

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

Filipe Oliveira Pires

ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES
FINOS PARA CATODO DE PILHAS A
COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

Belo Horizonte
2009

UFMG/ICEx. DQ. 754^a
D. 441^a

Filipe Oliveira Pires

Elaboração e caracterização de filmes finos para catodo de pilhas a combustível de óxido sólido

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

Belo Horizonte
2009

***À Deus sobre todas as coisas,
aos meus pais e irmãos,
e, à Rafaela***

AGRADECIMENTOS

Agradeço, sobretudo, a Deus por ter me dado vida e força para sempre continuar.

Aos meus Pais, João Juvêncio e Maria Lucia, por sempre me apoiarem em tudo na minha vida, me dando amor, atenção, mesmo quando não merecia.

À Rafaela, minha namorada, por ter dado mais sentido à minha vida e por todo amor e atenção que me tem dedicado desde que estamos juntos.

Às minhas irmãs, Monize e Melize, por terem me suportado todos estes anos.

Ao Professor Túlio, meu orientador neste trabalho de Mestrado, por ter tido paciência e disponibilidade para tirar minhas dúvidas.

À Professora Rosana, pela co-orientação e atenção durante este trabalho.

À Cintia e Hosane, pelas conversas muito proveitosas que me ajudaram a compreender melhor todo o meu trabalho e à Rose-Marie por todo o conhecimento.

Ao Samuel, pela ajuda com problemas computacionais, e ao Charles pelo senso de humor e por muito ter me ajudado durante parte do meu Mestrado.

À Márcia pelas ótimas idéias que juntos construímos.

Aos técnicos do LaMPaC, Mariana e Thiago, por terem me ajudado tanto nas sínteses.

Ao meu amigo Marcos, pelas inúmeras dúvidas tiradas e pela paciência.

Ao Professor Rochel que permitiu os experimentos de estudos cinéticos em seu laboratório e ao Fabiano por me acompanhar e tirar minhas dúvidas.

A todos os professores do departamento de química da UFMG que contribuíram para minha formação.

Ao CNPq pela bolsa e a CEMIG pelo apoio financeiro.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo a otimização das condições de elaboração de filmes porosos de catodo para pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS), bem com o estudo de meias células catódicas e de uma célula unitária confeccionada com eletrólito espesso (1,6 mm).

Na primeira etapa foi realizado um estudo reológico para otimizar as suspensões utilizadas na deposição de filmes de catodo compósito. Nove suspensões foram preparadas (S1 a S9) com diferentes frações volumétricas de pó (Φ) de $(La_{0,8}Mn_{0,2})_{0,95}MnO_3$ (LSM)/zircônia estabilizada com itria (YSZ) 50/50 em massa e diferentes quantidades de dispersante (etilcelulose). Os resultados mostraram um melhor comportamento das suspensões S5 ($\Phi = 0,095$ e 4 % de dispersante) e S7 ($\Phi = 0,14$ e 2 % de dispersante). As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia ótica confirmaram as conclusões do estudo reológico.

A suspensão S7 foi utilizada para a confecção da Célula 1 (somente com LSM puro) e Célula 2 (adição da camada funcional). As duas meias células foram estudadas por espectroscopia de impedância e medidas de potência. A Célula 2 apresentou melhores resultados, inclusive com pouca degradação durante o funcionamento. Não foi observada uma melhora de desempenho quando foi utilizado o $La_{0,59}Sr_{0,4}CoO_3$ (LSC) (melhor condutor iônico que o LSM) como camada coletora de corrente (Célula 5) devido à incompatibilidade com o YSZ.

Os resultados mostraram também que catodos elaborados com LSM via rota citrato (Célula 2) tem melhor desempenho elétrico que aquele confeccionado com LSM via rota pechini (Célula 3) apesar da maior área superficial específica e maior atividade catalítica do último (testes catalíticos), devido à falta de homogeneidade do catodo compósito e à densificação dos grãos de LSM durante a sinterização da Célula 3.

Por fim, foi estudada uma célula unitária em eletrólito espesso (Célula 4) elaborada com catodo anteriormente otimizado e anodo preparado por outros membros do LaMPaC. Foi obtido um desempenho elétrico não satisfatório que pode ser justificado pela espessura do eletrólito (1,6 mm) e pelo fato dos outros componentes não estarem ainda otimizados.

ABSTRACT

This study aimed to improve the prepare conditions of porous films of the solid oxide fuel cell cathode (SOFC), to study cathodic half cells and to study a unit cell elaborate with a thick electrolyte (1.6 mm).

In the first stage was realized a rheological study to optimize the suspension used to deposit composite cathode films. Nine suspension were prepared (S1 to S9) with different volumetric powder fractions (Φ) of $(\text{La}_{0,8}\text{Mn}_{0,2})_{0,95}\text{MnO}_3$ (LSM) / Ytria stabilized zirconia (YSZ) 50/50 in weight and different amounts of dispersant (ethylcellulose). The results showed a better performance of the suspensions S5 ($\Phi = 0,095$ and 4% of dispersant) and S7 ($\Phi = 0,14$ and 2% of dispersant). The images obtained by scanning electronic microscopy (SEM) and optical microscopy confirmed the rheological study conclusions.

The suspension S7 was used to elaborate the Célula 1 (pure LSM) and Célula 2 (functional layer addition). The two half-cells were studied by impedance spectroscopy and power measures. The Célula 2 showed better results, even with little damage during the operation. There wasn't any improvement in performance when it used the $\text{La}_{0,59}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ (LSC) (better ionic conductor than LSM) as the current collector layer (Célula 5) due to incompatibility with the YSZ.

The results also showed that cathode prepared with LSM by citrate route (Célula 2) has better electrical performance than that made with LSM Pechini (Célula 3), despite the higher specific surface area and higher catalytic activity of the last one (catalytic tests), due to lack of composite cathode homogeneity and the LSM grain densification during Celula 3 sintering.

Finally, it was studied a thick electrolyte unit cell (Célula 4) prepared with previously optimized cathode and anode made by LaMPaC other members. It obtained an unsatisfactory electric performance that can be justified by the electrolyte thickness (1.6 mm) and because the other components are not yet optimized.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	1
1.1. Introdução	1
1.2. Princípios de funcionamento.....	2
1.3. Evolução da tecnologia de pilhas a combustível	5
1.4. Tipos de pilhas a combustível.....	7
1.4.1. Células a combustível de óxido sólido	7
1.5. Materiais utilizados em Pilhas a combustível de óxido sólido	11
1.5.1. Interconectores e selantes	11
1.5.2. Anodo.....	12
1.5.3. Eletrólito	13
1.5.4. Catodo.....	15
1.6. Objetivos.....	20
CAPÍTULO 2: SÍNTESE DE MATERIAIS E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	21
2.1. Obtenção dos pós	21
2.1.1. Rota citrato (CHOI, 2000)	21
2.1.2. Rota Pechini (CHOI, 2000).....	22
2.2. Preparo das suspensões.....	23
2.2.1. Suspensões de compósito LSM/YSZ (50/50 em massa)	23
2.2.2. Suspensões de LSM.....	25
2.3. Deposição de filmes por serigrafia.....	25
2.4. Deposição de filmes por pintura com pincel	26
2.5. Técnicas de caracterização.....	27
2.5.1. Decomposição de peróxido de hidrogênio utilizando manganitas de lantânio dopadas com estrôncio como catalisadores	27
2.5.2. Análises térmicas (SPEYER, 1994)	28
2.5.3. Difração de raios-X (CULLITY, 1978).....	28
2.5.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	29
2.5.5. Microscopia ótica	30
2.5.6. Adsorção de gases (BET) (VIEIRA, 2000)	30
2.5.7. Estudo reológico (SCHRAMM, 2006)	30
2.5.8. Espectroscopia de impedância (HUANG, 2007)	37
CAPÍTULO 3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS PÓS E VEÍCULO TERPINEOL + ETILCELULOSE	43
3.1. Análises de adsorção (BET)	43
3.2. Difração de raios-X	43
3.3. Tamanhos de cristalito.....	45
3.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	45
3.5. Estudo cinético.....	46
3.6. Outros materiais utilizados no trabalho	48
3.7. Análise térmica do veículo utilizado nas suspensões (Terpineol + etilcelulose) .	49
CAPÍTULO 4. OTIMIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES UTILIZADAS NA DEPOSIÇÃO DE CATODOS FUNCIONAIS	50

4.1. Reologia.....	50
4.1.1. Medidas de fluxo.....	50
4.1.2. Comportamento viscoelástico.....	56
4.2. Estudo microestrutural.....	63
CAPÍTULO 5: ESTUDO ELETROQUÍMICO DAS CÉLULAS 1, 2 E 5.....	67
5.1. Efeito da adição da camada funcional de catodo.....	67
5.2. Degradação da célula unitária.....	69
5.3. Célula unitária contendo catodo de LSC (Célula 5).....	73
CAPÍTULO 6: EFEITO DO TAMANHO DE GRÃOS DE LSM NA CONFECÇÃO DE FILMES DE CATODO COMPÓSITO.....	79
6.1. Caracterização reológica das suspensões.....	79
6.2. Caracterização microestrutural das amostras.....	82
6.3. Caracterização das amostras por espectroscopia de Impedância.....	83
CAPÍTULO 7: CÉLULA UNITÁRIA DE PaCOS.....	88
CONCLUSÕES.....	95
BIBLIOGRAFIA.....	97

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1.1: Esquema de uma pilha a combustível de membrana polimérica (PEMFC) (http://celulasdecombustivel.planetaclix.pt/).</i>	3
<i>Figura 1.2: Aparelho construído por Grove e batizado de bateria gasosa (THOMAS et al., 1999).</i>	5
<i>Figura 1.3. Esquema de uma pilha a combustível de óxido sólido do tipo tubular fabricada pela Siemens – Westinghouse (WILLIANS, 2002)</i>	9
<i>Figura 1.4. Esquema de uma pilha a combustível de óxido sólido fabricada pela HEXIS (ROOS, 2003).</i>	9
<i>Figura 1.5. Esquema de uma pilha a combustível de óxido sólido planar retangular (MINH, 2004).</i>	10
<i>Figura 1.6. Representação esquemática da estrutura de rede da perovskita, ABO_3.</i>	16
<i>Figura 1.7. Percolação iônica e eletrônica em um catodo composto ideal (DESEURE et al., 2007)</i>	19
<i>Figura 2.1. Diagrama da síntese do LSM via citrato.</i>	21
<i>Figura 2.2. Diagrama da síntese do LSM via Pechini.</i>	22
<i>Figura 2.3. Mecanismo de estabilização das suspensões por efeito estérico das cadeias de etilcelulose.</i>	24
<i>Figura 2.4. Equipamento utilizado na deposição por serigrafia.</i>	26
<i>Figura 2.5. Montagem para teste catalítico.</i>	28
<i>Figura 2.6. Fluxo entre duas placas paralelas.</i>	31
<i>Figura 2.7: Curva de fluxo para fluido com comportamento tixotrópico.</i>	36
<i>Figura 2.8. Resposta em corrente e potencial aplicados em função do tempo.</i>	38
<i>Figura 2.9. Análise de impedância de uma PaCOS sobre uma pequena amplitude de perturbação.</i>	38
<i>Figura 2.10. Célula Norecs.</i>	41
<i>Figura 2.11. a) Configuração de 3 eletrodos; b) Configuração de 2 eletrodos.</i>	42
<i>Figura 3.1. Difratoograma do pó de $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ citrato.</i>	44
<i>Figura 3.2. Difratoograma do pó de $(La_{0,8}Sr_{0,2})MnO_3$ citrato.</i>	44
<i>Figura 3.3. Difratoograma do pó de $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ pechini.</i>	44
<i>Figura 3.4. Imagens de MEV dos pós de LSM. a) $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ citrato; b) $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ citrato e c) $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ pechini.</i>	45
<i>Figura 3.5. Cinética da reação de decomposição de H_2O_2 utilizando-se pós de LSM como catalizadores.</i>	47
<i>Figura 3.6. Constante cinética da reação de decomposição de H_2O_2 em função da área superficial específica.</i>	48

<i>Figura 3.7. Análise térmica do veículo etilcelulose + terpineol.</i>	<i>49</i>
<i>Figura 4.1. Curvas de fluxo em taxa controlada.</i>	<i>51</i>
<i>Figura 4.2. Curvas de viscosidade das suspensões.</i>	<i>53</i>
<i>Figura 4.3. Curvas de histerese tixotrópica das suspensões S7 e S8.</i>	<i>54</i>
<i>Figura 4.4. Curvas de fluxo em modo de tensão controlada para S5 e S8.</i>	<i>56</i>
<i>Figura 4.5. Testes de oscilação da amplitude de tensão em freqüência de 1 Hz para todas as suspensões estudadas. O termo G' é o módulo de armazenamento.</i>	<i>57</i>
<i>Figura 4.6. Testes de oscilação em função da amplitude de freqüência para as suspensões com diferentes quantidades de dispersante (S1, S2 e S3). Os termos G' e G'' são os módulos de armazenamento e de perda, respectivamente.</i>	<i>58</i>
<i>Figura 4.7. Testes de oscilação em função da amplitude de freqüência para as suspensões com diferentes quantidades de dispersante (S4, S5 e S6). Os termos G' e G'' são os módulos de armazenamento e de perda, respectivamente.</i>	<i>59</i>
<i>Figura 4.8. Testes de oscilação em função da amplitude de freqüência para as suspensões com diferentes quantidades de dispersante (S7, S8 e S9). Os termos G' e G'' são os módulos de armazenamento e de perda, respectivamente.</i>	<i>60</i>
<i>Figura 4.9. Testes de oscilação em função da amplitude de freqüência para as suspensões com diferentes frações volumétricas de pó (S1, S4 e S7). Os termos G' e G'' são os módulos de armazenamento e de perda, respectivamente.</i>	<i>61</i>
<i>Figura 4.10. Testes de oscilação em função da amplitude de freqüência para as suspensões com diferentes frações volumétricas de pó (S2, S5 e S8). Os termos G' e G'' são os módulos de armazenamento e de perda, respectivamente.</i>	<i>62</i>
<i>Figura 4.11. Testes de oscilação em função da amplitude de freqüência para as suspensões com diferentes frações volumétricas de pó (S3, S6 e S9). Os termos G' e G'' são os módulos de armazenamento e de perda, respectivamente.</i>	<i>63</i>
<i>Figura 4.12. Imagens de microscopia ótica (aumentos de 100 vezes) dos filmes depositados por pintura.</i>	<i>64</i>
<i>Figura 4.13. Imagens de MEV (aumentos de 2000 vezes) dos filmes depositados por pintura.</i>	<i>64</i>
<i>Figura 4.14. Imagens de microscopia ótica (a e b) e MEV (c e d) dos filmes depositados por serigrafia.</i>	<i>65</i>
<i>Figura 5.1. Diagramas de impedância para as Células 1 e 2.</i>	<i>67</i>
<i>Figura 5.2. Diagramas Niquist da Célula 2 em função do tempo de funcionamento a $T = 800^{\circ}\text{C}$.</i>	<i>70</i>
<i>Figura 5.3. Diagramas Bode da Célula 2 em função do fluxo de hidrogênio.</i>	<i>70</i>

<i>Figura 5.4. Densidade de potência da célula em função do tempo de funcionamento.</i>	71
<i>Figura 5.5. Imagens de MEV da seção transversal da Célula 2.</i>	72
<i>Figura 5.6. Curvas de densidade de potência e potencial em função da densidade de corrente catódica para a Célula 2.</i>	73
<i>Figura 5.7. Diagramas de impedância da Célula 5 em diferentes temperaturas.</i>	74
<i>Figura 5.8. Circuito equivalente obtido dos diagramas de impedância da Célula 5.</i>	74
<i>Figura 5.9. Gráfico de Arrhenius para a resistência de polarização da Célula 5</i>	76
<i>Figura 5.10. Curvas de potencial e densidade de potência em função da densidade de corrente catódica para a Célula 5.</i>	77
<i>Figura 6.1. Curva de fluxo da suspensão S7.</i>	80
<i>Figura 6.2. Curva de fluxo da suspensão S10.</i>	80
<i>Figura 6.3. Curvas de viscosidade para as suspensões S7 e S10.</i>	81
<i>Figura 6.4. Imagens de MEV dos filmes de catodo compósito.</i>	83
<i>Figura 6.5. Diagrama de impedância, no plano Nyquist da Célula 2 e Célula 3 em pressão atmosférica a 850°C.</i>	84
<i>Figura 6.6. Circuito equivalente utilizado para simulação dos diagramas de impedância da Célula 3.</i>	84
<i>Figura 6.7. Gráfico de Arrhenius de R2</i>	86
<i>Figura 6.8. Diagrama de impedância (fase, no plano Bode) das Células 2 e 3 em pressão atmosférica (850 °C).</i>	87
<i>Figura 7.1. Célula unitária de PaCOS desenvolvida no laboratório LaMPaC...</i>	88
<i>Figura 7.2. Diagrama de impedância do catodo da célula unitária em função da temperatura com fluxo de O₂ e H₂ constantes (100 mL/min).</i>	89
<i>Figura 7.3. Diagrama de impedância (fase no plano Bode) do catodo da célula unitária em função da temperatura com fluxo de O₂ e H₂ constantes (100 mL/min).</i>	89
<i>Figura 7.4. Diagrama de impedância do catodo da célula unitária em função do fluxo de O₂ (100 mL/min H₂) a 800°C.</i>	90
<i>Figura 7.5. Diagrama de impedância da célula unitária em função da temperatura com fluxo de O₂ e H₂ constantes (100 mL/min).</i>	91
<i>Figura 7.6. Diagrama de impedância da célula unitária em função do fluxo de O₂ (70 mL/min de H₂) a 800°C.</i>	91
<i>Figura 7.7. Diagrama de impedância da célula unitária em função do fluxo de H₂ (100 mL/min O₂) a 800°C.</i>	92
<i>Figura 7.8. Diagrama de impedância do catodo, anodo e célula inteira com fluxos de H₂ e O₂ constantes (100 mL/min) a 800°C.</i>	93

