells. **Journal of Power Sources**. v. 71, p. 111-122, 1998.

CAPÍTULO 8: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

DING, D.; LI, X.; LAI, S. Y.; GERDES, K.; LIU, M. Enhancing SOFC Cathode Performance by Surface Modification Through Infiltration. **Energy Environment Science**. v. 7, p. 552-575, 2014.

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

EG&G Technical services. **Fuel Cell Handbook** (5th). Morgantown, West Virginia, EUA: Ed. Parsons, 2000.

FAN, H.; MICHAEL, K.; PRABHAKAR, S.; HAN, M. Electrochemical performance and stability of Lanthanum Strontium Cobalt Ferrite Oxygen electrode with Gadolinia doped Ceria barrier layer for reversible Solid Oxide Fuel Cell. **Journal of Power Sources**, v. 268, p. 634-639, 2014.

FARO, M. L.; REIS, R. M.; SAGLIETTI, G. G. A.; ZIGNANI, S. C.; TROCINO, S.; FRONTERA, P.; ANTONUCCI, P. L.; TICIANELLI, E. A.; ARICÒ, A. S. Investigation of Ni-based Alloy/CGO Electro-catalysts as Protective Layer For a Solid Oxide Fuel Cell Anode Fed With Ethanol. **Journal of Applied Electrochemistry**. v. 45, p. 647-656, 2015.

FARO, M. L. et al. Intermediate temperature solid oxide fuel cell electrolytes. **Journal of the Indian Institute of Science**, v. 89:4, p363-381, 2009.

FERGUS, J.; HUI, R.; LI, X.; WILKINSON, D.P.; ZHANG, J. **Solid oxide fuel cells : materials properties and performance**. NY: Ed. CRC Press, 2009.

FERNANDES, A. P. L.; GARCIA, E. M.; ALMEIDA, R. M.; TAROCO, H. A.; SILVA, E. P. C. S.; DOMINGUES, R. Z.; MATENCIO, T. Influence of Cathode Functional Layer Composition on Electrochemical Performance of Solid Oxide Fuel Cells. **Journal of Solid State Ionics**. v. p. 1-6, 2016.

FERNANDES, Antônio de Pádua Lima. **Uso da técnica de serigrafia para deposição de filmes de catodo de Pilha a Combustível de Óxido Sólido**. Dissertação (Dissertação em Química) UFMG, Belo Horizonte, 2012

CAPÍTULO 8: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

FU, C. J.; LIU, Q. L.; CHAN, S. H.; GE, X. M.; PASCIAK, G. Effects of Transition Metal Oxides on the Densification of Thin-film GDC electrolyte and on the Performance of Intermediate-temperature SOFC. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 35, p. 11200-11207, 2010.

FU, C.; SUN, K.; ZHANG, N.; CHEN, X.; ZHOU, D. Electrochemical characteristics of LSCF–SDC composite cathode for intermediate temperature SOFC. **Electrochimica Acta**, v. 52, p4589–4594, 2007.

GANDEVARAPU, S.; SABOLSKY, E.; SABOLSKY, K.; GERDES, K. In Situ Foaming of Porous LSCF Cathodes for Solid Oxide Fuel Cell Applications. **International Journal of Applied Ceramic Technology**. v.12, p. 199-211, 2015.

GARLAND, N. L.; PAPAGEORGOPOULOS, D. C.; STANFORD, J. M. Hydrogen and Fuel Cell Technology: Progress, Challenges and Future Directions. **Fuel Cells 2012 Science & Technology – A Grove Fuel Cell Event**. v. 28. p. 2-11, 2012.

GIDDEY, L.; BADWAL, S. P. S.; KULKARNI, A.; MUNNINGS, C. A Comprehensive Review of Direct Carbon Fuel Cell Technology. **Progress in Energy and Combustion Science**. v. 38. ed. 3. p. 360-399, 2012.

HOLTAPPELS, P.; VOGT, U.; GRAULE, V. T. Ceramic Materials for Advanced Solid Oxide Fuel Cells. **Advanced Engineering Materials**. v.7, p. 292-302, 2005.

HORNG, R.; CHOU, H.; CHIU, W.; AVALOS, J. A. L.; LAI, M.; CHANG, Y. Hydrogen production From an Ethanol Reformer Via Thermal Management Over Various Catalysts. **Energy Procedia**. v. 29, p. 216-224, 2012.

HORIUCHI, N.; TSUCHIYA, Y.; NOZAKI, K.; NAKAMURA, M.; NAGAI, A.; YAMASHITA, K. Thermally Stimulated Depolarization Current-measurements in Cubic and Tetragonal Ytria-stabilized Zirconia. **Solid State Ionics**. v.262, p. 500-503, 2014.

HUANG, B.; QI, Y.; MURSHED, M. Solid oxide fuel cell: perspective of dynamic modeling and control. **Journal of process control**, v. 21, p. 1426-1437, 2011.

HWANG, H. J. et al. Electrochemical performance of LSCF-based composite cathodes for intermediate temperature SOFCs. **Journal of Power Sources**, v.145, p.243–248, 2005.

CAPÍTULO 8: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

IRSHAD, M.; SIRAJ, K.; RAZZA, R.; ALI, A.; TIWARI, P.; ZHU, B.; RAFIQUE, A. ALI, A.; ULLAH, M. K.; USMAN, A. A Brief Description of High Temperature Solid Oxide Fuel Cell's Operation, Materials, Design, Fabrication Technologies and Performance. **Applied Sciences**. v. 6. ed. 3. p.2-23, 2016.

JIANG, T.; WANG, Z.; REN, B.; QIAO, J.; SUN, W.; SUN, K. Compositionally Continuously Graded Cathode Layer of $(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Fe}_{0,91}\text{Al}_{0,09})\text{O}_3$ and of $\text{Gd}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_2$ By Wet Powder Spraying Technique for Solid Oxide Fuel Cells. **Journal of Power sources**. v. 247, p. 858-864, 2014.

JIANG, S. P. Nanoscale And Nano-structured Electrodes of Solid Oxide Fuel Cells By Infiltration: Advances and Challenges. **Journal of Hydrogen Energy**. v. 37. p. 449-470, 2012.

KIM, J. Y., SPRENKLE, V. L.; CANFIELD, N. L.; MEINHARDT, K. D.; CHICK, L. A. Optimized cell configurations for stable LSCF-based solid oxide fuel cells. US. Pat. 8182965, 2012.

KIM, J.S.; PYUN, S.I; A review of Ac- impedance Models For The Analysis of Oxygen Reduction Reaction on The Porous Cathode Electrode For Solid Oxide Fuel Cell. **Journal of the Korean Electrochemical Society**, v. 8, p. 106-114, 2005.

KLUCZOWSKI, R.; KRAUZ, M.; KAWALEC, M.; OUWELTJES, J. P. Near net shape manufacturing of planar anode supported Solid Oxide Fuel Cells by using ceramic injection molding and Screen Printing. **Journal of Power Sources**, v. 268, p. 752-757, 2014.

KO, H. J.; MYUNG, J.; HYUN, S.; CHUNG, J. Synthesis of LSM-YSZ-GDC Dual Composite SOFC Cathodes for High-performance Power-generation Systems. **Journal of Applied Electrochemistry**. v. 42, p. 209-215, 2012.

KULMA, M.; HASHIMOTO, S.; SATO, K.; YASHIRO, K.; MIZUSAKI, J. Thermo-chemical Lattice Expansion in LSCF. **Solid State Ionics**. v.241, p. 12-16, 2013.

LENG, Y.; CHAN, S. H.; LIU, Q. Development of LSCF–GDC composite cathodes for low-temperature solid oxide fuel cells with thin film GDC electrolyte. **International Journal Of Hydrogen Energy**, v. 33, p.3808 – 3817, 2008.

CAPÍTULO 8: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

LEONE, P.; SANTARELLI, M.; ASINARI, P. CALÌ, M.; BORCHIELLINI, R. Experimental investigations of the microscopic features and polarization limiting factors of planar SOFCs with LSM and LSCF cathodes. **Journal of Power Sources**, v. 177, p. 111–122, 2008.

LI, S.; GE, L.; GU, H.; ZHENG, Y.; CHEN, H.; GUO, L. Sinterability and electrical properties of ZnO-doped Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{1.9} electrolytes prepared by an EDTA–citrate complexing method. **Journal of Alloys and Compounds**, , v. 509, p. 94–98, 2011.

LIU, Z.; HAN, M.; MIAO, W. Preparation and characterization of graded cathode La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}. **Journal of Power Sources**, 173, p 837–841, 2007.

LU, Z.; HARDY, J.; TEMPLETON, J.; STEVENSON, J. New insights in the polarization resistance of anode-supported solid oxide fuel cells with La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ cathodes. **Journal of Power Sources**, v.196, p. 39–45, 2011.

MADI, H.; DIETHELM, S.; VAN HERLE, J.; PETIGNY, N. Effect of Steam to Carbon Ratio on Degradation of Ni-YSZ Anode Supported Cells. **Solid Oxide Fuel Cells**. v. 13, p. 1517-15-25, 2013.

MALZBENDER, J.; ZHAO, Y.; BECK, T. Fracture and creep of glass-ceramic Solid Oxide Fuel Cell sealant materials. **Journal of Power Sources**, v. 246, p. 574-580, 2014.

MARCOMINI, R. F. Efeito do teor de ZnO na microestrutura e condutividade elétrica das fases zircônia dopada com ítria (ZrO₂-Y₂O₃) e céria dopada com gadolína (CeO₂-Gd₂O₃) e nos compósitos (ZrO₂-Y₂O₃)/ (CeO₂-Gd₂O₃) e (ZrO₂-Y₂O₃)/ZnO. Tese em Engenharia de Materiais e Metalúrgica UFSCAR, São Carlos, 2012.

MARINHA, D. ; HAYDB, J.; DESSEMONDA, L.; IVERS-TIFFÉE, E.; DJURADOA, E. Performance of(La,Sr)(Co,Fe)O_{3-x} double-layer cathode films for intermediate temperature solid oxide fuel cell. **Journal of Power Sources**. v. 196, p. 5084–5090, 2011.

