

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Jacqueline Amanda Figueiredo dos Santos

Elaboração e caracterização
de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-d}$ para catodo
de Pilhas a Combustível de Óxido Sólido

Belo Horizonte
2011

UFMG/ ICEx/DQ. 848
D. 486^a

JACQUELINE AMANDA FIGUEIREDO DOS SANTOS

ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO
DE $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-d}$ PARA CATODO
DE PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial à obtenção do grau de mestre em Química – Físico Química.

Belo Horizonte
2011

Santos, Jacqueline Amanda Figueiredo dos,
Elaboração e caracterização de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-d}$
para catodo de pilhas a combustível de óxido sólido /
Jacqueline Amanda Figueiredo dos Santos. 2011.
viii, 107 f. : il.

Orientadora: Rosana Zacarias Domingues.
Co-Orientador: Tulio Matencio.

**Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais.
Departamento de Química.**

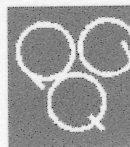
Inclui bibliografia.

1.Físico-química – Teses 2.Pilhas a combustível de
óxido sólido – Teses 3.Catodo – Teses 4.Eletroquímica
– Teses I. Domingues, Rosana Zacarias, Orientadora.
II. Matencio, Tulio, Co-Orientador III. Título.

CDU 043



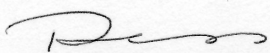
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEx
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3499-5732
FAX: 031 - 3499-5700
E-MAIL: pgquimic@zeus.qui.ufmg.br

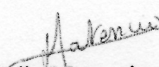


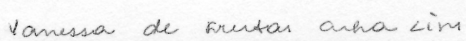
"Elaboração e Caracterização de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-d}$ Para Catodo de Pilhas a Combustível de Óxido Sólido"

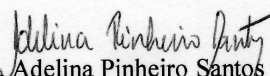
Jacqueline Amanda Figueiredo dos Santos

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Profa. Rosana Zacarias Domingues - Orientadora
UFMG


Prof. Tulio Matencio - Co-Orientador
UFMG


Profa. Vanessa de Freitas Cunha Lins
UFMG


Dra. Adelina Pinheiro Santos
CNEN-CDTN

Belo Horizonte, 25 de fevereiro de 2011.

A Deus que me abençoou para que eu chegasse até aqui, ao meu marido pela cumplicidade e aos meus pais e minha irmã que sempre me apoiaram.

"A little science estranges a man from God; a lot of science brings him back"
Sir Francis Bacon (1561 - 1626)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus que me deu a vida e a tem abençoado, ouvindo as minhas orações e me ajudando em minha caminhada.

Ao meu querido esposo, que há muitos anos tem acompanhado os meus passos e compartilhado de minhas conquistas e dificuldades. Agradeço pelo apoio, pela compreensão e por sempre me emprestar os seus ouvidos para os meus desabafos.

Agradeço aos meus pais que me introduziram no caminho do conhecimento e sempre lutaram para que eu pudesse continuar nele.

Aos meus irmãos Aline e Caleb que sempre me apoiaram e me serviram de exemplo de dedicação.

Aos meus queridos orientadores Rosana e Tulio pela paciência e pelo auxílio sempre presentes.

À Carol e à Mariana que me deram as primeiras instruções quando cheguei ao laboratório.

À querida Rose-Marie que trouxe bom humor aos meus dias e que com boa vontade me ensinou e me auxiliou.

Ao Eric pela amizade e pela colaboração nos assuntos computacionais e em tantos outros.

À Hosane e à Cintia que me instruíram diversas vezes e fizeram toda a diferença.

Ao Felipe que me apresentou o laboratório e me forneceu bibliografias iniciais.

Ao Marcos pelas discussões de assuntos eletroquímicos e pelas instruções referentes ao potenciostato.

Aos lampaquianos Igor, Poliana, Aline, Sandra, Diego, Ana Clara, Ana Carolina e Fernando pela amizade e pelo apoio.

À Ângela e à Roberta, as quais mesmo pertencendo a outra área fizeram parte da minha vida no LaMPaC.

Ao ex lampaquiano Guilherme que se dispôs a me ensinar a utilizar o programa para tratamento de dados de raios-X.

Ao Anderson e demais membros da oficina mecânica pelos consertos e pelos empréstimos.

Ao pessoal da oficina elétrica pela manutenção nos aparelhos.

Às secretárias da pós graduação Paulete, Lilian e Kátia pelo bom atendimento prestado.

À Irene pelas análises de termogravimetria e pelo seu esforço em fazer as análises em temperaturas altas.

À Juliana pelas análises de raios-X e por sua prestatividade.

Ao Miguel, Juliana e Carla, bem como a Ana Maria Matildes que possibilitaram as análises de adsorção de gases.

Ao Cássius e Fabris pelas análises de Mössbauer e por seus esforços em fazer o melhor.

Ao caro Fábio Câmara pelo encaminhamento das amostras para análise por plasma no CDTN.

Ao Wagner Felipe e ao Guilherme Lins da Magnesita pelas medidas de dilatométrica.

AGRADECIMENTOS

À querida Adelina por intermediar análises de BET e raios-X no CDTN e fornecer conselhos.

À Professora Vanessa da Engenharia Química, por intermediar as análises por Plasma na Usiminas.

Ao professor Michel Kleitz pelo seu empenho em melhorar os aparelhos do laboratório e por compartilhar o seu conhecimento.

Ao Centro de Microscopia pelas análises de MEV.

Aos membros da minha família e da família de meu esposo que me apoiaram.

Aos que oraram por mim e desejaram a minha vitória.

À FAPEMIG e à CEMIG pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	i
LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	vi
RESUMO.....	vii
ABSTRAT	viii
 CAPÍTULO 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	 1
1.1 Células a combustível	1
1.2 Pilhas a Combustível de Óxido Sólido	3
1.3 Componentes das PaCOS.....	4
1.3.1 Anodo.....	6
1.3.2 Eletrólito	6
1.3.3 Interconectores	8
1.3.4 Selantes	9
1.3.5 Catodo.....	9
1.4 Sobrepotenciais	11
1.5 Cobaltita férrica de lantânio dopada com estrôncio	12
 CAPÍTULO 2: PROPOSTA DE TRABALHO E OBJETIVOS	 15
2.1 Proposta de trabalho.....	15
2.2 Objetivo geral.....	15
2.3 Objetivos específicos	15
 CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS.....	 17
3.1 Sínteses dos pós	17
3.1.1 Rota Pechini.....	19
3.1.2 Rota citrato	21
3.1.3 Rota co-precipitação	23
3.2 Preparação das suspensões de catodo.....	24
3.3 Caracterização reológica das suspensões	26
3.4 Preparação de pastilhas de eletrólito (YSZ)	27
3.5 Preparação das células	27
3.5.1 Deposição dos filmes por serigrafia	27
3.5.2 Tratamento térmico do filme.....	28
3.6 Síntese do pó de céria dopada com gadolína.....	28
3.7 Preparação das suspensões de eletrólito	29
3.8 Procedimento de deposição e tratamento térmico do filme de eletrólito.....	30
3.9 Medidas elétricas	31
3.9.1 Condutividade elétrica de células simétricas cilíndricas de LSCF medida pelo método de quatro pontas	31

SUMÁRIO

3.9.2 Células simétricas Pt/YSZ/Pt	33
3.9.3 Células simétricas LSCF/YSZ/LSCF	34
3.9.4 Condutividade elétrica de células simétricas cilíndricas de CGO pelo método de duas pontas.....	34
3.9.5 Célula suportada pelo anodo	35
 CAPÍTULO 4: TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	 36
4.1 Análise térmica	36
4.2 Difração de raios-X	37
4.3 Adsorção gasosa (BET).....	38
4.4 Espalhamento de Luz Dinâmico (Zetasizer Nano Series User Manual, 2004.).....	40
4.5 Espectrometria por Plasma.....	41
4.6 Espectroscopia Mössbauer.....	41
4.7 Dilatometria.....	43
4.8 Reologia.....	43
4.9 Microscopia ótica	45
4.10 Microscopia eletrônica de varredura	46
4.11 Medidas eletroquímicas	47
 CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES	 52
5.1 Análises térmicas.....	52
5.1.1 Análise térmica das resinas	52
5.1.2 Análise térmica de pós de eletrólitos.....	54
5.1.3 Estudo da compatibilidade entre catodo e eletrólito	57
5.1.4 Análise térmica das suspensões de LSCF	58
5.2 Difração de raios-X	59
5.2.1 Difração de raios-X dos pós de LSCF	59
5.2.2 Difração de raios-X dos pós de CGO	62
5.2.3 Efeito da moagem sobre os padrões de difração	63
5.2.4 Efeito do tratamento térmico sobre os padrões de difração	65
5.2.5 Estudo da compatibilidade dos pós de catodo e eletrólito.....	66
5.3 Análise de adsorção de gás nitrogênio (BET).....	67
5.4 Espalhamento de Luz Dinâmico (ELD).....	71
5.5 Espectrometria de Plasma.....	73
5.5.1 Caracterização dos pós de LSCF.....	73
5.5.2 Caracterização dos pós de YSZ.....	74
5.6 Espectroscopia Mössbauer.....	74
5.7 Dilatometria.....	75
5.8 Caracterização reológica das suspensões	76
5.9 Densidade das pastilhas de eletrólito (YSZ)	78
5.10 Microscopia óptica	79
5.11 Microscopia eletrônica de varredura	80
5.12 Medidas elétricas	83
5.12.1 Medidas elétricas pelo método quatro pontas	83
5.12.2 Células Pt/YSZ/Pt.....	85

SUMÁRIO

5.12.3 Medidas elétricas em células simétricas LSCF/YSZ/LSCF	88
5.12.4 Estudo eletroquímico de uma célula FP/YSZ/ Ni-YSZ suportada pelo anodo	94
5.12.5 Céria dopada com gadolínia	97
CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	99
6.1 CONCLUSÕES.....	99
6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	102
CAPÍTULO 7: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Características dos principais tipos de pilhas a combustível (baseado em NESARAJ, 2010 e WENDT, 2000)	2
Tabela 1.2: Coeficiente de expansão térmica e condutividade iônica de materiais de eletrólito a 800 °C	7
Tabela 1.3: Alguns materiais tipo perovskita utilizados como catodo em PaCOS (SUN, 2010)	14
Tabela 3. 1: Principais diferenças entre as rotas de síntese utilizadas	18
Tabela 3. 2: Reagentes usados nas sínteses dos pós para catodo e suas procedências	18
Tabela 3. 3: Componentes utilizados no preparo das suspensões para catodo	25
Tabela 3. 4: Proporções mássicas dos componentes das suspensões de pó para catodo	26
Tabela 3. 5: Parâmetros de medida reológica das suspensões para catodo	26
Tabela 3. 6: Tratamento térmico dos filmes de catodo	28
Tabela 3.7: Reagentes usados nas sínteses dos pós para eletrólito e suas procedências	29
Tabela 3. 8: Proporções mássicas dos componentes das suspensões de eletrólito	30
Tabela 3. 9: Materiais utilizados no preparo das suspensões de eletrólito.....	30
Tabela 3. 10: Siglas a serem utilizadas para descrição das amostras analisadas por medidas eletroquímicas	31
Tabela 4.1: Diagramas no plano Nyquist e seus circuitos equivalentes (Adaptado de BELARDI, 2009).....	50
Tabela 5.1: Influência da rota de síntese sobre a área superficial específica	68
Tabela 5.2: Influência da composição do pó sobre a área superficial específica	68
Tabela 5.3: Influência do tempo de moagem do pó sobre a área superficial específica	69
Tabela 5.4: Influência da temperatura de calcinação sobre a área superficial específica	69
Tabela 5.5: Influência da liofilização sobre a área superficial específica	69
Tabela 5.6: Área superficial específica de um pó de eletrólito.....	69
Tabela 5.7: Área superficial específica de pós comerciais (Fuel Cell Materials)	69
Tabela 5.8: Valores de diâmetro médio obtidos para as amostras analisadas por espalhamento de luz dinâmico	73
Tabela 5.9: Tamanho de partícula de pós comerciais (Fuel Cell Materials)	73
Tabela 5.10: Concentração percentual mássica de ferro e cobalto obtida por espectrometria de plasma	73
Tabela 5.11: Análise de pós de YSZ por espectrometria de plasma	74
Tabela 5.12: Parâmetros Mössbauer do espectro obtido a 298 K	75
Tabela 5.13: Dados referentes à dilatação térmica linear.....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.14: Condições de preparação das pastilhas e respectivas densidades relativas obtidas	78
Tabela 5.15: Valores de condutividade e $\log \sigma$ obtidos para as amostras de LSCF analisadas pelo método de quatro pontas.....	84
Tabela 5.16: Condutividade do eletrólito de YSZ medida a partir de diferentes pastilhas	86
Tabela 5.17: Dados de linearização das curvas de Arrhenius das células tipo Pt/YSZ/Pt em atmosfera de ar	87
Tabela 5.18: Dados de linearização das curvas de Arrhenius de células simétricas do tipo LSCF/YSZ/LSCF produzidas a partir de pós sintetizados por diferentes rotas	90
Tabela 5.19: Valores de recobrimento médio do eletrodo para os eletrodos estudados	93
Tabela 5.20: Parâmetros da simulação dos diagramas de impedância a diferentes temperaturas.	95
Tabela 5.21: Análise comparativa da condutividade de eletrólitos de CGO.....	97
Tabela 5.22: Dados de linearização das curvas de Arrhenius das células simétricas cilíndricas de CGO em atmosfera de ar	98

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Esquema de funcionamento de uma PaCOS (TARÔCO, 2009b) (Adaptado)	3
Figura 1.2: Esquema de uma PaCOS com formato planar retangular (AMADO, 2007) (adaptada)	5
Figura 1.3: Células unitárias tipo botão sustentadas pelo anodo (à esquerda) e pelo eletrólito (à direita)	5
Figura 1.4: Ilustração da estrutura cristalina cúbica típica da fluorita. Na YSZ as esferas azuis correspondem a Zr^{4+} (ANDERSSON, 2006)	8
Figura 1.5: Ilustração da estrutura cristalina tipo Perovskitas (Adaptado de MELO, 2007)	11
Figura 1.6: Esquema de uma perovskita perfeita e outra distorcida (VARGAS, 2007)...	11
Figura 1.7: Pontos de contato triplo em uma meia célula com catodo de LSM puro (a), compósito LSM/YSZ (b) e LSCF puro (c)	13
Figura 3.1: Diagrama de blocos das etapas de produção de filmes cerâmicos usados em PaCOS	17
Figura 3.2: Diagrama de blocos para a síntese de LSCF via rota Pechini	20
Figura 3.3: Diagrama de blocos para a síntese de LSCF via rota citrato	22
Figura 3.4: Diagrama de blocos para a síntese de LSCF via rota co – precipitação	24
Figura 3.5: Reômetro Haake Rheostress 600	26
Figura 3.6: Equipamento de serigrafia (LaMPaC)	28
Figura 3.7: Esboço da montagem utilizada para medida a quatro pontas	32
Figura 3.8: Variação do potencial elétrico em função da corrente obtido durante uma medida pelo método de quatro pontas (a = -2,2E-4, b = 1,95E-3, R = 0,99979)	33
Figura 3.9: Esquema de uma medida elétrica a duas pontas	35
Figura 4.1: Principais tipos de isotermas de adsorção-dessorção (TEIXEIRA, 2001)	39
Figura 4.2: Relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento para fluidos com comportamento a) independente do tempo e b) dependente do tempo (adaptado de Reologia dos Fluidos)	45
Figura 5.1: Curvas termogravimétrica da resina precursora do pó LSCF6428 Pechini (curva TG, em vermelho), termogravimétrica derivada (curva DTG, em rosa) e perdas de massa percentuais (em azul)	53
Figura 5.2: Curvas termogravimétrica da resina precursora do pó LSCF6428 citrato (curva TG, em vermelho), termogravimétrica derivada (curva DTG, em rosa) e perdas de massa percentuais (em azul)	53
Figura 5.3: Análise térmica de um pó de YSZ marca Tosoh (curva TG em vermelho, curva DTG em rosa, perdas percentuais de massa em azul e curva DTA em verde)	55
Figura 5.4: Análise térmica do pó CGOa (curva TG em vermelho, curva DTG em rosa, perdas percentuais de massa em azul e curva DTA em verde)	56
Figura 5.5: Análise térmica do pó CGOs (curva TG em preto, curva DTG em rosa, perdas de massa percentuais em azul e curva DTA em verde)	56

LISTA DE FIGURAS

Figura 5.6: Comparação entre as curvas TG e DTA de um pó LSCF puro (curvas em vermelho) e de uma mistura de LSCF e YSZ (curvas em verde).....	57
Figura 5.7: Análise térmica de uma mistura 50% em massa de LSCF6428 e CGOa.....	58
Figura 5.8: Curvas TG e DTA do veículo da suspensão do pó LSCF	58
Figura 5.9: Curvas TG e DTA de uma suspensão contendo o pó LSCF6428.....	59
Figura 5.10: Comparação entre o difratograma de uma amostra de LSCF (acima) e a ficha cristalográfica do mesmo pó ICDD 48.124 (abaixo) – (programa Search Match)..	60
Figura 5.11: Difratogramas de pós de LSCF de diferentes composições e rotas de síntese	61
Figura 5.12: Comparação entre o difratograma de uma amostra de CGO (acima) e a ficha cristalográfica do mesmo pó ICDD 75.162 (abaixo).....	62
Figura 5.13: Difratogramas do pó $Gd_{0,2}Ce_{0,8}O_{2-\delta}$ obtido a partir da síntese com Na_2CO_3 (acima) e $(NH_4)_2CO_3$ (abaixo).....	63
Figura 5.14: Comparação do difratograma de um mesmo pó de LSCF antes (acima) e depois (abaixo) de 1 h de moagem	64
Figura 5.15: Ampliação da região $2\theta = 65-85$ dos difratogramas de um pó de LSCF antes (acima) e depois (abaixo) de 1 h de moagem.....	64
Figura 5.16: Comparação dos difratogramas de um pó antes (acima) e depois (abaixo) de 20 h de tratamento térmico a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Radiação síncrotron $\lambda = 1,54\text{ \AA}$)	65
Figura 5.17: Diagramas de raios-X ilustrando a formação de novas fases em compósitos de LSCF 6428 e YSZ sinterizados em diferentes temperaturas.....	67
Figura 5.18: Isoterma de adsorção/ dessorção típica obtida para os materiais de catodo.	71
Figura 5.19: Reta referente à equação BET para cálculo da área específica com equação $y = 17,27192 + 1,0698 \times 10^{-3}x$ sendo $R = 0,99933$	71
Figura 5.20: Diagramas de distribuição de tamanho de partícula típicos obtidos para os pós analisados	72
Figura 5.21: Espectro Mössbauer das amostras LSCF6482 e LSCF6428	75
Figura 5.22: Curvas de dilatação térmica (a) e CET em função da temperatura (b) para amostras de LSCF sintetizadas pela rota Pechini e YSZ (Tosoh).....	76
Figura 5.23: Curva de fluxo de uma suspensão produzida com 60 % de pó LSCF 6428 sintetizado pela rota Pechini	77
Figura 5.24: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para suspensões contendo 50 % e 60 % em massa de pó LSCF 6428 sintetizado pela rota Pechini.....	78
Figura 5.25: Micrografia óptica de uma pastilha de YSZ Tosoh tratada com lixa 220 (aumento de 400x).....	79
Figura 5.26: Micrografia óptica de um filme de LSCF6428 com pó sintetizado pela rota Pechini (aumento de 400x)	79
Figura 5.27: Micrografia óptica de um filme de CGO não aderente sobre substrato de YSZ (aumento de 400x).....	80
Figura 5.28: Micrografia eletrônica de varredura da interface de filmes de LSCF6428 feitos a partir de suspensões com 50 % em massa de pós sintetizados pela rota citrato (a) e Pechini (b).....	81
Figura 5.29: Micrografia eletrônica de varredura da superfície de filmes de LSCF6428 feitos a partir de suspensões com 50 % em massa de pós sintetizados pela rota citrato (a) e Pechini (b).....	82

LISTA DE FIGURAS

Figura 5.30: Micrografia do filme feito a partir de uma suspensão com 60 % em massa de pó LSCF6428 sintetizado pela rota Pechini.....	82
Figura 5.31: Comparação entre as micrografias eletrônicas de varreduras de pastilhas de pós de CGO sintetizados com diferentes bases	83
Figura 5.32: Variação de $\log \sigma$ em função do inverso da temperatura para pós de LSCF sintetizados pela rota Pechini e calcinados a 900 °C	84
Figura 5.33: Condutividade elétrica de materiais comerciais para catodo (http://www.fuelcellmaterials.com/pdf/Cathodes%2005-21-2007.pdf)	85
Figura 5.34: Diagramas de impedância no plano Nyquist de uma célula Pt/YSZ lab/Pt	86
Figura 5.35: Curvas de Arrhenius de pastilhas de eletrólito de YSZ em atmosfera de ar	87
Figura 5.36: Ativação da célula Pt/YSZcom/Pt	88
Figura 5.37 Diagramas de impedância no plano Nyquist das células FP/YSZ/FP e FC/YSZ/FC	89
Figura 5.38: Curvas de Arrhenius das células FP/YSZ/FP e FC/YSZ/FC.....	90
Figura 5.39: Diagrama de impedância no plano Nyquist das células Pt/YSZlab/Pt, FP/YSZ/FP e FP/YSZ/FP(60 %) não corrigidos pela área dos eletrodos	91
Figura 5.40: Diagrama de impedância no plano Nyquist das células Pt/ YSZlab/ Pt, FP/YSZ/FP e FP/YSZ/FP(60 %) corrigidos pela área pintada	92
Figura 5.41: Diagrama de impedância no plano Nyquist das células Pt/ YSZlab/ Pt, FP/YSZ/FP e FP/YSZ/FP(60 %) normalizados pela área efetiva.....	93
Figura 5.42: Potencial e densidade de potência em função da densidade de corrente para a célula FP/YSZ/FP(60 %)	94
Figura 5.43: Diagrama de impedância no plano Nyquist para a célula FP/YSZ/Ni-YSZ	95
Figura 5.44: Circuito equivalente obtido para os diagramas de impedância da célula FP/YSZ/Ni-YSZ	95
Figura 5.45: Variação do potencial em função do fluxo de H ₂ após a redução do anodo.	96
Figura 5.46: Densidade de potência da célula com e sem ativação a diferentes temperaturas.	97
Figura 5.47: Curvas de Arrhenius das células simétricas cilíndricas de CGOs e CGOa	98

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

BET	Brunauer Emmett e Teller
CET	Coeficiente de expansão térmica
CGO	$Gd_{0,2}Ce_{0,8}O_{2-\delta}$
CGOa	$Gd_{0,2}Ce_{0,8}O_{2-\delta}$ sintetizado com a utilização de $(NH_4)_2CO_3$ como base
CGOs	$Gd_{0,2}Ce_{0,8}O_{2-\delta}$ sintetizado com a utilização de Na_2CO_3 como base
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
FC	LSCF $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ produzido pela rota citrato
FP	LSCF $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ produzido pela rota Pechini
ICDD	Do inglês <i>International Crystal Diffraction Database</i>
LSCF	Ferrita cobaltita de Lantânio Dopada com Estrôncio
LSCF6428	$La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$
LSCF6482	$La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$
LSM	Manganita de lantânio dopada com estrôncio
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFO	Menhaden fish oil
MO	Microscopia ótica
NorECs	<i>Norwegian Electro Ceramics AS</i>
PaCOS	Pilha a combustível de óxido sólido
PaCOS-TI	Pilhas a combustível de óxido sólido com operação a temperaturas intermediárias
PVA	Álcool polivinílico
PVB	Polivinil butirato
SOFC	Do inglês <i>Solid Oxide Fuel Cell</i>
TG	Termogravimetria
TPB	Região de contato triplo entre eletrodo, eletrólito e gás
YSZ	Do inglês <i>Ytria-stabilized zirconia</i>
ZEI	Zircônia estabilizada com ítria
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento
τ	Tensão de cisalhamento
η	Viscosidade
Z	Impedância

RESUMO

Devido à condutividade mista (eletrônica e iônica) da cobaltita de lantânio dopada com estrôncio (LSCF), sua alta condutividade elétrica e sua atividade catalítica para a reação de redução do oxigênio, esse material apresenta-se propício para a aplicação como catodo de pilhas a combustível de óxido sólido com operação em temperaturas intermediárias (PaCOS-TI). Considerando-se esse fato, o trabalho realizado visou à obtenção e estudo de filmes de LSCF por serigrafia para aplicação em catodos de pilhas a combustível de óxido sólido.

Os pós de LSCF foram sintetizados por três diferentes rotas: Pechini, citrato e co-precipitação e com duas composições distintas: $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$. As diferentes amostras de pós obtidas foram caracterizadas por análise térmica, difração de raios-X, adsorção gasosa (BET), espalhamento de luz dinâmico, espectrometria de plasma, espectroscopia Mössbauer e dilatometria. A partir dos pós, foram obtidas suspensões as quais foram analisadas por análise térmica e reologia. A deposição das suspensões por serigrafia resultou em filmes os quais foram analisados por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura. Posteriormente, as condutividades e potências das células foram avaliadas através de medidas eletroquímicas e por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

Os resultados obtidos indicaram que todas as rotas utilizadas propiciaram a obtenção do LSCF em sua fase cristalina. Observou-se que a rota citrato deu origem à morfologia mais adequada dos pós e dos filmes bem como à maior condutividade. A composição $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ apresentou-se como a de maior condutividade elétrica. A célula produzida com catodo de LSCF suportada mecanicamente por anodo de óxido de níquel e zircônia dopada com ítria apresentou a maior potência obtida até o momento pelo Laboratório de Materiais e Pilhas a Combustível de Óxido Sólido (LaMPaC).

Palavras chaves: PaCOS-TI, LSCF, eletroquímica

ABSTRAT

Due to the mixed conductivity (ionic and electronic) of Lanthanum Strontium Cobalt Iron Oxide (LSCF), its high electrical conductivity and its catalytic activity for oxygen reduction reaction, this material is presented suitable for application as cathode of Solid Oxide Fuel Cells with operation at intermediate temperatures (IT-SOFC). Considering this fact, the realized work aimed obtaining and study LSCF films by serigraphy for use as cathodes of Solid Oxide Fuel Cells.

LSCF powders were synthesized by three different routes: Pechini, citrate and co-precipitation with two different compositions: $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. The different powder samples were characterized by thermal analysis, X-ray diffraction, nitrogen adsorption (BET), dynamic light scattering, plasma spectrometry, Mössbauer spectroscopy and dilatometry. From the powders, suspensions were obtained which were analyzed by thermal analysis and rheology. The deposition of the suspensions by screen printing resulted in films analyzed by optical microscopy and scanning electron microscopy. Later, the conductivities and power densities of the cells were evaluated by electrochemical measurements and by electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

The results indicated that all routes used enabled the attainment of LSCF in its crystalline phase. It was observed that the citrate route gave rise to the most appropriate morphology of the powders and films as well as the highest conductivity. The $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ composition presented the greatest electrical conductivity. The cell produced with LSCF cathode and supported mechanically by anode of nickel oxide and yttria stabilized zirconia showed the highest potency obtained until now by the Laboratório de Materiais e Pilhas a Combustível de Óxido Sólido (LaMPaC).

Keywords: SOFC-IT, LSCF, electrochemistry

CAPÍTULO 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Células a combustível

Há uma busca crescente por fontes alternativas e não poluentes de energia, visando à diminuição da dependência dos combustíveis fósseis e a não emissão de gases de Efeito Estufa. Algumas fontes de energia (como vento, água e sol) são promissoras, porém sua disponibilidade é bastante irregular. Nesse contexto, as pilhas a combustível mostram-se como uma alternativa interessante para a obtenção eficiente de energia limpa. Essas pilhas revelam-se também promissoras no processo de descentralização da produção energética, visto que poderiam ser empregadas em ambientes domésticos, aplicações industriais, estações de geração de eletricidade e até mesmo em veículos automotores.

Pilha a combustível (ou célula a combustível) é um dispositivo que promove a conversão da energia gerada por uma reação eletroquímica em energia elétrica, através da utilização de um combustível fornecido ao anodo e um agente oxidante fornecido no catodo, sendo um método altamente eficiente de geração de eletricidade e, em alguns casos, de calor (AMADO, 2007). Os combustíveis mais utilizados são hidrogênio e substâncias que através de reforma gerem hidrogênio, como gás natural, hidrocarbonetos, metanol, etanol e biogás. Caso o hidrogênio puro seja utilizado como combustível, o único resíduo da reação será água.

O início dos estudos de pilhas a combustível data de 1839, quando Willian Grove estudou a energia elétrica produzida por reações químicas simples. A pilha produzida, na ocasião, utilizava uma solução diluída de ácido sulfúrico como eletrólito, gás oxigênio como agente oxidante e gás hidrogênio como combustível. O termo “célula a combustível” (fuel cell) foi criado em 1889 por Ludwig Mond e Charles Langer, que introduziram a platina metálica como catalisador. A primeira célula a combustível funcional, entretanto, somente foi construída na década de 30 do século passado por Francis Thomas Bacon (1904-1992) (SERRA, 2005).

Na atualidade existem principalmente cinco tipos de pilhas a combustível, as quais se diferenciam basicamente pelo tipo de eletrólito e por suas temperaturas de operação. A tabela 1.1 resume as principais características de cada uma dessas pilhas.

Tabela 1.1: Características dos principais tipos de pilhas a combustível (baseado em NESARAJ, 2010 e WENDT, 2000)

Tipo	Célula a combustível de eletrólito de membrana polimérica	Célula a combustível de eletrólito alcalino	Célula a combustível de ácido fosfórico	Célula a combustível de carbonato fundido	Pilha a Combustível de Óxido Sólido
Nome em inglês	<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cells_ PEM</i>	<i>Alkaline Fuel Cell_ AFC</i>	<i>Phosphoric acid fuel cells_ PAFC</i>	<i>Molten Carbonate Fuel Cells_ MCFC</i>	<i>Solid Oxide Fuel Cell_ SOFC</i>
Tipo de eletrólito	Condução de íons H ⁺ Com ânions na membrana polimérica Nafion®	Condução de íons OH ⁻ Geralmente solução de KOH	Condução de íons H ⁺ (H ₃ PO ₄)	Condução de íons CO ₃ ²⁻ (Mistura Li ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃ fundida)	Condução de íons O ²⁻ Matriz cerâmica
Materiais típicos	Plástico, metal ou carbono	Plástico, metal	Carbono, cerâmicas porosas	Metais estáveis em temperatura alta, cerâmicas porosas	Cerâmicas, metais estáveis em temperatura alta
Reforma interna	Não	Não	Não	Sim	Sim
Oxidante	Ar, O ₂	Ar puro, O ₂	Ar, ar enriquecido	Ar	Ar
Temperatura	65-85°C	90-260 °C	190-210 °C	650-700 °C	600-1000 °C
Combustíveis	H ₂ , gás natural, metanol, GLP, nafta, querosene	H ₂ , metanol, etanol, NaBH ₄	H ₂ , gás natural, metanol, GLP, nafta, querosene	H ₂ , gás natural, metanol, GLP, nafta, carvão, querosene	H ₂ , gás natural, metanol, GLP, nafta, carvão, querosene, hidrocarbonetos
Eficiência	30-36	30-40	35-42	40-60	40-60
Vantagens	Utilização flexível	Alta eficiência	Maior desenvolvimento tecnológico	Tolerância a CO/CO ₂ Eletrodos a base de níquel	Alta eficiência (cinética favorável), a reforma do combustível pode ser feita na célula
Desvantagens	Alto custo da membrana, contaminação do catalisador com CO	Sensível a CO ₂ Gases ultra puros Sem reforma	Sensível a CO, controle da porosidade do eletrodo, eficiência limitada pela corrosão	Problema de materiais, interfase trifásica de difícil controle, necessidade de reciclagem do CO ₂	A alta temperatura compromete a durabilidade, alto custo
Aplicações	Veículos automotores, unidades móveis	Espaçonaves Aplicações militares	Unidades estacionárias, co-geração eletricidade/calor	Unidades estacionárias, co-geração eletricidade/calor	Unidades estacionárias, co-geração eletricidade/calor Unidade de potência auxiliar (APU)
Observações		Foi usada no programa Apollo da NASA	Foi a primeira célula a ser desenvolvida e a alcançar aplicabilidade		

1.2 Pilhas a Combustível de Óxido Sólido

As Pilhas a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS), as quais são o objeto de estudo desse trabalho, são pilhas a combustível constituídas exclusivamente por materiais sólidos, em sua maioria cerâmicos. Esse fato apresenta as vantagens de se ter uma considerável flexibilidade para o formato da pilha (HWANG,2005) e de não ser utilizado um meio corrosivo, característico de alguns eletrólitos líquidos. As PaCOS são, portanto, mais estáveis e apresentam maior facilidade de manuseio, se comparadas com as pilhas a combustível de carbonato fundido (MCFC), que podem apresentar problemas de vazamento (AMADO, 2007). Além disso, as PaCOS não requerem catalisadores metálicos nobres como a platina (HWANG,2005).

Durante o funcionamento de uma PaCOS, o gás hidrogênio, injetado no anodo, sofre oxidação (equação 1.1). Os elétrons liberados nessa reação fluem pelo circuito externo causando a redução do gás oxigênio injetado no catodo (equação 1.2). Os íons oxigênio produzidos nesse processo migram através do eletrólito em direção ao anodo. Na interface eletrólito/anodo, ocorre então a combinação entre os íons oxigênio e os prótons para formar água (equação 1.3) (AMADO, 2007). Esse processo encontra-se esquematizado na figura 1.1.

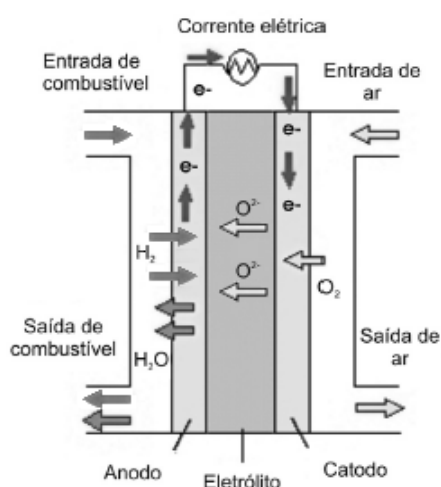
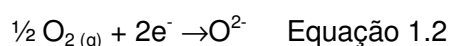
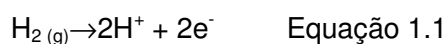
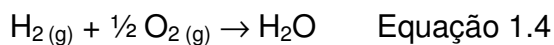


Figura 1.1: Esquema de funcionamento de uma PaCOS (TARÔCO, 2009b) (Adaptado)

A equação global do processo é (AMADO, 2007):



com $\Delta G = -237 \text{ kJ/mol}$ a 25°C e 1 atm

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

$$E^\circ = -\Delta G^\circ/nF = 1,23 \text{ V} \quad \text{Equação 1.5}$$

As PaCOS dividem-se em dois grandes grupos: PaCOS-TA (temperatura alta) com operação entre 800°C e 1000°C e PaCOS-TI (temperatura intermediária) com operação entre 600°C e 800°C (VARGAS, 2008). O uso de altas temperaturas de operação apresenta simultaneamente vantagens e desvantagens.