Figura 7.9. Imagem de MEV da seção catodo/ eletrólito da célula unitária de PaCOS. 93

Figura 7.10. Curvas de potencial e densidade de potência da célula unitária.. 94

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.2. Condutividade eletrônica, coeficiente de expansão térmica e reatividade com eletrólitos de zircônia-ítria, de vários catodos de células a combustível de óxido sólido.	17
Tabela 2.1. Reagentes utilizados para síntese de materiais e elaboração das suspensões.	23
Tabela 2.1. Proporções mássicas dos componentes das suspensões e fração volumétrica (Φ) de pó utilizado.	24
Tabela 2.3. Tratamento térmico dos filmes de catodo.	25
Tabela 2.4. Dimensões das pastilhas e filmes depositados.	26
Tabela 2.5. Circuitos equivalentes e seus respectivos diagramas no plano Nyquist.	40
Tabela 3.1. Área superficial específica dos pós de LSM.	43
Tabela 3.2. Tamanhos de cristalitos dos pós de LSM.	45
Tabela 3.3. Tamanhos de grãos e de cristalitos para os pós de LSM.	46
Tabela 3.4. Diâmetros médios de grãos dos pós de YSZ e LSC.	48
Tabela 4.1. Parâmetros ajustados pela lei de potências e áreas de histerese tixotrópica.	51
Tabela 4.2. Porosidades dos filmes depositados por pintura e serigrafia.	66
Tabela 5.1. Resistências, densidade de potência (800 °C) e porosidades das Células 1 e 2.	68
Tabela 5.2. Valores de resistência e CPE da Célula 2 em diferentes temperaturas.	75

LISTA DE SÍMBOLOS

- PaCOS** – Pilhas a combustível de óxido sólido
- SOFC** – Solid oxide fuel cell
- LSM** – Manganita de Lantânio dopada com estrôncio
- LSC** – Cobaltita de Lantânio dopada com estrôncio
- BET** – Análise de adsorção de Gases pelo método Brunauer, Emmett and Teller
- MEV** – Microscopia Eletrônica de Varredura
- SEM** – Scanning Eletronic Microscopy
- TG** – Termogravimetria
- TPB** – Ponto de contato triplo (Triple Phase Boundary)
- YSZ** – Zircônia estabilizada com ítria
- AFC** – Alkaline fuel cell (Célula a combustível alcalina)
- PEMFC** – Proton Exchange Membrane fuel cell (Célula a combustível de membrana trocadora de prótons)
- PAFC** – Phosforic Acid fuel cell (Célula a combustível de ácido fosfórico)
- MCFC** – Melt Carbonate fuel cell (Célula a combustível de carbonato fundido)
- HEXIS** – Heat Exchanger Integrated Stack (Empilhamento com trocador de calor integrado)
- GDC** – Céria dopada com gadolinia
- SDC** – Céria dopada com escândia
- LSCF** – Cobaltita de Lantânio dopada com Ferro e Estrôncio
- ScSZ** – Zircônia estabilizada com escândia
- Φ – Fração volumétrica de pó
- G' – Módulo de armazenamento
- G'' – Módulo de perda
- f_c – Frequência crítica
- R_E – Resistência do eletrólito
- Z_p – Impedância relacionada à polarização
- R_p – Resistência de polarização
- CPE** – Elemento de fase constante
- W_s – Elemento de Warburg finito
- DTA** – Análise térmica diferencial
- DSC** – Calorimetria exploratória diferencial

CAPÍTULO 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. Introdução

Tem se ouvido falar muito nos últimos anos de problemas econômicos e ambientais decorrentes da crescente dependência dos combustíveis fósseis como fonte primária para geração de energia. Uma grande atenção tem sido dada ao problema do aquecimento global que, segundo especialistas, se deve principalmente à queima destes combustíveis. Desta forma, o interesse em pesquisas voltadas para formas alternativas de geração de energia elétrica, especialmente para as que utilizam fontes renováveis vem crescendo continuamente. Entre estas novas tecnologias podem ser citadas: micro-hidráulicas, uso de biomassa, energia eólica, células fotovoltaicas, sistemas geotérmicos e pilhas a combustível. Dentre estas, as pilhas a combustível destacam-se como uma tecnologia bastante promissora (AMADO, 2007).

A expressão “Células a Combustível” tem sido dita com bastante frequência, embora esta tecnologia ainda não esteja bem estabelecida e ainda menos tenha um mercado garantido. Cabe salientar aqui a diferença entre “Célula a combustível” e “Pilha a combustível”. Quando se diz “Célula a combustível” estamos tratando de uma célula unitária de geração de energia elétrica, porém para se obter densidades de potência consideráveis é necessário o empilhamento destas células, daí vem o termo “Pilhas a combustível”.

Pilha a combustível é um dispositivo eletroquímico que realiza a conversão de energia gerada por uma reação eletroquímica em energia elétrica, sendo um método altamente eficiente de geração de eletricidade e, em alguns casos (Pilhas a combustível de alta temperatura), de calor. Os combustíveis mais utilizados são hidrogênio e substâncias que através de reforma gerem hidrogênio, como gás natural, hidrocarbonetos, metanol e biogás.

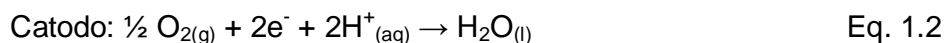
A partir de 1970 vários tipos de pilhas foram montados, inclusive com algumas empresas já testando como combustível o gás natural. Mas foi na década de 80 que ocorreu um avanço mais intenso desta tecnologia, tornando

possível a utilização, ainda em condições experimentais, de pilhas a combustível em veículos particulares e de transporte coletivo, assim como na geração de energia elétrica em larga escala. Atualmente, as pilhas a combustível têm sido empregadas em diversas áreas: em automóveis e ônibus, montados nos Estados Unidos, na Alemanha, no Canadá e Japão, onde são utilizadas pilhas a combustível com capacidade de geração de cerca de 85 kW de potência, ou em módulos estacionários montados em Nova York e Tóquio no final da década passada, com geração de 4,8 MW de potência (AMADO, 2007).

1.2. Princípios de funcionamento

As estruturas básicas de todas as pilhas a combustível são similares: compostas de dois eletrodos, separados por um eletrólito e conectados eletricamente a um circuito externo. Os eletrodos são expostos a um combustível ou a um oxidante (<http://celulasdecombustivel.planetaclix.pt/>). Para que uma pilha a combustível apresente um bom desempenho é fundamental que nos eletrodos sejam criadas interfaces entre três fases (reagentes, eletrólito e catalisador). Os eletrodos devem ter permeabilidade ao gás ou líquido a ser utilizado, ou seja, ter uma estrutura porosa, uma vez que a corrente elétrica gerada pela pilha é proporcional à área útil dos eletrodos (AMADO, 2007).

O princípio de funcionamento das pilhas a combustível é similar e para ilustrá-lo será apresentado um esquema de uma pilha a combustível de membrana polimérica (PEMFC), Figura 1.1., as reações envolvidas nessa pilha são:



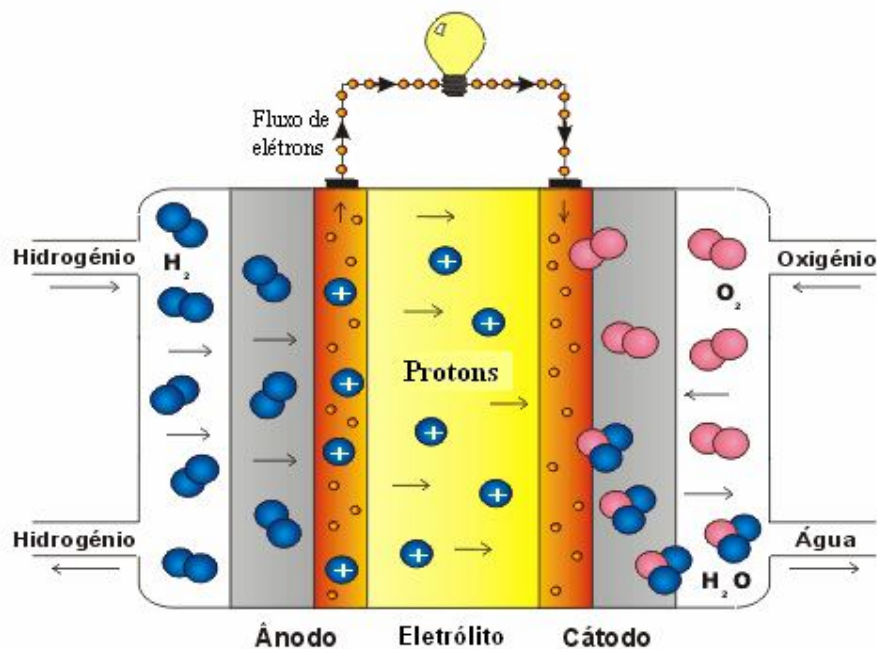


Figura 1.1: Esquema de uma pilha a combustível de membrana polimérica (PEMFC) (<http://celulasdecombustivel.planetaclix.pt/>).

A variação da energia Gibbs (ΔG^0) de uma reação química está relacionada ao potencial de equilíbrio da pilha com os reagentes nos estados padrão, de acordo com a equação:

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad \text{Eq. 1.3}$$

Sendo n o número de elétrons envolvidos na reação, F a constante de Faraday e E^0 o potencial padrão da pilha no equilíbrio termodinâmico e na ausência de fluxo de corrente. Se a pilha for de hidrogênio/oxigênio a reação global será:



Com a pilha no regime estacionário sob condições padrão, temos:

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} = 1,23 \text{ V} \quad \text{Eq. 1.5}$$

A princípio, seria possível que no regime estacionário uma pilha a combustível convertesse toda a energia livre do processo eletroquímico em energia elétrica, uma vez que não estão envolvidas as perdas características dos processos térmicos de geração de energia. A eficiência máxima ideal (ε_{\max}) de uma pilha a combustível é dada pela Equação 1.6.

$$\varepsilon_{\max} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad \text{Eq. 1.6}$$

Na realidade, atingir a eficiência máxima ideal é impossível na prática, uma vez que o desenvolvimento de sobretenção em cada eletrodo e as perdas de potencial no eletrólito, devido a sua resistência elétrica, são inevitáveis (WILLIAMS, 2002). Quando uma corrente passa pela pilha, sob condições padrão, a voltagem é dada por:

$$V = E^0 - IR - \eta_A - \eta_F \quad \text{Eq. 1.7}$$

Onde, I é a corrente que passa pela pilha, R é a resistência elétrica (associada principalmente com o eletrólito) e η_A e η_F são as perdas de voltagem por polarização (sobretensão), associadas com o catodo e o anodo, respectivamente. Os mecanismos responsáveis por essas perdas por polarização nos eletrodos e eletrólito são: polarização química, diretamente relacionada com a velocidade das reações eletroquímicas que ocorrem nos eletrodos; polarização por concentração, pois à medida que os reagentes são consumidos nos eletrodos ocorre uma perda de potencial relacionada com a formação de um gradiente de concentração ao redor dos eletrodos; polarização Ôhmica ou de resistência (R), relacionada principalmente com as perdas ôhmicas que ocorrem em função da resistência ao fluxo de íons no eletrólito, as resistências ao fluxo de elétrons através dos eletrodos também contribuem para esta polarização (AMADO, 2007).

1.3. Evolução da tecnologia de pilhas a combustível

A tecnologia das células a combustível é anterior à do motor de combustão interna, inventado por Nikolaus Otto em 1876, e à do motor de compressão/ignição, inventado por Rudolf Diesel em 1892. A história das células a combustível iniciou-se em 1839 por William Robert Grove (1811-1896). Willian Grove, em 1839, foi o primeiro a explorar a energia produzida por reações químicas simples. O dispositivo utilizado por Grove era constituído por uma solução diluída de ácido sulfúrico como eletrólito, gás oxigênio como agente oxidante e gás hidrogênio como combustível. Ele observou que elétrons passavam por um circuito externo acoplado à pilha a combustível, ou seja, que a energia química era transformada em energia elétrica, produzindo trabalho elétrico. Além disso, Grove verificou que ao combinar, em série, diversas células deste tipo podia produzir corrente elétrica suficiente para fazer a eletrólise da água. Ele chamou o aparelho descoberto (Figura 1.2) de bateria gasosa – a primeira pilha a combustível.

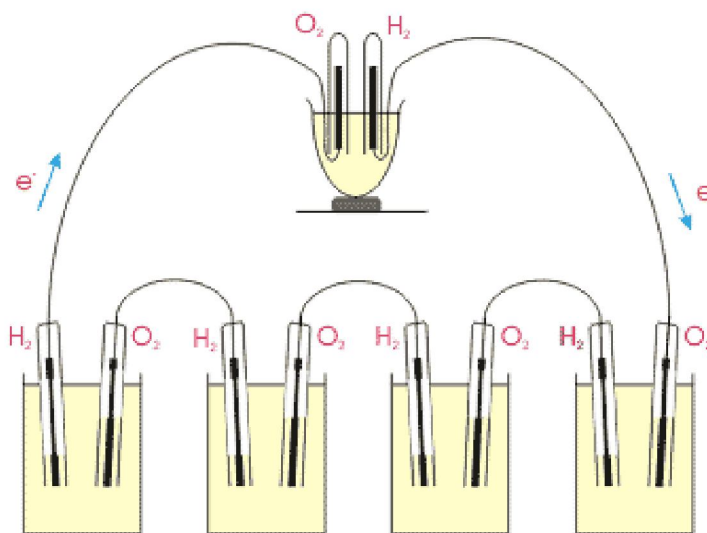


Figura 1.2: Aparelho construído por Grove e batizado de bateria gasosa (THOMAS et al., 1999).

Em 1889, o químico Ludwig Mond (1839 – 1909) e o seu assistente Langer (falecido em 1935) descreveram as suas experiências com uma pilha a combustível de hidrogênio/oxigênio que produzia uma densidade de corrente

de 6 A/ft² de eletrodo, a 0,73 V. Nesta experiência, Mond e Langer, perceberam diversas dificuldades quando utilizavam eletrólitos líquidos, afirmando que obtinham maiores sucessos quando utilizavam eletrólito em estado quase sólido (<http://celulasdecombustivel.planetaclix.pt/>). Um dos eletrólitos utilizados consistia de um prato de barro impregnado com ácido sulfúrico diluído. Entretanto, na mesma época surgiam as invenções da turbina a gás e do motor de combustão interna que pareciam mais fáceis de implementar. Desta forma as pilhas a combustível caíram no esquecimento durante um período.

Em 1893, Friedrich Wilhelm Ostwald (1853-1932) desenvolveu a maior parte do conhecimento teórico dos princípios de operação das células a combustível (MOLLER et al., 2001).

No Reino Unido, Francis Thomas Bacon (1904-1992) pesquisou o sistema de células a combustível alcalinas com eletrodos metálicos porosos (KORDESCH et al., 1996). Desta forma, a área disponível para a reação passou a ser muito maior e este sistema serviu como protótipo para as células a combustível utilizadas no programa espacial Apollo e Gemini (NASA), que contribuíram para que o homem chegasse à lua em 1968.

Na década de 70 o sistema alcalino, que alcançou o nível máximo de desenvolvimento durante os programas espaciais, foi substituído com o propósito de pesquisar o sistema de ácido fosfórico, mais indicado para sistemas estacionários de produção de energia elétrica. Outros esforços foram feitos, em paralelo, para o desenvolvimento de reformadores de hidrocarbonetos (KORDESCH et al., 1996).

No entanto, nas décadas de 80 e 90, devido à sua melhor eficiência e possibilidade de co-produção de calor (operação a elevadas temperaturas), o desenvolvimento nos sistemas das células a combustível de carbonato fundido e de óxido sólido aceleraram. Porém, os baixos tempos de vida resultaram em problemas ainda por resolver para estes tipos de células a combustível (KORDESCH et al., 1996)

1.4. Tipos de pilhas a combustível

Na Tabela 1.1 estão representados os diferentes tipos de pilhas a combustível, bem como suas características principais. Atualmente, as células do tipo alcalina AFC (Alkaline Fuel Cell) têm um papel importante somente em viagens espaciais, não apresentando aplicação terrestre, devido ao fato de utilizarem somente hidrogênio e oxigênio ultra puro. Além disso, funcionam a uma baixa temperatura de operação e necessitam de um processo relativamente complicado para a remoção da água do eletrólito (WENDT, 2002).

