

**INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE GRÃO DA ZIRCÔNIA  
ESTABILIZADA COM ÍTRIA E DAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE  
BARBOTINAS ANÓDICAS SOBRE AS CARACTERÍSTICAS  
MICROESTRUTURAIS DE FILMES DE ANODO USADOS EM  
PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO**

Aurellis Carvalho Nascimento

**UFMG – ICEX/DQ. 661  
D. 405**

Aurellis Carvalho Nascimento

**INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE GRÃO DA ZIRCÔNIA  
ESTABILIZADA COM ÍTRIA E DAS PROPRIEDADES  
REOLÓGICAS DE BARBOTINAS ANÓDICAS SOBRE AS  
CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS DE FILMES DE  
ANODO USADOS EM PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO  
SÓLIDO**

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

Universidade Federal de Minas Gerais

Belo Horizonte

2007

Trabalho realizado mediante orientação da professora Dra. Rosana Zacarias Domingues e sob a co-orientação do professor Dr. Tulio Matencio.

À memória de meu querido avô PEDRO JOSÉ DE CARVALHO

## **AGRADECIMENTOS ESPECIAIS**

À DEUS que me formou e me deu a vida.

Aos meus queridos avós Pedro José de Carvalho e Alzira Amaro de Carvalho pelo carinho e cuidados que tanto me ajudaram nos meus primeiros dias de vida.

À minha querida mãe, Élia Carvalho Nascimento, que sempre me incentivou a seguir essa carreira.

Ao meu pai Ellis Coelho do Nascimento, ao meu irmão Leandro Carvalho do Nascimento, às minhas avós Alzira Amaro de Carvalho e Loide Coelho do Nascimento e a todos as pessoas que sempre me ajudaram orando por mim.

À minha namorada Poliane Barbosa Vicente pelo carinho e compreensão que tem me proporcionado.

À professora Dra. Rosana Zacarias Domingues pela orientação e paciência durante esses dois anos de trabalho.

Ao professor Dr. Túlio Matencio e a Dra. Márcia Caldeira Brant pela cooperação.

À Rosangela Maria Ferreira que muito cooperou para a realização desse trabalho.

Ao meu grande amigo Guilherme pela paciência com que me ajudou e por esses dois anos de amizade.

À Fernanda pela ajuda dada nos cálculos de contigüidade.

Aos meus colegas de laboratório Gladson, Hozane, Bruna, Cíntia e Diana que me ajudaram e conviveram comigo todo esse tempo.

À professora Dra. Irene e à professora Dra. Nelcy pela ajuda com as análises de TG/DTA e BET.

Ao Willian e à Ana pelas valiosas contribuições.

À FAPEMIG pela bolsa concedida.

## ÍNDICE

<b>CAPÍTULO I</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	
<b>I. – Introdução</b>		17
<b>I.1 – As pilhas a combustível</b>		18
I.1.1 – Principais tipos de pilhas a combustível		20
<b>I.2 – Pilhas a combustível de óxido sólido</b>		23
I.2.1 – Desempenho das SOFCs		25
I.2.2 – Configurações		26
I.2.3 – Principais componentes e materiais		28
I.2.3.1 – Anodo		28
I.2.3.2 – Catodo		32
I.2.3.3 – Eletrólito		34
I.2.3.4 – Interconector		36
I.2.3.5 – Selante		38
<b>I.3 Reologia</b>		39
I.3.1 – Mecanismos de estabilização das barbotinas anódicas		40
I.3.1.1 – Estabilização eletrostática		41
I.3.1.2 – Estabilização estérica		43
I.3.1.3 – Estabilização eletroestérica		44
I.3.2 – Alguns modelos matemáticos utilizados pela reologia		45
I.3.3 – Comportamentos reológicos dos fluidos		47
I.3.3.1 – Comportamentos independentes do tempo		47
I.3.3.1.1 – Comportamento Pseudoplástico		48
I.3.3.1.2 – Comportamento Dilatante		49
I.3.3.2 – Comportamentos dependentes do tempo		50
I.3.3.2.1 – Comportamento Tixotrópico		51
I.3.3.2.2 – Comportamento Reopéxico		52
I.3.4 – Principais Constituintes das barbotinas anódicas		53
I.3.4.1 – Pó cerâmico		53
I.3.4.2 – Plastificante		54
I.3.4.3 – Solvente		54
I.3.4.4 – Ligante		55
I.3.4.5 – Dispersante		56
I.3.4.6 – Surfactante		57
<b>I.4 – Objetivos</b>		57
<b>CAPÍTULO II</b>	<b>SÍNTESES E MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE BARBOTINAS E FILMES DE ANODO</b>	
<b>II.1 – Síntese dos pós de YSZ e dos compostos NiO/YSZ</b>		58
II.1.1 – Sínteses do YSZ800 e YSZ1000		58
II.1.2 – Síntese dos compostos NiO/YSZ800 e NiO/YSZ1000		60
II.1.3 – Preparação das barbotinas precursoras dos filmes de anodo		61
II.1.4 – Deposição dos Filmes		63

---

<b>CAPÍTULO III</b>	<b>TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO</b>	
<b>III.1 – Apresentação das técnicas</b>		66
III.1.1 – Difractometria de Raios X (DRX)		66
III.1.2 – Método Brunauer, Emmett and Teller (BET)		68
III.1.2.1 – Tamanho médio dos grãos de YSZ		72
III.1.3 – Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)		73
III.1.4 – Microscopia Ótica (MO)		73
III.1.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)		74
III.1.6 – Microanálise		75
<b>CAPÍTULO IV</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS, BARBOTINAS E FILMES</b>	
<b>IV.1 – Caracterização dos Pós, Barbotinas e Filmes</b>		77
IV.1.1 – DRX		77
IV.1.1.1 – Tamanho dos cristalitos		79
IV.1.2 – BET		82
IV.1.2.1 – Tamanho médio das partículas de YSZ800 e YSZ1000		85
IV.1.3 – TG/DTA		85
IV.1.4 – Reologia		90
IV.1.5 – MO		96
IV.1.6 – MEV		99
IV.1.7 – Microanálise		105
IV.1.7.1 – EDS/WDS		105
IV.1.7.2 – Mapa De Elementos		109
<b>CAPÍTULO V</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	
<b>V.I – Conclusões</b>		113
<b>CAPÍTULO VI</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	
<b>VI.I – Referências bibliográficas</b>		116



---

**LISTA DE FIGURAS**

1.	Módulo unitário da célula a combustível.....	20
2.	Empilhamento de células unitárias formando o stack .....	21
3.	Desenho esquemático mostrando o funcionamento de uma SOFC.....	25
4.	Modelo tubular de uma pilha a combustível de óxido sólido.....	26
5.	Célula do tipo SOFC de estrutura plana.....	27
6.	Modelos de células a combustível de configuração plana, suportadas pelo eletrólito (E), pelo catodo (C) e pelo anodo (A) .....	28
7.	Disposição dos interconectores em uma SOFC plana permitindo o fluxo dos gases combustível e oxidante .....	36
8.	Esquema mostrando a dupla camada de íons formada sobre a superfície de uma partícula carregada positivamente.....	41
9.	Curva de variação da energia potencial de interação entre duas partículas levando em conta os efeitos da repulsão eletrostática.....	42
10.	Polímeros adsorvidos na superfície das partículas mantendo-as estáveis.....	43
11.	Curva de energia potencial em função da distância entre duas partículas levando em conta os efeitos da estabilização eletroestérica.....	45
12.	Curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para fluidos com comportamento newtoniano (a), pseudoplástico (b) e dilatante (c).....	47
13.	Curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para fluidos pseudoplásticos.....	48
14.	Curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para fluidos dilatantes.....	49
15.	Curva mostrando como a viscosidade varia em função da taxa de cisalhamento para fluidos tixotrópicos.....	51
16.	Curva mostrando como a viscosidade varia em função da taxa de cisalhamento em suspensões com comportamento reopéxico.....	52
17.	Diagrama de blocos para a síntese do YSZ800 e YSZ1000 pelo método de coprecipitação.....	59

18.	Diagrama de blocos para a síntese do NiO/YSZ800 e NiO/YSZ1000 pelo método de impregnação.....	61
19.	Esquema de funcionamento de um aerógrafo.....	64
20.	Gráfico linear de $1/[W(P_0/P)-1]$ em função de $P/P_0$ .....	69
21.	Os seis tipos de isotermas de acordo com a classificação BET.....	71
22.	Difratogramas obtidos para o YSZ800 (a) e YSZ1000 (b).....	78
23.	Difratogramas dos compostos NiO/YSZ800 (a) e NiO/YSZ1000 (b).....	79
24.	NiO/YSZ800 antes da sinterização (a1) e após a sinterização (a2) e pó de NiO/YSZ1000 antes (b1) e depois (b2) da sinterização. Em todas as imagens as esferas brancas correspondem aos cristalitos de YSZ e as cinzas aos cristalitos de NiO. As regiões circuladas em (a1) e (b1) correspondem às imagens (a2) e (b2).....	81
25.	Isotermas de adsorção e dessorção obtidas para os pós YSZ800 (a) e YSZ1000 (b).....	83
26.	Curvas TG (contínua) e DTA (tracejada) referentes para as barbotinas A1 (a), A2 (b), A3 (c) e A4 (d).....	86
27.	Curvas TG (contínua) e DTA (tracejada) para as barbotinas B1 (a), B2 (b), B3 (c) e B4 (d).....	87
28.	Gráficos de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as barbotinas A1(a), A2 (b), A3 (c) e A4 (d).....	91
29.	Gráficos de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as barbotinas B1(a), B2 (b), B3 (c) e B4 (d).....	94
30.	Imagens obtidas por MO dos filmes produzidos a partir das barbotinas A1, A2, A3 e A4 com aumentos de 100X e 400X.....	97
31.	Imagens obtidas por MO para os filmes produzidos a partir das barbotinas B1, B2, B3 e B4 com aumentos de 100X e 400X.....	98
32.	Micrografias dos filmes da série F com aumentos de 1000, 5000 e 10000 X.....	100
33.	Micrografias dos filmes da série L com aumentos de 1000, 5000 e 10000 X.....	101
34.	Imagens dos filmes das séries F e L mostrando as contigüidades de poros, YSZ e NiO.....	103
35.	Espectros EDS dos filmes F1 (a), F2 (b), F3 (c) e F4 (d).....	105

<b>36.</b>	Espectros EDS dos filmes L1 (a), L2 (b), L3 (c) e L4 (d).....	106
<b>37.</b>	Espectros obtidos por WDS para filmes F1 (a), F2 (b), F3 (c) e F4 (d).....	107
<b>38.</b>	Espectros obtidos por WDS para os filmes de L1 (a), L2 (b), L3 (c) e L4 (d).....	108
<b>39.</b>	Mapeamento de raios X dos filmes F1 (a), F2 (b), F3 (c) e F4 (d).....	109
<b>40.</b>	Mapa de raios X dos filmes L1 (e), L2 (f), L3 (g) e L4 (h).....	111

---

**LISTA DE TABELAS**

1.	Principais tipos de pilhas a combustível e suas características.....	22
2.	Materiais usados na produção do anodo.....	30
3.	Alguns dos materiais usados na produção do catodo.....	33
4.	Materiais empregados na fabricação de eletrólitos usados em SOFCs.....	34
5.	Reagentes utilizados nas sínteses do YSZ800 e YSZ1000.....	60
6.	Reagentes usados na síntese do NiO/YSZ800 e NiO/YSZ1000.....	61
7.	Reagentes usados na preparação das barbotinas precursoras dos filmes de anodo.....	62
8.	Concentração de pós e componentes orgânicos presentes nas barbotinas.....	62
9.	Pós usados na preparação das barbotinas e os tempos de mistura parciais e totais empregados em cada uma delas.....	63
10.	Rampa de aquecimento/resfriamento usada no tratamento térmico dos filmes.....	65
11.	Nomenclatura dos filmes obtidos a partir das barbotinas das séries A e B.....	65
12.	Valores de densidade teórica e de volume da célula unitária para os pós YSZ800 e YSZ1000.....	72
13.	Tamanho de cristalitos para os pós de YSZ e para os compostos.....	80
14.	Valores de área superficial, diâmetro total dos poros, volume total dos poros e da constante C para os pós YSZ 800 e YSZ1000.....	84
15.	Valores de tamanho de cristalito (D), tamanho médio de partícula ( <i>d</i> ) e da razão tamanho de partícula/tamanho de cristalito ( <i>d/D</i> ) obtidos para o YSZ 800 e YSZ1000.....	85
16.	Faixa de temperatura de decomposição de componentes orgânicos puros constituintes da barbotina.....	88
17.	Perdas de massa ocorridas na decomposição térmica dos componentes orgânicos das barbotinas A1, A2, A3 e A4 e a faixa de temperatura em que as perdas ocorreram.....	89
18.	Perdas de massa ocorridas na decomposição térmica dos componentes orgânicos presentes nas barbotinas B1, B2, B3 e B4 e a faixa de temperatura em que as perdas ocorreram.....	89
19.	Principais valores de viscosidade e taxa de cisalhamento para as barbotinas A1, A2, A3 e A4.....	92

20.	Principais valores de viscosidade e taxa de cisalhamento para as barbotinas B1, B2, B3 e B4.....	95
21.	Valores de porosidade média, para os filmes de anodo.....	102
22.	Valores de contigüidade para poros, YSZ e NiO.....	104

## Resumo

As pilhas a combustível de óxido sólido (SOFC) são dispositivos capazes de converter energia química em energia elétrica com alta eficiência e baixo índice de poluição. Um dos componentes mais importantes da SOFC é o anodo. Nesse eletrodo ocorrem as reações eletroquímicas de oxidação do gás combustível e os elétrons resultantes são transportados para os interconectores da pilha. O composto NiO/YSZ (YSZ: zircônia estabilizada com ítria a 8% em mol) é atualmente o material mais empregado na fabricação de filmes de anodo devido, principalmente, ao seu baixo custo.

Neste trabalho, foram sintetizados dois pós de YSZ (YSZ800 e YSZ1000) pelo método de co-precipitação. A partir desses pós, dois compostos NiO/YSZ (NiO/YSZ800 e NiO/YSZ1000) foram preparados via impregnação. O pós de NiO/YSZ foram usados na preparação de oito barbotinas submetidas posteriormente, a tempos de mistura de 5, 10, 20 e 40h. Essas barbotinas foram depositadas por aerografia sobre substratos de YSZ e o conjunto tratado termicamente para que o filme anódico pudesse ser formado.

Para caracterização dos pós de YSZ e dos compostos, várias técnicas foram utilizadas. A Difração de Raios X (DRX) foi empregada com o objetivo de determinar as fases cristalinas presentes, possíveis fases amorfas e tamanho dos cristalitos. O método Brunauer, Emmett and Teller (BET) auxiliou na determinação da área superficial específica ( $A_{BET}$ ), volume total dos poros ( $V_t$ ) e diâmetro médio dos poros ( $d_p$ ) do YSZ800 e YSZ1000. O tamanho médio das partículas foi calculado a partir da área superficial específica dada pelo BET.

O comportamento reológico das barbotinas foi estudado mediante a utilização de um Reômetro mostrando que os tempos de mistura e o tamanho de grão dos pós de YSZ influenciam significativamente a viscosidade dessas suspensões. As propriedades térmicas das barbotinas foram avaliadas por Análise Térmica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA). A Microscopia Ótica (MO) e a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram utilizadas no estudo da microestrutura dos filmes. A partir das imagens obtidas por MEV foi possível determinar a porosidade e contigüidade de poros, YSZ e NiO nos mesmos.

A Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS) foi empregada na detecção de possíveis impurezas presentes nos filmes e a análise de Espectrometria por Dispersão de

Comprimento de Onda (WDS), possibilitou que os elementos ítrio e zircônio pudessem ser detectados separadamente. O Mapa de Elementos foi usado para verificar a distribuição dos elementos Y, Zr e Ni nos filmes e relacionar essas distribuições aos tempos de mistura das barbotinas.

## Abstract

Solid oxide fuel cells (SOFCs) are devices capable of cleanly converting chemical energy into electric energy with a high efficiency. One of the most important components of SOFCs is the anode. Oxidative electrochemical reactions of the fuel gas occur in this electrode and the resulting electrons are transported to the cell interconnectors. Currently, NiO/YSZ composite is the most used material in the fabrication of anode films due mainly to its low cost.

In this work, it was synthesized two YSZ powders (YSZ800 and YSZ1000) by the coprecipitation method. Two compounds NiO/YSZ (NiO/YSZ800 and NiO/YSZ1000) were prepared from these powders by impregnation. The NiO/YSZ powders were used to prepare eight ceramic slurries, which were later mixed for 5, 10, 20 and 40 h. These ceramic slurries were deposited by aerography onto the YSZ substrates, which were thermally treated later to form the anode film.

Several techniques were used to characterize the YSZ powders and their composites. X-ray diffraction (XRD) was used to determine the crystalline phases present, possible amorphous phases, and crystallite size. The Brunauer, Emmett and Teller (BET) method helped in the determination of the specific surface area ( $A_{\text{BET}}$ ), total pore volume ( $V_t$ ), and average pore diameter ( $d_p$ ) of YSZ800 and YSZ1000. The average particle size of these powders was calculated from the specific surface area given by BET.

The rheological behavior of the ceramic slurries was studied with a rheometer. It showed that mixture time and YSZ powder grain size affect suspension viscosity significantly. The thermal properties of the ceramic slurries were evaluated by Thermal Analysis (TG) and Differential Thermal Analysis (DTA). Optical microscopy (OM) and Scanning Electron Microscopy (SEM) were used in the study of the film microstructure. From SEM images, it was possible to determine the porosity and pore contiguity, and YSZ and NiO contents.

Energy-Dispersive Spectrometry (EDS) and Wavelength Dispersion System (WDS) analyses were used to detect the possible impurities present in the films and allowed the separate detection of yttrium and zirconium. The elemental map was used to verify the distribution of elements Y, Z, and Ni in films and to relate it to the ceramic slurries mixing time.



## CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

### I – Introdução

A energia tem sido, através da história, a base do desenvolvimento das civilizações. Nos dias atuais é cada vez maior a demanda energética na produção de alimentos, bens de consumo, bens de serviço e de produção, gerando desenvolvimento econômico, social e cultural.

O crescimento econômico mundial observado atualmente exige um consumo cada vez maior de energia, fazendo com que os recursos energéticos venham a ser motivo até mesmo de conflitos entre nações. Além disso, a população global cresce de 1,2 a 2% ao ano e espera-se que em 2050 essa população seja de 12 bilhões de pessoas. Conseqüentemente a demanda de energia aumentará juntamente com esse crescimento populacional [1].

Um outro aspecto importante está relacionado aos problemas ambientais que a utilização de certas fontes de energia podem causar. Dentre essas fontes podemos destacar os combustíveis fósseis. O carvão mineral, os derivados do petróleo (tais como a gasolina, óleo diesel, óleo combustível, entre outros) e o gás natural estão entre os mais utilizados.

Dentre os danos ambientais causados pelo aumento progressivo do consumo desses recursos, podemos citar: a contaminação do ar por gases e material particulado proveniente da queima destes combustíveis, além de mudanças climáticas globais causadas pela intensificação do efeito estufa. Esse fenômeno tão discutido em nossos dias está relacionado ao aumento da concentração, na atmosfera, de gases como dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>), óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) e clorofluorcarbonos (CFC's) chamados de gases de efeito estufa (GEE) [2].

Estes gases permitem a entrada da luz solar, mas impedem que parte da energia térmica na qual a luz se transforma volte para o espaço. Este processo de aprisionamento do calor é análogo ao que ocorre em uma estufa, daí o nome atribuído a esse fenômeno e também aos gases que possuem essa propriedade de aprisionamento parcial de calor.

Diante desse preocupante cenário de aumento da demanda dos recursos energéticos e dos impactos ambientais que podem ser causados, surge a necessidade de se pesquisar e desenvolver tecnologias que possam fornecer o que tem sido denominado de “energia limpa” com menor capacidade de emissões gasosas, principalmente de CO<sub>2</sub>. Essas tecnologias permitem que as necessidades humanas continuem a ser atendidas, mas com menor impacto para o meio ambiente e maior qualidade de vida para a população.

As pilhas a combustível são dispositivos de produção de energia que atendem a esse critério, apresentando baixa capacidade poluidora devido à ausência de ciclo de combustão e baixas emissões de poluentes entre os quais podemos citar: óxidos de nitrogênio, enxofre, hidrocarbonetos e carbono, sendo que o tipo de poluente gerado está relacionado ao combustível utilizado. No caso de se utilizar o hidrogênio como gás combustível, podemos afirmar que essas células não geram qualquer tipo de poluente gasoso.

Graças à sua alta eficiência e baixíssimas emissões de ruído e poluentes, a aplicação dessas pilhas na geração de energia elétrica em unidades estacionárias e na propulsão de veículos pode vir a ser um dos grandes avanços tecnológicos da próxima década. Isso têm atraído a atenção de pesquisadores e dos governos de importantes países como Estados Unidos, Canadá, Alemanha e Japão que tem alocado grandes investimentos para o progresso das pesquisas envolvendo esses dispositivos [1].

## **I. 1 – As pilhas a combustível**

Podemos definir uma pilha a combustível como sendo um dispositivo gerador de calor e eletricidade que converte de forma direta a energia química de um gás combustível e de um oxidante em energia elétrica sem que haja um processo de combustão direta como etapa intermediária [3].

Embora a pilha a combustível tenha tanto características como componentes similares àqueles encontrados nas baterias comuns, ela difere destas em vários aspectos. A bateria é

um dispositivo capaz de estocar energia cuja disponibilidade é determinada pela quantidade de reagentes disponíveis. As baterias cessam de produzir energia quando esses reagentes são consumidos, ocorrendo aquilo que denominamos de descarga da bateria.

De maneira semelhante às baterias essas pilhas convertem a energia química de um combustível em eletricidade, na forma de corrente contínua. No entanto, não descarregam nem necessitam de recarga periódica; a produção de energia se mantém enquanto existir suprimento de combustível e oxidante para que as reações de oxirredução ocorram [1].

A pesquisa com pilhas a combustível teve início com o trabalho de Willian Grove (1811-1896), um advogado inglês interessado em ciência, que foi reconhecido no meio científico por ter desenvolvido em 1838 a chamada “célula Grove” baseada na eletrólise reversível da água.

As pilhas baseadas em compostos cerâmicos vieram mais tarde, no ano de 1899 quando Walther Hermann Nernst descobriu que os eletrólitos poderiam ser baseados em óxidos sólidos.

Durante a primeira metade do século 20, o pesquisador suíço Emil Baur trabalhou com diferentes tipos de pilhas a combustível e seu trabalho inclui a utilização de eletrólitos sólidos constituídos de argila e óxidos metálicos.

As pesquisas com pilhas alcalinas tiveram início no final dos anos 30 com Francis Thomas Bacon (1904–1992) mas só em 1839 o termo pilha a combustível, foi criado por Ludwing Mond e Charles Langer.

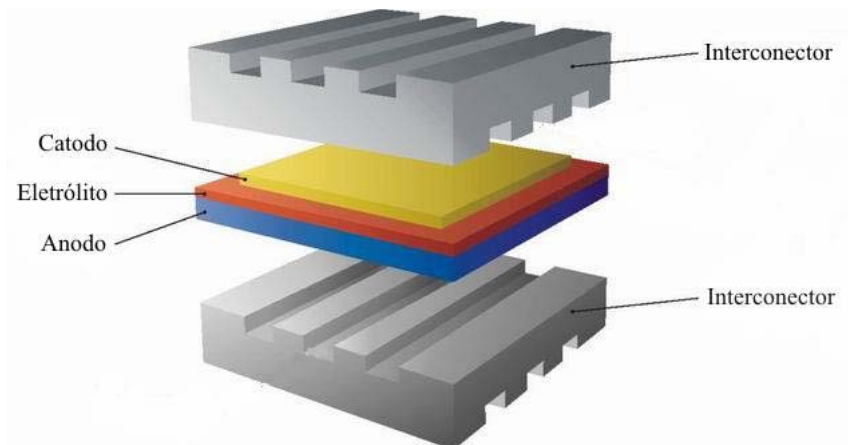
Tamanha é a importância dessa tecnologia que desde 1945 os Estados Unidos, a Alemanha e a extinta União Soviética, três grandes potências mundiais, passaram a investir no estudo de alguns tipos principais de geradores de energia, melhorando as tecnologias envolvidas no seu funcionamento para que pudessem ser produzidos em escala industrial.

No final dos anos 50, a NASA precisou pensar em geradores de eletricidade que pudessem ser utilizados em missões espaciais. No projeto Apollo (1960), a NASA (National Aeronautics and Space Administration) gastou 10 milhões de dólares em um programa bem sucedido que empregava pilhas alcalinas (alkaline fuel cell) utilizando H<sub>2</sub> como combustível. Essas pilhas foram usadas como geradores de energia na viagem da Apollo à lua.

Países de grande expressão no cenário mundial como Estados Unidos, Canadá, Japão e Alemanha, investiram grandes somas de recursos em pesquisas que tinham como propósito viabilizar um melhor desempenho das pilhas combustíveis, de modo que hoje a energia por elas geradas pode ser empregada em viagens espaciais e para o uso doméstico [1].

### I. 1. 1 – Principais tipos de pilhas a combustível

A pilha a combustível é constituída do empilhamento de células unitárias formando um módulo ou “stack”. As células unitárias, por sua vez, são formadas por dois eletrodos (anodo e catodo) e pelo eletrólito, sendo que esses três componentes estão interligados por interconectores também chamados de placas bipolares. A figura 1 ilustra o módulo unitário de uma célula, mostrando os seus constituintes e a figura 2 o empilhamento dessas células formando o “stack”.



**Figura 1.** Módulo unitário de uma célula a combustível [4].



**Figura 2.** Empilhamento de células unitárias formando o stack [5].

Quando usamos o termo pilha a combustível, na verdade estamos nos referindo a vários tipos de pilhas, que podem ser classificadas pelas características químicas do eletrólito utilizado e por sua temperatura de operação. A tabela 1 traz esquematizado os cinco principais tipos de pilhas bem como a composição química do eletrólito usado nas mesmas.

**Tabela 1.** Principais tipos de pilhas a combustível e suas características [1,6].

<b>Tipo de pilha</b>	<b>Eletrólito (ion transportado)</b>	<b>Temperatura de funcionamento (°C)</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>	<b>Combustível</b>	<b>Gás oxidante</b>	<b>Eficiência (%)</b>
Alcalina <b>(AFC)</b>	KOH (OH <sup>-</sup> )	50-200	Alta eficiência (83%-teórica)	Sensível ao CO <sub>2</sub> ; Gases ultrapuros sem reforma de combustível.	Hidrogênio puro ou hidrazina.	O <sub>2</sub> /ar	50-55
Membrana polimérica <b>(PEMFC)</b>	Polímero: Nafion (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )	50-80	Alta densidade de potência; Mobilidade.	Custo da membrana e catalisador (Pt/ C); Contaminação do catalisador com CO.	Hidrogênio oriundo de hidrocarbonetos ou metanol.	O <sub>2</sub> /ar	40-50
Ácido fosfórico <b>(PAFC)</b>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )	160-210	Maior desenvolvimento tecnológico; Tolerância a CO.	Eficiência limitada pela corrosão.	Hidrogênio de hidrocarbonetos e álcool.	O <sub>2</sub> /ar	40-50
Carbonatos fundidos <b>(MCFC)</b>	Sais fundidos – nitratos, sulfatos, carbonatos...	630-650	Tolerância a CO/CO <sub>2</sub> ; Eletrodos à base de Ni.	Corrosão do catodo.	Hidrogênio, monóxido de carbono, gás natural, propano entre outros.	CO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /ar	50-60
Óxidos sólidos <b>(SOFC)</b>	ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (O <sup>2-</sup> )	750-1000	Alta eficiência; Reforma do combustível realizada na célula.	Problemas com materiais; Expansão térmica.	Hidrogênio, gás natural.	O <sub>2</sub> /ar	45-60

As pesquisas com essas células têm desenvolvido no sentido delas não utilizarem como combustível gases puros mas gás natural ou metanol. Da mesma forma é preferível o uso do ar em vez do oxigênio como gás oxidante [6].

Graças às pesquisas feitas na área de materiais, as células a combustível são hoje uma realidade. Entre as células mais estudadas podemos citar a PEMFC, muito promissora como alternativa para motores a combustão por ser de fácil acionamento e desligamento, além de operar a baixas temperaturas. Outra pilha que se destaca são as SOFC's, que podem ser usadas em sistemas de aquecimento e fornecimento de energia domésticos [6].

## I. 2 – Pilhas a combustível de óxido sólido

As pilhas a combustível de óxido sólido (SOFC's) têm-se despontado atualmente como uma tecnologia altamente promissora que pode ser utilizada em aplicações industriais, estações de geração de eletricidade e até mesmo em veículos automotores. Uma célula como essa utiliza materiais cerâmicos na constituição do eletrólito, e operam numa faixa de temperatura que varia de 750 a 1000°C [1].

Essas altas temperaturas de operação permitem que haja reforma *in situ* do combustível, que pode ser constituído de hidrocarbonetos leves, com cadeias carbônicas situadas entre o metano (CH<sub>4</sub>) e a nafta (mistura de hidrocarbonetos), metanol (CH<sub>3</sub>OH), etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) e gás natural. No entanto quando o hidrogênio (H<sub>2</sub>) é utilizado como combustível não são necessárias etapas de reforma. As eficiências elétricas obtidas por essas células estão em torno de 45 a 60 %, no entanto, a energia térmica gerada pode ser aproveitada para, por exemplo, fazer funcionar uma turbina (sistema de cogeração) e a eficiência total (elétrica + térmica) pode chegar 85 % [7,1].

No entanto, essas elevadas faixas de temperatura podem trazer algumas complicações para o equipamento havendo a necessidade de haver uma boa compatibilidade entre os materiais com os quais são produzidos os eletrodos, o eletrólito, os interconectores e o selante, com o objetivo de reduzir problemas de fadiga térmica e corrosão.

Dentre alguns fatores que tornam esse tipo de célula bastante aplicável como fonte de “energia limpa”, podemos citar:

- Funcionam com diversos tipos de combustíveis;
- A alta eficiência dessas células gera benefícios econômicos, visto que os gastos com o combustível podem ser elevados;
- As suas partes constituintes são fixas operando livre de ruídos, podendo ser projetada para uso doméstico;
- O calor liberado pode ser aproveitado em sistemas de co-geração;
- Não utiliza metais nobres como catalisadores, o que as torna mais viáveis, com respeito a custo e disponibilidade de materiais;
- Dependendo do gás combustível utilizado apresentam emissões extremamente baixas de CO<sub>2</sub> e caso o CO seja produto de alguma reação, ele é automaticamente convertido em CO<sub>2</sub> nas altas temperaturas em que a célula opera;
- O tempo de funcionamento é estimado como sendo de 40000 a 80000 h, o que corresponde aproximadamente 5 a 9 anos de duração [1].

A SOFC é constituída basicamente de um eletrólito denso em contato direto com o anodo poroso de um lado e com o catodo, também poroso, de outro.

Nessas células o gás combustível é continuamente alimentado no anodo enquanto o oxigênio puro ou do ar, é alimentado no catodo [8].

No catodo o oxigênio é reduzido a íons O<sup>2-</sup> enquanto no anodo o combustível é oxidado liberando elétrons, conforme mostrado nas equações 1 e 2 [9]. O eletrólito sólido é um condutor iônico (íons O<sup>2-</sup>) impermeável aos gases que são difundidos nos eletrodos, impedindo que eles se misturem.