Podem ser consideradas como vantagens da utilização de altas temperaturas: o aumento da velocidade das reações, permitindo a reforma interna do combustível e maior flexibilidade na escolha do mesmo (AMADO, 2007); recuperação do calor residual produzido na pilha, pela utilização, por exemplo, de uma turbina a vapor (QIU, 2003); melhor desempenho da pilha no atual estado da arte, devido à menor resistência de polarização do catodo (FU, 2007) e aumento da condutividade do eletrólito (LENG, 2008).

Por outro lado, a utilização de altas temperaturas de operação degrada os componentes da pilha, reduzindo a vida útil da mesma. A escolha dos seus materiais componentes torna-se restrita a materiais nobres e, conseqüentemente, caros (TAROCO, 2008). Logo, a utilização de temperaturas intermediárias facilitaria a comercialização da PaCOS (WANG, 2002). Além disso, o uso de temperaturas intermediárias proporciona maior rapidez no processo de ligamento e desligamento da pilha (TAROCO, 2008).

1.3 Componentes das PaCOS

Os principais componentes das PaCOS são: catodo, anodo, eletrólito, interconectores (figura 1.2) e selantes. Os interconectores são os dispositivos responsáveis pelo contato elétrico entre as células unitárias e pela distribuição dos

gases nos eletrodos das PaCOS (TARÔCO, 2009b). Já os selantes destinam-se à vedação e ao isolamento do sistema.

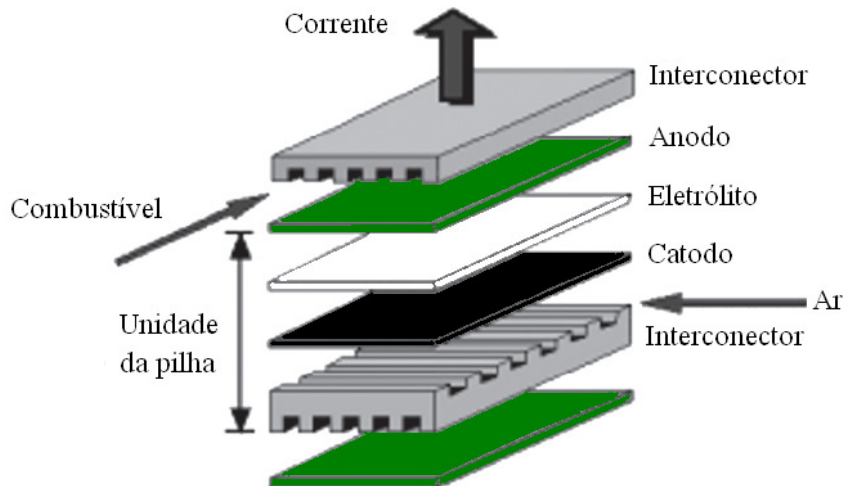


Figura 1.2: Esquema de uma PaCOS com formato planar retangular (AMADO, 2007) (adaptada)

As células unitárias das PaCOS podem ser suportadas mecanicamente pelo anodo, pelo eletrólito, pelo catodo ou por um suporte metálico. Os malefícios do uso de eletrólito e catodo como suporte (camada mais espessa da célula) são, respectivamente, o aumento da resistência ôhmica da célula e o aumento do preço do dispositivo. O suporte pelo anodo é a opção mais comum. A figura 1.3 mostra células unitárias suportadas pelo anodo e pelo eletrólito.

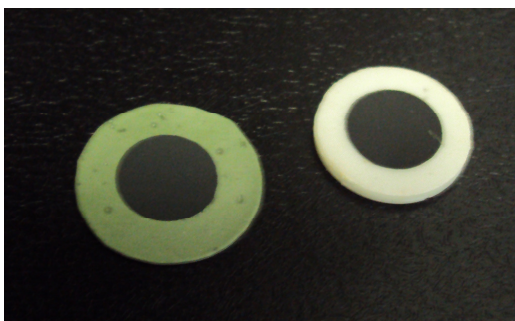


Figura 1.3: Células unitárias tipo botão sustentadas pelo anodo (à esquerda) e pelo eletrólito (à direita)

Cada um dos componentes das PaCOS deve possuir uma série de características as quais são importantes para o bom funcionamento da pilha (NASCIMENTO, 2009). Esses requisitos serão detalhados a seguir.

1.3.1 Anodo

Principais requisitos:

- Condutividade eletrônica elevada na temperatura de operação;
- Porosidade adequada (entre 20 % e 40 %) 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;
- 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/YSZ (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 YSZ 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. Esse fato resulta na rápida e irreversível degradação da pilha.

1.3.2 Eletrólito

Principais requisitos:

- Condutividade iônica alta na temperatura de operação;
- Isolante eletrônico a fim de bloquear toda corrente eletrônica para que não flua internamente, sendo forçada a fluir em um circuito externo (FLORIO, 2004);
- Densidade suficientemente alta (> 98 %) para agir como material de vedação aos 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 $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}$ - YSZ (zircônia estabilizada com ítria). A função do dopante é estabilizar a fase cúbica da zircônia, a qual apresenta maior condutividade em relação às fases monoclinica e tetragonal.

Outra possibilidade interessante de eletrólito é a céria dopada, cujos exemplos mais comuns são $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-x/2}$ (céria dopada com gadolínio- CGO) e $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-x/2}$ (céria dopada com samário- CDS). A céria dopada apresenta maior condutividade iônica que a YSZ, conforme pode ser observado na tabela 1.2, e boa compatibilidade com outros componentes da pilha (SUN, 2010).

Tabela 1.2: Coeficiente de expansão térmica e condutividade iônica de materiais de eletrólito a 800 °C

Composição	CET ($\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$)	σ_i (S.cm^{-1})
$(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{ZrO}_2)_{0,92}$	10,5	0,03
$\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$	12,5	0,053
$\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$	12,2	0,095

Uma das dificuldades do emprego da céria dopada 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 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, introduz no material uma apreciável condutividade eletrônica, gerando uma auto descarga elétrica que diminui a eficiência do dispositivo (FLORIO, 2004). Para minimizar este efeito tem sido estudado o revestimento do eletrólito de céria com uma camada de YSZ na região do anodo, assim como o uso de misturas de céria com YSZ (AMADO, 2007). Além da condutividade elétrica assumida pelo eletrólito, a diferença entre os raios iônicos do Ce^{4+} ($r = 0,097 \text{ nm}$) e do Ce^{3+} ($r = 0,1140 \text{ nm}$) produz uma expansão volumétrica na rede, causando instabilidade mecânica e, conseqüentemente, trincas (MUCCILLO, 2008).

À temperatura ambiente, o dióxido de cério (CeO_2) apresenta a estrutura cúbica tipo fluorita (figura 1.4). 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 (MUCCILLO, 2008).

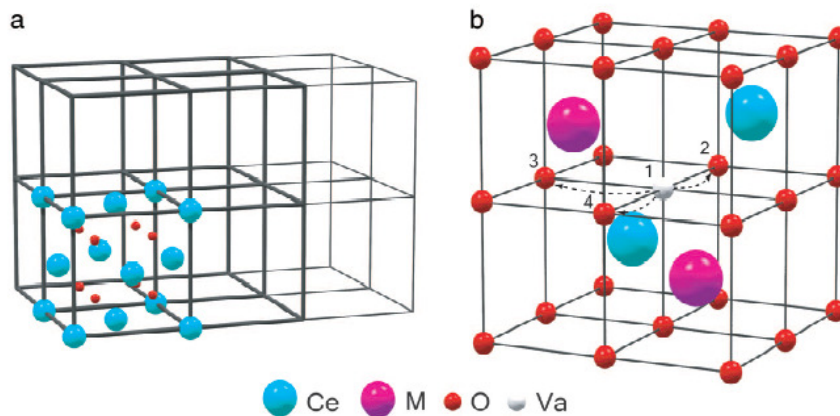


Figura 1.4: Ilustração da estrutura cristalina cúbica típica da fluorita. Na YSZ as esferas azuis correspondem a Zr^{4+} (ANDERSSON, 2006)

1.3.3 Interconectores

O interconector é o componente da PaCOS que apresenta as maiores exigências uma vez que ele estará em contato tanto com o anodo quanto com o catodo:

- 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, eletrólito, gases e o material de contato elétrico.

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 de 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 (NASCIMENTO, 2009).

O material de interconector cerâmico mais empregado atualmente para pilhas operando a altas temperaturas (acima de 800 °C) é a cromita de lantânio (HWANG, 2005). Quanto às ligas metálicas, utilizadas em temperaturas intermediárias (cerca de 700 °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) (NASCIMENTO, 2009).

1.3.4 Selantes

O selante tem a função de vedar as células unitárias, impedindo o contato direto entre o combustível e o comburente, além de efetuar a ligação entre os interconectores e a célula (NASCIMENTO, 2009). Seus requisitos são:

- Isolamento elétrico;
- Coeficiente de expansão térmica compatível com os demais componentes;
- Estabilidade física e química a altas temperaturas;
- Temperatura de transição vítrea adequada (coerente com a temperatura de trabalho da célula).

Os materiais mais utilizados como selantes em PaCOS são os vidros e compósitos vitrocerâmicos.

1.3.5 Catodo

Principais requisitos:

- Condutividade eletrônica e iônica elevadas na temperatura de operação;
- Porosidade adequada para permitir o fluxo de gás;
- Estabilidade química e eletroquímica em atmosfera oxidante;
- Estabilidade cristalográfica na temperatura de uso;

- Coeficiente de expansão térmica (CET) semelhante ao do eletrólito;
- Atividade catalítica para a redução do oxigênio.

O material mais frequentemente utilizado como catodo é a manganita de lantânio dopada com estrôncio ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ – LSM), devido à compatibilidade entre seu coeficiente de expansão térmica e o do material mais usado em eletrólito (YSZ), alta estabilidade e alta atividade catalítica nas reações de redução do oxigênio em temperaturas acima de 800 °C

Os materiais de catodo mais comuns apresentam estrutura perovskita. Esse tipo de estrutura é geralmente descrita pela fórmula geral ABO_3 , em que A representa um cátion divalente ou trivalente com raio iônico comparativamente grande, e B representa um cátion trivalente ou tetravalente com raio iônico pequeno. A formação de vacâncias aniônicas nesta estrutura se dá pela substituição parcial de A e/ou de B por cátions de menor valência. O cátion do sítio A apresenta coordenação com doze íons oxigênio e o cátion do sítio B com seis íons oxigênio (figura 1.5). Cátions com o raio iônico relativamente grande (La e Sr, por exemplo) substituem preferencialmente os cátions do sítio A e cátions com o raio relativamente pequeno (Co, Fe, Ni, Mn e Cr) ocupam os sítios B (MELO, 2007).

A perovskita ideal cúbica pertence ao grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (figura 1.5). 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. (MELO, 2007). A figura 1.6 apresenta o esquema de uma perovskita ideal e outra distorcida.

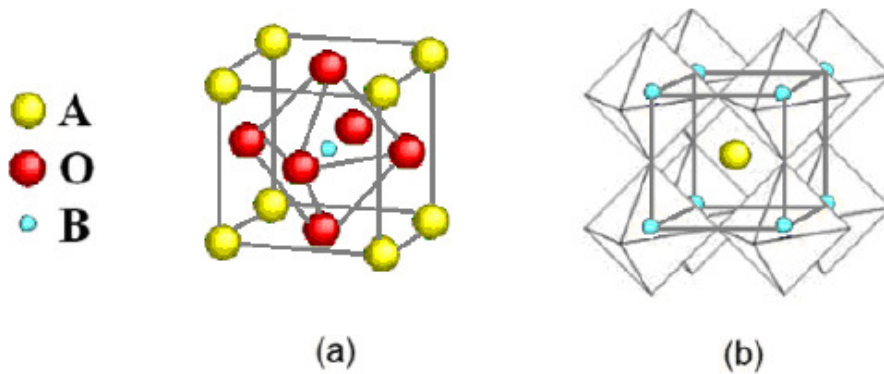


Figura 1.5: Ilustração da estrutura cristalina tipo Perovskitas (Adaptado de MELO, 2007)

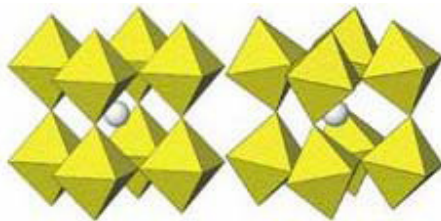


Figura 1.6: Esquema de uma perovskita perfeita e outra distorcida (VARGAS, 2007)

1.4 Sobrepotenciais

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

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \quad \text{Equação 1.6}$$

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 1.7, em que E_{Eq} é o potencial obtido pela Equação de Nernst (PATCHARAVORACHOT, 2007)

$$E = E_{\text{eq}} - \eta_{\text{at}} - \eta_{\text{ohmico}} - \eta_{\text{conc}} \quad \text{Equação 1.7}$$

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

$$\eta_{\text{ôhmico}} = i(R_{\text{eletrônica}} + R_{\text{iônica}} + R_{\text{contato}}) \quad \text{Equação 1.8}$$

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 (TRINDADE, 2008).

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.

1.5 Cobaltita férrica de lantânio dopada com estrôncio

A reação de redução do oxigênio é apontada como sendo a etapa reacional de maior resistência durante a operação da PaCOS. Assim, o aumento da atividade catalítica do catodo tem uma forte influência no aumento do desempenho da pilha (SUN, 2010). A cobaltita férrica de lantânio dopada com estrôncio ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ _LSCF) tem revelado alta atividade catalítica para essa reação.

Para que ocorra a reação de redução do oxigênio, é necessário o contato entre as regiões de condução do gás (poros), de condução eletrônica e de condução iônica. Esses pontos são denominados Regiões de Contato Triplo (*Three phase boundaries_ TPB*). Quando a manganita de lantânio dopada com estrôncio (material tradicionalmente adotado para catodo de PaCOS) pura é utilizada, a região de contato triplo se restringe à interface entre o catodo e o eletrólito, visto que o LSM é um condutor puramente eletrônico, enquanto o eletrólito é um condutor apenas iônico. Por essa razão, quando o LSM é empregado como catodo de PaCOS utiliza-se uma mistura

de LSM e YSZ (BELARDI, 2008). Dessa forma, as regiões de contato triplo se estendem aos locais em que há contato simultâneo de poros, grãos de LSM e grãos de YSZ.

O LSCF, entretanto, é um condutor misto, ou seja, um condutor eletrônico e iônico. Assim, quando esse material é aplicado como catodo de PaCOS, todas as regiões de contato entre grãos de LSCF e poros acessíveis ao gás serão regiões de contato triplo, conforme ilustrado na figura 1.7.

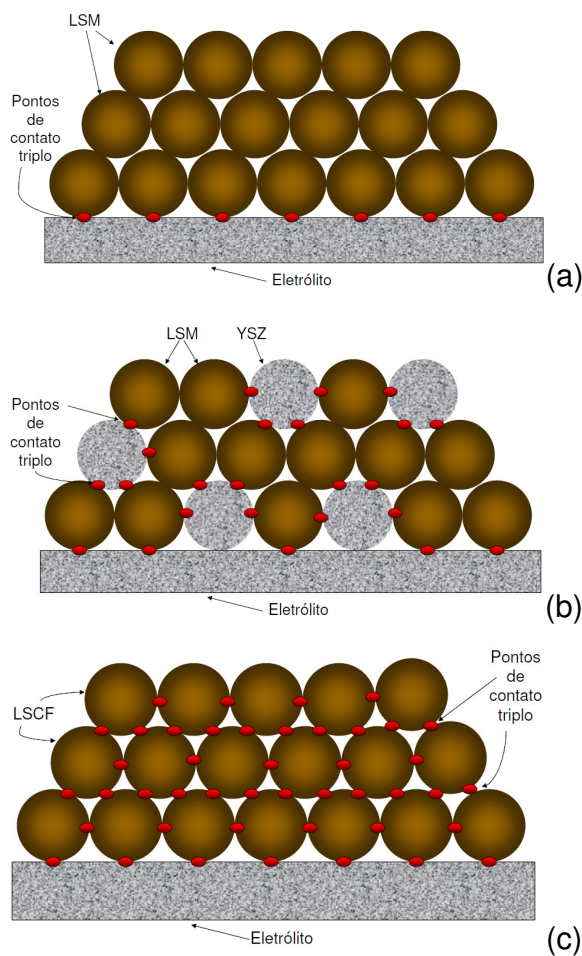


Figura 1.7: Pontos de contato triplo em uma meia célula com catodo de LSM puro (a), composto LSM/YSZ (b) e LSCF puro (c)

A tabela 1.3 apresenta vários materiais tipo perovskita utilizados como catodo. É possível perceber que a condutividade iônica do LSM é desprezível. Por outro lado,

CAPÍTULO 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

algumas composições do LSCF chegam a apresentar condutividade iônica superior a do YSZ (ver tabela 1.2).

Tabela 1.3: Alguns materiais tipo perovskita utilizados como catodo em PaCOS (SUN, 2010)

Composição	CET / 10^{-6}K^{-1}	T / $^{\circ}\text{C}$	σ_e / S.cm^{-1}	σ_i / S.cm^{-1}
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$	11.8	900	300	5.93×10^{-7}
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	11.7	800	240	—
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$	13	800	130	—
$\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$	12	950	220	—
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$	19.1	800	1,220	—
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$	20.5	800	1,600	0.22
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$	12.2	750	155	—
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$	—	550	352	—
	—	800	369	0.205
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$	16.3	800	129	5.6×10^{-3}
$\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$	13.2	550	300	—
$\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$	12.1	800	78	—
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$	13.7	750	290	—
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	20.1	600	1,050	—
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$	15.4	600	125	—
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$	18.1	500	1,400	—
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	21.4	800	269	0.058
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$	15.3	600	330	8×10^{-3}
$\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$	16.8	600	—	—
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$	14.8	800	87	2.2×10^{-3}
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	19.3	800	1,000	4×10^{-2}
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$	19.2	700	1,400	—
$\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$	12.8	800	76	1.5×10^{-3}
$\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_3$	11.1	800	200	4.4×10^{-5}
$\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	19.69	550	950	—
$\text{Pr}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	21.33	550	600	—
$\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$	—	700	1236	—
$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	20	500	30	—
$\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$	20.5	700~900	>1,000	—
$\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$	11.4	800	580	—
$\text{Sr}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$	18.9	800	87	0.04

Apesar de suas vantagens, o LSCF reage com a YSZ (eletrólito tradicionalmente utilizado em PaCOS) formando produtos que são isolantes elétricos ($\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ e SrZrO_3). Uma solução apresentada para esse problema tem sido a utilização de catodos de LSCF com eletrólitos de céria dopada.

CAPÍTULO 2: PROPOSTA DE TRABALHO E OBJETIVOS

2.1 Proposta de trabalho

Conforme apresentado no capítulo 1, a cobaltita férrica de lantânio dopada com estrôncio (LSCF) apresenta propriedades propícias para utilização da mesma como catodo de pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS), devido a sua condutividade mista (eletrônica e iônica), alta condutividade eletrônica e boa atividade catalítica para a reação de redução do oxigênio. Dadas essas características favoráveis e considerando o crescimento da utilização do LSCF em pesquisas envolvendo PaCOS com operação a temperaturas intermediárias, a proposta desse trabalho é a utilização de diferentes metodologias para obtenção de pós de LSCF para serem utilizados em catodos de PaCOS.

2.2 Objetivo geral

Obtenção e estudo de filmes de LSCF por serigrafia para aplicação em catodos de pilhas a combustível de óxido sólido.

2.3 Objetivos específicos

- Sintetizar o pó LSCF pelas rotas Pechini, citrato e co-precipitação obtendo fases cristalinas da estrutura perovskita com composições $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$;
- Verificar a influência da utilização de diferentes rotas de síntese, diferentes tempos de moagem, diferentes composições e liofilização sobre as características morfológicas dos pós produzidos;

- Verificar a influência da rota de síntese sobre a condutividade de filmes de LSCF depositados sobre pastilhas de zircônia dopada com ítria por espectroscopia de impedância eletroquímica;
- Verificar a influência da composição do pó de LSCF sobre a condutividade elétrica de peças cerâmicas através do método a quatro pontas;
- Determinar a potência de diferentes células preparadas.

CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

A figura 3.1 mostra as principais etapas para a obtenção de filmes cerâmicos que constituem uma célula unitária das pilhas a combustível de óxido sólido. Essas etapas serão descritas a seguir para os diferentes pós de LSCF (eletrodo) sintetizados e também para pós de céria dopada com gadolínia (eletrólito), os quais foram sintetizados visando uma aplicação posterior como eletrólito de PaCOS a ser usado juntamente com o catodo de LSCF.

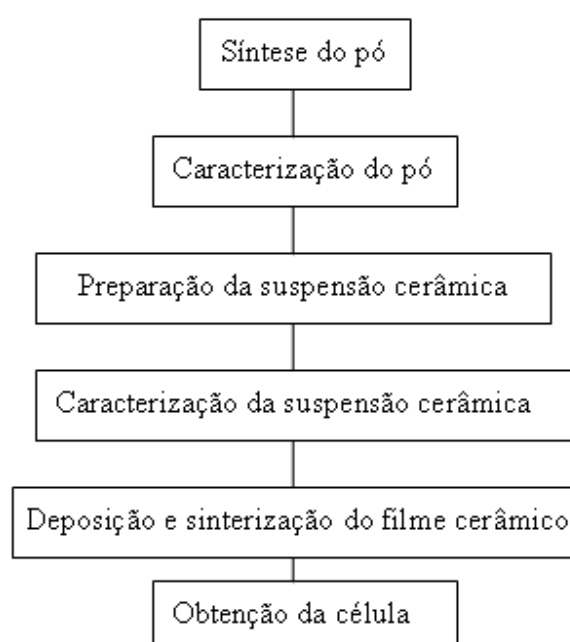


Figura 3.1: Diagrama de blocos das etapas de produção de filmes cerâmicos usados em PaCOS

3.1 Sínteses dos pós

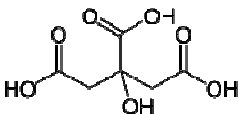
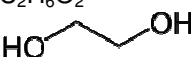
Os pós de LSCF foram sintetizados por três rotas distintas: Pechini, citrato e co-precipitação. A tabela 3.1 apresenta as principais diferenças entre as rotas de síntese utilizadas. O procedimento de síntese, em cada caso, foi baseado na literatura (referida a seguir), a qual serviu para embasamento inicial.

Tabela 3. 1: Principais diferenças entre as rotas de síntese utilizadas

	Nitratos dos metais	Ácido cítrico	Etilenoglicol	NH ₄ OH	(NH ₄) ₂ CO ₃
Pechini	Quantidades estequiométricas	1:1 molar em relação ao total de cátions	1:1 molar em relação ao total de cátions	—	—
Citrato	Quantidades estequiométricas	1.8:1 molar em relação ao total de cátions	—	pH=8	—
Co-precipitação	Quantidades estequiométricas	—	—	—	Solução 1,25M

Para as rotas Pechini e citrato sintetizaram-se pós com duas composições diferentes: La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ} e La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-δ}, os quais são referidos neste trabalho, respectivamente, como LSCF6482 e LSCF6428. Para a rota de co-precipitação, sintetizou-se somente o pó com composição La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-δ}. A tabela 3.2 apresenta os reagentes utilizados nas sínteses.

Tabela 3. 2: Reagentes usados nas sínteses dos pós para catodo e suas procedências

Reagente	Marca	Fórmula	MM/g. mol ⁻¹	Teor/%
Nitrato de lantânio hexahidratado	Fluka	La(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	433,02	99,0
Nitrato de estrôncio	Riedel-de Haën	Sr(NO ₃) ₂	211,63	99,0
Nitrato de cobalto hexahidratado	Acros organics	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	291,02	99+
	Vetec			98,0-102,0
Nitrato de ferro nonahidratado	Acros organics	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	404,00	98+
Ácido cítrico	Synth	C ₆ H ₈ O ₇ 	192,13	99,5
Etilenoglicol	Vetec	C ₂ H ₆ O ₂ 	62,07	>99,5
Água destilada	—	H ₂ O	17,99	—
Hidróxido de amônio	Synth	NH ₄ OH	35,05	27,0
Carbonato de amônio	Synth	(NH ₄) ₂ CO ₃	96,11	min 30,0 %

3.1.1 Rota Pechini

O procedimento de síntese para a rota Pechini foi baseado nos trabalhos de GALENDA et al., 2008 e LEEA et al., 2009.

Os nitratos dos metais precursores foram pesados conforme a proporção estequiométrica desejada e dissolvidos em água destilada a 60 °C. A seguir, o ácido cítrico foi adicionado em proporção 1:1 molar com o total de cátions. O sistema permaneceu sob agitação magnética por 2 h. Posteriormente, adicionou-se o etilenoglicol em proporção 1:1 molar com o ácido cítrico. A temperatura foi então aumentada gradativamente até 110 °C. Manteve-se a agitação até a formação de uma resina avermelhada. A seguir o sistema foi submetido a aquecimento em estufa a 200 °C durante 2,5 h para solidificação. O sólido obtido foi pulverizado por 10 min em moinho de bolas (Mill-2 Gabrielli) utilizando-se jarro 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. Posteriormente, o pó foi calcinado durante 4 h a 900 °C (exceto quando especificado outra temperatura) e a seguir pulverizado em moinho de bolas.

A figura 3.2 apresenta o diagrama de blocos das etapas para síntese do LSCF pela rota Pechini.

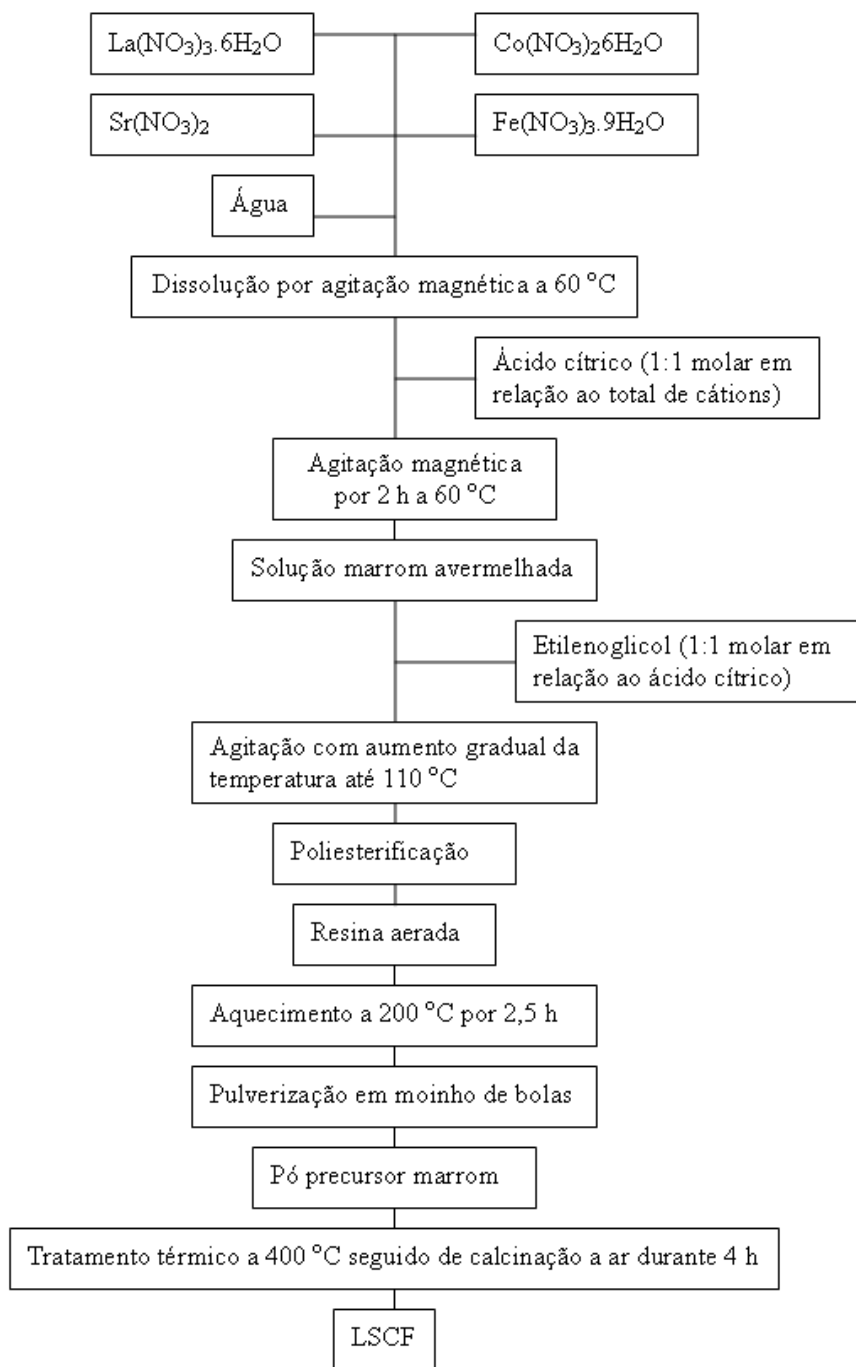


Figura 3.2: Diagrama de blocos para a síntese de LSCF via rota Pechini

3.1.2 Rota citrato

O procedimento de síntese para a rota citrato foi baseado no trabalho de QIANG. et al., 2007 e LIU et al., 2007.

Os nitratos dos metais foram pesados segundo a proporção estequiométrica desejada e dissolvidos em água destilada a 60 °C. Em seguida, o ácido cítrico foi adicionado em proporção 1,8:1 molar em relação ao total de cátions. Após completa solubilização, adicionou-se solução de amônia até obtenção de pH = 8. O sistema permaneceu sob agitação magnética por 2 h a 60 °C. A temperatura foi então aumentada gradativamente até 110 °C. Manteve-se a agitação até a formação de uma resina avermelhada. O sistema foi submetido a aquecimento em estufa a 200 °C durante 2,5 h para 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. Posteriormente, o sólido foi calcinado durante 4 h a 900 °C (exceto quando especificado outra temperatura) e a seguir pulverizado em moinho de bolas.

A figura 3.3 mostra o diagrama de blocos referente às etapas da rota citrato.

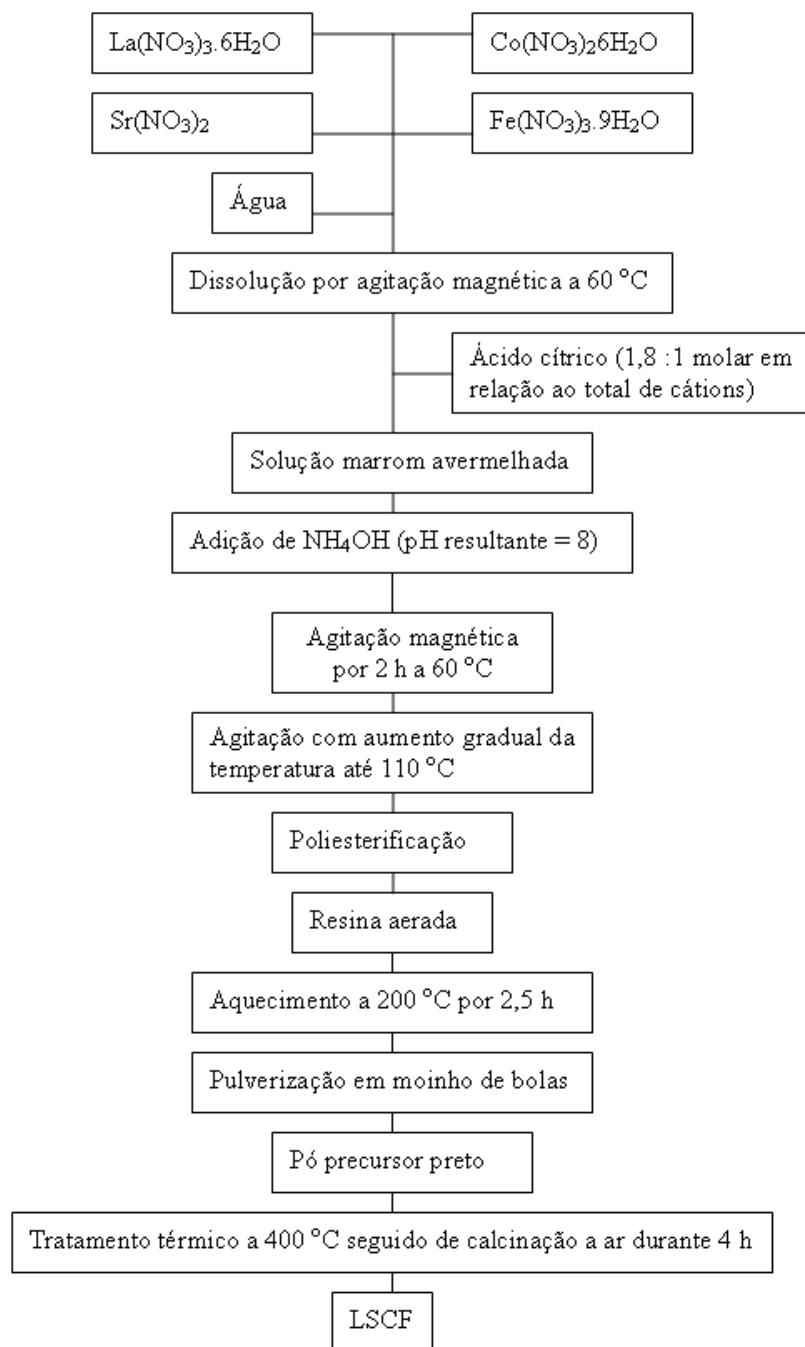


Figura 3.3: Diagrama de blocos para a síntese de LSCF via rota citrato

3.1.3 Rota co-precipitação

O procedimento de síntese para a rota de co-precipitação foi baseado no trabalho de RICHARDSON et al., 2004.

Preparou-se uma solução dos nitratos dos metais com concentração de íons metálicos igual a 0,2 M e uma solução de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ de concentração 1,25 M de mesmo volume. A solução de nitratos foi gradualmente adicionada sobre a solução de carbonato de amônio em contínua agitação. Formou-se, imediatamente, um precipitado marrom; o qual foi filtrado a vácuo com papel de filtro fino. O sólido retido foi primeiramente lavado com água deionizada até obtenção de um filtrado com $\text{pH} = 7$. A seguir, o sólido foi lavado com álcool etílico. O material foi então seco em estufa a 70°C por 8 h. Posteriormente, o sólido foi triturado em graal de ágata e calcinado a 900°C por 4 h. Finalmente o pó foi moído em moinho de bolas durante 1 h.

A figura 3.4 mostra o diagrama de blocos referente às etapas da rota co-precipitação.