Tabela 1.1. Tipos de células a combustível

Tipo	Eletrólito (espécie transportada)	Faixa de temperatura (°C)	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Alcalina (AFC)	KOH (OH ⁻)	60 – 90	-Alta eficiência (83 % teórica)	-Sensível a CO ₂ -Gases ultra puros, sem reforma do combustível	-Espaçonaves -Aplicações militares
Membrana (PEMFC)	Polímero: Nafion® (H ₃ O ⁺)	80 – 90	-Altas densidades de potência -Operação flexível	-Custo da membrana -Contaminação do catalisador com CO	-Veículos automotores e catalisador -Espaçonaves -Mobilidade
Ácido fosfórico (PAFC)	H ₃ PO ₃ (H ₃ O ⁺)	160 – 200	-Maior desenvolvimento tecnológico	-Controle da porosidade do eletrodo -Sensibilidade a CO -Contaminação do catalisador com CO	-Unidades estacionárias de 100 a alguns MW) -Cogeração eletricidade/calor
Carbonatos fundidos (MCFC)	Carbonatos fundidos (CO ₃ ²⁻)	650 – 700	-Tolerância a CO/CO ₂ -Eletrodos à base de Ni	-Problemas de materiais -Necessidade de reciclagem de CO ₂ -Interface trifásica de difícil controle	-Unidades estacionárias de algumas centenas de kW -Cogeração eletricidade/calor
Cerâmicos (SOFC)	ZrO ₂ (O ²⁻)	800 – 900	-Alta eficiência (cinética favorável) -A reforma do combustível pode ser feita na célula	-Problemas de materiais -Expansão térmica -Necessidade de pré-reforma	-Unidades estacionárias de 10 a algumas centenas de kW -Cogeração eletricidade/calor

1.4.1. Células a combustível de óxido sólido

Nos últimos anos, várias companhias vêm desenvolvendo pesquisas para produção de pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS) ou, do inglês,

solid oxide fuel cell (SOFC), baseadas em cerâmicas condutoras de íons óxido, com alta temperatura de operação. Essas pilhas podem utilizar como combustível o hidrogênio, a mistura hidrogênio – monóxido de carbono, ou ainda fazer o uso direto de hidrocarbonetos, com ou sem reforma interna (MCINTOSH, 2004; SINGHAL, 2002 e MINH, 2004). É interessante ressaltar que o monóxido de carbono é um veneno para pilhas dos tipos PEMFC e PAFC (WILLIANS, 2002). Assim sendo, a utilização de pilhas a combustível de óxido sólido é uma opção bastante interessante por apresentarem algumas vantagens em relação a outros tipos de pilhas, tais como: estarem inteiramente no estado sólido, permitindo a utilização de processos de fabricação em camadas finas; utilizam metais não preciosos como catalisadores; apresentam um alto valor de eficiência teórica de conversão e, têm a capacidade de co-produção de eletricidade e calor. A sua elevada temperatura de operação favorece a cinética das reações químicas e eletroquímicas e permite a reforma do combustível no interior da própria pilha, sobre o catalisador do anodo (MCINTOSH, 2004; SINGHAL, 2002 e MINH, 2004).

Pilhas a combustível do tipo PaCOS apresentam também a vantagem de não utilizarem um meio corrosivo, característico de alguns eletrólitos líquidos e são, assim, mais estáveis e apresentam maior facilidade de manuseio, se comparadas com as pilhas a combustível de carbonato fundido (MCFC), que podem apresentar problemas de vazamento. Como desvantagens, pode-se citar a alta temperatura de operação, necessária para a obtenção de valores apreciáveis de condutividade iônica do eletrólito, e a menor tolerância a ciclos térmicos. Além disso, é difícil encontrar materiais adequados que apresentem propriedades térmicas compatíveis e estabilidade química e mecânica, para operar a altas temperaturas (WILLIANS, 2002; SINGHAL, 2002 e MINH, 2004).

As PaCOS podem ser classificadas de diferentes maneiras, entre elas pela geometria de sua construção. O formato tubular, desenvolvido pela Siemens–Westinghouse, tem uma estrutura vedada que aumenta sua estabilidade, eliminando a necessidade de um selante para vedá-la. A pilha (Figura 1.3) consiste de um tubo cerâmico, com catodo de manganita de lantânio dopada com Ca^{2+} ou Sr^{2+} utilizado como suporte (WILLIANS, 2002;

WENDT, 2000; WENDT, 2002; VILLULLAS, 2002; SINGHAL, 2002 e MINH, 2004).

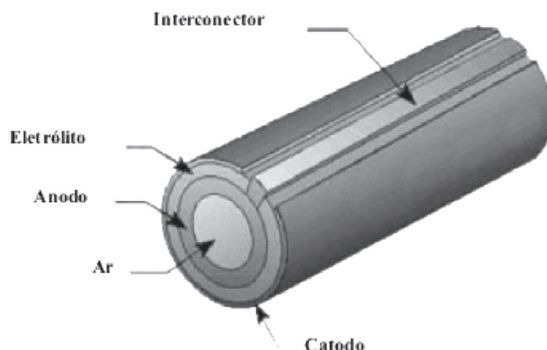


Figura 1.3. Esquema de uma pilha a combustível de óxido sólido do tipo tubular fabricada pela Siemens – Westinghouse (WILLIAMS, 2002)

Outro formato de PaCOS, o planar circular, foi desenvolvido pela empresa Sulzer-Hexis. O HEXIS (ROOS, 2003) (“Heat Exchanger Integrated Stack”), Figura 1.4, pode ser utilizado para pequenas plantas de co-geração de energia.

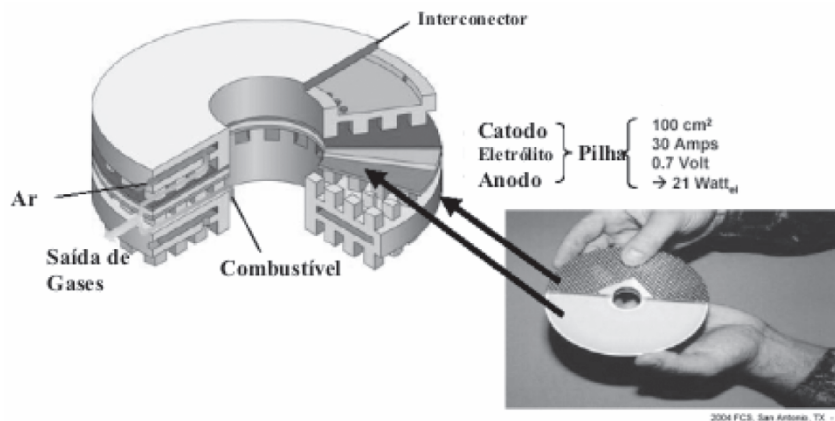


Figura 1.4. Esquema de uma pilha a combustível de óxido sólido fabricada pela HEXIS (ROOS, 2003).

O formato planar retangular (MINH, 2004) (Figura 1.5) é, em princípio, o mais eficiente e o mais barato dos três, porém tem a desvantagem de ocorrerem trincas mais facilmente, se comparado com as pilhas tubular e planar circular. Os interconectores, ou placas bipolares, são fabricados com materiais cerâmicos ou ligas metálicas resistentes ao calor. Entretanto, durante os vários ciclos térmicos da pilha, a diferença do coeficiente de expansão

térmica entre os materiais dos interconectores e do eletrólito pode provocar trincas na região de vedação.

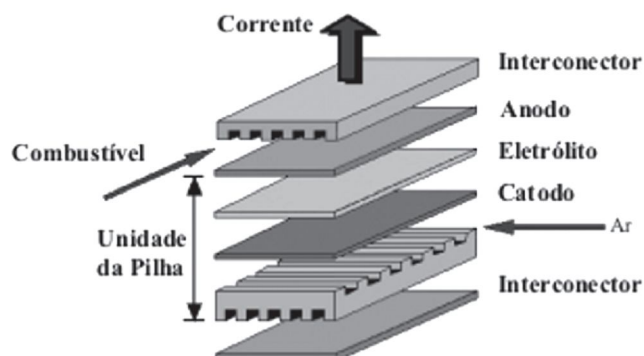


Figura 1.5. Esquema de uma pilha a combustível de óxido sólido planar retangular (MINH, 2004).

Outra forma de classificar as PaCOS consiste em separá-las como de alta temperatura ($T \geq 800 \text{ }^\circ\text{C}$) ou de temperatura intermediária ($T < 800 \text{ }^\circ\text{C}$). A última tem sido bastante estudada por apresentar menor custo, maior estabilidade e durabilidade, além de permitir a utilização de interconectores com menor resistência elétrica (BADWAL, 2001; ZHU, 2003; FERGUS, 2004 e WINCEWICZ, 2005).

As pilhas a combustível podem ainda ser classificadas pelo seu tipo de configuração, podendo ser do tipo bi-câmara ou monocâmara. As pilhas tipo SOFC convencionais (bi-câmara), como as descritas anteriormente, consistem de duas câmaras separadas fisicamente por um eletrólito impermeável a gases, sendo que cada uma delas contém um dos eletrodos (catodo ou anodo). Uma outra configuração de pilha, que recentemente voltou a ser estudada (SUZUKI, 2005; HAILE, 2003; SHAO, 2005 e PRIESTNALL, 2002), consiste de somente uma câmara, onde o anodo e o catodo são expostos à mesma mistura de combustível e ar (PRIESTNALL, 2002).

1.5. Materiais utilizados em Pilhas a combustível de óxido sólido

1.5.1. Interconectores e selantes

Os interconectores e selantes desempenham funções importantes em uma PaCOS e devem atender rígidas especificações. Independente do projeto, é necessário um empilhamento de células unitárias para se obter potências elevadas, portanto o contato elétrico entre as células unitárias deve ser feito através de um material interconector (placas bipolares) (FLORIO, 2004). É necessária, também, uma selagem ao longo das extremidades de cada célula unitária e entre o empilhamento e os distribuidores de gases para evitar vazamentos.

O interconector, ou placa bipolar é o componente que apresenta as maiores exigências e deve possuir: alta condutividade eletrônica; estabilidade em ambas as atmosferas, oxidante e redutora, na temperatura de operação; baixa permeabilidade para oxigênio e hidrogênio, para minimizar a combinação direta do oxidante e combustível durante a operação da pilha; expansão térmica próxima do eletrólito e dos eletrodos e, ser quimicamente inerte com os eletrodos, eletrólito e o material de contato elétrico.

Poucos óxidos podem satisfazer os rigorosos requisitos deste componente e possíveis materiais são o YCrO_3 e o LaCrO_3 (ZHU, 2003; BADWAL, 2001). A utilização de interconectores metálicos, como níquel, ligas de cromo ou de ferro, ou ainda, um metal/*cermet* como o $\text{CrFe/Y}_2\text{O}_3$ vem mostrando um melhor desempenho em pilhas a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária, especialmente para $T < 700\text{ }^\circ\text{C}$, onde os problemas de corrosão são minimizados (MINH, 2004; WINCEWIC, 2005).

Os requisitos que o selante deve obedecer também são extremamente rigorosos: o selante deve ter valor de coeficiente de expansão térmica próximo dos apresentados pelos demais componentes; compatibilidade química com os demais componentes e com as espécies gasosas dos compartimentos redutores e oxidantes; deve ser um bom isolante elétrico; devem ter baixa pressão de vapor e permanecer estanques aos gases durante a vida útil de uma célula a combustível de óxido sólido ($> 50.000\text{ h}$) (BADWAL, 2001).

Vidros e vitro-cerâmicas têm sido propostos como materiais selantes para célula a combustível de óxido sólido. Estes materiais devem possuir temperatura de transição vítrea mais baixa possível para evitar tensões devidas às diferenças de valores do coeficiente de expansão térmica (LEY, 1996). Entretanto, a viscosidade destes materiais na temperatura de operação deve ser maior que 10^3 Pa.s para permanecerem estanques (LEY, 1996). Os materiais comumente citados são à base de vidros sodacálcia, de outros silicatos alcalinos, de silicatos alcalinos terrosos e de borosilicatos alcalinos (LEY, 2001).

1.5.2. Anodo

O anodo de uma célula a combustível é a interface entre o combustível e o eletrólito. As principais funções de um anodo são:

- promover a catálise da reação de oxidação do gás combustível com os íons provenientes do eletrólito;
- permitir a difusão do gás combustível para os sítios reativos da interface eletrodo/eletrólito e a remoção dos produtos secundários
- transportar para o interconector (circuito externo) os elétrons que são gerados (ATKINSON, 2004; HUEBNER, 1999; GORTE, 2003).

A reação eletroquímica acontece no contorno de fase de contato triplo e, considerando o hidrogênio como combustível, é representada por:



A escolha e as propriedades do anodo de uma célula a combustível de óxido sólido estão diretamente relacionadas com o combustível utilizado (BRANDON, 2003). O material de anodo deve possuir nas condições de operação da célula uma boa estabilidade física e química, compatibilidade química e estrutural com o eletrólito e o interconector, alta condutividade eletrônica e iônica e atividade catalítica para a oxidação do combustível (MINH, 1993; IRVINE, 1993). Compósitos cerâmica-metal, tipicamente à base de Ni, vêm sendo utilizados. O cermet ZrO_2 : 8 % em mol Y_2O_3 -Ni (8YSZ-Ni) é o material usado nas células a combustível que utilizam a zircônia estabilizada

com ítria (YSZ) como eletrólito (SPACIL, 1970). O Ni é utilizado porque além do baixo custo possui boas propriedades elétricas, mecânicas e catalíticas (IRVINE, 1993). Em termos microestruturais, o compósito deve ter uma dispersão homogênea de partículas finas das fases, especialmente do metal, com alta superfície específica e alta porosidade (~40 % em volume) (MIHN,1993; LEE, 2003). Neste cermet, o YSZ tem três funções principais: (a) evitar a sinterização das partículas metálicas durante a operação da célula a combustível; (b) contribuir para minimizar a diferença dos coeficientes de expansão térmica do Ni e do eletrólito e (c) fornecer trajetórias condutoras de íons oxigênio para estender a região de contorno de fase tripla (TPB's) (MIHN, 2004). Vários trabalhos de pesquisa tentam contornar as limitações do YSZ-Ni desenvolvendo materiais alternativos para o anodo. Já foi relatado que o problema da deposição de carbono observado nos anodos à base de Ni pode ser evitado utilizando anodos de YSZ-Cu a temperaturas intermediárias (LU, 2003).

O controle da microestrutura deste componente é tão importante quanto a definição de uma composição adequada do anodo, para a obtenção de dispositivos duráveis e de alto desempenho. Desta forma, pesquisas visando a otimização (composição e microestrutura), particularmente buscando materiais com altos valores de condutividade eletrônica e estabilidade nas condições de operação por longos intervalos de tempo, são necessárias para o desenvolvimento de anodos mais eficientes.

1.5.3. Eletrólito

Para uma cerâmica atuar como eletrólito sólido, deve possuir uma concentração de defeitos iônicos cerca de 1000 vezes superior à de defeitos eletrônicos (FLORIO, 2004).

O projeto de células a combustível com eletrólito óxido sólido está baseado na condução de íons óxido através do eletrólito. Dentre os materiais de eletrólito, aqueles que têm sido mais estudados para fins de utilização em células a combustível de óxido sólido estão: a zircônia estabilizada com ítria (YSZ, na qual a substituição de Zr^{4+} por Y^{3+} na faixa 8-10 % em mol permite

manter na temperatura ambiente a fase cúbica, que é estável a altas temperaturas), a céria dopada com gadolínia (cuja principal composição é $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$), e o galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio. A zircônia estabilizada com ítria (8 a 10 mol%) é até o momento o eletrólito favorito para aplicação em PaCOS. A solução sólida zircônia-ítria tem duas funções: estabilizar a estrutura cristalina cúbica tipo fluorita e formar vacâncias de oxigênio, responsáveis pela alta condutividade iônica, pela adição de ítria. A incorporação da ítria na rede cristalina da zircônia pode ser descrita por uma reação de defeitos, utilizando a notação de Kröger e Vink (KRÖGER, 1956):



Isto significa que para cada mol de dopante (Y_2O_3) é criada uma vacância de oxigênio duplamente ionizada ($V_O^{\bullet\bullet}$).

Outras cerâmicas à base de zircônia também apresentam elevados valores de condutividade iônica. Destas, a zircônia estabilizada com escândia (Sc_2O_3) tem o valor mais elevado de condutividade iônica, no entanto, apresenta envelhecimento térmico acelerado.

No caso dos eletrólitos à base de óxido de bismuto, a fase de alta temperatura δ - Bi_2O_3 apresenta os maiores valores de condutividade iônica conhecidos até o momento ($2,3 \text{ S.cm}^{-1}$ a $800 \text{ }^\circ\text{C}$) (TAKAHASHI, 1975).

Os altos custos de fabricação e as exigências nos requisitos de materiais têm favorecido o desenvolvimento de células a combustíveis que operem a temperaturas intermediárias ($<800 \text{ }^\circ\text{C}$). Além da zircônia-escândia e das cerâmicas à base de bismuto, óxidos condutores iônicos à base de céria, principalmente a céria-gadolínia (GDC), apresentam condutividade iônica muito superior à da zircônia estabilizada com ítria. As cerâmicas à base de céria, contudo, se tornam condutores mistos no lado do anodo a baixas pressões de oxigênio, resultando em curto-circuito interno da célula. Os principais dopantes, isto é, aqueles que possibilitam maiores valores de condutividade iônica para a céria, são Sm_2O_3 , Gd_2O_3 e Y_2O_3 , nesta ordem (FLORIO, 2004).

1.5.4. Catodo

O catodo de uma célula a combustível é a interface entre o ar (ou oxigênio) e o eletrólito; suas principais funções são catalisar a reação de redução do oxigênio e conduzir os elétrons do circuito externo até o sítio da reação de redução.