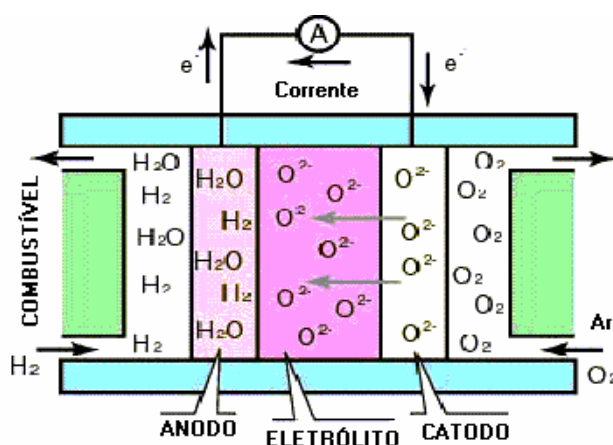


A reação global, acompanhada por liberação de calor, pode ser escrita da seguinte forma [9]:





As reações 1, 2 e 3 são observadas nas SOFCs independentemente dos gases combustível (hidrogênio, hidrocarbonetos e etanol) e oxidante (O<sub>2</sub> ou ar ) utilizados. O rendimento da reação global não é de 100% e a energia liberada na forma de calor ajuda a manter a temperatura de funcionamento da pilha. A figura abaixo traz o esquema de funcionamento de uma SOFC.



**Figura 3.** Desenho esquemático mostrando o funcionamento de uma SOFC [10].

### I. 2. 1 – Desempenho das SOFCs

A célula unitária é um dispositivo que consiste de dois eletrodos porosos separados por um eletrólito denso, conforme já citado anteriormente. Durante o funcionamento da pilha a diferença de potencial (DDP) entre esses dois eletrodos origina-se da corrente de elétrons vindos do anodo e os elétrons consumidos no catodo. A diferença de potencial ideal ( $E^\circ$ ) de uma célula unitária, operando em circuito aberto é da ordem de 1,0 V dc (corrente contínua). Essa diferença é calculada a partir da equação de Nernst. Entretanto, a diferença de potencial útil (V) quando a corrente passa através da pilha, é dada por [9]:

$$V = E^\circ - IR - \eta_c - \eta_a \quad (4)$$

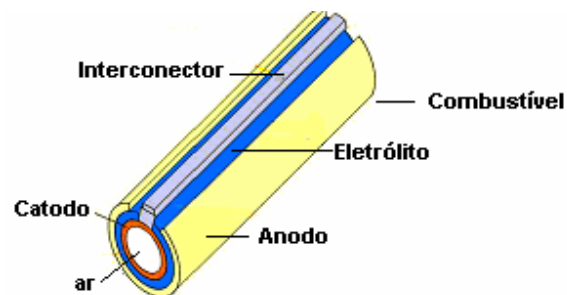
onde I representa o fluxo de corrente através da célula, R é a resistência elétrica da célula,  $\eta_c$  e  $\eta_a$  é a perda por polarização (relacionadas a difusão do gás e a energia de ativação das

reações eletroquímicas) associada ao catodo e ao anodo. Perdas de potencial devido a resistências elétricas internas incluem contribuições dos dois eletrodos e principalmente do eletrólito devido o seu papel de conduzir somente íons. A fabricação de eletrólitos com espessura reduzida podem contribuir na minimização de perdas representadas pelo termo IR observado na equação 4 [11,12].

## I. 2. 2 – Configurações

As configurações mais comuns de SOFCs são a tubular e a plana. Na configuração tubular tanto os eletrodos (anodo e catodo) quanto o eletrólito estão dispostos na forma de tubos.

Essas pilhas operam com o gás combustível sendo alimentado na superfície externa do conjunto de tubos (lado do anodo) e o gás oxidante no interior (lado do catodo) com o tubo do meio correspondendo ao eletrólito denso. A figura 4 mostra o esquema de um único tubo [1].



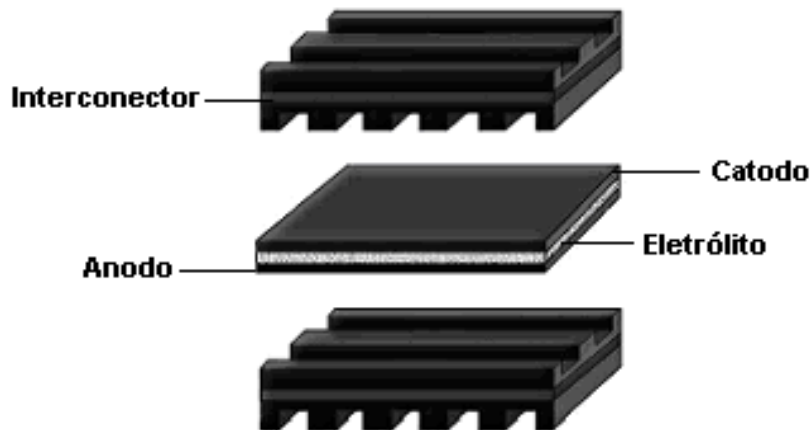
**Figura 4.** Modelo tubular de uma célula a combustível de óxido sólido [13].

Os componentes das pilhas tubulares são depositados na forma de camadas finas sobre o catodo, fabricado através de processos de extrusão (processo de produção onde o material é forçado através de uma matriz adquirindo uma forma pré-determinada) e sinterização. O eletrólito e o anodo podem ser depositados por deposição eletroquímica a vapor e os interconectores depositados por deposição química a vapor.

Com o objetivo de avaliar o desempenho dessas pilhas, testes foram realizados em um período superior a 25000 h. O resultado foi satisfatório, mesmo em longos períodos de utilização e sob condições variáveis de funcionamento, apresentando perdas por degradação

menores que 0,1 %, para cada 1000 h de operação. No entanto essas células têm a desvantagem de gerar densidades de potência da ordem de 0,25-0,30 W/cm<sup>2</sup> a 1000 °C, uma densidade baixa já que as SOFC's planas são capazes de atingir densidades superiores a 2 W/cm<sup>2</sup> [14]. Isso faz com que o modelo tubular seja adequado somente para aplicações estacionárias. Além disso, os métodos de fabricação utilizados na produção das camadas finas aderentes ao catodo são caros, tornando-os inviáveis economicamente [13].

Na configuração plana os componentes da SOFC estão no formato de placas com os interconectores dispostos de ambos os lados dos eletrodos, formando canais por onde fluem o gás oxidante e o gás combustível. Os interconectores também funcionam como placas bipolares conectando eletrodos opostos de células adjacentes e conduzindo corrente elétrica. A figura 5 mostra como os componentes da pilha estão dispostos nessa configuração.



**Figura 5.** Célula do tipo SOFC de estrutura plana [13].

Uma das vantagens desse modelo, é que tanto os eletrodos quanto o eletrólito podem ser produzidos a partir de técnicas convencionais de baixo custo, utilizadas no processamento de materiais cerâmicos. Geralmente o anodo e o eletrólito são depositados por uma técnica denominada de moldagem em fitas (tape casting) ou aerografia (spray coating) e o catodo por serigrafia (screen printing).

Atualmente, podem ser encontradas SOFCs planas suportadas no eletrólito, no catodo ou no anodo conforme ilustrado pela figura 6.



**Figura 6.** Modelos de células a combustível de configuração plana, suportadas pelo eletrólito (E), pelo catodo (C) e pelo anodo (A) [15].

A principal diferença entre esses modelos está na temperatura de operação da pilha. Em pilhas suportadas pelo eletrólito a espessura deste pode variar de 50 a 150  $\mu\text{m}$ , fazendo com que sua resistência ôhmica seja elevada. Conseqüentemente essas células podem operar apenas em temperaturas superiores a 1000  $^{\circ}\text{C}$ .

Nas células suportadas nos eletrodos (anodo ou catodo), a espessura do eletrólito é muito menor, e varia geralmente de 5 a 20  $\mu\text{m}$ , reduzindo a resistência ôhmica e diminuindo a temperatura de operação para aproximadamente 800  $^{\circ}\text{C}$ .

O anodo geralmente é escolhido como eletrodo suporte pois é capaz de fornecer maior condutividade térmica e elétrica, melhor resistência mecânica e uma interação química mínima com o eletrólito. Células como essas podem apresentar densidades de potência superiores a 1,8  $\text{W}/\text{cm}^2$  a 800  $^{\circ}\text{C}$  [13].

Atualmente a configuração plana é sem dúvida a que mais tem atraído a atenção dos pesquisadores, principalmente porque a tecnologia de produção é mais barata, como já comentado e as densidades de potência podem atingir cerca de 1  $\text{MW}/\text{m}^3$  [16].

### I. 2. 3 – Principais componentes e materiais

#### I. 2. 3. 1 – Anodo

O anodo tem como função fornecer os sítios onde ocorrem as reações eletroquímicas de oxidação catalítica do gás combustível, permitindo que tanto o combustível quanto os subprodutos da reação cheguem e sejam removidos nas superfícies desses sítios. O anodo é também capaz de fornecer as trajetórias para que os elétrons sejam transportados do sítio de reação na interface anodo/eletrólito para os interconectores do “stack” da SOFC [17].

O gás combustível, fornecido no anodo, é oxidado pelos íons  $\text{O}^{2-}$  vindos do eletrólito. A partir dessa reação os elétrons liberados fluem através do circuito externo da pilha. As

reações de dissociação do oxigênio, gerando os íons oxigênio, ocorrem na interface catodo/eletrólito enquanto a oxidação eletroquímica do combustível ocorre na interface anodo/eletrólito [17].

Existem alguns requisitos que devem ser atendidos para que o anodo permaneça estável durante o funcionamento da célula, entre eles podemos citar [18,19,20]:

- Condutividade elétrica;
- Alta atividade catalítica;
- Ser resistente a deposição de carbono nos sítios reativos;
- Apresentar regiões de contato triplo (são regiões onde a zircônia, o níquel e o gás combustível interagem entre si originando as reações de oxidação) distribuídas de forma homogênea no eletrodo;
- Ser estável em atmosfera redutora;
- Ter porosidade entre 20 e 40% facilitando os processos de transferência de massa;
- Se for o suporte da célula deve ser capaz de dar sustentação mecânica ao eletrólito e ao catodo;
- Ter coeficiente de expansão térmica similar aos outros componentes da célula;
- Ser quimicamente compatível com os demais componentes e principalmente com o eletrólito;
- Capaz de promover reações de reforma interna dependendo do combustível utilizado;
- Tolerante a combustíveis que contenha enxofre em sua composição.
- O custo dos materiais usados na produção desse eletrodo deve possibilitar que o seu processo de produção seja viável economicamente.

A tabela 2 mostra alguns dos principais materiais que podem ser empregados na fabricação do anodo.

**Tabela 2.** Materiais usados na produção do anodo [21].

<b>Materiais baseados no níquel</b>	<b>Fórmulas químicas representativas</b>		<b>Materiais baseados no cobre</b>	<b>Materiais baseados no lantânio</b>	<b>Outros tipos de materiais</b>
NiO/YSZ	YSZ	$(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ ( $x \sim 0,08-0,1$ )	CuO <sub>2</sub> /CeO <sub>2</sub> /YSZ	La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> CrO <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub> /GDC
NiO/SSZ	SSZ	$(ZrO_2)_x(Sc_2O_3)_{1-x}$ ( $x \sim 0,8$ )	CuO <sub>2</sub> /YSZ	La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> Cr <sub>1-y</sub> M* <sub>y</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub> /YSZ
NiO/GDC	GDC	Ce <sub>x</sub> Gd <sub>1-x</sub> O <sub>y</sub> ( $x \sim 0,8/ y \sim 1,8$ )	CuO <sub>2</sub> /CeO <sub>2</sub> /SDC		baseados no Co
NiO/SDC	SDC	Ce <sub>x</sub> Sm <sub>1-x</sub> O <sub>y</sub> ( $x \sim 0,8/ y \sim 1,9$ )			Baseados na Pt
NiO/YDC	YDC	Ce <sub>x</sub> Y <sub>1-x</sub> O <sub>y</sub> ( $x \sim 0,8/ y \sim 1,96$ )			Baseados no Fe

M= Mn, Fe, Co, Ni.

O anodo produzido a partir do NiO/YSZ (YSZ: zircônia estabilizada com ítria a 8% em mol) é mais comumente usado [22], devido seu baixo custo, sua estabilidade em atmosfera redutora mesmo em altas temperaturas, além de seu coeficiente de expansão térmica ser bastante próximo daqueles dos demais componentes da SOFC. Nesse material o níquel atua como um excelente catalisador nas reações de reforma e eletrocatalisador nas reações de oxidação eletroquímica do combustível. O níquel é também o responsável pela condutividade elétrica dentro do anodo.

O YSZ constitui a estrutura ou “esqueleto” onde as partículas de Ni estão dispersas impedindo que elas venham a se aglomerar durante o processo de operação da SOFC. O níquel e a YSZ são imiscíveis e não reativos em uma faixa muito ampla de temperatura. Essa característica permite que a preparação do composto de NiO/YSZ seja realizada por processos convencionais de sinterização seguida de redução na presença de um gás combustível, formando um cermet (compósito metal cerâmico) de Ni/YSZ. Essas reações de redução ocorrem durante o início do período de operação da SOFC [17].

Apesar de ser amplamente utilizado, o anodo baseado no Ni é caracterizado por alguns problemas de incompatibilidade com eletrólitos que apresentam lantânio em sua composição [20]. Outro problema está relacionado à atividade eletrocatalítica do Ni na

oxidação eletroquímica do hidrogênio, que pode ser prejudicada quando gás natural ou metano é utilizado diretamente como combustível, devido à deposição de carbono sobre as partículas de Ni. O problema toma dimensões maiores quando são utilizados hidrocarbonetos com alta massa molar, pois nesses casos a deposição de carbono sob a superfície do níquel ocorre muito rapidamente [23].

A solução para esses casos está na utilização do vapor de água misturado ao combustível, evitando a deposição do carbono devido à formação de CO. As reações 5 e 6 demonstram o efeito do vapor água na minimização do problema.



Na reação 5 houve formação de carbono, já na reação 6 vemos a formação do CO devido à presença do vapor de água [17].

Outra forma de diminuir o efeito da deposição de carbono é o emprego de anodos de YSZ dopados com cobre, já que estes apresentam um bom desempenho, podendo ser melhorados quando impregnados com CeO<sub>2</sub>. Esse composto é capaz de promover condutividade iônica e elétrica além de catalisar reações de oxidação de hidrocarbonetos, com maior resistência à deposição do carbono [21].

Dos anodos baseados no lantânio, o La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub> apresenta boa estabilidade em atmosferas redutoras e oxidantes a altas temperaturas e o La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cr<sub>1-y</sub>M<sub>y</sub>O<sub>3</sub> demonstra boa atividade catalítica na reforma do metano [23].

Além do níquel, do cobre e do lantânio, o anodo também pode ser baseado em óxidos de cério e titânio. Materiais como o CeO<sub>2</sub>/GDC são capazes de atingir 470 mW.cm<sup>-2</sup> a 1000°C.

O CeO<sub>2</sub> exibe boa condutividade iônica e eletrônica em atmosfera redutora, no entanto esse material apresenta variação no número de oxidação do Ce (Ce<sup>4+</sup> para Ce<sup>3+</sup>). Essa variação ocorre com liberação de oxigênio produzindo deformações da rede cristalina e levando ao aparecimento de trincas que empobrecem a estabilidade mecânica do anodo [24].

O  $\text{TiO}_2/\text{YSZ}$  apesar de aumentar a resistência mecânica do anodo provoca uma queda na sua condutividade devido à presença de titânio [21].

Cermets baseados em elementos como Co, Pt e Fe têm custos mais elevados que aqueles baseados no Ni, além de não apresentarem o mesmo desempenho desse último [21].

De todos os materiais estudados até hoje, com o objetivo de serem empregados como anodo de SOFCs, o composto NiO/YSZ é sem dúvida, o que tem sido mais amplamente utilizado [25].

### **I. 2. 3. 2 – Catodo**

O catodo é o eletrodo onde o oxigênio puro ou do ar é reduzido a íons  $\text{O}^{2-}$  dentro de cada célula unitária. Abaixo temos algumas exigências a serem atendidas para que esse eletrodo possa ter um bom desempenho [26,27].

- Alta condutividade eletrônica;
- Compatibilidade química com o eletrólito;
- Estrutura fina (50  $\mu\text{m}$ ) e porosa;
- Estável em atmosfera oxidante;
- Apresentar grandes áreas de contato triplo (TPB);
- Capacidade de catalisar as reações de dissociação do oxigênio;
- Alta condutividade iônica;
- Coeficiente de expansão térmica similar ao dos outros componentes da SOFC.

A tabela 3 traz uma lista de materiais a partir dos quais o catodo pode ser produzido, bem como suas respectivas fórmulas químicas [28,29,30].



**Tabela 3.** Alguns dos materiais usados na produção do catodo.

Materiais baseados no lantânio	Fórmula química representativa	Materiais baseados no estrôncio	Fórmula química representativa	Materiais baseados no Gadolínio	Fórmula química representativa	Materiais baseados no ítrio	Fórmula química representativa
LSM	$La_xSr_{(1-x)}MnO_3$ (x 0,8)	SSC	$Sm_xSr_{(1-x)}CoO_3$ (x 0,5)	GSC	$Gd_xSr_{(1-x)}CoO_3$ (x 0,8)	YSCF	$Y_{(1-x)}Sr_xCo_yFe_{(1-y)}O_3$ (y= 0,7/ x 0,3 – 0,8)
LSF	$La_xSr_{(1-x)}FeO_3$ (x 0,8)	NSC	$Nd_xSr_{(1-x)}CoO_3$ (x 0,8)	GSM	$Gd_{(1-x)}Sr_xMnO_3$ (x 0,3 – 0,6)	YCCF	$Y_{(1-x)}Ca_xCo_yFe_{(1-y)}O_3$ (x= 0,2/ y 0,1 – 0,7)
LSCF	$La_{(1-x)}Sr_xFe_yCo_{(1-y)}O_3$ (x 0,4/ y 0,2)	BSCCu	$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$			YBCu	$YBa_2Cu_3O_7$

A escolha do material a partir do qual o catodo será constituído, depende de fatores como: material cerâmico do eletrólito e temperatura de operação da pilha, lembrando que esse eletrodo é uma estrutura porosa que deve viabilizar uma rápida transferência de massa tanto para reagentes quanto para produtos gasosos [31].

Entre os materiais listados na tabela, o LSM, LSF e o SSC estão entre os materiais mais empregados na fabricação deste eletrodo. No entanto, o LSM é o mais popular desses compostos e o mais utilizado em células que operam a altas temperaturas como as SOFCs.

Isso ocorre devido à compatibilidade existente entre o coeficiente de expansão térmica desse material e o coeficiente de expansão térmica do eletrólito (geralmente composto por YSZ), além disso o LSM possui alta estabilidade e alta atividade catalítica nas reações de redução do oxigênio em temperaturas acima de 800°C.

Em temperaturas inferiores, no intervalo de 600 a 800°C, eletrólitos cerâmicos alternativos podem ser utilizados. Entre eles podemos citar a ferrita de lantânio dopada com estrôncio (LSF) e a ferrita cobaltita de lantânio dopada com estrôncio (LSCF) [21].

Quando o catodo é baseado no LSM ou em outros compostos baseados no lantânio, a compatibilidade com o eletrólito de YSZ é de suma importância, já que o LSM é capaz de reagir com a YSZ em temperaturas acima de 1300°C [32].

Os demais materiais baseados no estrôncio, gadolínio e ítrio são pouco utilizados devido a problemas de incompatibilidade química com o eletrólito e interconectores [21]. Assim o LSM tem se destacado como o material mais apropriado para ser utilizado como catodo em pilhas a combustível de óxido sólido [33].

### I. 2. 3. 3 – Eletrólito

O eletrólito é o componente responsável pela condução do íon oxigênio ( $O^{2-}$ ) que migra do catodo para o anodo, onde reage com o gás combustível gerando corrente elétrica. Os materiais que constituem o eletrólito devem atender os seguintes requisitos [21]:

- Elevada condutividade iônica;
- Devem ser eletronicamente isolantes;
- Quimicamente estáveis a altas temperaturas e em atmosfera oxidante e redutora;
- Impermeáveis aos gases;
- Livres de porosidade;
- Ter espessura reduzida, minimizando as perdas ôhmicas;
- Coeficiente de expansão térmica próximo ao dos eletrodos;
- Baixo custo.

A tabela 4 lista alguns dos materiais e suas respectivas fórmulas químicas, que podem ser empregados como eletrólitos [34,35,36,37,38].

**Tabela 4.** Materiais empregados na fabricação de eletrólitos usados em SOFCs.

Materiais baseados no zircônio	Fórmula química representativa	Materiais baseados na céria	Fórmula química representativa	Materiais baseados no lantânio	Fórmula química representativa
YSZ	$(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ (x 0,08 - 0,1)	GDC	$Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$	LSGM	$La_xSr_{1-x}Ga_yMg_{1-y}O_3$ (x 0,9/ y 0,8)
SSZ	$(ZrO_2)_x(Sc_2O_3)_{1-x}$ (x 0,8)	SDC	$Ce_xSm_{1-x}O_y$ (x 0,8/ y 1,9)	LSGMC	$La_xSr_{1-x}Ga_yMg_{1-y-z}Co_zO_3$ (x 0,8/ y 0,8/ z 0,085)
CaSZ	$Zr_{0,85}Ca_{0,15}O_{1,85}$	YDC	$Ce_xY_{1-x}O_y$ (x 0,8/ y 1,96)	LSGMF	$La_xSr_{1-x}Ga_yMg_{1-y-z}Fe_zO_3$ (x 0,8/ y 0,5/ z 0,4)
		CDC	$Ce_xCa_{1-x}O_y$ (x 0,9/ y 1,8)	LSGMCF	$La_{0,8}Sr_{0,2}Ga_{0,32}Mg_{0,08}Co_{0,2}Fe_{0,4}O_3$

Entre os materiais mais utilizados na fabricação do eletrólito podemos citar: a zircônia estabilizada com ítria (YSZ), a céria dopada com gadolína (GDC) e o galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio (LSGM) [33].

No entanto, o material mais usado atualmente é a YSZ devido sua boa estabilidade química em relação aos demais componentes da célula [39]. A ítria ( $Y_2O_3$ ) tem dois papéis principais: estabilizar a estrutura cúbica da zircônia e formar vacâncias de oxigênio; a alta condutividade iônica da YSZ é atribuída a formação dessas vacâncias [24].

Sistemas contendo de 8 a 8,5 mol % de ítria são caracterizados por uma condutividade iônica elevada ( $0,18 \text{ S.cm}^{-1}$  a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $0,052 \text{ S cm}^{-1}$  a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ). No entanto sistemas de YSZ com cerca de 3 mol% de ítria vem sendo utilizados devido a sua alta resistência mecânica (aproximadamente  $1000 \text{ MPa}$  a temperatura ambiente), embora sejam caracterizados por baixa condutividade iônica, cerca de 3 vezes menor que no primeiro caso [40].

Materiais de eletrólito a base de cério como o GDC, SDC e CDC têm condutividade maior que eletrólitos a base de zircônio. Entretanto eles tendem a desenvolver condutividade eletrônica em atmosfera redutora. Além disso, entre a céria dopada e a zircônia existe a tendência de formação de soluções sólidas a temperaturas de  $1200^\circ\text{C}$ , com condutividade iônica muito menor que aquela observada em eletrólitos de zircônia [41,42].

Mesmo não constando na tabela, óxido de bismuto dopado pode ser um possível material a ser usado como eletrólito devido sua alta condutividade iônica quando comparado com a zircônia dopada. Entretanto esse material é de fácil redução, alta reatividade e baixa resistência, comprometendo a sua utilização [16].

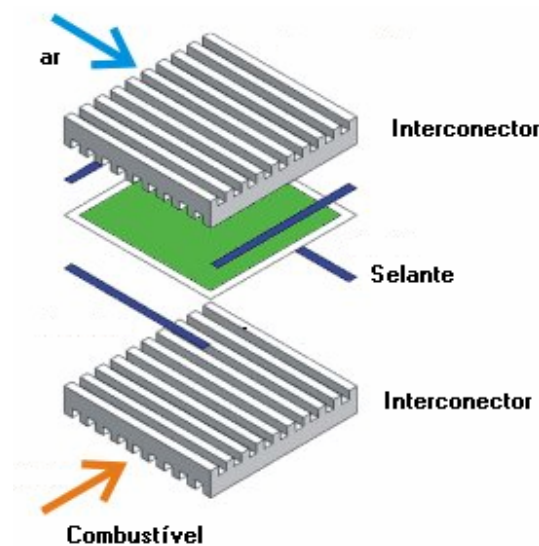
São apontados também como materiais de eletrólito em SOFCs uma família de condutores iônicos baseados no galato de lantânio ( $LaGaO_3$ ).

Em materiais onde o La é substituído pelo Sr e o Ga pelo Mg (LSGM) foi observada uma elevada condutividade iônica ( $\sim 0,17 \text{ S.cm}^{-1}$  a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ) tanto em atmosfera redutora quanto oxidante e coeficientes de expansão térmica compatíveis com os demais componentes da célula [43]. Além dessas características esse composto também apresenta número de transporte iônico muito elevado, não demonstrando envelhecimento térmico durante um período de 140 h à temperatura de  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ . O grande problema com os materiais a base de lantânio, é que eles são instáveis em atmosfera redutora, sendo observado a perda de Ga tanto no galato de lantânio dopado quanto no puro. O Ga é perdido através de difusão de íons gálio através do material e por vaporização do óxido de gálio na sua superfície [44].

### I. 2. 3. 4 – Interconector

Os interconectores têm como função transferir os elétrons entre as células unitárias e fazer separação entre comburente e combustível, além de dar estabilidade mecânica ao stack.

Em configurações planas como o mostrado na figura 7, os interconectores são responsáveis pelo fluxo tanto do gás combustível como do comburente, mantendo-os isolados um do outro. No modelo tubular somente o combustível flui através desse componente (ver figura 4).



**Figura 7.** Disposição dos interconectores em uma SOFC plana permitindo o fluxo dos gases combustível e oxidante [45].

Dentre todos os componentes de uma célula a combustível, os interconectores estão sujeitos às mais severas condições durante o período de operação e, portanto, devem atender aos mais rigorosos requisitos para o seu bom funcionamento. Entre eles podemos citar [18,21]:

- Alta resistência à oxidação e redução em altas temperaturas;
- Permanecer estável em contato com gases quimicamente diferentes;
- Alta condutividade elétrica;

- Alta densidade (ausência de porosidade);
- Alta condutividade térmica (No modelo plano operando com reforma interna do combustível, uma alta condutividade térmica possibilita que o calor gerado no catodo seja conduzido ao anodo facilitando as reações endotérmicas de reforma);
- Permanecer estável quando houver variações de temperatura na célula;
- Produção a partir de materiais baratos e baixo custo de fabricação;
- Coeficiente de expansão térmica compatível com os dos outros componentes da célula.

As pesquisas com possíveis materiais que possam ser empregados como interconectores, têm se concentrado nas últimas décadas em cromitas de terras raras como as cromitas de lantânio ( $\text{LaCrO}_3$ ) e de Ítrio ( $\text{YCrO}_3$ ) dopadas com Ca Sr ou Mg [40].

Entre os dopantes da cromita de lantânio estão incluídos também o Fe, o Ni, o Co, o Sr e o V [17], sendo que, a condutividade desse material pode ser aumentada quando íons de valências menores (Ca, Mg, Sr, etc) substituem o  $\text{La}^{3+}$  ou  $\text{Cr}^{3+}$  [24]. Em geral os problemas mais comuns com os interconectores à base de cromitas de lantânio estão relacionados ao alto custo do material, problemas de sinterização e empenamentos [46]. Outros problemas como baixa condutividade térmica ( $< 5 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) e coeficiente de expansão térmica incompatível com os demais componentes da SOFC, são observados nas cromitas de lantânio e estrôncio [40].

Além dos materiais cerâmicos, os metais e as ligas metálicas são considerados uma boa opção para serem utilizados como interconectores, devido a fatores como: baixo custo, resistência mecânica, tecnologia de fabricação já bem determinada, além de apresentarem alta condutividade elétrica e térmica e não serem condutores iônicos. Entretanto, muitos metais ou mesmo as ligas, possuem coeficientes de expansão térmica muito superior aos dos outros componentes da célula, além de apresentarem também problemas relacionados à corrosão devido às altas temperaturas de operação das SOFCs. Dessa maneira somente ligas que sofram oxidação a temperaturas muito elevadas podem ser utilizadas. Como exemplo podemos citar aquelas contendo Cr e/ou Al, com a formação de uma camada protetora de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Contanto que as temperaturas de operação das SOFCs sejam inferiores a 800 °C, alguns aços inoxidáveis (liga ferro/cromo) têm sido usados como interconectores, devido aos seus baixos custos e coeficientes de expansão térmica compatível com a zircônia. Nesse caso também há a formação dos óxidos  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e/ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , no entanto para os aços inoxidáveis a resistência à corrosão varia substancialmente com a composição da liga (concentração de Cr e/ou Al ou de outros elementos presentes). A alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é capaz de fornecer uma melhor proteção à superfície da liga, porém é uma fase isolante reduzindo a capacidade de condução de corrente no interconector. Com isso há uma queda substancial no desempenho da célula a combustível [40].

Em estruturas planas, interconectores cerâmicos ou metálicos podem ser utilizados, entretanto os interconectores cerâmicos são essenciais no modelo tubular [47].

### **I. 2. 3. 5 – Selante**

Nas SOFCs planas os selantes são responsáveis pela estanqueidade das células unitárias, impedindo a mistura do comburente com o combustível, além de conectar os interconectores à célula (ver figura 7).

Os requisitos que esse componente deve atender são bastante rigorosos. Dentre eles podemos citar [21].

- Isolamento elétrico, evitando curtos circuitos no stack;
- Baixo custo de produção;
- Coeficiente de expansão térmica compatível com os demais componentes da célula, evitando a geração de tensões devido a diferenças de expansão térmica;
- Estabilidade química e física a altas temperaturas;
- Permanecer estanque aos gases durante toda vida útil da pilha ([40], 2001);
- Ser capaz de ligar fortemente os componentes da célula a serem conectados.

Os materiais mais comumente empregados como selantes em SOFCs são os vidros e compósitos vitrocerâmicos, pois têm demonstrado que podem resistir a mais de 1000 h de operação da pilha sem degradação significativa. Os mais empregados são: vidros contendo óxidos de Sr, La, Al e Li ( $\text{SrO-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) [48], silicatos alcalinos e alcalinos terrosos, além de borosilicatos alcalinos [33].

A principal vantagem dos materiais selantes vítreos é que a composição do vidro pode ser controlada para otimizar as propriedades do material. Entretanto, alguns problemas são associados a sua utilização. Como exemplos podemos citar a sua natureza frágil e reatividade com os demais componentes nas condições de operação da pilha. Para aplicações em SOFCs, os vidros baseados em metais alcalinos terrosos são usados com maior frequência.

As dificuldades associadas à selagem das SOFCs planas despertaram o interesse pelos modelos circulares deste dispositivo, pois neste caso não é necessário o uso de selantes [49].

### **I. 3 – Reologia**

Conhecer os principais tipos de pilhas a combustível, entender o princípio de funcionamento das SOFCs e os materiais que constituem seus principais componentes, é de suma importância como forma de compreendermos os benefícios e os avanços dessa tecnologia. No entanto, é também vital para o aprimoramento dessas pilhas, que haja uma constante busca no sentido de determinar técnicas a partir das quais os seus componentes (anodo, catodo, eletrólito, interconectores e selantes) possam ter seu desempenho melhorado, já que a tecnologia de produção dos mesmos não está totalmente determinada.