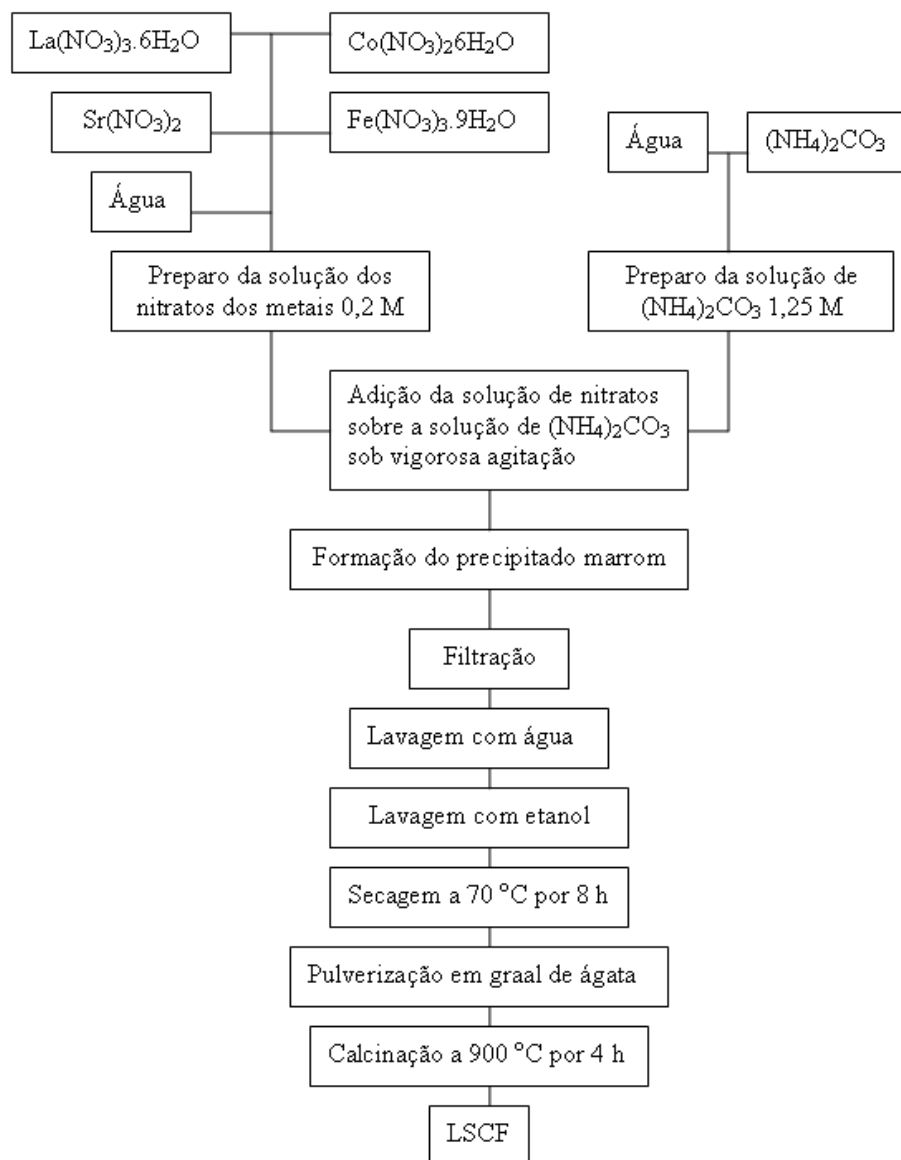


Figura 3.4: Diagrama de blocos para a síntese de LSCF via rota co – precipitação

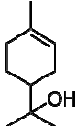
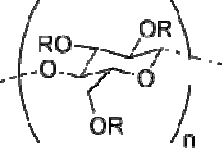
3.2 Preparação das suspensões de catodo

Para a obtenção de uma peça cerâmica homogênea, livre de aglomerados ou regiões sensíveis à fratura, é importante que o pó seja disperso em uma suspensão (PANDOLFELLI et al., 2000). A composição das suspensões cerâmicas ou barbotinas é formulada de modo a se obter suspensões homogêneas e estáveis com características adequadas ao tipo de deposição ao qual a mesma se destina. A estabilização do pó no

veículo é efetuada pelo dispersante, o qual pode atuar por um mecanismo estérico ou eletrostático ou ambos. Outros componentes geralmente presentes nas formulações são solventes, ligantes e plastificantes (HOTZA, 1997).

Para a preparação das suspensões dos pós para catodos, utilizou-se uma mistura de alcoóis como solvente (isopropanol e α -terpineol) e etilcelulose como ligante (GEA et al., 2006). O α -terpineol apresenta também papel dispersante (MAITI et al., 2002). A tabela 3.3 apresenta os componentes utilizados para a produção da suspensão para catodo.

Tabela 3. 3: Componentes utilizados no preparo das suspensões para catodo

Componente	Marca	Fórmula	Teor/%
α -terpineol	Acros Organics	$C_{10}H_{18}O$ 	99
etilcelulose	Acros Organics	$(C_{12}H_{22}O_5)_n$  $R = CH_2CH_3$	-----
isopropanol	Vetec	C_3H_8O 	99,5

Para a determinação das proporções mássicas dos componentes das suspensões, utilizou-se a princípio a formulação otimizada durante o trabalho de mestrado de PIRES, 2009 (Procedimento com 50 % em massa de LSCF). Posteriormente, utilizou-se também uma composição com 60 % de pó de LSCF a fim de observar o efeito dessa modificação sobre as medidas elétricas por espectroscopia de impedância eletroquímica. Em ambas as formulações mantiveram-se a mesma proporção entre as quantidades mássicas dos demais componentes (etilcelulose, α -terpineol e isopropanol), sendo, respectivamente, 1 : 19 : 5.

Para preparação da suspensão para catodo, o veículo (α -terpineol, etilcelulose e isopropanol) foi previamente homogeneizado em moinho de bolas em recipiente de

polietileno com meio de moagem de zircônia, conforme proporção indicada na tabela 3.4, até obtenção de uma solução incolor, viscosa e homogênea. A seguir o pó foi adicionado ao veículo e a nova mistura foi agitada em moinho de bolas por 4 h.

Tabela 3. 4: Proporções mássicas dos componentes das suspensões de pó para catodo

Procedimento	Porcentagem em massa de α -terpineol /%	Porcentagem em massa de etilcelulose /%	Porcentagem em massa de isopropanol /%	Porcentagem em massa de LSCF /%
50% em massa de LSCF	38	2	10	50
60% em massa de LSCF	30,4	1,6	8,0	60

3.3 Caracterização reológica das suspensões

As suspensões produzidas neste trabalho foram caracterizadas logo após a preparação utilizando-se Reômetro Haake Rheostress 600 (figura 3.5).



Figura 3.5: Reômetro Haake Rheostress 600

O procedimento de cisalhamento utilizado nas suspensões para catodo encontra-se descrito na tabela 3.5 (PIRES, 2009).

Tabela 3. 5: Parâmetros de medida reológica das suspensões para catodo

Temperatura	30 °C
Pré cisalhamento	12 s ⁻¹ por 30 s
Aumento linear	(10 a 200) s ⁻¹ por 500 s
Cisalhamento a taxa constante	0 s ⁻¹ por 300 s
Descida linear	(200 a 10) s ⁻¹ por 500 s

3.4 Preparação de pastilhas de eletrólito (YSZ)

Com o objetivo de se obter o eletrólito mais denso possível, realizaram-se diversos testes nos quais foram variadas a massa e a composição do pó bem como o tipo de tratamento térmico. Em todos os casos, a massa do pó foi prensada inicialmente sob pressão de 26 MPa em prensa uniaxial e posteriormente foi submetida à prensa isostática (200 MPa). Após a verificação da densidade das pastilhas, por método geométrico, o procedimento adotado para produção das mesmas foi a utilização de 2 g de pó Tosoh (Japan) e a sinterização a 1250 °C por 4 h (com taxa de aquecimento de 300 °C/h) seguida de sinterização a 1500 °C (com taxa de aquecimento de 290 °C/h) por 5 h. As pastilhas produzidas por esse método possuíam, em média, 16 mm de diâmetro e 1,5 mm de espessura.

Os substratos foram então polidos com lixa 220. Para limpeza do eletrólito de YSZ, as pastilhas foram submetidas a ataque ácido. As mesmas foram mergulhadas em uma solução 10 % de ácido fluorídrico num béquer de polietileno submetido a banho-maria a 65 °C por 10 min. A seguir as pastilhas foram lavadas com água destilada com auxílio de um banho ultra sônico e, posteriormente, secas em estufa a 60 °C (MELO, 2010).

3.5 Preparação das células

3.5.1 Deposição dos filmes por serigrafia

As deposições por serigrafia foram realizadas no aparelho Screen printer semi-automático EKRA E1HYB (figura 3.6) com tela de mesh 150. Antes de cada deposição as suspensões foram agitadas em moinho de bolas durante o mesmo período em que as mesmas foram agitadas antes da medida reológica.



Figura 3.6: Equipamento de serigrafia (LaMPaC)

3.5.2 Tratamento térmico do filme

O tratamento térmico utilizado (tabela 3.6) foi baseado nos resultados de termogravimetria obtidos da suspensão para catodo bem como nos dados da literatura (PIRES, 2009) (referente a catodo de LSM). No entanto, a temperatura máxima de sinterização foi diminuída em relação ao valor de referência da literatura a fim de se evitar reação entre o catodo de LSCF e o eletrólito.

Tabela 3. 6: Tratamento térmico dos filmes de catodo

Temperatura /°C	Tempo /h
40-120	0,5
120	0,5
120-310	1,0
310	1,0
310-950	10
950	2,0
950-40	4,0

3.6 Síntese do pó de céria dopada com gadolína

Para a síntese do pó de céria dopada com gadolína optou-se pela rota de coprecipitação. Procurou-se observar a influência da base utilizada como agente precipitante sobre a qualidade do pó e da peça cerâmica. As bases testadas foram

Na_2CO_3 e $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Segundo a literatura, o uso do carbonato de amônio como base traz benefícios como a melhor sinterização, permitindo maiores densidades a menores temperaturas (MUCCILLO, 2008). Já o uso do carbonato de sódio como base favoreceria o aumento da condutividade iônica (RAZA, 2010). A tabela 3.7 apresenta os reagentes utilizados nas sínteses.

Tabela 3.7: Reagentes usados nas sínteses dos pós para eletrólito e suas procedências

Reagente	Marca	Fórmula	MM /g.mol ⁻¹	Teor /%
Nitrato de cério (III) hexahidratado	Aldrich	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	434,226	99
Nitrato de gadolínio (III) hexahidratado	Aldrich	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	451,426	99,9
Carbonato de sódio	Synth	Na_2CO_3	106,01	99,50
Carbonato de amônio	Synth	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	96,11	min 30,0 %

Prepararam-se três soluções 1 mol/L sendo uma de nitrato de cério (III) hexahidratado, outra de nitrato de gadolínio (III) hexahidratado e outra de Na_2CO_3 . O pH da solução de Na_2CO_3 foi 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. As soluções de cério e de gadolínio foram misturadas e a solução resultante foi então adicionada bem 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 2 h (RAZA, 2010).

No caso da utilização de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ invés de Na_2CO_3 , a relação entre as quantidades molares do total de íons metálicos (cério + gadolínio) para o carbonato foi de 1: 2,5 e a concentração da solução foi 0,75 M (TOK, 2004).

3.7 Preparação das suspensões de eletrólito

Procurou-se obter um filme fino de eletrólito de $\text{Gd}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{2-\delta}$ (preparado com Na_2CO_3) para ser utilizado como eletrólito das células juntamente com um eletrólito de YSZ. A zircônia estabilizada com ítria foi depositada no lado redutor da célula, a fim de

impedir a redução do Ce^{4+} . Para obter a suspensão a ser depositada por aerografia, utilizou-se o mesmo procedimento obtido da literatura para eletrólito de YSZ (TARÔCO, 2009a). A tabela 3.8 mostra as proporções dos componentes utilizados para a suspensão.

Tabela 3. 8: Proporções mássicas dos componentes das suspensões de eletrólito

Porcentagem em massa de MFO	Porcentagem em massa de polietilenoglicol	Porcentagem em massa de PVA	Porcentagem em massa de etilenoglicol	Porcentagem em massa de pó
0,3	0,3	0,3	69,1	30

As concentrações de MFO e PVA utilizadas correspondem a 1,0 % em relação à quantidade de pó conforme otimizado na literatura (TARÔCO, 2009a). O MFO foi agitado em moinho de bolas juntamente com metade do etilenoglicol durante 30 min. A seguir o pó foi adicionado e a mistura foi submetida à agitação em moinho de bolas por 10 h. O PVA foi então solubilizado no restante de etilenoglicol em agitador magnético sob aquecimento (aproximadamente 100 °C). Após o resfriamento, adicionou-se o polietilenoglicol e a mistura foi novamente submetida à agitação em moinho de bolas durante 10 h. A tabela 3.9 apresenta as características dos componentes utilizados.

Tabela 3. 9: Materiais utilizados no preparo das suspensões de eletrólito

	Função	Marca	Teor /%
MFO (Menhaden fish oil)	dispersante	Sigma	—
Polietilenoglicol	Plastificante	Synth	—
PVA (Álcool polivinílico)	ligante	Vetec	—
Etilenoglicol	solvente	Vetec	99,5

3.8 Procedimento de deposição e tratamento térmico do filme de eletrólito

O Procedimento para deposição do eletrólito de YSZ foi obtido da literatura (TARÔCO, 2009a), sendo utilizado o mesmo procedimento para a deposição do filme de CGO. No referido trabalho, a deposição do YSZ é otimizada através da utilização de duas etapas. A metodologia consistiu na deposição e secagem de uma camada do eletrólito aplicada por aerografia seguida da deposição e secagem de uma segunda camada do eletrólito aplicada por pincel. Posteriormente o filme foi sinterizado a 1500 °C durante 6 h.

O eletrólito de CGO, depositado sobre o filme de YSZ, foi aplicado segundo a mesma metodologia, porém, utilizou-se temperatura de sinterização de 1200 °C por 2 h para evitar a migração do zircônio para a céria (LU, 2010).

3.9 Medidas elétricas

A tabela 3.10 identifica as amostras analisadas por medidas eletroquímicas. As amostras incluem cilindros de LSCF, células simétricas de YSZ com coletor de corrente de Pt, células simétricas de YSZ com coletor de corrente de LSCF, cilindros de CGO e uma célula suportada pelo anodo.

Tabela 3. 10: Siglas a serem utilizadas para descrição das amostras analisadas por medidas eletroquímicas

Sigla	Descrição
Pt/LSCF6428/Pt	Célula simétrica cilíndrica de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ usando platina como coletor de corrente
Pt/LSCF6482/Pt	Célula simétrica cilíndrica de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ usando platina como coletor de corrente
Pt/YSZ com/Pt	Célula simétrica cilíndrica com eletrólito de pastilha comercial de YSZ e eletrodos de platina
Pt/YSZ lab/Pt	Célula simétrica cilíndrica com eletrólito de pastilha de YSZ produzida no LaMPaC e eletrodos de platina
FP/YSZ/FP	Célula simétrica cilíndrica com eletrodos do tipo FP depositados sobre uma pastilha de YSZ produzida no LaMPaC. Suspensão para o filme contendo 50% em pó
FC/YSZ/FC	Célula simétrica cilíndrica com eletrodos do tipo FC depositados sobre uma pastilha de YSZ produzida no LaMPaC. Suspensão para o filme contendo 50% em pó
FP/YSZ/FP (60%)	Célula simétrica cilíndrica com eletrodos do tipo FP depositados sobre uma pastilha de YSZ produzida no LaMPaC. Suspensão para o filme contendo 60% em pó
Pt/CGOA/Pt	Célula simétrica cilíndrica de céria dopada com gadolínio feita a partir de carbonato de amônio usando platina como coletor de corrente
Pt/CGOS/Pt	Célula simétrica cilíndrica de céria dopada com gadolínio feita a partir de carbonato de sódio usando platina como coletor de corrente
FP/YSZ/Ni-YSZ	Célula cilíndrica suportada pelo anodo de Ni-YSZ com eletrólito de YSZ e catodo obtido com um pó do tipo FP

3.9.1 Condutividade elétrica de células simétricas cilíndricas de LSCF medida pelo método de quatro pontas

Para as análises de condutividade do LSCF em função da composição, prepararam-se amostras cilíndricas com aproximadamente 22 mm de comprimento e 1

cm de diâmetro a partir da prensagem dos pós $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ em prensa uniaxial (105 MPa) seguida de prensa isostática (200 MPa). As amostras foram então fissuradas a cerca de 6 mm das extremidades para fixação dos contatos elétricos e posteriormente sinterizadas a 1250 °C por 4 h a 3 °C/min (PRESTAT, 2007). A seguir, as extremidades das amostras foram pintadas por meio de pincel com tinta de platina (Platinum ink 6082 Metalor) a qual foi sinterizada a 800 °C por 2 h. Em seguida dois anéis de platina foram adaptados sobre os sulcos (HAMMOUCHE, 1989). A amostra foi então inserida em um forno (AN1222-W61E Analógica Instrumentação e Controle) para averiguação da dependência da condutividade com a temperatura. Aplicou-se corrente entre as extremidades da amostra enquanto o potencial foi lido entre os anéis de platina, conforme figura 3.7. Esse procedimento visou à eliminação das contribuições das resistências de contato e de propagação da corrente nos fios.

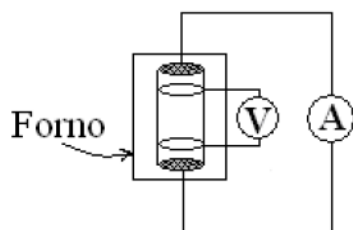


Figura 3.7: Esboço da montagem utilizada para medida a quatro pontas

A corrente foi aplicada pelo potenciostato Autolab por meio do programa GPES. Os potenciais resultantes entre os anéis de platina, conectados a um multímetro Fluke, foram registrados por meio do programa *Fluke View Forms*.

Os valores de correntes aplicadas e seus respectivos potenciais foram utilizados para plotar uma reta (figura 3.8), cuja inclinação corresponde à resistência da amostra. Considerando-se o fator geométrico específico de cada amostra, obtiveram-se os valores de condutividade. Esse procedimento foi repetido para diversas temperaturas (850, 800, 750, 700, 650, 600, 550 e 500) °C sendo que, a cada nova temperatura, a medida de resistência só era realizada após um tempo de estabilização de 30 min.

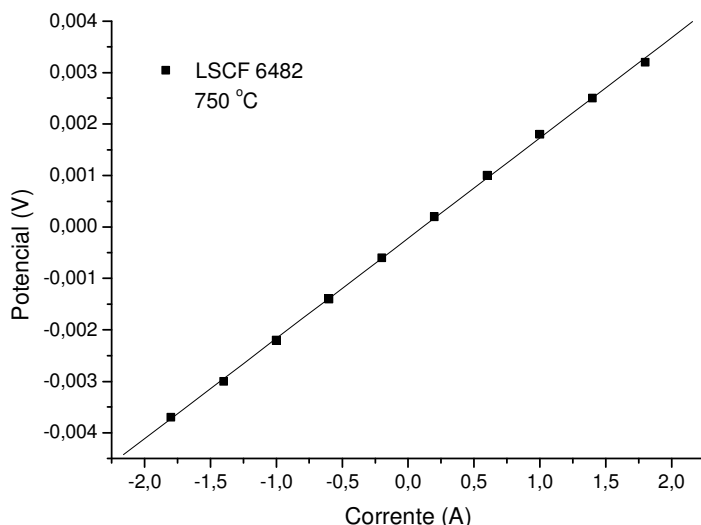


Figura 3.8: Variação do potencial elétrico em função da corrente obtido durante uma medida pelo método de quatro pontas ($a = -2,2E-4$, $b = 1,95E-3$, $R = 0,99979$)

3.9.2 Células simétricas Pt/YSZ/Pt

Uma vez que os primeiros estudos dos filmes de LSCF seriam realizados sobre pastilhas de YSZ, tornou-se necessário caracterizar eletroquimicamente esses substratos. Após os estudos de densificação dos eletrólitos, as pastilhas de YSZ foram produzidas conforme procedimento descrito no item 4.4.

Foi pintado por meio de pincel um disco de 1 cm de diâmetro com tinta de platina (Platinum ink 6082 Metalor) centralizado em cada face da pastilha. Posteriormente, a célula foi submetida a tratamento térmico a 800 °C por 2 h. Produziu-se também uma célula do tipo Pt/YSZ/Pt utilizando-se uma pastilha comercial. O objetivo da confecção dessa célula foi a comparação dos comportamentos eletroquímicos das células comercial e produzida no laboratório. Ambas as células foram estudadas por espectroscopia de impedância eletroquímica em célula NorECs (*Norwegian Electro Ceramics AS*).

As características apresentadas pelas células do tipo Pt/YSZ/Pt não favorecem a obtenção de alta potência, visto que o eletrólito espesso aumenta a resistência do dispositivo e os eletrodos de platina apresentam poucas regiões de contato triplo. Assim, para se ter uma noção da potência mínima que poderia ser aceita para uma célula, verificou-se a potência da célula Pt/YSZ com/Pt a 700, 750, 800 e 850 °C.

3.9.3 Células simétricas LSCF/YSZ/LSCF

Optou-se pela confecção de células simétricas para o estudo do catodo, uma vez que esse procedimento resultaria em diagramas de impedância não ambíguos. Células do tipo LSCF/YSZ/Pt, por exemplo, apresentariam tanto a contribuição do LSCF como a da platina na região referente ao eletrodo no diagrama de impedância. Tal contribuição precisa ser descontada ou é necessária a utilização de um eletrodo de referência.

A fim de se observar o efeito da rota de síntese do LSCF sobre o desempenho do catodo, foram produzidas duas células do tipo LSCF/YSZ/LSCF, uma produzida com o $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ obtido pela rota Pechini e outra produzida com o pó de mesma composição obtido pela rota citrato. A rota de co-precipitação não foi utilizada visto que deu origem a uma fase excedente, conforme evidenciado pelos experimentos de difração de raios-X (seção 5.2.1). Ambas as suspensões do pó, nesse caso, possuíam 50 % em massa de LSCF.

Para se verificar a influência da concentração da suspensão cerâmica sobre as medidas eletroquímicas, produziu-se uma célula simétrica a partir de uma suspensão com 60 % em massa do pó $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ obtido pela rota Pechini. Os resultados obtidos para essa célula foram comparados com aqueles referentes à célula produzida com o pó $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ obtido pela rota Pechini e disperso em suspensão com 50 % em massa do pó.

3.9.4 Condutividade elétrica de células simétricas cilíndricas de CGO pelo método de duas pontas

O pó de ceria dopada com gadolínio sintetizado com $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ e o pó sintetizado com Na_2CO_3 foram prensados em forma cilíndrica com aproximadamente 1 cm de diâmetro e 1 cm de comprimento em prensa uniaxial (105 MPa). Posteriormente, as amostras foram prensadas isostaticamente (200 MPa) e sinterizadas a 1300 °C por 4 h. A seguir as extremidades das amostras foram pintadas com tinta de platina a qual foi sinterizada a 800 °C por 2 h. Cada uma das amostras foi então analisada por espectroscopia de impedância eletroquímica em um forno de 1 atmosfera. (figura 3.9).

As temperaturas investigadas foram 300, 400, 500, 600, 700 e 800 °C. Antes da realização da medida em cada nova temperatura de trabalho, aguardou-se o tempo de 30 min para estabilização do sistema.

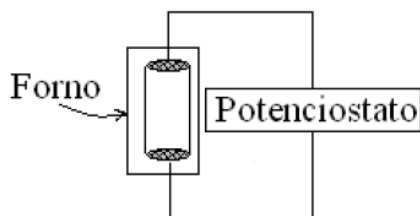


Figura 3.9: Esquema de uma medida elétrica a duas pontas

3.9.5 Célula suportada pelo anodo

O pó cerâmico do anodo foi produzido por meio da mistura entre NiO (56 %) e YSZ (44 %). O material foi então disperso em moinho de bolas, com jarro de polietileno e meios de moagem de zircônia, na forma de uma suspensão contendo metiletilcetona como solvente, MFO (Menhaden fish oil) como dispersante e PVB (polivinil butiral) como ligante. A suspensão foi então depositada por colagem em fitas e a seguir sinterizada a 1350 °C por 3 h (TARÔCO, 2009a) obtendo-se um substrato com 0,8 mm de espessura.

O eletrólito de YSZ foi preparado e depositado segundo o procedimento descrito nas seções 3.7 e 3.8. A seguir, a suspensão com 50 % em massa de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$, sintetizado pela rota Pechini, foi depositada sobre o eletrólito por serigrafia e sinterizada conforme tabela 3.5.

Após a sinterização do filme de catodo, a célula foi conectada a um anel de alumina por meio de selante (Ceramabond 552-VFG), o qual foi submetido a tratamento térmico a 260 °C por 2 h. Esse procedimento visou à vedação da célula, impedindo o contato direto entre os gases. O comportamento eletroquímico da célula foi avaliado por espectroscopia de impedância eletroquímica e medidas de polarização em célula NorECs.

CAPÍTULO 4: TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Esse capítulo apresenta as técnicas utilizadas para as diferentes etapas de caracterização do LSCF. Para as caracterizações do pó, utilizou-se análise térmica (bem como para estudo das resinas), difração de raios-X, adsorção gasosa, espalhamento de luz dinâmico, espectroscopia por plasma, espectroscopia Mössbauer e dilatométrica (para o pó prensado); para a caracterização das suspensões utilizou-se análise térmica e reologia; para a análise dos filmes e superfícies empregou-se microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura e para a caracterização elétrica das células adotou-se espectroscopia de impedância eletroquímica e potenciometria.

4.1 Análise térmica

A análise térmica engloba um conjunto de métodos através dos quais são estudadas as modificações ocorridas em um material em função da variação da temperatura. Os principais métodos de análise térmica são: a termogravimetria (*Thermogravimetric Analysis* - TGA), a análise térmica diferencial (*Differential Thermal Analysis* - DTA) e calorimetria diferencial exploratória (*Differential Scanning Calorimetry* – DSC) (MOTHÉ, 2002).

TGA: A termogravimetria verifica as alterações na massa da amostra em função da variação da temperatura. A curva TGA geralmente é acompanhada de sua derivada DrTGA ou DTG.

DTA: Na análise térmica diferencial, uma amostra inerte, no intervalo de temperatura de trabalho, sofre os mesmos ciclos térmicos que a amostra em estudo. A diferença de temperatura entre a amostra e a referência é então plotada em função do tempo ou da temperatura.

DSC: Na DSC amostra e padrão são mantidos à mesma temperatura. Mede-se a diferença de calor requerido para aumentar a temperatura da amostra e do padrão em função 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 = 100

$\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$). As massas das amostras utilizadas encontram-se na faixa entre (5,00 a 10,00) mg.

4.2 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 cumprir a lei de Bragg (BRAGG, 1913) (equação 4.1), a qual pode ser utilizada para o cálculo das distâncias interplanares (PADILHA, 1992).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Equação 4.1}$$

em que 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 foram realizadas em três equipamentos:

- 1) No Departamento de Química da UFMG no Difratorômetro 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 $4^\circ 2\theta/\text{min}$.
- 2) No Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN) em difratorômetro de fabricação Rigaku, modelo DMAX ÚLTIMA automático, com tubo de raios-X de cobre. Utilizou-se faixa de 2θ (15 a 85°), velocidade do goniômetro ($1^\circ 2\theta/\text{min}$), intensidade de corrente (30 mA) e tensão (40 KV).
- 3) No Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) na linha D12A-XRD1 (4 - 12 keV, 1-3 Å). Fonte: Ímã Defletor D12(4°), a $y = 0,263$ mm, fluxo na amostra: $\sim 5 \times$

1010 fótons/sec. Monocromador de duplo cristal de Si 111. Calibrado para comprimento de onda 1,54052 Å (8,04821 keV).

4.3 Adsorção gasosa (BET)

Se um sólido em um recipiente fechado é exposto a um gás de pressão definida, o mesmo passa a absorver esse gás (geralmente o N₂) ocorrendo então queda de pressão e aumento da massa do sólido. Depois de certo tempo, a massa e a pressão tornam-se constantes. A área ocupada pelo número de moléculas ou átomos do gás necessários para formar uma monocamada sobre a superfície do material corresponde à área total do mesmo; a qual, dividida pela massa do material, fornece a área superficial específica (S). O material sólido é denominado adsorvente enquanto o gás é chamado de adsorbato (GREGG, 1982).

A quantidade de gás adsorvido depende da massa da amostra, da temperatura, da pressão de vapor e da natureza tanto do gás como do sólido. Sendo a temperatura, o sólido e o gás previamente determinados, a relação entre a quantidade de gás adsorvido e a pressão fornece as chamadas isotermas de adsorção. Através dessas isotermas, podem-se obter informações sobre a área superficial do sólido em estudo, o volume dos poros e a distribuição dos tamanhos de poro.

A área superficial total de materiais sólidos pode ser obtida a partir da equação BET (TEIXEIRA, 2001):

$$\frac{1}{m \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right)} = \frac{1}{m_m C} + \frac{C-1}{m_m C} \times \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad \text{Equação 4.2}$$

Sendo p/p_0 a pressão relativa do sistema, m e m_m são respectivamente a massa adsorvida e a massa necessária para completar a monocamada e C é a constante BET, a qual está relacionada à energia de adsorção da primeira camada. O gráfico de $1/[m[(P_0/P) - 1]] \times (P/P_0)$ produz uma linha reta no intervalo $0,05 \leq p/p_0 \leq 0,35$.

A área superficial total (St) pode ser expressa como:

$$St = m_m N_{Acs} / MM \quad \text{Equação 4.3}$$

Em que Acs é a área da seção transversal da molécula do adsorbato, N é o número de Avogadro e MM é a massa molar do adsorbato.

A figura 4.1 mostra as principais isotermas de adsorção-dessorção, sendo p^0 a pressão de vapor de saturação. Nas isotermas com histerese, a curva inferior representa a adsorção e a superior representa a dessorção.

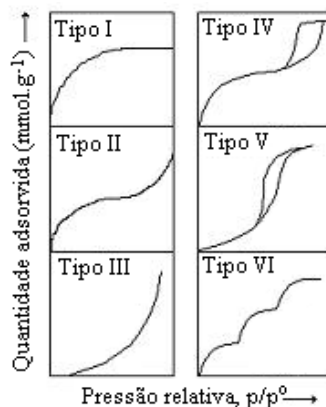


Figura 4.1: Principais tipos de isotermas de adsorção-dessorção (TEIXEIRA, 2001)

Isotermas do tipo I: São comuns em estruturas que possuem predominantemente microporos.

Isotermas do tipo II: É o tipo de isoterma mais comum, característica da adsorção forte de gases por materiais não porosos.

Isotermas do tipo III: é característica de interações fracas entre adsorvente e adsorbato. Pode estar associada tanto a materiais não porosos como microporosos.

Isotermas do tipo IV: Apresentam uma histerese comumente associada à presença de mesoporos

Isotermas do tipo V: São convexas em relação ao eixo das pressões relativas e são características de forças fracas de interação entre o adsorbato e o adsorvente. Essas isotermas são indicativas de sólidos micro ou mesoporosos

Isotermas do tipo VI: Descrevem sistemas extremamente homogêneos e não porosos.

A área superficial de uma dada massa de sólido é inversamente proporcional ao tamanho das partículas constituintes. A relação entre essas grandezas dependerá do formato das partículas e da densidade do sólido.

As isotermas de adsorção de nitrogênio das amostras foram feitas a 77 K usando o analisador de adsorção Quantachrome Nova 2200 do CDTN/CNEN. Antes das medidas de adsorção, todas as amostras foram degaseificadas por 4 h a 393 K. Os dados foram tratados com o programa NovaWin V.10_ 1997–2007 Quantachrome Instruments software (Boynton Beach, FL, USA). A área superficial

específica foi calculada a partir dos dados no intervalo de pressão relativa $P/P_0 = 0.05\text{--}0.40$. Para os cálculos, utilizou-se a área da seção transversal da molécula de nitrogênio igual a $0,162\text{ nm}^2$.

4.4 Espalhamento de Luz Dinâmico (Zetasizer Nano Series User Manual, 2004.)

O espalhamento de luz dinâmico é uma técnica utilizada para a determinação da distribuição de tamanhos de partículas em suspensão. As partículas são inicialmente iluminadas por um feixe de laser. Enquanto as partículas se movem devido ao movimento browniano, a luz espalhada sofre interferências de fase destrutivas e construtivas, causando flutuação da intensidade da luz espalhada. Quanto menores as partículas, maior a velocidade do seu movimento browniano e também a flutuação da intensidade da luz espalhada.

Se um padrão de interferência for observado em um tempo t e novamente em $t + dt$, será verificado que a correlação entre os padrões é tanto maior quanto menor for dt . Portanto, a correlação é uma função do tempo (t) e varia entre 1 (correlação perfeita) e 0 (nenhuma correlação). Define-se assim a “Função Correlação”, a qual apresenta decaimento tanto mais abrupto quanto menores forem as partículas. O programa computacional do aparelho utiliza algoritmos para extrair as taxas de decaimento para partículas com diferentes tamanhos. Assim, é possível verificar a distribuição de tamanhos de partícula em uma amostra.

Um diagrama de distribuição de tamanhos de partícula típico apresenta a variação da intensidade da luz espalhada em função do tamanho de partícula (distribuição por intensidade). Outras possibilidades são a distribuição por volume e a distribuição por número. Supondo uma amostra em que 50 % das partículas tenha 5 nm de diâmetro e 50 % tenha 50 nm, a distribuição por número geraria dois picos de mesmo tamanho, indicando que a quantidade de partículas com 5 nm é a mesma que com 50 nm. Entretanto, as distribuições por volume ou por intensidade gerariam um pico muito maior referente às partículas com 50 nm. Isso ocorreria pelo fato das partículas maiores gerarem maior intensidade de luz espalhada. Sendo assim, neste trabalho optou-se pela distribuição de tamanho de partícula por número.

O procedimento de análise baseou-se na suspensão do pó em etilenoglicol com auxílio de um ultra-som durante 5 min. Após esse tempo, cada suspensão permaneceu em repouso por 3 h para sedimentação dos aglomerados. O

sobrenadante foi então analisado em cubeta de vidro no aparelho Zetasizer 3000 (M/S Malvern Instruments Ltd, UK).

4.5 Espectrometria por Plasma

O ICP/AES (espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado) é uma técnica que faz uso de uma fonte de excitação de plasma de argônio à alta temperatura (7.000 - 10.000 K) para produzir, em uma amostra introduzida sob forma de neblina no centro do plasma, átomos excitados que emitem radiação em comprimentos de onda característicos dos elementos nela presentes.

A preparação da amostra de YSZ deu-se por digestão ácida assistida por microondas (MERTEN, 1999); já a amostra de LSCF foi preparada em balão volumétrico de 25 mL pela dissolução de 0,2 g do pó e 9 mL de ácido nítrico em água Milli-Q. Utilizou-se o espectrômetro da *Spectro Analytical Instruments* modelo Spectroflame; série 2503/89 do CDTN/CNEN.