Assim como os demais materiais utilizados em PaCOS, os catodos devem satisfazer certas exigências:

- baixo custo de fabricação;
- coeficientes de expansão térmica similar aos outros componentes da célula;
- estabilidade de fase e microestrutural durante a operação da pilha;
- estabilidade química;
- compatibilidade com os outros componentes da célula;
- alta condutividade iônica e eletrônica;
- microestrutura estável durante toda a operação da pilha;
- alta atividade catalítica para reduzir o oxigênio e ser estável em atmosferas altamente oxidantes (BADWAL, 1997).

A reação de redução do oxigênio no catodo de uma célula a combustível acontece em uma série de processos na superfície e no volume do catodo, bem como nos pontos de contato triplo (TPB), que é a interface entre os poros do material de eletrodo, preenchidos pelo gás (ar ou oxigênio), o eletrodo e o eletrólito. Um ou mais destes processos podem ser limitantes nas reações catódicas, e eles podem ser, principalmente: a difusão gasosa (externa ao eletrodo ou em seus poros); adsorção ou dissociação do oxigênio na superfície do eletrodo ou eletrólito; difusão do oxigênio adsorvido e transferência de carga através da interface eletrodo/eletrólito.

Os materiais mais utilizados como cátodos em células a combustível de óxido sólido são as cerâmicas à base de manganita de lantânio (LaMnO_3), que são perovskitas do tipo ABO_3 com substituições dos íons dos sítios A por Sr. A estrutura de rede das perovskitas é mostrada na Figura 1.6. Este óxido consiste de três elementos, chamados de cátions grandes, A^{n+} , cátions

pequenos, $B^{(6-n)+}$, e os íons óxido, O^{2-} (KUO, 1990). O cátion do sítio A apresenta coordenação com 12 íons oxigênio e o cátion do sítio B com 6 íons oxigênio.

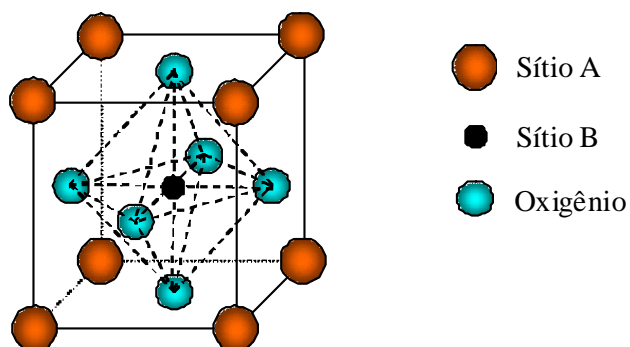


Figura 1.6. Representação esquemática da estrutura de rede da perovskita, ABO_3 .

As perovskitas podem ter ambos os sítios A e B substituídos por outros cátions. Cátions com o raio iônico relativamente grande (Sr^{2+} , por exemplo) substituem preferencialmente os cátions do sítio A e cátions com o raio relativamente pequeno (Co, Fe, Ni, Mn e Cr) (BADWAL, 1997) ocupam os sítios B. Manganitas de lantânio estequiométricas e sem a presença de dopantes apresentam estrutura ortorrômbica em temperatura ambiente e romboédrica acima de $600^\circ C$ (TAKAHASHI, 1975). A temperatura de transição cristalográfica depende fortemente do conteúdo de oxigênio da rede cristalina e da valência do cátion manganês. Com aumento do conteúdo de oxigênio a temperatura de transição diminui rapidamente. A presença de dopantes de valência mais baixa (como Sr^{2+} e Ca^{2+}) ou uma subestequiometria no sítio A da perovskita aumenta a concentração de Mn^{4+} também favorece a diminuição da temperatura de mudança cristalográfica. Além disso, a adição de dopantes pode favorecer o aparecimento da estrutura cúbica como acontece com o $(La_{0,7}Sr_{0,3})MnO_3$ próximo de $1000^\circ C$ (KUO, 1990).

As manganitas de lantânio são semicondutores intrínsecos do tipo p e sua condutividade elétrica pode ser aumentada pela dopagem tanto dos sítios A quanto dos sítios B. Em geral, as propriedades desses materiais variam com a composição (TAKEDA, 1991; ROOSAMALEN, 1993). No entanto, nenhuma composição de LSM pôde preencher todas as exigências de condutividade iônica e eletrônica, compatibilidade dos coeficientes de expansão térmica do

catodo e do eletrólito, e estabilidade química nas condições de trabalho de uma PaCOS (JIANG, 2003; FLEIG, 2003). O aumento da quantidade de Sr nos sítios A ou a dopagem ou a substituição de Mn por Co ou Fe nos sítios B aumenta a condutividade eletrônica devido a uma mudança na razão Mn^{3+}/Mn^{4+} (TAKEDA, 1991; ROOSAMALEN, 1993), no entanto, essas mudanças provocam um aumento no coeficiente de expansão térmica (SHUK, 1994; TAI, 1995), incompatibilizando seu uso com os eletrólitos normalmente utilizados em PaCOS.

A condutividade iônica dos materiais à base de $LaMnO_3$ é significativamente menor do que a condutividade iônica dos eletrólitos de zircônia-ítria, porém a condutividade iônica aumenta significativamente pela substituição do Mn por Co (Tabela 1.2).

Tabela 1.2. Condutividade eletrônica, coeficiente de expansão térmica e reatividade com eletrólitos de zircônia-ítria, de vários catodos de células a combustível de óxido sólido.

Composição	σ_e (S.cm ⁻¹)*	Coef. de exp. Térmica (10 ⁻⁶ K)**	Reatividade
$La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$	300 (947)	-----	-----
$La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$	115 (827)	10,4 (327-827)	-----
$La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$	265 (947)	12,8 (25-1100)	-----
$La_{0,8}Sr_{0,2}CoO_3$	1000 (1000)	19,7 (100-900)	Alta
$La_{0,8}Sr_{0,2}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$	890 (1000)	20,7 (100-900)	-----
$La_{0,8}Sr_{0,2}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_3$	150 (1000)	15,4 (100-800)	Baixa
$La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$	80 (1000)	12,6 (300-900)	Nenhuma
$LaMnO_3$	115 (947)	11,2 (25-1000)	-----

*O valor entre parênteses é a temperatura de medida em °C.

**O valor entre parênteses é a faixa de temperatura de medida em °C.

As cobaltitas de lantânio chegam a ter coeficientes de difusão dos íons oxigênio de 4 a 6 ordens de grandeza maiores quando comparados com os das manganitas de lantânio com dopagens similares. Os valores de condutividade iônica a 900 °C do $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_3$ e do $La_{0,65}Sr_{0,35}MnO_3$ são 0,8 S.cm⁻¹ e 10⁻⁷ S.cm⁻¹, respectivamente (CARTER, 1992). Entretanto, as cobaltitas de lantânio são incompatíveis com o eletrólito de YSZ, devido a possíveis reações na interface catodo/eletrólito e às diferenças de coeficiente de expansão térmica destes materiais. Esta compatibilidade pode ser obtida pela substituição do eletrólito de YSZ por SDC ($Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_2$) ou GDC ($Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_2$). Estudos recentes têm mostrado bons resultados utilizando-se o SDC ou GDC como eletrólito para LSCF ($La_{0,8}Sr_{0,2}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$) (FU, 2007; HWANG, 2005). O

LSCF também tem mostrado boa performance utilizando-se a zircônia estabilizada com escândia (ScSZ) como eletrólito (LEE, 2009). Outros trabalhos vêm tentando compatibilizar o uso das cobaltitas de lantânio com o YSZ (JOHNSON, 2009).

O LSM pode ser considerado estável quando em contato com um eletrólito de zircônia-ítria na temperatura de trabalho de uma célula a combustível, entretanto, para temperaturas maiores que 1250-1350 °C é formada uma camada intermediária da fase $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ e/ou SrZrO_3 (STOCHNIOL, 1995). A condutividade de ambas as fases $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ e SrZrO_3 é várias ordens de grandeza menor que a condutividade do eletrodo e do eletrólito e essas fases bloqueiam o transporte de íons oxigênio, contribuindo para o aumento da resistividade do sistema (LABRINCHA, 1993). A partir de cálculos termodinâmicos (YOKOKAWA, 1992), foi determinado que uma deficiência de 10 - 15% de La nos sítios A aumenta a estabilidade do LSM em relação a zircônia estabilizada. Deve ser mencionado que a formação da(s) fase(s) pirocloro não ocorre se o La for substituído por cátions de terras raras com raios iônicos menores, como por exemplo, Pr, ou se outros materiais, como por exemplo soluções sólidas à base de céria, são usados como eletrólito [50]. Isso pode ser explicado pelo fato de que os compostos $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ou $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ são termodinamicamente instáveis na temperatura de operação de PaCOS.

O LSM continua a ser o material de catodo mais utilizado em PaCOS devido a suas propriedades já mencionadas. No entanto, este material exibe uma pobre condutividade iônica o que diminui o desempenho da célula. Uma maneira de resolver este problema seria substituir o LSM por outros materiais, mas como já foi discutido, ainda não foi encontrado nenhum material que satisfaça a todos os requisitos necessários para ser utilizado como catodo. O que se vem tentando fazer é elaborar eletrodos compósitos, que consistem de uma mistura física do material de eletrodo (LSM) e o material do eletrólito (YSZ). Os catodos compósitos de LSM/YSZ têm melhor desempenho que os eletrodos de LSM puro (KENJO, 1992; OSTERGARD, 1995). A primeira razão para este comportamento é que a adição de material condutor iônico (YSZ) proporciona uma condutividade mista ao catodo (eletrônica e iônica). Catodos compósitos também têm uma maior densidade de pontos de contato triplo

(TPB's) (PRINCIVALLE, 2008; WANG, 1998) e ocorre uma melhora das propriedades mecânicas do catodo com a adição de material de eletrólito. Entretanto, para se obter a melhora esperada de desempenho com a utilização do catodo compósito, é necessário que este esteja homogêneo (em termos da distribuição de grãos de YSZ e LSM) e haja percolação iônica e eletrônica (DESEURE et al., 2007). A Figura 1.7 é uma representação da percolação iônica e eletrônica de um catodo compósito ideal.

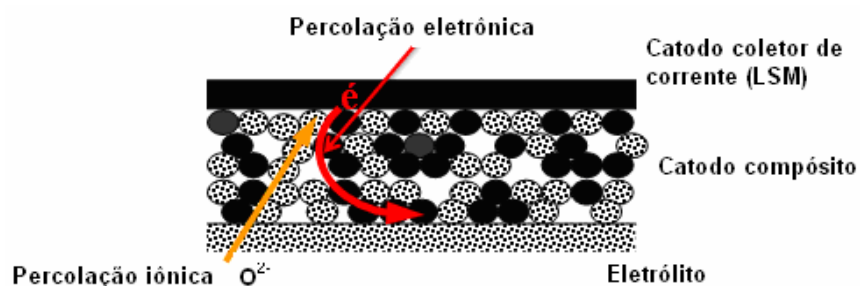


Figura 1.7. Percolação iônica e eletrônica em um catodo compósito ideal (DESEURE et al., 2007)

Para a elaboração de camadas de catodo compósito (Camada funcional) com as características desejáveis é necessária a otimização de parâmetros de deposição, tais como: materiais precursores, técnicas de elaboração e parâmetros de deposição.

1.5.4.1. Materiais precursores

A razão entre o LSM e YSZ do compósito na camada funcional, o tamanho de grão na camada funcional e na camada coletora de corrente são parâmetros importantes e que afetam diretamente a densidade de potência da pilha (HAANAPPEL, 2005). A proporção de 50/50 (YSZ/LSM) gera uma maior área de pontos de contato triplo (TPB) desde que os pós de LSM e de YSZ tenham tamanhos compatíveis. Os tamanhos de grãos maiores na camada coletora de corrente (26 μm) e menores na camada funcional (0,9 μm) melhoraram o desempenho da célula.

1.5.4.2. Técnicas de elaboração de catodos de PaCOS

As principais técnicas de deposição do catodo compreendem as técnicas de deposição química/eletroquímica de vapor, deposição por plasma (*sputtering*), colagem de fita (*tapecasting*), calandragem de fita (*tape calendering*), serigrafia (*screen printing*), recobrimento por imersão (*dip coating*), recobrimento por nebulização (*spray coating*), eletroforese e nebulização a úmido (*wet spray*) (STOVER, 2002).

1.5.4.3. Parâmetros de deposição

Nas técnicas de deposição que utilizam como precursores suspensões cerâmicas de pós de catodo (*tapecasting*, *screen printing* e *wet spray*) é importante o controle de parâmetros de deposição como: quantidade e tipo de dispersante utilizado, quantidade de pó, viscosidade e homogeneidade das suspensões. Desta forma, a reologia vem sendo usada recentemente como ferramenta bastante útil nestas investigações (GARRIDO, 2007; LOPEZ- STEBAN, 2007; BOSCHINI, 2008).

1.6. Objetivos

- ✓ Otimizar as suspensões utilizadas na deposição de filmes de catodo por serigrafia e por pintura com pincel;
- ✓ Estudar o efeito da adição da camada funcional de catodo;
- ✓ Avaliar o resultado de diferentes materiais de catodo (LSM e LSC), assim como do da rota de síntese (pechini e citrato) no desempenho elétrico de uma célula a combustível de óxido sólido e;
- ✓ Estudar uma célula unitária de PaCOS.

CAPÍTULO 2: SÍNTESE DE MATERIAIS E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Este capítulo apresenta as rotas de síntese dos pós utilizados para elaboração de filmes de catodo. Traz também uma breve descrição das principais técnicas utilizadas para as caracterizações físico-química, morfológica e elétrica dos materiais, suspensões e filmes obtidos no trabalho.

2.1. Obtenção dos pós

2.1.1. Rota citrato (CHOI, 2000)

Uma solução aquosa contendo os sais de íons La, Sr e Mn foi preparada na proporção 8:2:10 em mol. Em outro recipiente uma solução de ácido cítrico contendo 1,2 vezes em mol a quantidade de lantânio foi preparada e, em seguida, as duas foram misturadas. Agitou-se a mistura resultante por um período de três horas em temperatura ambiente e, após este período, a temperatura foi elevada para 70 °C sob agitação até a formação de uma resina amarelada. Esta foi seca em estufa a 200 °C até a formação de um pó marrom. A calcinação do pó obtido foi feita a 1100 °C durante 4 horas. O produto obtido foi triturado em moinho de bolas até a obtenção de um pó fino.

O esquema da síntese via rota citrato está descrito na Figura 2.1.



Figura 2.1. Diagrama da síntese do LSM via citrato.

2.1.2. Rota Pechini (CHOI, 2000)

Foi preparada uma solução de 150 mmol de ácido cítrico em água a 60 °C. Adicionou-se nesta solução 2, 0,5, e 2 mmol de sais de lantânio, estrôncio e manganês, respectivamente, mantendo a agitação. Após 2 horas foram adicionados 400 mmol de etilenoglicol e a temperatura foi elevada para 90 °C para remover a água e acelerar a poliesterificação entre o ácido cítrico e o etilenoglicol. Após cinco horas foi observada a formação de uma resina marrom translúcida. Após este processo, a resina foi parcialmente seca em estufa para a remoção do ácido cítrico e, em seguida, levada ao forno a 450°C durante 2 horas até obtenção de um pó preto. Este pó preto é o precursor do LSM e foi calcinado a 900 °C por 8 horas.

O procedimento desta síntese está representado pelo o digrama da Figura 2.2.

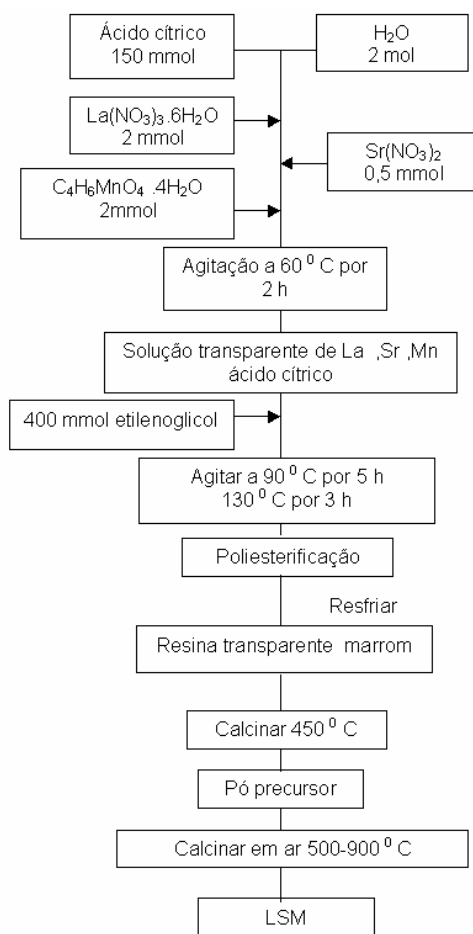


Figura 2.2. Diagrama da síntese do LSM via Pechini.

2.2. Preparo das suspensões

As suspensões de $(La_{0,80}Sr_{0,20})_{0,95}MnO_3$ (LSM citrato) e compósitos, formados por zircônia estabilizada com ítria (YSZ) e LSM citrato ou LSM Pechini ($La_{0,80}Sr_{0,20}MnO_3$) na proporção 50/50 em massa foram preparadas com os reagentes descritos na Tabela 2.1 conforme procedimentos a seguir.

Tabela 2.1. Reagentes utilizados para síntese de materiais e elaboração das suspensões.