Os filmes de anodo das SOFCs são produzidos a partir de suspensões (aqui denominadas de barbotinas) que têm seu comportamento estudado a partir da reologia (ciência que estuda o fluxo e a deformação dos materiais quando submetidos a uma tensão ou solicitação mecânica externa) [50]. A partir desses estudos podemos verificar a influência de variáveis como: tamanho de grão da YSZ e tempos de mistura das barbotinas, sobre as propriedades reológicas dessas suspensões e por último avaliar como essas duas variáveis influenciam nas propriedades microestruturais dos filmes anódicos.

A forma de preparação dessas barbotinas e as propriedades dos pós nelas contidos têm grande influência sobre o seu comportamento reológico. Em geral, as suspensões precursoras do filme anódico, depois de preparadas, podem apresentar três comportamentos reológicos importantes: tixotropia, reopexia e a pseudoplasticidade. Os dois primeiros são fenômenos dependentes do tempo enquanto o último é dito independente do tempo. Apesar de alguns avanços alcançados nessa área, a influência de fatores como o tamanho de grão da YSZ e dos tempos de mistura empregados na confecção dessas suspensões ainda não está totalmente elucidada.

### **I. 3. 1 – Mecanismos de estabilização das barbotinas anódicas**

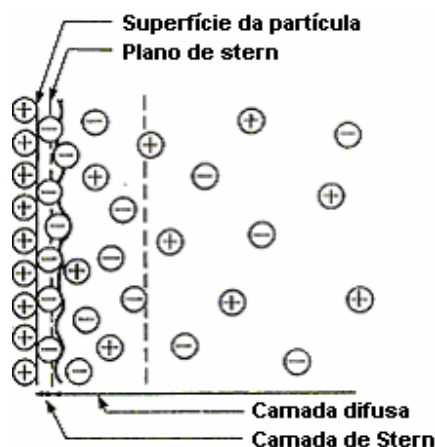
A estabilidade e a homogeneidade da barbotina é determinante na produção dos filmes de anodo e está intimamente relacionada com a intensidade das forças de atração e repulsão existente entre as partículas do pó. Essas forças por sua vez são função das características físico-químicas dessas partículas e dos fenômenos que ocorrem na interface partícula-solvente. A estabilidade só é realmente atingida, quando as forças repulsivas são suficientemente grandes para superar as forças de atração. Uma forma de alcançar esse efeito é utilização de dispersantes que, quando adsorvidos na superfície das partículas, aumentam a magnitude das forças de repulsão [51].

As forças de van der Waals (função das propriedades dielétricas das partículas e do solvente) fazem com que a força de atração esteja sempre presente nas suspensões levando a uma tendência das partículas a estarem em contato umas com as outras na maior parte do tempo. Essas forças são devidas a vários tipos de interação: as interações entre dipolos instantâneos (as forças de London), entre dipolos permanentes e entre dipolo permanente e dipolo induzido. A mistura de partículas finas em um solvente é instável com o tempo, devido a essas forças de atração, sendo a sedimentação um processo natural. No entanto, o retardamento desse processo pode ser obtido através de dois mecanismos denominados de estabilização eletrostática e estabilização estérica ou ainda um terceiro, que combina os dois primeiros, denominado de estabilização eletroestérica [52,53,54,55].

#### **I. 3. 1. 1 – Estabilização eletrostática**



A estabilização eletrostática é conseqüência da presença de uma dupla camada de íons adsorvidos na superfície de partículas carregadas positiva ou negativamente, dispersas em um meio líquido. Essa dupla camada consiste de uma camada fixa de carga contrária à da superfície da partícula (camada de Stern) e de uma camada móvel de íons (camada difusa) [56], como mostrado na figura 8.



**Figura 8.** Esquema mostrando a dupla camada de íons formada sobre a superfície de uma partícula carregada positivamente [51].

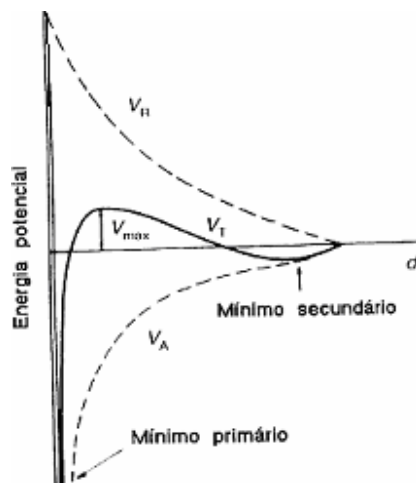
A estabilidade de uma suspensão depende da energia total de interação entre suas partículas. A equação que descreve essa interação incorpora a soma das contribuições atrativas e repulsivas, conforme visto abaixo [51]:

$$V_T = V_A + V_R \quad (7)$$

onde  $V_T$  é a energia potencial total de interação entre as partículas,  $V_A$  é a força de van der Waals (energia potencial de atração) e  $V_R$  está relacionada à energia potencial repulsiva originada pelas interações eletrostática, estérica ou eletroestérica.

Como já visto, uma suspensão é estável termodinamicamente quando as forças repulsivas ( $V_R$ ) são grandes o bastante para superar as forças atrativas de van der Waals ( $V_A$ ), ou seja, quando o valor da energia potencial total de interação entre as partículas ( $V_T$ )

é negativo. Curvas de energia potencial como função da distância entre as partículas ( $d$ ), têm sido quantificadas para o fenômeno de estabilização eletrostática pela teoria proposta por Derjaguin e Landau, Verwey e Overbeek, denominada de teoria DLVO. A Figura 9 mostra a interação entre duas partículas de acordo com a teoria DLVO para o mecanismo de estabilização eletrostática [57].



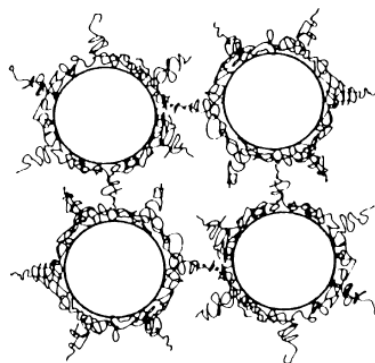
**Figura 9.** Curva de variação da energia potencial de interação entre duas partículas levando em conta os efeitos da repulsão eletrostática [57].

Nela, a curva contínua corresponde ao efeito da repulsão eletrostática sobre duas partículas. À medida que estas se aproximam, é atingido um ponto de metaestabilidade, correspondente a um mínimo secundário. Nesse estado, as partículas se mantêm separadas por um filme líquido a uma distância relativamente grande, ou seja, não há floculação. As partículas, se vencida a barreira de energia correspondente ao  $V_{max}$ , podem atingir um estado termodinamicamente mais estável, correspondente a um mínimo primário. Nesse ponto, a distância entre as elas é a menor possível, o que significa na prática o fenômeno da floculação. Assim, essa barreira de energia deve ser suficientemente alta a fim de manter a suspensão num estado de relativa estabilidade eletrostática, no ponto de mínimo secundário. O fenômeno da estabilização eletrostática contribui para o aumento da barreira de energia potencial ( $V_{max}$ ), fazendo com que o sistema permaneça no mínimo secundário evitando que haja floculação das partículas presentes na barbotina. Os surfactantes

aniônicos e catiônicos são exemplos de substâncias capazes de promover este mecanismo [58].

### I. 3. 1. 2 – Estabilização estérica

Outro mecanismo de estabilização da barbotina é a estabilização estérica (também denominado de estabilização polimérica), relacionada à ação de macromoléculas. Esse tipo de estabilização é consequência da interação física de substâncias poliméricas, que são adsorvidas por partículas dispersas na barbotina. Com a aproximação das partículas, as camadas adsorvidas se interpenetram e as cadeias poliméricas tendem a se ordenar paralelamente, conforme ilustrado na figura 10. Desta maneira, as partículas permanecem separadas e estáveis no mínimo secundário como mostrado na figura 9.



**Figura 10.** Polímeros adsorvidos na superfície das partículas mantendo-as estáveis na suspensão [57].

O sucesso da estabilização estérica depende de variáveis como: tamanho médio da partícula, polímero adsorvido e da espessura da camada adsorvida. Em geral tem sido aceito que qualquer polímero adsorvido é capaz de promover a estabilização estérica, desde que duas condições sejam satisfeitas: forte fixação do polímero à superfície da partícula e uma extensão suficiente da cadeia longa na solução, evitando que as partículas se aproximem uma das outras mais que 10 a 20 nm.

Algumas moléculas como as do ácido oléico ( $C_{18}H_{34}O_2$ ) ou esteárico ( $C_{18}H_{36}O_2$ ), podem também, estabilizar uma suspensão por adsorção, porém não possuem cadeia carbônica longa o suficiente para prover uma estabilização estérica.

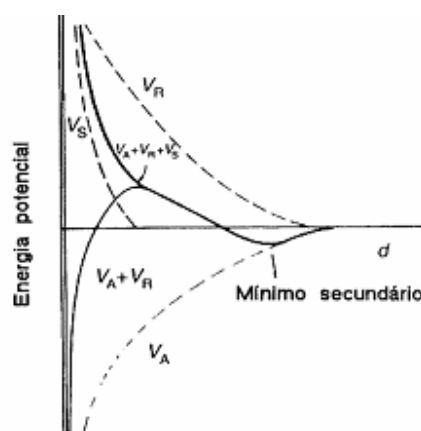
A grande vantagem dessa estabilização, é que o mecanismo é efetivo tanto em meio aquoso quanto não aquoso, e os pós estabilizados estericamente podem ser termodinamicamente estáveis, enquanto pós estabilizados eletrostaticamente são apenas metaestáveis [51].

### I. 3. 1. 3 – Estabilização eletroestérica

A repulsão eletrostática é mais efetiva em água do que em líquidos não-aquosos, por causa da baixa constante dielétrica destes. A constante dielétrica determina como uma substância interage com um campo elétrico. A repulsão estérica, por sua vez, é efetiva tanto em meios aquosos quanto em não-aquosos [57].

Uma combinação dos mecanismos eletrostático e estérico pode resultar em uma melhor estabilização da barbotina. Essa combinação se denomina estabilização eletroestérica. O componente eletrostático pode ser originado de cargas associadas ao polímero adsorvido. Tais polímeros são chamados polieletrólitos e apresentam grupos ionizáveis repetidos. Os polieletrólitos comumente usados são: sais de ácidos tânicos ( $C_{76}H_{52}O_{46}$ ) e húmicos, e ácidos policarboxílicos [59].

A curva de energia potencial para este mecanismo combinado é vista na figura 11.



**Figura 11.** Curva de energia potencial em função da distância entre duas partículas

levando em conta os efeitos da estabilização eletrostática [57].

A dupla camada de íons originada da estabilização eletrostática provê uma barreira de energia potencial mesmo quando as partículas estão distantes (curva  $V_R$ ). A estabilização estérica, correspondente à curva  $V_S$  previne o contato entre as partículas a curtas distâncias. A curva  $V_A + V_R$  corresponde à mesma curva mostrada na figura 9, enquanto  $V_A + V_R + V_S$  à curva onde se leva em conta a estabilização eletrostática. Se compararmos a altura da barreira de energia potencial de  $V_A + V_R$  com aquela de  $V_A + V_R + V_S$ , podemos concluir que o mecanismo de estabilização eletrostático é mais eficiente que os mecanismos eletrostático e estérico agindo separadamente [57].

### **I. 3. 2 – Alguns modelos matemáticos utilizados pela reologia**

Uma barbotina com boas características reológicas deve apresentar viscosidade ( $\eta$ ) adequada ao seu processo de deposição, por outro lado, a mesma deve conter uma carga de sólidos relativamente alta de modo a evitar a retração do filme depois da sinterização [51].

Para que termos tão utilizados nesse trabalho como: viscosidade, taxa de cisalhamento ( $\gamma$ ) e tensão de cisalhamento ( $\tau$ ), possam ser entendidos é necessário que os modelos matemáticos aplicados ao estudo das barbotinas sejam revisados ainda que de forma concisa.

Atribui-se a Issac Newton o primeiro modelo que correlaciona a taxa de deformação de um fluido com a tensão externa a que este é submetido. Utilizando-se dele, Newton verificou uma relação direta entre a tensão de cisalhamento (força aplicada em uma determinada área do fluido) e a taxa de cisalhamento (gradiente de velocidade de cisalhamento por uma determinada distância). A constante de proporcionalidade entre essas duas variáveis é o que chamamos de viscosidade do fluido, conforme mostrado na equação 8 [50].

$$\tau = \eta\gamma \tag{8}$$

Entretanto esse modelo é aplicável somente a líquidos puros ou soluções bastante diluídas chamadas de fluidos newtonianos, pois somente esses têm viscosidade constante qualquer que seja a taxa ou a tensão de cisalhamento aplicada. Assim o modelo torna-se bastante limitado, não podendo ser utilizado para a maior parte das suspensões.

A maior parte dos fluidos utilizados em processos industriais (incluindo as barbotinas anódicas) são caracterizados por comportamentos reológicos mais complexos do que o descrito pela equação 8. Dessa maneira, várias outras equações foram sugeridas para descrever o comportamento desses fluidos denominados de não-newtonianos [51].

Entre elas temos a equação de Ostwald que, em geral, é bastante aplicável as barbotinas anódicas. Nela, a relação entre a tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) e a taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ) é dada através da constante  $\eta$  e pelo expoente de Ostwald ( $n$ ) de acordo com a equação 9 [50]:

$$\tau = \eta(\dot{\gamma})^n \quad (9)$$

O comportamento de escoamento do fluido será do tipo dilatante quando temos  $n > 1$ , pseudoplástico para  $n < 1$  e newtoniano para  $n = 1$ . Nesse último caso a equação 9 será idêntica à equação 8.

Outro modelo, proposto por Casson, é mostrado na equação 10 [50]:

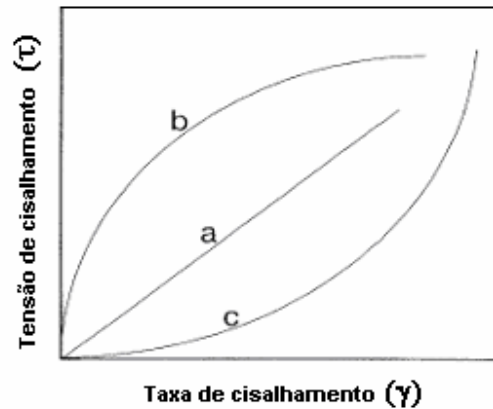
$$\tau^{1/2} = \tau_c^{1/2} + (\eta_c \dot{\gamma})^{1/2} \quad (10)$$

nele  $\tau_c$  é a tensão de cisalhamento de Casson,  $\dot{\gamma}$  é a taxa de cisalhamento de Casson e  $\eta_c$  a viscosidade de Casson. Os fluidos tratados por essa equação, denominados de fluidos plásticos, apresentam freqüentemente um limite de escoamento  $\tau_c$ , ou seja, só começam a escoar quando submetidos a tensões de cisalhamento  $\tau > \tau_c$  [50].

### I. 3. 3 – Comportamentos reológicos dos fluidos

#### I. 3. 3 1 – Comportamentos independentes do tempo

A figura 12 mostra que os fluidos podem apresentar, além do newtoniano, comportamentos independentes do tempo como o pseudoplástico e o dilatante.



**Figura 12.** Curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para fluidos com comportamento newtoniano (a), pseudoplástico (b) e dilatante (c) [51].

A seguir são descritas as principais características que determinam o comportamento pseudoplástico e dilatante. Como veremos nos próximos tópicos esses comportamentos são ditos independentes do tempo, já que, para uma determinada taxa de cisalhamento constante a viscosidade do fluido permanece inalterada qualquer que seja a tensão aplicada.

### I. 3. 3. 1. 1 – Comportamento Pseudoplástico

A pseudoplasticidade, é observada quando a viscosidade aparente [relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento do fluido ( $\tau/\dot{\gamma}$ )] do fluido diminui com o aumento da taxa e/ou tensão de cisalhamento. A presença de aglomerados fracos de partículas na barbotina é a principal causa desse comportamento. Esses aglomerados são estruturas porosas que absorvem parte do solvente elevando o número de colisões entre as partículas e conseqüentemente a viscosidade da suspensão [60]. Com a aplicação de taxas de cisalhamento superiores, os aglomerados rompem-se gradativamente, liberando o

solvente aprisionado em seu interior, o que passa a contribuir para que as partículas se afastem. Como consequência, temos um decaimento da viscosidade aparente da suspensão à medida que as taxa de cisalhamento são aumentadas [61]. Se  $\dot{\gamma}$  for gradativamente reduzido os valores de  $\eta$  serão idênticos aos anteriores para uma taxa de cisalhamento constante (comportamento independente do tempo). A curva correspondente a esse comportamento é mostrada na figura abaixo.



**Figura 13.** Curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para fluidos pseudoplásticos.

Em baixas taxas de cisalhamento, tais suspensões apresentam elevada viscosidade, em virtude da atuação predominante das forças brownianas de caráter randômico. Por outro lado, em altas taxas de cisalhamento, a viscosidade da suspensão é significativamente reduzida pelo aparecimento dos efeitos de ordenamento das partículas originados pelas forças hidrodinâmicas. Em taxas de cisalhamento intermediárias esse comportamento está relacionado à competição existente entre os efeitos do movimento browniano e de ordenamento das partículas como resultado da atuação de forças hidrodinâmicas.

Tendo em vista que o movimento browniano se torna mais pronunciado quanto menor o tamanho das partículas, espera-se que as dimensões das mesmas influenciem sensivelmente a pseudoplasticidade da barbotina. Além disso, a morfologia das partículas também pode originar o comportamento pseudoplástico [50]. Partículas assimétricas tendem a adquirir uma orientação preferencial de acordo com a magnitude do cisalhamento aplicado. Em baixas taxas essas partículas se opõem à solicitação aplicada, orientando-se perpendicularmente às linhas de fluxo. No entanto, quando as taxas de cisalhamento são aumentadas, as forças hidrodinâmicas são suficientes para alinhar as partículas



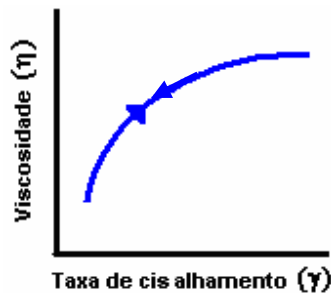
paralelamente às linhas de fluxo. Como consequência temos a redução da viscosidade que caracteriza o comportamento pseudoplástico.

A área superficial das partículas, também é outro fator que favorece esse comportamento. Barbotinas contendo partículas de elevada área superficial, são mais susceptíveis a fenômenos de superfície que originam aglomeração entre as partículas.

A equação de estado reológico mais utilizada para descrever o comportamento pseudoplástico é a de Ostwald (equação 9). Alimentos fluidos derivados das frutas geralmente apresentam esse comportamento [50].

### I. 3. 3. 1. 2 – Comportamento Dilatante

Comportamento caracterizado por um aumento da viscosidade do fluido à medida que a taxa e/ou a tensão de cisalhamento vai sendo acrescida, conforme mostrado na figura 14.



**Figura 14.** Curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para fluidos dilatantes.

Este fenômeno, assim como o anterior, também é independente do tempo e observado em suspensões altamente concentradas onde as partículas se encontram bem empacotadas e muito próximas umas das outras. Isso favorece a formação de fortes aglomerados que retêm o meio líquido nos seus poros, não podendo ser destruídos mesmo com o aumento das taxas de cisalhamento.

Para que haja escoamento nessas suspensões, é necessário que o meio líquido (solvente) flua através de estreitos canais entre as partículas. A baixas taxas de cisalhamento, o fluxo de líquido entre as partículas é relativamente fácil, porém, à medida

que essas taxas aumentam, o fluxo torna-se cada vez mais difícil devido ao aumento dos aglomerados [50].

Dessa maneira, todos os fatores que contribuem para a redução da distância média entre as partículas, favorecem o aparecimento do comportamento dilatante. Entre esses fatores podemos citar: a presença de partículas com elevada rugosidade superficial e formato assimétrico, que acentuam o atrito durante as colisões.

O aumento da quantidade de solvente incluso nos poros dos aglomerados também contribui para esse fenômeno. Isso pode ocorrer quando a camada de dispersante adsorvida ao redor da partícula é bastante espessa e retém uma parcela significativa do meio líquido no seu interior [50].

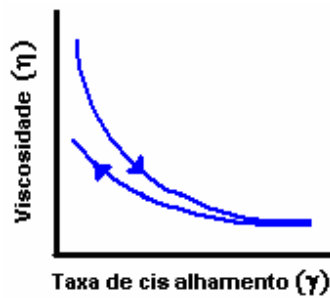
O comportamento é comumente observado em fluidos com alto nível de defloculantes como argilas e amido de milho em água [62].

### **I. 3. 3. 2 – Comportamentos dependentes do tempo**

Suspensões com características reológicas dependentes do tempo apresentam variação de viscosidade mesmo quando submetida a uma taxa de cisalhamento constante. De acordo com o seu comportamento, essas suspensões podem ser classificadas como tixotrópicas ou reopéxicas. As principais características que determinam esses comportamentos serão descritas nos dois próximos itens.

#### **I. 3. 3 2. 1 – Comportamento Tixotrópico**

A tixotropia consiste na redução da viscosidade aparente ( $\tau/\dot{\gamma}$ ) em função do tempo nas suspensões submetidas a uma taxa de cisalhamento e/ou tensão de cisalhamento constantes. A figura 15 mostra como a viscosidade varia em função da taxa de cisalhamento para essas suspensões.



**Figura 15.** Curva mostrando como a viscosidade varia em função da taxa de cisalhamento para fluidos tixotrópicos.

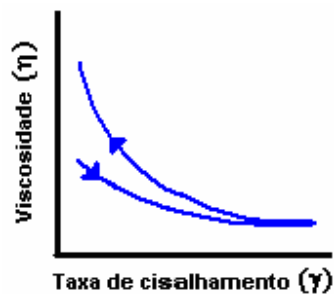
À medida que as taxas de cisalhamento vão aumentando, (curva descendente) a viscosidade da suspensão tende a diminuir. No entanto, se essas taxas forem sendo reduzidas gradativamente (curva ascendente), a histerese indica que as viscosidades são menores quaisquer que seja a taxa aplicada. Isso significa que se submetemos esse fluido a uma taxa constante de cisalhamento, a sua viscosidade será reduzida com o tempo.

Esse comportamento é comumente observado em suspensões contendo aglomerados fracos de partículas. O processo de formação e destruição desses aglomerados é relativamente lento, tornando-o dependente não só da condição de cisalhamento como também do tempo, a uma determinada taxa de sollicitação constante. A aplicação de taxas de cisalhamento superiores favorece a destruição dos aglomerados levando a uma redução da viscosidade aparente da suspensão, no entanto quando essas taxas são reduzidas, os aglomerados não voltam a se formar com a mesma rapidez com que foram destruídos, fazendo com que a viscosidade da barbotina diminua [50].

A orientação preferencial das partículas na barbotina é um processo que também depende do tempo, podendo originar o comportamento tixotrópico da mesma forma que os aglomerados fracos em suspensão. As partículas tendem a se orientar perpendicularmente às linhas de fluxo em baixas taxas de cisalhamento, por outro lado essas mesmas partículas se orientam paralelamente às linhas de fluxo quando as taxas de cisalhamento são aumentadas, já que as forças hidrodinâmicas passam a ser suficientemente altas para que o fenômeno ocorra [50]. Os iogurtes são um exemplo de fluido que apresentam esse tipo de comportamento.

### I. 3. 3 2. 2 – Comportamento Reopéxico

A reopexia é caracterizada pelo aumento da viscosidade em função do tempo em suspensões submetidas a uma taxa ou tensão de cisalhamento constante. A figura 16 traz uma curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para suspensões com esse tipo de comportamento [50].



**Figura 16.** Curva mostrando como a viscosidade varia em função da taxa de cisalhamento em suspensões com comportamento reopéxico.

Quando ocorre o aumento das taxas de cisalhamento (curva descendente) a viscosidade da suspensão tende a diminuir. No entanto, se essas taxas forem sendo reduzidas gradativamente (curva ascendente), as viscosidades são maiores qualquer que seja a taxa aplicada. Diferentemente do comportamento anterior, se submetermos esse fluido a uma taxa de cisalhamento constante a viscosidade do mesmo aumentará com o tempo. A reopexia é considerada um fenômeno inverso a tixotropia e por isso, é muitas vezes observada em suspensões contendo aglomerados fracos ou com partículas assimétricas. A reopexia pode também ser chamada de “tixotropia negativa” [63].

Como ocorre nas suspensões tixotrópicas, os aglomerados de partículas vão sendo destruídos à medida que o cisalhamento se torna mais intenso, levando a uma redução na viscosidade. Entretanto, ao contrário da tixotropia, quando  $\dot{\gamma}$  vai sendo reduzido uma parcela das partículas de unem gradativamente para formar novos aglomerados, que aumentam a viscosidade da suspensão em função do tempo [50].

Esse comportamento também pode ser observado em suspensão cujas partículas tenham as força de atração entre elas acentuadas com o tempo, aumentando a probabilidade

de formação de aglomerados. Embora não se enquadrem perfeitamente no conceito de suspensão, esse é o caso de suspensões contendo partículas que são dissolvidas no meio líquido em função do tempo, originando uma elevada concentração de íons em solução. O aumento da concentração desses íons no meio líquido atenua as forças de repulsão eletrostática entre as partículas favorecendo a sua aglomeração. Esse é o caso de suspensões aquosas contendo partículas de cimento, onde os íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Si}^{4+}$  são normalmente os responsáveis pelo aumento da viscosidade em função do tempo [64].

### **I. 3. 4 – Principais constituintes das barbotinas anódicas**

A preparação das barbotinas precursoras do filme de anodo consiste basicamente na dispersão do material cerâmico, de um plastificante, de um dispersante, de um surfactante e de um ligante em um solvente apropriado que pode ser ou não aquoso [65,66].

É importante salientar, que o comportamento reológico da barbotina está diretamente relacionado às propriedades químicas e físicas de seus constituintes e da interação entre eles. Como exemplo podemos citar os ligantes, que ao serem adicionados a barbotina tendem a aumentar a viscosidade da mesma [51].

Uma descrição, ainda que consisa, dos componentes citados é apresentada a seguir.

#### **I. 3. 4. 1 – Pó cerâmico**

O pó cerâmico é o ingrediente mais importante adicionado a barbotina, visto que, após a remoção dos componentes orgânicos (calcinação) ele é a única porção que se conserva, definindo as propriedades do filme anódico produzido. Dentre os compostos cerâmicos utilizados, destaca-se o NiO/YSZ. Outros tipos de pós cerâmicos também tem sido utilizados para esse fim, conforme já citado no item 1.2.3.1 [67].

#### **I. 3. 4. 2 – Plastificante**

Os plastificantes possuem a propriedade de dissolver o ligante, levando a uma melhor distribuição deste na suspensão, além de dar flexibilidade (plasticidade) a barbotina. [68].

Algumas considerações devem ser levadas em conta na escolha de um ligante, entre elas podemos citar:

- Compatibilidade química com o sistema;
- Atuar como lubrificante entre as partículas;
- Decompor sem deixar resíduos;
- Ser efetivo a baixas concentrações.

Em geral os plastificantes mais utilizados são os glicóis, como etilenoglicol ( $C_2H_6O_2$ ), polietilenoglicol e a glicerina ( $C_3H_8O_3$ ), além de ftalatos, como o dibutilftalato ( $C_{16}H_{22}O_4$ ) [51].

### **I. 3. 4. 3 – Solvente**

São responsáveis pela dissolução dos componentes orgânicos adicionados a barbotina (dispersantes, ligantes, plastificantes e surfactantes). Dentre os fatores que devem ser considerados na escolha de um solvente, podemos citar:

- Ser quimicamente inerte em relação ao pó cerâmico;
- Ter um baixo ponto de ebulição;
- Baixa viscosidade.

Os solventes mais utilizados são a água ou líquidos orgânicos. Dentre os orgânicos podemos citar o etanol ( $C_2H_5O_2$ ), isopropanol ( $C_3H_8O$ ), etilenoglicol ( $C_2H_6O_2$ ), acetona ( $CH_3COCH_3$ ) e metiletilcetona ( $CH_3COC_2H_5$ ) [51].

Em geral, a fabricação da barbotina, utiliza sistemas não-aquosos que oferecem vantagens como baixo ponto de ebulição, além de impedir a hidratação do pó. No entanto, os solventes orgânicos requerem uma atenção especial por serem tóxicos [69] e inflamáveis. A utilização desse tipo de solvente tem sido criticada devido a problemas ambientais e de saúde que eles podem acarretar. Para tentar contornar esses problemas, o meio aquoso tem sido usado no processo de confecção das barbotinas [66,70]. No entanto,

o uso da água tem apresentado problemas como: coagulação e sedimentação do pó, dificuldades de se obter altas densidades a verde (antes da sinterização do filme) e impossibilidade de utilização de pós cerâmicos capazes de reagir com a água [71].

#### **I. 3. 4. 4 – Ligante**

É constituído de moléculas poliméricas que são adsorvidas na superfície das partículas formando pontes entre elas, resultando em uma forte adesão das mesmas e conseqüentemente em uma maior resistência do filme. A adição desse componente a barbotina promove retardamento da sedimentação e aumento de viscosidade. Os ligantes devem apresentar algumas características desejáveis para serem utilizados, dentre as quais podemos citar [51]:

- Compatibilidade química com os demais componentes;
- Auxiliar na estabilização do meio;
- Produzir um efeito lubrificante entre as partículas;
- Ser de fácil calcinação sem deixar resíduos;
- Ser efetivo a baixas concentrações;
- Possuir alto peso molecular levando a uma maior elasticidade e resistência.

Os ligantes geralmente usados podem ser naturais ou sintéticos. Nas barbotinas aquosas, devido à polaridade da molécula de água, são usados ligantes derivados da celulose, como metilcelulose (MC), hidroxietilcelulose (HEC) e carboximetilcelulose (CMC), ou ainda ligantes do tipo vinil, como polivinil álcool (PVA) ou polivinil acetato (PVAc). Em solventes orgânicos são usados ligantes como o polivinil butiral (PVB) ou polimetil metacrilato (PMMA) [68].

#### **I. 3. 4. 5 – Dispersante**

Os dispersantes têm a função de cobrir as partículas cerâmicas e as manter estáveis na suspensão. A interação repulsiva entre essas partículas, pode ser promovida pelos mecanismos eletrostático, estérico ou ainda eletroestérico, conforme visto anteriormente. Os dispersantes desempenham funções importantes na estabilização da barbotina, entre as quais podemos citar [51]:

- Separar e manter separadas as partículas em suspensão, possibilitando que o ligante possa cobri-las;
- Aumentar a carga de sólidos em suspensão (homogeneidade);
- Diminuir a concentração de solvente na suspensão possibilitando uma maior economia do mesmo, além de um menor tempo de secagem;
- Ser liberado durante a calcinação sem deixar resíduos que possam atrapalhar o processo de sinterização [67].

Os dispersantes mais comumente usados nas barbotinas não-aquosas são: o éster do ácido fosfórico, óleo de milho e óleo de peixe, tendo um efeito adequado de dispersão mesmo em quantidades reduzidas. Nas barbotinas a base de água tem se utilizado polieletrólitos do tipo sal de amônio e o sal de sódio de poliácidos [71].