4.6 Espectroscopia Mössbauer

Os níveis energéticos dos núcleos são influenciados pelo ambiente elétrico e magnético ao seu redor. A observação das variações dos níveis energéticos nucleares pode, portanto, fornecer informações tanto a respeito dos núcleos como de seu ambiente. Esse estudo pode ser efetuado a partir da emissão e absorção ressonante da radiação gama por núcleos idênticos, pois dessa forma, a energia fornecida pela fonte será equivalente àquela necessária para efetuar a transição eletrônica (*Introduction to Mössbauer Spectroscopy*).

Quando um núcleo absorve ou emite radiação gama, ocorre recuo do mesmo para a conservação do momento. Devido à perda de energia provocada pelo recuo, a radiação gama é emitida com energia inferior à variação dos níveis energéticos nucleares. Assim, a absorção ressonante da energia gama por um núcleo semelhante é comprometida. A energia do recuo pode ser obtida pela equação 4.4.

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} = \frac{(\hbar k)^2}{2M} \quad \text{Equação 4.4}$$

Rudolf Mössbauer verificou que para sistemas sólidos, os átomos emissores e receptores não podem sofrer recuo individualmente. Nesse caso, a massa associada

à Equação 4.4 refere-se a toda rede em que o átomo está inserido. Consequentemente, a energia do recuo será praticamente desprezível.

Minúsculas variações energéticas, campos magnéticos sobre o núcleo e até distorções e assimetrias na forma da rede que contém o átomo são suficientes para provocar alterações ou desdobramentos das linhas de absorção. Todas as alterações no ambiente nuclear que produzem um efeito observável são chamadas de interações hiperfinas do núcleo (*The theory behind Mossbauer Spectroscopy*).

As interações hiperfinas diferenciam o ambiente dos átomos emissor e absorvedor. Assim, é necessário criar pequenas alterações na energia gama emitida. Esse efeito é conseguido através da oscilação da fonte emissora, que modela a energia gama através do efeito Doppler. Dessa forma, geralmente o espectro Mössbauer é obtido como o número de contagens em função da velocidade da fonte em mm/s.

A interação entre o núcleo absorvedor e seu ambiente pode alterar a energia dos níveis de duas formas: deslocamento isomérico (δ) e desdobramento quadrupolar (ΔE_Q).

Deslocamento isomérico:

O deslocamento isomérico deve-se ao volume não nulo do núcleo e aos elétrons *s* dentro do mesmo. Ocorre, então, uma interação coulombiana que modifica os níveis energéticos do núcleo. Qualquer diferença no ambiente de elétrons *s* entre a fonte e o absorvedor causa alteração na energia ressonante de transição. O deslocamento isomérico é útil para se verificar a valência dos núcleos, o estado de ligação, o efeito de blindagem dos elétrons e o poder retirador de elétrons dos grupos ligantes. O Fe^{2+} , por exemplo, tem configuração $3d^6$ enquanto o Fe^{3+} tem configuração $3d^5$. O íon Fe^{2+} possui menor densidade de elétrons *s* no núcleo devido à maior blindagem dos elétrons *d*. Assim, os íons Fe^{2+} apresentam maior deslocamento isomérico positivo que os íons Fe^{3+} .

Desdobramento quadrupolar:

Núcleos com momento angular $I > \frac{1}{2}$ possuem distribuição de carga não esférica, a qual produz um momento quadrupolar nuclear. A presença de um campo elétrico assimétrico, produzido pelas cargas eletrônicas assimétricas ou pelo arranjo dos ligantes, provoca o desdobramento dos níveis energéticos nucleares (*Introduction to Mössbauer Spectroscopy*).

Os espectros apresentados neste trabalho foram registrados em uma unidade de memória 1024 canais MCS com velocidade Doppler na faixa aproximada entre $\pm 1,5 \text{ mm.s}^{-1}$ (medidas a 298 K) calibrado com um absorvedor de Fe metálico (folha de αFe) em montagem convencional de transmissão, com uma fonte de $^{57}\text{Co/Rh}$. As medidas foram realizadas no laboratório de Espectroscopia Mössbauer do Departamento de Química da UFMG.

As amostras foram dispersas em sacarose, para obter $\sim 10 \text{ mg}$ de Fe por cm^{-2} e acondicionadas em pastilhas de acrílico (porta amostra). Os dados foram ajustados numericamente com a função Lorentziana pelo método dos mínimos quadrados utilizando-se um programa de computador de ajuste NORMOSTM-90²⁹.

4.7 Dilatometria

Os materiais em geral sofrem variação de suas dimensões quando submetidos a diferentes temperaturas a uma dada pressão. Para materiais sólidos, a influência da pressão é desprezível. O coeficiente de dilatação térmica linear mede a variação de uma dada dimensão da amostra causada pela variação da temperatura em um grau (equação 4.5).

$$\alpha_L = L^{-1} \cdot (dL/dT) \quad \text{Equação 4.5}$$

Em PaCOS, é fundamental que componentes adjacentes tenham coeficientes de dilatação térmica linear semelhantes, a fim de evitar a formação de trincas durante o aquecimento da pilha. O dilatômetro Netzsch DIL 402 PC do Centro de Pesquisa da Magnesita (CPQd) foi usado neste trabalho para determinação do coeficiente de dilatação térmica linear dos materiais utilizados.

4.8 Reologia

A reologia é a ciência que descreve a deformação e o fluxo de um material sólido, líquido ou gás quando submetido a tensões ao longo de um intervalo de tempo.

Quando uma força F é aplicada tangencialmente em uma área A , gera-se um fluxo cuja velocidade depende da resistência interna, ou seja, da *viscosidade* (η). A razão entre a força tangencial e a área sobre a qual a mesma é aplicada é

denominada tensão de cisalhamento (τ), a qual é medida em Pascal (SCHRAMM, 2006).

$$\tau = F/A \quad \text{Equação 4.6}$$

A aplicação da tensão de cisalhamento provoca um gradiente de velocidade na amostra, o qual é denominado taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) e é medido em (s^{-1}).

$$(\dot{\gamma}) = dv/dy \quad \text{Equação 4.7}$$

Para líquidos ideais, a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento são diretamente proporcionais, sendo a constante de proporcionalidade igual à viscosidade e independente da taxa de cisalhamento.

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad \text{Equação 4.8}$$

Isaac Newton foi o primeiro a propor essa relação. Portanto, os sistemas que a obedecem 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 et al., 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), como apresentado na figura 4.2.

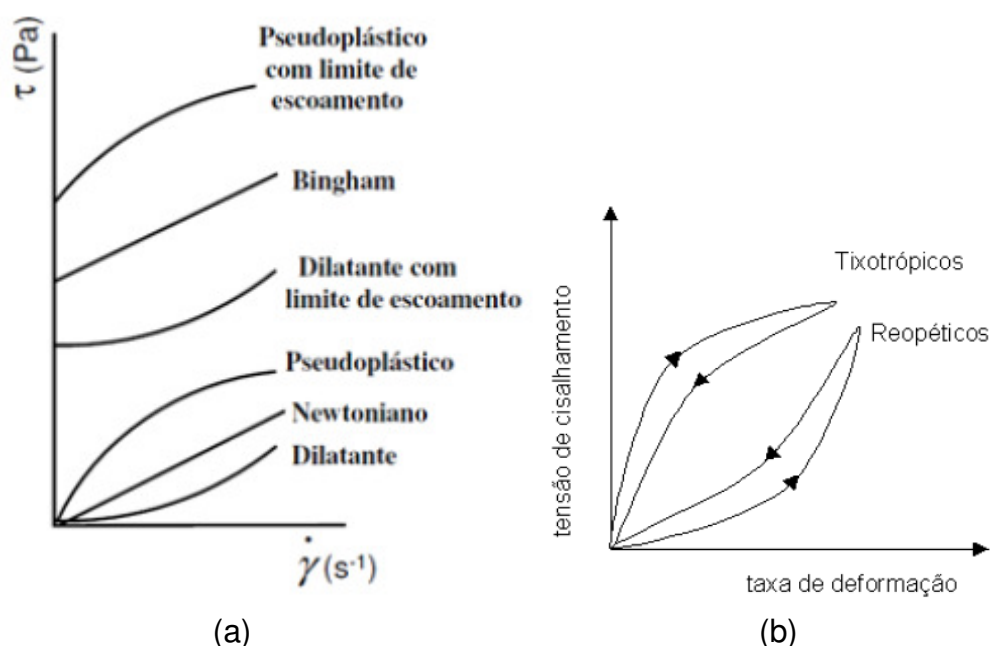


Figura 4.2: Relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento para fluidos com comportamento a) independente do tempo e b) dependente do tempo (adaptado de Reologia dos Fluidos)

Fluido pseudoplástico: sofrem diminuição da viscosidade quando a taxa de cisalhamento aumenta

Fluido dilatante: aumentam a viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento.

Fluido tixotrópico: a viscosidade diminui com o tempo de cisalhamento.

Fluido reopético ou anti tixotrópico: a viscosidade aumenta com o tempo de cisalhamento.

Há duas possibilidades de modo de medida: CR (*control rate* _ taxa controlada) e CS (*control stress* _ tensão controlada). As medidas reológicas apresentadas neste trabalho foram realizadas no Reômetro Haake Rheostress 600 em modo de taxa controlada do laboratório LaMPaC.

4.9 Microscopia ótica

Nesse trabalho utilizou-se o microscópio ótico Olympus CX31 para a observação preliminar da homogeneidade de superfícies de filmes e pastilhas e verificação da possível presença de trincas ou defeitos.

4.10 Microscopia eletrônica de varredura

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV) o material a ser analisado é irradiado com um fino feixe de elétrons de alta energia. A interação entre esses elétrons primários e a amostra gera radiações como elétrons secundários (SE), elétrons retroespalhados (BSE), raios-X e fótons. Essas radiações, quando captadas, fornecem informações sobre a topografia da superfície, a composição da amostra, potencial eletrostático e campo magnético local (MANNHEIMER, 2002).

Elétrons secundários são elétrons que são ejetados de átomos da amostra devido a interações inelásticas dos elétrons energéticos do feixe primário com elétrons pouco energéticos do material. As imagens geradas pelos elétrons secundários têm aparência tridimensional e são as que possuem maior resolução e facilidade de interpretação, dando informações da topografia da superfície da amostra.

Já os elétrons retroespalhados provêm de interações elásticas que ocorrem principalmente entre os elétrons primários e o núcleo atômico. As imagens formadas por esse tipo de elétrons são características da variação de composição da amostra, pois o coeficiente de emissão η dos elétrons retroespalhados está diretamente relacionado com o número atômico.

Os raios-X característicos, por sua vez, são liberados como consequência da captura de um elétron de uma camada de maior energia para suprir a lacuna de uma camada. Eles podem ser utilizados para a análise qualitativa e quantitativa da composição da amostra. Essa técnica é conhecida como EDS ou EDX (*Energy dispersive x-ray spectrometry*).

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.

4.11 Medidas eletroquímicas

O conceito de resistência tal como definido pela Lei de Ohm,

$$R=E/I \quad \text{Equação 4.9}$$

sendo R a resistência, E o potencial e I a corrente é válido somente para resistores ideais. Entende-se como sendo um resistor ideal aquele que apresenta as seguintes características:

- Segue a lei de Ohm para quaisquer valores de corrente e voltagem;
- O valor da resistência é independente da frequência;
- A corrente e a voltagem estão em fase um com o outro.

Para o estudo de resistores não ideais, torna-se necessário, portanto, a definição de uma propriedade análoga à resistência capaz de descrever esses sistemas. Essa propriedade é denominada impedância (Z), a qual pode ser compreendida como sendo a habilidade de um circuito de resistir ao fluxo de corrente elétrica alternada.

Para a medida da impedância, aplica-se na célula eletroquímica um potencial oscilatório senoidal, o qual provocará uma corrente também oscilatória. Para sistemas nos quais a amplitude de variação do potencial é baixa, obtêm-se respostas lineares, ou seja, a corrente provocada apresentará comportamento também senoidal de mesma frequência, porém com deslocamento de fase.

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

$$E_t = E_o \sin(\omega t) \quad \text{Equação 4.10}$$

em que ω é a frequência angular. A corrente em função do tempo, por sua vez, pode ser expressa como

$$I_t = I_o \sin(\omega t + \varnothing) \quad \text{Equação 4.11}$$

Sendo $\varnothing$ a defasagem, também conhecida como ângulo de fase.

Segundo a Lei de Euler,

$$\exp(i \varnothing) = \cos \varnothing + i \sin \varnothing \quad \text{Equação 4.12}$$

é possível utilizar números complexos para descrever relações trigonométricas. Após as devidas transformações matemáticas, obtêm-se:

$$E_t = E_o \exp(i\omega t) \quad \text{Equação 4.13}$$

$$I_t = I_o \exp \{i(\omega t - \varnothing)\} \quad \text{Equação 4.14}$$

Cuja razão fornece:

$$Z(\omega) = E/I = Z_o \exp(i \varnothing) = Z_o(\cos \varnothing + i \sin \varnothing) \quad \text{Equação 4.15}$$

Logo a impedância pode ser expressa como uma parte real e uma parte imaginária. Graficamente, a parte imaginária é expressa no eixo das ordenadas e a real nas abscissas.

$$Z(\omega) = Z_r + Z_i \quad \text{Equação 4.16}$$

$$Z_r = Z_o \cos \varnothing \quad \text{Equação 4.17}$$

$$Z_i = Z_o \sin \varnothing \quad \text{Equação 4.18}$$

O módulo ou argumento do número complexo é dado por:

$$|Z| = \sqrt{Z_r^2 + Z_i^2} = Z_o \quad \text{Equação 4.19}$$

Assim, num diagrama de Z_i em função de Z_r a impedância pode ser expressa como um vetor de comprimento $|Z|$. O ângulo entre esse vetor e o eixo das abscissas é o ângulo de fase ($\varnothing$), o qual é dado por:

$$\varnothing = \arctg Z_i/Z_r \quad \text{Equação 4.20}$$

É comum representar a impedância em termos de circuitos elétricos equivalentes (tabela 4.1), constituídos basicamente por resistores, capacitores e indutores. Esses elementos são utilizados para representar processos físicos de migração, polarização de cargas e difusão dentro da célula.

Uma forma gráfica bastante utilizada em medidas de impedância é o diagrama de Nyquist (ver tabela 4.1), no qual o negativo da parte imaginária da impedância é plotado no eixo das ordenadas, enquanto a parte real é registrada no eixo das abscissas. Cada ponto do diagrama é associado a uma determinada frequência, sendo que maiores valores da abscissa estão associados a menores frequências.

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 ($\varnothing$). O número de inflexões no diagrama $\log Z \times \log \omega$ bem como o número de picos no diagrama $\varnothing \times \log \omega$ indicam o número de semicírculos presentes no diagrama de Nyquist.

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 4.21 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.

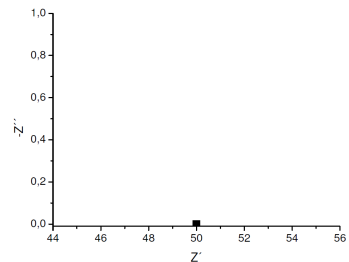
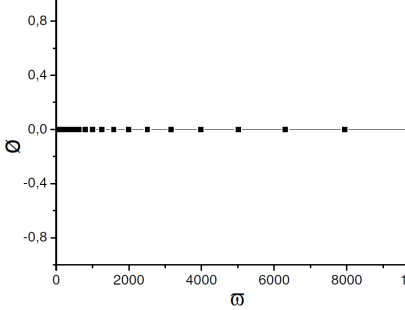
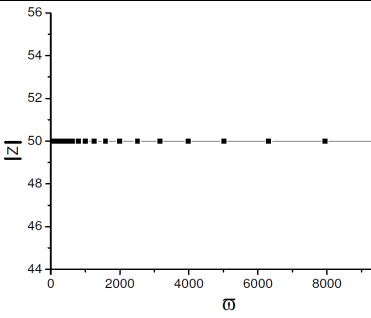
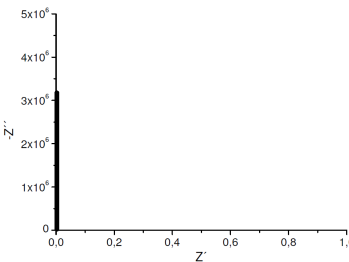
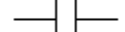
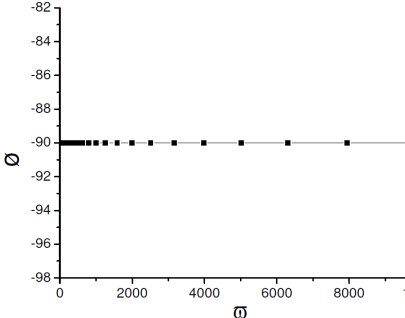
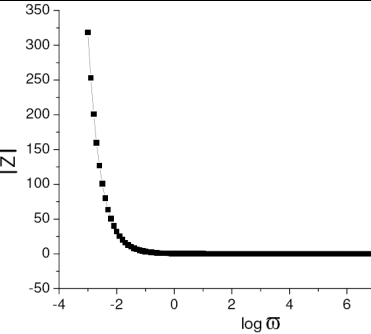
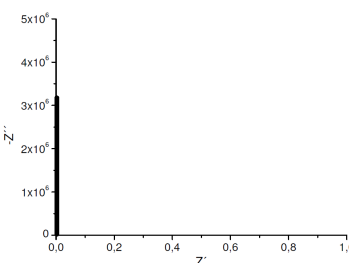
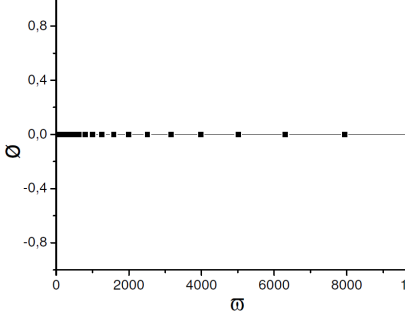
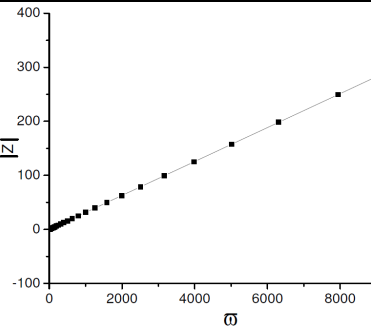
$$P/A = E(i/A) \quad \text{Equação 4.21}$$

As medidas elétricas de impedância apresentadas neste trabalho foram realizadas em forno contendo célula NorECs ligada ao potenciostato Autolab (PGSTAT 30) com Booster de 20A. A coleta, armazenamento e processamento dos dados foram feitos pelo programa FRA (Eco Chemie B.V, 2004).

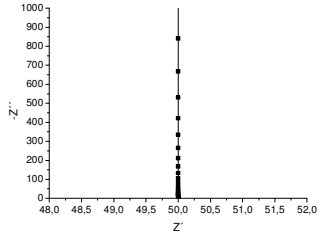
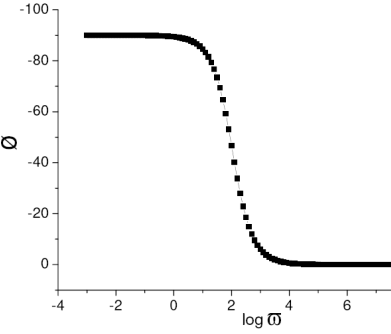
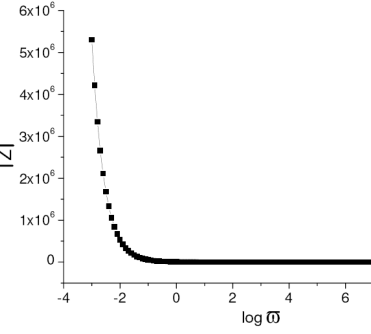
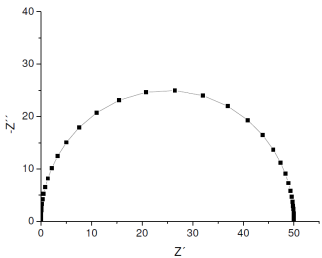
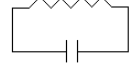
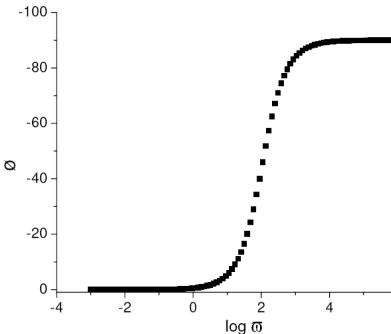
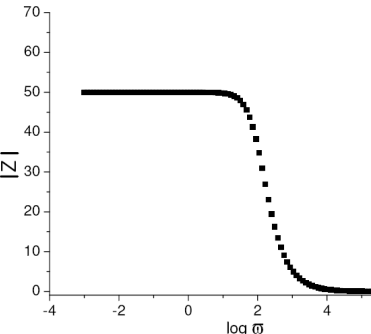
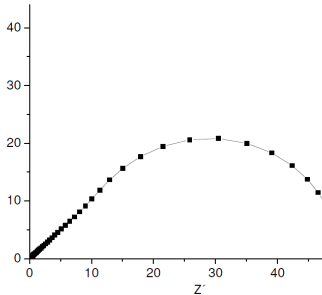
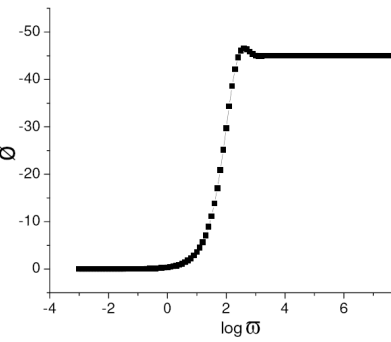
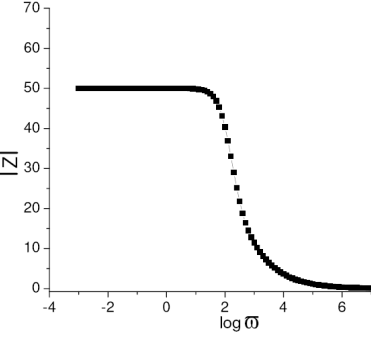
As medidas de cronopotenciometrias galvanostáticas para determinação da densidade de potência das células foram realizadas utilizando o software GPES (<http://www.autolabinstruments.com>).

CAPÍTULO 4: TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Tabela 4.1: Diagramas no plano Nyquist e seus circuitos equivalentes (Adaptado de BELARDI, 2009)

Diagrama no plano Nyquist	Circuito equivalente	ϕ em função de ω	$ Z $ em função de ω	Impedância
	R  Resistor			$Z(\omega) = R + 0j$
	C  Capacitor			$Z(\omega) = 0 - (j / \omega C)$ $\omega = 2\pi f$
	L  Indutor			$Z(\omega) = 0 + \omega Lj$

CAPÍTULO 4: TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

				$Z_p = Z_1 + Z_2$ $Z(\omega) = R - (j / \omega C)$
				$1/Z = 1/Z_1 + 1/Z_2$ $Z(\omega) = (R/1+\omega^2 C^2 R^2) - (j\omega C R^2/1+\omega^2 C^2 R^2)$
	 Warburg			$Z(\omega) = R \tanh(1(j\omega/D^{1/2}) / (4F^2 S \sigma(j\omega D)))$

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os principais resultados das caracterizações realizadas nos diversos materiais preparados.

As análises térmicas foram importantes na determinação dos tratamentos térmicos das resinas, dos pós e das suspensões obtidas. O estudo da compatibilidade térmica dos materiais que entrariam em contato nas células eletroquímicas foi útil para que se pudesse trabalhar dentro da faixa de temperatura de não reatividade dos mesmos. As difrações de raios-X foram usadas como ferramenta para determinação da qualidade das amostras, pureza e acompanhamento das sínteses. As análises de adsorção de gás nitrogênio e de espalhamento de luz dinâmico possibilitaram, respectivamente, o conhecimento da área superficial específica e do diâmetro médio dos pós. A espectrometria de plasma possibilitou a quantificação de elementos tanto no LSCF como no YSZ. A espectroscopia Mössbauer foi útil para a determinação do número de oxidação do ferro e averiguação de sua configuração espacial. A dilatometria foi empregada para observação da compatibilidade entre os coeficientes de dilatação térmica dos materiais. A reologia foi útil para o estudo das suspensões de LSCF no que se refere à viscosidade e comportamento reológico. A microscopia óptica forneceu informações preliminares sobre as superfícies das peças cerâmicas, enquanto a microscopia eletrônica de varredura pôde fornecer informações mais precisas tanto a respeito das superfícies como das interfaces das amostras. Por fim, as medidas elétricas foram essenciais para a determinação da condutividade dos materiais e desempenho eletroquímico das células.

5.1 Análises térmicas

5.1.1 Análise térmica das resinas

Neste trabalho, o material obtido durante a síntese dos pós de LSCF após tratamento térmico a 110 °C é denominado resina (seção 3.1). As figuras 5.1 e 5.2 mostram as análises térmicas das resinas obtidas, respectivamente, pelas rotas Pechini e citrato para o LSCF com composição $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$. Conforme descrito na seção 3.1.3, não há formação de resina para a rota de co-precipitação.

As resinas precursoras dos pós de composição $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ apresentaram perfis semelhantes.

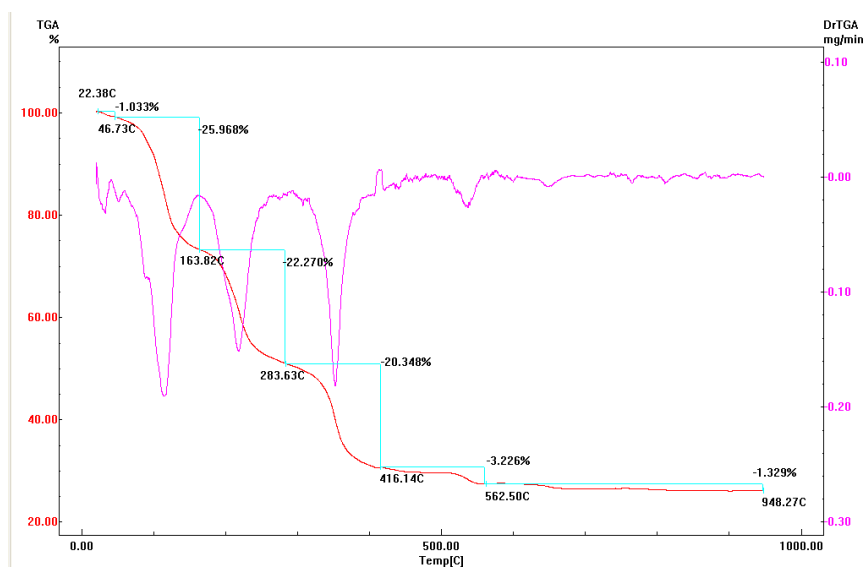


Figura 5.1: Curvas termogravimétrica da resina precursora do pó LSCF6428 Pechini (curva TG, em vermelho), termogravimétrica derivada (curva DTG, em rosa) e perdas de massa percentuais (em azul)

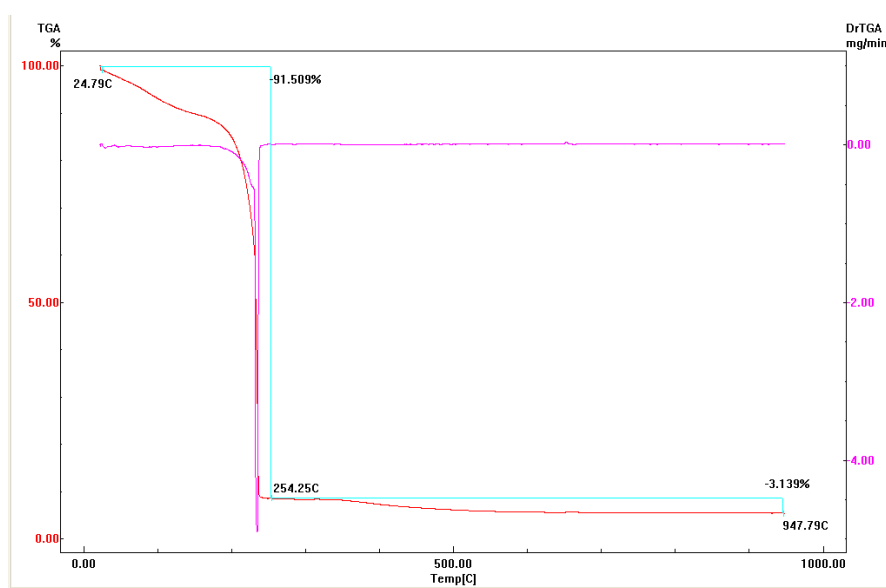


Figura 5.2: Curvas termogravimétrica da resina precursora do pó LSCF6428 citrato (curva TG, em vermelho), termogravimétrica derivada (curva DTG, em rosa) e perdas de massa percentuais (em azul)

A curva TG da resina obtida pela rota Pechini (figura 5.1) apresentou quatro perdas de massa principais. A primeira delas, que corresponde a um pico na DTG a aproximadamente 100 °C, pode ser atribuída à perda de água, a qual não foi completamente retirada durante a formação da resina. A segunda perda de massa corresponde a um pico na DTG a aproximadamente 220 °C e pode ser associada

principalmente à saída do ácido cítrico. Por volta de 350 °C, ocorre a oxidação e saída do etilenoglicol e a decomposição dos nitratos. A cerca de 550 °C, verifica-se uma pequena perda associada à saída dos orgânicos residuais. A partir de 600 °C o sistema é praticamente estável.

A análise térmica da resina produzida pela rota citrato apresentou menos etapas de perdas de massa. Essa constatação é coerente com a não utilização de etilenoglicol nesta rota. É possível perceber uma inflexão suave da curva TG próxima a 100 °C, associada à saída de água. Há um decaimento bastante pronunciado da curva a aproximadamente 220 °C atribuído à saída do ácido cítrico, o qual foi utilizado em maior proporção nesta rota quando comparada à rota Pechini. Próximo a 400 °C ocorre novamente uma inflexão suave, a qual pode ser atribuída à decomposição e saída dos nitratos. A partir de 500 °C o sistema pode ser considerado estável.

Os resultados de análise térmica das resinas possibilitaram a determinação dos tratamentos térmicos aos quais elas seriam submetidas (seção 3.1). O tratamento em estufa a 200 °C por 2,5 h possibilitou a saída de toda água e de parte do ácido cítrico, o que tornou o material sólido e possibilitou sua moagem. O tratamento térmico posterior, a 400 °C por 8 h, possibilitou a saída de praticamente todos os orgânicos. A eliminação dos orgânicos antes da calcinação é importante para que não ocorram reações indesejáveis devido à presença dos mesmos a altas temperaturas. Apesar de as análises térmicas mostrarem que ambas as resinas já se apresentam praticamente estabilizadas a 600 °C, a calcinação foi realizada a 900 °C, visto que as análises preliminares de difração de raios-X mostraram a presença de fases não cristalinas em amostras cujas temperaturas de calcinação foram inferiores a 900 °C.

5.1.2 Análise térmica de pós de eletrólitos

Esta seção apresenta os resultados de análise térmica de pós de eletrólitos puros (YSZ e CGO) tendo como objetivo a caracterização desses materiais, bem como a comparação desses resultados com aqueles a serem apresentados na seção seguinte, os quais se referem a misturas entre pós de LSCF e pós de eletrólito.

A figura 5.3 apresenta a análise térmica (curvas TG, DTG e DTA) de um pó de YSZ de marca Tosoh, utilizado para o preparo dos eletrólitos das células estudadas. As curvas TG e DTG mostram que o pó pode ser considerado estável quanto à perda de massa no intervalo de temperatura analisado. Já a curva DTA, mostra a ocorrência de um fenômeno exotérmico sem perda de massa por volta de 900 °C, o qual provavelmente refere-se a sinterização do YSZ.

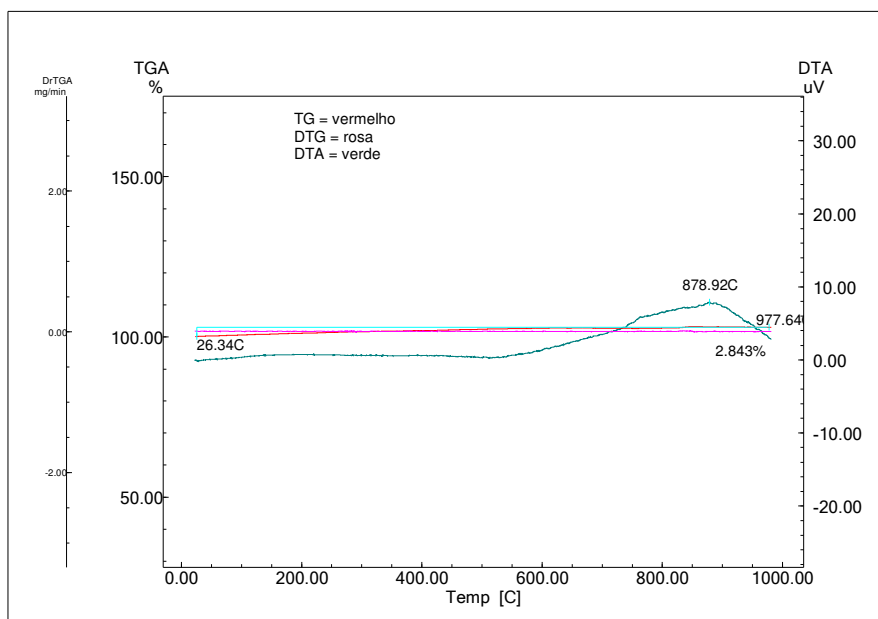


Figura 5.3: Análise térmica de um pó de YSZ marca Tosoh (curva TG em vermelho, curva DTG em rosa, perdas percentuais de massa em azul e curva DTA em verde)

A análise térmica do pó de céria dopada com gadolínio produzido a partir de carbonato de amônio (CGOa) após calcinação a 800 °C por 2 h também revelou a ocorrência de um processo exotérmico próximo a 900 °C (figura 5.4). Observa-se a ocorrência de uma perda de massa suave e contínua durante o intervalo de temperatura analisado. A saída do $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ residual não pôde ser observada na referida análise térmica visto que o mesmo apresenta temperatura de decomposição igual a 58 °C, tendo sido, portanto, totalmente eliminado durante a calcinação.