Reagentes	Marca	Fórmula	Teor / %
Nitrato de Lantânio hexahidratado	Fluka	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99
Nitrato de estrôncio	Riedel-dehaen	$Sr(NO_3)_2$	99
Acetato de Manganês	Sasc	$C_2H_3O_2Mn$	+99
Ácido cítrico	Synth	$C_6H_8O_7$	99,5
Isopropanol	Vetec	C_3H_8O	99,5
etilenoglicol	Sinth	$HOCH_2-CH_2OH$	99
Etilcelulose	Acros Organics	$C_{10}H_{18}O$	-----
α -terpineol	Acros Organics	$C_{12}H_{22}O_5$	99

2.2.1. Suspensões de compósito LSM/YSZ (50/50 em massa)

As pastas de compósito foram elaboradas com pó LSM ou com LSM Pechini. O pó de YSZ foi misturado ao pó de LSM citrato ou LSM Pechini na proporção de 50/50 em massa e a mistura sólida foi agitada em moinho de bolas durante 1 hora. Em um gral de ágata foram colocados α -terpineol, etilcelulose e isopropanol (proporções conforme mostradas na Tabela 2.2), foram todos triturados até a obtenção de uma solução incolor, viscosa e homogênea. Em seguida o pó compósito foi misturado ao veículo (α -terpineol + etilcelulose). A nova mistura foi colocada dentro de um recipiente em teflon e agitada durante 4 horas em moinho de bolas. O α -terpineol e o isopropanol funcionam como solvente na dispersão, enquanto a etilcelulose age como dispersante. É necessário neste momento entender como agem as moléculas do dispersante na suspensão. A cadeia polimérica da etilcelulose é composta por monômeros de anidroglicose parcialmente substituídos com grupos etila

(LEHNINGER, 2006). As hidroxilas bastante disponíveis dos monômeros glicosídicos da etilcelulose podem estabelecer ligações de hidrogênio com a superfície dos grãos de LSM e YSZ e, desta forma, a dispersão se dá por efeito estérico das cadeias poliméricas da etilcelulose (Figura 2.3).

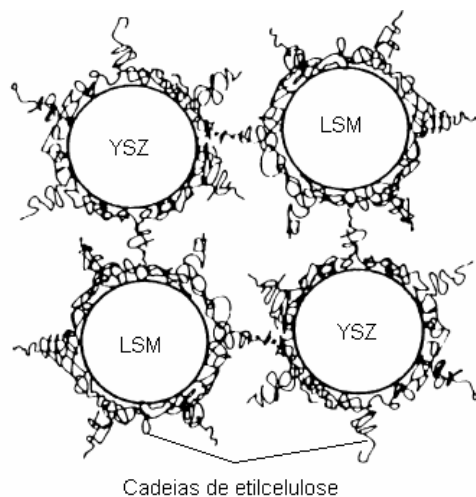


Figura 2.3. Mecanismo de estabilização das suspensões por efeito estérico das cadeias de etilcelulose.

Na Tabela 2.2 as suspensões de compósito aparecem enumeradas de S1 a S10, conforme a sua composição. Nas suspensões enumeradas de S1 a S9 foi utilizado o LSM citrato e na suspensão S10 o LSM pechini.

Tabela 2.2. Proporções mássicas dos componentes das suspensões e fração volumétrica (Φ) de pó utilizado.

	<i>% em massa de terpineol</i>	<i>% em massa de etilcelulose</i>	<i>% em massa de isopropanol</i>	<i>% em massa de compósito LSM/YSZ</i>	<i>Fração volumétrica (Φ) de compósito LSM/YSZ</i>
S1	54	2	14	30	0,061
S2	52	4	14	30	0,061
S3	50	6	14	30	0,061
S4	46	2	12	40	0,095
S5	44	4	12	40	0,095
S6	42	6	12	40	0,095
S7	38	2	10	50	0,143
S8	36	4	10	50	0,143
S9	34	6	10	50	0,143
S10	38	2	10	50	0,143

2.2.2. Suspensões de LSM

As suspensões de LSM foram preparadas conforme procedimento descrito acima. Esta suspensão foi identificada por S11 e as proporções dos componentes utilizados foram similares àqueles da suspensão S7, substituindo-se o compósito LSM/YSZ pelo LSM.

2.3. Deposição de filmes por serigrafia

Os filmes de LSM (camada coletora de corrente) e compósito (camada funcional) foram elaborados por serigrafia em equipamento Screen printer semi-automática EKRA E1HYB com tela de mesh 150. A deposição de filmes por serigrafia apresenta diversas vantagens em relação a outras técnicas, entre elas podem-se destacar a reprodutibilidade e baixo custo, que a tornam potente em aplicações em escala industrial e semi-industrial. A principal desvantagem é a dificuldade de se trabalhar com filmes muito finos (<10 µm). Os substratos utilizados foram pastilhas de YSZ Tosoh. Entre cada deposição de filmes, a amostra foi levada ao forno a 100 °C durante 10 minutos. Após a obtenção de espessura desejada as amostras foram sinterizadas conforme mostrado na Tabela 2.3.

Tabela 2.3. Tratamento térmico dos filmes de catodo.

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tempo (horas)</i>
40 - 100	0,5
120	0,5
120 - 310	1
310	1
310 - 1150	10
1150	2
1150 - 40	4



Figura 2.4. Equipamento utilizado na deposição por serigrafia.

2.4. Deposição de filmes por pintura com pincel

Também foram depositados filmes de catodo por pintura com pincel 2 Condor 486 Poney. O procedimento de deposição foi parecido com o seguido na deposição por serigrafia. Foram utilizadas pastilhas de YSZ produzidas no LaMPaC como substrato e após a obtenção da espessura desejada a mesma rampa de sinterização da Tabela 2.3 foi seguida. As dimensões das amostras obtidas são mostradas na Tabela 2.4. Esta técnica de deposição é bastante simples e foi utilizada para comparação com a deposição por serigrafia.

Tabela 2.4. Dimensões das pastilhas e filmes depositados.

	<i>Célula 1</i>	<i>Célula 2</i>	<i>Célula 3</i>	<i>Célula 4</i>	<i>Célula 5</i>
<i>Diâmetro do filme (mm)</i>	16	16	16	14	14
<i>Espessura do filme composto (μm)</i>	—	21	20	27	10
<i>Espessura do filme LSM ou LSC (μm)</i>	41	23	23	36	50
<i>Diâmetro da pastilha de YSZ (mm)</i>	18	18	18	16	16
<i>Espessura da pastilha (mm)</i>	1	1	1	1,6	1,6

As Células 1, 2 e 3 foram confeccionadas por serigrafia, sendo um filme de platina utilizado como contra eletrodo (anodo). A Célula 1 é constituída por um filme de LSM depositado sobre pastilha de YSZ Tosoh. A Célula 2 é

constituída por um filme de compósito LSM citrato/YSZ depositado sobre pastilha de YSZ Tosoh e outro filme de LSM (camada coletora de corrente) depositado sobre o filme compósito. Já na Célula 3 a camada compósito é constituída por LSM Pechini/YSZ. A Célula 4 apresenta a mesma constituição da Célula 2, porém, as duas camadas foram depositadas por pintura com pincel e o cermet Ni/YSZ foi utilizado como contra eletrodo (anodo). Outra célula foi elaborada (Célula 5) utilizando-se $\text{La}_{0,59}\text{Sr}_{0,40}\text{CoO}_3$ (LSC) como catodo. Uma fina camada de catodo compósito (LSM citrato/YSZ 50/50 em massa) foi adicionada entre o filme de LSC e a pastilha de YSZ para compatibilizar os coeficientes de expansão térmica dos dois materiais e evitar reações não desejáveis na interface eletrólito/catodo.

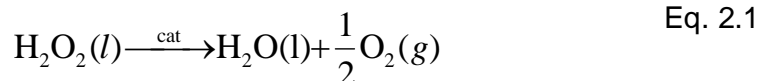
Outros filmes de compósitos foram depositados por pintura com pincel em fragmentos de pastilhas de YSZ para a avaliação do efeito da suspensão utilizada na deposição. Foram utilizadas as suspensões S5, S7 e S8, e, a espessura dos filmes foi de aproximadamente 20 μm .

2.5. Técnicas de caracterização

2.5.1. Decomposição de peróxido de hidrogênio utilizando manganitas de lantânio dopadas com estrôncio como catalisadores

As amostras de $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ (citrato), $(\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20})_{0,95}\text{MnO}_3$ (citrato) e $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ (Pechini) foram testadas como catalisadores para a reação de decomposição de peróxido de hidrogênio.

Dez miligramas de catalisador foram transferidos para um balão volumétrico ao qual foram adicionados 10 mL de água destilada e 2 mL de peróxido de hidrogênio (Synth 29% de H_2O_2). O volume de O_2 produzido pela reação de decomposição foi medido de tempo em tempo pelo deslocamento de água de uma proveta graduada (Figura 2.4). O teste foi feito sob agitação constante e temperatura ambiente, possibilitando determinar as constantes cinéticas da reação com os diferentes catalisadores conforme a Equação 2.1.



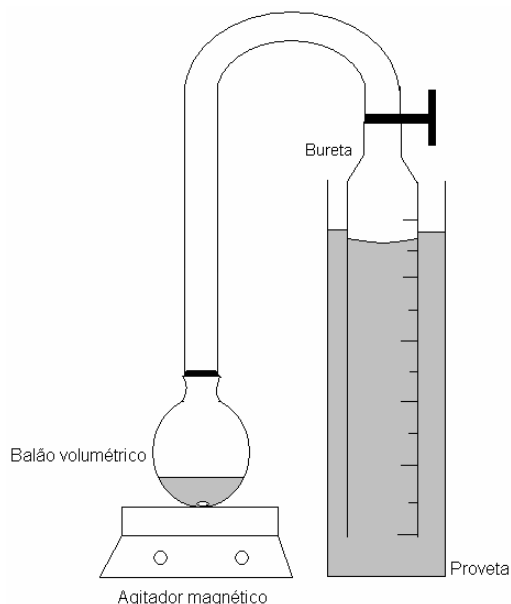


Figura 2.5. Montagem para teste catalítico.

2.5.2. Análises térmicas (SPEYER, 1994)

As análises térmicas foram realizadas em um equipamento Simultaneous Thermal Analysis – STA 409 EP Netzsch. Para as amostras contendo nitrato usou-se o DGA Shimadzu Thermal Analysis 50H. A massa inicial das amostras foi aproximadamente 10 mg colocada em cadinhos de alumina e analisada numa faixa de temperatura de 25 °C a 900 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

2.5.3. Difração de raios-X (CULLITY, 1978)

A difração de raios-X foi utilizada para identificar as fases cristalográficas presentes nas amostras após a síntese dos pós de catodo. O objetivo desta análise foi verificar a presença de fases indesejáveis (LaCO_3 , La_2O_3 , etc), caso presentes, e determinar os tamanhos de cristalito das amostras.

Foi utilizado um difratômetro RIGAKU, modelo Geigerflex-3034, radiação $\text{CuK}\alpha$, com tubo de cobre, tensão de 40 kV, corrente 30 mA cuja

constante de tempo é igual a 1.0 s e a velocidade do goniômetro para o método de rotina é de 4°/2θ/min. Para a determinação de tamanho de cristalito a velocidade foi de 1°/2θ/min utilizando Si como padrão interno.

As amostras foram previamente pulverizadas em grau de ágata e, em seguida, espalhadas homoganeamente sobre uma lâmina de vidro usando álcool etílico como dispersante.

Determinação dos tamanhos de cristalitos:

Os tamanhos dos cristalitos foram determinados de acordo com a equação de Scherrer (Equação 2.2)

$$B = \frac{0.9\lambda}{t \cdot \cos\Theta} \quad \text{Eq. 2.2}$$

Na qual B é a largura á meia altura, Θ é o angulo de Bragg, λ é o comprimento de onda e t é o tamanho dos cristalitos (CULLITY, 1978).

Para o cálculo de B, a seguinte relação foi usada levando em consideração o alargamento da reflexão devido ao equipamento utilizado, neste caso é a medida da largura do pico do padrão de silício (Equação 2.3).

$$B^2 = (B_m)^2 - (B_q)^2 \quad \text{Eq. 2.3}$$

Onde B_m é o alargamento medido do difratograma e B_q o alargamento do padrão utilizado.

2.5.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises por MEV foram realizadas nos filmes de catodo (camada funcional e camada coletora de corrente) e nos pós de LSM via Citrato e via Pechini para avaliação de parâmetros microestruturais. Para a análise dos pós, estes foram pulverizados e colocados sobre pastilhas de latão com o auxílio de uma fita de carbono dupla face. Foi depositada uma camada de ouro sobre a superfície das amostras (pós e filmes). Uma tinta de carbono foi adicionada ao porta amostra, ao lado da amostra para evitar a repulsão entre os feixes de

elétrons do aparelho e os provenientes da superfície do porta amostra. As imagens da microscopia eletrônica de varredura foram obtidas por elétrons secundários.

As análises morfológicas das amostras de LSM foram realizadas em um equipamento JEOL JXA- 8900RL e as imagens foram tratadas com auxílio do programa QUANTIKOV (www.geocities.com/quantikov) para determinação dos tamanhos de grãos, de poros como também da porosidade.

2.5.5. Microscopia ótica

A microscopia ótica é utilizada para analisar grandes áreas e é de simples utilização, rápida e de custo relativamente baixo. A faixa útil de aumento do equipamento está entre 1 e 1000 vezes tendo uma profundidade de foco de 1 μm .

A resolução do microscópio ótico é determinada pelo comprimento de onda da luz visível (4000-8000 Å). Esta faixa relativamente alta permite observar grande parte dos defeitos cristalitos, tais como trincas, macroporos e também constituintes microestruturais maiores que 0,5 μm .

2.5.6. Adsorção de gases (BET) (VIEIRA, 2000)

A determinação da área superficial específica das amostras foi realizada através da técnica BET em um equipamento Autosorb - Quantachrome NOVA 1200, que é composto de um sistema de adsorção automatizado que fornece dados de equilíbrio de adsorção e dessorção. As amostras foram degaseificadas por 2h a 200 °C antes de cada análise. O erro estimado do equipamento é de 5%.

2.5.7. Estudo reológico (SCHRAMM, 2006)

O estudo reológico foi utilizado neste trabalho com o objetivo de controlar e otimizar a preparação das suspensões preparadas para deposição de filmes de catodo.

A reologia descreve a deformação de um corpo sob a influência de tensões. Corpos, neste contexto, podem ser sólidos, líquidos ou gases.

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

A maioria dos corpos reais apresenta comportamento intermediário entre sólidos ideais e fluidos ideais. A lei básica da viscosimetria pode ser descrita da seguinte maneira:

$$\tau = \eta \times \dot{\gamma} \quad \text{Eq. 2.4}$$

Onde: τ - Tensão de cisalhamento

η - Viscosidade

$\dot{\gamma}$ - Taxa de cisalhamento

O modelo de placas paralelas auxilia na definição de tensão de cisalhamento e da taxa de cisalhamento.

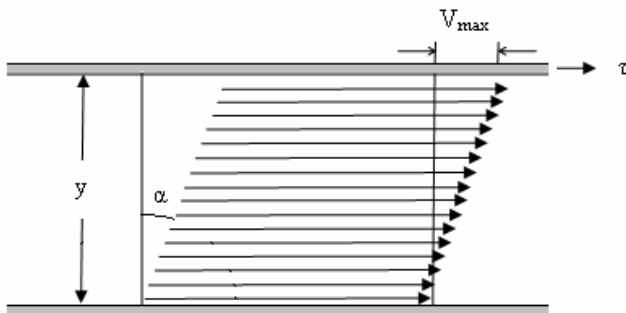


Figura 2.6. Fluxo entre duas placas paralelas.

Tensão de cisalhamento

Uma força F aplicada tangencialmente em uma área A , sendo a interface entre a placa superior e o líquido abaixo, gera um fluxo na camada líquida.

$$\tau = \frac{F}{A} = \left[\frac{N}{m^2} \right] = [Pa] \quad \text{Eq. 2.5}$$

Taxa de cisalhamento

No fluxo laminar, uma camada infinitamente fina de líquido desliza sobre a outra. O gradiente de velocidade na amostra é chamado de taxa de cisalhamento e é definido como uma diferencial.

$$\dot{\gamma} = \frac{dV}{dy} = \left[\frac{m/s}{m} \right] = [s^{-1}] \quad \text{Eq. 2.6}$$

No caso das duas placas paralelas com gradiente de velocidade linear, a equação se reduz a:

$$\dot{\gamma} = \frac{V_{\max}}{y} \quad \text{Eq. 2.7}$$

A taxa de cisalhamento é a derivada da deformação em função do tempo causada pela ação da tensão de cisalhamento sobre a lâmina de um líquido:

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{dl/dy}{dt} = \frac{dV}{dy} \quad \text{Eq. 2.8}$$

Existem duas alternativas para testes de fluxo:

- Medidas com taxa de cisalhamento controlada (ou medidas CR);
- Medidas com tensão de cisalhamento controlada (ou medidas CS).

A maioria dos reômetros modernos tem a possibilidade de trabalhar com ambos os modos de teste.

Curvas de viscosidade e de fluxo

A correlação entre tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento que define o comportamento de fluxo de um líquido é mostrada graficamente em um diagrama de tensão de cisalhamento na ordenada e taxa de cisalhamento na abscissa. Este diagrama é chamado de curva de fluxo. Outro diagrama muito comum é o da viscosidade em função da taxa de cisalhamento. Este diagrama é chamado de curva de viscosidade. As medidas de viscosidade sempre resultam, inicialmente, em uma curva de fluxo. Os resultados são, então, rearranjados matematicamente para que se possa traçar a curva de viscosidade correspondente. Os diferentes tipos de curva de fluxo têm seus correspondentes tipos de curvas de viscosidade.