MAT, A.; TIMURKUTLUK, B.; TIMURKUTLUK, C.; KAPLAN, Y, Effects of ceramic based pastes on eletrochemical performance of Solid Oxide Fuel Cells. **Ceramics International**, v. 40, p. 8575-8583, 2014.

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

CAPÍTULO 8: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

MOGENSEN, A.; GRUNWALDT, J. D.; HENDRIKSEN, P. V.; DAM-JOHANSEN, K.; NIELSEN, J. U. Internal Steam Reforming in Solid Oxide Fuel Cells: Status and Opportunities of Kinetic Studies and Their Impact on Modelling. **Journal of Power Sources**. v. 196, p. 25-38, 2011.

MUECKE, U. P.; AKIBA, K.; INFORTUNA, A.; SALKUS, T.; STUS, N. V.; GAUCKLER, L. J. Electrochemical performance of nanocrystalline nickel/gadolinia-doped ceria thin film anodes for solid oxide fuel cells. **Solid State Ionics**, v. 178, p. 1762–1768, 2008.

MURATA, K.; FUKUI, T.; ABE, H.; NAITO, M.; NOGI, K.. Morphology control of La(Sr)Fe(Co)O_{3-δ} cathodes for IT-SOFCs. **Journal of Power Sources**. v. 145, n. 2, p. 257-261, 2005.

NESARAJ; SAMSON, A. Recent developments in solid oxide fuel cell technology – a review. **Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 69, n. 03, p169-176, 2010.

NIE, L.; LIU, J.; ZHANG, Y.; LIU, M. Effects of pore Formers on Microstructure and Performance of Cathode Membranes for Solid Oxide Fuel Cells. **Journal of Power Sources**. v. 196, p. 9975-9979, 2011.

NIEA, L.; LIUA, J.; ZHANGB, Y.; LIUC, M. Effects of pore formers on microstructure and performance of cathode membranes for solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 196, p. 9975– 9979, 2011.

Norma ASTM C20 – 00 (Reapproved 2010) Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water

Norma ASTM **C830 – 00 (Reapproved 2011)** Standard Test Methods for Apparent Porosity, Liquid Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Refractory Shapes by Vacuum Pressure

PALMA, V. ; CASTALDO, F. ; CIAMBELLI, P. ; IAQUANIELLO, G. ; CAPITANI, G. On the Activity of Bimetallic Catalysts for Ethanol Steam Reforming. **Journal of Hydrogen Energy**. v. 38, p. 6633-6645, 2013.

CAPÍTULO 8: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

PANDOLFELLI, V. C. et al. **Dispersão e empacotamento de partículas**: Princípios e aplicações em processamento cerâmico. São Paulo: Fazendo arte, 2000. 224p.

PATCHARAVORACHOT, Y.; ARPORNWICHANOP, A.; CHUACHUENSUK, A. Electrochemical study of a planar solid oxide fuel cell: Role of support structures. **J. Power Sources**, v. 177, n. 2, p.254-261, 2007.

Pereira, Girlaine de Castro Oliveira. **Preparação e Caracterização de anodo Ni/YSZ com aplicação em Pilhas a Combustível de Óxido Sólido**. Dissertação (Dissertação em Química) UFMG, Belo Horizonte, 2013.

PHAM, A. Q. et al. Method of fabrication of high power density Solid Oxide Fuel Cells. US. Pat. 7, 4222, 766 B2, 2008.

PICCARDO, P.; AMENDOLA, R.; FONTANA, S.; CHEVALIER, S.; CABOCHES, G.; GANNON, P. Interconnect materials for next-generation solid oxide fuel cells. **J. of Applied Electrochemistry**, v. 39, n. 4, p. 545-551, 2009.

RAMOS, I. A. C.; MONTINI, T.; LORENZUT, B.; TROIZNI, H.; GENNARI, F. C.; GRAZIANI, M.; FORNASIERO, P. Hydrogen Production From Ethanol Steam Reforming on M/CeO₂/YSZ (M = Ru, Pd, Ag) Nanocomposites. **Catalysis Today**. v. 180, p. 96-104, 2012.

Rayment, C.; Sherwin, S. **Introduction To Fuel Cell Technology**. Department Of Aerospace And Mechanical Engineering University Of Notre Dame, U.S.A, 156p, 2003.

Richter, J.; Holtappels, P.; Graule, T.; Nakamura, T.; Gauckler, L. Materials design for perovskite SOFC cathodes. **Monatsh Chem**, v. 140, p. 985–999, 2009.

ROY, P. S.; PARK, N.; KIM, K. Metal Foam-supported Pd-Rh Catalyst for Steam Methane Reforming and its Application to SOFC Fuel Processing. **Journal of Hydrogen Energy**. v. 39, p. 4299-4310, 2014.

SANTOS, J. A. F.; KLEITZ, M.; MATENCIO, T.; DOMINGUES, R. Z. Evaluation of the Electrode/Electrolyte contact Quality in Solid Oxide Fuel Cells. **Electrochimica Acta**. v. 60, p. 224-229, 2012.

CAPÍTULO 8: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

SANTOS, Jacqueline Amanda Figueiredo dos. **Elaboração e caracterização de La_{1-x}Sr_xCo_yFe_{1-y}O_{3-d} para catodo de Pilhas a Combustível de Óxido Sólido**. Dissertação (Dissertação em Química) UFMG, Belo Horizonte, 2011

SADYKOV, V.; MEZENTSEVA, N.; ALIKINA, G.; BUNINA, R.; PELIPENKO, V.; LUKASHEVICH, A.; TIKHOV, S.; USOLTSEV, V.; VOSTRIKOV, Z.; BOBRENOK, O.; SMIRNOVA, A.; ROSS, J.; SMORYGO, O.; RIETVELD, B. Nanocomposite Catalysts for Internal Steam Reforming of Methane and Biofuels in Solid Oxide Fuel Cells: Design and Performance. **Catalysis Today**. v. 146, p. 132-140, 2009.

SCHRAMM, Gebhard. **Reologia e reometria: fundamentos teóricos e práticos**. Editora Artliber, 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.

SUN, C.; HUI, R.; ROLLER, J. Cathode materials for solid oxide fuel cells. a review. **J Solid State Electrochem**, v.14, p1125–1144, 2010.

SINGHAL, S.C.; KENDALL, K. **High temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design, and applications**. Oxford, UK.: Ed. Elsevier Science Ltd, 2003.

TAO, S. W.; WU, Q. Y.; PENG, D. K.; MENG, G. Y. Electrode Materials for Intermediate Temperature Proton-conducting Fuel Cells. **Journal of Applied Electrochemistry**. v. 30, p. 153-157, 2000.

TARANCON, A. Strategies for lowering solid oxide fuel cells operating temperature. **Energies**, v.2, p. 1130-1150, 2009.

TAROCO, H.A.; BASAGLIA, R. M. F.; DOMINGUES, R. Z.; BRANT, M. C.; MATENCIO, T. Propriedades reológicas e microestruturais de eletrólito de ZrO₂/Y₂O₃. **Revista Matéria**, v. 13, n. 3, p. 480 – 487, 2008.

TARÔCO, Hosane Aparecida. **Elaboração de filmes de YSZ e caracterização eletroquímica de pilha a combustível de óxido sólido suportada pelo anodo**. Tese (Tese em Química) UFMG, Belo Horizonte, 2009

CAPÍTULO 8: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

TAROCCO, H. A., SANTOS, J. A. F., DOMINGUES, R. Z., MATENCIO, T. **Ceramic Materials for Solid Oxide Fuel Cells**. In: *Advances in Ceramics - Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications* ed. Rijeka : Intech Open Access Publisher, p. 423-446, 2011.

TSOGA, A., NAOUMIDIS, A., STÖVER, D. Total electrical conductivity and defect structure of ZrO –CeO –Y O –Gd O solid solutions. **Solid State Ionics**, v. 135, p. 403–409, 2000.

UHLENBRUCK, S.; MOSKALEWICZ, T.; JORDAN, N.; PENKALLA, H.-J.; BUCHKREMER, H. P. Element interdiffusion at electrolyte–cathode interfaces in ceramic high temperature fuel cells. **Solid State Ionics**, v. 180, n. 4-5, p. 418- 423, 2009.

VENANCIO, S. A.; GUTIERRES, T. F.; SARNUF, B. J. M.; MIRANDA, P. E. V. Direct Oxidation of Ethanol in SOFC anodes. v. 13, ed. 3, p. 560-568, 2008.

WANG, Z.; HASHIMOTOB, S.; MORIC, M. Investigation of Co Doped CGO Buffer Layer for Intermediate-temperature SOFC. **ECS Transactions**. v. 16, n. 51, p. 203-210, 2009.

WANG, D.; WANG, J.; HE, C.; TAO, Y.; XU, C.; WANG, W. G. Preparation of a Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-δ} interlayer for intermediate-temperature solid oxide fuel cells by spray coating. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 505, p.118–124, 2010.

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

WEIL, K. S. The State-of-the-art in Sealing Technology for Solid Oxide Fuel Cells. **Journal of Materials**. v. 58, p. 37-44, 2006.

WINCEWICZ, K. C.; COOPER, J. S. Taxonomies of SOFC Material and Manufacturing Alternatives. **Journal of Power Sources**. v. 140, p. 280-296, 2005.

WRIGHT G. J.; YEOMANS, J. A. The influence of screen-printing parameters on the microstructure and gas permeance of a zirconia electrolyte. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 779-785, 2008.

WU, J.; LIU, X. Recent Development of SOFC Metallic Interconnect. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 26., n. 4, p. 293–305, 2010.

CAPÍTULO 8: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ZHAO, Y.; XIA, C.; JIA, L.; WANG, Z.; LI, H.; YU, J.; LI, Y. Recent progress on Solid Oxide Fuel Cell: Lowering temperature and utilizing non-hydrogen fuels. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 16498-16517, 2013.