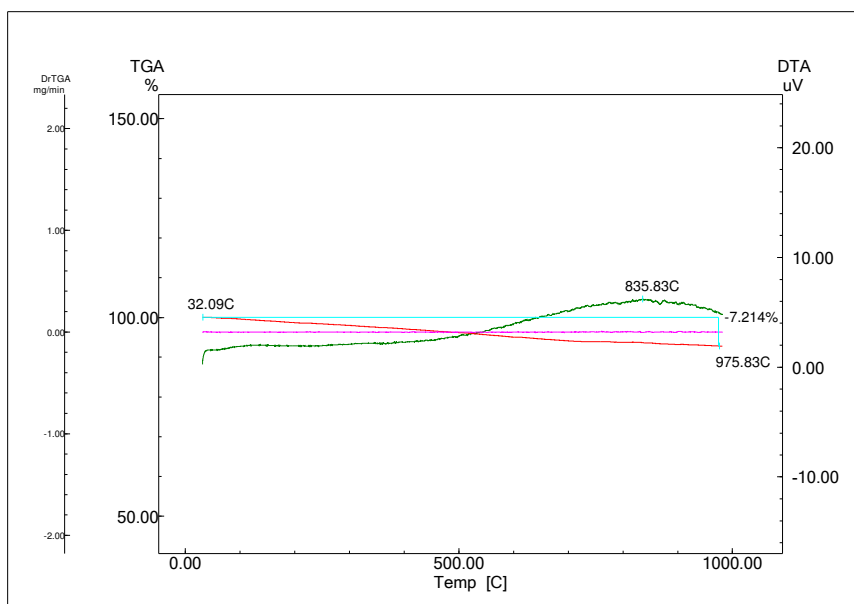


Figura 5.4: Análise térmica do pó CGOa (curva TG em vermelho, curva DTG em rosa, perdas percentuais de massa em azul e curva DTA em verde)

A análise térmica do pó de céria dopada com gadolínio produzida a partir de carbonato de sódio (CGOs), apresentada na figura 5.5, revelou uma queda na curva TG por volta de 76 °C a qual está associada à saída de água adsorvida e outra queda que se torna pronunciada acima de 800 °C, a qual se refere à decomposição do Na_2CO_3 . Os picos endotérmicos verificados na DTA estão associados a essas perdas.

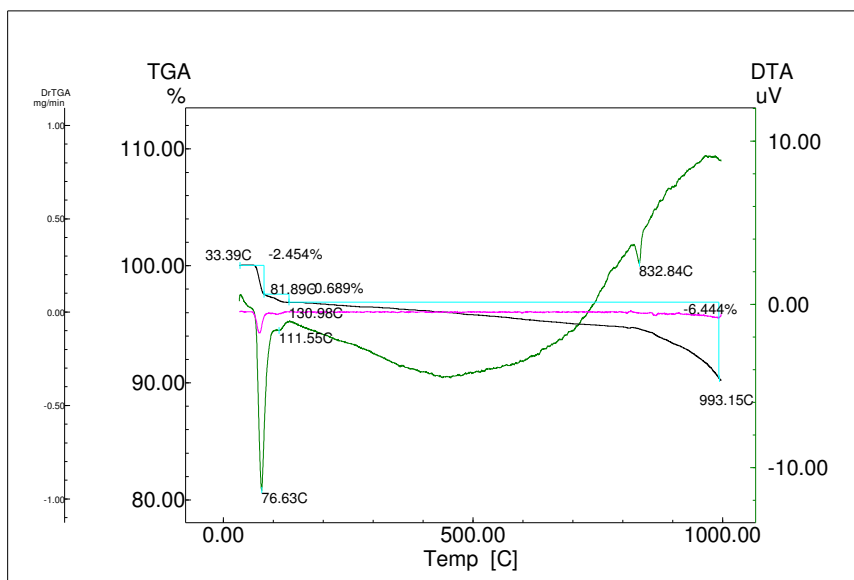


Figura 5.5: Análise térmica do pó CGOs (curva TG em preto, curva DTG em rosa, perdas de massa percentuais em azul e curva DTA em verde)

5.1.3 Estudo da compatibilidade entre catodo e eletrólito

Para se estudar a reatividade entre LSCF e YSZ foi preparada uma mistura de LSCF6428 (preparado pela rota Pechini e calcinado a 1200 °C durante 4 h) e 50 % em massa de YSZ Tosoh a qual foi homogeneizada em graal de ágata. A análise térmica dessa mistura (curvas em verde na figura 5.6) foi comparada à análise térmica do mesmo pó LSCF puro (curvas em vermelho). Os resultados para as duas amostras foram previamente normalizados pela massa a fim de permitir melhor comparação entre os padrões verificados.

A TG do pó puro apresenta-se estável enquanto a TG da mistura revela uma queda de cerca de 10 % atribuída à saída de subprodutos da reação entre LSCF e YSZ. Os picos endotérmicos da DTA referente à mistura também estão provavelmente associados às reações. O pico endotérmico da DTA do pó LSCF puro pode ser atribuído a uma mudança de fase decorrente do aquecimento.

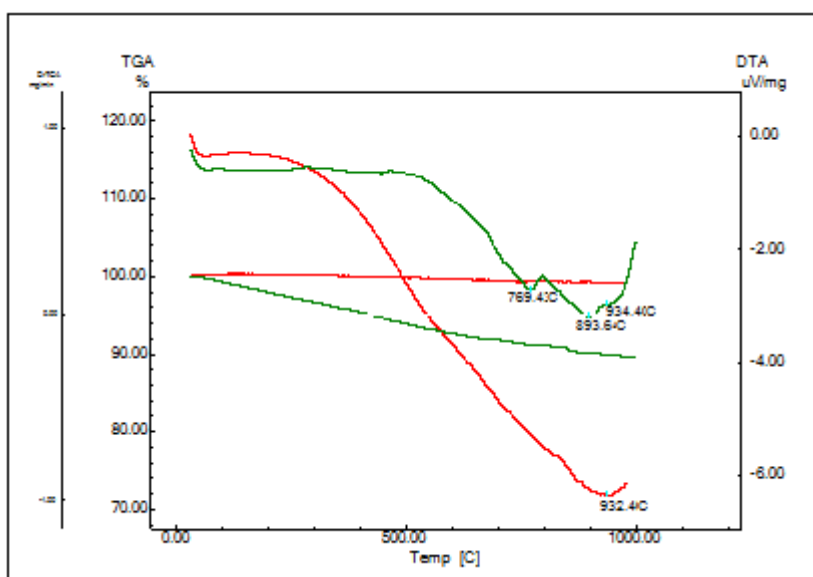


Figura 5.6: Comparação entre as curvas TG e DTA de um pó LSCF puro (curvas em vermelho) e de uma mistura de LSCF e YSZ (curvas em verde)

Para comparação das reatividades dos sistemas LSCF/YSZ e LSCF/CGO, preparou-se uma mistura análoga entre o pó de LSCF6428 (sintetizado pela rota Pechini e calcinado a 1200 °C durante 4 h) e o pó de céria dopada com gadolínio sintetizado com carbonato de amônio. A curva TG referente a essa mistura (figura 5.7) mostrou perda de massa muito inferior quando comparado ao sistema

LSCF/YSZ. Esse fato demonstra que a utilização do LSCF em contato com eletrólito de CGO acarreta menores problemas de reatividade.

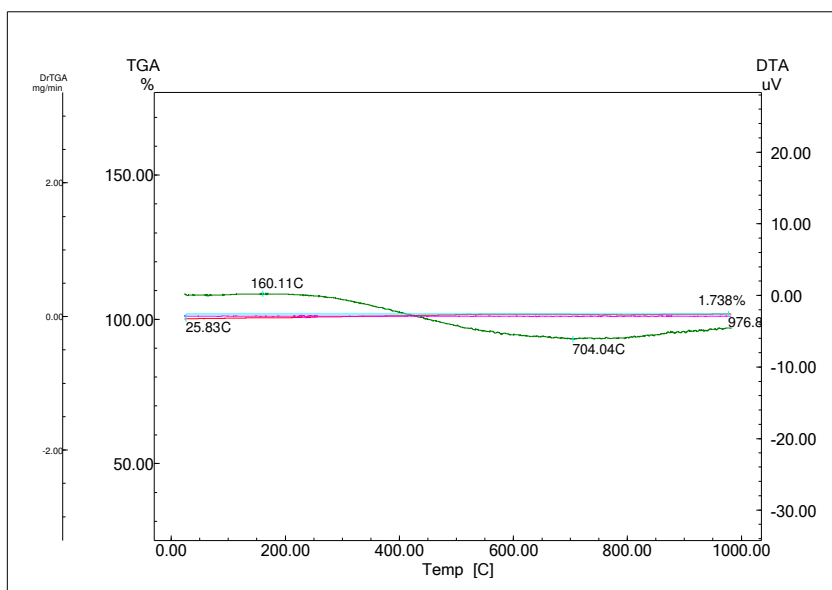


Figura 5.7: Análise térmica de uma mistura 50% em massa de LSCF6428 e CGOa

5.1.4 Análise térmica das suspensões de LSCF

Para determinação do procedimento de tratamento térmico dos filmes de catodo, é importante conhecer as temperaturas nas quais ocorre a volatilização dos solventes. A figura 5.8 mostra os resultados de análise térmica (TG e DTA) do veículo (α -terpineol e etilcelulose).

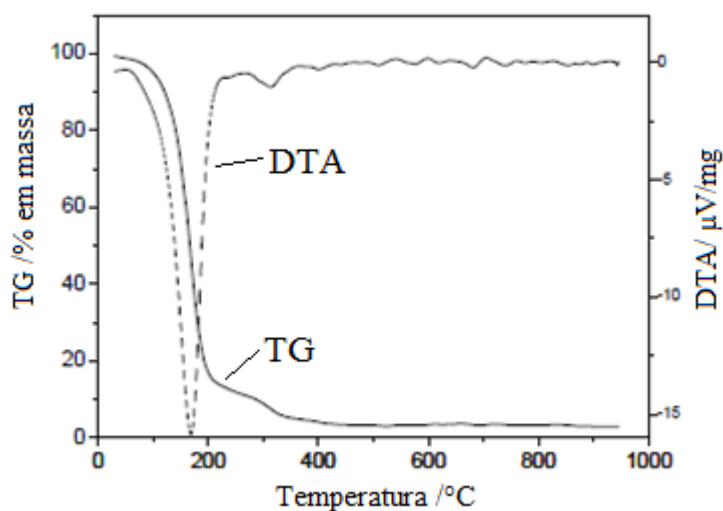


Figura 5.8: Curvas TG e DTA do veículo da suspensão do pó LSCF

A curva TG apresenta duas perdas de massa referentes a processos endotérmicos, sendo uma a 170 °C (saída do α -terpineol) e outra a 310 °C saída do etilcelulose.

A figura 5.9 apresenta as curvas TG e DTA da suspensão contendo o pó LSCF6428 sintetizado pela rota Pechini. Observa-se que a curva TG é bastante semelhante àquela do veículo puro enquanto que a curva DTA apresenta um pico largo a 950 °C adicional referente à sinterização.

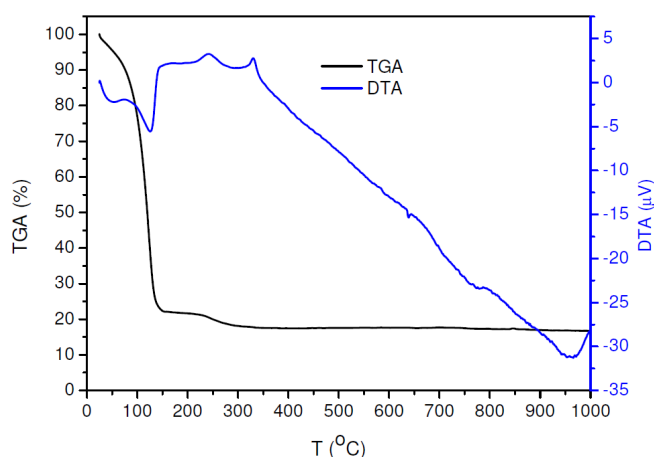


Figura 5.9: Curvas TG e DTA de uma suspensão contendo o pó LSCF6428

5.2 Difração de raios-X

5.2.1 Difração de raios-X dos pós de LSCF

A difração de raios-X é uma técnica bastante importante para a verificação do sucesso da síntese de materiais cristalinos. Neste trabalho, a difração de raios-X foi utilizada para constatação da fase cristalina de interesse, observação da possível presença de fases não desejadas, avaliação comparativa da cristalinidade das amostras e verificação da reatividade entre misturas.

A figura 5.10 mostra a comparação entre o difratograma do pó LSCF6428 (rota citrato) e a ficha cristalográfica ICDD 48.124 referente a um pó LSCF de mesma composição. Verifica-se boa coincidência entre os picos e a presença da fase perovskita pura na amostra.

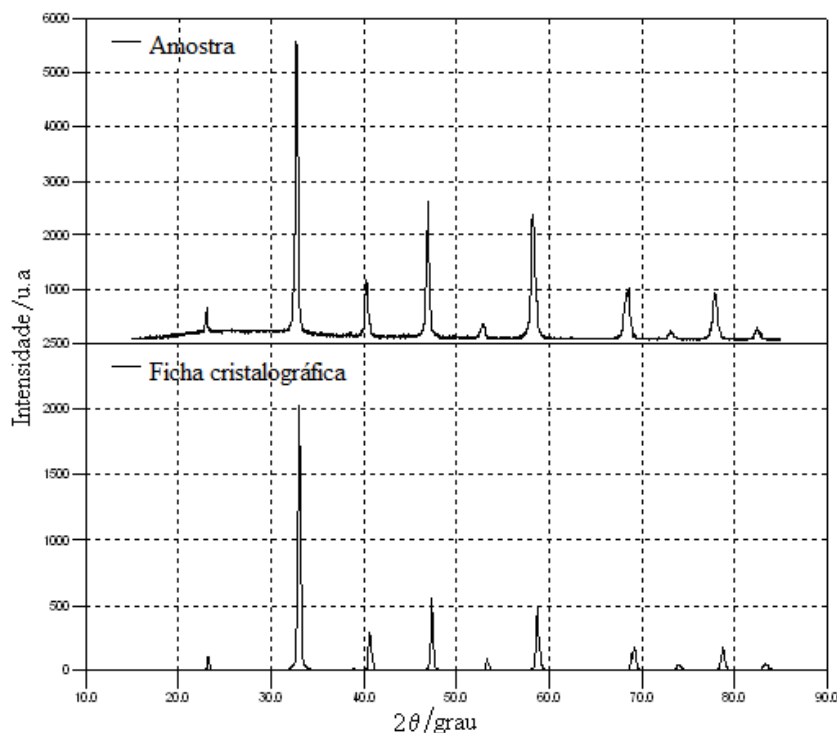


Figura 5.10: Comparação entre o difratograma de uma amostra de LSCF (acima) e a ficha cristalográfica do mesmo pó ICDD 48.124 (abaixo) – (programa Search Match)

A figura 5.11 compara os difratogramas dos demais pós LSCF sintetizados. O difratograma do pó obtido por co-precipitação apresentou, além da fase de interesse, a fase $\text{CoSrO}_{2,64}$. Esse fato está possivelmente relacionado à perda de ferro durante a etapa de lavagem da síntese. De fato, apesar de sua praticidade e rapidez, a síntese por co-precipitação não favorece a homogeneidade e a estequiometria obtidas pelo método polimérico.

Em ambos os difratogramas dos pós com maior proporção de cobalto (composição LSCF6482), verifica-se a presença de um pequeno pico excedente em $2\theta \approx 32$, bem como outros pequenos picos que se confundem com a linha de base. A comparação desses difratogramas com o padrão ICDD 1-11528, através do programa Crystallographica Search-Match, indica que se trata de uma segunda fase de Co_3O_4 .

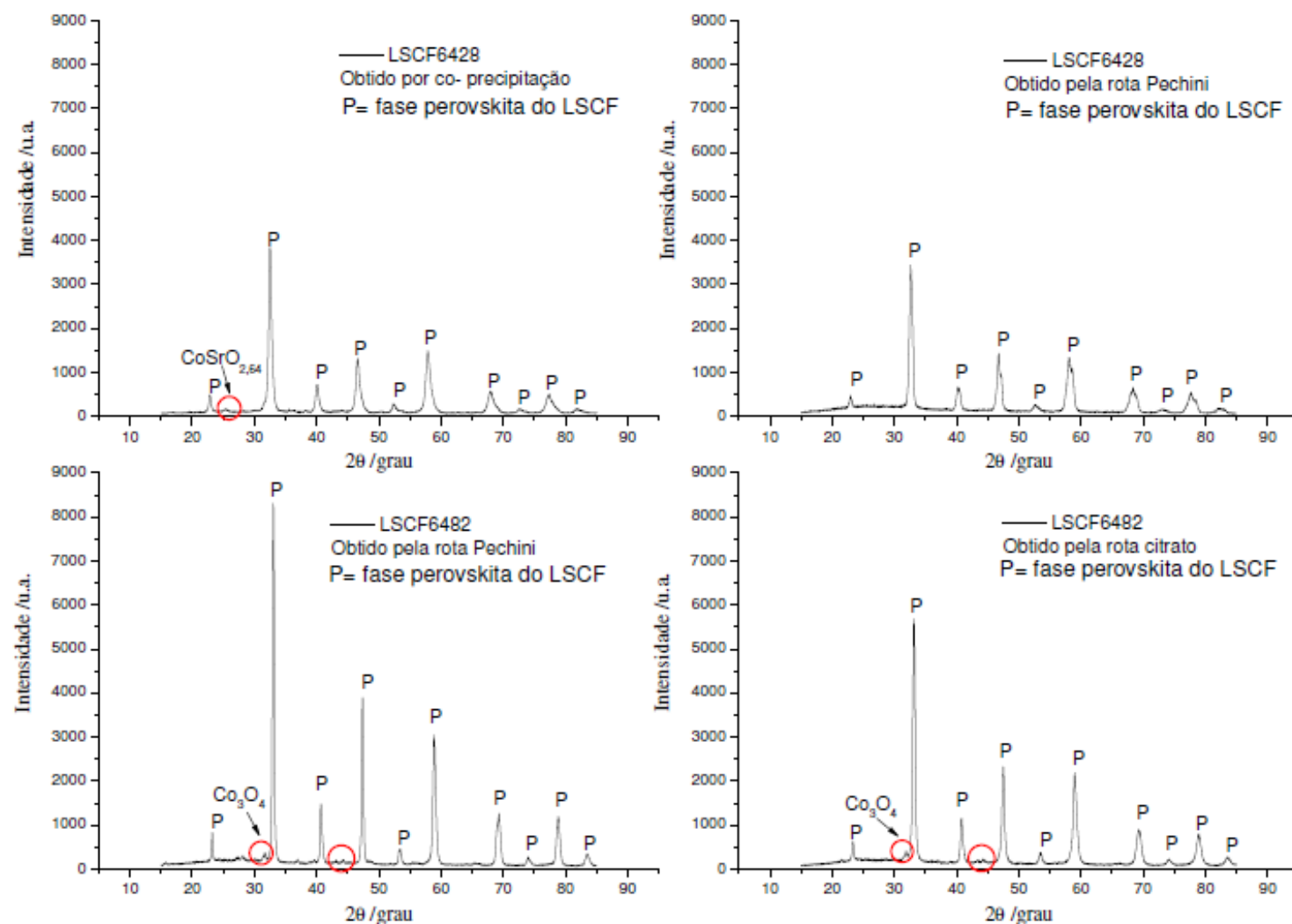


Figura 5.11: Difratomogramas de pós de LSCF de diferentes composições e rotas de síntese

5.2.2 Difração de raios-X dos pós de CGO

A figura 5.12 compara o difratograma obtido para o pó CGOa com a ficha cristalográfica ICDD 75.162 de um pó de CGO de mesma composição. Verifica-se boa coincidência entre os picos e a presença da fase fluorita pura na amostra.

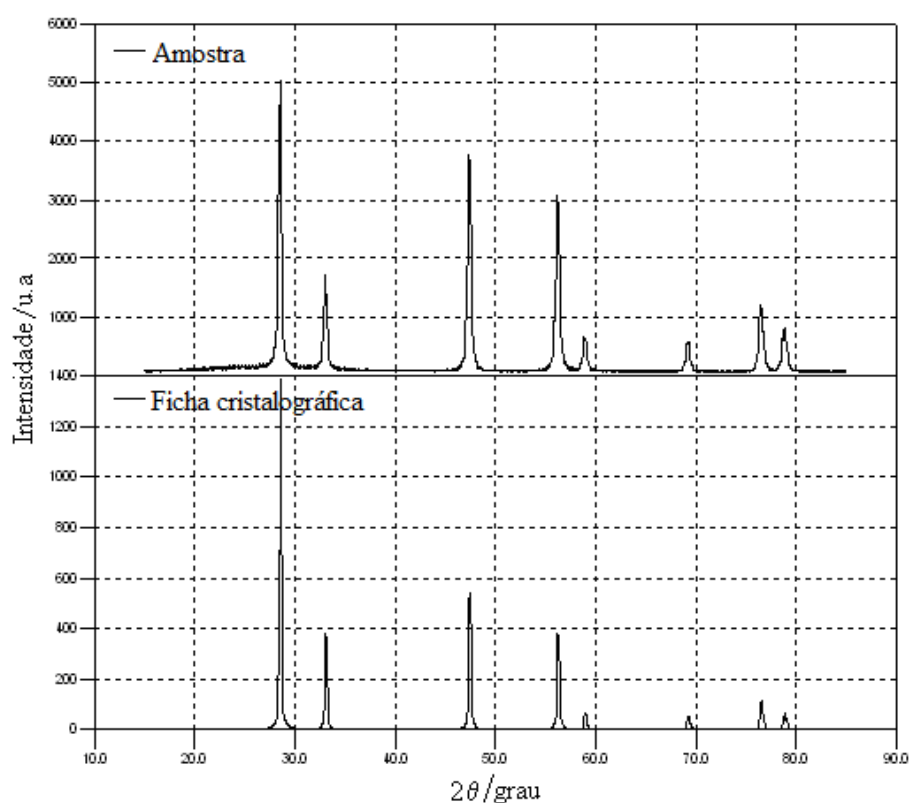


Figura 5.12: Comparação entre o difratograma de uma amostra de CGO (acima) e a ficha cristalográfica do mesmo pó ICDD 75.162 (abaixo)

A figura 5.13 compara os difratogramas dos pós CGOs e CGOa. Percebe-se que o pó CGOs também foi obtido com sucesso possuindo unicamente a fase fluorita. O pó CGOs revelou-se, inclusive, mais cristalino que o pó CGOa, uma vez que apresenta menor largura dos picos.

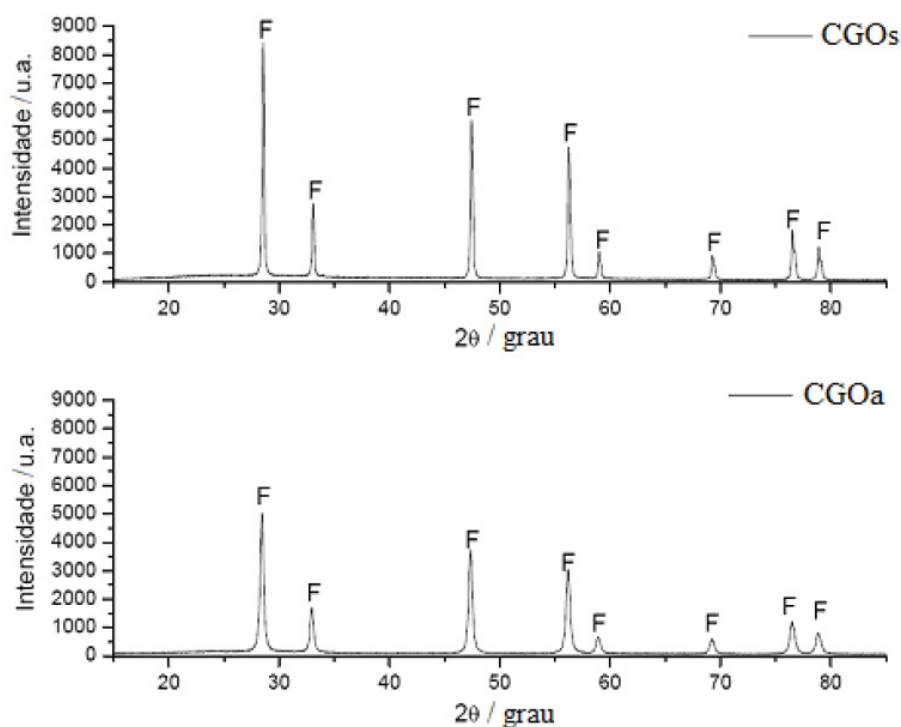


Figura 5.13: Difratogramas do pó $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ obtido a partir da síntese com Na_2CO_3 (acima) e $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (abaixo)

5.2.3 Efeito da moagem sobre os padrões de difração

Procurou-se observar o efeito da moagem dos pós sobre as características do mesmo tanto por difração de raios-X como por adsorção gasosa (seção 5.3). Os resultados de difração de raios-X do pó LSCF6428, sintetizado pela rota Pechini e calcinado a 900°C , antes e após moagem do mesmo durante 1 h em moinho com jarro de polietileno e meios de moagem de zircônia, indicam a possível formação de cristalitos de tamanhos diferentes. Esse fato pode ser evidenciado pelo alargamento dos picos e má definição dos mesmos conforme mostrado nas figuras 5.14 e 5.15. Logo a técnica de moagem empregada precisa ser aperfeiçoada de forma a fornecer pós mais homogêneos.

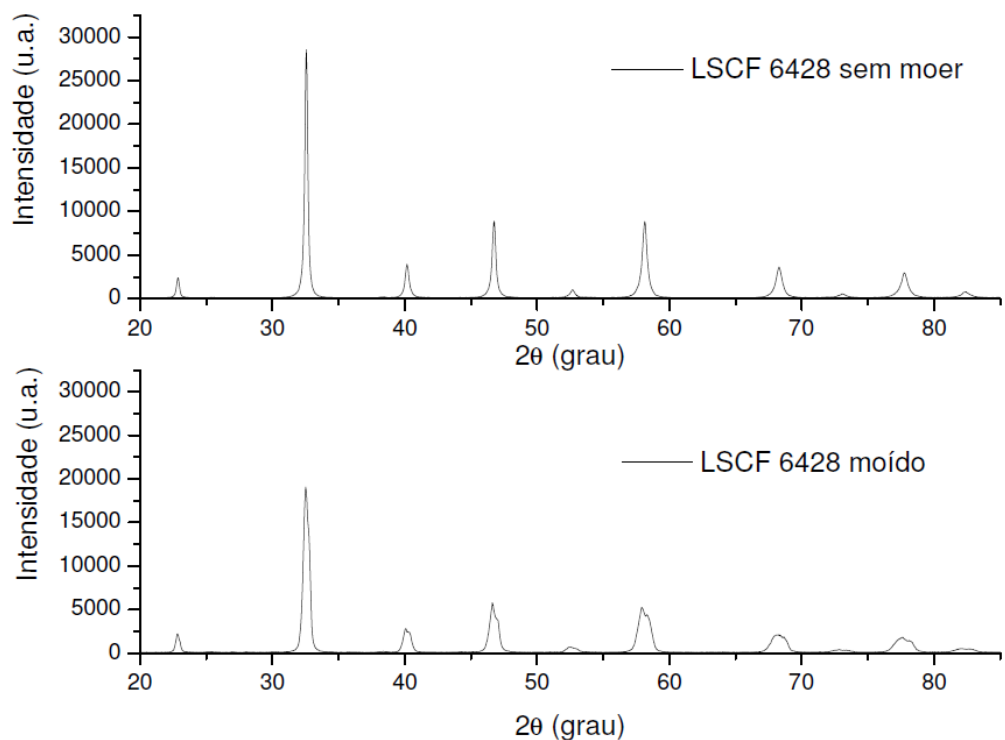


Figura 5.14: Comparação do difratograma de um mesmo pó de LSCF antes (acima) e depois (abaixo) de 1 h de moagem

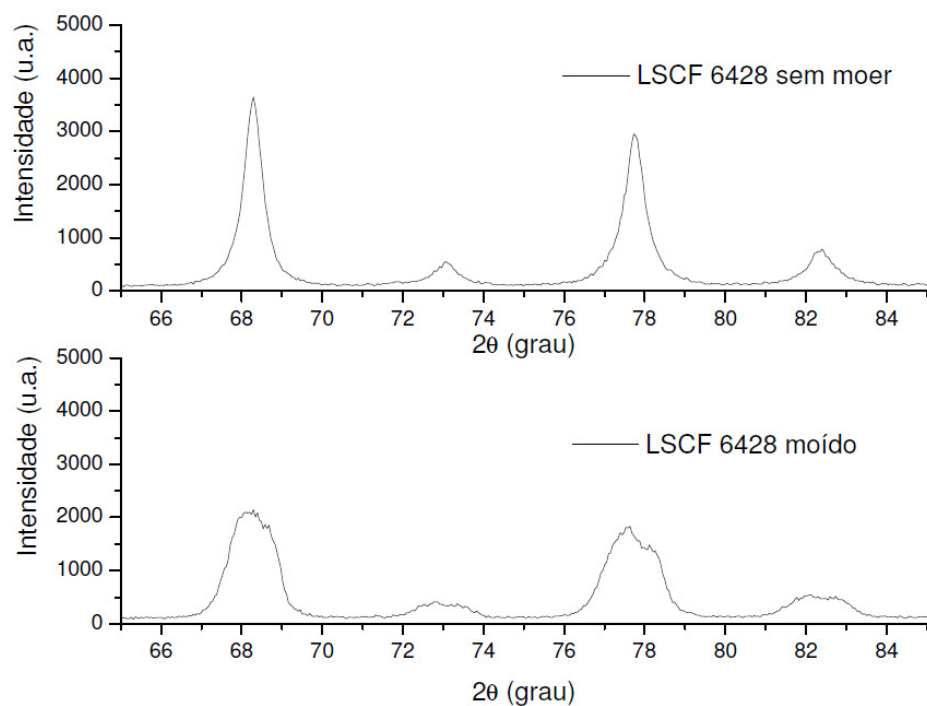


Figura 5.15: Ampliação da região $2\theta = 65-85$ dos difratogramas de um pó de LSCF antes (acima) e depois (abaixo) de 1 h de moagem

5.2.4 Efeito do tratamento térmico sobre os padrões de difração

Uma alíquota de pó puro LSCF6482 sintetizado pela rota Pechini foi submetida a tratamento térmico a 800 °C durante 20 h. O mesmo pó, antes e após tratamento térmico, foi analisado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron por difração de raios-X. Os padrões de difração obtidos são apresentados na figura 5.46.

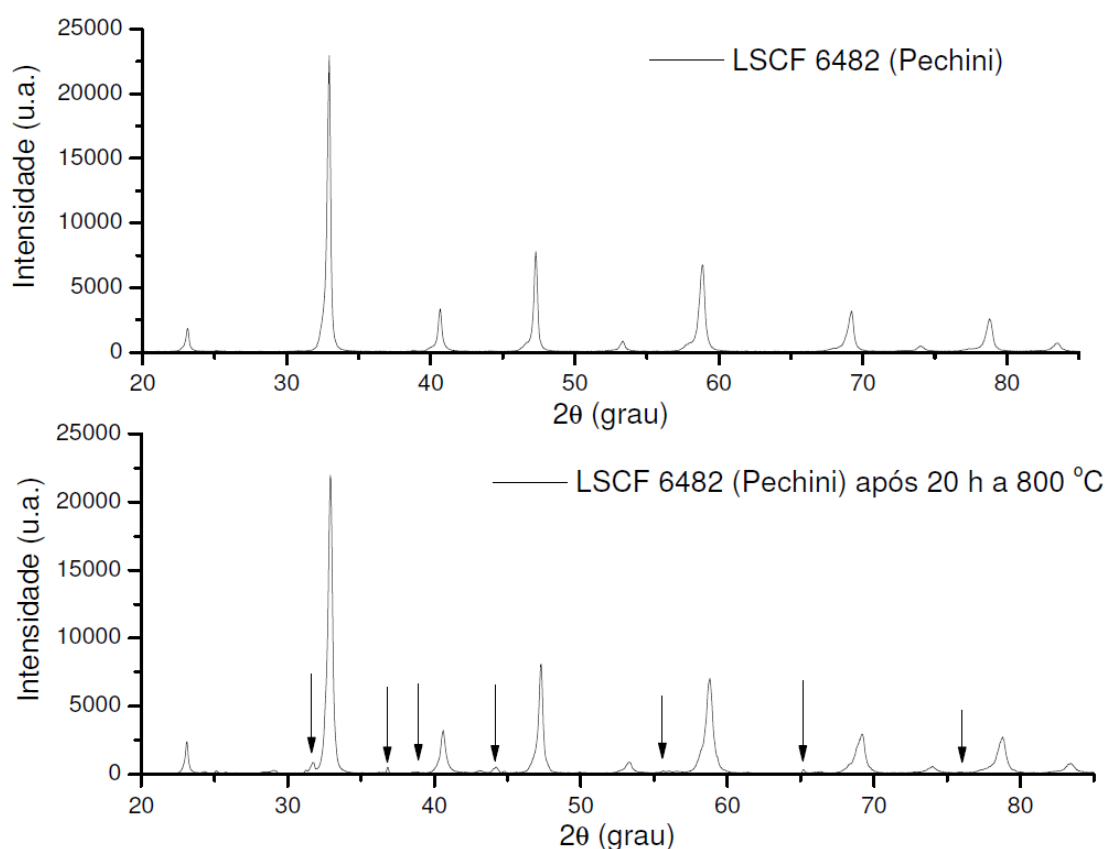


Figura 5.16: Comparação dos difratogramas de um pó antes (acima) e depois (abaixo) de 20 h de tratamento térmico a 800 °C (Radiação síncrotron $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$)

A análise da figura 5.16 indica que o tratamento térmico realizado favoreceu o aumento da fase secundária atribuída ao óxido de cobalto. As setas na figura 5.16 indicam pequenos picos pertencentes à fase Co_3O_4 . Logo esse pó provavelmente apresentará pouca estabilidade frente aos tratamentos térmicos realizados durante o funcionamento da pilha.

5.2.5 Estudo da compatibilidade dos pós de catodo e eletrólito

Para se verificar a possibilidade de reação em estado sólido entre LSCF e YSZ a altas temperaturas, foram preparados compósitos LSCF6428 (Pechini)/YSZ Tosoh 50 %, 40 % e 30 % em massa de YSZ. Todas as três amostras foram inicialmente sinterizadas a 1200 °C por 3 h. Observou-se que em todos os casos houve aparecimento de uma nova fase atribuída ao produto de reação. Não houve diferenças apreciáveis entre os difratogramas, a não ser pela intensidade dos picos, que é uma consequência intrínseca da diferença na composição dos compósitos. Uma alíquota do compósito LSCF6428 (Pechini)/YSZ Tosoh 50 % em massa de YSZ foi então sinterizada a 900 °C também por 3 h para se avaliar a influência da temperatura de sinterização na reação entre LSCF e YSZ.

Os resultados de difração de raios-X mostraram que, quando a mistura é mantida a 900 °C por 3 h, não ocorre reação entre os materiais. Assim, o difratograma do compósito sinterizado a 900 °C é constituído apenas pelos picos referentes aos pós de LSCF e YSZ. Já a 1200 °C, verifica-se outros picos no difratograma, os quais, por comparação com os padrões ICDD 1-937 e 86-337, podem ser atribuídos, respectivamente, às fases não condutoras SrZrO_3 e $\text{Zr}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{O}_{1,95}$. Um terceiro teste não apresentado na figura 5.17 demonstrou que também não ocorre reação entre as fases quando a mistura é aquecida a 950 °C por 3 h.