Comportamentos reológicos mais comuns

Fluídos Newtonianos

Newton assumiu que o gráfico equivalente à Equação 2.4 para um líquido ideal seria uma linha reta, iniciando na origem da curva de fluxo, e que esta reta subiria com uma inclinação de ângulo α . Qualquer ponto desta reta define pares de valores para τ e $\dot{\gamma}$. Dividindo um pelo outro, obtém-se o valor de η . Devido ao fato de a curva de fluxo para um líquido ideal ser uma reta, a razão de todos os pares de valores de τ e $\dot{\gamma}$ pertencentes a essa reta é constante. Isto significa que a viscosidade não é afetada por mudanças na taxa de cisalhamento. Todos os líquidos para os quais essa afirmativa seja verdadeira são chamados de líquidos Newtonianos.

Fluídos não-Newtonianos

Todos os outros líquidos que não exibem esse comportamento de fluxo ideal são chamados de líquidos não-Newtonianos. Os comportamentos de fluxo de fluídos não-Newtonianos podem se dividir entre os independentes do tempo e os dependentes do tempo. Diversos modelos matemáticos podem ser utilizados para a representação das curvas de fluxo de fluidos não-Newtonianos. Alguns deles serão mostrados a seguir.

Comportamentos independentes do tempo

O modelo matemático mostrado na Equação 2.9 é o mais geral para representar este tipo de comportamento (BARNES, 1989).

$$\tau = \tau^{\circ} + K \cdot \dot{\gamma}^n \quad \text{Eq. 2.9}$$

Na qual: τ° = Tensão limite de escoamento (Pa)

K = Índice de consistência (Pa.sⁿ)

Fluidos pseudoplásticos

São fluidos que apresentam uma diminuição drástica na viscosidade quando a taxa de cisalhamento passa de níveis baixos para níveis mais altos. Diversas substâncias como emulsões, suspensões ou dispersões de alta importância técnica e comercial pertencem a esse grupo.

Diversas podem ser as causas do aparecimento de comportamento pseudoplástico, entre elas podemos destacar a orientação de partículas de forma irregular na direção do fluxo, o estiramento de cadeias de polímeros, a deformação de gotículas de um líquido disperso em uma fase contínua e a desagregação de partículas em suspensão. Para a maioria dos líquidos pseudoplásticos o efeito do cisalhamento pode ser revertido depois de certo tempo.

Fluidos dilatantes

São substâncias que sob certas condições de tensão ou taxa de cisalhamento aumentam a viscosidade quando a taxa de cisalhamento aumenta. A dilatancia em líquidos é rara.

O modelo mais comum para descrever tanto os fluidos pseudoplásticos quanto os dilatantes e a lei das potências ou equação de Ostwald de Waele (BARNES, 1989).

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad \text{Eq. 2.10}$$

K = índice de consistência (Pa.sⁿ)

n = índice de comportamento do fluido

Quando $n < 1$ o fluido apresenta comportamento pseudoplástico e quando $n > 1$ comportamento dilatante.

Fluidos que necessitam de uma tensão inicial (τ_0) para escoar

Algumas substâncias que apresentam comportamento pseudoplástico podem necessitar de uma tensão inicial para escoarem, ou seja, apresentam limite de escoamento. Estas substâncias podem ser representadas por diversos modelos, entre eles:

- Plástico de Bingham

$$\tau = \tau^0 + \eta \cdot \dot{\gamma} \quad \text{Eq. 2.11}$$

- Herschel-Bulkley

$$\tau = \tau^0 + K \cdot \dot{\gamma}^n \quad \text{Eq. 2.12}$$

- Equação de Casson

$$\tau^{0,5} = \tau^0{}^{0,5} + K \cdot \dot{\gamma}^{0,5} \quad \text{Eq. 2.13}$$

Viscoelasticidade

Viscosidade e elasticidade são duas possibilidades de resposta dos materiais à tensão a que são submetidos. Para alguns processos, o comportamento elástico é o fator determinante, o que dificulta altas taxas de produção, enquanto que para outros processos a viscosidade a cisalhamento zero é o fator governante.

Comportamentos dependentes do tempo (Tixotropia e anti-tixotropia)

Tixotropia é entendida hoje como “a diminuição da viscosidade (ao longo do tempo) sob tensão de cisalhamento ou taxa de cisalhamento constante seguida por um gradual aumento de viscosidade quando o cisalhamento é removido” (BARNES, 1989). Este fenômeno ocorre, principalmente, devido a

interações moleculares dependentes do tempo. Tais interações criam uma estrutura tridimensional em rede freqüentemente chamada de gel. Em comparação com as forças intermoleculares, essas interações são relativamente fracas e se rompem facilmente quando a dispersão é submetida ao cisalhamento por um longo período de tempo. Quando uma reticulação é rompida, a viscosidade cai com o tempo de cisalhamento até que assintoticamente atinja o nível mais baixo possível para uma determinada taxa de cisalhamento. O nível de viscosidade mínimo descreve o estado sol da dispersão. Um líquido tixotrópico é definido pelo seu potencial de ter uma estrutura de gel reversível, sempre que a substância for mantida em repouso por um longo período de tempo.

A Figura 2.7 descreve a tixotropia em forma gráfica. Na curva de fluxo, a curva superior não está sobreposta à inferior. Tem-se uma área de histerese A entre as duas curvas, a qual define a magnitude da propriedade chamada tixotropia.

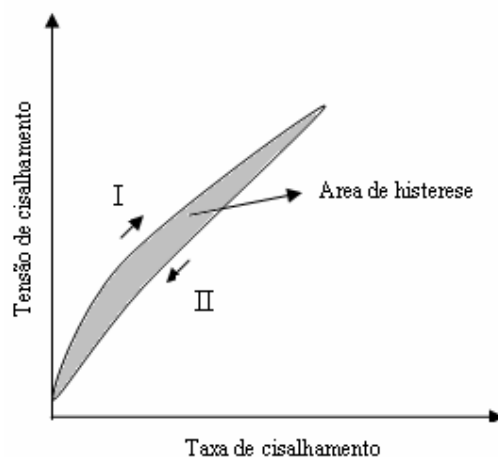


Figura 2.7: Curva de fluxo para fluido com comportamento tixotrópico.

Ao contrário dos fluídos tixotrópicos, os líquidos anti-tixotrópicos ou reopéticos são caracterizados pelo aumento da viscosidade durante o cisalhamento. Quando esses líquidos são deixados em repouso, eles recuperam sua forma original, ou seja, de baixo nível de viscosidade. Líquidos reopéticos podem permanecer em um ciclo infinito entre o aumento da viscosidade dependente do tempo de cisalhamento e a diminuição de

viscosidade relacionada com o tempo de repouso. A tixotropia é um comportamento muito comum para muitos líquidos, enquanto a reopexia verdadeira é, de fato, muito rara.

As medidas reológicas de fluxo e de oscilação forçada foram realizadas em um reômetro Haake Rheostress 600 equipado com sensor tipo placas paralelas.

2.5.8. Espectroscopia de impedância (HUANG, 2007)

A espectroscopia de impedância é uma poderosa técnica para caracterização elétrica de células a combustível, podendo ser obtidas informações referentes a perdas individuais, incluindo cinética de reação de redução de oxigênio, transferência de massa, e perdas por resistência de eletrólito.

Quando um potencial contínuo (constante em função do tempo) é aplicado numa amostra, sua resistência dificulta a passagem do fluxo de elétrons e obtêm-se uma corrente resultante cujo valor está diretamente relacionado com o valor dessa resistência. Neste caso, a tensão e a corrente obedecem à lei de Ohm dada pela Equação 2.14.

$$V = R \cdot I \qquad \text{Eq. 2.14}$$

Ao contrário, quando é aplicado um potencial alternado (variável em função do tempo) através de uma amostra obtêm-se uma corrente resultante cujo valor está diretamente relacionado com esta impedância. Impedância é um tipo mais geral de resistência. Seu módulo e fase são dependentes da frequência de oscilação.

A impedância pode ser representada de várias maneiras uma delas é através de um gráfico de curvas senoidais que representa a defasagem da corrente em relação ao potencial (Figura 2.8).

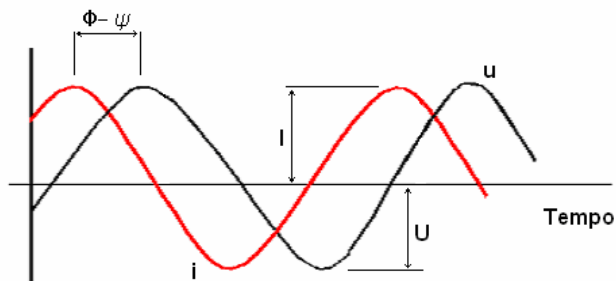


Figura 2.8. Resposta em corrente e potencial aplicados em função do tempo.

Pode-se definir a impedância da seguinte forma.

$$Z(j\omega) = \frac{u^*(t)}{i^*(t)} = \frac{U}{I} \exp(j(\varphi - \psi)) \quad \text{Eq. 2.15}$$

$$Z(j\omega) = |Z(j\omega)| \exp(j\phi) = |Z(j\omega)| \cos(\phi) + j|Z(j\omega)| \text{sen}(\phi) \quad \text{Eq. 2.16}$$

U e φ denotam a amplitude e a fase inicial de $u(t)$, respectivamente, e, da mesma forma, I e ψ denotam a amplitude e a fase inicial de $i(t)$, respectivamente.

Este modelo linear de impedância não é apropriado para medidas em PaCOS, devido à complexidade dos processos físico-químicos envolvidos e um modelo não linear deveria ser adotado. No entanto, para pequenas amplitudes de perturbação o modelo linear continua sendo válido. A Figura 2.9 mostra a curva de potencial versus corrente e justifica a aproximada linearidade.

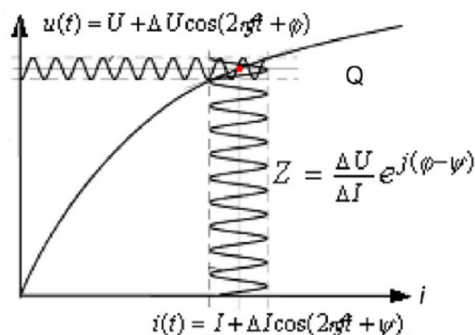


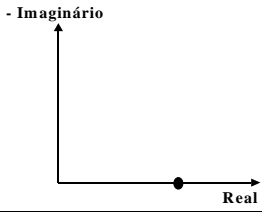

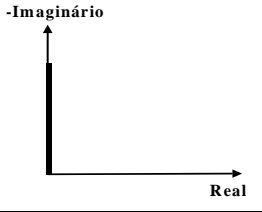

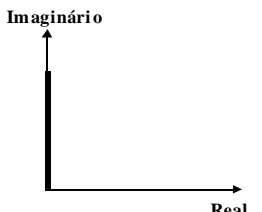
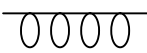
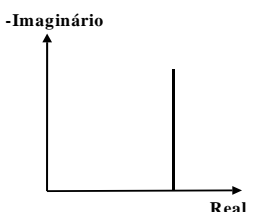
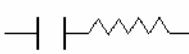
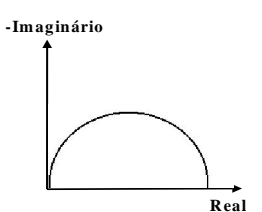
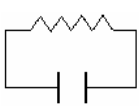
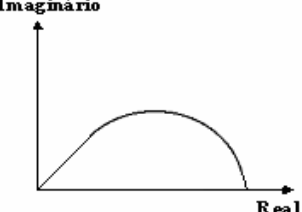

Figura 2.9. Análise de impedância de uma PaCOS sobre uma pequena amplitude de perturbação

Instrumentos comerciais de medida de impedância podem operar em uma ampla faixa de frequências, de 0,1 mHz a 30 Mhz. Medidas em PaCOS são feitas, freqüentemente, em intervalos de 0,01 Hz a 1 Mhz.

A impedância é representada em termos de circuitos elétricos equivalentes, consistindo basicamente de resistores, capacitores e indutores que são utilizados para representar os fenômenos de migração, polarização de cargas e difusão dentro da célula.

Outra forma de representar a corrente, o potencial e a impedância é através de análises de vetores na quais estas grandezas podem ser divididas em uma parte real e a outra imaginária, $Z = Z' + iZ''$. Esta representação é chamada de plano Nyquist e é muito utilizada em sistemas eletroquímicos, pois ela relaciona diretamente cada diagrama de impedância, obtido através da medida, a uma contribuição específica através de modelagem por circuito elétrico equivalente. Na Tabela 2.5 estão representados alguns circuitos equivalentes e seus respectivos diagramas no plano Nyquist.

Tabela 2.5. Circuitos equivalentes e seus respectivos diagramas no plano Nyquist.

Diagrama no plano Nyquist	Circuito equivalente	Impedância
 <p>-Imaginário</p> <p>Real</p>	<p>R</p> 	$Z(\omega) = R + 0j$
 <p>-Imaginário</p> <p>Real</p>		$Z(\omega) = 0 - (j/\omega C)$ $\omega = 2\pi f$
 <p>Imaginário</p> <p>Real</p>	<p>L</p> 	$Z(\omega) = 0 + \omega Lj$
 <p>-Imaginário</p> <p>Real</p>		$Z_p = Z_1 + Z_2$ $Z(\omega) = R - (j/\omega C)$
 <p>-Imaginário</p> <p>Real</p>		$1/Z = 1/Z_1 + 1/Z_2$ $Z(\omega) = R/(1+\omega^2 C^2 R^2) - (j\omega C R^2 / (1+\omega^2 C^2 R^2))$
 <p>-Imaginário</p> <p>Real</p>		$Z(\omega) = R \cdot \text{tg}[1(j\omega/D)^{1/2}] / (4F^2 S c_0(j\omega D))$

Os capacitores, resistores e indutores podem estar conectados em série ou em paralelo de maneira consistente com os prováveis fenômenos que eles representam.

As medidas elétricas foram realizadas no LaMPac em um forno contendo um célula Norecs AB Probostat (Figura 2.10) ligada a um potenciostato AutoLAB. Este equipamento permitiu realizar medidas com 3 e 2 eletrodos. Foi utilizada uma faixa de frequência de 1 Hz a 1 MHz. A perturbação aplicada foi 10 mV.

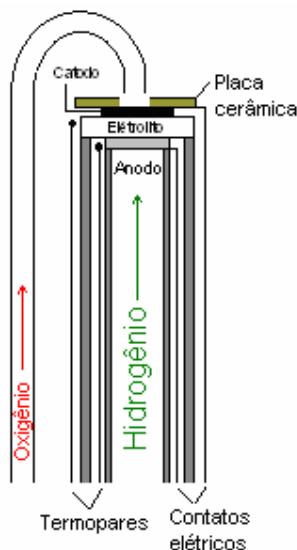


Figura 2.10. Célula Norecs

A Célula 4 foi medida numa configuração de 3 eletrodos (Figura 2.11a), enquanto as demais foram medidas com 2 eletrodos (Figura 2.11b). Neste tipo de configuração, o eletrodo de referência está conectado ao contra eletrodo.

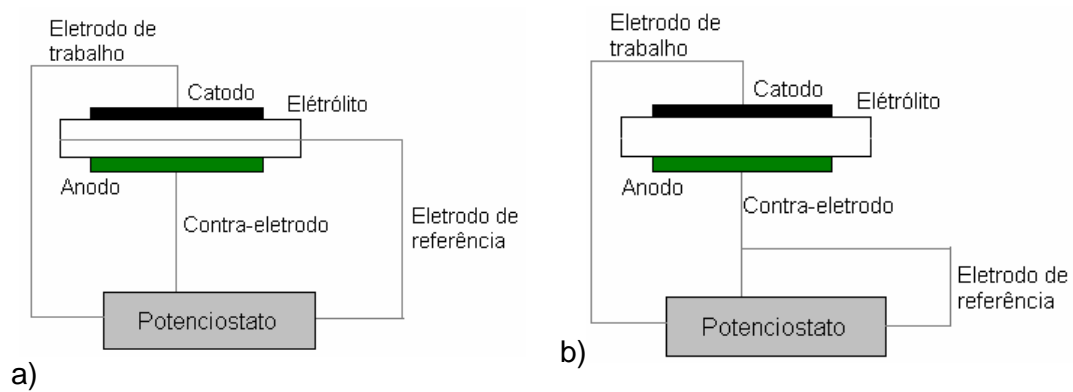


Figura 2.11. a) Configuração de 3 eletrodos; b) Configuração de 2 eletrodos.

CAPÍTULO 3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS PÓS E VEÍCULO TERPINEOL + ETILCELULOSE

3.1. Análises de adsorção (BET)

A Tabela 3.1 apresenta os valores das áreas superficiais específicas para os pós de LSM utilizados no trabalho. A área superficial específica do $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ Pechini é muito grande comparada às dos pós citrato.

Tabela 3.1. Área superficial específica dos pós de LSM.

	$\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ citrato	$(\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20})_{0,95}\text{MnO}_3$ citrato	$\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ Pechini
Área superficial específica ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	3	5	76

3.2. Difração de raios-X

Os difratogramas dos pós de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ e $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})\text{MnO}_3$ sintetizados via rota citrato e do pó de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ via rota pechini estão mostrados nas Figuras 3.1, 3.2 e 3.3, respectivamente. Foi encontrada somente a fase perovskita para as três amostras dentro do limite de detecção da técnica. Por comparação com difratograma de um padrão foi possível se determinar uma estrutura monoclinica para as amostras.