#### **I. 3. 4. 6 – Surfactante**

Os surfactantes (defloculantes) são moléculas anfipáticas constituídas de uma porção hidrofóbica e uma porção hidrofílica. A porção apolar (hidrofóbica) é frequentemente uma cadeia hidrocarbonada enquanto a porção polar (hidrofílica) pode ser iônica (aniônica ou catiônica), não-iônica ou anfotérica, apresentando propriedades ácidas na presença de bases, ou básicas na presença de ácidos. São adequados para atuar na barbotina como lubrificante entre as partículas, na solubilização dos componentes ou ainda na modificação da superfície da partícula possibilitando:



- Redução da carga superficial (surfactante não-iônico);
- Aumento da carga superficial (surfactante catiônico ou aniônico);
- Aumento da capacidade de dispersão, tornando maior a homogeneidade da suspensão;
- Promover uma maior molhabilidade da barbotina [67].

#### **I. 4 – Objetivos**

Esse trabalho teve como objetivo geral desenvolver a produção de filmes de anodo usados em células a combustível de óxidos sólidos (SOFC). Os objetivos a serem alcançados são:

- Preparar e caracterizar pós de zircônia estabilizada com ítria (YSZ) e compostos NiO/YSZ.
- Avaliar de que forma o tamanho de partícula da YSZ e os tempos de mistura da barbotina influenciam, nas propriedades microestruturais de filmes de anodo depositados por aerografia.
- Preparar e caracterizar os filmes obtidos a partir das barbotinas anódicas.

## **CAPÍTULO II – SÍNTESES E MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE BARBOTINAS E FILMES DE ANODO**

### **II. 1 – Síntese dos pós de YSZ e dos compostos NiO/YSZ**

A seguir serão descritos os métodos de preparação dos pós de zircônia estabilizada com ítria a 8% em mol (YSZ) pelo método de coprecipitação [72,73,74], e dos compostos de NiO/YSZ preparados pelo o método de impregnação [75,76].

#### **II. 1. 1 – Sínteses do YSZ800 e YSZ1000**

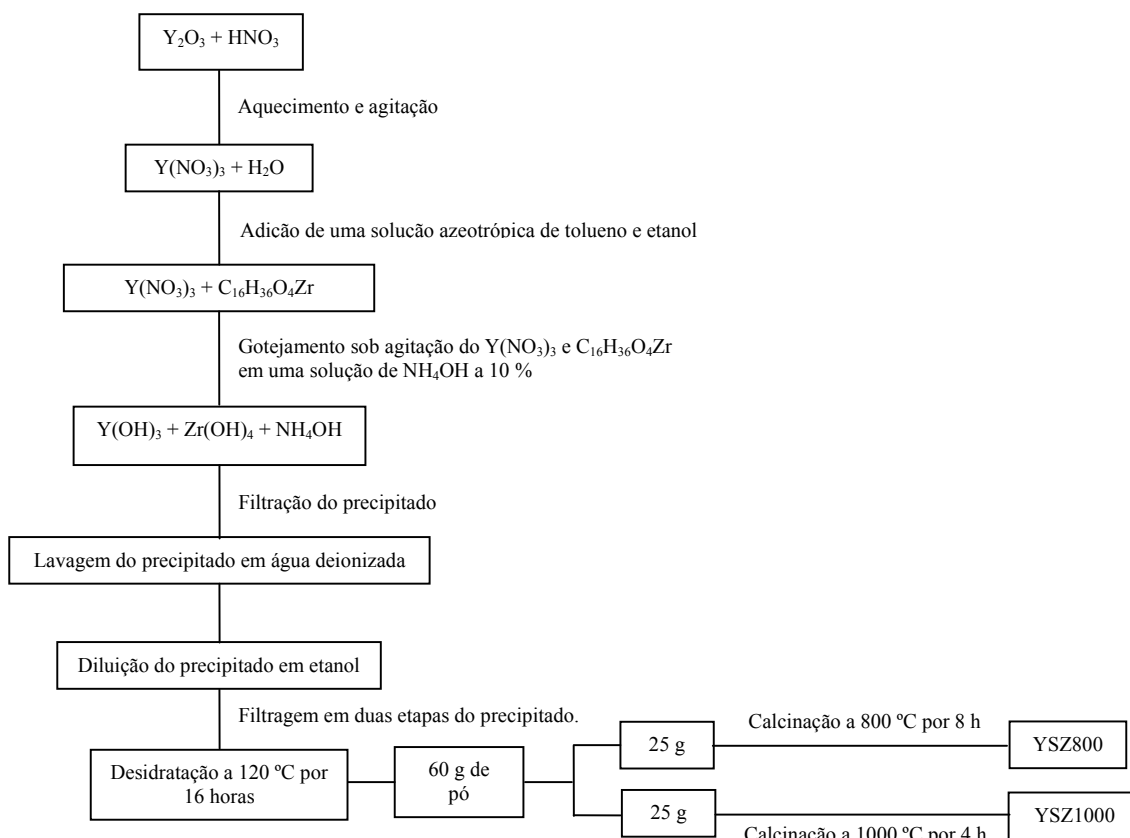
Após pesagem, a ítria ( $Y_2O_3$ ) foi atacada com ácido nítrico ( $HNO_3$ ) em excesso, sob aquecimento e agitação, até a formação uma solução transparente de nitrato de ítrio  $Y(NO_3)_3$ .

Em seguida transferiu-se a solução de nitrato de ítrio [ $Y(NO_3)_3$ ] para um balão, onde foi acrescentado 500 mL de uma solução azeotrópica de tolueno ( $C_6H_5CH_3$ ) e etanol ( $C_2H_5OH$ ). O balão foi acondicionado em um rotavapor e deixado em banho maria até que toda água fosse eliminada da solução.

Na etapa seguinte pesou-se o butilato de zircônio ( $C_{16}H_{36}O_4Zr$ ), que também foi adicionado ao balão. A solução resultante foi colocada em um funil de decantação e adicionada vagorosamente e sob agitação em uma solução de hidróxido de amônio ( $NH_4OH$ ) com 10 % em volume para precipitação simultânea dos hidróxidos de zircônio e de ítrio.

## CAPÍTULO II - SÍNTESES E MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE BARBOTINAS E FILMES DE ANODO

O precipitado obtido foi filtrado a vácuo em um funil de Büchner, lavado em água deionizada e novamente filtrado. A seguir, procedeu-se a diluição do precipitado em etanol P.A. Após a filtração da solução etanólica resultante, o precipitado foi novamente lavado com etanol, filtrado novamente e levado à estufa a 120 °C por 16 horas para que fosse desidratado, obtendo-se uma massa de pó de aproximadamente 60 g. Terminada essa etapa o pó foi dividido em duas alíquotas de 25 g, calcinadas uma a 800 °C por 8 h e outra a 1000 °C por 4 h em ar, com o objetivo de obter-se pós com diferentes tamanhos de grão. O pó de YSZ calcinado a 800 °C foi denominado de YSZ800 enquanto o calcinado a 1000 °C de YSZ1000. A figura 17 traz um diagrama para a síntese do YSZ800 e YSZ1000.



**Figura 17.** Diagrama de blocos para a síntese do YSZ800 e YSZ1000 pelo método de coprecipitação.

## CAPÍTULO II - SÍNTESES E MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE BARBOTINAS E FILMES DE ANODO

A tabela 5 informa quais os reagentes foram utilizados na síntese dos pós de YSZ, suas respectivas fórmulas químicas, fabricantes e teores de pureza.

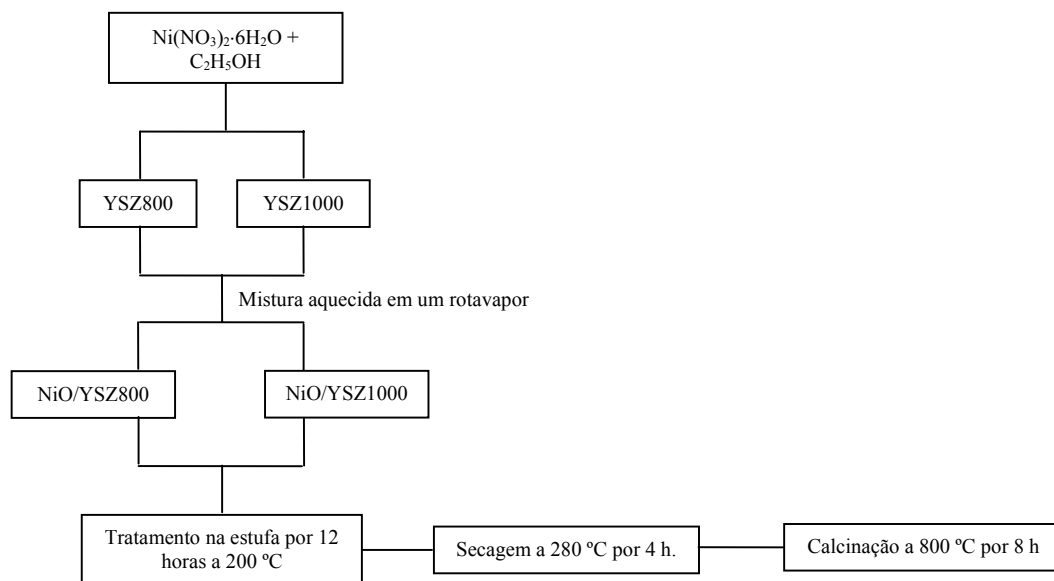
**Tabela 5.** Reagentes utilizados nas sínteses do YSZ800 e YSZ1000.

Reagente	Fórmula	Fabricante	Teor de pureza (%)
Óxido de Ítrio	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich	99,9
Butilato de Zircônio	C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> O <sub>4</sub> Zr	Fluka	20
Hidróxido de Amônio	NH <sub>3</sub> (OH)	Synth	29,0*
Ácido Nítrico	HNO <sub>3</sub>	Quimex	65,0
Etanol P.A	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Synth	99,5
Tolueno	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	Quimex	99,0
Água Deionizada	H <sub>2</sub> O	—	—

\* Teor de NH<sub>3</sub>

### II. 1. 2 – Síntese dos compostos NiO/YSZ800 e NiO/YSZ1000

Para a síntese dos compostos NiO/YSZ, uma solução etanólica (30%<sub>om/v</sub>) de nitrato de níquel hexaidratado N(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O foi transferida para dois balões, um contendo o YSZ800 e outro o YSZ1000. Em seguida, a mistura de ambos os balões foi aquecida em um rotavapor até a formação de uma “lama” de cor esverdeada devido à formação do NiO/YSZ. Posteriormente os balões foram deixados na estufa por 12 horas na temperatura de 200 °C para eliminação de orgânicos e óxidos de nitrogênio. Depois dessa etapa os compostos foram tratados a 280 °C por 4 horas para secagem e em seguida calcinados a 800 °C por 8 horas. Após a pesagem, a massa de ambos os pós foi de aproximadamente 52 g. Apenas para facilitar a identificação dos mesmos, os compostos formados a partir do YSZ800 e YSZ1000 foram denominados de NiO/YSZ800 e NiO/YSZ1000, respectivamente. Na figura 18 temos um diagrama de blocos para a síntese do NiO/YSZ800 e NiO/YSZ1000.



**Figura 18.** Diagrama de blocos para a síntese do NiO/YSZ800 e NiO/YSZ1000 pelo método de impregnação.

A tabela 6 fornece dados dos reagentes utilizados nesse processo.

**Tabela 6.** Reagentes usados na síntese do NiO/YSZ800 e NiO/YSZ1000.

Reagente	Fórmula	Fabricante	Teor de pureza (%)
Nitrato de Níquel hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	98,0
Etanol P.A	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Synth	99,5

### II. 1. 3 – Preparação das barbotinas precursoras dos filmes de anodo

Após a síntese dos compostos NiO/YSZ800 e NiO/YSZ1000, foram preparadas oito barbotinas com a finalidade de estudar seus respectivos comportamentos reológicos em função dos tempos de mistura e dos tamanhos de grãos da YSZ. As barbotinas produzidas a partir do NiO/YSZ800 são denominadas nesse trabalho de A1, A2, A3, A4, enquanto as que tiveram como precursor o NiO/YSZ1000 de B1, B2, B3 e B4.

## CAPÍTULO II - SÍNTESES E MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE BARBOTINAS E FILMES DE ANODO

Na preparação dessas suspensões, os pós NiO/YSZ800 e NiO/YSZ1000 foram divididos em quatro alíquotas, às quais foram adicionados os seguintes aditivos orgânicos: etileno glicol, óleo de peixe (MFO), polioxietileno (10) isooctilfenil éter (triton X-100) e o polimetilmetacrilato (PMMA). A tabela 7 traz algumas informações a respeito desses aditivos e a tabela 8 as concentrações dos mesmos.

**Tabela 7.** Reagentes usados na preparação das barbotinas precursoras dos filmes de anodo.

Aditivos	Função	Fórmula	Fabricante	Teor de pureza (%)
Etileno glicol	Solvente e Plastificante	$C_2H_6O_2$	Synth	99,7
Óleo de peixe (MFO)	Dispersante	—	Sigma-Aldrich	—
Triton X-100	Tensoativo	$4-(C_8H_{17})C_6H_4(OCH_2CH_2)_nOH^*$	Sigma-Aldrich	—
Polimetilmetacrilato (PMMA)	Ligante	$[-(CH_2C(CH_3)(CO_2CH_3)-)]_n$	ISP Technologies	—

\* n= 10

**Tabela 8 .** Concentração de pós e componentes orgânicos presentes nas barbotinas.

NiO/YSZ800 (% <sub>p/p</sub> ) <sup>Δ</sup>	NiO/YSZ1000 (% <sub>p/p</sub> ) <sup>Δ</sup>	MFO (% <sub>p/p</sub> ) <sup>*</sup>	Triton X-100 (% <sub>p/p</sub> ) <sup>*</sup>	PMMA (% <sub>p/p</sub> ) <sup>*</sup>	Etileno glicol
30	30	5	1	2	•

Δ Percentagem em relação à massa total da barbotina.

\* Percentagem tomada em relação ao pó.

• Quantidade obtida pela soma das massas do pó e componentes, subtraída da massa total de barbotina a ser produzida (pó + MFO + Triton X-100 + PMMA) – (massa total da barbotina).

Cada uma das oito barbotinas foi misturada separadamente em duas etapas. Na primeira o pó junto com etileno glicol, óleo de peixe e o triton X-100, foi colocado em um jarro de nylon, contendo 4 bolas de zircônia, para que se procedesse a primeira etapa de mistura. Terminada essa etapa, adicionou-se o polimetilmetacrilato (previamente dissolvido em etileno glicol) e a barbotina foi novamente misturada até que se completasse o tempo total de mistura. O equipamento usado nas duas etapas de mistura da barbotina foi um num

moinho de bolas GABRIELLI, modelo Mill 2B sob rotação de 187 RPM. A tabela 9 resume o processo de preparação dessas suspensões.

**Tabela 9.** Pós usados na preparação das barbotinas e os tempos de mistura parciais e totais empregados em cada uma delas.

<b>Pó</b>	<b>Barbotina</b>	<b>1º etapa de mistura (h)</b>	<b>2º etapa de mistura (h)</b>	<b>Tempo total de mistura (h)</b>
NiO/YSZ800	A1	2,5	2,5	5
	A2	5	5	10
	A3	10	10	20
	A4	20	20	40
NiO/YSZ1000	B1	2,5	2,5	5
	B2	5	5	10
	B3	10	10	20
	B4	20	20	40

O comportamento reológico das barbotinas foi analisado à temperatura de 25°C em um reômetro BROOKFIELD modelo DV-III+ usando um Spindle SC4-21 modelo HA e 14 mL de amostra. As curvas de viscosidade ( $\eta$ ) em função da taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ) foram plotadas tratando-se os valores obtidos através do software ORIGIN [77].

As amostras foram previamente cisalhadas no reômetro a uma taxa de 5 s<sup>-1</sup> por 10 s com objetivo de homogeneizar as amostras antes do início da análise. Em seguida as viscosidades foram medidas em triplicata de 5 a 200 s<sup>-1</sup> em um intervalo de 600 s. Após essa primeira etapa a taxa de cisalhamento foi reduzida de 200 s<sup>-1</sup> até 5 s<sup>-1</sup>, também em um intervalo de 600 s [78].

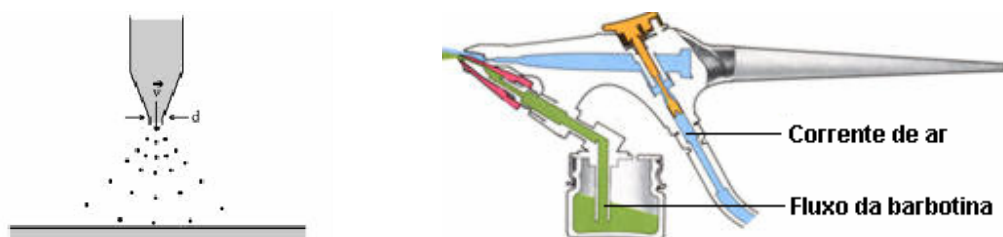
## II. 1. 4 – Deposição dos Filmes

Depois de agitadas por um período de 2 h em um agitador magnético, visando sua completa homogeneização, todas as barbotinas mostradas na tabela 9 foram depositadas separadamente por aerografia (spray coating) [79,17] sobre a superfície de um substrato de

## CAPÍTULO II - SÍNTESES E MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE BARBOTINAS E FILMES DE ANODO

zircônia estabilizada com ítria (YSZ). O substrato foi preparado a partir de um pó comercial de YSZ contendo 8 mol% de  $Y_2O_3$  (TZ8Y, Tosoh Corp., Japan). Inicialmente o pó foi compactado em uma prensa uniaxial Quiri. Em seguida esse material foi empacotado à vácuo e prensado isostaticamente a frio sob uma pressão de 400 MPa em uma prensa Novaswiss [80].

A aplicação dessas barbotinas foi realizada através de um aerógrafo LINCE modelo MP5 (diâmetro de bico de 0,25 mm) ligado a um compressor FANE modelo CA por uma mangueira. A deposição consistiu na pulverização das suspensões mediante a ação do ar sob pressão (efeito Venturi), gerando uma grande quantidade de pequenas gotas (efeito aerosol) que foram depositadas sobre a superfície do substrato. A figura 19 ilustra o procedimento.



**Figura 19.** Esquema de funcionamento de um aerógrafo [81,82].

As deposições foram realizadas em 3 etapas e após cada uma delas o filme foi aquecido em um forno mufla QUIMIS modelo Q-318S24 à temperatura de 100 °C por 15 minutos. O procedimento teve como finalidade a secagem do filme para que a camada seguinte pudesse ser depositada. Terminada as deposições e secagens, o conjunto (filme anódico/ substrato) passou por um tratamento térmico conforme mostrado na tabela abaixo. O tratamento térmico a que os filmes foram submetidos foi desenvolvido no Laboratório de Materiais e Pilhas a Combustível - LaMPaC.



**Tabela 10.** Rampa de aquecimento/resfriamento usada no tratamento térmico dos filmes de anodo.

<b>Temperatura (° C)</b>	<b>Tempo (h)</b>
100 – 250	8
250 – 250	6
250 – 500	9
500 – 500	6
500 – 1150	22
1150 – 1150	6
1150 – 500	6

A tabela abaixo traz a nomenclatura dos filmes obtidos a partir das barbotinas A1, A2, A3, A4 e B1, B2, B3, B4.

**Tabela 11.** Nomenclatura dos filmes obtidos a partir das barbotinas das séries A e B.

<b>Barbotina</b>	<b>Filme</b>	<b>Barbotina</b>	<b>Filme</b>
A1	F1	B1	L1
A2	F2	B2	L2
A3	F3	B3	L3
A4	F4	B4	L4

## CAPÍTULO III – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

### III.1 – Apresentação das técnicas

Após sua preparação, os pós de YSZ juntamente com os compostos NiO/YSZ800 e NiO/YSZ1000 foram caracterizados por difração de raios X (XDR). O método Brunauer, Emmett and Teller (BET) foi aplicado ao YSZ800 e YSZ1000, para que os resultados de tamanho de cristalito obtidos por XDR, juntamente com os valores de área superficial específica dos poros ( $A_{BET}$ ) dada pelo BET fossem usados para calcular o tamanho médio dos grãos de ambos os pós.

O estudo da estabilidade térmica das barbotinas precursoras dos filmes anódicos foi realizado utilizando-se a Termogravimetria (TG) e a Análise Térmica Diferencial (DTA).

A Microscopia Ótica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), além da Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS), Dispersão de Comprimento de Onda (WDS) e Mapa de Elementos, foram técnicas que auxiliaram no estudo das propriedades dos microestruturais dos filmes.

Uma descrição resumida dos procedimentos utilizados nas análises, bem como das técnicas utilizadas, é dada a seguir.

#### III. 1. 1 – Difratometria de Raios X (DRX)

A Difratometria de raios X foi utilizada para caracterizar as fases cristalinas dos pós de YSZ e dos compostos NiO/YSZ800 e NiO/YSZ1000, confirmar a formação de

soluções sólidas entre a zircônia ( $ZrO_2$ ) e a ítria ( $Y_2O_3$ ) formando o YSZ, além de possibilitar o cálculo de seus respectivos tamanhos de cristalito.

Nessa técnica a amostra é submetida a raios X monocromáticos, resultando em linhas de difração. Os espaços entre os planos são calculados através do ângulo de difração, utilizando-se a equação de Bragg [83]:

$$n\lambda = 2 d \sin\theta \quad (11)$$

onde  $n$  é a ordem de reflexão,  $\lambda$  o comprimento de onda dos raios X,  $d$  é a distância entre os planos responsáveis pelas reflexões e  $\theta$  o ângulo de reflexão. Os picos de difração característicos para os pós de YSZ e NiO/YSZ foram identificados utilizando os arquivos de difração de raios X do software Search-Match [84].

Os tamanhos de cristalito foram calculados de acordo com a equação de Scherrer [83]:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (12)$$

onde  $D$  é o tamanho de cristalito,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação ( $1,78897 \text{ \AA}$  para radiação  $K\alpha$  do Co) e  $\theta$  é o ângulo onde a intensidade do pico é máxima. O valor de  $\beta$  foi obtido através da fórmula:

$$\beta^2 = \beta_m^2 - \beta_i^2 \quad (13)$$

onde  $\beta_m$  é a largura do pico à meia altura para a amostra e  $\beta_i$  é a largura do pico à meia altura para o padrão. Os valores de  $\theta$ ,  $\beta_m$  e  $\beta_i$  foram conseguidos utilizando-se o software ORIGIN [77].

Todos os pós foram analisados em um difratômetro RIGAKU, modelo GEIGERFLEX-3034 sob tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, tubo de cobalto e padrão interno a base de silício (Si). Uma rotina de  $4^\circ/2\theta/\text{min}$  foi aplicada para determinar as fases cristalinas presentes, enquanto para a determinação dos tamanhos de cristalito, a rotina foi

de  $1^\circ/2\theta/\text{min}$ . As fases cristalinas presentes e possíveis fases amorfas foram determinadas a partir de difratogramas obtidos na faixa  $2\theta$  de 20 a 95 graus.

Antes da análise as amostras foram pulverizadas utilizando-se de um grau de ágata, sendo depois disso, empalhadas de forma homogênea na superfície de uma lâmina de vidro. O dispersante utilizado foi o álcool etílico ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ).

### III. 1. 2 - Método Brunauer, Emmett And Teller (BET)

O método Brunauer, Emmett and Teller (BET) constitui um procedimento amplamente utilizado na determinação da área superficial de materiais sólidos e envolve a adsorção de um adsorbato (geralmente gás nitrogênio) necessário para recobrir com uma monocamada a superfície de um adsorvente. A quantidade de gás adsorvida é dependente da temperatura, da pressão e da interação entre vapor (adsorbato) e superfície (adsorvente).

Uma isoterma de adsorção e dessorção é construída para obter informações da área e da porosidade do material. A isoterma relaciona esses parâmetros através da equação 14 [85]:

$$\frac{1}{W((P_0/P)-1)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad (14)$$

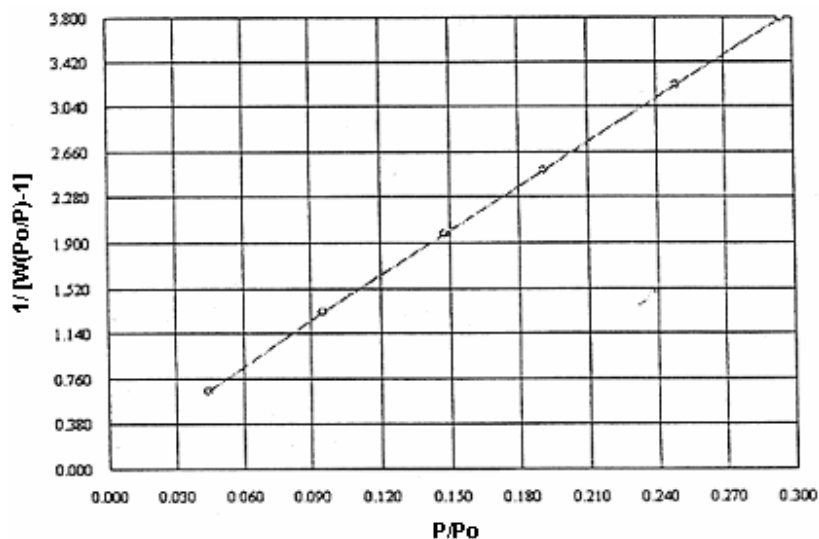
onde  $W$  é a massa de gás adsorvida à pressão relativa  $P/P_0$  e  $W_m$  é a massa do adsorbato. O termo  $C$  é uma constante que relacionada a energia de adsorção na primeira camada e seu valor indica a magnitude das interações adsorvente/ adsorbato, podendo ser expressa em função da temperatura [85]:

$$C = \exp[(H_a - H_l)/RT] \quad (15)$$

onde  $H_a$  é a entalpia de adsorção da primeira camada e  $H_l$  é a entalpia de adsorção da segunda camada e de camadas subseqüentes.

A equação 14 requer a construção de um gráfico linear de  $1/[W(P_0/P)-1]$  vs  $P/P_0$ , que para a maioria dos sólidos, usando nitrogênio como adsorbato, está restrito a uma região

limitada da isoterma de adsorção, usualmente com valores de  $P/P_0$  variando entre 0,05 e 0,35. Esta região linear é deslocada para pressões relativas mais baixas quando materiais microporosos são analisados. Um gráfico típico do BET é mostrado na figura 20.



**Figura 20.** Gráfico linear de  $1/[W(P_0/P)-1]$  em função de  $P/P_0$  [85].

A massa da monocamada adsorvida ( $W_m$ ) pode ser obtida a partir do coeficiente angular ( $S$ ) da curva do gráfico da fig. 17 e do seu coeficiente linear ( $i$ ), através das equações 16 e 17 [85]:

$$s = \frac{C - 1}{W_m C} \quad (16)$$

$$i = \frac{1}{W_m C} \quad (17)$$

Combinando as duas equações anteriores,  $W_m$  pode ser obtido [85]:

$$W_m = \frac{1}{s + i} \quad (18)$$

O segundo passo é a aplicação do método BET no cálculo da área superficial. Isto requer o conhecimento da área da seção transversal molecular ( $A_{cs}$ ) da molécula do adsorbato. A área superficial total  $S_t$  pode ser expressa como [85]:

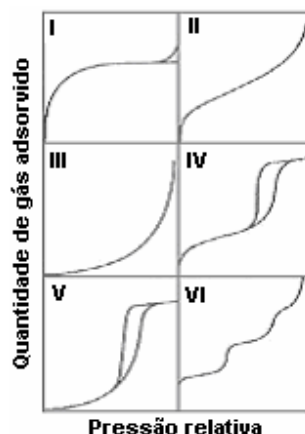
$$S_t = \frac{W_m \cdot N A_{cs}}{M} \quad (19)$$

onde  $N$  é o número de Avogadro ( $6,022 \times 10^{23}$  moléculas por mol) e  $M$  é a massa molecular do adsorbato. O nitrogênio é o gás mais amplamente usado para a determinação da área superficial já que ele exibe valores intermediários para a constante  $C$  (50-250) para a maioria das superfícies sólidas, impedindo qualquer adsorção.

A área superficial específica ( $S$ ) do sólido pode ser calculada a partir da área superficial total ( $S_t$ ) e da massa da amostra ( $w$ ) de acordo com a equação abaixo [85]:

$$S = \frac{S_t}{w} \quad (20)$$

No método BET, o gráfico que relaciona o volume de gás adsorvido ( $V$ ) em função da pressão relativa ( $P/P_0$ ) à temperatura constante é denominado isoterma de adsorção. Pela classificação BET as isotermas podem ser classificadas em seis tipos distintos como mostrado na figura 21. O formato dessas curvas é função do tipo de porosidade da amostra analisada.



**Figura 21.** Os seis tipos de isothermas de acordo com a classificação BET [86].

**Isoterma I:** curva característica de materiais microporosos com diâmetro entre 6 e 20 Å.

**Isotermas II e III:** são típicas de sólidos não porosos ou macroporosos (diâmetro dos poros maior que 500 Å).

**Isoterma IV:** são características de sólidos mesoporosos (diâmetro dos poros entre 20 e 500 Å).

**Isoterma V:** isoterma resultante de uma pequena interação entre o adsorvente e o adsorbato. É característica de materiais mesoporos ou microporos.

**Isoterma VI:** Representa um caso muito raro entre os materiais mais comuns e é obtida através da adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme [85].

O BET foi empregado nesse trabalho com a finalidade de determinar a área superficial dos pós, diâmetro médio dos poros e volume total dos poros para os pós YSZ800 e YSZ1000. O aparelho utilizado foi um Autosorb – Quantachrome NOVA 1200, composto por um sistema de adsorção automatizado, que fornece dados de equilíbrio de adsorção e dessorção. As amostras foram gaseificadas por 1 hora, a 200°C, e submetidas a um ciclo com 25 pontos, sendo 12 de adsorção e 13 de dessorção. O nitrogênio (N<sub>2</sub>) foi o usado como adsorbato na realização da análise.

### III. 1. 2. 1 – Tamanho médio dos grãos de YSZ

O tamanho médio dos grãos ( $d$ ) do YSZ800 e do YSZ1000 foi estimado através da equação [87]:

$$d = \frac{6}{\rho A_{BET}} \quad (21)$$

onde 6 é uma constante associada a forma das partículas de ambos os pós,  $A_{BET}$  é área superficial específica dos poros dada pelo BET e  $\rho$  é a densidade teórica do material calculada pela fórmula [88]:

$$\rho = \frac{ZM}{N_A V} \quad (22)$$

onde  $Z$  é o número de unidades na célula unitária,  $M$  é a massa molecular do óxido e  $N_A$  é o número de Avogadro ( $6,022 \times 10^{23}$ ) [87].  $V$  é volume da célula unitária e foi calculado pelo tratamento dos difratogramas de raios X de ambos os pós de YSZ com o software GSAS [89].

Para esses pós, cuja fórmula molecular é  $(ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,08}$  com  $Z= 4$  [75], os valores de  $\rho$  e  $V$  são mostrados na tabela abaixo.

**Tabela 12.** Valores de densidade teórica e de volume da célula unitária para os pós YSZ800 e YSZ1000.

Pó	Densidade teórica (g.cm <sup>-3</sup> )	Volume da célula unitária (Å <sup>3</sup> )
YSZ800	6,06916	134,124 <sup>Δ</sup>
YSZ1000	6,10755	134,529*

Δ Incerteza: 0,21 %

\*Incerteza: 0,5%



### III. 1. 3 – Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

A análise térmica consiste em um conjunto de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura.

Entre as técnicas mais utilizadas na análise térmica temos a termogravimetria (TG) e a análise térmica diferencial (DTA), sendo que, dependendo da sua natureza e do objetivo da análise, a amostra é exposta a uma atmosfera oxidante ou redutora durante o tratamento térmico.