ANEXOS



Anexo 2 – Artigo publicado

J Solid State Electrochem
DOI 10.1007/s10008-016-3241-4



ORIGINAL PAPER

Influence of cathode functional layer composition on electrochemical performance of solid oxide fuel cells

Antônio de Pádua Lima Fernandes¹ · Eric Marsalha Garcia² ·
Rubens Moreira de Almeida¹ · Hosane Aparecida Taroco² ·
Edyth Priscilla Campos Silva¹ · Rosana Zacarias Domingues¹ · Tulio Matencio¹

Received: 30 September 2015 / Revised: 27 April 2016 / Accepted: 8 May 2016
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2016

Abstract In this work, anode-supported solid oxide fuel cells (SOFC) were tested with a yttria-stabilized zirconia (YSZ) (8 mol% Y_2O_3 - ZrO_2)/gadolinium-doped ceria (GDC) ($Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$) bilayer electrolyte and two lanthanum strontium cobalt ferrite (LSCF) composition as functional cathode layer: $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (LSCF 1) and $La_{0.60}Sr_{0.40}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ (LSCF 2). The functional cathode layers were made of 50 % (w/w) LSCF and 50 % (w/w) GDC. Microstructural characterization was performed by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and power measurements were performed under oxygen and hydrogen atmospheres. The microscopy studies showed that the LSCF 2 functional layer is more uniform and adherent to the electrolyte and the cathode collector than the LSCF 1 functional layer, which has cracks, chips, and lower adhesion. The use of the LSCF 2 layer allowed an approximately 25-fold reduction in ohmic resistance ($0.06 \Omega \text{ cm}^{-2}$) compared with the LSCF 1 layer ($1.5 \Omega \text{ cm}^{-2}$). The power measurements showed a considerable increase in the power cell using LSCF 2 (approximately 420 mW cm^{-2}) compared with the power cell using LSCF 1 (approximately 180 mW cm^{-2}).

Keywords SOFC · LSCF · Interface · Electrochemical performance · Cathode · Functional layer

✉ Tulio Matencio
tmatencio@ufmg.br

¹ Department of Chemistry, Federal University of Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, Brazil

² DECEB, Federal University of São João del-Rei (UFSJ), Sete Lagoas, Brazil

Introduction

Solid oxide fuel cells (SOFC) are devices that transform the chemical energy of a fuel directly into electricity, typically with a good energy efficiency of around 75 % [1–4]. The use of hydrogen as a fuel implies the absence of CO_2 emissions and other pollutants, and fuel cells are therefore considered a clean energy technology [1–4]. SOFCs are typically composed of solid anode and cathode electrodes separated by a dense electrolyte layer composed commonly by an ion conductive ceramic oxide such as Y_2O_3 stabilized with ZrO_2 (YSZ) or Ce and Ga oxide GDC [4]. The use of these materials requires operating temperatures above 800°C in order to provide the desired cell power. Reducing this operating temperature is important in enabling the use of lower cost materials, to reduce occurrence of undesired reactions, to reduce the time required for device initialization, and to decrease the thermal stress between fuel cell components [2]. However, the operation of SOFCs at lower temperatures increases the role of electrode polarization in relation to ionic transport, which is a great limiting factor for overall cell performance. Moreover, the decrease in operating temperature increases the activation energy for O_2 reducing in cathode, making this process the reaction determinant step for SOFC operation. [3, 4]. Thus, to minimize the ohmic loss in SOFC operation, many papers are devoted to research new cathode materials that operate efficiently at lower temperatures [6, 7]. The cathode must have an appropriate chemical composition to obtain the ideal microstructure, particularly in the cathode-electrolyte interface [8–11]. The cobalt-containing oxide phases with ABO_3 perovskite structure have great electrochemical activity under the SOFC cathodic conditions [4]. In this sense, the perovskite oxide $La_{(1-y)}Sr_yCo_{(1-x)}Fe_xO_{3-\delta}$ (LSCF) have attracted great attention due to their high mixed electronic–ionic conduction, becoming a promising candidate to cathode for

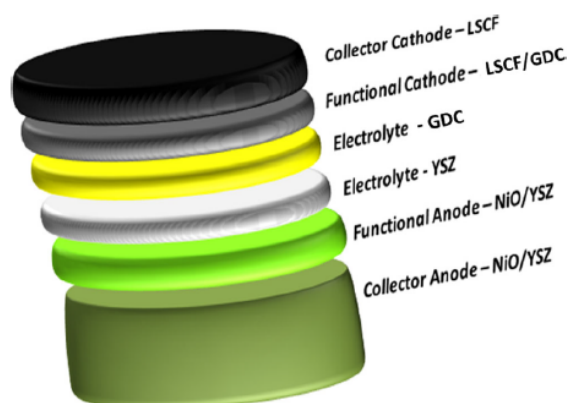


Fig. 1 Schematization of fuel cell layout used in this work

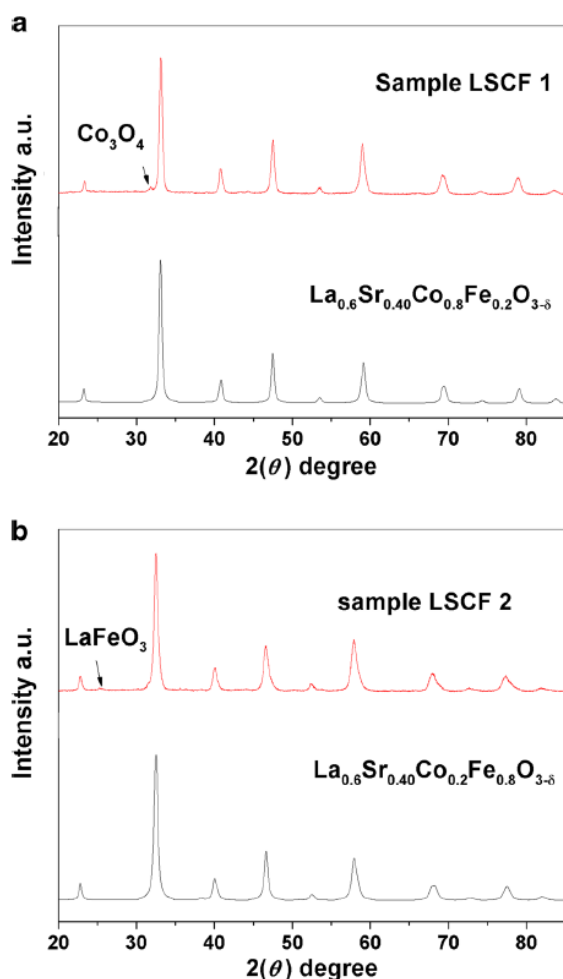


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of LSCF 1 (a) and LSCF 2 (b) powders

intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFC) [5]. Moreover, it is reported that the electrical conductivity of the $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ reaches 300 Scm^{-1} at $600 \text{ }^\circ\text{C}$ in O_2 atmosphere [5]. One alternative that has been widely used to improve LSCF performance is the inclusion of a functional layer between the cathode and electrolyte with reduced thickness and a different microstructure compared to the cathode current collector [12, 13]. The deposition of a functional layer can be achieved using various techniques, which are selected according to the desired layer thickness [14, 15]. In the literature, we find work by Hildenbrand and coworkers describing the improvement obtained in a $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ cathode after adding a $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ functional layer deposited by pulsed laser [16, 17]. Dumaisnil and coworkers recently conducted a study on a thin layer (700 nm thick) of LSCF deposited between a $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ electrolyte and LSCF cathode [18]. Compared with the $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM), the most commonly used material for cathodes, the $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, presents itself as a potential candidate for use as a collector and functional cathode because it has both electronic and ionic conductivity [19]. Generally, ionic and electronic conductivity and catalytic activity increase when x increases and y decreases, whereas chemical compatibility with the electrolyte and the thermal expansion coefficient have the opposite trend [20, 21]. Although the electronic LSCF conductivity is high, the conductivity of oxygen ions is very low (approximately 0.01 S cm^{-1} at $700 \text{ }^\circ\text{C}$) [22]. Conversely, the ionic conductivity of the most common electrolyte (8YSZ) is approximately 0.02 S cm^{-1} [23]. This difference becomes more significant at lower temperatures. Thus, if LSCF is used as cathode material, the electrochemical reaction is limited to the region of the cathode/electrolyte interface, which leads to an increase in the cathode polarization resistance. To increase the ionic conductivity of the cathode, an interesting alternative would be to add a conductor of oxygen ions, such as ceria doped with gadolinium (GDC), into the functional layer and change the LSCF composition used in this layer [24, 25].

In this work, anode-supported solid oxide fuel cells containing a cathode functional layer of LSCF will be tested using two different compositions, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF 1) and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF 2). The cathode functional layers were made of 50 % (w/w) LSCF and 50 % (w/w) GDC. The functional layers were deposited by screen printing and reached an average thickness of $10 \text{ }\mu\text{m}$. A screen printing method was chosen because it has a relatively low cost, is easy to operate, is highly reproducible, and can be used on a large scale. To investigate the influence of LSCF composition, we used button cells supported by a nickel oxide-

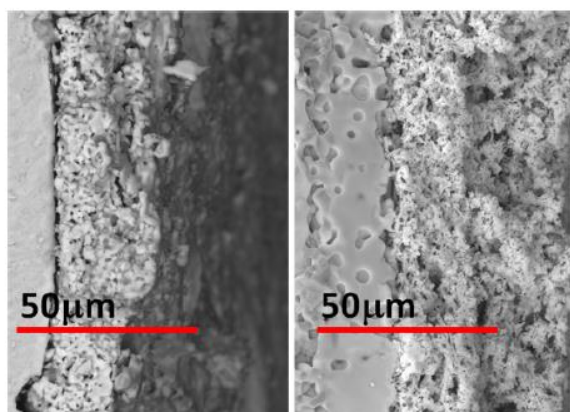


Fig. 3 Scanning electron microscopy of interface between GDC and the LSCF 1 functional layer (a) and LSCF 2 functional layer (b)

Ytria-stabilized zirconia (NiO-YSZ) anode covered with a 10- μm layer of YSZ electrolyte and 10- μm layer of GDC electrolyte to prevent a reaction between zirconia YSZ and lanthanum strontium or LSCF [25].