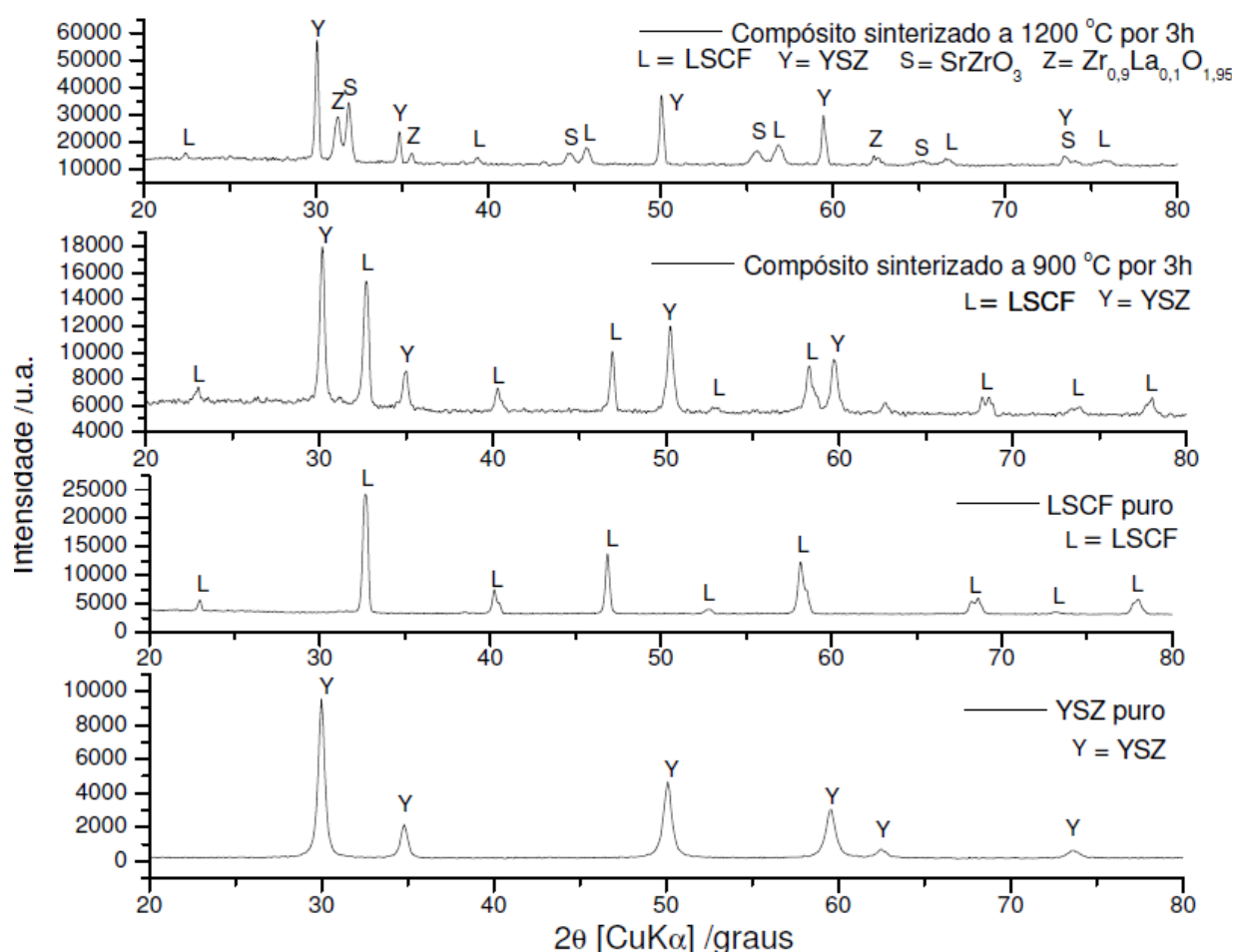


Figura 5.17: Diagramas de raios-X ilustrando a formação de novas fases em compósitos de LSCF 6428 e YSZ sinterizados em diferentes temperaturas

5.3 Análise de adsorção de gás nitrogênio (BET)

Ao realizar-se a análise de adsorção de gás nitrogênio em diversas amostras, procurou-se verificar que tipo de influência a rota de síntese, a composição do pó, o tempo de moagem do pó seco, a temperatura de calcinação e a liofilização poderiam exercer sobre a área superficial específica dos mesmos. A fim de organizar os resultados e facilitar a comparação entre diferentes amostras de LSCF, para um determinado caso, os dados obtidos foram dispostos em tabelas específicas para cada parâmetro analisado (tabela 5.1 a 5.5). A tabela 5.6 refere-se a um pó de CGO sintetizado com a utilização de carbonato de amônio. A tabela 5.7 apresenta dados de

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

área superficial específica de pós comerciais os quais são apresentados para comparação.

Tabela 5.1: Influência da rota de síntese sobre a área superficial específica

Rota	Área superficial específica / $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	Composição	Observação	Maior área observada
Pechini	4,3	$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	1 h de moagem do pó seco após calcinação a 900 °C por 4 h	citrato/co-precipitação
citrato	5,4			
co-precipitação	5,2			
Pechini	2,1	$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	1 h de moagem do pó seco após calcinação a 900 °C por 4 h	cittrato
citrato	5,1			
Pechini	0,4	$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	Calcinação a 1000 °C por 4 h sem moagem posterior	cittrato
citrato	1,0			
Pechini	2,3	$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	Calcinação a 1000 °C por 4 h sem moagem posterior	Pechini
citrato	1,5			

Tabela 5.2: Influência da composição do pó sobre a área superficial específica

Composição	Área superficial específica / $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	Rota	Observação	Maior área observada
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	4,3	Pechini	1 h de moagem do pó seco após calcinação a 900 °C por 4 h	Composição mais rica em Fe
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	2,1			
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	5,4	cittrato	1 h de moagem do pó seco após calcinação a 900 °C por 4 h	Composição mais rica em Fe
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	5,1			
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	2,3	Pechini	Calcinação a 1000 °C por 4 h sem moagem posterior	Composição mais rica em Fe
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	0,4			
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	1,5	cittrato	Calcinação a 1000 °C por 4 h sem moagem posterior	Composição mais rica em Fe
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	1,0			

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tabela 5.3: Influência do tempo de moagem do pó sobre a área superficial específica

Tempo de moagem	Área superficial específica /m ² .g ⁻¹	Composição	Rota	Observação
1 h	4,3	La _{0,6} Sr _{0,4} Co _{0,2} Fe _{0,8} O _{3-δ}	Pechini	calcinação a 900 °C por 4 h
12 h	3,3			
0 h	4,0	La _{0,6} Sr _{0,4} Co _{0,8} Fe _{0,2} O _{3-δ}	Pechini	calcinação a 900 °C por 4 h
1 h	2,1			

Tabela 5.4: Influência da temperatura de calcinação sobre a área superficial específica

Temperatura	Área superficial específica /m ² .g ⁻¹	Composição	Observação
900 °C	1,0	La _{0,6} Sr _{0,4} Co _{0,8} Fe _{0,2} O _{3-δ}	Rota Pechini sem moagem após calcinação
1000 °C	0,4		

Tabela 5.5: Influência da liofilização sobre a área superficial específica

Pó	Observação	Área superficial específica /m ² .g ⁻¹	Maior área observada
La _{0,6} Sr _{0,4} Co _{0,2} Fe _{0,8} O _{3-δ} obtido por co-precipitação	Liofilizado, calcinado a 900 °C e a seguir moído por 1 h	5,6	Liofilizado
	Calcinado a 900 °C e moído por 1 h	5,2	
La _{0,6} Sr _{0,4} Co _{0,8} Fe _{0,2} O _{3-δ} obtido pela rota Pechini	Calcinado a 900 °C, moído por 1 h e a seguir liofilizado	2,5	Liofilizado
	Calcinado a 900 °C e moído por 1 h	2,1	
La _{0,6} Sr _{0,4} Co _{0,8} Fe _{0,2} O _{3-δ} obtido pela rota citrato	Calcinado a 900 °C, moído por 1 h e a seguir liofilizado	5,0	Não liofilizado
	Calcinado a 900 °C e moído por 1 h	5,1	

Tabela 5.6: Área superficial específica de um pó de eletrólito

Pó	Área superficial específica /m ² .g ⁻¹
CGOa	18,9

Tabela 5.7: Área superficial específica de pós comerciais (Fuel Cell Materials)

Composição	(La _{0,6} Sr _{0,4})(Co _{0,2} Fe _{0,8})O _{3-δ}	Gd _{0,20} Ce _{0,80} O _{2-δ}
Área superficial	Premium: 4-8 m ² /g	TC Grade: 5-8 m ² /g
	HP: 12,0+/-2,0 m ² /g	M Grade: 30-40 m ² /g

A análise dos resultados de área superficial específica obtidos para os pós de LSCF permite concluir que o maior valor (5,6 m².g⁻¹) é referente ao pó sintetizado pela rota de co-precipitação, liofilizado, calcinado e a seguir moído por 1 h. Entretanto houve outros pós que apresentaram resultado bastante similar a esse. Ou seja, em muitos casos a diferença de área superficial específica verificada não pode ser considerada expressiva, visto que se encontra dentro da faixa de erro da técnica (10 %). Observa-se

que várias amostras de pó catódico apresentaram área superficial específica coerente com pós comerciais. O mesmo pode ser afirmado em relação ao material $\text{Gd}_{0.20}\text{Ce}_{0.80}\text{O}_{2-\delta}$.

Verificou-se que, predominantemente, obteve-se maior área superficial específica para os pós sintetizados pela rota citrato. A área superficial específica também se mostrou superior para os materiais com maior proporção em ferro em relação a cobalto e para os casos em que foi utilizada menor temperatura de calcinação.

O método BET não revelou aumento considerável da área superficial específica para os pós submetidos à liofilização. A variação dos valores observados na tabela 5.5 para pós equivalentes liofilizados ou não liofilizados pode ser atribuída às flutuações da medida.

A utilização de moinho após a calcinação não se mostrou eficiente para o aumento da área superficial específica.

A figura 5.18 mostra o tipo de isoterma obtido para os materiais de catodo, a qual se refere especificamente ao pó de composição $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ obtido pela rota Pechini sem moagem após calcinação. Verifica-se que o padrão observado assemelha-se ao tipo III (figura 4.1). Esse padrão é típico de interações fracas entre adsorvente e adsorbato e pode estar associado tanto a materiais microporosos como não porosos.

A figura 5.19 ilustra a reta associada à equação 4.2, a partir da qual pode ser obtido o valor da área superficial específica. Os dados utilizados para a plotagem do gráfico referem-se especificamente a uma amostra de composição $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ obtida pela rota Pechini sem moagem após calcinação.

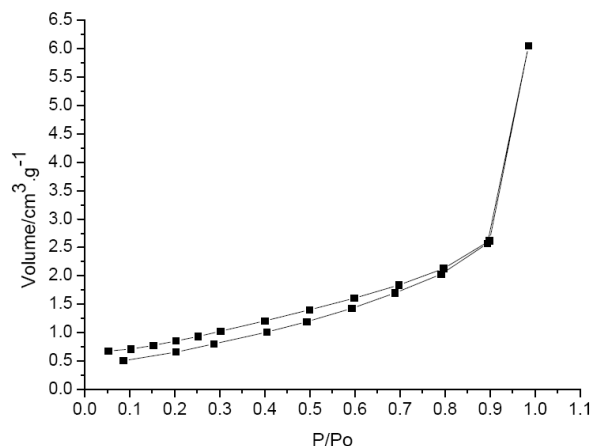


Figura 5.18: Isoterma de adsorção/ dessorção típica obtida para os materiais de catodo.

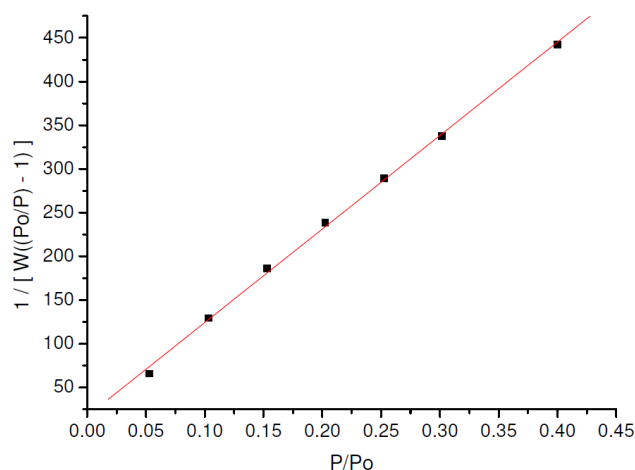


Figura 5.19: Retas referentes à equação BET para cálculo da área específica com equação $y = 17,27192 + 1,0698 \times 10^3 x$ sendo $R = 0,99933$

5.4 Espalhamento de Luz Dinâmico (ELD)

A figura 5.20 mostra diagramas de distribuição de tamanho de partícula típicos, os quais puderam ser obtidos a partir das medidas de espalhamento de luz dinâmico. O diagrama superior mostra três curvas associadas à medida realizada em triplicata. O diagrama inferior apresenta o gráfico de barras e a curva de percentual de amostra referente a uma das medidas. A partir das curvas de distribuição de tamanho de partícula das diferentes amostras, foi possível construir a tabela 5.8. Nessa tabela, D20, por exemplo, indica que 20 % da amostra apresenta diâmetro médio inferior ao valor indicado.

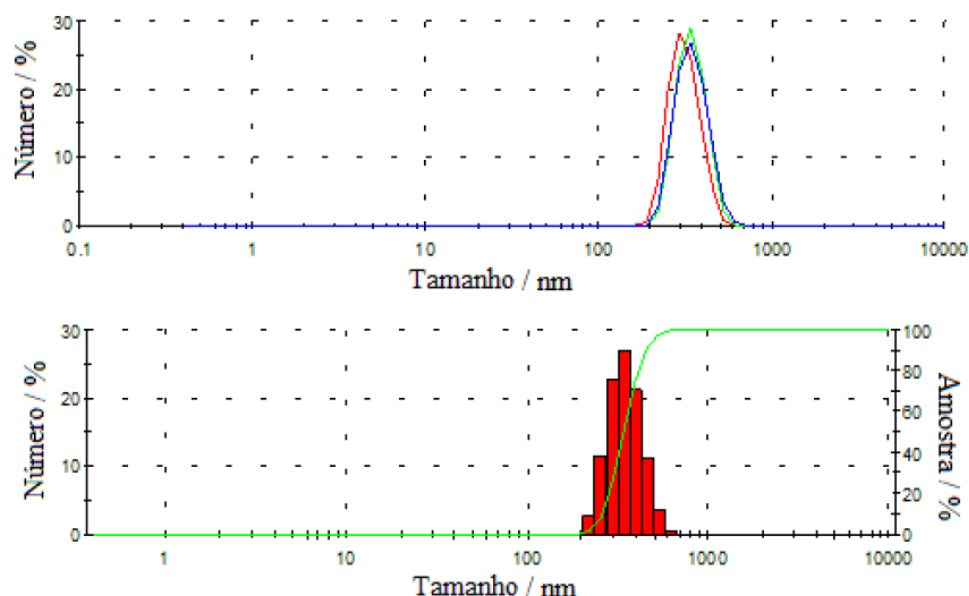


Figura 5.20: Diagramas de distribuição de tamanho de partícula típicos obtidos para os pós analisados

Ao observarmos amostras de mesma composição, os resultados de espalhamento de luz dinâmico revelam menor tamanho de partícula para as amostras sintetizadas pela rota citrato. Para as amostras sintetizadas pela mesma rota, observa-se menor tamanho de partícula para aquelas cuja proporção de ferro em relação a cobalto é maior. Além disso, verifica-se menor tamanho de partícula para amostras não submetidas à moagem após calcinação. Esses resultados estão perfeitamente coerentes com aqueles obtidos pelas análises de adsorção gasosa, uma vez que partículas menores estão diretamente associadas com maiores valores de área superficial específica. A tabela 5.9 é apresentada para comparação entre os resultados obtidos e aqueles referentes a pós comerciais. Verifica-se que os pós de LSCF têm diâmetro médio dentro da faixa dos pós comerciais utilizados como referência, enquanto o pó de CGO analisado possui diâmetro médio ligeiramente inferior ao dado de referência.

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tabela 5.8: Valores de diâmetro médio obtidos para as amostras analisadas por espalhamento de luz dinâmico

Amostra	Espalhamento de luz Dinâmico		
	D20 / μm	D50 / μm	D90 / μm
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$, Pechini , calcinação a 900 °C, 1 h de moagem	0,28	0,35	0,46
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$, citrato , calcinação a 900 °C, 1 h de moagem	0,15	0,19	0,25
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, Pechini , calcinação a 900 °C, 1 h de moagem	0,29	0,35	0,45
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, citrato , calcinação a 900 °C, 1 h de moagem	0,23	0,27	0,35
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$, co-precipitação , calcinação a 900 °C, 1 h de moagem	0,37	0,46	0,59
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$, Pechini , calcinação a 900 °C, sem moagem	0,05	0,11	0,27
CGOa	0,18	0,23	0,32

Tabela 5.9: Tamanho de partícula de pós comerciais (Fuel Cell Materials)

Composição	$(\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4})(\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8})\text{O}_{3-\delta}$	$\text{Gd}_{0,20}\text{Ce}_{0,80}\text{O}_{2-\delta}$
Tamanho de partícula (d50)	Premium: 0,3-0,6 μm	TC Grade: 0,3-0,5 μm
	HP: 0,3+/-0,2 μm	M Grade: 0,3-0,5 μm

5.5 Espectrometria de Plasma

5.5.1 Caracterização dos pós de LSCF

Os elementos Fe e Co foram dosados na amostra $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ por espectroscopia de plasma. A tabela 5.10 mostra os resultados obtidos. Os demais elementos não foram dosados devido a impossibilidades técnicas.

Tabela 5.10: Concentração percentual mássica de ferro e cobalto obtida por espectrometria de plasma

Amostra	Fe /%	Co /%
LSCF6428 obtido pela rota Pechini calcinado a 1200 °C	20 ± 2	$5,1 \pm 0,5$

Os resultados mostram-se bastante coerentes conforme pode-se observar pela comparação dos mesmos com os valores teóricos de referência (20,05 % para ferro e 5,29 % para cobalto). Essa conformidade dos dados indica que o pó de LSCF analisado foi obtido com a estequiometria desejada.

5.5.2 Caracterização dos pós de YSZ

Na zircônia estabilizada com ítria pode ocorrer a segregação de um aditivo nos contornos de grão da cerâmica sinterizada, interferindo em sua condutividade. Em muitos casos, tem-se observado a formação de uma fase intergranular rica em Si, proveniente dos materiais precursores relativamente impuros (MUCCILLO, 2008). Dessa forma, torna-se importante a dosagem de Si na YSZ a ser utilizada como eletrólito de PaCOS.

A quantificação de Zr e Si em pó de YSZ Tosoh foi realizada por espectrometria de plasma. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 5.11.

Tabela 5.11: Análise de pós de YSZ por espectrometria de plasma

Identificação	Análise Química /%	
	Zr	Si
YSZ Tosoh	69,8	<0,04

Como é possível observar a partir dos dados expostos na tabela 5.11, o Si não é um contaminante em potencial na amostra e o teor de Zr encontra-se relativamente próximo ao valor teórico de referência para a composição $(Y_2O_3)_8(ZrO_2)_{92}$ (63,86 %), o que equivale a um desvio de +9,3 %.

5.6 Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer foi realizada em amostras do tipo LSCF6428 e LSCF6482 sintetizadas pela rota Pechini e calcinadas a 1200 °C a fim de se determinar o número de oxidação e o arranjo espacial do ferro.

A figura 5.21 e a tabela 5.12 mostram, respectivamente, os espectros Mössbauer obtido das amostras e os parâmetros relacionados ao mesmo.

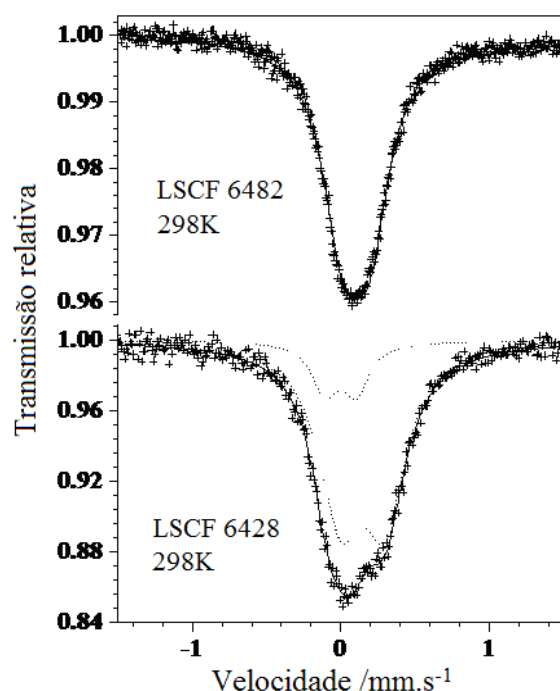


Figura 5.21: Espectro Mössbauer das amostras LSCF6482 e LSCF6428

Tabela 5.12: Parâmetros Mössbauer do espectro obtido a 298 K

Amostra	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Delta/\text{mm s}^{-1}$
LSCF6482	0,21	0,18
LSCF6428	0,22	0,35

O parâmetro δ indica a presença de apenas Fe^{3+} em ambas as amostras. A amostra LSCF6428 apresentou maior desdobramento quadrupolar, indicando maior desvio da simetria cúbica, como provável consequência do raio atômico ligeiramente maior do ferro quando comparado ao cobalto.

5.7 Dilatometria

Peças cerâmicas cilíndricas de YSZ, LSCF6428 e LSCF6482 (ambos sintetizados pela rota Pechini) foram submetidas a tratamento térmico controlado para averiguação de seus coeficientes de dilatação térmica linear. As curvas de dilatação obtidas para as amostras e seus coeficientes de dilatação térmica em função da temperatura encontram-se registrados na figura 5.22. A tabela 5.13 compara os resultados obtidos com dados da literatura.

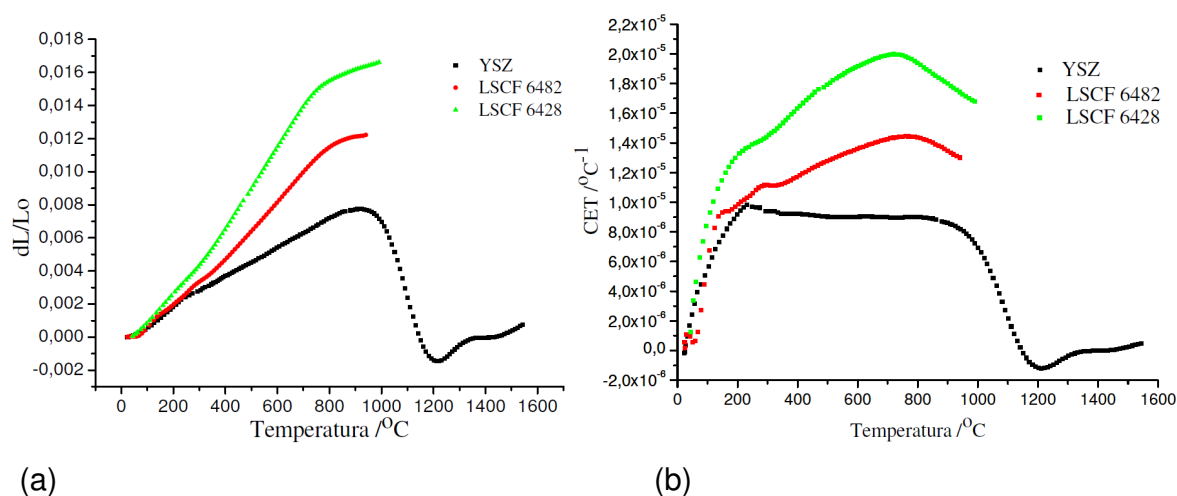


Figura 5.22: Curvas de dilatação térmica (a) e CET em função da temperatura (b) para amostras de LSCF sintetizadas pela rota Pechini e YSZ (Tosoh)

Tabela 5.13: Dados referentes à dilatação térmica linear

Material	Coeficiente de dilatação $/^\circ C^{-1}$	Dados de referência do coeficiente de dilatação $/^\circ C^{-1}$ (SUN, 2010)
YSZ	$8,98 \times 10^{-6}$ a $800^\circ C$	$10,5 \times 10^{-6}$ a $800^\circ C$
LSCF6482	$14,35 \times 10^{-6}$ a $800^\circ C$	$21,4 \times 10^{-6}$ a $800^\circ C$
LSCF6428	$19,18 \times 10^{-6}$ a $600^\circ C$	$15,3 \times 10^{-6}$ a $600^\circ C$
CGO	----	$12,5 \times 10^{-6}$ a $800^\circ C$

A análise da figura 5.22 e da tabela 5.13 permite concluir que os CETs das amostras e os dados da literatura apresentam a mesma ordem de grandeza. Logo, os materiais para catodo de PaCOS analisados podem ser empregados juntamente com os materiais de eletrólito sem o risco de ocorrência de trincas. Essa constatação foi confirmada pelas análises de MEV e MO.

5.8 Caracterização reológica das suspensões

Todas as suspensões preparadas neste trabalho apresentaram comportamento pseudoplástico, ou seja, a viscosidade decresce com o aumento da taxa de cisalhamento. Esse comportamento favorece a passagem da suspensão através da tela durante a deposição por serigrafia. Quanto ao comportamento ao longo do tempo, as suspensões apresentaram-se tixotrópicas, isto é, a viscosidade diminui ao longo do

tempo. A tixotropia é um fenômeno de grande importância industrial, e está presente em tintas, produtos alimentícios, cosméticos, produtos farmacêuticos, dentre outros (SCHRAMM, 2006). Os comportamentos mencionados encontram-se ilustrados na figura 5.23 para uma suspensão com 60 % de pó.

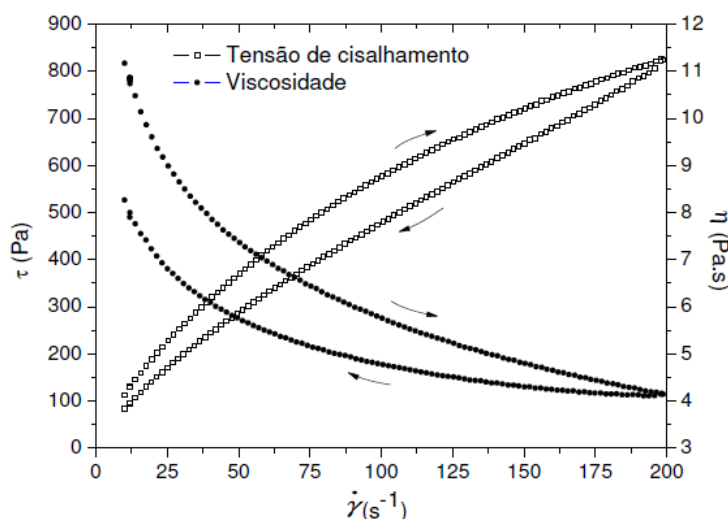


Figura 5.23: Curva de fluxo de uma suspensão produzida com 60 % de pó LSCF 6428 sintetizado pela rota Pechini

A figura 5.24 compara a viscosidade em função da taxa de cisalhamento para suspensões com 50 e 60 % de pó. É possível verificar que a diferença de concentração dessas suspensões foi suficiente para modificar consideravelmente suas viscosidades, sobretudo a baixas taxas de cisalhamento.

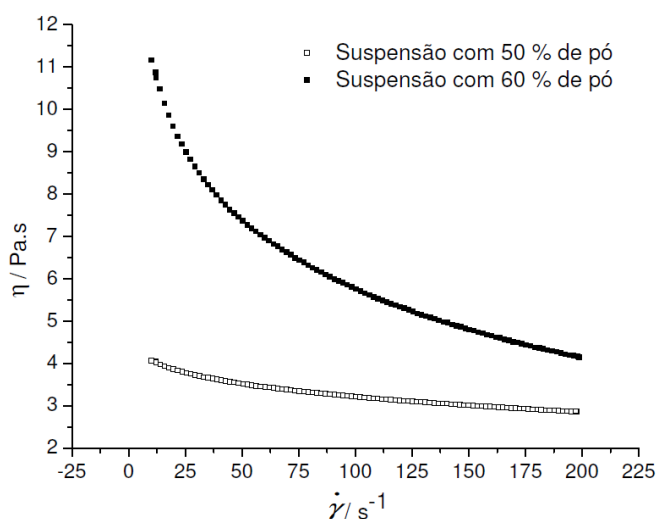


Figura 5.24: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para suspensões contendo 50 % e 60 % em massa de pó LSCF 6428 sintetizado pela rota Pechini

5.9 Densidade das pastilhas de eletrólito (YSZ)

A tabela 5.14 apresenta os testes realizados com o intuito de se obter substratos de YSZ com a maior densidade possível. A elevada densidade de eletrólitos de PaCOS é imprescindível para se evitar o contato direto entre os gases oxigênio e hidrogênio durante o funcionamento das mesmas.

Tabela 5.14: Condições de preparação das pastilhas e respectivas densidades relativas obtidas

	Condições de preparação	Densidade relativa /%
Pó Tosoh puro	4 g de pó sinterização a 1250 °C por 4 h	93,33
	4 g de pó sinterização a 1250 °C por 4h seguida de sinterização a 1500 °C por 5 h	99,52
	2 g de pó sinterização a 1500 °C por 5 h	96,6
	2 g de pó sinterização a 1250 °C por 4 h seguida de sinterização a 1500 °C por 5 h	99,00
	4 g de pó sinterização a 1250 °C por 4 h	92,25
Mistura de pó Tosoh e pó sintético comum (50 %)	4 g de pó sinterização a 1250 °C por 4 h	92,42
	4 g de pó sinterização a 1250 °C por 4 h seguida de sinterização a 1500 °C por 5 h	
Pó de YSZ sintético comum	2 g de pó sinterização a 1500 °C por 5 h	91,89
Pó de YSZ sintético liofilizado	2 g de pó sinterização a 1500 °C por 5 h	81,67

Observou-se que a utilização de 2 g de pó Tosoh puro com sinterização a 1250 °C por 4 h seguida de sinterização a 1500 °C por 5 h proporcionou as dimensões ideais e a maior densidade relativa. A retração linear dessa pastilha após sinterização foi de

22 %. Logo essas foram as condições empregadas para o preparo das pastilhas de YSZ a serem utilizadas como eletrólito.

5.10 Microscopia óptica

As figuras 5.25 e 5.26 apresentam, de modo representativo, as micrografias ópticas da superfície de uma pastilha Tosoh prensada no LaMPaC após polimento com lixa 220 e a superfície de um filme de LSCF6428 com pó sintetizado pela rota Pechini, respectivamente. As imagens parecem indicar boa homogeneidade das superfícies em ambos os casos bem como a ausência de trincas.



Figura 5.25: Micrografia óptica de uma pastilha de YSZ Tosoh tratada com lixa 220 (aumento de 400x)



Figura 5.26: Micrografia óptica de um filme de LSCF6428 com pó sintetizado pela rota Pechini (aumento de 400x)

A figura 5.27 apresenta a micrografia óptica do filme de CGO produzido conforme procedimento descrito nas seções 3.7 e 3.8. Verifica-se que o filme produzido não se mostrou aderente sobre o substrato de YSZ. O mesmo efeito foi observado em um teste no qual o filme de CGO foi depositado sobre um filme de YSZ suportado por anodo de NiO/YSZ. A dificuldade de obtenção de filmes aderentes de CGO é, de fato, uma situação recorrente na literatura (PHAM, 2008).



Figura 5.27: Micrografia óptica de um filme de CGO não aderente sobre substrato de YSZ (aumento de 400x)

5.11 Microscopia eletrônica de varredura

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas sobre superfícies e interfaces de filmes de LSCF a fim de verificar a morfologia dos grãos, a porosidade dos filmes e a aderência dos mesmos sobre o substrato. A técnica também foi empregada para verificação da densidade das pastilhas de CGOa e CGOs.

A figura 5.28 mostra a interface de filmes de LSCF6428 sintetizados pelas rotas citrato e Pechini. Ambos os filmes apresentaram boa aderência e ausência de trincas. Entretanto, verifica-se que o pó obtido pela rota citrato resultou em um filme com grãos mais homogêneos e menores, apresentando portando maior área superficial e consequentemente melhor atividade catalítica. Apesar de ambos os filmes terem sido produzidos a partir do mesmo número de deposições (9 deposições com modo de impressão do tipo “ida e volta”) de suspensões com a mesma composição (50 % em pó), verifica-se que os filmes adquiriram diferentes espessuras. As espessuras médias

estimadas para os filmes dos pós obtidos pela rota citrato e Pechini foram, respectivamente, 9,0 μm e 3,5 μm . Esse fato pode ter ocorrido devido a certos fatores de difícil controle, tais como a pressão da pá sobre a tela durante a deposição e a regularidade do batimento das suspensões no moinho de bolas. Embora tenha apresentado maior espessura, o filme obtido a partir do pó sintetizado pela rota citrato ainda apresenta espessura muito inferior àquela desejada (50 μm). Ou seja, o número de deposições relativamente alto ainda se mostra insuficiente para a obtenção da espessura desejada.

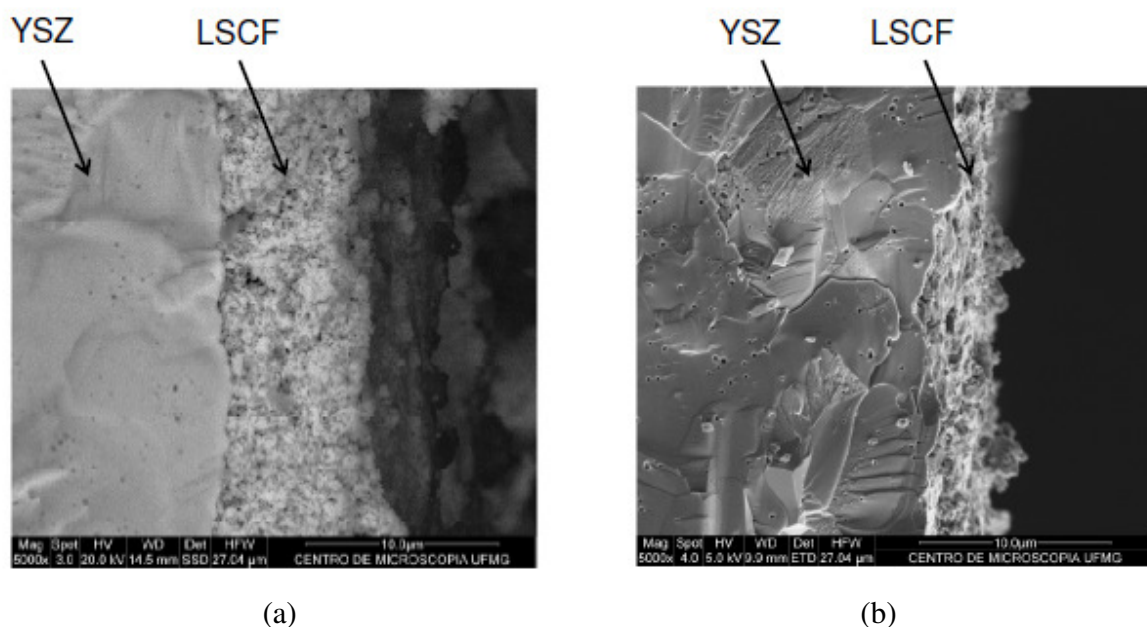


Figura 5.28: Micrografia eletrônica de varredura da interface de filmes de LSCF6428 feitos a partir de suspensões com 50 % em massa de pós sintetizados pela rota citrato (a) e Pechini (b)

A figura 5.29 apresenta a superfície dos filmes de LSCF6428 sintetizados pelas rotas citrato e Pechini. A partir dessa figura é possível observar melhor a maior uniformidade e menor tamanho de grão do filme obtido pela rota citrato quando comparado àquele obtido pela rota Pechini. Porém, visualmente verifica-se que o filme referente à rota citrato apresenta-se pouco poroso, o que pode limitar a passagem do gás. Esse problema poderá ser resolvido com a utilização de um formador de poros como amido, grafite, nanotubos, dentre outros.