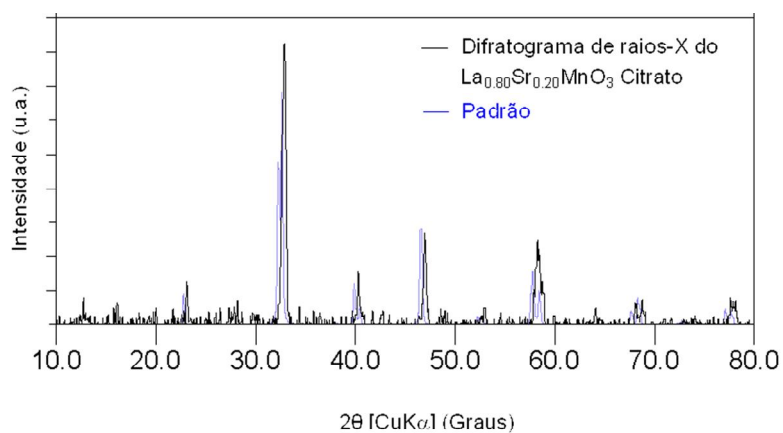


Figura 3.1. Difratoograma do pó de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ citrato.

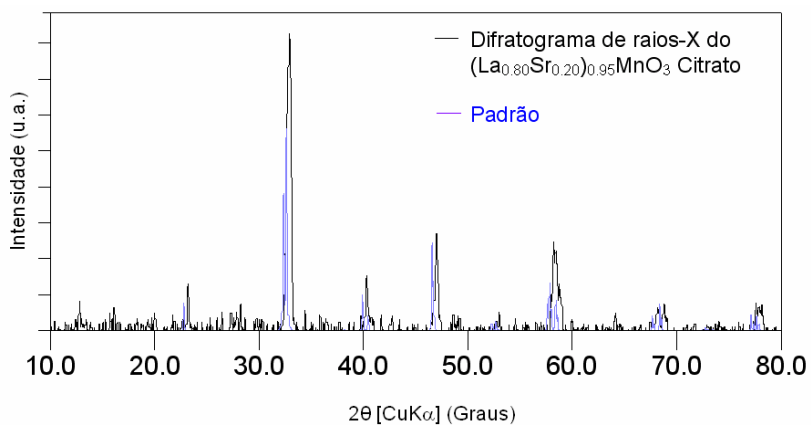


Figura 3.2. Difratoograma do pó de $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,95}\text{MnO}_3$ citrato.

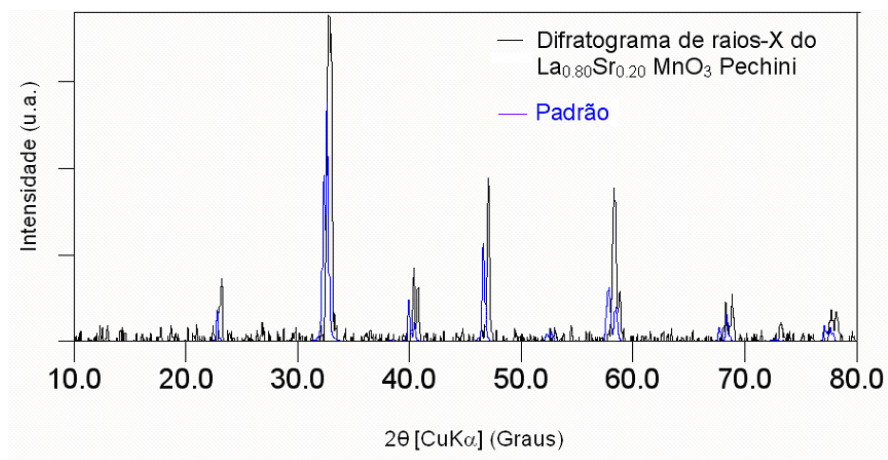


Figura 3.3. Difratoograma do pó de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ pechini.

3.3. Tamanhos de cristalito

Os tamanhos de cristalitos dos pós de LSM foram calculados utilizando-se as equações 2.2 e 2.3 (Capítulo 2) e os resultados são mostrados na Tabela 3.2. A amostra de LSM pechini apresentou tamanho de cristalitos bastante inferior às demais.

Tabela 3.2. Tamanhos de cristalitos dos pós de LSM.

	$\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ Citrato	$(\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20})_{0,95}\text{MnO}_3$ Cittrato	$\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ Pechini
Cristalitos (nm)	71	51	28
Temperatura de calcinação (°C)	1100	1100	900

3.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens obtidas por MEV dos pós de LSM são mostradas na Figura 3.4. Pode-se observar que os pós $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ citrato (Figura 3.4 a) e $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})\text{MnO}_3$ citrato (Figura 3.4 b) apresentam grãos bem definidos e com distribuição de tamanhos aproximadamente uniforme. Já para o $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ Pechini (Figura 3.4 c) somente é possível observar um aglomerado de grãos muito pequenos que não podem ser diferenciados por esta técnica. O diâmetro médio dos grãos foi calculado utilizando-se o programa Quantikov (1992) e os valores são mostrados na Tabela 3.3.

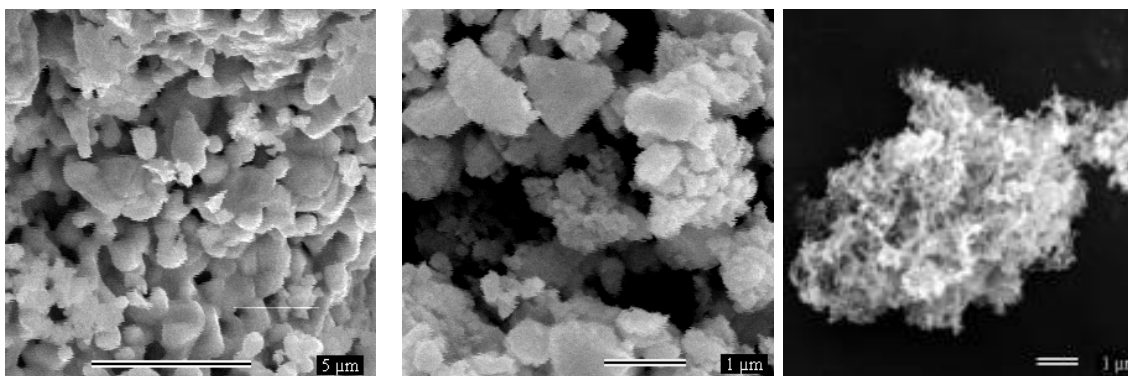


Figura 3.4. Imagens de MEV dos pós de LSM. a) $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ citrato; b) $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})\text{MnO}_3$ citrato e c) $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ pechini.

Capítulo 3: Caracterização físico-química dos pós e veículo terpineol + etilcelulose

Os diâmetros médios de grãos (d) dos pós de LSM também foram calculados a partir dos dados de BET utilizando-se a Equação 3.1 considerando uma aproximação esférica para as mesmas (PEREIRA, 2003). Os valores dos diâmetros médios de grãos e de cristalitos obtidos pelas técnicas de MEV, BET e raios-X, respectivamente, são apresentadas na Tabela 3.3.

$$d = \frac{6000}{\rho \cdot A_{BET}} \quad \text{Eq. 3.1}$$

Sendo: ρ = densidade teórica do LSM = $6,08 \text{ g.cm}^{-3}$ (LESSING, 1989)

A_{BET} = Área superficial específica

Tabela 3.3. Tamanhos de grãos e de cristalitos para os pós de LSM.

	$\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ Citrato	$(\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20})_{0,95}\text{MnO}_3$ Citrato	$\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ Pechini
Cristalitos por raios-X (nm)	71	51	28
Tamanho de partículas por BET (nm)	329	197	13,0
Tamanho de partículas por MEV (nm)	708	500	-----

3.5. Estudo cinético

A capacidade das manganitas de lantânio de catalizar reações de redução de oxigênio é de grande importância em PaCOS. A redução do oxigênio molecular nos catodos das células a combustível ocorre nos pontos de contato triplo (TPB). Para estender as TPB's do catodo deve ser adicionada uma camada de catodo compósito (LSM/YSZ 50/50 em massa). Nesta camada, também chamada de camada funcional, acontece a redução do oxigênio. Assim, o LSM utilizado na camada funcional deve ter grande área superficial e boas propriedades catalíticas.

Neste estudo cinético os pós de LSM foram testados como catalizadores para a reação de decomposição de peróxido de hidrogênio segundo a Equação

2.1 (Cinética de primeira ordem). Para averiguar a capacidade catalítica dos pós foi medido o volume de O_2 formado na reação. Mesmo que esta não seja a mesma que ocorre no catodo de PaCOS, trata-se de uma reação de redução de oxigênio similar à de PaCOS. A Equação 3.2 permite o cálculo da constante cinética da reação plotando-se o gráfico do logaritmo da concentração de peróxido de hidrogênio em função do tempo.

$$\ln C = \ln C_0 - Kt \quad \text{Eq. 3.2}$$

A Figura 3.5 mostra os resultados obtidos nos testes catalíticos. O pó de $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ Pechini apresenta o melhor resultado com constante cinética K igual a $5,91 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (25 °C). Para as amostras de $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ Citrato e $(La_{0,8}Sr_{0,2})_{0,95}MnO_3$ Citrato foram encontrados os valores de $9,24 \times 10^{-6}$ e $1,46 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (25 °C), respectivamente.

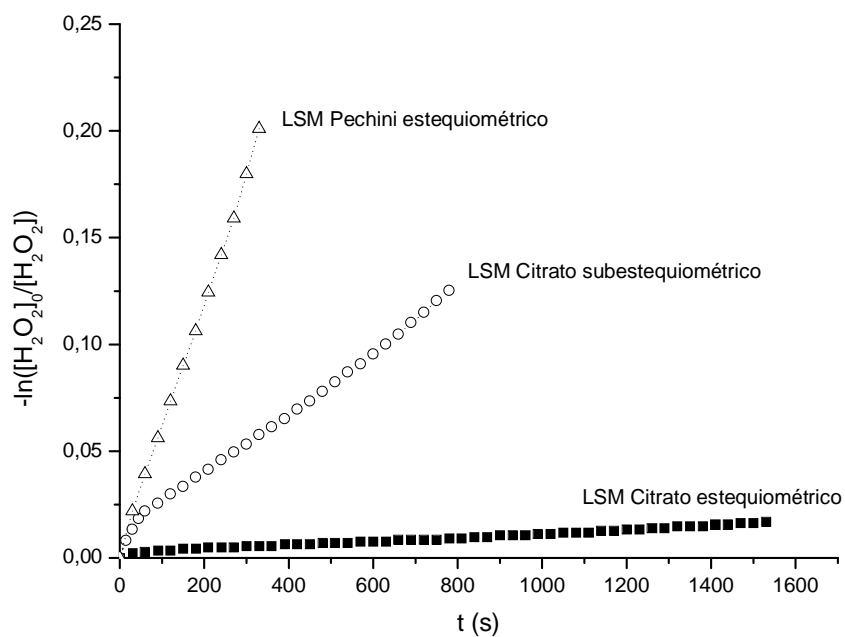


Figura 3.5. Cinética da reação de decomposição de H_2O_2 utilizando-se pós de LSM como catalizadores.

A partir da Figura 3.6 é possível se estabelecer a seguinte relação: Quanto maior a área superficial específica (BET) dos pós, maior sua atividade catalítica.

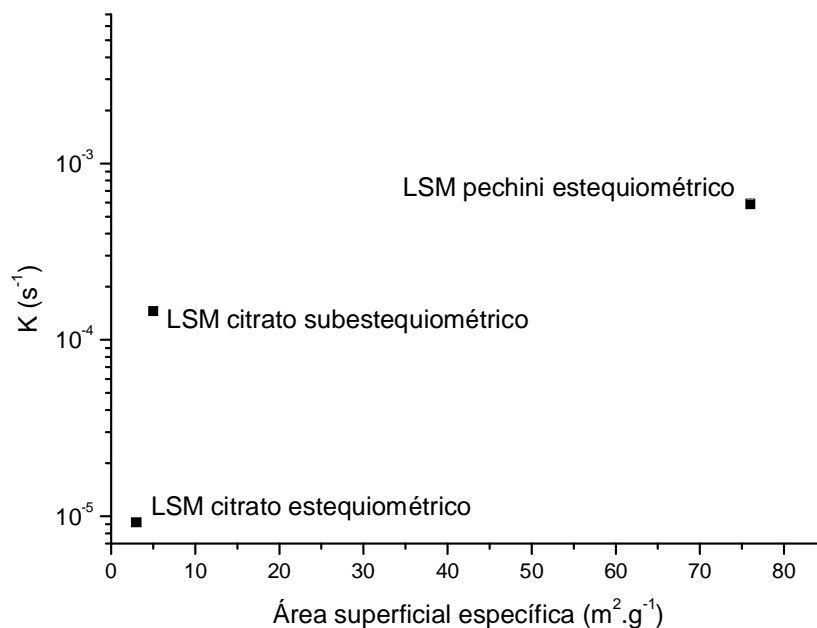


Figura 3.6. Constante cinética da reação de decomposição de H₂O₂ em função da área superficial específica.

Através dos resultados de caracterização dos pós de LSM foi possível optar pela utilização do La_{0,8}Sr_{0,2}MnO₃ Pechini e (La_{0,8}Sr_{0,2})_{0,95}MnO₃ Citrato nas camadas funcionais dos catodos. Para a camada coletora de corrente deve-se utilizar o pó (La_{0,8}Sr_{0,2})_{0,95}MnO₃ Citrato para obtenção de maior porosidade.

3.6. Outros materiais utilizados no trabalho

Foram utilizados outros materiais neste estudo e os valores dos diâmetros médios de grãos são mostrados na Tabela 3.4. A zircônia estabilizada com itria (YSZ) foi sintetizada por outros membros do laboratório enquanto a cobaltita de lantânio dopada com estrôncio (LSC) foi obtida comercialmente (SSC).

Tabela 3.4. Diâmetros médios de grãos dos pós de YSZ e LSC.

	Tamanho de grão (nm)	Área superficial específica (m ² .g ⁻¹)
LSC	131	7,55
YSZ	280 (MEV)	3,29 (BET)

3.7. Análise térmica do veículo utilizado nas suspensões (Terpineol + etilcelulose)

Para se estabelecer o tratamento térmico dos filmes de catodo é necessário conhecer a temperatura na qual ocorrem as perdas de massa da suspensão e as energias envolvidas no processo.

A curva TG do veículo mostrou duas perdas de massa (Figura 3.7). A primeira associada à saída do terpineol (168°C) e a segunda associada à saída do etilcelulose (311°C). Ambos os processos são endotérmicos. A pasta adquire estabilidade térmica acima de 400°C.

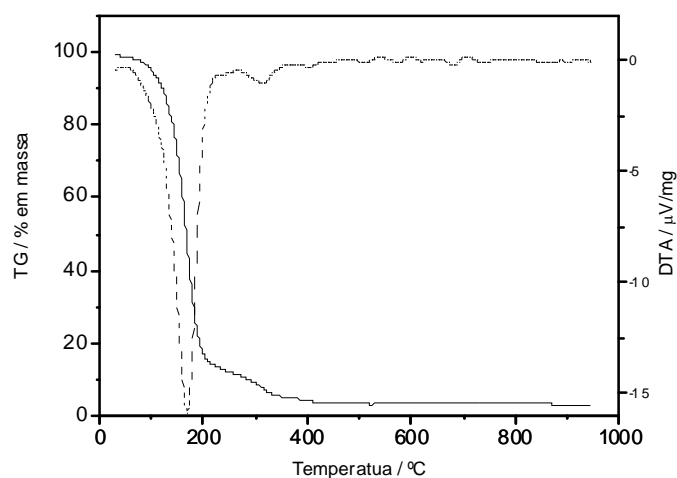


Figura 3.7. Análise térmica do veículo etilcelulose + terpineol.

CAPÍTULO 4. OTIMIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES UTILIZADAS NA DEPOSIÇÃO DE CATODOS FUNCIONAIS

4.1. Reologia

Na deposição de filmes cerâmicos o controle dos parâmetros envolvidos no processo é muito importante para a obtenção de filmes com as características desejadas. Filmes de catodo de células a combustível de óxido sólido (especialmente a camada funcional) devem ser homogêneos (distribuição uniforme de LSM e YSZ) e porosos (porosidade acima de 30%) para satisfazerem os requisitos necessários para tal aplicação. Desta forma, o controle reológico das suspensões utilizadas nos processos de deposição se faz bastante necessário.

A importância da instabilidade das suspensões e as estruturas que são formadas durante o processo de consolidação de filmes cerâmicos são bem conhecidas. Dependendo do grau de agregação, rearranjo de partículas podem ocorrer durante tal processo. Assim, é essencial entender o efeito de diferentes condições de agregação na formação de filmes cerâmicos de catodo.

Para avaliação das condições reológicas das suspensões utilizadas na obtenção de filmes de catodo funcional foram feitas medidas de fluxo e de oscilação forçada. Nas medidas de fluxo foram avaliados os parâmetros de ajuste das curvas com taxa controlada (CR), assim como da viscosidade, tixotropia e limite de escoamento das suspensões. Nos testes de oscilação forçada foram verificados os limites de comportamento viscoso e elástico das suspensões.