Methodology

For this study, NiO-YSZ anode-supported fuel cells were prepared, and two electrolyte layers were deposited on the support, one with YSZ (with a thickness of 10 μm) and the other with CGD (with a thickness of 10 μm). Functional and collector cathodes were then deposited. Figure 1 shows the details of the different layers forming the fuel cell.

Anode and electrolyte preparations

The anode was prepared using a tape casting technique [26]. Pellets were produced with a 2.0-cm diameter and were 1.0 mm thick. These pellets were sintered at 1200 $^{\circ}\text{C}$. The electrolyte YSZ was deposited by spray coating using a suspension prepared from synthetic powder Tosoh (Japan); 12 overlapping layers were used to obtain the desired thickness. The deposited film was then sintered at 1500 $^{\circ}\text{C}$ [27]. After sintering, a 10- μm GDC layer was deposited using the same deposition and sintering procedures and parameters as for the first electrolyte. The GDC suspension used was also prepared from commercial powders (Fuel Cell Materials). To ensure a better densification, 1.0 % of Zn powder was added to GDC. The procedure used in this addition is detailed in the literature. [28].

LSCF preparation

The two LSCF powder compositions were synthesized through a citrate route using nitrates of the metals as starting

components in molar proportions according to each composition. The suspensions of LSCF 1 and LSCF 2 used for the production of the functional layer were prepared from a mixture of 50 % by mass of LSCF powder and 20 % of commercial GDC powder homogenized with ethyl cellulose, alpha terpineol, and isopropanol using a ball mill for 5 h. The functional cathode films were then deposited by screen printing on the Ni-YSZ anode support containing YSZ and GDC layers

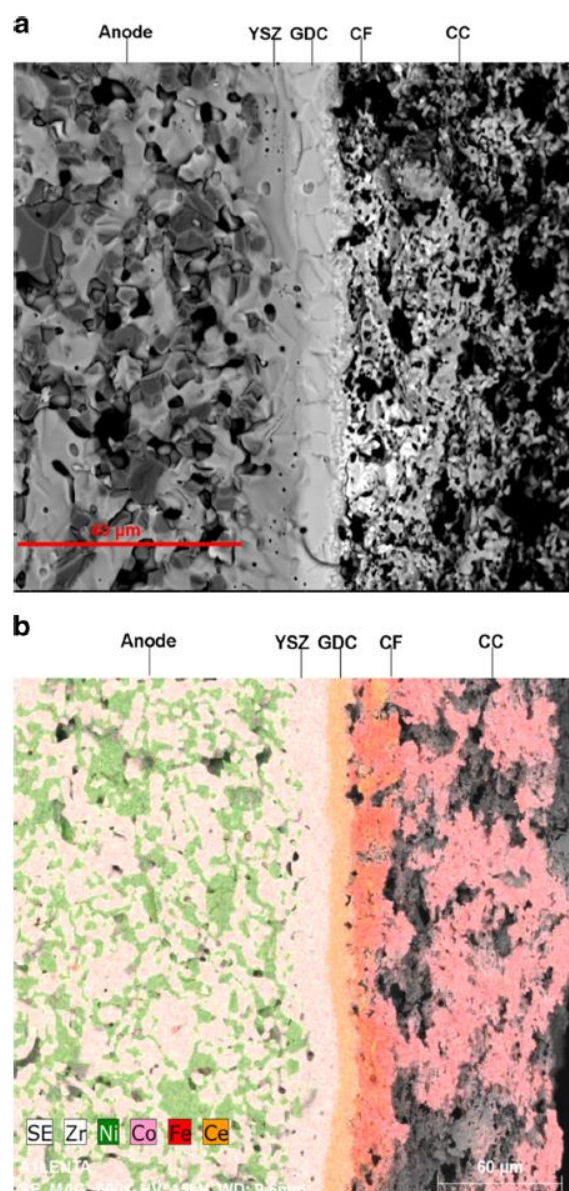


Fig. 4 (a) Scanning electron microscopy of the optimized fuel cell (b) EDS image of the LSCF 2 functional layer (CF) and the LSCF 1 collector layer (CC)

using a pressure of 2.0 bar and squeegee speed of 70 mm sec^{-1} . Four layers were deposited to obtain the desired film thickness. In all of the studied fuel cells, LSCF 1 powder was used to produce the cathode collector. The suspension used for the LSCF 1 layer collector was produced from 60 % LSCF 1 by mass homogenized with ethyl cellulose, alpha terpineol, and isopropanol using a ball mill for 4 h. The cathode collector films were deposited by screen printing using the same parameters as for the functional layer except that the desired thickness was obtained with the deposition of 20 layers. The area of the cathodes was 0.75 cm^2 .

Scanning electron microscopy

The cathode surface films, the interface between cathode and electrolyte layers, and the cathode porosity films were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) images collected using a QUANTA Microscope Model 200 RL. Energy dispersive scanning (EDS) images were used to verify the densification efficiency of the GDC electrolyte and thus precluded the migration of strontium into the YSZ electrolyte.

Electrochemical measurements

All electrical tests were made using a NorECs[®] cell electrical measurement. The impedance and electrical measurements were performed using a PGSTAT AUTOLAB 302 with a FRA impedance module and FRA and GPES software. The electrochemical impedance spectroscopy measurements were performed in the frequency range from 10^5 to 10^{-2} Hz with an AC amplitude of 10 mV. All experimental measurements were performed between 650 and 850 °C at a flow rate of 85 ml min^{-1} for H_2 at the anode and 120 ml min^{-1} for O_2 at

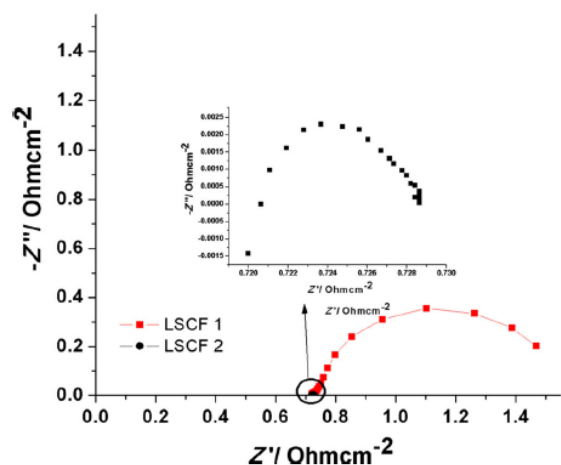


Fig. 5 Nyquist plot for LSCF 1 and LSCF 2 functional layers

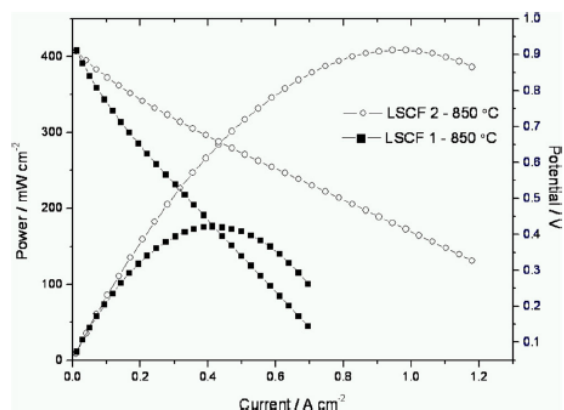


Fig. 6 Power density at 850 °C of fuel cells with LSCF 1 and LSCF 2 functional layers

the cathode. N_2 at a flow rate of 50 ml min^{-1} was used as the H_2 carrier.

Result and discussion

LSCF 1 and LSCF 2 powders characterization

LSCF powders were characterized by X-ray diffraction. Diffraction patterns, shown in Fig. 2, show that both LSCF powders were satisfactorily obtained and that the route chosen is suitable for synthesis. Both starting powders (LSCF 1 and 2) are not single-phase. The phase impurities may substantially affect electrochemical properties and stability. Thus, the Rietveld refinement was made using the Fullprof[®] software. The LSCF 1 has 94 % of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ and 6 % of Co_3O_4 . By the other hand, the LSCF 2 has around 99 % of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ and 1 % of LaFeO_3 .

Figure 3 shows the interface between GDC and the LSCF 1 and LSCF 2 functional layer. The LSCF 1 layer has few pores, which creates a barrier to oxygen diffusion. It is also possible to see that the adhesion of this layer to the electrolyte is unsatisfactory, causing detachment of the functional layer and thus increasing the cell polarization resistance. The distinct microstructure and adhesion can be explained by thermal expansion coefficient (TEC) in each LSCF composition [29]. The partial substitution of Co by Fe promotes a decrease in the TEC value. For $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF 1), the value of TEC is $15.97 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ and for $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF 2) the TEC is $13.19 \text{ } 15.97 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [30]. Considering that the TEC for CGD is around $\sim 12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, the composition LSCF 2 is more compatible, which results in a better adhesion [31].

The LSCF 2 layer has a porosity greater than the LSCF 1 layer, favoring the diffusion of oxygen, and the change in the

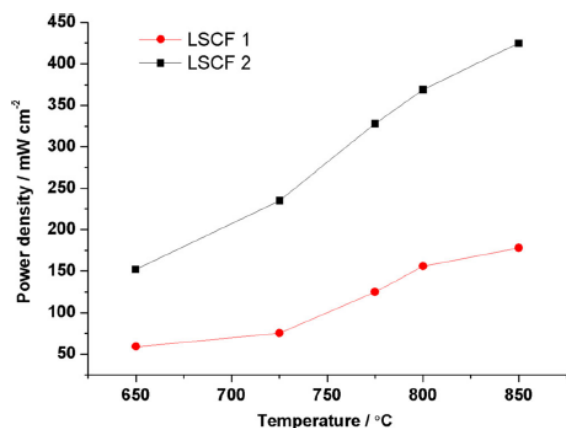


Fig. 7 Power density measurements versus temperature of fuel cells with LSCF 1 and LSCF 2 functional layers

composition leads to better adhesion of the functional layer, decreasing the resistance polarization (Fig. 3).