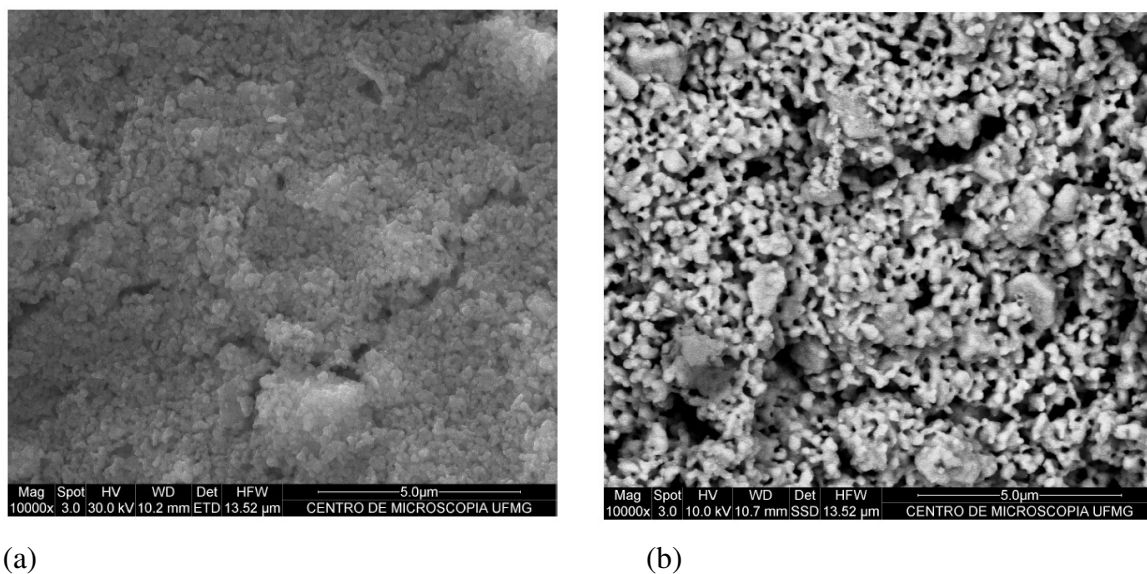


Figura 5.29: Micrografia eletrônica de varredura da superfície de filmes de LSCF6428 feitos a partir de suspensões com 50 % em massa de pós sintetizados pela rota citrato (a) e Pechini (b)

A figura 5.30 mostra a micrografia de um filme com 60 % de pó LSCF6428 sintetizado pela rota Pechini. Observa-se que as características desse filme são semelhantes àsquelas do filme apresentado na figura 5.29b, exceto pela maior proximidade entre os grãos como provável consequência da maior concentração da suspensão.

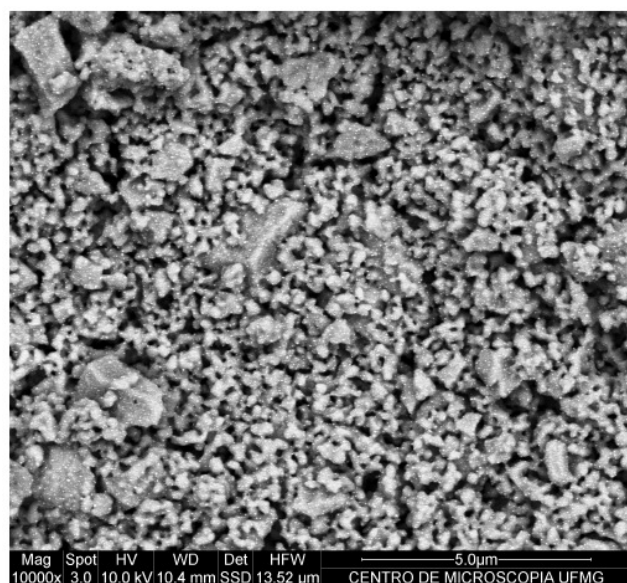
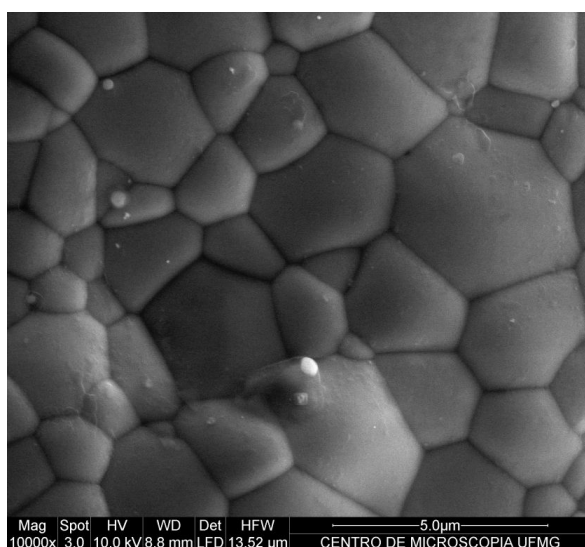


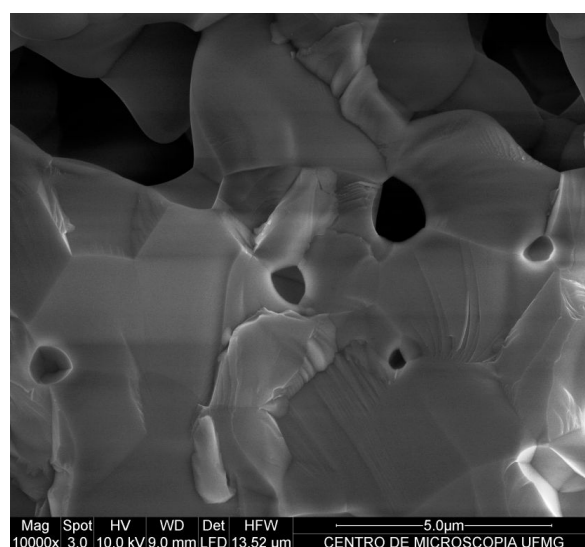
Figura 5.30: Micrografia do filme feito a partir de uma suspensão com 60 % em massa de pó LSCF6428 sintetizado pela rota Pechini

A figura 5.31 mostra micrografias de pastilhas de CGO cujos pós foram sintetizados utilizando-se $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ e Na_2CO_3 , respectivamente, como base. A partir das imagens é possível perceber que a pastilha produzida com o pó CGOa adquiriu maior densidade, não apresentando espaços vazios como aqueles verificados na micrografia da pastilha produzida com o pó CGOs. Essa diferença de densidade podia ser percebida mesmo visualmente. Logo um filme produzido com o pó CGOa provavelmente apresentaria morfologia mais adequada para o emprego como eletrólito de PaCOS.

Além dos espaços vazios observados na figura 5.31b, verifica-se também uma maior união entre os grãos nesse caso. Logo é possível que a formação de poros tenha sido favorecida pela sinterização parcial dos grãos.



a) CGO feito com $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$



b) CGO feito com Na_2CO_3

Figura 5.31: Comparação entre as micrografias eletrônicas de varreduras de pastilhas de pós de CGO sintetizados com diferentes bases

5.12 Medidas elétricas

5.12.1 Medidas elétricas pelo método quatro pontas

O método de medida elétrica a quatro pontas possui a vantagem de eliminar a interferência das resistências de contato e de propagação nos fios; sendo muito útil

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

especialmente quando a amostra apresenta pequena resistência nas condições de análise.

A tabela 5.15 e a figura 5.32 indicam os valores de condutividade, obtidos pelo método a quatro pontas, para cada amostra analisada, em função da temperatura.

Tabela 5.15: Valores de condutividade e $\log \sigma$ obtidos para as amostras de LSCF analisadas pelo método de quatro pontas

Amostra	Medida	Temperatura /°C							
		850	800	750	700	650	600	550	500
Pt/LSCF6428/Pt	σ /S.cm ⁻¹	158,0	205,0	219,3	224,0	233,1	222,9	189,8	174,6
	$\log \sigma$ /S.cm ⁻¹	2,200	2,310	2,34	2,35	2,368	2,348	2,278	2,242
Pt/LSCF6482/Pt	σ /S.cm ⁻¹	273,5	279,1	282,0	283,7	287,3	287,3	280,3	273,0
	$\log \sigma$ /S.cm ⁻¹	2,437	2,446	2,450	2,453	2,458	2,458	2,447	2,436

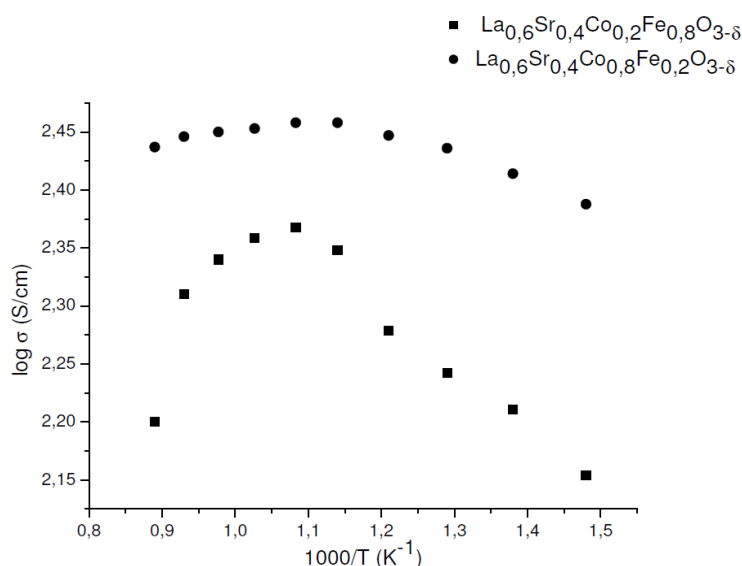


Figura 5.32: Variação de $\log \sigma$ em função do inverso da temperatura para pós de LSCF sintetizados pela rota Pechini e calcinados a 900 °C

A amostra Pt/LSCF6482/Pt apresentou maior condutividade elétrica em todo o intervalo de temperaturas de medida, conforme verificado na literatura (TERAOKA, 1988). A mesma também apresentou menor dependência da condutividade em relação à temperatura. Os valores de condutividade elétrica obtidos para essa amostra são comparáveis aos de amostras de LSCF6428 comerciais, conforme figura 5.33. Para ambas as amostras analisadas a condutividade máxima foi obtida a aproximadamente 650 °C.

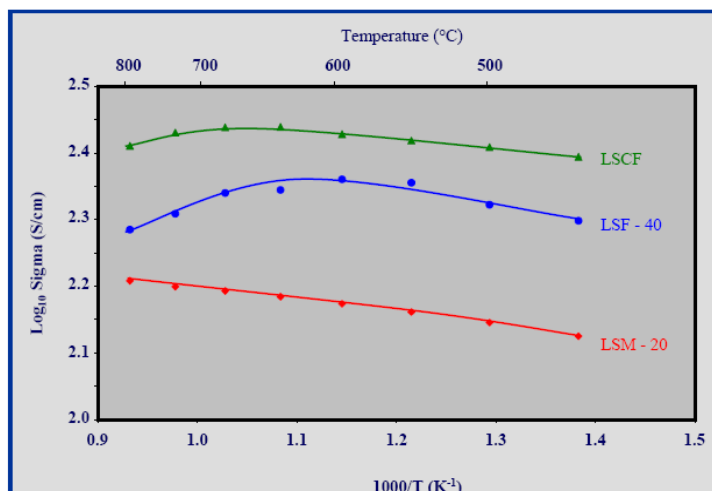


Figura 5.33: Condutividade elétrica de materiais comerciais para catodo (<http://www.fuelcellmaterials.com/pdf/Cathodes%2005-21-2007.pdf>)

5.12.2 Células Pt/YSZ/Pt

A fim de se compreender qual é a influência exclusiva do eletrólito nos fenômenos elétricos observados em uma célula, foram feitas medidas de impedância em pastilhas de YSZ pintadas em ambas as faces com tinta de platina. As células Pt/YSZlab/Pt e Pt/YSZcom/Pt apresentaram diagramas de impedância no plano Nyquist bastante análogos. A figura 5.34 apresenta os diagramas de meia célula, corrigidos pelo branco do sistema, a (800, 700, 600, 500, 400 e 300) °C referentes à pastilha prensada no LaMPaC.

A partir das medidas de impedância foi possível calcular as condutividades dos substratos de YSZ a diversas temperaturas (tabela 5.16). Observa-se que a altas temperaturas a pastilha produzida no LaMPaC apresentou maior condutividade do que a pastilha comercial. Os valores obtidos para as amostras são coerentes com os dados obtidos na literatura.

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

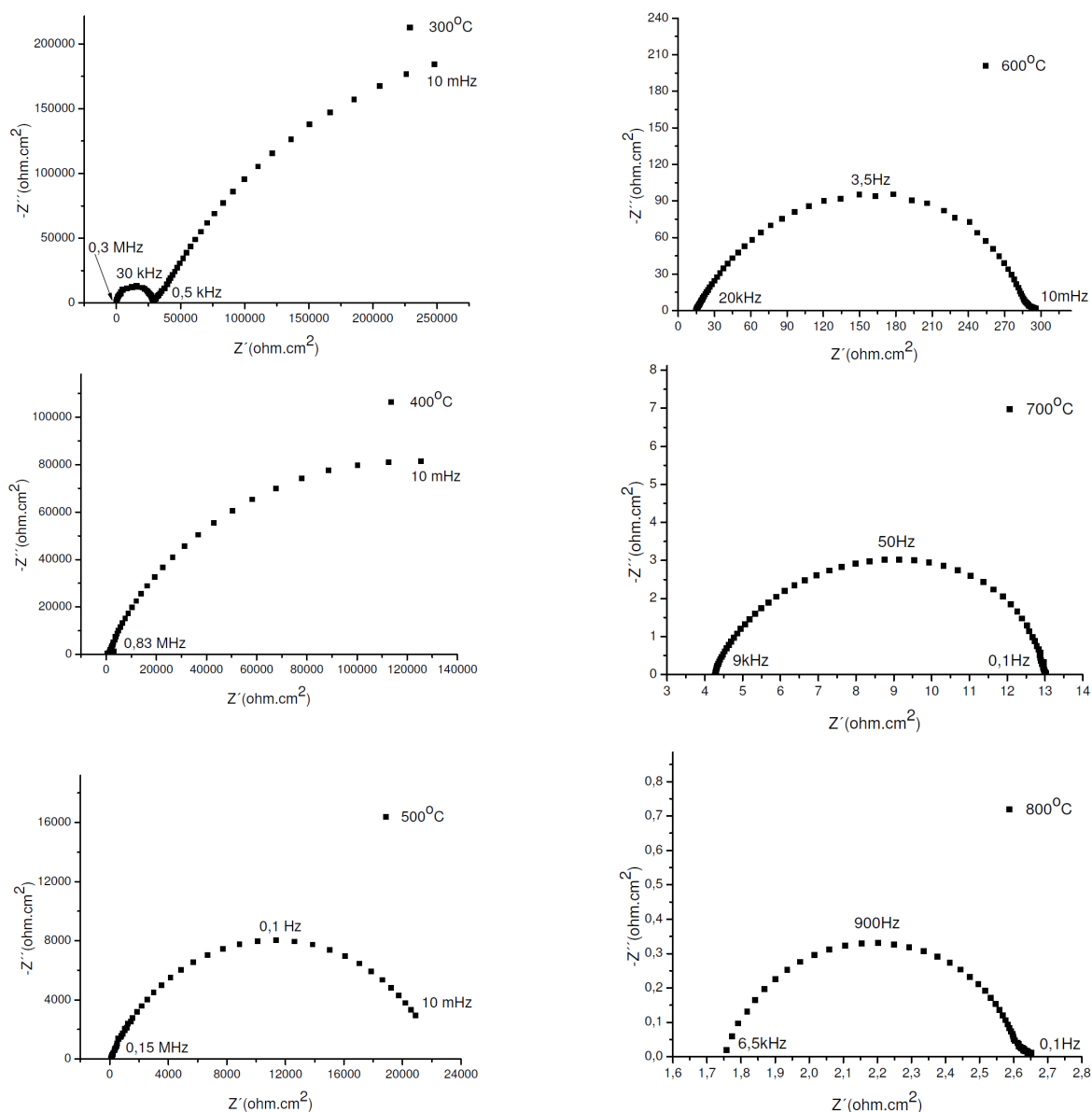


Figura 5.34: Diagramas de impedância no plano Nyquist de uma célula Pt/YSZ lab/Pt

Tabela 5.16: Condutividade do eletrólito de YSZ medida a partir de diferentes pastilhas

Temperatura	Condutividade /S.cm ⁻¹		
	Pt/YSZ com/Pt	Pt/YSZ lab/Pt	Valor conforme literatura
1000			10 ⁻¹ (CROCHEMORE, 2008)
800	3,936E-02	4,464E-02	0,03 S.cm ⁻¹ (SUN, 2010)
700	1,731E-02	1,793E-02	
600	4,502E-03	5,167E-03	
500	9,423E-04	9,418E-04	2x10 ⁻³ (CROCHEMORE, 2008)
400	7,874E-05	7,529E-05	
300	3,085E-06	2,506E-06	

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

A dependência da condutividade elétrica com a temperatura é expressa por uma equação do tipo Arrhenius na qual σ_0 , E , k e T são, respectivamente, o fator pré-exponencial da condutividade, a energia de ativação do processo de condução, a constante de Boltzmann e a temperatura absoluta

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E/(kT)) \quad \text{Equação 5.1}$$

O fator pré-exponencial (σ_0) é proporcional à concentração de lacunas de oxigênio e da difusividade do oxigênio. Já a energia de ativação para a condução depende fundamentalmente da mobilidade do íon oxigênio.

A figura 5.35 apresenta as curvas de Arrhenius para as células Pt/YSZ/Pt. Para uma referida temperatura, é possível verificar boa coincidência entre os valores de $\log \sigma$. A tabela 5.17 apresenta os parâmetros de linearização dos dados.

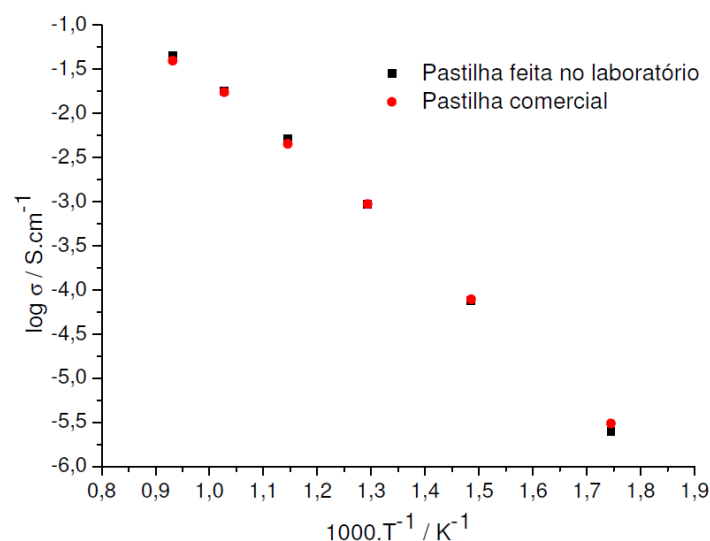


Figura 5.35: Curvas de Arrhenius de pastilhas de eletrólito de YSZ em atmosfera de ar

Tabela 5.17: Dados de linearização das curvas de Arrhenius das células tipo Pt/YSZ/Pt em atmosfera de ar

	A	B	R	Ea/eV
Comercial	3,45860	-5,10003	-0,99867	1,012
Laboratório	3,67327	-5,26628	-0,99847	1,045

Realizaram-se também medidas elétricas com injeção de ar e gás hidrogênio na célula Pt/YSZcom/Pt para simulação de uma pilha em funcionamento. Os fluxos utilizados foram 100 mL/min de ar e 40 mL/min de H_2 , assim estabelecidos após

otimização dos fluxos a fim de se obter o maior potencial de circuito aberto e a menor resistência. Foram aplicados diversos potenciais e medidas as correntes associadas, conforme procedimento apresentado na seção 4.11 para cálculo das densidades de potência da célula. A figura 5.36 apresenta as curvas de polarização obtidas.

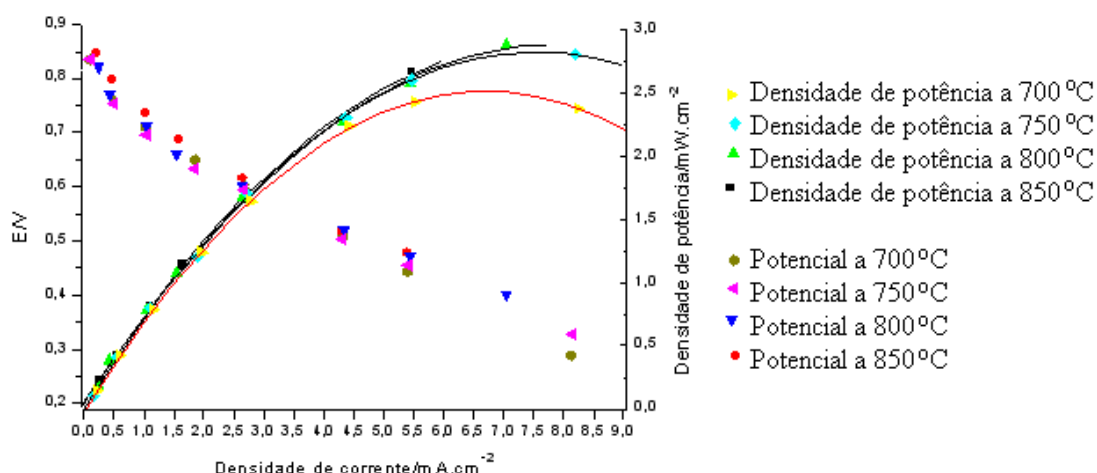


Figura 5.36: Ativação da célula Pt/YSZcom/Pt

Conforme esperado, a densidade de potência máxima apresentada por essa célula se mostrou extremamente baixa (aproximadamente 3,0 mW.cm⁻²) como consequência das características não favoráveis dessa célula (eletrólito espesso e eletrodos de platina).

5.12.3 Medidas elétricas em células simétricas LSCF/YSZ/LSCF

Foram construídas três células simétricas do tipo LSCF/YSZ/LSCF, as quais foram estudadas por EIE: FP/YSZ/FP, FC/YSZ/FC e FP/YSZ/FP(60 %). Os resultados obtidos para as células FP/YSZ/FP e FC/YSZ/FC foram comparados a fim de se observar a influência da rota de síntese sobre o desempenho eletroquímico; enquanto as células FP/YSZ/FP e FP/YSZ/FP(60 %) foram comparadas para verificação da influência da concentração da suspensão do pó para catodo.

a) Diferentes rotas de síntese do pó

A figura 5.37 apresenta os diagramas de impedância no plano Nyquist das células FP/YSZ/FP e FC/YSZ/FC corrigidos pelo branco do sistema, pela área pintada dos eletrodos e divididos por dois, visto que se trata de células simétricas.

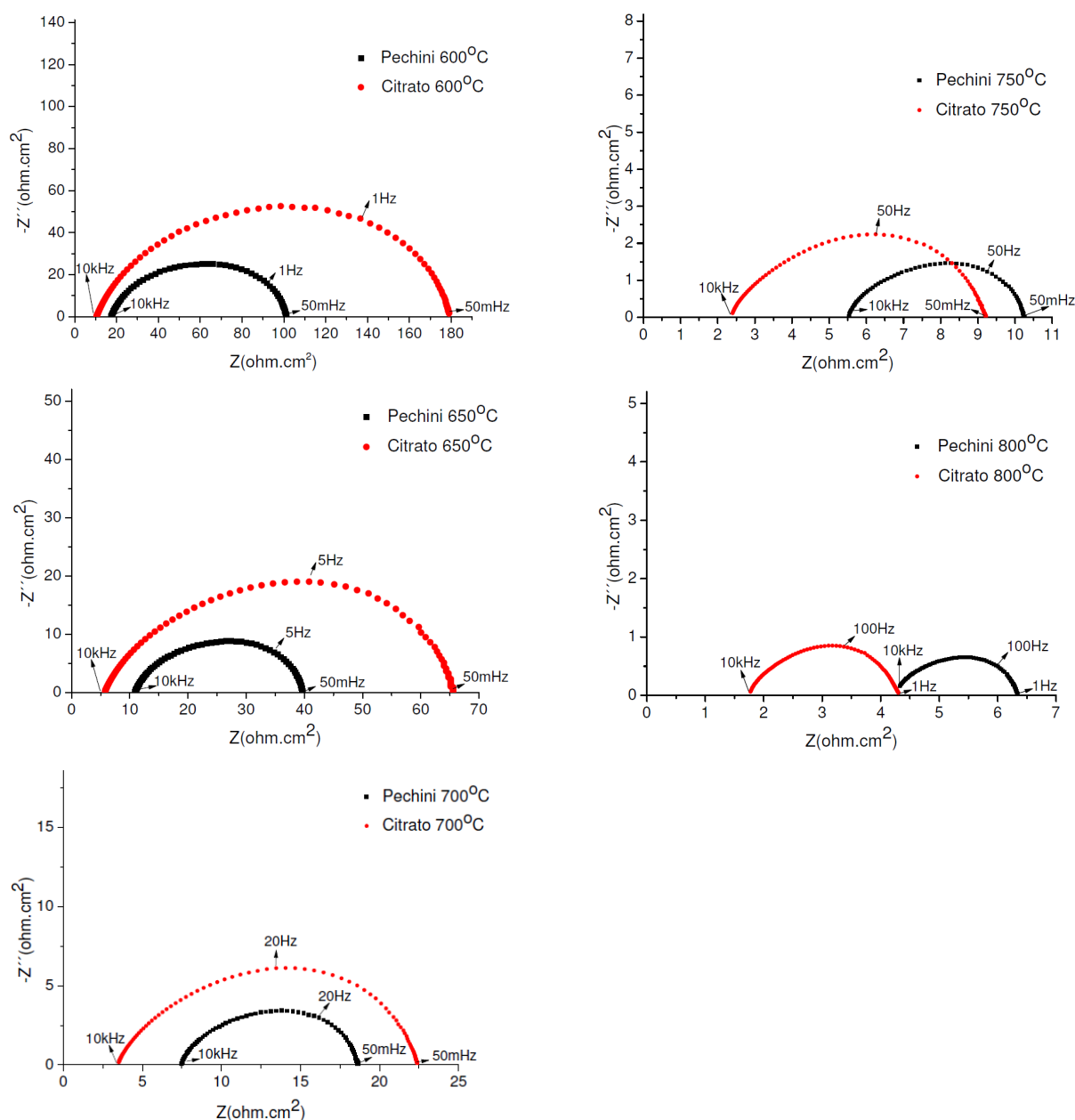


Figura 5.37 Diagramas de impedância no plano Nyquist das células FP/YSZ/FP e FC/YSZ/FC

A maior resistência em área específica verificada nos diagramas de Nyquist para a célula FC/YSZ/FC está relacionada à maior espessura do filme de LSCF nessa célula quando comparado ao filme de LSCF na célula FP/YSZ/FP; conforme mostrado nas micrografias da região transversal das células (figura 5.28). Quando a espessura dos filmes é levada em consideração no cálculo da condutividade dos mesmos, verifica-se que o filme obtido a partir do pó sintetizado pela rota citrato apresenta maior condutividade em relação àquele cujo pó foi obtido pela rota Pechini (figura 5.38). Esse fato provavelmente está relacionado aos menores tamanhos de grão e a morfologia mais homogênea do eletrodo da célula FC/YSZ/FC.

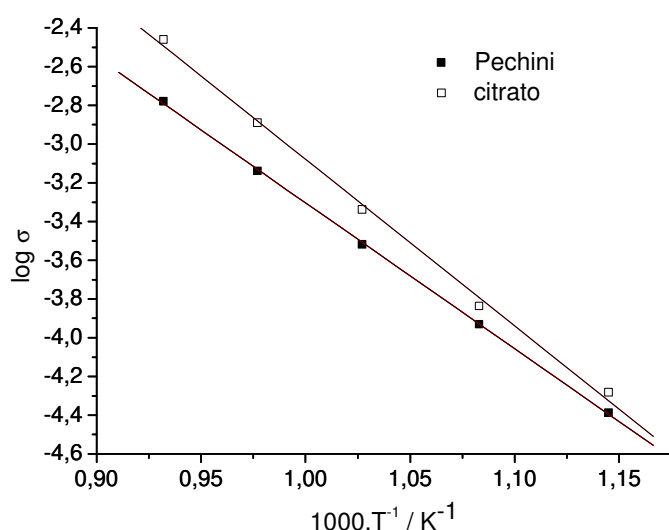


Figura 5.38: Curvas de Arrhenius das células FP/YSZ/FP e FC/YSZ/FC

A tabela 5.18 apresenta os parâmetros de linearização das curvas de Arrhenius das células FP/YSZ/FP e FC/YSZ/FC. A maior energia de ativação da célula FC/YSZ/FC está diretamente associada ao maior aumento da resistência de eletrodo em função do decréscimo da temperatura para essa célula quando comparada à célula FP/YSZ/FP.

Tabela 5.18: Dados de linearização das curvas de Arrhenius de células simétricas do tipo LSCF/YSZ/LSCF produzidas a partir de pós sintetizados por diferentes rotas

	A	B	R	Ea /eV
Pechini	4,22932	-7,53259	-0,99988	1,50
citrato	5,52260	-8,60138	-0,99860	1,70

b) Diferentes concentrações das suspensões

As medidas elétricas das células FP/YSZ/FP e FP/YSZ/FP(60 %) se mostraram úteis não somente para verificar a influência da concentração da suspensão do pó para catodo sobre as medidas elétricas, mas também para validar a EIE como uma técnica útil para verificação da qualidade do contato entre eletrólito e eletrodos. A má qualidade do contato entre eletrólito e eletrodos é um dos fatores responsáveis pelo aumento da resistência da célula. Entretanto, as técnicas até então empregadas para quantificação desse contato (MEV, abrasão, indentação, etc.) geralmente exigem processos destrutivos (XIE, 2006).

Células com eletrólitos idênticos e diferentes eletrodos deveriam apresentar o mesmo valor da resistência de eletrólito, porém isso não é geralmente observado, conforme mostra a figura 5.39, na qual são apresentados os diagramas de impedância das células Pt/YSZ/Pt, FP/YSZ/FP e FP/YSZ/FP(60 %) corrigidos pelo branco do sistema e divididos por dois, visto que se referem a células simétricas.

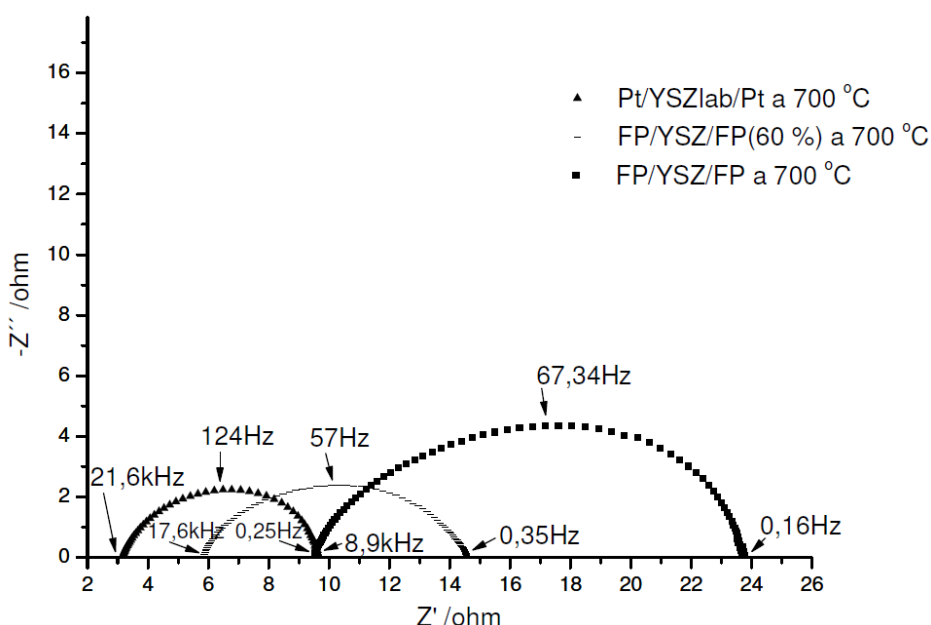


Figura 5.39: Diagrama de impedância no plano Nyquist das células Pt/YSZlab/Pt, FP/YSZ/FP e FP/YSZ/FP(60 %) não corrigidos pela área dos eletrodos

Quando os diagramas são corrigidos pela área recoberta pelo eletrodo, conforme procedimento vigente na literatura para obtenção da resistência em área específica

(equação 5.2) — *area specific resistance* (ASR), os diagramas continuam não apresentando o mesmo valor para a resistência do eletrólito, conforme figura 5.40.

$$ASR = R / A \quad \text{Equação 5.2}$$

Em que R é a resistência em consideração e A é a área recoberta por um eletrodo

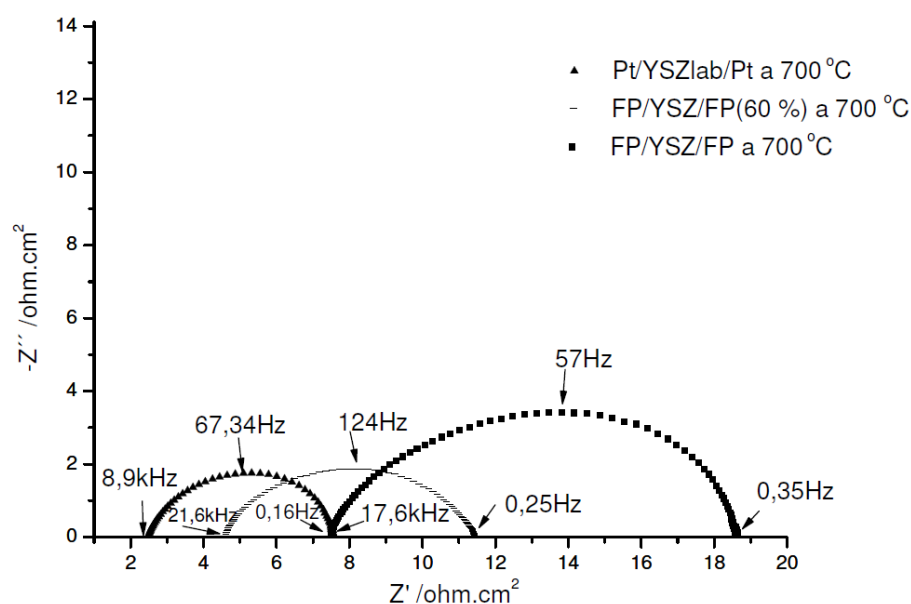


Figura 5.40: Diagrama de impedância no plano Nyquist das células Pt/ YSZlab/ Pt, FP/YSZ/FP e FP/YSZ/FP(60 %) corrigidos pela área pintada

A abordagem apresentada neste trabalho considera que ao se trabalhar com eletrólitos porosos não ocorre um recobrimento total da superfície pintada do eletrólito em termos microestruturais, porém esse recobrimento é praticamente perfeito ao se utilizar tinta de platina como eletrodo, a qual resulta em um recobrimento não poroso. Assim, o recobrimento médio do eletrodo (RME) poderá ser obtido como a razão entre a resistência do eletrólito medida a partir da célula com eletrodo de platina e a resistência do eletrólito medida a partir do eletrodo de interesse (equação 5.3)

$$RME = R_{Pt} / R_{EI} \quad \text{Equação 5.3}$$

A tabela 5.19 apresenta os valores de RME obtidos para os eletrodos estudados. Conforme esperado, a suspensão com maior concentração de pó possibilitou o maior

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

recobrimento do eletrólito. Quando os valores da abscissa e da ordenada dos diagramas da figura 5.39 são multiplicados pelo seu respectivo valor de RME, se obtêm os diagramas apresentados na figura 5.41.