A TG é por definição uma técnica em que a variação de massa da amostra (que pode ocorrer com perda ou ganho da mesma) é medida em função da temperatura. Na DTA mede-se a diferença de temperatura entre a amostra e a referência, quando ambas são submetidas a um programa controlado de temperatura. A DTA é capaz de detectar se a amostra está perdendo (reação exotérmica) ou absorvendo calor (reação endotérmica) durante o seu aquecimento [90].

As propriedades térmicas de todas as barbotinas foram avaliadas por TG e DTA em uma termobalança da NETZSCH, modelo STA 409EP sob atmosfera dinâmica de ar, a uma vazão de 100 mL/min usando um cadinho de alumina como referência. A temperatura inicial do experimento foi de 35 °C e a final de 945 °C, a uma razão de aquecimento de 10 °C/min.

Com o auxílio dessas técnicas foi possível simular como os orgânicos presentes na barbotina são liberados durante o processo de sinterização dos filmes e em que faixas de temperatura ocorrem essas perdas.

### III. 1. 4 – Microscopia Ótica (MO)

A microscopia usando luz visível é sem dúvida a mais tradicional de todas as técnicas de microscopia e ainda hoje continua a ser bastante empregada no estudo da microestrutura dos materiais.

Os microscópios óticos (MO) em comparação com outros microscópios modernos, tais como o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e a microsonda, são de fácil

operação e custo modestos fazendo com que sejam um instrumento básico em qualquer laboratório de microscopia. Na verdade, as vantagens e limitações desses aparelhos são diferentes daquelas dos microscópios citados, o que os torna mais complementares que competitivos [91].

Na microscopia ótica o contraste da imagem é resultado da diferença de refletividade da luz nas diversas regiões da microestrutura, uma vez que o sistema é constituído basicamente pela fonte de iluminação e pelas lentes. Este tipo de microscopia pode funcionar por transmissão (amostras transparentes) ou reflexão (amostras opacas). Em materiais opacos à luz visível como os metais, a maioria dos materiais cerâmicos e polímeros, somente a superfície pode ser observada.

O MO se destaca por sua capacidade de possibilitar um exame preliminar dos materiais além de oferecer informações quanto a sua homogeneidade, ocorrência de fraturas e até mesmo de contaminantes, auxiliando no controle de qualidade. Qualquer anormalidade observada poderá ser investigada posteriormente, com maior detalhe, lançando mão de outras técnicas.

Uma das limitações desse aparelho é a sua capacidade de aumento, que pode chegar no máximo em torno de 2000 vezes. Assim, nem todos os detalhes estruturais são detectados através desta técnica [91].

A técnica foi empregada com o objetivo de verificar a homogeneidade dos filmes das séries F e L, além de verificar se os mesmos apresentavam trincas. As análises foram realizadas em um microscópio OLYMPUS modelo CX31 com imagens obtidas por reflexão da luz.

### **III. 1. 5 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica que permite a obtenção de imagens, com grande profundidade de campo, alta resolução, e fácil interpretação, além de aquisição de sinal digital possibilitando o processamento desses sinais e sua manipulação.

O microscópico consiste de um canhão eletrônico de duas ou mais lentes operando sob vácuo. O canhão produz uma fonte de elétrons e acelera esses elétrons a uma faixa de

energia da ordem de 1 a 40 KeV. As lentes eletrônicas reduzem o diâmetro da fonte de elétrons focalizando um pequeno feixe de elétrons (diâmetro da ordem de 10 nm) sobre a amostra.

Sendo o elétron uma partícula carregada, ele é capaz de interagir com a amostra. Quando o feixe de elétrons a atinge ele é espalhado por níveis atômicos correspondentes aos átomos próximos da sua superfície. Como resultado, a direção do movimento dos elétrons é mudada e sua energia é parcialmente perdida. Quando um feixe de elétrons incidente (elétron primário) penetra na amostra, sua direção de movimento é influenciada. Uma parte deles é refletida na direção oposta (retro-espalhamento) e o restante é absorvido pela amostra excitando raios X. Nesse processo, elétrons de baixa energia podem emergir da amostra, constituindo os elétrons secundários.

Os elétrons secundários, os retro-espalhados e os raios X carregam informações que descrevem a natureza da amostra (seu número atômico, topografia, características químicas e cristalográficas, teor e composição dos elementos, etc.). Essas informações são convertidas em um sinal de vídeo e mostradas em um tubo de raios catódicos como uma imagem de varredura. No caso de filmes o MEV é capaz de evidenciar a morfologia dos grãos, bem como outras características relacionadas à estrutura do composto [91].

A técnica foi empregada nesse trabalho com a função de determinar a porosidade, evidenciar a sinterabilidade dos filmes de anodo e contribuir na determinação da contigüidade de poros, YSZ e NiO nos mesmos. As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico JEOL modelo JSM-840A sob as seguintes condições: tensão de aceleração de 15 kV, intensidade do feixe de elétrons de  $6 \cdot 10^{-11}$  A e corrente de 10 nA. A espessura média dos filmes também foi determinada por MEV sob essas mesmas condições de análise.

### **III. 1. 6 – Microanálise**

A microanálise eletrônica é baseada na medida da energia de raios X característicos emitidos de uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe de elétrons. Esses raios X e seus comprimentos de onda estão diretamente relacionados ao número

atômico dos átomos bombardeados e podem identificar o elemento que está emitindo a radiação.

São utilizados dois tipos de espectrometria por raios X: por dispersão de energia (EDS) e por dispersão por comprimento de onda (WDS). Os sistemas EDS e WDS podem ser considerados complementares. O EDS possibilita a observação todo o espectro de raios X de modo simultâneo, o que permite uma análise qualitativa dos constituintes principais. É um método que proporciona análises rápidas e precisas de elementos químicos presentes na amostra, sem provocar alterações em sua constituição química. O detector usado neste equipamento é sólido (silício, por exemplo).

Por sua vez o WDS é feito depois da varredura qualitativa do EDS, com o objetivo de determinar se existe sobreposição de picos que estão além da capacidade de resolução da análise por EDS. Um espectrômetro WDS consiste de um monocromador de cristal curvo, um detector e um analisador mono-canal (analisador de altura de pulso - PHA).

A amostra, o cristal e o detector estão num mesmo círculo (círculo de Rowland). Os raios X emitidos pela amostra são analisados pelo monocromador, refletidos e focalizados na janela do detector, sendo sua intensidade medida após discriminação no analisador de altura de pulso. A dispersão dos diferentes comprimentos de onda obedece a lei de Bragg ( $n\lambda=2d\sin\theta$ ). Para a dispersão de toda a faixa do espectro de raios X são necessários diferentes cristais, com diferentes espaçamentos [92].

As análises de EDS, WDS e mapa de elementos dos filmes anódicos, foram realizadas em uma microsonda JEOL modelo JXA-8900RL. As condições de análise foram: tensão de aceleração de 15 kV, corrente de 50 nA (para realização do WDS e obtenção do mapa de elementos) e 10 nA (para realização do EDS). Para aquisição das imagens cada filme foi recoberto com uma camada de ouro com o objetivo de torná-lo condutor. O Au serviu também para evitar que o carbono de recobrimento viesse a mascarar resíduos de carbono existentes na amostra.

## **CAPÍTULO IV – CARACTERIZAÇÃO DE PÓS, BARBOTINAS E FILMES DE ANODO**

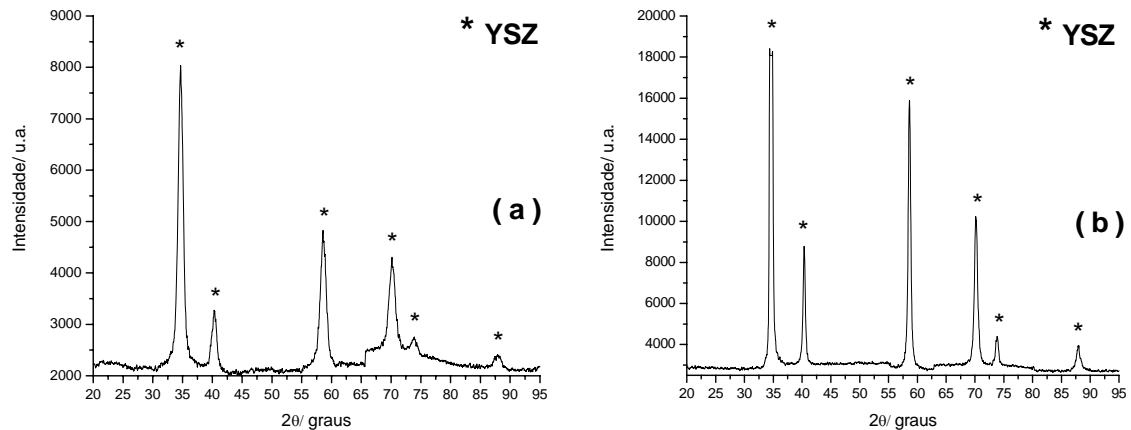
### **IV. 1 – Caracterização dos Pós, Barbotinas e Filmes**

Como visto no capítulo anterior, os pós de YSZ e os compostos NiO/YSZ800 e NiO/YSZ1000 foram caracterizados por DRX e BET. As barbotinas precursoras dos filmes anódicos foram caracterizadas por Termogravimetria (TG) e a Análise Térmica Diferencial (DTA). Os filmes foram estudados através de Microscopia Ótica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), além da Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS), Dispersão de Comprimento de Onda (WDS) e Mapa de Elementos.

Os tópicos a seguir apresentam uma descrição dos resultados obtidos a partir dessas análises, além de trazer comentários e discussões dos mesmos.

#### **IV. 1. 1 – DRX**

As fases cristalinas e possíveis fases amorfas presentes nos pós YSZ800, YSZ1000, NiO/YSZ800 e NiO/YSZ1000 foram caracterizados por DRX. A figura 22 mostra os difratogramas obtidos para os pós de YSZ.

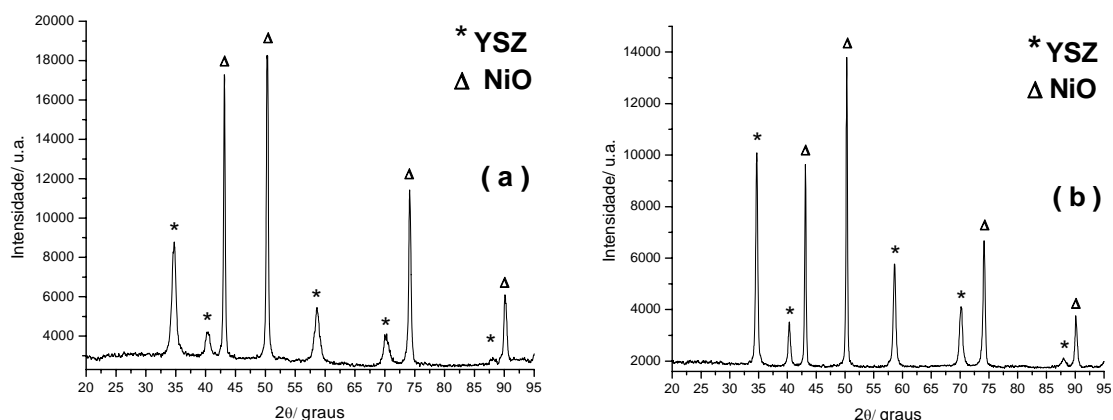


**Figura 22.** Difratogramas obtidos para o YSZ800 (a) e YSZ1000 (b).

Todos os picos presentes nesses difratogramas evidenciam somente a formação da fase cristalina da YSZ [25], indicando que nenhuma outra fase foi formada durante a síntese de ambos os pós. Isso confirma também que houve a formação de uma solução sólida e homogênea entre zircônia ( $ZrO_2$ ) e ítria ( $Y_2O_3$ ).

No difratograma (a) observa-se uma linha de base irregular relacionada à presença de fases amorfas; provavelmente devido a presença de resíduos de orgânicos não totalmente eliminados durante o processo de calcinação do pó. No difratograma (b), com picos mais bem definidos e uma linha de base regular, pode-se observar a maior cristalinidade do YSZ1000 em relação ao YSZ800, indicando uma calcinação mais efetiva a temperatura de 1000 °C.

A figura 23 mostra os difratogramas dos compostos NiO/YSZ. Neles observamos a formação da fase cristalina do NiO e da YSZ, sem a formação de nenhuma outra fase. Isso demonstra a eficiência do processo de impregnação utilizado na obtenção desses compostos.



**Figura 23.** Difratogramas dos compostos NiO/YSZ800 (a) e NiO/YSZ1000 (b).

Ainda analisando a figura 23 vemos que os picos correspondentes ao YSZ estão mais bem definidos no difratograma (b). Isso pode ser explicado se lavarmos em consideração a calcinação mais efetiva do YSZ1000, precursor do NiO/YSZ1000. Quando observamos os picos correspondentes ao NiO notamos que os mesmos têm definições bastante semelhantes em ambos os pós, só variando as suas intensidades. Essas variações podem estar relacionadas ao grau de liberdade dos átomos quanto a sua vibração, orientação preferencial do cristalito ou ainda à posição ocupada pelos átomos dentro da célula unitária.

#### IV. 1. 1. 1 – Tamanho dos cristalitos

Os valores de tamanho de cristalito de todos os pós foram calculados através da equação de Scherrer utilizando o software ORIGIN [77]. Os difratogramas usados para o cálculo do tamanho de cristalito usaram silício como padrão e não são mostrados no trabalho. Os resultados obtidos podem ser vistos na tabela 13.

**Tabela 13.** Tamanho de cristalitos para os pós de YSZ e para os compostos.

Fases cristalinas	Tamanho dos cristalitos (Å)			
	(D)			
	YSZ800	YSZ1000	NiO/YSZ800	NiO/YSZ1000
YSZ	136 ± 1	340 ± 2	166 ± 1	357 ± 1
NiO	---	---	592 ± 1	743 ± 1

Antes de qualquer consideração, é importante observar que essas variações de tamanho de cristalito nos pós de YSZ e de NiO/YSZ, são influenciadas por duas variáveis principais: a temperatura e o tempo de exposição do pó a essa temperatura.

Pelos resultados obtidos, podemos verificar que a YSZ calcinada a 1000 °C por 4 h (YSZ1000) apresenta um tamanho de cristalito maior que quando tratada a 800 °C por 8h (YSZ800). Isso indica que o efeito da temperatura de calcinação predomina em relação ao do tempo em que o pó é calcinado.

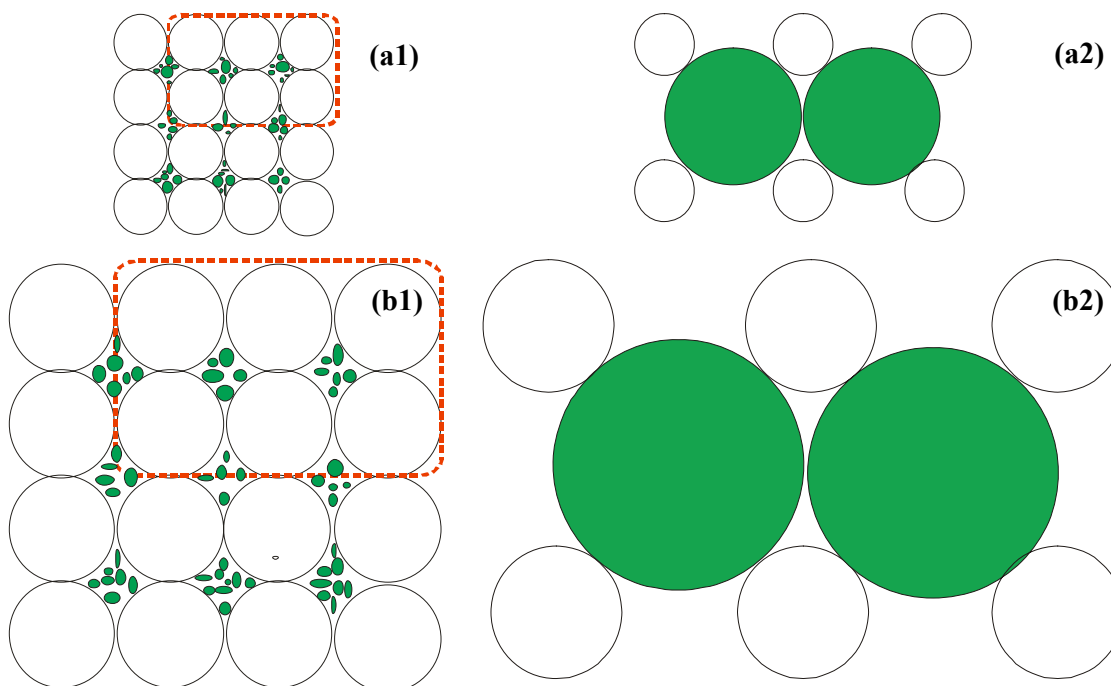
Quando comparamos o tamanho de cristalito da YSZ do YSZ800 com o do NiO/YSZ800 constatamos um acréscimo do mesmo. Esse pequeno aumento pode ser explicado pelo tratamento térmico que o NiO/YSZ800 foi submetido após a sua preparação (pré-calcinação a 280 °C por 4 horas seguida de calcinação a 800 °C por 8 horas). Como nesse caso, a temperatura máxima a que o composto e o YSZ800 foram submetidos é a mesma, a variável tempo foi o fator determinante para o aumento do tamanho de cristalito.

Nos pós YSZ1000 e NiO/YSZ1000, vemos que a variação no tamanho de cristalito foi praticamente desprezível, já que a temperatura máxima de calcinação do YSZ1000 (1000 °C) é superior à temperatura máxima de calcinação a qual o composto foi submetido após a sua síntese (800 °C). Dessa forma a variável tempo teve pouca influência sobre o crescimento do grão de YSZ no NiO/YSZ1000.

No caso do NiO, notamos que o seu tamanho de cristalito varia em relação aos dois compostos de NiO/YSZ. Apesar de ambos serem submetidos ao mesmo tratamento térmico (sendo as variáveis tempo e temperatura constantes nesse caso), o fato de o cristalito de YSZ no NiO/YSZ1000 ser maior que no NiO/YSZ800, possibilita um maior crescimento dos cristalitos de NiO, pois é maior “espaço” a ser ocupado pelos mesmos.



Isto pode ser explicado se levamos em consideração que no anodo das SOFCs o YSZ constitui a estrutura ou “esqueleto” que impede que as partículas de NiO se aglomerem formando placas [17], ou seja, quanto maior o tamanho de cristalito do YSZ maior a tendência do NiO se aglomerar formando cristalitos maiores. Os modelos da figura 24 têm por objetivo um melhor entendimento do fenômeno.

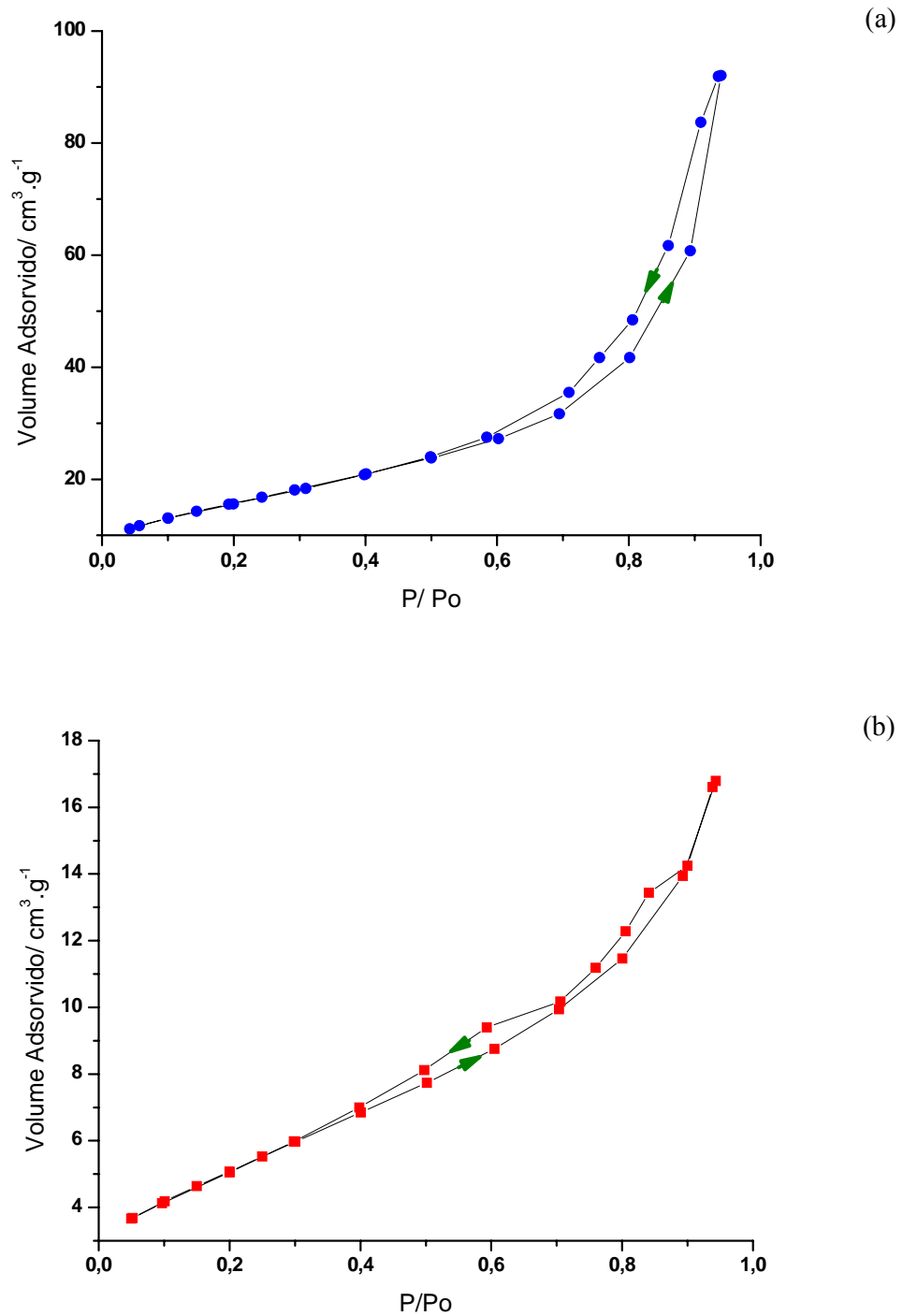


**Figura 24.** NiO/YSZ800 antes da sinterização (a1) e após a sinterização (a2) e pó de NiO/YSZ1000 antes (b1) e depois (b2) da sinterização. Em todas as imagens as esferas brancas correspondem aos cristalitos de YSZ e as cinzas aos cristalitos de NiO. As regiões circuladas em (a1) e (b1) correspondem às imagens (a2) e (b2).

Em (a1) vemos que os espaços entre os cristalitos de YSZ são menores que em (b1), com isso, após a calcinação do NiO/YSZ800 e NiO/YSZ1000 houve um maior crescimento dos cristalitos de NiO no segundo composto, conforme visto em (b2).

#### **IV. 1. 2 – BET**

Pelo método Brunauer, Emmett and Teller (BET) foi possível comparar variáveis como área superficial, diâmetro e volume total dos poros, presentes no YSZ800 e YSZ1000. As isotermas obtidas são mostradas na figura 25.



**Figura 25.** Isothermas de adsorção e dessorção obtidas para os pós YSZ800 (a) e YSZ1000 (b).

Nelas o sentido das setas indicam a curva de adsorção (curva ascendente) e a curva de dessorção (curva descendente).

A tabela 14 traz os valores da área superficial específica ( $A_{BET}$ ), diâmetro médio dos poros ( $d_p$ ) e volume total dos poros obtidos por adsorção gasosa para os pós de YSZ. Os valores da constante C também são mostrados.

**Tabela 14.** Valores de área superficial, diâmetro médio dos poros, volume total dos poros e da constante C para os pós YSZ 800 e YSZ1000.

<b>Amostras</b>	<b><math>A_{BET} / m^2 \cdot g^{-1}</math></b>	<b><math>d_p / \text{Å}</math></b>	<b><math>V_t / 10^{-3} cm^3 g^{-1}</math></b>	<b>Constante C</b>
YSZ800	57	100	142	85
YSZ1000	19	56	26	66

Incerteza: 5%

Pelo estudo das isotermas e da tabela, vemos que os pós analisados podem ser classificados como mesoporosos e macroporosos. A mesoporosidade é evidenciada pelos valores de  $d_p$ , que se encontram entre 20 e 500 Å. A macroporosidade está relacionada ao formato das isotermas que é semelhante ao da curva III (item III.1.2), que tem como uma de suas classificações ser característica de sólidos macroporosos.

Ainda analisando a tabela 14, observamos que o YSZ1000 sofreu um processo de densificação, visto que os valores de  $V_t$ ,  $A_{BET}$  e  $d_p$  para esse pó são menores que aqueles obtidos para o YSZ800. Esse fenômeno está relacionado à maior temperatura de calcinação à qual o YSZ1000 foi submetido. Além disso, a porosidade superior do YSZ800 pode ser confirmada pelo volume de  $N_2$  adsorvido por esse pó, conforme visto na imagem (a) da figura 25.

O valor da constante C [25] indica o grau de interação entre o adsorvente e o adsorbato, sendo que, quanto maior for esse valor maior é a interação entre eles. Os valores obtidos são coerentes, já que estes devem estar entre 50 e 300, para a maioria dos sólidos, quando se usa o nitrogênio como adsorbato [85].

#### IV. 1. 2. 1 – Tamanho médio das partículas de YSZ800 e YSZ1000

Determinados os valores da área superficial específica ( $A_{BET}$ ) para os pós de YSZ, foi possível estimar o tamanho médio de suas partículas ( $d$ ) através da equação 21 dada no item III.1.2.1.

Existe uma relação importante entre ( $d$ ) e o tamanho de cristalito desses pós ( $D$ ), já que esta relação é capaz de nos informar o grau de aglomeração do mesmo. Quanto mais a razão ( $d/D$ ) tende para 1, menor é a aglomeração, indicando que o tamanho dos grãos está bastante próximo ao do tamanho de cristalito. A tabela 15 traz os valores encontrados para ( $D$ ), ( $d$ ) e ( $d/D$ ).

**Tabela 15.** Valores de tamanho de cristalito ( $D$ ), tamanho médio de partícula ( $d$ ) e da razão tamanho de partícula/tamanho de cristalito ( $d/D$ ) obtidos para o YSZ 800 e YSZ1000.

<b>Pó</b>	<b>D (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>d (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>d/D</b>
YSZ800	0,0136	0,01729	1,2713
YSZ1000	0,0340	0,05203	1,5303

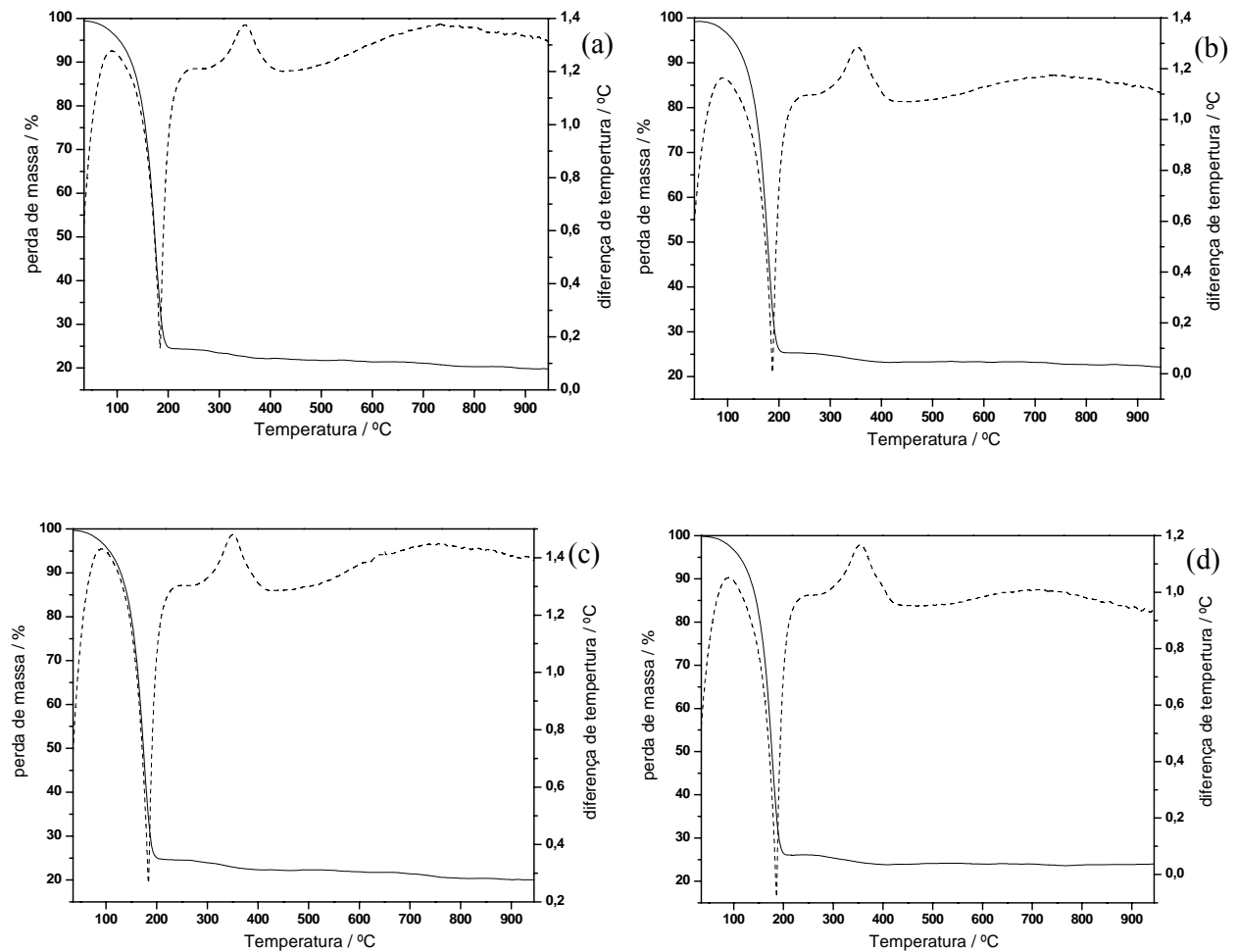
Nela vemos que o tamanho médio de partícula do YSZ800 é quase três vezes menor que do YSZ1000 e está relativamente próximo do seu tamanho de cristalito. Isso faz com que a razão  $d/D$  esteja mais próxima de 1 para o esse pó do que para o YSZ1000, indicando que o YSZ800 tem um grau de aglomeração inferior àquele encontrado para o pó calcinado a 1000 °C.

O resultado esta de acordo com o comentado a partir da tabela 14, onde vemos que o YSZ1000 sofreu um processo de densificação superior ao YSZ800.