Figure 4a shows a fuel cell produced with a functional LSCF 2 cathode 2 and a collector LSCF 1 cathode (optimized cell). The picture clearly shows all layers constituting the fuel cell. All layers exhibit good adhesion at the interfaces, and there is a considerable difference in porosity between the functional layers and the cathode collector without any deficiency in the adhesion between them. Figure 4b shows the chemical map (EDS image) of an entire fuel cell, demonstrating that there is no migration of elements from the cathode toward the YSZ electrolyte, which could result in the formation of insulating layers. This fact proves the effectiveness of the zinc presence to the CGG densification.

Electrochemical measurements

The electrochemical performance of the fuel cells was tested and compared. From electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements, it was possible to evaluate the polarization resistance alteration due to the change in composition of the cathode functional layer. Figure 5 shows EIS measurements at 850 °C carried out in the open circuit potential of the fuel cell produced with LSCF 1 and LSCF 2 functional layers. In both cases, the best electrical circuit adjusted for experimental result was $LR_e(R_pQ)$, where L is the inductor element, Q is the constant phase element, R_e is the ohmic resistance of electrolyte, and R_p is the polarization resistance of anode and cathode reactions [32–34]. The ohmic resistance associated with the electrolyte ionic conductivity is of the same order (approximately $0.72 \Omega \text{ cm}^{-2}$) for both samples. For the LSCF 1 and LSCF 2 functional layers, the polarization resistance was approximately 1.5 and $0.06 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$, respectively. The same conditions were adopted in two experiments, varying only the composition of the functional layer. Thus, even that the R_p comprises the anode, cathode, and electrolyte

contributions, any change in the resistance polarization is mainly related to the charge transfer of O_2 reduction because only cathode composition was changed. The greatest R_p obtained for LSCF 1 must be related to their low adhesion to electrolyte (Fig. 3a).

The improved performance after the change in the composition of the functional cathode is quite clear. The polarization resistance was reduced by a factor of 25, which proves that this configuration leads to a functional layer microstructure that allows for better diffusion of oxygen and increased grip on the electrolyte, favoring an increase of three phase boundary regions (TPB).

Figure 6 shows the power density measurement diagram obtained at 850 °C for the studied fuel cells. The cell produced with the LSCF 2 functional layer has a maximum power density of approximately 410 mW cm^{-2} whereas the maximum power density of the other fuel cell was approximately 180 mW cm^{-2} .

Figure 7 shows power density measurements versus temperature of the fuel cells. At all temperatures, measurement of the fuel cell with LSCF 2 functional cathode layer clearly confirms that it has the best performance. The LSCF 1 fuel cell had a maximum output power density of approximately $180 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ at 850 °C whereas the other fuel cell at this same temperature had a maximum output power density of approximately 420 mW cm^{-2} .

Conclusions

The influence of the change in the composition of the material used as a functional cathode of a SOFC in their electrochemical and microstructural properties was investigated. The change in LSCF powder composition modifies the porosity of the functional layer and improves its adhesion to the CGD electrolyte. The electrochemical cell performance improved significantly, with a decrease by a factor of approximately 25 in the cell polarization resistance, which can be attributed to the fact that the modified cell microstructure in the functional layer allows for better diffusion of oxygen and increases the grip of the electrolyte favoring an increase in the regions of TPB. An improvement in power density performance of the fuel cell was observed over the whole temperature range studied.

Acknowledgments The authors acknowledge UFMG (Pró-Reitoria de Pesquisa), CNPq (project: 407186/2013-1 and 472767/2013-5), CAPES, FAPEMIG, and CEMIG for financial support and the Center of Microscopy at the Universidade Federal de Minas Gerais for providing the equipment and technical support for experiments involving electron microscopy.

References

- Zhang X, Chan SH, Li G, Ho HK, Li J, Feng Z (2010) A review of integration strategies for solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 195:685–702
- Zhao Y, Xia C, Jia L, Wang Z, Li H, Yu J, Li Y (2013) Recent progress on solid oxide fuel cell: lowering temperature and utilizing non-hydrogen fuels. *Int J Hydrog Energy* 38(36):16498–16517
- Ivers-Tiffée E, Weber A, Herbrist D (2001) Materials and technologies for SOFC-components. *J Eur Ceram Soc* 21:1805–1811
- Tsipis EV, Kharton VV (2008) Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review. I. Performance-determining factors. *J Solid State Electrochem* 12:1039–1060
- Xi X, Kondo A, Kozawa T, Naito M (2016) LSCF–GDC composite particles for solid oxide fuel cells cathodes prepared by facile mechanical method. *Adv Powder Technol* 27:646–651
- Tsipis EV, Kharton VV (2008) Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review. II. Electrochemical behavior vs. materials science aspects. *J Solid State Electrochem* 12:1367–1391
- Tsipis EV, Kharton VV (2011) Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review. III. Recent trends and selected methodological aspects. *J Solid State Electrochem* 15:1007–1040
- Adler SB (2004) Factors governing oxygen reduction reaction in solid oxide fuel cell cathodes. *Chem Rev* 104:4791–4843
- Setevich CF, Mogni LV, Caneiro A, Prado FD (2012) Optimum cathode configuration for IT-SOFC using $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ and $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$. *Int J Hydrog Energy* 37:4895–4901
- McCoppin J, Young D, Reitz T, Maleszewski A, Mukhopadhyay S (2011) Solid oxide fuel cell with compositionally graded cathode functional layer deposited by pressure assisted dual-suspension spraying. *J Power Sources* 196:3761–3765
- Huang B, Zhu X, Nie H, Niu Y, Li Y, Cheng N (2013) Comparison of the electrochemical properties of impregnated and functionally gradient $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ – $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_2$ composite cathodes for solid oxide fuel cell. *J Power Sources* 235:20–28
- Haanappel VAC, Jordan N, Mai A, Mertens J, Serra JM, Tietz F, et al. (2009) Advances in research, development, and testing of single cells at forschungszentrum jülich. *J Fuel Cell Sci Technol* 6:021302
- Tanner CW, Fung KZ, Virkar AV (1997) The effect of porous composite electrode structure on solid oxide fuel cell performance. *J Electrochem Soc* 144(1):21–30
- Rieu M, Sayers R, Laguna-Bercero MA, Skinner SJ, Lenormand P, Ansart F (2010) Investigation of graded $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ cathodes to improve SOFC electrochemical performance. *J Electrochem Soc* 157(4):B477–B480
- Woolley RJ, Skinner SJ (2014) Functionally graded composite LaNiO and LaNiO solid oxide fuel cell cathodes. *Solid State Ionics* 255:1–5
- Hildenbrand N, Boukamp B, Nammensma P, Blank D (2011) Improved cathode/electrolyte interface of SOFC. *Solid State Ionics* 192:12–15
- Hildenbrand N, Nammensma P, Blank DHA, Bouwmeester HJM, Boukamp BA (2013) Influence of configuration and microstructure on performance of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ IT-SOFC cathodes. *J Power Sources* 238:442–453
- Dumaisnil K, Fasquelle D, Mascot M, Rolle A, Roussel P, Minaud S, et al. (2014) Synthesis and characterization of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ films for solid oxide fuel cell cathodes. *Thin Solid Films* 553:89–92
- Hwang HJ, Moon JW, Lee S, Lee EA (2005) Electrochemical performance of LSCF-based composite cathodes for intermediate temperature SOFCs. *J Power Sources* 145:243–248
- Mineshige A, Izutsu J, Nakamura M, Nigaki K, Abe J, Kobune M (2005) Introduction of A-site deficiency into $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ and its effect on structure and conductivity. *Solid State Ionics* 176:1145–1149
- Tai LW, Nasrallah MM, Anderson HU, Sparlin DM, Sehnlin SR (1995) Structure and electrical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ part 2. The system $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics* 76:273–283
- Tu HY, Takeda Y, Imanishi N, Yamamoto O (1999) $\text{Ln}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd}$) for the electrode in solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* 117:277–281
- Skinner SJ, Kilner JA (2003) Oxygen ion conductors. *Mater Today* 6:30–37
- Baon F, Jiabao Y, Xiaochao Y (2011) The ionic conductivity, thermal expansion behavior, and chemical compatibility of $\text{La}_{0.54}\text{Sr}_{0.44}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ as SOFC cathode material. *Solid State Sci* 13:1835–1839
- Chiba R, Tabata Y, Komatsu T, Orui H, Nozawa K, Arakawa M, et al. (2008) Property change of a $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ cathode in the initial current loading process and the influence of a ceria interlayer. *Solid State Ionics* 178(31–32):1701–1709
- Dissertações e teses by autor (2014), Minas Gerais, Brazil <http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/handle/1843/SFSA-9M4N6G>
- Santos JAF, Kleitz M, Matencio T, Domingues RZ (2012) Evaluation of the electrode/electrolyte contact quality in solid oxide fuel cells. *Electrochim Acta* 60:224–229
- Fu CJ, Liu QL, Chan SH, Ge XM, Pasciak G (2010) Effects of transition metal oxides on the densification of thin-film GDC electrolyte and on the performance of intermediate-temperature SOFC. *Int J Hydrog Energy* 35:11200–11207
- Ullmann H, Trofimenko N, Tietz F, Stöver D, Ahmad-Khanlou A (2000) Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes. *Solid State Ionics* 138(1–2):79–90
- Kuhma M, Hashimoto S, Sato K, Yashiro K, Mizusaki J (2013) Thermo-chemical lattice expansion in $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics* 241:12–16
- Jiang T, Wang Z, Ren B, Qiao J, Sun W, Sun K (2014) Compositionally continuously graded cathode layers of $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Fe}_{0.91}\text{Al}_{0.09})\text{O}_3$ and of $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_2$ by wet powder spraying technique for solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 247:858–864
- Kim J, Kim G, Moon J, Park Y, Lee W, Kobayashi K, Nagai M, Kim C (2001) Characterization of LSM-YSZ composite electrode by ac impedance spectroscopy. *Solid State Ionics* 143:379–389
- Barbucci A, Carpanese P, Cerisola G, Viviani M (2005) Electrochemical investigation of mixed ionic/electronic cathodes for SOFCs. *Solid State Ionics* 176:1753–1758
- Garcia EM, Tarôco HA, Matencio T, Domingues RZ, dos Santos JAF (2012) Electrochemical study of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ during oxygen evolution reaction. *Int J Hydrog Energy* 37:6400–6406