Tabela 5.19: Valores de recobrimento médio do eletrodo para os eletrodos estudados

	Pt	50 % de LSCF	60 % de LSCF
Resistência do eletrólito / Ω	3,17	9,52	5,83
RME	1	0,3329	0,5437

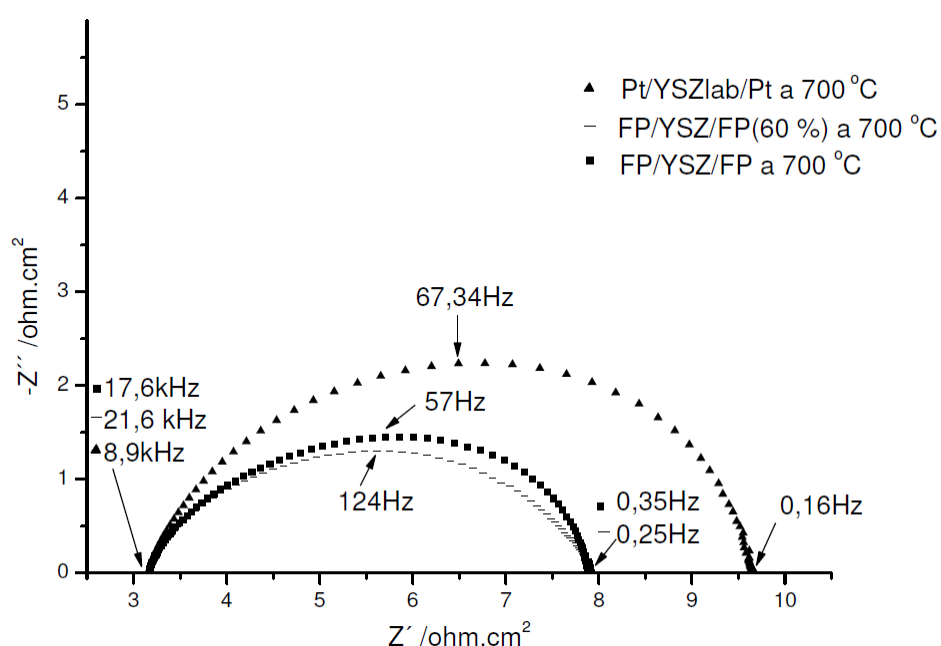


Figura 5.41: Diagrama de impedância no plano Nyquist das células Pt/ YSZlab/ Pt, FP/YSZ/FP e FP/YSZ/FP(60 %) normalizados pela área efetiva

Verifica-se que os diagramas da figura 5.41 apresentam o mesmo valor para a resistência do eletrólito, conforme esperado. Além disso, após corrigidos pelo RME os eletrodos das células FP/YSZ/FP(50 %) e FP/YSZ/FP (60 %) passam a apresentar o mesmo valor para a resistência do eletrodo. Esse fato é esperado uma vez que os eletrodos de ambas as células foram produzidos a partir do mesmo pó. Outra constatação é o aumento da resistência referente ao eletrodo de platina, a qual se mostrava inferior a dos outros eletrodos antes da correção pelo RME. Se de fato a resistência da platina fosse inferior a do eletrodo de LSCF, a utilização do LSCF como

eletrodo seria questionável. Ou seja, a correção pelo RME permite a obtenção de conclusões mais precisas a respeito da polarização dos eletrodos.

A célula FP/YSZ/FP(60 %) foi submetida aos mesmos fluxos de hidrogênio e oxigênio que foram empregados para o estudo da célula Pt/YSZcom/Pt. A figura 5.42 apresenta as curvas de ativação obtidas para a célula FP/YSZ/FP(60 %). Verifica-se que a utilização do LSCF em lugar dos eletrodos de platina melhorou o desempenho da célula em cerca de 3 vezes visto que foi obtida uma potência máxima de cerca de 9 mW.cm⁻² a 800 °C.

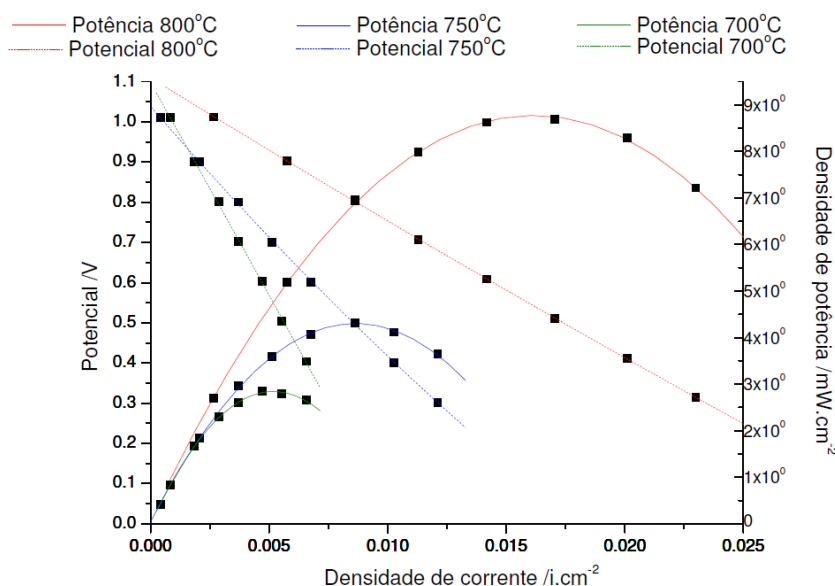


Figura 5.42: Potencial e densidade de potência em função da densidade de corrente para a célula FP/YSZ/FP(60 %)

5.12.4 Estudo eletroquímico de uma célula FP/YSZ/ Ni-YSZ suportada pelo anodo

Analisou-se também uma célula suportada por anodo de Ni/YSZ com eletrólito de YSZ cujo catodo foi preparado a partir do pó LSCF6428 sintetizado pela rota Pechini. A célula foi estudada por EIE nas temperaturas de 750 °C e 850 °C com frequências entre 10⁵ Hz e 0,1 Hz. Na temperatura de 850 °C verificou-se o comportamento da célula com e sem ativação de 200 mA.cm⁻² durante 30 min. Os diagramas de impedância no plano Nyquist obtidos são apresentados na figura 5.43.

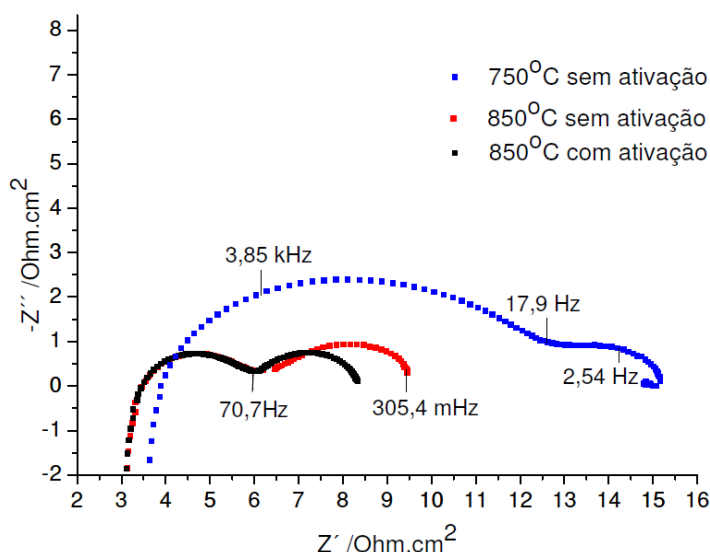


Figura 5.43: Diagrama de impedância no plano Nyquist para a célula FP/YSZ/Ni-YSZ

A partir da figura 5.42 é possível observar que a polarização provocou considerável redução das resistências de eletrodo, não alterando a resistência do eletrólito. Já a diminuição da temperatura provocou o aumento de todas as resistências.

A figura 5.44 mostra o circuito elétrico melhor adaptado aos diagramas de impedância. O ajuste do modelo executado com o auxílio do programa Z-view (Scibner Associates Inc, Southern Pines NC) possibilitou a quantificação dos elementos de circuito, conforme apresentado na tabela 5.20.

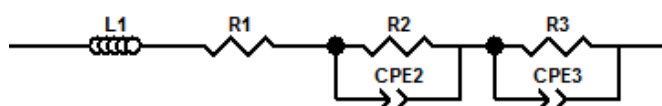


Figura 5.44: Circuito equivalente obtido para os diagramas de impedância da célula FP/YSZ/Ni-YSZ

Tabela 5.20: Parâmetros da simulação dos diagramas de impedância a diferentes temperaturas.

	850 °C (sem ativação)	850 °C (após ativação)	750 °C (sem ativação)
L /H	3,62 e-06	3,65 e-06	3,67 e-06
R1 /Ω	1,04	1,01	1,41
R2 /Ω	3,66	3,75	10,19
Q (CPE2) /F.s ⁿ⁻¹	2,13 e-6	1,94 e-6	1,49 e-6
n2	0,539	0,529	0,554
R3 /Ω	2,19	3,45	2,05
Q(CPE3) /F.s ⁿ⁻¹	2,42 e-02	1,204 e-02	1,88 e-02
n3	0,810	0,700	0,818

Para a verificação da densidade de potência fornecida pela célula, realizou-se previamente a otimização do fluxo dos gases de modo a ser obtido o maior potencial de circuito aberto. Esse procedimento é ilustrado na figura 5.45, a qual mostra a variação do fluxo de hidrogênio enquanto os gases oxigênio e nitrogênio foram mantidos em fluxos invariáveis.

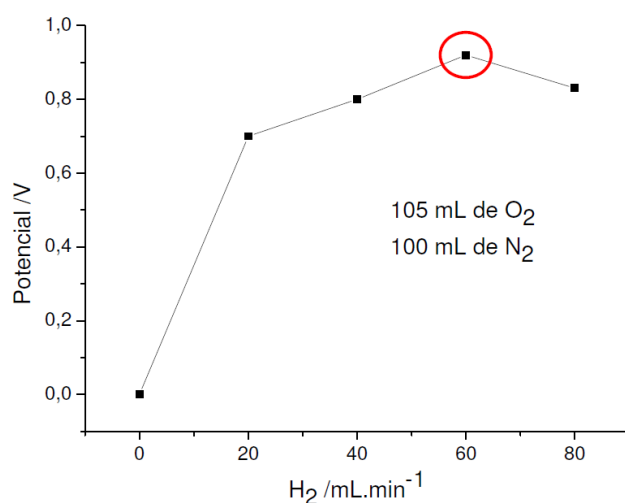


Figura 5.45: Variação do potencial em função do fluxo de H_2 após a redução do anodo.

A figura 5.46 apresenta as curvas de densidade de potência obtidas para a célula a 750 °C sem ativação e a 850 °C com e sem ativação. Observa-se que essa célula apresentou potencial mais de 3 vezes superior àquele verificado para a célula FP/YSZ/FP(60 %) na temperatura de 750 °C (comum a ambos os estudos eletroquímicos). Ou seja, aproximadamente 14 mW.cm⁻² contra 4 mW.cm⁻². Essa melhora do desempenho da célula pode ser principalmente atribuída à utilização de eletrólito fino na célula FP/YSZ/Ni-YSZ.

A célula FP/YSZ/Ni-YSZ foi a que apresentou maior potência dentre as células já produzidas pelo grupo de pesquisa LaMPaC, sendo aproximadamente 29 mW.cm⁻² a 850 °C sem ativação e cerca de 34 mW.cm⁻² a 850 °C com ativação. Esse desempenho superou a célula PVA_A/P com catodo de LSM relatada no trabalho (TAROCO, 2009a) a qual apresentou densidade de potência de 18 mW.cm⁻² a 850 °C.

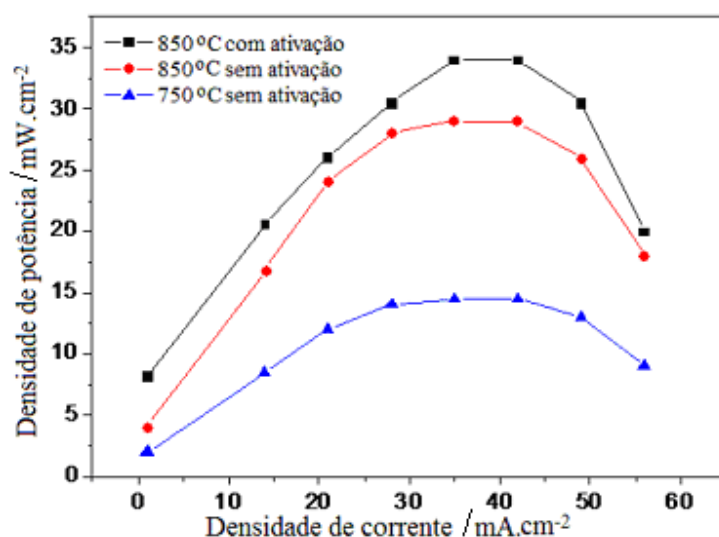


Figura 5.46: Densidade de potência da célula com e sem ativação a diferentes temperaturas.

5.12.5 Céria dopada com gadolína

As células produzidas a partir dos pós CGOa e CGOs foram estudados por EIE com frequências entre 50 000 Hz e 1 Hz. Os resultados de condutividade a diversas temperaturas obtidos a partir dos diagramas de impedância no plano Nyquist, após correção pelo branco do sistema, são apresentados na tabela 5.21. Observa-se que a célula produzida com o pó CGOa apresentou maior condutividade quando comparada àquela produzida com o pó CGOs, principalmente a temperaturas mais baixas. Os valores obtidos para a amostra produzida com o pó CGOa encontram-se apenas ligeiramente inferiores aos dados obtidos na literatura.

Tabela 5.21: Análise comparativa da condutividade de eletrólitos de CGO

T / °C	Condutividade / S.cm ⁻¹		
	CGOs	CGOa	Valores encontrados na literatura (STEELE, 2000)
300	2,3483E-5		
400	1,3235E-4	6,62E-4	
500	1,4843E-3	3,94E-3	5,3E-3
600	7,9913E-3	0,0141	0,018
700	0,0248	0,0359	0,047
800	0,0606	0,0741	

A figura 5.47 apresenta as curvas de Arrhenius obtidas para as amostras de CGO, cujos parâmetros de linearização são expostos na tabela 5.22.

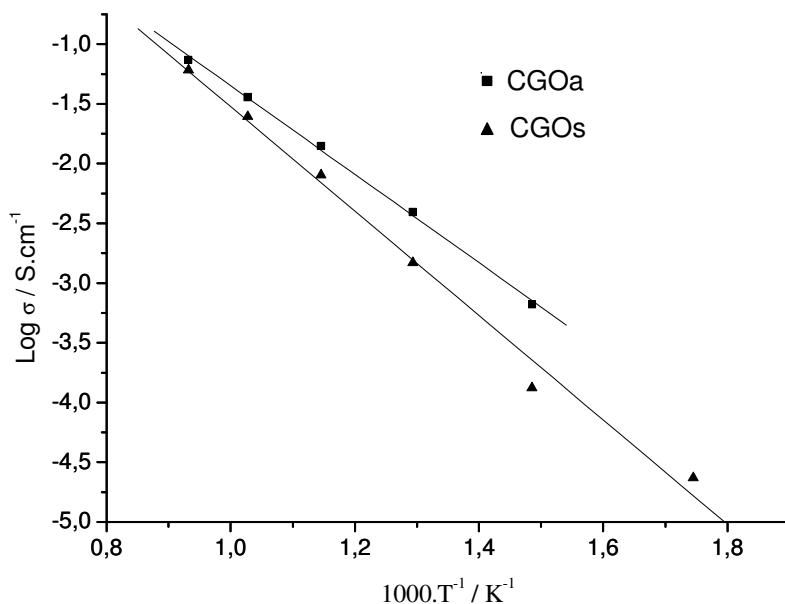


Figura 5.47: Curvas de Arrhenius das células simétricas cilíndricas de CGOs e CGOa

Tabela 5.22: Dados de linearização das curvas de Arrhenius das células simétricas cilíndricas de CGO em atmosfera de ar

	A	B	R	Ea /eV
CGOs	2,84571	-4,36933	-0,99537	0,867
CGOa	2,35743	-3,70467	-0,99917	0,734

Verifica-se que a célula do pó CGOa também apresentou menor energia de ativação. Logo o pó CGOa foi o que apresentou maior condutividade, menor energia de ativação e maior densidade da peça cerâmica (conforme exposto na seção 5.11), reunindo, portanto as melhores características para utilização como eletrólito de PaCOS.

CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

6.1 CONCLUSÕES

Através do trabalho desenvolvido, foi possível obter pós de LSCF com fases cristalinas da estrutura perovskita, os quais, após suspensos em meio orgânico, puderam ser depositados por serigrafia, resultando em filmes aderentes. Foi possível medir a condutividade elétrica das peças cerâmicas produzidas bem como averiguar o comportamento eletroquímico e a potência apresentada por diferentes células. As conclusões obtidas a partir das técnicas de caracterização empregadas encontram-se apresentadas a seguir.

A análise térmica foi efetiva para determinação dos tratamentos térmicos que foram empregados nas resinas, pós e suspensões. As análises térmicas de misturas de pós de diferentes materiais, por sua vez, foram úteis para a averiguação da temperatura máxima a qual esses materiais poderiam ser submetidos, uma vez em contato, sem a ocorrência de reações indesejáveis entre eles.

As análises de difração de raios-X mostraram que a fase perovskita do LSCF foi obtida com sucesso em todas as sínteses realizadas. No entanto, a síntese por co-precipitação resultou em uma fase excedente de $\text{CoSrO}_{2,64}$. Independentemente da rota de síntese empregada (Pechini ou citrato) o LSCF6482 apresentou uma segunda fase de Co_3O_4 , a qual se torna mais pronunciada após tratamento térmico do pó. Já o LSCF6428 apresentou a fase perovskita pura tanto quando produzido pela rota Pechini como pela citrato. Verificou-se também por difração de raios-X a necessidade de aprimoramento da técnica de moagem dos pós, visto que o processo utilizado aparentemente gerou amostras não uniformes com diferentes tamanhos de partículas. A partir da análise de difração de raios-X foi também possível verificar a formação das fases não condutoras SrZrO_3 e $\text{Zr}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ após o tratamento térmico de uma mistura de LSCF e YSZ a 1200 °C por 3 h. Entretanto nenhuma reação foi observada ao se submeter a mistura a 950 °C por 3 h. No que se refere à síntese de CGO, observa-se que a fase fluorita pura foi obtida em ambas as sínteses. Porém o pó CGOs revelou-se mais cristalino que o pó CGOa.

As análises de adsorção de gás nitrogênio indicam que os procedimentos aplicados para produção dos pós de LSCF (diferentes rotas de síntese, diferentes tempos de moagem, diferentes composições e liofilização) não provocaram alterações significativas sobre a área superficial dos mesmos. Observou-se que os valores obtidos encontram-se coerentes com aqueles apresentados por pós comerciais. O maior valor de área superficial ($5,6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) foi referente ao pó sintetizado pela rota de co-precipitação, liofilizado, calcinado e a seguir moído por 1 h. Os resultados de tamanho de partícula medidos por espalhamento de luz dinâmico também foram similares àqueles apresentados por pós comerciais e mostraram-se coerentes com os resultados de adsorção gasosa.

Os resultados de espectroscopia de plasma sugerem que os pós foram obtidos com a estequiometria desejada. A espectroscopia Mössbauer revelou a presença de Fe^{3+} tanto para a amostra LSCF6428 como LSCF6482. A amostra LSCF6428 apresentou maior desvio da simetria cúbica. A análise de dilatometria, por sua vez, mostrou que os materiais estudados possuem coeficientes de dilatação térmica com a mesma ordem de grandeza. Logo, os materiais para catodo de PaCOS analisados podem ser empregados juntamente com os materiais de eletrólito. Já no que se refere ao estudo reológico das suspensões de LSCF, verificou-se que as mesmas apresentam comportamento pseudoplástico e tixotrópico, reunindo, portanto características adequadas para a deposição por serigrafia.

Dentre os testes de procedimentos a serem realizados para obtenção das pastilhas de YSZ, observou-se que a utilização de 2 g de pó Tosoh puro com sinterização a 1250°C por 4 h seguida de sinterização a 1500°C por 5 h proporcionou as dimensões ideais e a maior densidade relativa. As pastilhas de YSZ produzidas, bem como os filmes de LSCF depositados, demonstraram aparente homogeneidade quando analisados por microscopia óptica. Já o filme de CGO, o qual não fazia parte dos objetivos iniciais do presente trabalho, apresentou-se visualmente não aderente. As micrografias eletrônicas de varredura dos filmes de LSCF mostraram que as espessuras dos mesmos ainda apresentam-se inferiores àquela desejada, apesar do número de deposições relativamente alto utilizado. Quanto à microestrutura, o filme obtido a partir do pó sintetizado pela rota citrato mostrou-se mais homogêneo e com

tamanhos de grão inferiores. Quanto às micrografias das peças cerâmicas de CGO, verificou-se que a amostra produzida com o pó CGOa apresentou maior densidade.

No que se refere às medidas elétricas, verificou-se, pelo método a quatro pontas, que a amostra LSCF6482 apresentou maior condutividade elétrica em todo o intervalo de temperaturas de medida. Observou-se também, por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), que a pastilha de YSZ produzida no laboratório apresentou condutividades muito similares às aquelas demonstradas por uma pastilha comercial mostrando-se, portanto, apta para ser utilizada como eletrólito. As medidas de condutividade de filmes produzidos a partir de pós sintetizados por diferentes rotas, demonstraram maior condutividade para o filme obtido do pó sintetizado pela rota citrato. Esse fato está provavelmente relacionado às melhores características morfológicas apresentadas tanto pelo pó resultante da rota citrato (menor tamanho de partícula e maior área superficial) como pelo filme (maior homogeneidade e menor tamanho de grão) produzido a partir do mesmo.

Um estudo inédito revelou a EIE como sendo um método simples e não destrutivo para a verificação *in-situ* do contato entre eletrodos e eletrólito. Foi possível estabelecer o parâmetro *recobrimento médio do eletrodo* (RME), o qual quantifica o recobrimento e, quando aplicado para a normalização dos diagramas de impedância, fornece o mesmo valor para a resistência de eletrólitos idênticos e possibilita conclusões mais precisas sobre a polarização de diferentes eletrodos.

Os testes de potência de uma célula suportada pelo anodo, com eletrólito de YSZ e catodo produzido a partir do pó LSCF6428 sintetizado pela rota Pechini forneceram o maior valor de potência até então obtido em células produzidas no Laboratório de Materiais e Pilhas a Combustível (LaMPaC), as quais anteriormente possuíam catodo de LSM. As medidas de condutividade em células simétricas cilíndricas de CGO mostraram que a amostra produzida a partir do pó CGOa, além de maior densidade, apresentou também maior condutividade.

6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realização de novos procedimentos com o intuito de se promover maiores alterações nas áreas superficiais dos pós.
- Estudo da otimização da microestrutura dos filmes de LSCF visando aumentar sua espessura e porosidade
- Emprego de novas metodologias para obtenção de uma célula com eletrólito aderente de CGO.

CAPÍTULO 7: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMADO, R. S.; MALTA, L. F. B.; GARRIDO, F. M. S.; MEDEIROS, M. E. Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações. **Química Nova**, Vol. 30, No. 1, p 189-197, 2007.

BELARDI, R.M.; DOMINGUES, R.Z.; MATENCIO, T.; BRANT, M.C. A importância da camada funcional em meia células catódicas para pilhas PaCOS. **Revista Matéria**, v. 13, n. 3, p. 522 – 532, 2008.

BELARDI, Rose-Marie. **Preparação e caracterização de filmes cerâmicos de meias-células catódicas para pilhas a combustível**. Tese (Tese em Química) UFMG, Belo Horizonte, 2009.

BRAGG W. L. **The crystalline state: a general survey**. Londres: proc. Royal Soc., 1913, 248 p.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 60, p. 309-319, 1938.

CROCHEMORE, G. B.; ANTUNES, F. C.; Souza, D. P. F. de. Propriedades elétricas e microestrutura de Céria dopada com Gd+3 e Y+3 para aplicação como eletrólitos em pilhas a combustível. **Revista Matéria**, v. 13, n. 3, p. 495 – 511, 2008.

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. 1.ed. Addison-Wesley, 1956.

DIAS, Thiago. **Eletrólitos Mono e Multicamadas de Céria e Zircônia Preparados por Colagem de Fita**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais). UFSCAR, 2009.

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.

FLORIO, D. Z.; FONSECA, F. C.; MUCCILLO, E. N. S.; MUCCILLO, R. Materiais cerâmicos para células a combustível. **Cerâmica**, v. 50, p 275-290, 2004.

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.

GALEND, A.; NATILE, M. M.; GLISENTI, A. LSCF and Fe₂O₃/LSCF powders: Interaction with methanol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 282, p 52–61, 2008.

GEA, X. et al. Screen-printed thin YSZ films used as electrolytes for solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v.159, p1048–1050, 2006.

GIROTT, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica *dc* em sólidos: como efetuarlas corretamente. **Química Nova**, Vol. 25, No. 4, p 639-647, 2002.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, surface area and porosity**. 2. Ed. New York: Academic Press, 1982.

HAMMOUCHE, Abderrezak. **Contribution a l'étude de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ comme matériau d'électrode a oxygene a haute temperature**. Tese (doutorado em eletroquímica). Institut national polytechnique de Grenoble, Grenoble, 1989.

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.

HOTZA, D. Colagem de Folhas Cerâmicas **Cerâmica**, v.43, p283-284, 1997.

Introduction to Mössbauer Spectroscopy. Disponível em <<http://www.rsc.org/Membership/Networking/InterestGroups/MossbauerSpect/IntroPart1.asp>>. Acesso em: nov. 2010.

LEEA, S.; SONG, H. S.; HYUN, S. H.; KIM, J.; MOON, J. Interlayer-free nanostructured $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ cathode on scandium stabilized zirconia electrolyte for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v.187, p 74–79, 2009.

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.

LIU, Z.; HAN, M.; MIAO, W. Preparation and characterization of graded cathode $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$. **Journal of Power Sources**, 173, p 837–841, 2007.

LU, Z. et al. Enhanced performance of an anode-supported YSZ thin electrolyte fuel cell with a laser-deposited $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ interlayer. **Electrochemistry Communications**, v. 12, n. 2, p 179-182, 2010.

MAITI, A. K.; RAJENDER, B. Terpeneol as a dispersant for tape casting yttria stabilized zirconia powder. **Materials Science and Engineering A**, v.333, p35–40, 2002.

MANNHEIMER, W.A. **Microscopia dos Materiais**: Uma Introdução, Rio de Janeiro: e-papers, 2002

MELO, Danniely Silva de. **Pigmentos pretos a base de Cobaltitas de Lantânio**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.

MELO, E. B. **Reação de redução de oxigênio sobre perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$, para células a combustível de óxido sólido (SOFC)**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Botucatu, 2010.

MERTEN, D. et al. Analysis of ZrO_2 powders by microwave assisted digestion at high pressure and ICP atomic spectrometry. **J. Anal. At. Spectrom.**, v.14, p1093–1098, 1999.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de materiais**. 1. ed. São Paulo: iEditora, 2002.

MUCCILLO, E. N. S. Condutores de íons oxigênio: uma breve revisão. **Cerâmica**, v. 54, p129-144, 2008.

CAPÍTULO 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

NASCIMENTO, A. C; MOHALLEM, N. D. S. Materiais usados na constituição dos principais componentes de células a combustível de óxido sólido. **Cerâmica**, v. 55, p46-52, 2009.

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.

ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical Impedance Spectroscopy**. Hoboken: Ed. Wiley, 2008.

PADILHA, A. F., AMBRÓZIO FILHO, F. **Técnicas de análise microestrutural**. São Paulo: Ed. Hemus, 1992.

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.

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

PIRES, Filipe Oliveira. **Elaboração e caracterização de filmes finos para catodo de pilhas a combustível de óxido sólido**. Dissertação (Dissertação em Química), UFMG, Belo Horizonte, 2009.

PRESTAT, M.; KOENIG, J.; GAUCKIER, L. J. Oxygen reduction at thin dense $\text{La}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{Co}_{0.18}\text{Fe}_{0.82}\text{O}_{3-\delta}$ electrodes. **Journal of Electroceramics**, v.18, p111–120, 2007.

QIANG, F.; SUNA, K.; ZHANG, N.; ZHUA, X.; LEA, S.; ZHOUA, D. Characterization of electrical properties of GDC doped A-site deficient LSCF based composite cathode using impedance spectroscopy. **Journal of Power Sources**, 168, p338–345, 2007.

QIU, L.; ICHIKAWA, T.; HIRANO, A.; IMANISHI, N.; TAKEDA, Y. $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-d}$ ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$; $x=0.2, 0.3$) for the electrodes of solid oxide fuel cells. **Solid State Ionics**, v.158, p 55– 65, 2003.

RAZA, R.; WANG, X.; MA, Y.; LIU, X.; ZHU, B.; Improved ceria–carbonate composite electrolytes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n.7, p2684–2688, 2010.

Reologia de fluidos. Disponível em:

<<http://www.enq.ufsc.br/disci/eqa5415/REOLOGIA%20DE%20FLUIDOS%20-%20apostila.pdf>>
Acesso em: nv. 2010

RICHARDSON, R. A.; COTTON, J. W.; ORMEROD, R. M. Influence of synthesis route on the properties of doped lanthanum cobaltite and its performance as an electrochemical reactor for the partial oxidation of natural gas. **The Royal Society of Chemistry**, p3110-3115, 2004.

CAPÍTULO 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

SCHRAMM, Gebhard. **Reologia e reometria**: fundamentos teóricos e práticos. Editora Artliber, 2006.

SERRA, E. T. et al. **Células a combustível**: uma alternativa para geração de energia e sua inserção no mercado brasileiro. Rio de Janeiro: CEPEL- Centro de Pesquisa de Energia Elétrica, 2005. 186 p.

SILVA, C. M. B.; SANTANA, L. P.; LAZAR, R.; USSUI, V. **O efeito da temperatura de calcinação nas características de pós de zircônia estabilizada com 8 mol% de ítria: comparação entre pós cerâmicos comercial e sintetizada no ipen**. 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2008. Disponível em: <<http://pintassilgo2.ipen.br/biblioteca/2008/cbc/13329.pdf>> Acesso em: nov. 2010.

STEELE, B.C.H. Appraisal of CeGdO electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C. **Solid State Ionics**, v.129, p.95–110, 2000.

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

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, 2009a.

TARÔCO, H. A. et al. Montagem e caracterização elétrica de pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS). **Química Nova**, v. 32, n. 5, p.1297-1305, 2009b.

TEIXEIRA, V.G. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p.808-818, 2001.

TERAOKA, Y.; ZHANG, H.M. ; OKAMOTO, K.; YAMAZOE, N. Mixed ionic-electronic conductivity of La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ} perovskite-type oxides. **Materials Research Bulletin**, v. 23, n. 1, p 51-58, 1988.

The theory behind Mossbauer Spectroscopy. Disponível em: <<http://faculty.knox.edu/cschulz/M%C3%B6ssbauer/theory.htm>>. Acesso em: Nov. 2010.

TOK, A. I. Y.; LUO, L. H.; BOEY, F.Y.C. Carbonate Co-precipitation of Gd₂O₃ doped CeO₂ solid solution nano-particles. **Materials Science and Engineering A**, v, 383, p229–234I, 2004.

TRINDADE, Gustavo Santiago. **Fabricação e caracterização de pilhas a combustível de óxido sólido suportadas pelo eletrólito com anodo de níquel / zircônia estabilizada com ítria**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) UFRJ, Rio de Janeiro, 2008.

CAPÍTULO 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

VARGAS, R. A.; CHIBA, R.; ANDREOLI, M.; SEO, E.S.M. Síntese e Caracterização dos Pós de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. **Revista Matéria**, v. 12, n. 1, p. 8 – 21, 2007.

VARGAS, R. A.; CHIBA, R.; ANDREOLI, M.; SEO, E.S.M. **Síntese e caracterização de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ e $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ utilizados como catodo em células a combustível de óxido sólido.** **Cerâmica**, 54, p 366-372, 2008

WANG, S. et. al. Performance of a $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ – $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ –Ag cathode for ceria electrolyte SOFCs. **Solid State Ionics**, v. 146, p203–210, 2002.

WENDT, H.; GÖTZ, M. Tecnologia De Células A Combustível. **Química Nova**, v.23, n.4, p 538-546, 2000.

XIE, Y.; ZHANG, X.; ROBERTSON, M., MARIC, R.; GHOSH, D. Measurement of the interface adhesion of solid oxide fuel cells by indentation. *Journal of Power Sources*, v.162, p. 436–443, 2006.

Zetasizer Nano Series User Manual. Man 0317 n. 1.1, 2004.