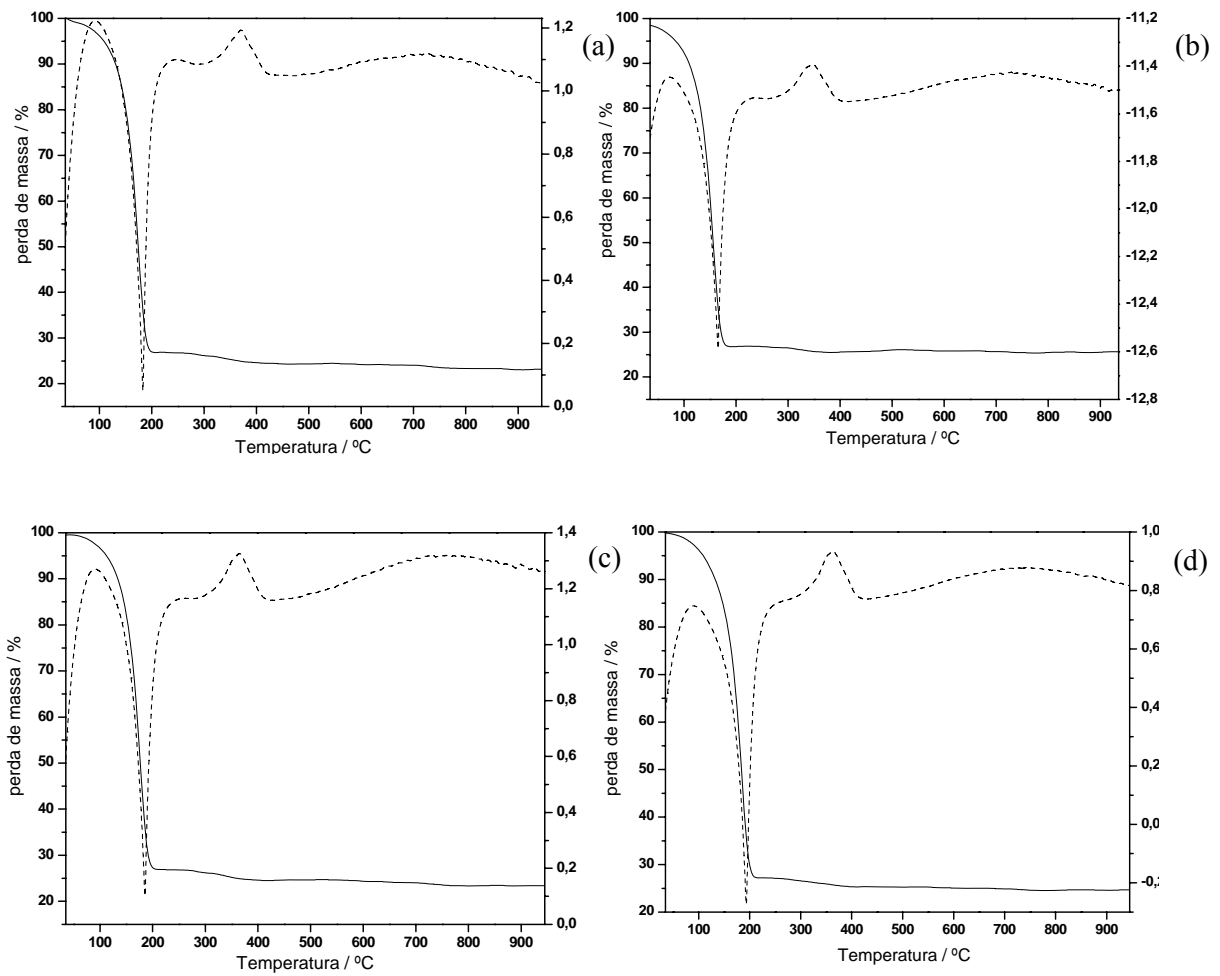
#### IV. 1. 3 – TG/DTA

Todas as barbotinas listadas na tabela 9 foram submetidas à análise de termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA). Assim, foi possível acompanhar as perdas de massa, bem como os fenômenos de absorção ou liberação de calor

relacionados a essas perdas. As figuras 26 e 27 mostram os resultados obtidos a partir dessas análises.



**Figura 26.** Curvas TG (contínua) e DTA (tracejada) referentes as barbotinas A1 (a), A2 (b), A3 (c) e A4 (d).



**Figura 27.** Curvas TG (contínua) e DTA (tracedada) para as barbotinas B1 (a), B2 (b), B3 (c) e B4 (d).

Todas as curvas TG das figuras 26 e 27 mostram que durante o tratamento térmico das barbotinas, de 35 a 945 °C, houve perda de massa em duas etapas. Essas etapas ficam mais bem evidenciadas quando observamos as curvas da DTA e constatamos que a primeira perda está relacionada a processos endotérmicos (pico voltado para baixo) enquanto a segunda a processos exotérmicos (pico voltado para cima).

Para um melhor entendimento do que está ocorrendo foram realizadas análises de TG e DTA dos componentes orgânicos puros presentes nessas suspensões. A tabela abaixo traz as faixas de temperaturas em que ocorre a decomposição total desses reagentes.

**Tabela 16.** Faixa de temperatura de decomposição dos componentes orgânicos puros constituintes da barbotina.

<b>Componente</b>	<b>Faixa de decomposição (°C)</b>
Etileno glicol	60 - 225
Óleo de peixe (MFO)	207 - 550
Triton X-100	50 - 486
Polimetilmetacrilato (PMMA)	50 - 600

As tabelas 17 e 18 trazem as percentagens de perda de massa (% massa) ocorridas nas etapas endotérmica e exotérmica para as barbotinas das séries A e B. Os intervalos de temperatura nos quais essas perdas ocorreram também são mostrados.



**Tabela 17.** Perdas de massa ocorridas na decomposição térmica dos componentes orgânicos das barbotinas A1, A2, A3 e A4 e a faixa de temperatura em que as perdas ocorreram.

	Barbotina A1		Barbotina A2		Barbotina A3		Barbotina A4	
	Processo endotérmico	Processo exotérmico	Processo endotérmico	Processo exotérmico	Processo endotérmico	Processo exotérmico	Processo endotérmico	Processo exotérmico
Temperatura/ °C (TG)	51-199	223-945	43-214	243-945	46-212	263-945	37-216	258-945
% massa (TG)	74	4	74	3	75	4	74	2

**Tabela 18.** Perdas de massa ocorridas na decomposição térmica dos componentes orgânicos presentes nas barbotinas B1, B2, B3 e B4 e a faixa de temperatura em que as perdas ocorreram.

	Barbotina B1		Barbotina B2		Barbotina B3		Barbotina B4	
	Processo endotérmico	Processo exotérmico	Processo endotérmico	Processo exotérmico	Processo endotérmico	Processo exotérmico	Processo endotérmico	Processo exotérmico
Temperatura/ °C (TG)	29-211	258-945	35-198	236-945	49-219	252-945	29-226	236-945
% massa (TG)	74	4	73	1	73	3	73	2

Na tabela 17 o intervalo médio de temperatura no qual ocorreu a primeira perda (processo endotérmico), foi de 44 – 210 °C com perda média de massa de 74 %. Comparando os valores de temperatura com aqueles mostrados na tabela 16, podemos concluir que possivelmente essa etapa envolve a decomposição parcial do EG, MFO, Triton X-100 e PMMA. O intervalo médio da segunda perda foi de 247 – 945 °C com percentagem média de perda de 3 %. Comparando novamente esse intervalo com os da tabela 16, vemos que o EG, MFO, triton X-100 e o PMMA se decompõem totalmente.

É bom ter em mente que os valores de temperatura mostrados na tabela 16 correspondem a faixas de temperatura observadas para compostos puros.

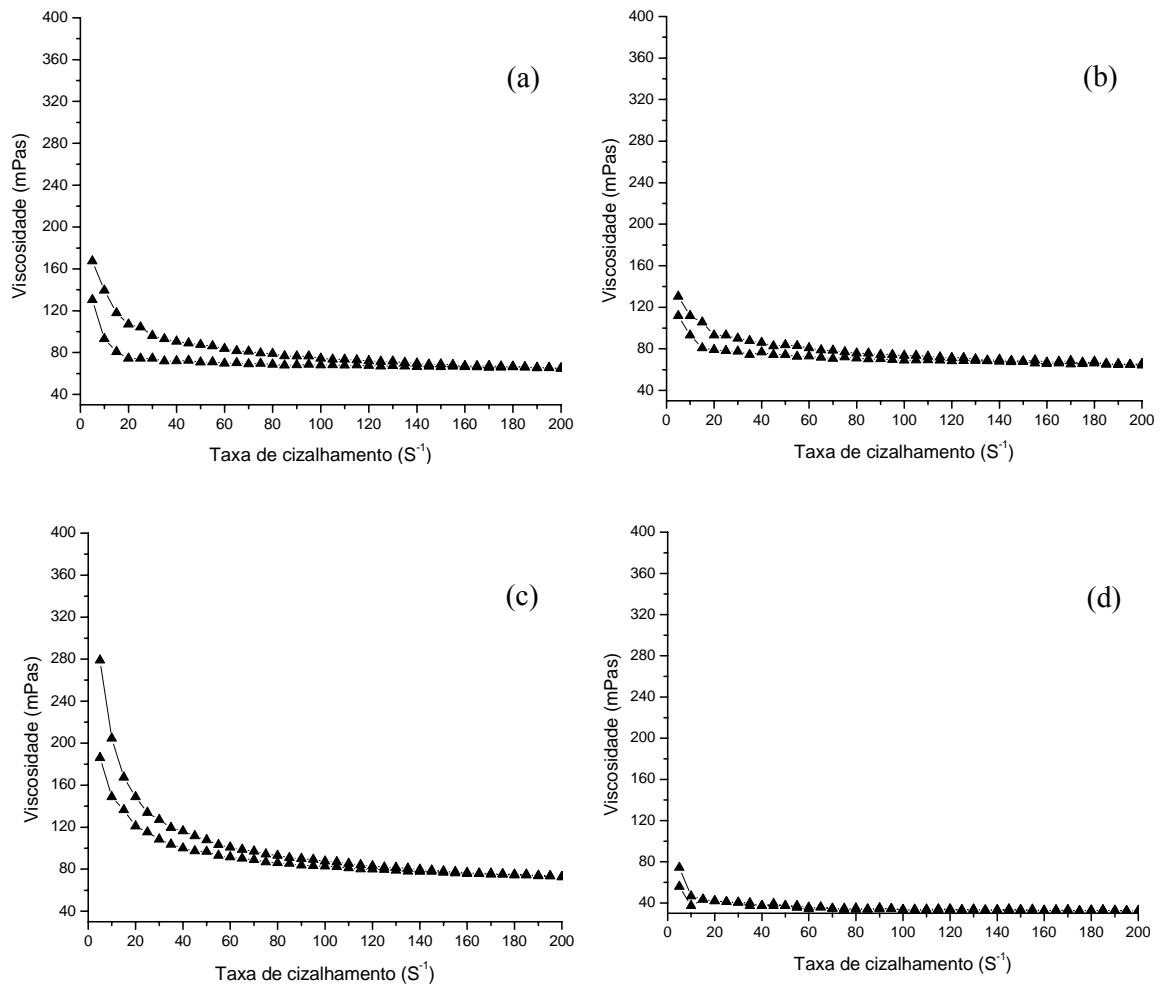
Como os intervalos médios em que ocorreram as duas perdas para as barbotinas B1, B2, B3 e B4 foram de 36 – 213 °C (processo endotérmico) e 245 – 945 °C (processo exotérmico) com perdas de massa de 73 % e 3 % em média, a análise do que ocorre em cada etapa é idêntica a descrita anteriormente.

Para finalizar esse tópico é importante observar que todas as curvas TG e DTA são referentes a suspensões com mesma composição química, o que explica a semelhança entre elas.

#### **IV. 1. 4 – Reologia**

A análise reológica das barbotinas permitiu a investigação de como a viscosidade ( $\eta$ ) dessas suspensões varia à medida que elas são submetidas a taxas crescentes e decrescentes de cisalhamento ( $\gamma$ ).

A figura 28 mostra como a viscosidade das barbotinas A1, A2, A3 e A4 varia em função da taxa de cisalhamento e a tabela 19 traz os valores dessas viscosidades, para as taxas de 5, 200 e 5 s<sup>-1</sup>. Essas taxas foram escolhidas pois são as taxas inicial (5 s<sup>-1</sup>), intermediária (200 s<sup>-1</sup>) e final (5 s<sup>-1</sup>) empregadas na análise.



**Figura 28.** Gráficos de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as barbotinas A1(a), A2 (b), A3 (c) e A4 (d).

**Tabela 19.** Principais valores de viscosidade e taxa de cisalhamento para as barbotinas A1, A2, A3 e A4.

<b>Barbotina</b>	<b>A1</b>			<b>A2</b>			<b>A3</b>			<b>A4</b>		
Viscosidade (mPas)	130	65	167	112	64	130	186	73	279	56	33	74
Taxa de cisalhamento (s <sup>-1</sup> )	5	200	5	5	200	5	5	200	5	5	200	5

Incerteza: 1%

De acordo com a figura 28 e com a tabela 19 vemos que as viscosidades tendem a diminuir à medida que os tempos de mistura aumentam de 5 para 40 h, com exceção da barbotina A3. Essas reduções ocorrem devido ao processo de mistura e tem como causa a quebra de aglomerados porosos de partículas presentes nas suspensões. Esses tendem a manter inclusas (aprisionadas) dentro de seus poros moléculas do solvente, resultando em uma redução na capacidade de fluxo da barbotina e como consequência um aumento na viscosidade [52]. Assim, quanto maior for o tempo de mistura, mais efetiva é a quebra desses aglomerados, levando a uma maior fluidez da suspensão. Isso explica a redução de viscosidade observada nos gráficos para A1, A2 e A4.

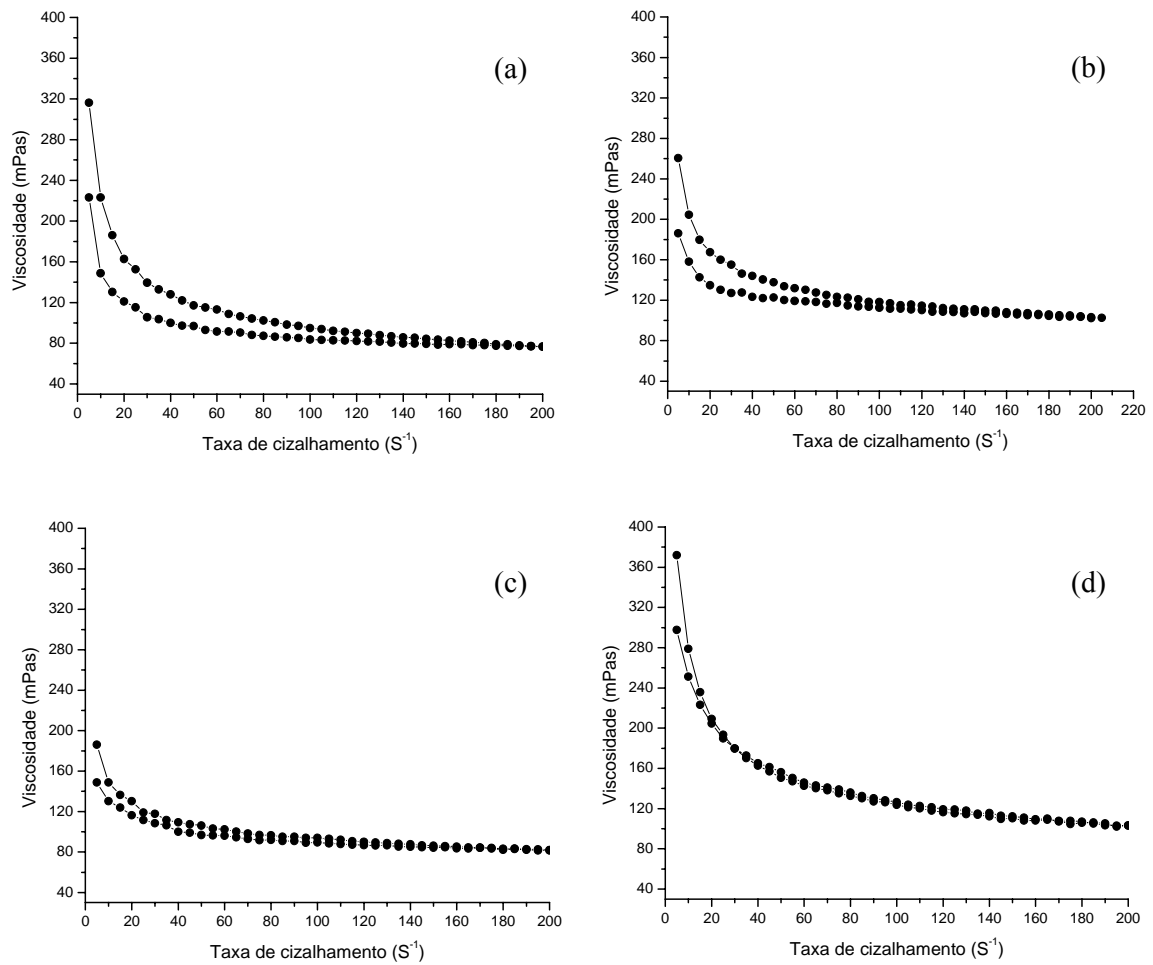
O fato da barbotina A3 ter apresentado viscosidade superior a A1 e A2, mesmo sendo submetida a um tempo de mistura superior, está possivelmente relacionado a dessorção do dispersante (MFO) da superfície das partículas do pó cerâmico quando a suspensão foi misturada por 20 h.

Quanto ao comportamento reológico dessas suspensões, podemos notar que todas as quatro exibiram um comportamento reopéxico, pois à medida que o cisalhamento vai sendo reduzido de 200 para 5 s<sup>-1</sup>, a viscosidade tende a aumentar. No entanto esse comportamento só se torna evidente na barbotina A1 a partir de aproximadamente 90 s<sup>-1</sup> e nas barbotinas A2 e A3 a partir de aproximadamente 70 s<sup>-1</sup>. A figura 28 (d) mostra que a barbotina A4 teve uma reopexia muito menos pronunciada só vista a partir de 6 s<sup>-1</sup> com o comportamento tendendo para o pseudoplástico. Essas observações mostram que o comportamento reopéxico dessas suspensões converge para o pseudoplástico à medida que os tempos de mistura das barbotinas são aumentados.

Conforme já abordado anteriormente, a reopexia é caracterizada pelo aumento da viscosidade aparente em função do tempo para suspensões submetidas a uma taxa de

cisalhamento constante. Nesse caso a estrutura dos aglomerados rompem-se com a elevação do cisalhamento porém, quando essa taxa é reduzida ocorre reaglomeração acelerada e as partículas se unem gradativamente para a formação de novos aglomerados, gerando um aumento da viscosidade.

Na figura 29 as viscosidades iniciais e finais das barbotinas B1, B2 e B3 exibiram o mesmo comportamento de A1, A2, e A4, ou seja, diminuíram com o acréscimo dos tempos de mistura. Quanto mais elevado foi o período de duração desse processo, mais efetiva foi a quebra dos aglomerados, levando a uma redução na viscosidade.



**Figura 29.** Gráficos de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as barbotinas B1(a), B2 (b), B3 (c) e B4 (d).

Na imagem (d) observamos que a barbotina B4, apresentou valores de viscosidade superiores àqueles vistos para B1, B2 e B3, mesmo sendo submetida a um tempo de mistura de 40 h. A explicação para esse fato é a mesma usada para justificar o comportamento destoante da barbotina A3, ou seja, o comportamento está relacionado a dessorção do dispersante da superfície das partículas, devido ao tempo extremamente longo de exposição ao cisalhamento. Com essas observações podemos concluir que os tempos de mistura superiores a 10 h não são adequados para serem utilizados no processo de preparação dessas suspensões.

Pela análise da tabela 20 podemos constatar que as suspensões B1, B2, B3 e B4, a exemplo das anteriores, exibiram comportamento reopéxico.

**Tabela 20.** Principais valores de viscosidade e taxa de cisalhamento para as barbotinas B1, B2, B3 e B4.

<b>Barbotina</b>	<b>B1</b>			<b>B2</b>			<b>B3</b>			<b>B4</b>		
Viscosidade (mPas)	223	77	316	186	102	260	149	82	186	298	103	372
Taxa de cisalhamento (s <sup>-1</sup> )	5	200	5	5	200	5	5	200	5	5	200	5

Incerteza: 1%

A reopexia fica evidente a partir de aproximadamente 100 s<sup>-1</sup> para B1, 60 s<sup>-1</sup> para B2, 20 s<sup>-1</sup> para B3 e 10 s<sup>-1</sup> para B4. Esse comportamento é idêntico ao visto para as barbotinas anteriores, mostrando mais uma vez que o comportamento reopéxico desaparece, permanecendo apenas o pseudoplástico à medida que são acrescidos os tempos de mistura.

Se compararmos os valores de viscosidade (ver tabelas 19 e 20) das suspensões A1 com B1 e as viscosidades de A2 com B2 veremos que essas foram maiores para B1 e B2. Isso indica que quanto maior o tamanho de partícula da YSZ (ver tabela 15) maior é a viscosidade da barbotina, já que os tempos de mistura e composição química de todas elas são idênticos. A explicação para o fenômeno está relacionada à capacidade de dispersão do óleo de peixe (MFO), que é mais efetivo em barbotinas com partículas menores. Como visto anteriormente, o dispersante deve estar adsorvido à superfície das partículas para que possa contribuir com a estabilização da suspensão. As partículas menores têm uma maior área superficial o que favorece a atuação desse componente levando à redução de

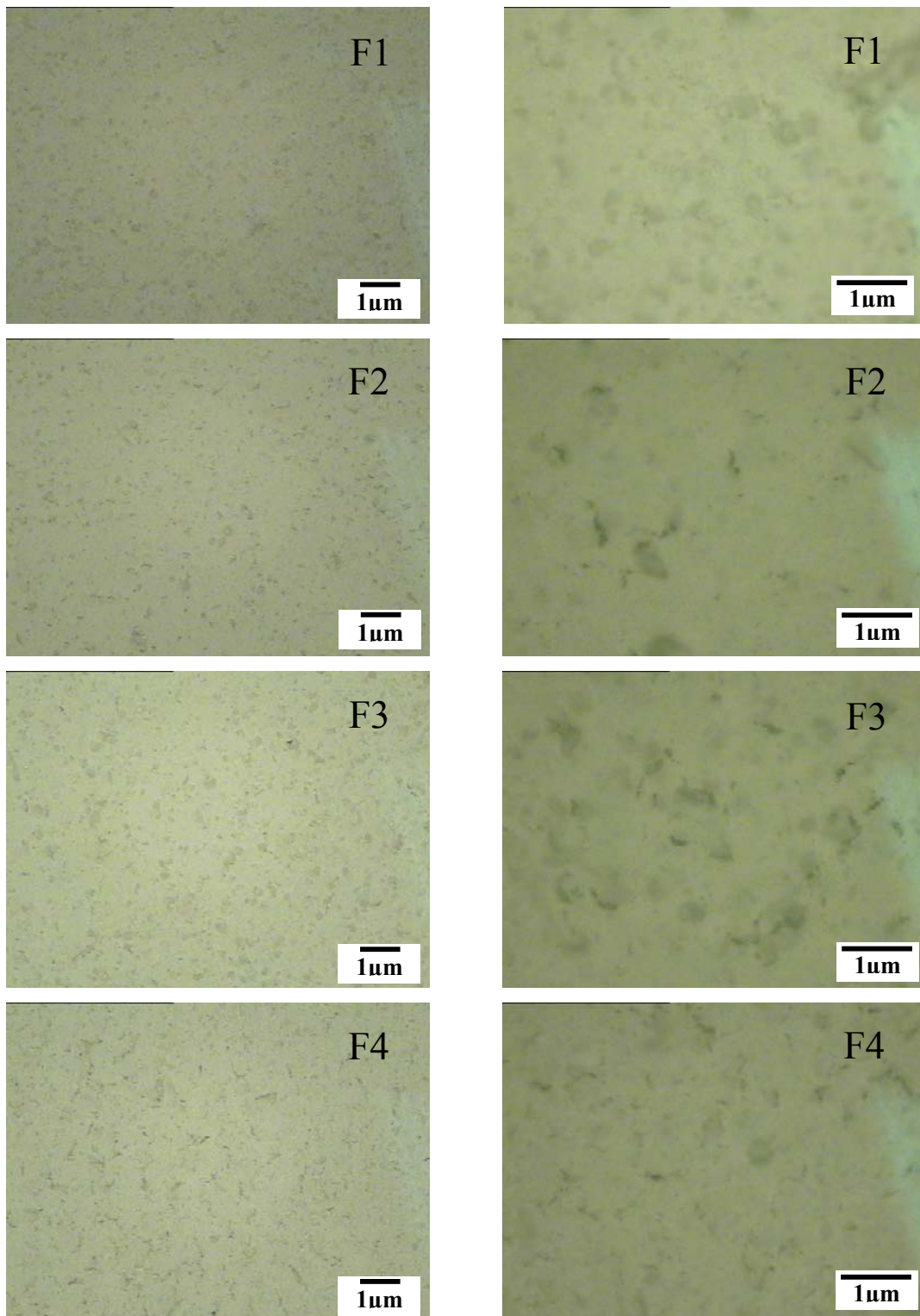
viscosidade observada. As barbotinas A3, B3 e A4, B4 não puderam ser comparadas devido aos aumentos de viscosidade observados em A3 e B4.

#### **IV. 1. 5 –MO**

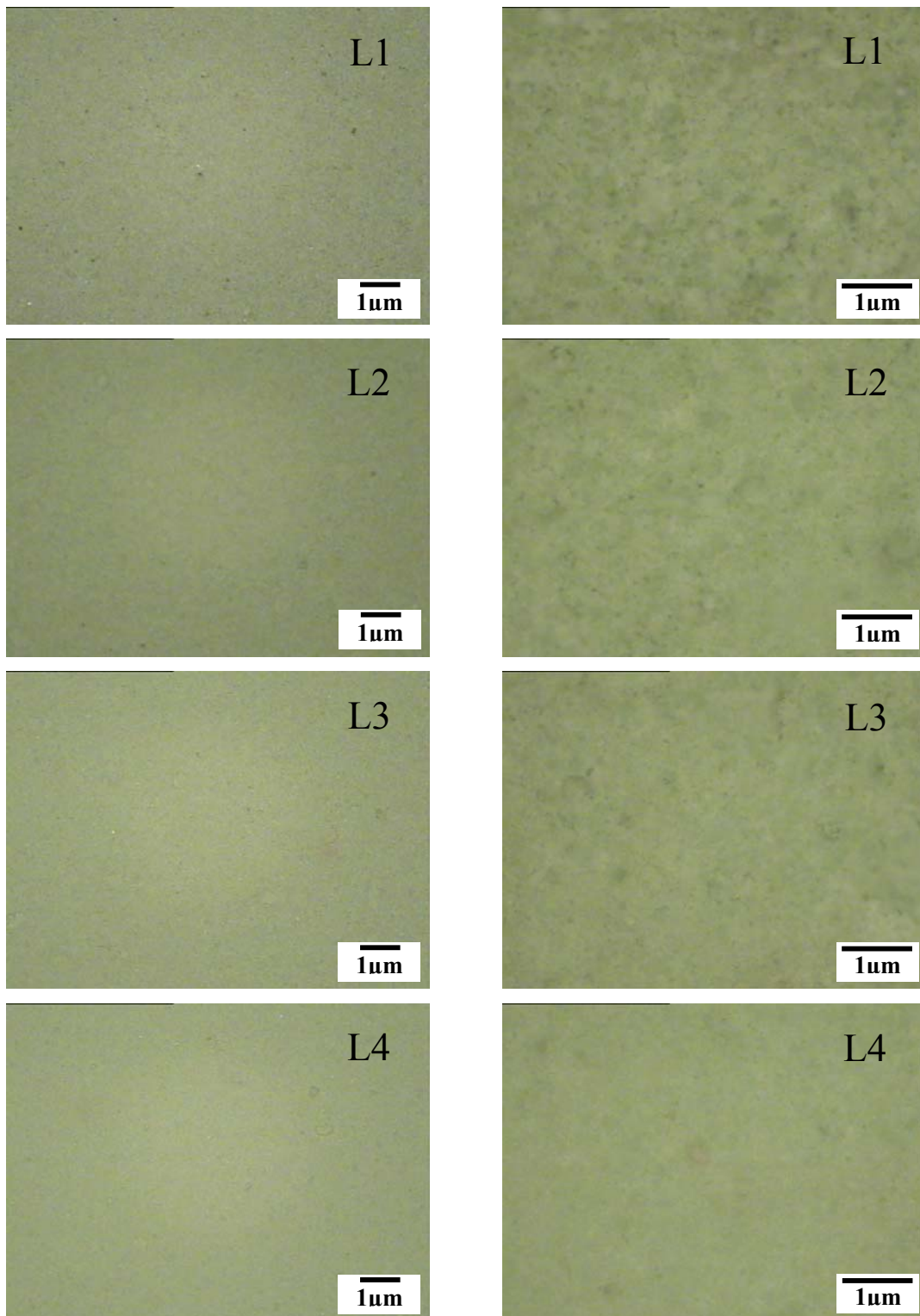
A microscopia ótica (MO) é uma técnica que possibilita visualizarmos apenas a superfície dos filmes de anodo, já que esses materiais são opacos.

As figuras 30 e 31 trazem imagens obtidas por MO, para os filmes anódicos depositados por aerografia. Os filmes obtidos das barbotinas A1, A2, A3 e A4 foram denominados de F1, F2, F3 e F4 e os produzidos a partir das barbotinas B1, B2, B3 e B4, de L1, L2, L3 e L4.





**Figura 30.** Imagens obtidas por MO dos filmes produzidos a partir das barbotinas A1, A2, A3 e A4 com aumentos de 100 X e 400 X.



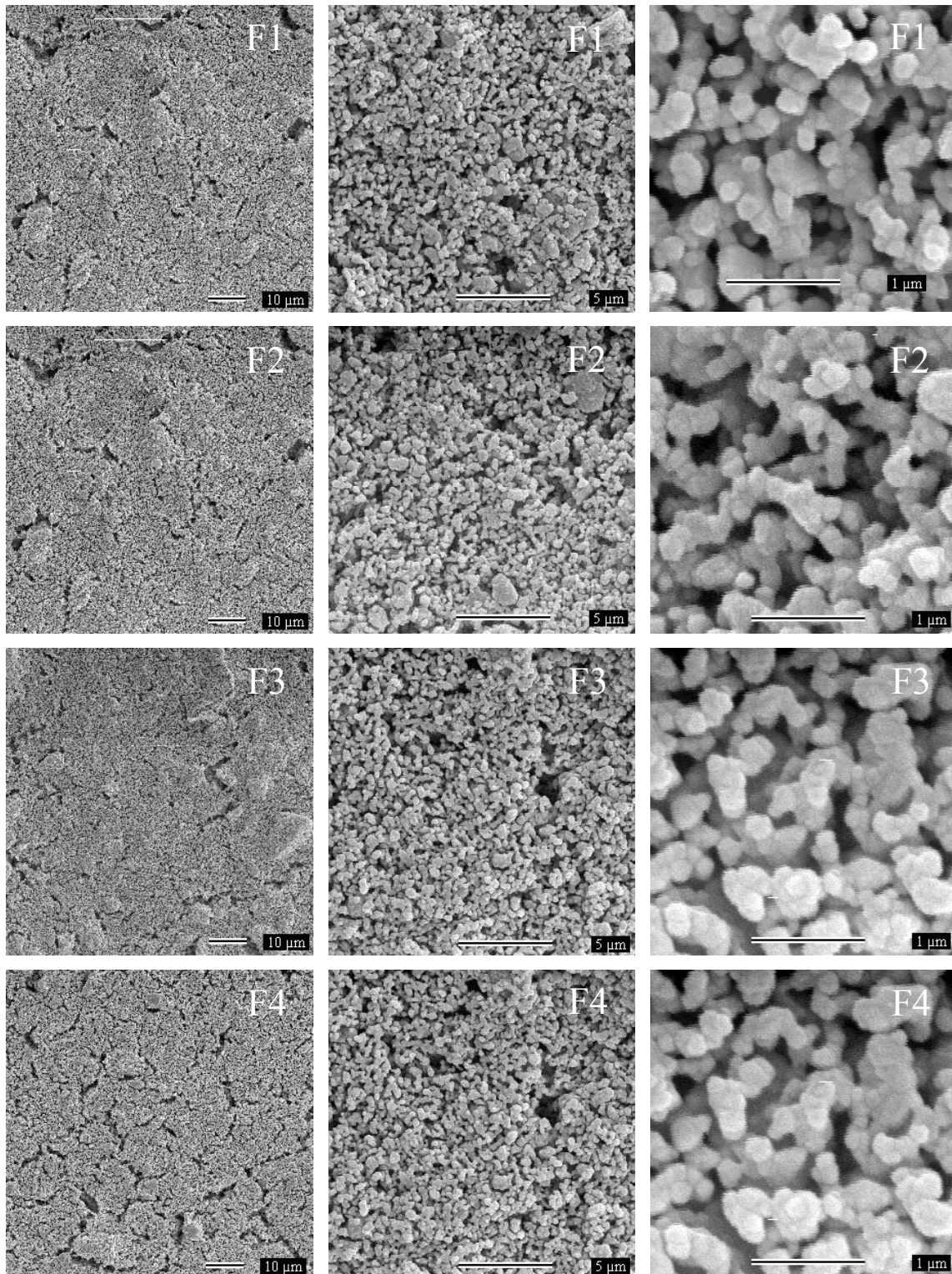
**Figura 31.** Imagens obtidas por MO para os filmes produzidos a partir das barbotinas B1, B2, B3 e B4 com aumentos de 100 X e 400 X.