Anexo 3 – Artigo publicado

Waste Management 46 (2015) 497–502



Contents lists available at ScienceDirect

Waste Management

journal homepage: www.elsevier.com/locate/wasman

Development of non-enzymatic glucose sensor using recycled cobalt from cell phone Li-ion batteries

Siclele A. Gonçalves^a, Eric M. Garcia^{a,*}, Hosane A. Taroco^a, Rodrigo G. Teixeira^a, Kassílio J. Guedes^a, Honória F. Gorgulho^b, Patrícia B. Martelli^b, Antônio P.L. Fernandes^c^a University of São João Del Rei – Sete Lagoas Campus/DECEB, MG 424- Km 45, Sete Lagoas, MG 35701-970, Brazil^b University of São João Del Rei/DCNAT, Praça Dom Helvecio 74, Fábricas, São João Del Rei, MG 36301-160, Brazil^c Federal University of Minas Gerais, Department of Chemistry, Av. Antônio Carlos, 6627, Minas Gerais, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:
Received 8 August 2015
Accepted 19 August 2015
Available online 28 August 2015

Keywords:
Recycling
Li-ion batteries
Cobalt
Electrodeposition
Glucose sensor

ABSTRACT

This article aims to present an alternative to recycling of spent Li-ion batteries applied to electrochemical sensor manufacturing. The cobalt, from cathode of Li-ion batteries, was recovered by electrodeposition onto AISI 430 stainless steel substrate and applied as glucose sensor. The composition of cathode utilized was obtained by AAS measures and corresponds to $\text{LiNi}_{0.40}\text{Co}_{0.60}\text{O}_2$. Despite this composition, in the cobalt electrodeposition onto AISI 430 stainless steel the Ni is less of 1.7% (w/w) due the anomalous electrodeposition. The sensitivity of cobalt electrode for glucose detection is $70.2 \mu\text{A}/\text{mmol cm}^2$ and the linear range is 1–10 mmol/L. This result shows that the Co electrodeposited onto AISI 430 stainless steel is a promissory and low-cost non-enzymatic glucose sensor.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The Li-ion battery promoted a great technological revolution in electronic equipment in mid 1991 (Tao et al., 2014). Among the many advantages of Li-ion batteries can be highlighted the high energy density, long lifespan and light weight (Eric et al., 2014; Zhang et al., 2014). The numbers of Li-ion batteries are expressive. In 2012 the Li-ion batteries were responsible for 60% of total portable battery market what corresponds to \$11.8 billion dollars (Eric et al., 2014). The large consumption of mobile phones contributes enormously to circulation of Li-ion batteries in the market. In 2010 consumers of mobile phones overcome 5.2 billions, what is extremely alarming considering the toxic waste generated (Tao et al., 2014). Although the Li-ion batteries are less environmentally harmful than their predecessor NiCd batteries, they still have in their composition potential toxic metals such as Co, Li, Ni and Mn (Joulié et al., 2014; Schneider et al., 2014). Thus, it is extremely necessary scientific studies focused on the recycling of Li-ion batteries (Xihua et al., 2014; Zhang et al., 2013). In this context, the cathode of Li-ion batteries is the part most valuable and the most researched due the cobalt presence in form of LiCoO_2 and $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{O}_2$ (Joulié et al., 2014; Mariana et al., 2015). By other

hand, the metallic cobalt reached US\$ 30.2 kg in 2014 (Barbieri et al., 2014). Moreover, recycling of cobalt is necessary due to its toxicity. The recent studies in animals demonstrated an incidence of alveolar/bronchial neoplasms and pheochromocytomas by exposure to soluble cobalt (Mamta et al., 2015). In literature is described the recycling of Li-ion batteries cathode in the production of pseudocapacitors (Barbieri et al., 2014) and in the production of catalysts for environmental decontamination (Mariana et al., 2015). The recycling process proposed in this study aims the application of cobalt and nickel, obtained from spent cathode, as electrochemical sensor of glucose. Thus, another aspect of the recycling of Li-ion batteries, focused on environmental analytical chemistry can be developed. The electrochemical sensor of glucose has attached much interest over the years due its low cost, response time, sensitivity and selectivity compatible with enzymatic sensors (Fei-Fei et al., 2015; Jiao and Jianbin, 2015). Despite being a current theme, no work proposes the application of recycled Co as glucose sensor. In this way, the aim of this paper is to show the potential application of Co from spent Li-ion battery cathode as glucose sensor. To this end, spent Li-ion battery cathode was dissolved in sulfuric acid for prepare the electrodeposition bath (Jha et al., 2013). The Co was obtained by potentiostatic electrodeposition. The electrochemical behavior of Co in front of glucose was made by cyclic voltammetry and chronoamperometry in NaOH solution.

* Corresponding author.

E-mail address: ericmgmg@hotmail.com (E.M. Garcia).

2. Material and methods

2.1. Preparation and characterization of lixiviation solution of spent cathode of Li-ion batteries

The Li-ion battery was manually dismantled and the spent cathode in tape form was separated. The cathode tape was heated to 200 °C for 5 h to remove organic solvents before use (Li et al., 2010). The spent Li-ion battery cathode tape was scraped from the current collector (Al) for elemental analysis (Fig. 1-a). One battery yielded a powder mass of 8.39 g (Fig. 1-b). The powder was dissolved in 1000 mL of 2.0 M sulfuric acid and 6 mL of H₂O₂ 36% v/v (Fig. 1-c) (Eric et al., 2012; Freitas et al., 2009). In Li-ion batteries the most common binder is polyvinylidene-fluoride (PVDF). This part was included in the manuscript "In Li-ion batteries the most common binder is polyvinylidene-fluoride (PVDF). This compound can act in complexation of Co ions working as additive (Eric et al., 2012). The resulting solution was filtered and analyzed by atomic absorption spectrophotometry (AAS) on a Hitachi-Z 8200 (Fig. 1-d and e). The crystalline structure of the spent Li-ion battery cathode tape was characterized by X-ray diffraction on a 200 B Rotaflex-Rigaku with Cu K_α irradiation, a Co filter, and scanning speed of 0.02° min⁻¹. The morphology of the spent Li-ion battery cathode tape was observed by Field-Emission Scanning Electron Microscopy on a JEOL JXA model 8900 RL.

2.2. Electrochemical measurements

Electrochemical measurements were made using an AUTOLAB PGSTAT 30 power supply. The working electrode was made of AISI 430 stainless steel. The composition of working electrode is shown in the Table 1. The samples were prepared as wire with 0.50 mm in spiral shape. The auxiliary electrode, with an area of 3.75 cm², was

Table 1

The elementary composition of 430 AISI stainless steel obtained by atomic absorption spectrophotometry.

	C	Mn	Si	P	S	Cr	Fe
%(w/w)	0.06	0.02	0.4	0.040	0.030	17.0	Balance

made of platinum. A saturated Ag/AgCl reference electrode was used. The working electrodes were sanded with 600-grit sandpaper before each measurement and washed with distilled water. All the electrochemical measurements were performed without solution agitation, at 25 °C.

2.2.1. Co-Ni electrodeposition onto 430 AISI stainless steel

The voltammetry of 430 AISI stainless steel was realized in lixiviation solution in pH = 2 for determination of better potential for Co and Ni electrodeposition. The scan rate was 50 mV s⁻¹ and the interval of potential was -0.40 V (rest potential) up to -1.50 V (Eric et al., 2012). For electrodeposition of Co-Ni alloy was utilized the potentiostatic method. The stair of potential applied was 0.0 V, 10 s, -1.0 V, 30 s and 0.0 V, 10 s. This experiment was used for charge efficiency ($Q_{\%}$) calculation (Eq. (1)). For preparation of sensor based on Co, the potentiostatic electrodeposition was performed during 1000 s in -1.0 V. The pH of bulk and interface electrode solution varies during electrodeposition due water reduction. However, due to the relatively acidic pH on electrodeposition bath used in this study (pH = 2), the solution not was buffered.

$$Q_{\%} = \frac{\int i_c dt}{\int i_a dt} \times 100 \quad (1)$$

The Ni and Co composition was made by dissolution of electrodeposits in HNO₃ 1 M and determinate by AAS measure.

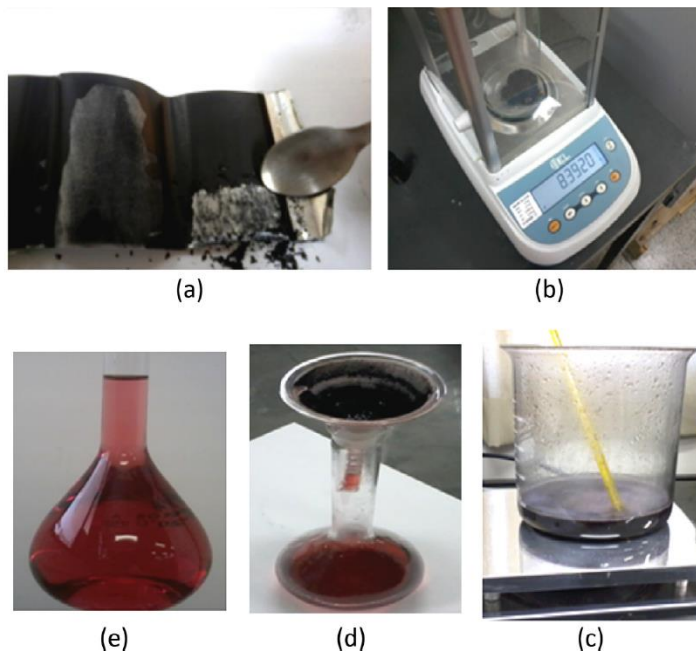


Fig. 1. (a) Cathode powder scraped from the current collector. (b) Powder mass of 8.39 g of cathode. Dissolution of cathode powder in 2 M sulfuric acid and 6 mL of H₂O₂ 36% v/v (c).