Observando a figura 30 vemos que os filmes da série F apresentaram fissuras (regiões verde-escuras) em sua superfície, ocasionadas provavelmente pela saída de algum resíduo não eliminado durante a calcinação do NiO/YSZ800. Nas imagens da figura 31 essas fissuras não são observadas.

Essa é a única diferença notada entre as imagens mostradas nas duas figuras, já que todos os filmes se apresentaram homogêneos, sem trincas e sem indícios da presença de contaminantes adquiridos durante os processos de preparação, características essas indispensáveis a esses materiais [3]. As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura possibilitaram uma análise microestrutural mais detalhadas desses filmes, conforme visto a seguir.

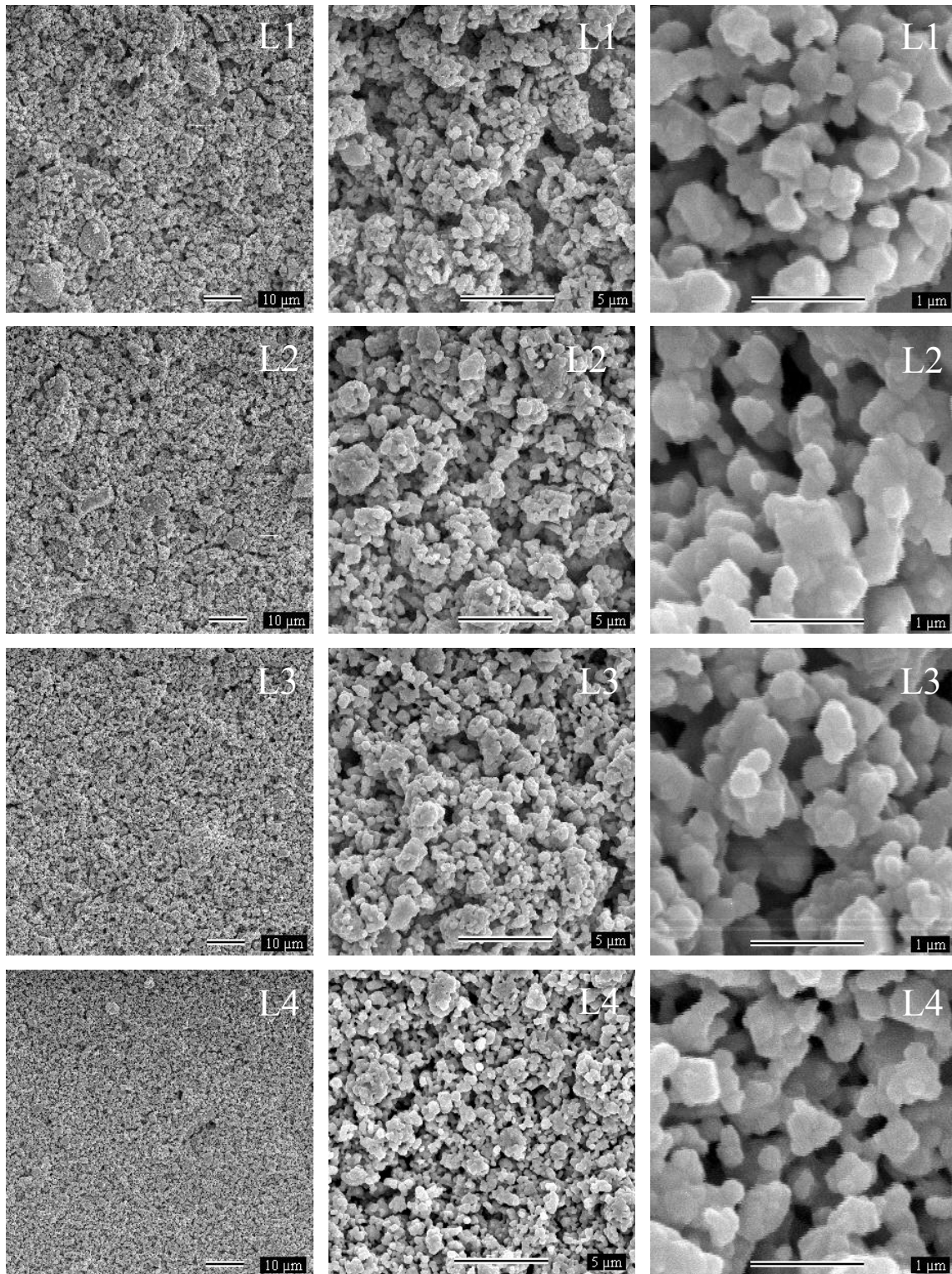
#### **IV. 1. 6 – MEV**

A homogeneidade, sinterabilidade, porosidade e contigüidades de poros YSZ e NiO dos filmes F1, F2, F3, F4 e L1, L2, L3 e L4 (a nomenclatura que identifica os filmes nesse tópico é a mesma usada na MO), foram investigadas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens obtidas são mostradas nas figuras 32 e 33.



**Figura 32.** Micrografias dos filmes da série F com aumentos de 1000, 5000 e 10000 X.





**Figura 33.** Micrografias dos filmes da série L com aumentos de 1000, 5000 e 10000 X.

As imagens da figura 32 com aumento de 1000 X mostram que, em se tratando de filmes de anodo, F1, F2, F3 e F4 apresentam-se homogêneos e sem trincas. As fissuras observadas nas imagens com aumento de 1000 X, não devem ser confundidas com trincas e são atribuídas à saída de materiais não totalmente eliminadas durante a calcinação do composto NiO/YSZ800. Todas essas observações confirmam os resultados obtidos na microscopia ótica.

Segundo as imagens da figura 33 com esse mesmo aumento, os filmes L1, L2, L3 e L4 também são homogêneos e sem trincas. No entanto as fissuras presentes no filmes da série F não são mais observadas, indicando que o tratamento térmico dos pó NiO/YSZ1000 e de seu precursor, foi mais eficiente.

A sinterabilidade dos filmes das séries F e L pode ser constatada através das imagens com o aumento de 5000 X. Nelas podemos concluir que o tratamento térmico ao qual os filmes foram submetidos foi eficaz para promover o processo de sinterização dos grãos. A morfologia desses grãos fica evidenciada nas figuras com aumento de 10000 X sendo bastante semelhantes em todos os casos, variando apenas os seus tamanhos.

Cálculos de porosidade dos filmes, foram realizados pelo tratamento das imagens obtidas por MEV com aumento de 5000 X, usando o software Quantikov [93] e os resultados podem ser vistos na tabela 21.

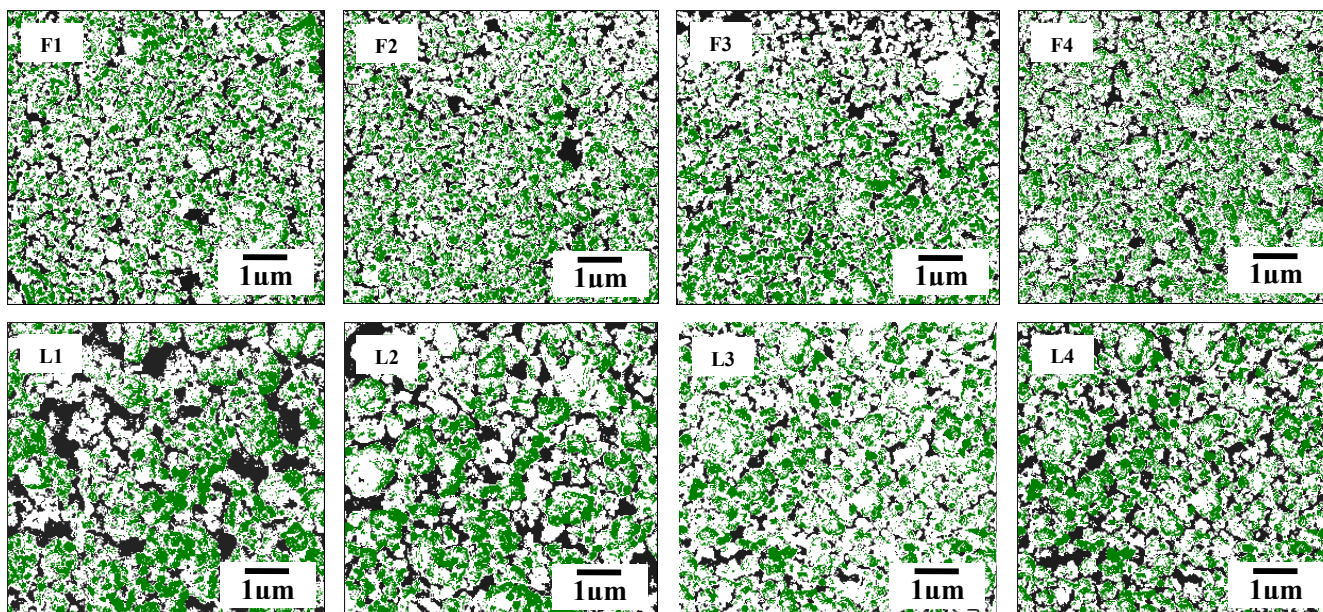
**Tabela 21.** Valores de porosidade média para os filmes de anodo.

Filme	F1	F2	F3	F4	L1	L2	L3	L4
Porosidade do filme (%)▲	19	17	19	23	27	23	22	21

▲Incerteza: 1%

Analisando esses valores para os filmes F1, F2, F3 e F4 vemos que estes tendem a permanecer praticamente os mesmos à medida que o tempo de mistura da barbotina aumenta. As observações desses valores para os filmes L1, L2, L3 e L4 indicam um comportamento semelhante. É importante observar que a porosidade desses filmes deve estar entre 20 e 40 % facilitando os processos de transferência de massa [18]. Assim, os filmes da série L possuem porosidade mais adequada. Ainda analisando as imagens das figuras 32 e 33, vemos que não houve influência significativa dos tempos de mistura sobre a microestrutura dos filmes.

A figura 34 mostra imagens com aumento de 5000 X, dos filmes das séries F e L depois de tratadas pelo Quantikov [93]. A partir dessas imagens foi possível calcular valores de contigüidade para poros YSZ e NiO.



**Figura 34.** Imagens dos filmes das séries F e L mostrando as contigüidades de poros, YSZ e NiO.

Os valores de contigüidade são mostrados na tabela abaixo. No entanto antes de avaliá-los é importante frisar que os mesmos foram calculados a partir de imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Como nesta técnica a intensidade do brilho está relacionada com a topografia da amostra, cores mais escuras irão aparecer em regiões mais profundas e, portanto podem não representar exatamente os poros. Da mesma forma uma tonalidade de brilho intenso não significa obrigatoriamente a presença de níquel. Portanto neste estudo as análises de contigüidade devem ser tomadas como iniciais sendo basicamente feitas no intuito de comprovar a aplicabilidade do método. Análises nas quais as micrografias são tratadas por microsonda analítica seriam mais apropriadas.

**Tabela 22.** Valores de contigüidade para poros, YSZ e NiO.

Filme	Valores de contigüidade		
	Poros	YSZ	NiO
F1	0,21	0,46	0,33
F2	0,22	0,48	0,31
F3	0,21	0,48	0,31
F4	0,23	0,47	0,30
Média	0,22	0,47	0,31
L1	0,23	0,50	0,27
L2	0,22	0,50	0,28
L3	0,23	0,51	0,26
L4	0,22	0,48	0,30
Média	0,23	0,50	0,28

Erro:  $\pm 0.01$

Na figura 34 as cores preta, branca e verde representam os poros, a YSZ e o NiO respectivamente. Na tabela 22 temos os valores de contigüidade (conexão) dessas três fases.

A contigüidade média dos grãos de YSZ nos filmes F é menor que para os filmes L. Isso indica que os filmes da série F são mais homogêneos pois, valores elevados de contigüidade podem indicar uma maior sinterabilidade desses grãos. Conforme visto pelos resultados do BET, o pó YSZ1000, sofreu uma maior densificação em relação ao YSZ800, confirmando os resultados aqui obtidos.

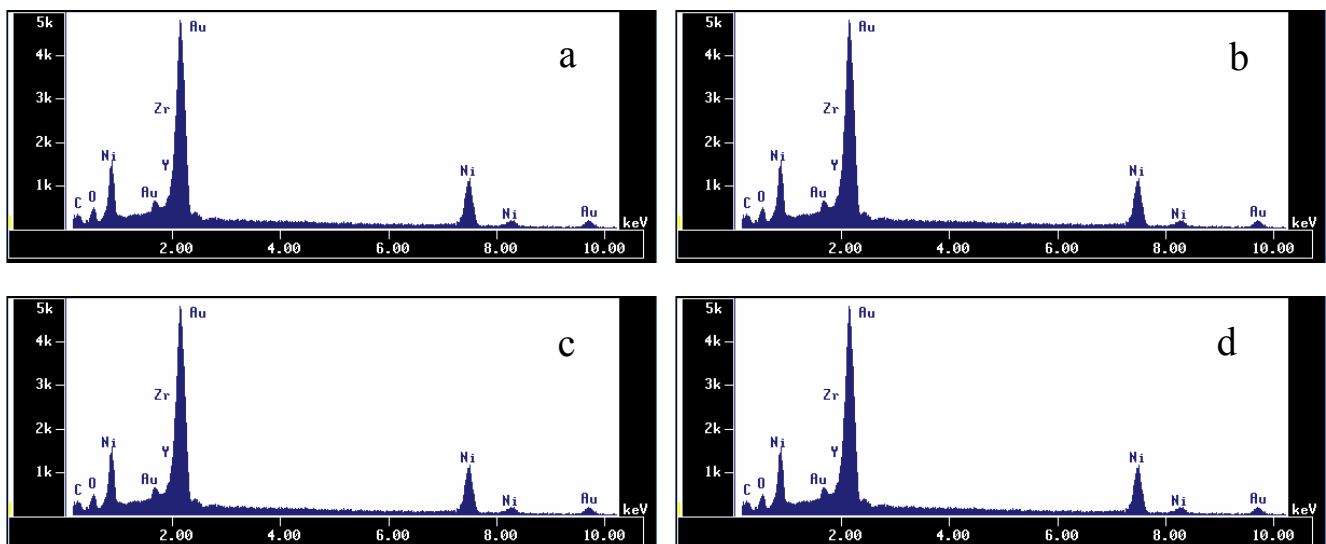
Para os grãos de NiO a contigüidade média foi maior nos filmes da série F. Esse resultado pode ser explicado se levarmos em consideração que se YSZ é o esqueleto que sustenta as partículas de NiO. Assim, quanto maior a homogeneidade dos grãos de YSZ, maior é a homogeneidade do NiO e conseqüentemente maior a sua contigüidade. As imagens da figura 34 confirmam visualmente que a conectividade do NiO nos filme F é maior que nos filmes da série L.



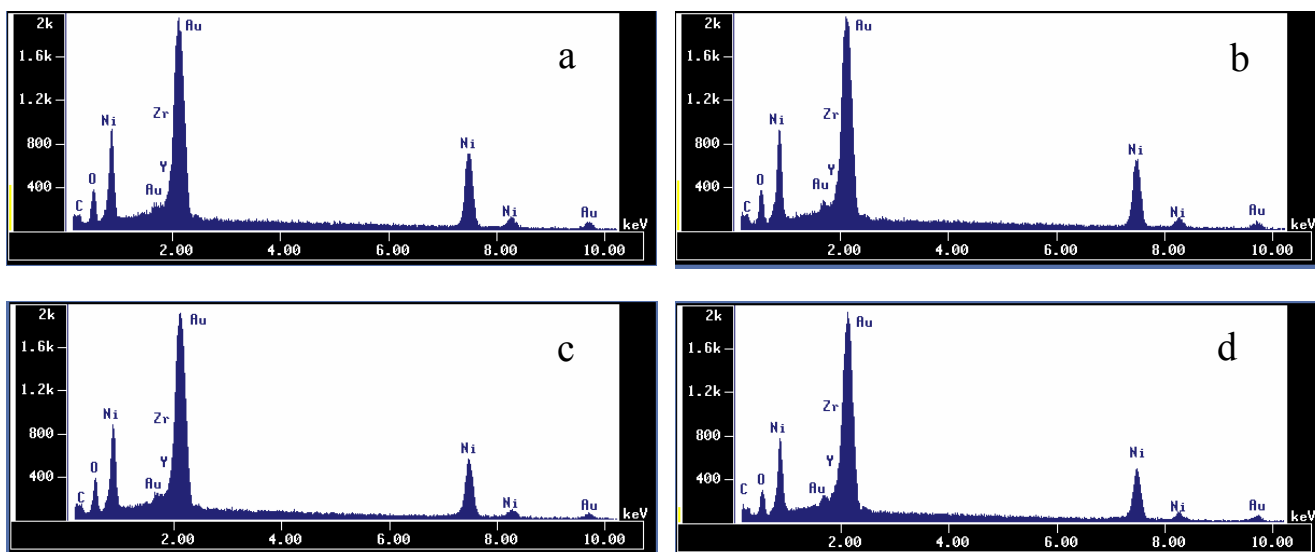
## IV. 1. 7 – Microanálise

### IV. 1. 7. 1 – EDS/WDS

Através da microanálise foi possível realizar uma análise química elementar qualitativa nos filmes anódicos (elétrons retro-espalhados) além de possibilitar pelo mapa de elementos, a verificação de como as partículas de ítrio (Y), zircônio (Zr) e níquel (Ni) estão distribuídas nesses filmes. Nas figuras 35 e 36 vemos os espectros de EDS correspondentes aos filmes das séries F e L.



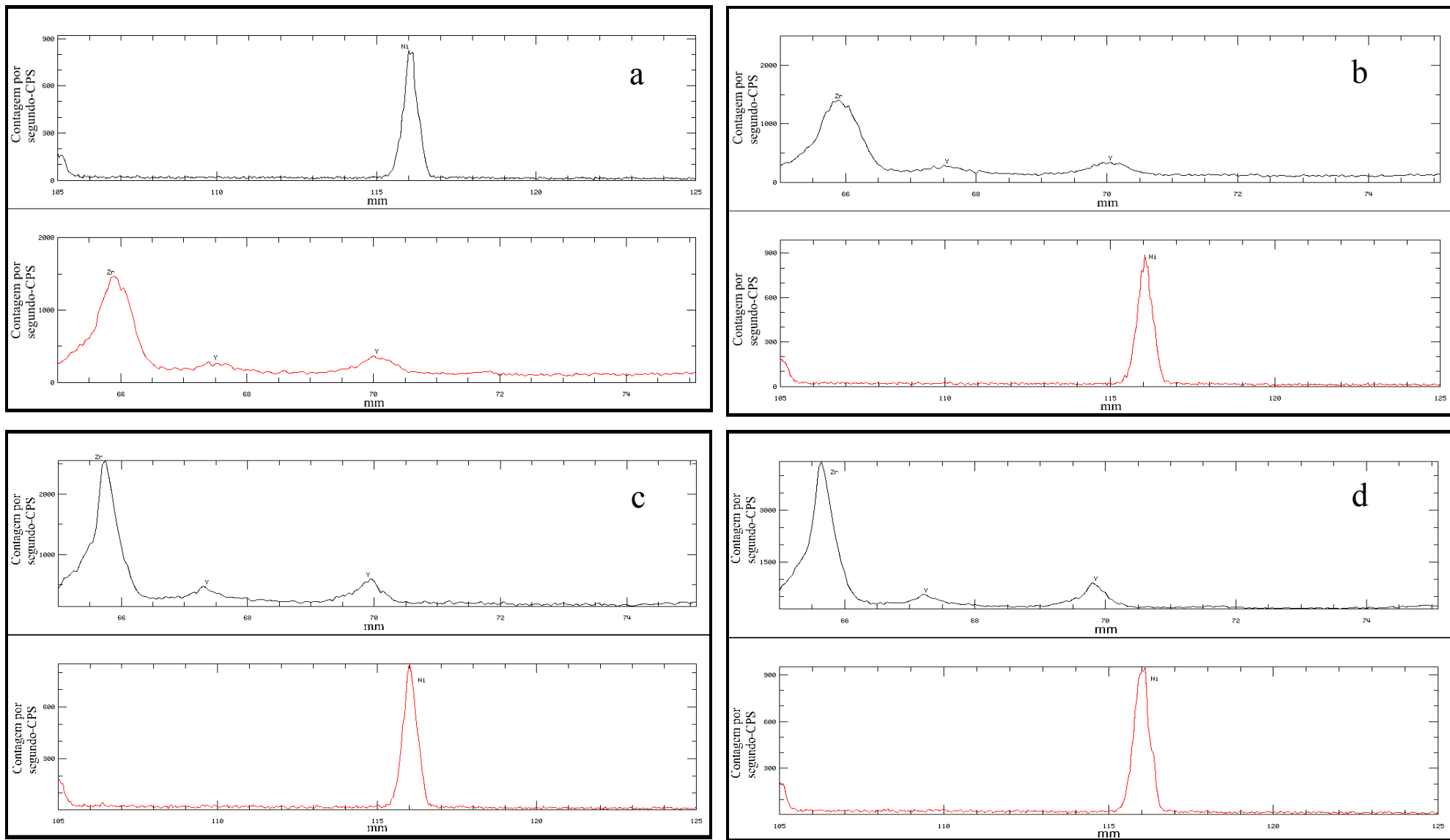
**Figura 35.** Espectros EDS dos filmes F1 (a), F2 (b), F3 (c) e F4 (d).



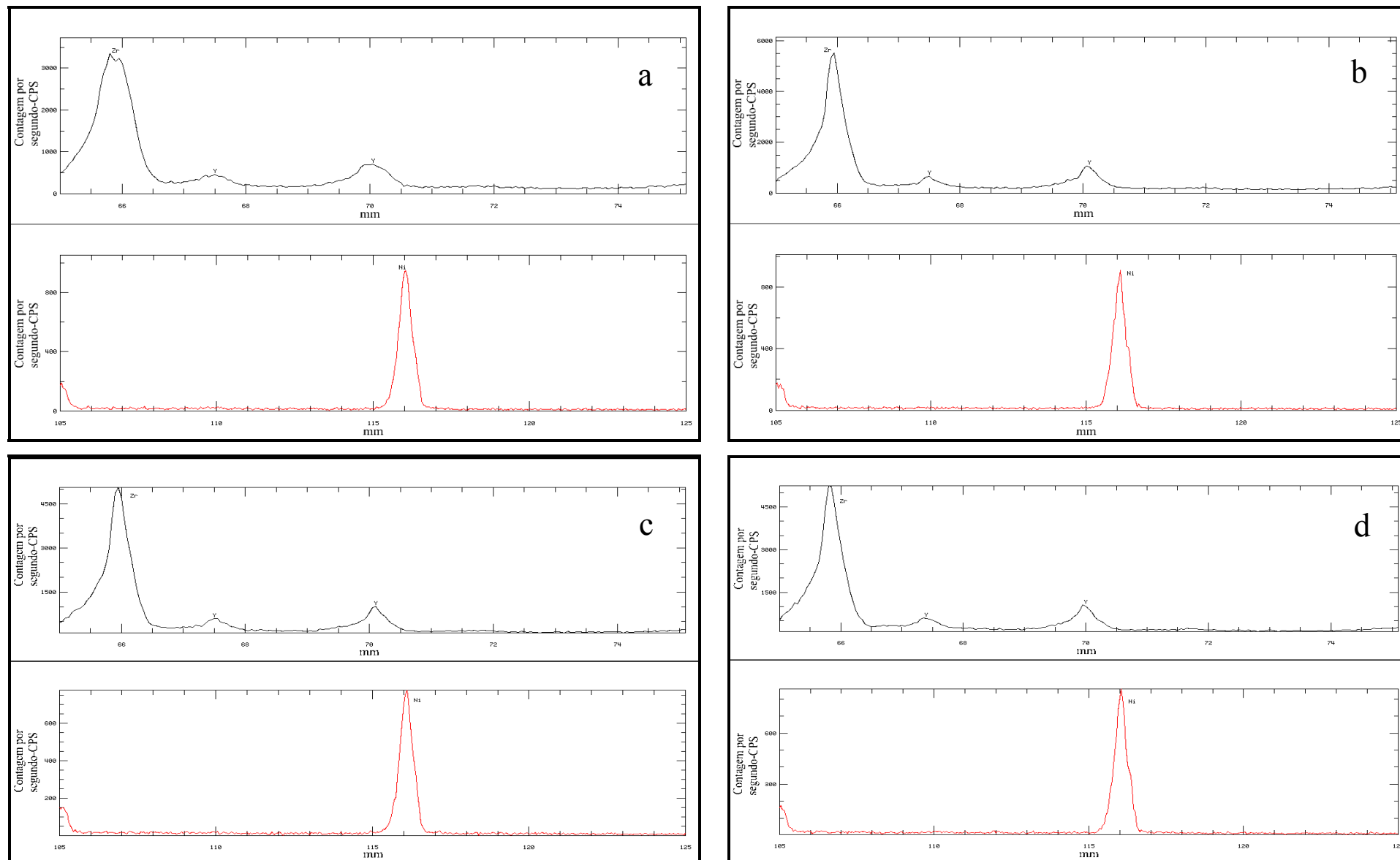
**Figura 36.** Espectros EDS dos filmes L1 (a), L2 (b), L3 (c) e L4 (d).

Pelas duas figuras pode-se observar que os elementos detectados são exatamente os mesmos para todos os filmes analisados, com os picos correspondentes ao carbono (C), oxigênio (O), níquel (Ni), ouro (Au), ítrio (Y) e zircônio (Zr) mostrados em todos os espectros. Os picos do Ni, Y, Zr e O estão relacionados à presença do óxido de níquel (NiO), óxido de ítrio (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e óxido de zircônio (ZrO<sub>2</sub>) que constituem os compostos NiO/YSZ800 e NiO/YSZ1000. O pico correspondente ao carbono indica que o processo de sinterização dos filmes, não foi suficiente para volatilizar todo o carbono oriundo dos orgânicos usados na confecção das barbotinas e pós. O Au foi usado no recobrimento dos filmes com o objetivo de torná-los condutores. Assim os picos correspondentes a esse elemento são vistos em cada um dos espectros. A vantagem de se depositar o Au ao invés do C, é que o C de recobrimento interfere na detecção do carbono não eliminado durante a sinterização.

Um problema relacionado à aplicação dessa técnica foi a sobreposição dos picos do Y, Zr e Au, já que a energia liberada na forma de raios X por esses elementos é tão próxima que está além da capacidade resolução da análise. Para que os picos, tanto do ítrio quanto do zircônio pudessem ser visualizados separadamente, não deixando qualquer dúvida da presença desses elementos, foi realizada a análise de WDS, cuja resolução é suficiente para que eles pudessem ser separados. Os espectros são mostrados nas figuras 37 e 38.



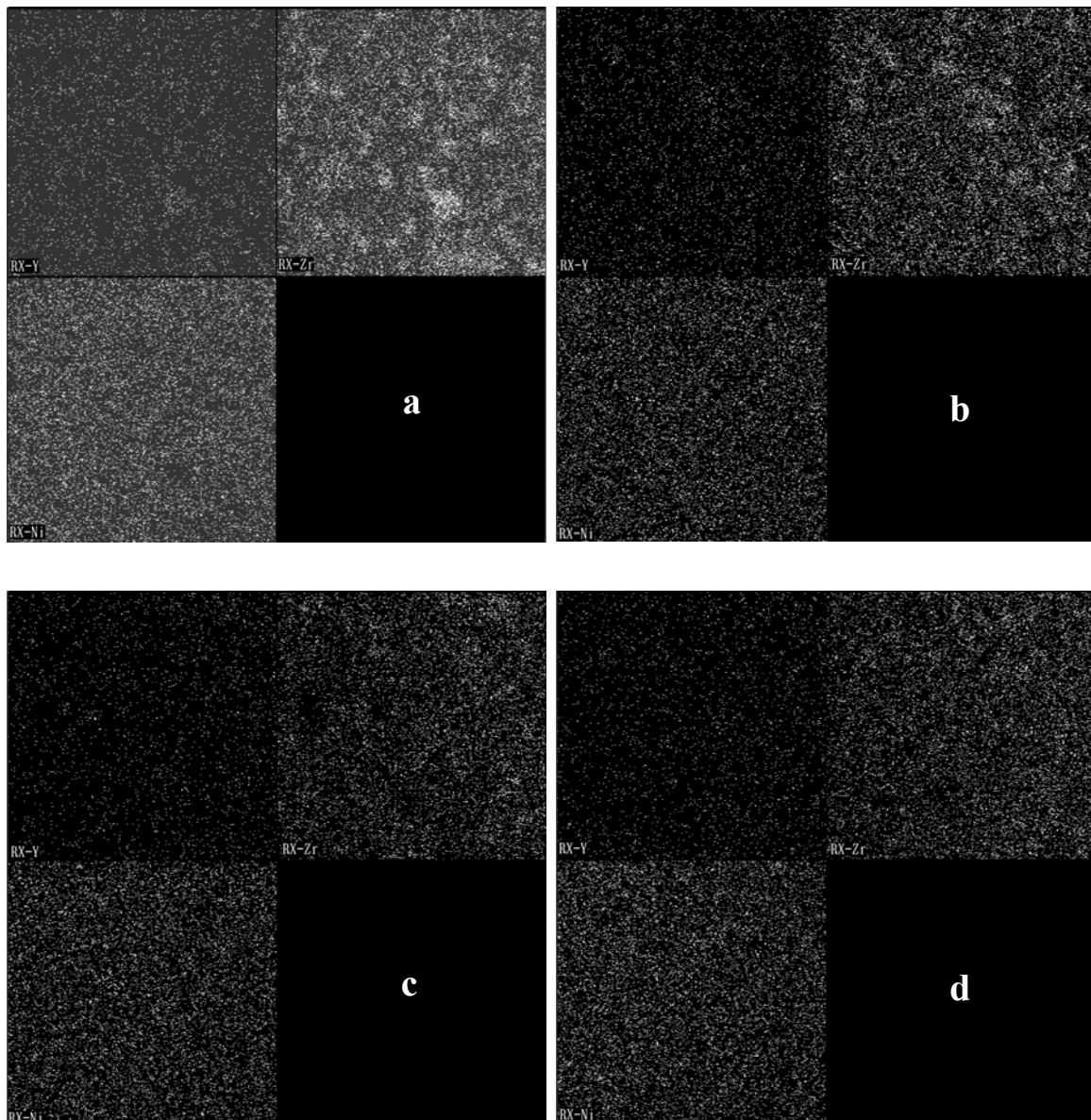
**Figura 37.** Espectros obtidos por WDS para filmes F1 (a), F2 (b), F3 (c) e F4 (d).