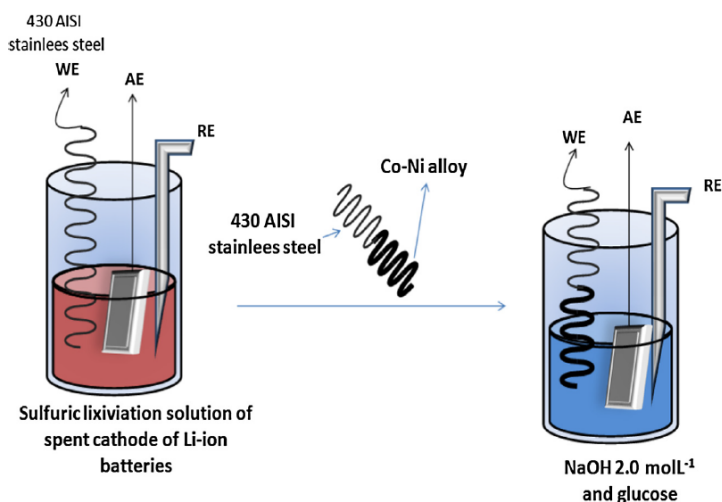


Fig. 2. Schematic obtention of Co sensor by electrodeposition from lixiviation solution of spent cathode of Li-ion batteries and their application as glucose sensor.

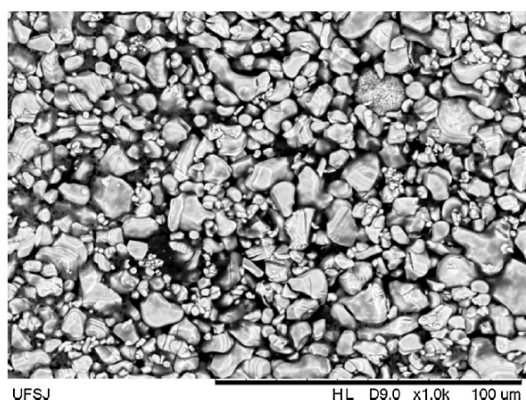


Fig. 3. The scanning electronic micrograph of the spent Li-ion battery cathode.

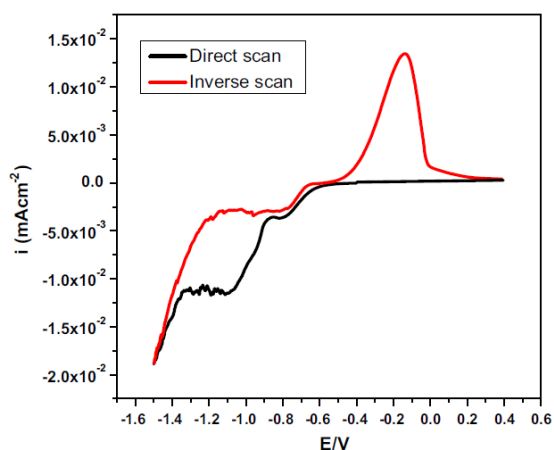


Fig. 4. Voltammogram of AISI 430 stainless steel immersed in the lixiviation solution from Li-ion spent cathode.

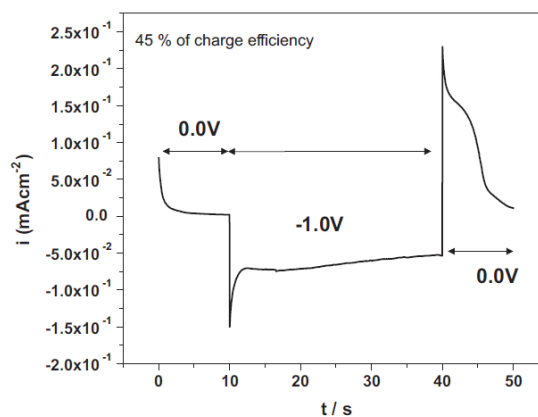


Fig. 5. Chronoamperogram of AISI 430 stainless steel immersed in a acidic lixiviation solution of cathode. The stair of potential applied was 0.0V, 10s, -1.0V, 30s and 0.0V, 10s.

2.2.2. Glucose sensor based of recycled cobalt

The sensor test was performed using the Co. Initially, was made a cyclic voltammetry for analysis of potential range involved in catalytic oxidation of glucose. The electrolyte was NaOH 2.0 mol L⁻¹ without and with glucose. The start of cyclic voltammetry is the rest potential (-0.95 V) up to 0.50 V. Although the ideal reference electrode for alkaline solution is Hg/HgO, for facilitate the comparison between others studies the electrode used was Ag/AgCl. The chronoamperometric study was performed under constant magnetic agitation. The work electrode was fixed in potential 0.40 V and the diffusion current was obtained after successive glucose additions. Fig. 2 shows the schematic obtention of Co for application as glucose sensor.

3. Results and discussion

3.1. Spent Li-ion battery cathode characterization

The mass of spent Li-ion battery cathode powder corresponds to 29% of the Li-ion battery mass. The elementary composition of

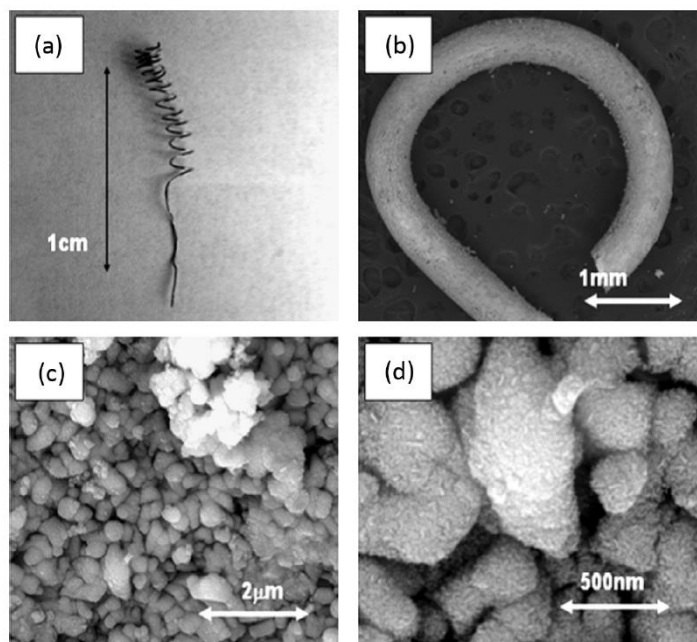


Fig. 6. (a) The AISI 430 stainless steel electrode. The (b) (c) and (d) shows the scanning electron microscopy with different magnifications after electrodeposition of Co and Ni from acidic lixiviation solution of Li-ion spent cathode.

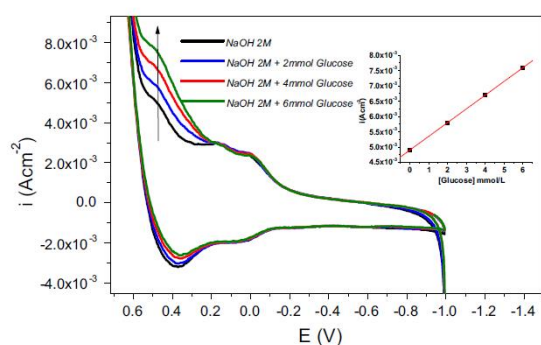


Fig. 7. The cyclic voltammety of recycled Co-Ni electrode in NaOH 2.0 mol L⁻¹ without and with glucose.

spent Li-ion battery cathode powder in terms of Li, Co and Ni, was obtained by AAS from acid dissolution bath. The spent Li-ion battery cathode has molecular formula approximately $\text{LiNi}_{0.40}\text{Co}_{0.60}\text{O}_2$. The scanning electronic micrograph of the spent Li-ion battery cathode (Fig. 3) was analyzed using software Quantikov Image Analyzer[®]. The average grain size is around 8 μm and the porosity found is 39%. The high porosity of spent cathode facilitates the acidic dissolution process for producing of cobalt deposition bath.

3.2. Co electrodeposition onto 430 AISI stainless steel

Fig. 4 shows the voltammogram of AISI 430 stainless steel immersed in an acidic lixiviation solution of Li-ion spent cathode. The concentration of cobalt and niquel in solution was obtained by AAS given 45 and 30 mmol/L approximately. The more stables

chemical species at pH = 2 are Co^{+2} and Ni^{+2} (Eric et al., 2012). In direct scan, the Faradaic reduction current increases around -0.60 V . At least two processes are responsible for peaks in -0.8 V and -1.1 V . The first process probability is related to hydrogen reduction (Eq. (2)). This reaction occurs concomitantly with cobalt electrodeposition causing a decrease in charging efficiency. The second process is related with reduction of Co^{+2} and Ni^{+2} (Eq. (3)). The quasi-constant current at -1.0 to -1.30 V is due the diffusion domain. In this region, the electrochemical reaction is due the mass transport. In inverse scan, there is the dissolution of the deposit formed with peak in -0.10 V .

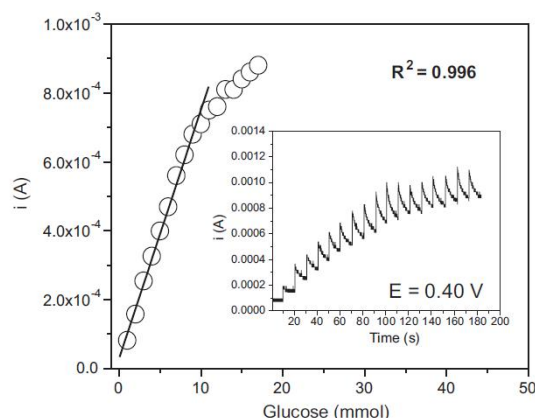


Fig. 8. The current vs. glucose concentration obtained by chronoamperometry of cobalt sensor at 0.4 V with successive addition of glucose (detail in the figure).

Table 2
Comparison of linear range and sensitivity of various glucose sensors.

Type of electrode	Linear range (mM)	Sensitivity ($\mu\text{A mM}^{-1}\text{cm}^{-2}$)	Reference
Co ₃ O ₄ NDs-GCE	0.5–4.5	27.30	Razium et al. (2015)
Ni-MWNTs	3.2–17.5	67.19	Sun et al. (2012)
Dendritic Pt/GCE	0.5–5	24.9	Chen et al. (2013)
Co ₃ O ₄ nanofibers	–	36.25	Kian et al. (2012)

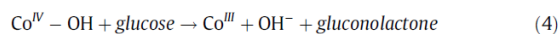


Fig. 5 shows the chronoamperogram for the AISI 430 steel in the leaching solution. In the potential 0.0 V there is the predominance of AISI 430 steel electrochemical dissolution. With application of -1.0 V, the transient of current observed is relative to reduction of Co²⁺ and Ni²⁺ ions and H⁺. This last process reduces the charge efficiency. When the potential returns to 0.0 V (Fig. 5), the electrochemical dissolution of the electrodeposited is verified and the Eq. (3) was applied for determination of charge efficiency. The value of efficiency charge found in this paper was 45% (Fig. 5). This value is corroborated by literature data that indicates around 52% of charge efficiency in pH = 2 (Liangliang et al., 2011).

The Fig. 6-a shows the electrode of AISI 430 electrode. The Fig. 6-b, c and d shows the scanning electron microscopy with different magnifications. The morphology of electrodeposits is commonly found in the literature with average grain size around 300 nm (Golodnitsky et al., 2002). Although the concentration of Ni²⁺ in solutions is approximately 66% of Co²⁺ concentration, the Ni concentration in electrodeposits is approximately 2%. This anomalous co-deposition is expected in literature (Golodnitsky et al., 2002; Liangliang et al., 2011).

3.3. Glucose sensor based of recycled cobalt electrodeposits

Fig. 7 shows the cyclic voltammetry of cobalt electrode in NaOH 2.0 mol L⁻¹ without and with glucose. The start of cyclic voltammetry is the rest potential (-0.95 V). In potentials close to equilibrium, a chemistry reaction of cobalt hydroxide formation on the cobalt electrode is observed (Razium et al., 2015). The small dissolution of cobalt is enough for reach the solubility product of Co(OH)₂ once that the hydroxyl concentration is 2 mol/L. When the electrode potential reaches -0.0 V, the Co(OH)₂ formed on electrode surface is oxide to CoOOH (Eq. (4)) (Razium et al., 2015). In potential 0.20 V the oxidation of Co^{III} to Co^{IV} is observed (Fig. 11) (Luqi et al., 2015). Once the Co^{IV} is consumed in glucose oxidation process (Eq. (4)), the decrease of cathodic peak current by glucose addition result of the consumption of Co^{IV} and the production of Co^{III} (Luqi et al., 2015).



The potential of 0.40 V was choice in the chronoamperometric study of glucose electrochemical determination. The Fig. 8 shows the current vs. glucose concentration obtained by chronoamperometry. Is observed that there is a linear relation of glucose concentration and the anodic current until 10 mmol/L of glucose. The sensitivity of cobalt electrode for glucose detection is 70.2 $\mu\text{A}/\text{mmol cm}^2$. The comparison presented in Table 2 shows that the recycled cobalt sensor has a greater analytical sensitivity and linear range compared with others potential sensors.

4. Conclusion

The cobalt, from cathode of Li-ion batteries, was recovered by electrodeposition onto AISI 430 stainless steel substrate and

applied as glucose sensor. The composition of cathode utilized was obtained by AAS measures and corresponds to LiNi_{0.40}Co_{0.60}O₂. Despite this composition, in the cobalt electrodeposition onto AISI 430 stainless steel the Ni is less of 1.7% (w/w) due the anomalous electrodeposition. The sensitivity of cobalt electrode for glucose detection is 70.2 $\mu\text{A}/\text{mmol cm}^2$ and the linear range is 1–10 mmol/L. This result shows that the Co electrodeposited onto AISI 430 stainless steel is a promissory and low-cost non-enzymatic glucose sensor.

Acknowledgment

This work was supported by CNPq, Federal University of São João Del Rei UFSJ/Sete Lagoas/DECEB, UFSJ/DCNAT, Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química (PPGMQ) and Rede Mineira de Química.

References

- Barbieri, E.M.S., Lima, E.P.C., Cantarino, S.J., Lelis, M.F.F., Freitas, M.B.J.G., 2014. Recycling of spent ion-lithium batteries as cobalt hydroxide, and cobalt oxide films formed under a conductive glass substrate, and their electrochemical properties. *J. Power Sources* 269, 158–163.
- Chen, K.J., Su, W.N., Pan, C.J., Cheng, S.Y., Rick, J., Wang, S.H., Liu, C.C., Chang, C.C., Yang, Y.W., Wang, C.H., Hwang, B.J., 2013. Dendritic platinum-decorated gold nanoparticles for non-enzymatic glucose biosensing. *J. Mater. Chem. B1*, 5925–5932.
- Eric, G., Qina, S., Diran, A., Yan, W., 2014. A closed loop process for recycling spent lithium ion batteries. *J. Power Sources* 262, 255–262.
- Eric, M.G., Hosane, A.T., Tulio, M., Rosana, Z.D., Jacqueline, A.F.S., Roberta, V.F., Eudes, L., Diana, Q.L., Marcos, B.J.G.F., 2012. Electrochemical recycling of cobalt from spent cathodes of lithium-ion batteries: its application as supercapacitor. *J. Appl. Electrochem.* 42, 361–366.
- Fei-Fei, J., Hui, Z., Wei-Guang, Z., Xiao-Rong, L., Gui-Yue, W., Jie, S., Zhi-Peng, C., Jing-Zhou, Y., Li-Ping, G., 2015. A novel nonenzymatic ECL glucose sensor based on perovskite LaTiO₃-Ag_{0.1} nanomaterials. *Sensors Actuat. B* 212, 174–182.
- Freitas, M.B.J.G., Eric, M.G., Vinicius, G.C., 2009. Electrochemical and structural characterization of cobalt recycled from cathodes of spent Li-ion batteries. *J. Appl. Electrochem.* 39, 601–607.
- Golodnitsky, D., Yu, R., Ulus, A., 2002. The role of anion additives in the electrodeposition of nickel-cobalt alloys from sulfamate electrolyte. *Electrochim. Acta* 47, 2707–2714.
- Jiao, C., Jianbin, Z., 2015. A highly sensitive non-enzymatic glucose sensor based on tremella-like Ni(OH)₂ and Au nanohybrid films. *J. Electroanal. Chem.* 749, 83–88.
- Joulié, M., Laucournet, R., Billy, E., 2014. Hydrometallurgical process for the recovery of high value metals from spent lithium nickel cobalt aluminum oxide based lithium-ion batteries. *J. Power Sources* 247, 551–555.
- Jha, M.K., Kumari, A., Jha, A.K., Kumar, V., Hait, J., Pandey, B.D., 2013. Recovery of lithium and cobalt from waste lithium ion batteries of mobile phone. *Waste Manage.* 33, 1890–1897.
- Kian, K.L., Pui, Y.L., Chong, H.S., Wee, S.C., 2012. CoOOH nanosheets on cobalt substrate as a non-enzymatic glucose sensor. *Electrochem. Commun.* 20, 128–132.
- Li, L., Jing, G., Feng, W., Renjie, C., Shi, C., Borong, Wu., 2010. Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant. *J. Hazard. Mater.* 176, 288–293.
- Liangliang, T., Jincheng, X., Songtao, X., 2011. The influence of pH and bath composition on the properties of Ni-Co coatings synthesized by electrodeposition. *Vacuum* 86, 27–33.
- Luqi, K., Daiping, H., Lili Bie, Ping J., 2015. Nanoporous cobalt oxide nanowires for non-enzymatic electrochemical glucose detection. *Sensors Actuat. B* 220, 888–894.
- Mariana, C.A.G., Eric, M.G., Hosane, A.T., Honória, F.G., Júlio, O.F.M., Rafael, R.A.S., Amauri, G.S., 2015. Chemical recycling of cell phone Li-ion batteries: application in environmental remediation. *Waste Manage.* 40, 144–150.
- Mamta, B., Matthew, D.S., Ronald, A.H., Jeffrey, A.D., Gregory, L.B., Barry, K.H., Joseph, H.R., John, R.B., Michelle, J.H., 2015. Comparative toxicity and carcinogenicity of soluble and insoluble cobalt compounds. *Toxicology* 333, 195–205.

- Razium, A.S., Aynam, N., Zafar, H.I., Sirajuddin, Syed, T.H.S., Magnus, W., Muhammad, I.A., 2015. Development of sensitive non-enzymatic glucose sensor using complex nanostructures of cobalt oxide. *Mater. Sci. Semicond. Process* 34, 373–381.
- Schneider, E.L., Oliveira, C.T., Brito, R.M., Malfatti, C.F., 2014. Lissification of discarded NiMH and Li-Ion batteries and reuse of the cells still in operational conditions in prototypes. *J. Power Sources* 262, 1–9.
- Sun, A.L., Zheng, J.B., Sheng, Q.L., 2012. A highly sensitive non-enzymatic glucose sensor based on nickel and multi-walled carbon nanotubes nanohybrid films fabricated by one-step co-electrodeposition in ionic liquids. *Electrochim. Acta* 65, 64–69.
- Tao, Z., Yaqun, H., Fangfang, W., Linhan, G., Xiangnan, Z., Hong, L., 2014. Chemical and process mineralogical characterizations of spent lithium-ion batteries: an approach by multi-analytical techniques. *Waste Manage.* 34, 1051–1058.
- Xihua, Z., Yongbing, X., Hongbin, C., Faheem, N., Yi, Z., 2014. A novel process for recycling and resynthesizing $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ from the cathode scraps intended for lithium-ion batteries. *Waste Manage.* 34, 1715–1724.
- Zhang, T., He, Y., Wang, F., Ge, L., Zhu, X., Li, H., 2014. Chemical and process mineralogical characterizations of spent lithium-ion batteries: an approach by multi-analytical techniques. *Waste Manage.* 34, 1051–1058.
- Zhang, X., Xie, Y., Lin, X., Li, H., Cao, H., 2013. An overview on the processes and technologies for recycling cathodic active materials from spent lithium-ion batteries. *J. Mater. Cycles Waste Manage.* 15, 420–430.