**Figura 38.** Espectros obtidos por WDS para os filmes de L1 (a), L2 (b), L3 (c) e L4 (d).

### IV. 1. 7. 2 – Mapa de Elementos

Na figura 39 são mostradas imagens dos filmes anódicos obtidas por microsonda, correspondendo ao mapa de raios X dos elementos ítrio (Y), zircônio (Zr) e níquel (Ni).



**Figura 39.** Mapeamento de raios X dos filmes F1 (a), F2 (b), F3 (c) e F4 (d).

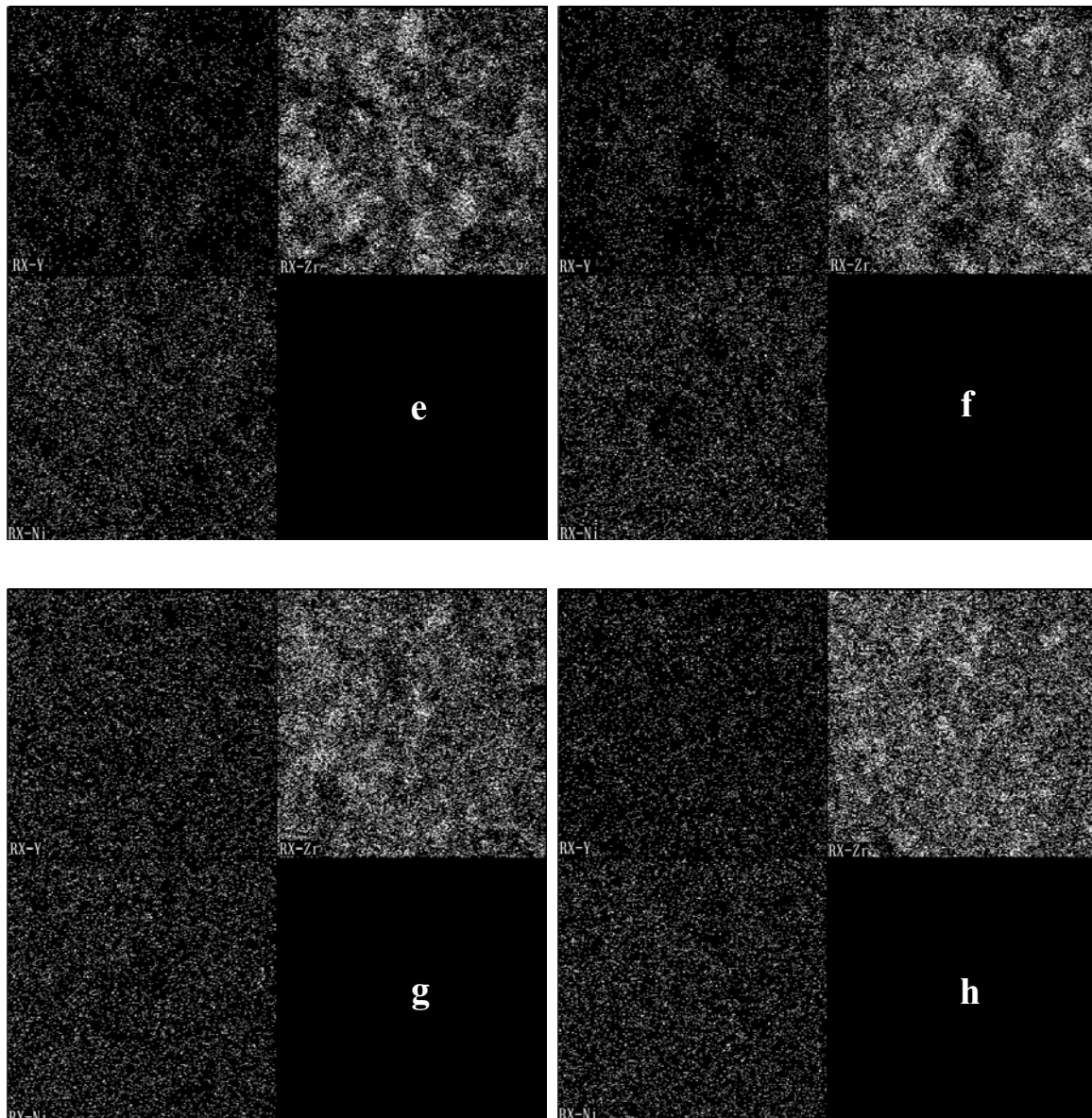
Pela análise de (a) vemos que o Y e o Zr não estão bem distribuídos no filme, com algumas regiões onde se podem notar aglomerados dos dois elementos e outras onde existem lacunas dos mesmos. Isso pode ser explicado se levarmos em consideração que a ítria ( $Y_2O_3$ ) está estabilizando a zircônia ( $ZrO_2$ ) no YSZ, assim nas regiões onde são observadas aglomerações de Zr, também é observado o mesmo comportamento para o Y.

Nas figuras (b), (c) e (d) os dois elementos continuam a apresentar aglomerados e lacunas como em (a), no entanto a melhor distribuição dos mesmos no filme é atribuída aos tempos de mistura mais elevados (10, 20 e 40h), usados na preparação das barbotinas A2, A3 e A4. Esse efeito fica ainda mais evidente se compararmos as figuras (c) e (d) com (a).

Quando comparamos somente, (c) e (d) vemos que o aumento desses tempos de 20 para 40 horas tem pouco efeito sobre a distribuição do Y e do Zr no filme, já que as imagens são bastante parecidas.

Em relação ao Ni a figura (a) mostra que este também não está homogeneamente disperso no filme, apresentando regiões de maior e menor concentração. Em (b), (c) e (d) temos uma distribuição mais homogênea, desse elemento, indicando que a sua dispersão também está relacionada aos tempos de mistura das barbotinas.

A figura 40 corresponde ao mapa de elementos dos filmes obtidos a partir das barbotinas B1, B2, B3 e B4.



**Figura 40.** Mapa de raios X dos filmes L1 (e), L2 (f), L3 (g) e L4 (h).

Quando comparamos as figuras 39 e 40 vemos que em (e), (f), (g) e (h) houve uma maior formação de aglomerados e lacunas, de átomos de Y e Zr. Isso pode ser explicado se levarmos em consideração que o YSZ1000 precursor do NiO/YSZ1000 sofreu um processo de densificação maior que o YSZ800.

Essa maior aglomeração dos grãos fez com que, o processo de mistura, para homogeneização do cerâmico na barbotina, não fosse tão eficaz quanto nos quatro

primeiros casos. Porém se observarmos a distribuição desses dois elementos nos quatro filmes, constataremos que esta melhora à medida que os tempos de mistura das barbotinas aumentam e os filmes de melhor homogeneidade são aqueles apresentados nas figuras (g) e (h). No entanto, o acréscimo do tempo de mistura de 20 para 40h não causou, como visto anteriormente, grandes diferenças na distribuição desses elementos.

No caso do níquel, também temos a formação de aglomerados e lacunas em todos os filmes. No entanto, quanto à sua distribuição nos mesmos, vemos que esta praticamente não sofreu influência dos tempos de mistura, já que não houve diferenças notáveis quanto comparamos as imagens (e), (f), (g) e (h).



## CAPÍTULO V - CONCLUSÕES

### V. I – Conclusões

Ambos os pós de YSZ e os compostos NiO/YSZ800 e NiO/YSZ1000 foram caracterizados por DRX. As análises dos pós de zircônia estabilizada com ítria confirmaram a formação de uma única fase cristalina correspondente a YSZ, além de indicar uma calcinação mais efetiva do pó à temperatura de 1000°C. As análises de ambos os compostos evidenciaram somente a formação de fases cristalinas correspondentes ao NiO e a YSZ além de uma maior cristalinidade do NiO/YSZ1000. Os cálculos de tamanho de cristalito para os pós de YSZ, indicaram que quanto maior é a temperatura de calcinação do pó maior é o crescimento do cristalito. Nos compostos, o NiO/YSZ1000 apresentou um maior tamanho de cristalito de YSZ e os cálculos mostraram que quanto maior é o tamanho de cristalito do YSZ, maior é o crescimento do cristalito de NiO. A análise de BET indicou que os pós de YSZ apresentam mesoporosos e macroporosos, além de evidenciarem uma maior densificação do YSZ1000. A razão entre os valores de tamanho de cristalito e tamanho de partícula, obtidos para esse pó confirmou esse resultado.

Pela TG foi possível estudar o comportamento térmico das barbotinas preparadas a partir dos compostos. As curvas obtidas mostram que houve perda de massa em duas etapas. Pela DTA constatou-se que a primeira perda está relacionada a processos endotérmicos enquanto a segunda a processos exotérmicos. O estudo reológico das barbotinas mostrou que todas exibiram comportamento pseudoplástico e reopéxico e que esse comportamento converge para o pseudoplástico à medida que os tempos de mistura aumentam.

As análises evidenciaram também uma redução de viscosidade inicial e final à medida que os tempos de mistura eram acrescidos e que quanto maior o tamanho de grão do NiO/YSZ, para duas barbotinas submetidas a um mesmo tempo de mistura, maior era a viscosidade. Devido a problemas de dessorção do dispersante, as barbotinas A3 e B4 apresentaram valores de viscosidade não compatíveis com os seus elevados tempos de mistura, indicando que tempos de mistura superiores a 10 h não são adequados para serem utilizados na preparação dessas suspensões.

As imagens dos filmes de anodo depositados a partir das barbotinas, obtidas por MO, revelaram que os mesmos eram homogêneos e não apresentavam trincas nem indícios da presença de contaminantes. A análise revelou também que os filmes da série F possuíam pequenas fissuras em sua superfície. Com o MEV foi possível ratificar todos esses resultados, além de possibilitar a confirmação da sinterabilidade dos mesmos. Quanto à porosidade, vimos que a mesma praticamente não variou com o tempo de mistura da barbotina precursora do filme, porém a porosidade dos filmes L foi um pouco maior que a dos filmes F.

Os valores de contigüidades obtidas para os filmes F e L mostraram que a contigüidade média de poros nesses filmes foi bastante semelhante. A contigüidade média do YSZ nos filmes L foi maior que para os filmes F devido a maior densificação sofrida pelo pó YSZ1000. Para o NiO a contigüidade média foi maior nos filmes da série F, indicando uma melhor homogeneidade dos grãos de YSZ. Através da microanálise (EDS/WDS) detectou-se a presença dos elementos O, Ni, Y e Zr, presentes no NiO/YSZ, além de C oriundo dos orgânicos usados na confecção das barbotinas e pós e do Au empregado no recobrimento dos filmes. Através do WDS confirmou-se a presença dos elementos Y e Zr pela separação de seus picos. O mapa de elementos dos filmes F mostrou que o Y, o Zr e o Ni estão mais bem distribuídos à medida que os tempos de mistura das barbotinas aumenta, e que essa distribuição é mais efetiva nos tempos de 10, 20 e 40h, apesar de esses resultados não estarem necessariamente relacionados a melhoras na contigüidade do NiO. Para os filmes L comprovou-se uma maior formação de aglomerados e lacunas de átomos de Y e Zr e repetindo o resultado anterior; a distribuição desses dois elementos melhorou à medida que os tempos de mistura da barbotina aumentaram. A distribuição do Ni nesses filmes praticamente não sofreu influência dos tempos de mistura.

Por último podemos concluir que os tempos de mistura da barbotina e o tamanho de grão do pó de YSZ influenciam a microestrutura dos filmes anódicos. Levando em consideração que os tempos de mistura superiores a 10h podem trazer problemas de aumento de viscosidade, além de um gasto excessivo de energia e tempo, podemos concluir que as barbotinas A1, A2, B1 e B2 são as mais adequadas para o preparo dos filmes. No entanto quando analisamos os valores de contigüidade de YSZ e NiO vimos que os filmes F1, F2 são os que apresentaram os melhores resultados. Dentre eles F1 se destaca como sendo o mais adequado para ser utilizado como anodo devido principalmente a sua elevada contigüidade de NiO.

## CAPÍTULO VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. STAMBOULI, A. B.; TRAVERSA, E.; Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs): A Review of an Environmentally Clean and Efficient Source of Energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **6**, 433-455, 2002.
2. GOLDEMBERG, J.; Pesquisa e Desenvolvimento na Área de Energia. *São Paulo Perspectiva*. **14**, 91-97, 2000.
3. TIETZ, F.; DIAS, F.J.; SIMWONIS, D.; STÖVER, D.; Evaluation of Commercial Nickel Oxide Powders for Components in Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of the European Ceramic Society*. **20**, 1023-1034, 2000.
4. <http://imr-opt.fb5.uni-siegen.de/mitarb/mueller/> consultado em: 19/01/2006.
5. <http://www.fce.com/site/products/sofc/timeline1.html> consultado em: 19/01/2006.
6. WENDT, H.; GÖTZ, M.; Tecnologia de Células a Combustível. *Química Nova*. **23 (4)**, 538-546, 2000.
7. CALISE, F.; DENTICE D'ACCADIA, M.; PALOMBO, A.; VANOLI, L.; Simulation and Energy Analysis of a Hybrid Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)–Gas Turbine System. *Energy*. **31**, 3278–3299, 2006.
8. FUEL CELL HANDBOOK, *U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory*, Morgantown, West Virginia, 6ed, November, 2002.
9. MARTINS, R.F.; *Estudo da Interface Anodo/Eletrólito em Pilha a Combustível de Óxido Sólido*, Belo Horizonte, Departamento de Química. Dissertação de Mestrado, 2005.
10. <http://www.nmri.go.jp/trans/Groups/mat/fuelcell/fuelcell.jpg> consultado em: 25/01/06

11. SWARTZ, S.L.; SEABAUGH, M.M.; DAWSON, W.J.; SINGHAL, S.C.; DOKIYA, M.; *Proceedings of the Sixth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-VI), Honolulu, Hawaii*, p.135, 1999.
12. NAGAMOTO, H.; CAI, Z.H.; SINGHAL, S.C.; DOKIYA, M.; *Proceedings of the Sixth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-VI), Honolulu, Hawaii*, p.163, 1999.
13. SINGHAL, S.C.; Solid Oxide Fuel Cells for Stationary, Mobile, and Military Applications. *Solid State Ionics*. **152,153**, 405-410, 2002.
14. VISCO, S.J.; JACOBSON, C.P.; DE JONGHE L.C.; in: SINGHAL, S.C.; DOKIYA, M.; (Eds.), *Proceedings of the Sixth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, The Electrochemical Society, Pennington, NY*, p. 861, 1999.
15. MINH, N.Q.; Solid Oxide Fuel Cell Technology—Features and Applications. *Solid State Ionics*. **174**, 271-277, 2004.
16. BADWAL, S.P.S.; FOGER, K.; Solid Oxide Electrolyte Fuel Cell Review. *Ceramics International*. **22**, 257-265, 1996.
17. ZHU, W.Z.; DEEVI, S.C.; A Review on The Status of Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells. *Materials Science and Engineering*. **362**, 228-239, 2003.
18. BADWAL, S.P.S.; FOGER, K.; Materials for Solid Oxide Fuel Cells, *Mater.Forum*. **21**, 187–224, 1997.
19. SINGHAL, S.C.; Advances in Solid Oxide Fuel Cell Technology. *Solid State Ion*. **135**, 305–313, 2000.
20. ZHANG, X.; OHARA, S.; MARIC, R.; MUKAI, K.; FUKUI, T.; YOSHIDA, H.; NISHIMURA, M.; INAGAKI, T.; MIURA, K.; Ni-SDC Cermet Anode for Medium-Temperature Solid Oxide Fuel Cell with Lanthanum Gallate Electrode. *J. Power Sources*. **83**, 170–177, 1999.
21. WINCEWICZ, K.C.; COOPER, J.S.; Taxonomies of SOFC Material and Manufacturing Alternatives. *Journal of Power Sources*. **140**, 280–296, 2005.
22. YAN, J.W.; LU, Z.G.; JIANG, Y.; DONG, Y.L.; YU, C.Y.; LI, W.Z.; Fabrication and Testing of a Doped Lanthanum Gallate Electrolyte Thin-Film Solid Oxide Fuel Cell. *J. Electrochem. Soc.* **149 (9)**, 1132-1135, 2002.

23. ATKINSON, A.; BARNETT, S.; GORTE, R.J.; IRVINE, J.T.S.; MCEVOY, A.J.; MOGENSEN, M.; SINGHAL, S.C.; VOHS, J.; Advanced Anodes for High-Temperature Fuel Cells. *J. Nature Materials*. **3**, 17-27, 2004.
24. CUENCA, M.M.G.; *Novel Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells*. Holanda, University of Twente. Tese de Doutorado, 2002.
25. WANG, F.H.; GUO, R.S.; WEI, Q.T.; ZHOU, Y.; LI, H.L.; LI, S.L.; Preparation and Properties of Ni/YSZ Anode by Coating Precipitation Method. *Materials Letters*. **58**, 3079–3083, 2004.
26. MAGUIRE, E.; GHARBAGE, B.; MARQUES, F.M.B.; LABRINCHA, J.A.; Cathode Materials for Intermediate Temperature Sofcs. *Solid State Ion*. **127**, 329–335, 2000.
27. GORTE, R.; PARK, S.; VOHS, J.; WANT, C.; Anodes for Direct Oxidation of Dry Hydrocarbons in a Solid Oxide Fuel Cell. *Adv. Mater*. **12**, 1465–1469, 2000.
28. RALPH, J.M.; KILNER, J.A.; STEELE, B.C.H.; Improving Gd-Doped Ceria Electrolytes for Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *Mater. Res.Soc. Symp. Proc*. **575**, 309, 2001.
29. ISHIHARA, T.; FUKUI, S.; NISHIGUCHI, H.; TAKITA, Y.; La-doped BaCoO<sub>3</sub> as a Cathode for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells Using a LaGaO<sub>3</sub> Base Electrolyte. *J. Electrochem. Soc*. **149** (7), 823–828, 2002.
30. HIBINO, T.; HASHIMOTO, A.; SUZUKI, M.; SANO, M.; A Solid Oxide Fuel Cell Using Y-Doped BaCeO<sub>3</sub> with Pd-Loaded FeO Anode and Ba<sub>0.5</sub>Pr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub> Cathode at Low Temperatures. *J. Electrochem. Soc*. **149**, 1503–1508, 2002.
31. WOODWARD, H. K.; *A Performance Based, Multi-Process Cost Model for Solid Oxide Fuel Cells, Worcester Polytechnic Institute*. Dissertação de Mestrado, 2003.
32. HART, N.T.; BRANDON, N.P.; DAY, M.J.; LAPENÃ-REY, N.; Functionally Graded Composite Cathodes for Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of Power Sources*. **106**, 42–50, 2002.
33. de FLORIO, D.Z.; FONSECA, F.C.; MUCCILLO, E.N. S.; MUCHILLO, R.; Materiais Cerâmicos para Células a Combustível. *Cerâmica*. **50**, 275-290, 2004.

34. HE, T.; LU, Z.; PEI, L.; HUANG, X.; LIU, Z.; SU, W.; Electrical Properties and Applications of  $(\text{ZrO}_2)_{0.92} (\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$  Electrolyte Thin Wall Tubes Prepared by Improved Slip Casting Method. *J. Alloys Compd.* **333**, 231–236, 2003.
35. BADWAL, S.P.S.; CIACCHI, F.T.; MILOSEVIC, D.; Scandia–Zirconia Electrolytes for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell Operation. *Solid State Ion.* **136–137**, 91–99, 2000.
36. HATCHWELL, C.; SAMMES, N.M.; BROWN, I.W.M.; Fabrication and Properties of  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  Electrolyte-Based Tubular Solid Oxide Fuel Cells. *Solid State Ion.* **126**, 201–208, 1999.
37. DU, Y.; SAMMES, N.M.; Fabrication of Tubular Electrolytes for Solid Oxide Fuel Cells Using Strontium-and Magnesium-Doped  $\text{LaGaO}_3$  Materials. *J. Eur. Ceram. Soc.* **21**, 727–735, 2000.
38. NESSARAJ, S.; RAJ, A.; PATTABIRAMAN, R.; Alternate Electrolyte Material for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *Transactions of the SAEST.* **34**, 89–96, 2001.
39. IVERS-TIFFÉE, E.; WEBER, A.; HERBSTTRITT, D.; Materials and Technologies for SOFC-Components. *J. Eur. Ceram. Soc.* **21**, 1805–1811, 2001.
40. BADWAL, S.P.S.; Stability of Solid Oxide Fuel Cell Components. *Solid State Ionics.* **143**, 39–46, 2001.
41. TSOGA, A.; GUPTA, A.; NAUOMIDIS, A.; SKARMOUTSOS, P.; *Solid State Ionics*, **234**, 4, 1998.
42. SAMMES, N.M.; TOMPSETT, G.A.; CAI, Z.; *Solid State Ionics*, **121**, 121, 1999.
43. HUANG, K.; TICHY, R.S.; GOODENOUGH, J.B.; *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 2565, 1998.
44. YAMAJI, K.; NEGISHI, N.; HORITA, T.; SAKAI, N.; YOKOKAWA, H.; *12<sup>th</sup> Int. Conf. on Solid State Ionics, Halkidiki, Grécia*, p.166, 1999.
45. <http://www.azom.com/newsletters/march2002/sofc-image1.jpg> consultado em: 21/11/2006.
46. YANG, Z.; STEVENSON, J.; SINGH, P.; Solid Oxide Fuel Cells, *Adv. Mater. Process*, **161**, 34–37, 2003.
47. TIETZ, F.; BUCHKREMER, H.P.; STÖVER, D.; Components Manufacturing for Solid Oxide Fuel Cells. *Solid State Ionics.* **152–153**, 373–381, 2002.

- 48.KRUMPELT, M.; *ANL Experience and Suggestions for SOFC Seals, SECA Core Technology Program-SOFC Seal Meeting*, July 2003.
- 49.FERGUS, J.W.; Sealants for Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of Power Sources*. **147**, 46–57, 2005.
- 50.OLIVEIRA, R.I.; STUDART, A.R.; PILEGGI, R.G.; PANDOLFELLI, V.C.; *Dispersão e Empacotamento de Partículas - Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico*. São Paulo: Fazendo Arte Editorial, 224 p., 2000.
- 51.HOTZA, D.; Artigo Revisão: Colagem de Folhas Cerâmicas.*Cerâmica*, **43**, 157-164, 1997.
- 52.SACKS, M.D.; *Principles of dispersion of powders in liquids*. São Carlos: Departamento de Engenharia de Materiais/ UFSCar, Apostila 99 p.1995.
- 53.ORTEGA, F.S; PANDOLFELLI, V.C.; SOUZA, D.P.F; RODRIGUES, J.A.; Aspectos de Reologia e da Estabilidade de Suspensões Cerâmicas. Parte I: Fundamentos. *Cerâmica*, **43**, 5-10, 1997.
- 54.ORTEGA, F.S; PANDOLFELLI, V.C.; SOUZA, D.P.F; RODRIGUES, J.A.; Aspectos de Reologia e da Estabilidade de Suspensões Cerâmicas. Parte II: Mecanismos de Estabilidade Eletrostática e Estérica. *Cerâmica*, **43**, 77-83, 1997.
- 55.MARCOS, P. J. B.; CASTRO, R. H. R.; GOUVEA, D.; Estudo de Suspensões de Zircônia e Magnésia em Etanol. *Cerâmica*. **47**, 187-192, 2001.
- 56.SHAW, D.J.; *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. London, Butherworth-Heinemann, 4 Ed., 174-209 p. 1992.
- 57.MORENO, R.; The Role of Slip Additives in Tape Casting Technology: Part I -Solvents and Dispersants. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **71 (10)**, 1521-31, 1992.
- 58.HOGG R.; Flocculation Phenomena in Fine Particle Dispersions. *Am. Ceram. Soc.* **21**, 467-481, 1987.
- 59.CESARANO, J.; AKSAY, A.; BLEIER, A.; Stability of Aqueous  $\alpha$ -Alumina Suspensions with Poly (Methacrylic Acid) Polyelectrolyte. *J. Am. Ceram. Soc.* **71(4)**, 250-255, 1988.
- 60.FUNCK, J.E.; DINGER, D.R.; *Predictive Process control of crowded particulate suspensions applied to ceramic manufacturing*. London: Kluwer Academic Publisher, 786 p. 1994.



- 61.SACKS, M.D.; KHADILKAR, C.S.; Milling and suspension behavior of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in methanol and methyl isobuthyl ketone. *J. Am. Ceram. Soc.* **66**, 488-494, 1983.
- 62.www.braseq.com.br/pdf/brookfield.pdf. consultado em: 24/11/2006.
- 63.WATANABE, K.; ISHIKAWA, M.; WAKAMATSU, M.; Rheology of Castable Refractories, *Taikabutsu Overseas*, **9**, 41-53, 1989.
- 64.YANG, M.; NEUBAUER, C.M.; JENNINGS, H.M.; Interparticle Potential and Sedimentation Behavior of Cement Suspensions. *Advanced Cement based Materials*. **5**, 1-7, 1997.
- 65.MUKHERJEE, A.; MAITI, B.; DAS SHARMA, A.; Correlation Between Slurry Rheology, Green Density and Sintered Density of Tape Cast Yttria Stabilised Zirconia. *Ceramics International*. **27**, 731-739, 2001.
- 66.SNIJKERS, F.; de WILDE, A.; MULLENS, S.; LUYTEN, J.; Aqueous Tape Casting of Yttria Stabilised Zirconia Using Natural Product Binder. *Journal of European Ceramic Society*, **24**, 1107-1110, 2004.
- 67.MISTLER, R.E.; TWINAME, E. R.; *Tape Casting theory and practice, the American Ceramic Society*, 24-25p. 2000.
- 68.MORENO, R.; The Role of Slip Additives in Tape Casting Technology: Part II -Binders and Plasticizers. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **71 (11)**, 1647-1657, 1992.
- 69.MISTLER, R.E.; Tape Casting: The Basic Process for Meeting the Needs of the Electronics Industry. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **69 (6)**, 1022-6, 1990.
- 70.RAMANATHAN, S.; KRISHNAKUMAR, K.P.; DE, P.K.; BANERJEE, S.; Powder Dispersion and Aqueous Tape Casting of YSZ-NiO Composite. *Journal of Materials Science*. **39**, 3339–3344, 2004.
- 71.HOTZA, D.; GREIL, P.; Review: Aqueous Tape Casting of Ceramic Powders. *Materials Science and Engineering*. **202 (11)**, 206-17, 1995.
- 72.GU, Y.; LIU, X.; MENG, G.; PENG D.; Porous YSZ Ceramics by Water-Based Gelcasting. *Ceramics International*. **25**, 705-709, 1999.
- 73.GHOSH, A.; SURI, A.K.; PANDEY, M.; THOMAS, S.; RAMA MOHAN, T.R.; RAO, B.T.; Nanocrystalline Zirconia-Yttria System – A Raman Study. *Materials Letters*. **60**, 1170–1173, 2006.

- 74.LIU, Y.; LAO, L.E.; Structural and Electrical Properties of ZnO-Doped 8 mol% Ytria-Stabilized Zirconia. *Solid State Ionics*, **177**, 159-163, 2006.
- 75.MORI, H.; WEN, C.; OTOMO, J; EGUCHI, K.; TAKAHASHI, H.; Evaluation of Ni and Ti-Doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Stabilized ZrO<sub>2</sub> Cermet as an Anode in High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *Applied Catalysis*. **245**, 79–85, 2003.
- 76.FINNERTY, C.M.; COE, N.J.; CUNNINGHAM R.H.; ORMEROD, R.M.; Carbon Formation on and Deactivation of Nickel-Based/Zirconia Anodes in Solid Oxide Fuel Cells Running on Methane. *Catalysis Today*. **46**, 137-145, 1998.
- 77.OriginLab. Origin Professional, versão 7.0. Northampton: OriginLab Corporation, 2002. 1 CD-ROM.
- 78.BITTERLICH, B.; LUTZ, C.; ROOSEN, A.; Rheological Characterization of Water-Based Slurries for the Tape Casting Process. *Ceramics International*. **28**, 675–683, 2002.
- 79.LENG, Y.J.; CHAN, S.H.; KHOR, K.A.; JIANG, S.P.; CHEANG, P.; Effect of Characteristics of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> Powders on Fabrication of Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of Power Sources*. **117**, 26–34, 2003.
- 80.STEIL, M.C.; *Apport de la Spectroscopie d' Impédance à l'Etude des Propriétés Electriques des Matériaux Hétérogènes : Céramiques à Base de Zircone Cubique. Saint-Etienne: Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne et Ecole Centrale de Lyon, Tese de Doutorado em Engenharia de Materiais, 137p. 1996.*
- 81.<http://aerografia.com/aerografo.html> consultado em: 27/09/2006.
- 82.BERTO, A.M.; Adequação das Propriedades de Tintas e Esmaltes aos Sistemas de Aplicação e Técnicas Decorativas Parte II: Decoração. *Cerâmica Industrial*. **5**, 7-13, 2000.
- 83.DHAHRI, J.; ZEMNI, S.; CHERIF, K.; DHAHRI, J.; OUMEZZINE, M.; GHEDIRAA, M.; VINCENT, H.; The Effect of Deficit of Strontium on Structural, Magnetic and Electrical Properties of La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2-XX</sub> MnO<sub>3</sub> Manganites. *Journal of Alloys and Compounds*, **394**, 51–57, 2005.
- 84.Crystallographica Search-Match, Version 2,0,3,0, copyright© 1996-1999, Oxford Cryosystems.
85. LOWELL, S.; SHIELDS. J. E.; *Powder Surface Area and Porosity*, 3ed, 3ª ed. Londres: Chapman & Hall, 1991.

86. GREGG, S.J.; SING, K.S.W.; *Adsorption, Surface Area and Porosity*, NY Academic Press, 2<sup>a</sup> ed., 1982.
87. LASCALEA, G.E.; LAMAS, D.G.; DJURADO E.; CABANILLAS, E.D.; WALSÖE DE RECA, N.E.; Comparative Study of Nanocrystalline  $Zr_{0.85}Ce_{0.15}O_2$  Powders Synthesised by Spray-Pyrolysis and Gel-Combustion Methods. *Materials Research Bulletin*. **40**, 2029–2038, 2005.
88. GIACOVAZZO, C.; (Ed.), *Fundamentals of Crystallography*, Oxford University Press, New York, 1992, p. 313.
89. LARSON, A.C.; VON DREELE, R.B.; General Structure Analysis System – GSAS, Los Alamos National Laboratory, copyright© 1985-2004, The Regents of the University of Califórnia, 2001, version 1.74.
90. YOSHIDA, M. I.; DE BELLIS, V. M.; *Análise térmica e suas aplicações*. Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Departamento de Química. Apostila. 2001.
91. MANNHEIMER, W. A.; SCHIMIDT, P.F.S.; VANDER VOORT, C.F.; WILLIAMS, D.B.; *Microscopia dos Materiais - Uma Introdução*, E-papers serviços editoriais, Rio de Janeiro, 221p, 2002.
92. GARCIA, L.R.A.; *Introdução à Microestrutura Eletrônica de Varredura e à Microanálise*. CNEN – Comissão Nacional de Energia Nuclear, agosto de 2001, Apostila.
93. PINTO, L. C. M., "Quantikov - Um analisador microestrutural para o ambiente Windows", Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Julho de 1996.