4.1.1. Medidas de fluxo

A Figura 4.1 apresenta as curvas de fluxo de todas as suspensões estudadas. Podemos perceber um comportamento pseudoplástico nas suspensões indicando que não estão totalmente defloculadas (LOPES-

Capítulo 4: Otimização das suspensões utilizadas na deposição de catodos funcionais

STEBAN, 2007). Há um aumento da tensão de cisalhamento (conseqüentemente da viscosidade aparente) com a fração em volume (Φ) do pó cerâmico (LSM/YSZ 1:1 em massa) e da porcentagem em massa de dispersante utilizado (etilcelulose).

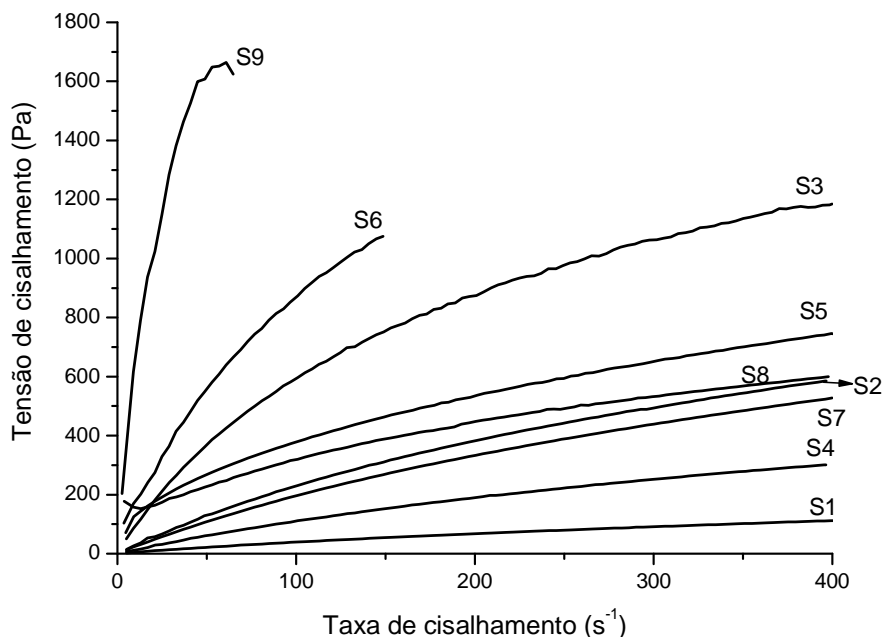


Figura 4.1. Curvas de fluxo em taxa controlada.

As curvas de fluxo apresentadas na Figura 4.1 foram ajustadas utilizando-se a lei de potências para a avaliação dos parâmetros de ajuste. A Tabela 4.1 apresenta esses parâmetros, assim como os valores da área de histerese tixotrópica das curvas.

Tabela 4.1. Parâmetros ajustados pela lei de potências e áreas de histerese tixotrópica.

	Φ	% em massa de etilcelulose	K	n	R ²	Tixotropia (Pa/s)
S1	0.061	2	1.177	0.7623	0.9990	3760.7
S2	0.061	4	9.546	0.6918	0.9966	26186
S3	0.061	6	48.25	0.5416	0.9906	51360
S4	0.095	2	3.853	0.7389	0.9978	17912
S5	0.095	4	39.81	0.4897	0.9998	23953
S6	0.095	6	50.87	0.6111	0.9946	-----
S7	0.14	2	7.019	0.7243	0.9976	13586
S8	0.14	4	41.74	0.4458	0.9908	101896
S9	0.14	6	215.1	0.5163	0.9730	-----

Capítulo 4: Otimização das suspensões utilizadas na deposição de catodos funcionais

O índice n da lei de potências define o grau de afastamento do comportamento Newtoniano. Para valores de n unitários a suspensão tem comportamento newtoniano e quanto mais próximo de zero, mais pseudoplástico é a suspensão. O modelo de lei de potências pode ajustar resultados experimentais para muitos materiais em um intervalo de duas ou três décadas de taxa de cisalhamento. É usado extensivamente para descrever as propriedades de fluxo de fluídos não newtonianos em análises técnicas (BARNES, 1989). A origem do comportamento pseudoplástico em suspensão pode ser explicado pelas forças de interação entre partículas que provoca a formação de redes tridimensionais de aglomerados de grãos. Com o cisalhamento da amostra durante a medida reológica esses aglomerados vão sendo quebrados e a suspensão passa a fluir com maior facilidade, diminuindo sua viscosidade (SCHRAMM, 2006).

As suspensões com menor quantidade de dispersante (S1, S4 e S7 com 2% de etilcelulose) apresentaram comportamento mais próximo do newtoniano. Nestes casos a quantidade de dispersante nas suspensões S1, S4 e S7 não foi suficiente para causar grande repulsão entre as cadeias do polímero, o que explica o comportamento mais próximo do newtoniano e as menores viscosidades.

As curvas de viscosidade das suspensões são mostradas na Figura 4.2 e confirmam comportamento próximo ao newtoniano para as suspensões S1, S4 e S7. É interessante notar uma queda repentina na viscosidade das suspensões S6 e S9 em uma dada taxa de cisalhamento. Este fenômeno é denominado “floculação por esgotamento” (BARNES, 1989), o qual ocorre quando moléculas de polímero, devido ao seu tamanho, são excluídas das regiões entre partículas vizinhas. A diferença de concentração entre o volume da solução e a região entre partículas causa uma diferença de pressão osmótica. Isto resulta na saída de solvente da região entre partículas e a posterior saída de mais polímero. O efeito global deste fenômeno é a separação de fases e a total floculação da suspensão (GARRIDO, 2007 e BOSCHINI, 2008). Podemos dizer de antemão que essas duas suspensões estão bastante floculadas e não são adequadas para a deposição de filmes de catodo.

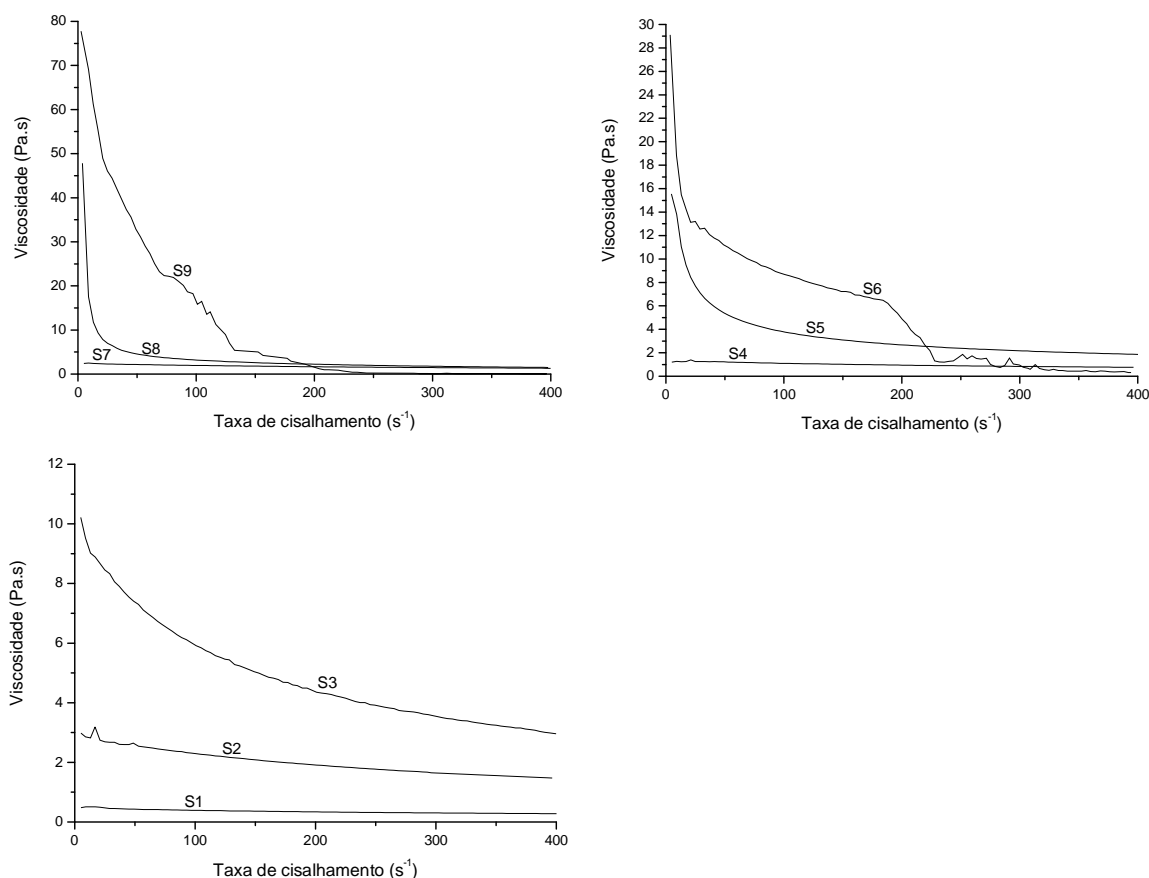


Figura 4.2. Curvas de viscosidade das suspensões.

O comportamento tixotrópico das suspensões também foi avaliado por medidas de fluxo em taxa controlada (Modo CR). Foram comparadas as áreas de histerese tixotrópica obtidas através das curvas de fluxo completas, como exemplificado na Figura 4.3. A Tabela 4.1 sumariza os valores de tixotropia encontrados para as suspensões. Para S6 e S9 não foi possível determinar uma área de histerese, pois, como dito anteriormente, ocorreu uma separação de fases durante o cisalhamento das amostras. As suspensões S1, S7 e S4 apresentaram os menores valores de tixotropia enquanto para S8 e S3 a tixotropia foi bastante elevada.

O comportamento tixotrópico aparece usualmente em fluidos pseudoplásticos. De acordo com uma definição convencional, tixotropia é o comportamento no qual ocorre uma gradual diminuição da viscosidade quando

um fluido é submetido a uma tensão de cisalhamento seguida por uma gradual recuperação da estrutura quando a tensão é removida (BARNES, 1989).

Todos os fluidos que têm microestrutura (partículas floculadas, enovelamento de fibras, distribuição espacial direcionada de partículas ou gotículas, etc) podem apresentar comportamento tixotrópico. Na verdade, tixotropia reflete o tempo gasto para o fluido mudar de um estado de microestrutura para outro e retornar para o estado anterior (BARNES, 1997).

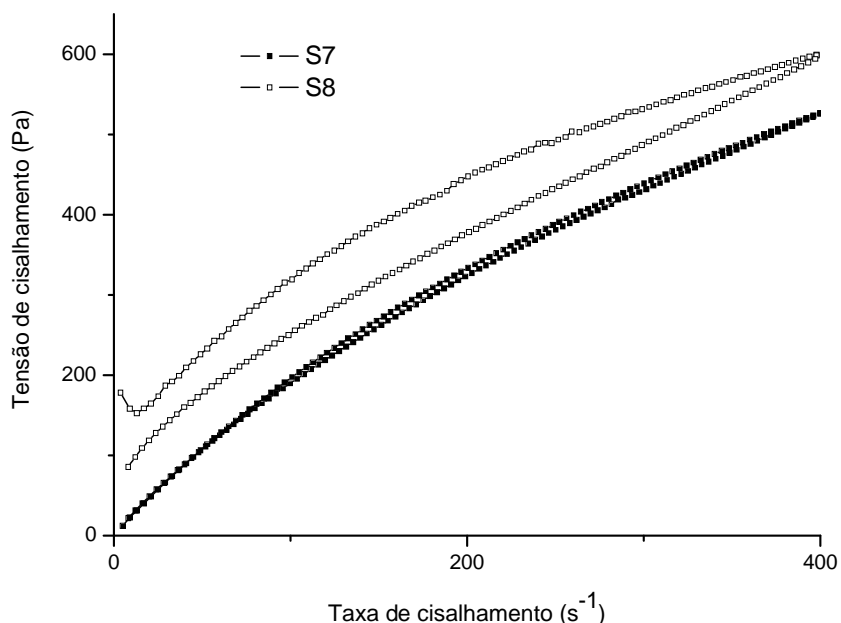


Figura 4.3. Curvas de histerese tixotrópica das suspensões S7 e S8.

A área de histerese tixotrópica tem dimensão de energia relacionada ao volume da amostra, e indica a energia necessária para quebrar a estrutura tixotrópica em função do tempo (SCHRAMM, 2006). As Equações 4.1, 4.2 e 4.3 mostram que a área de histerese tixotrópica pode ser entendida como o trabalho sobre o tempo necessário para a quebra das estruturas tixotrópicas em função do volume de amostra.

$$A = \tau \cdot \dot{\gamma} \quad [\text{Pa/s}] \quad \text{Eq. 4.1}$$

$$\frac{N}{m^2} \cdot \frac{1}{s} = \frac{N \cdot m}{s} \cdot \frac{1}{m^3} \quad \text{Eq. 4.2}$$

$$A = \frac{\text{trabalho}}{\text{tempo} \cdot \text{cisalhamento}} \cdot \frac{1}{\text{volume}} = \frac{\text{força}}{\text{volume}} \quad \text{Eq. 4.3}$$

Desta forma, podemos presumir que a área do ciclo de histerese tixotrópica é uma forma indireta de medir o grau de floculação de uma suspensão. Os resultados mostram um comportamento favorável nas suspensões S1, S4 e S7. No entanto, fluídos com características elásticas apresentam comportamento tixotrópico mais complicado, já que existem contribuições do aumento de tensão e queda da viscoelasticidade (BARNES, 1989). Desta forma, deve-se proceder com testes de viscoelasticidade para melhor caracterização reológica das suspensões.

Fluídos com comportamento tixotrópico freqüentemente exibem também limite de escoamento. Medidas de fluxo em modo de tensão controlada foram feitas para a avaliação dos limites de escoamento das suspensões estudadas. Este modo de medida permite o estudo de regiões de taxa de cisalhamento bastante baixas com um bom grau de precisão. Apenas as suspensões S5 e S8 apresentaram limite de escoamento (Figura 4.4). Aparentemente a origem do limite de escoamento apresentado pelas duas suspensões é diferente. Em S8 a quantidade de dispersante utilizada (4% em massa) parece não ser suficiente para a estabilização da suspensão, ocorrendo aglomeração das partículas e imobilização do solvente no interior dos aglomerados. Isto caracteriza a formação de um estado gel que pode ser quebrado pela aplicação de pequenas taxas de cisalhamento (CASSAGNAU, 2008). Já em S5, com menor fração volumétrica $\Phi=0,095$ e mesma quantidade de dispersante ocorreu a imobilização das partículas devido ao entrelaçamento das cadeias poliméricas. Neste caso, não ocorreu floculação, como confirmado pelo valor de tixotropia.

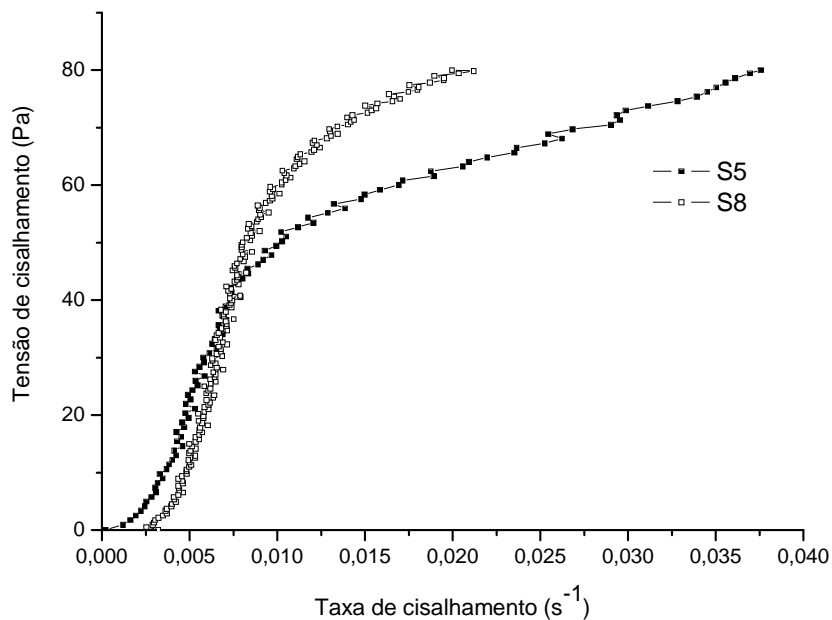


Figura 4.4. Curvas de fluxo em modo de tensão controlada para S5 e S8.

4.1.2. Comportamento viscoelástico

Medidas de viscoelasticidade constituem uma técnica fácil e adequada para examinar indiretamente interações entre partículas e também para dar informação útil a respeito das estruturas de rede formadas (GOODWIN, 1990 e BERGSTROM, 1994).

Quando comparada com viscosimetria, testes de oscilação são vantajosos já que a suspensão é submetida a pequenas deformações e a estrutura da amostra não é muito perturbada. Como a influência das interações devido ao movimento é mínima na resposta reológica, medidas de viscoelasticidade são convenientes para estudar a relação entre reologia e as forças coloidais entre partículas (GARRIDO, 2007).

Os parâmetros viscoelásticos foram medidos como função da frequência em pequenas amplitudes de tensão na região de viscoelasticidade linear. Para determinar os limites da região de viscoelasticidade linear, testes dinâmicos foram efetuados em frequência fixa (1Hz e 100Hz) e a amplitude de tensão σ foi aumentada passo a passo desde 0.06 até 666 Pa. Das curvas de G' versus σ foram determinados os intervalos nos quais G' permanece constante

Capítulo 4: Otimização das suspensões utilizadas na deposição de catodos funcionais

(independente da amplitude aplicada). A Figura 4.5 mostra as curvas obtidas para as suspensões na frequência de 1Hz.

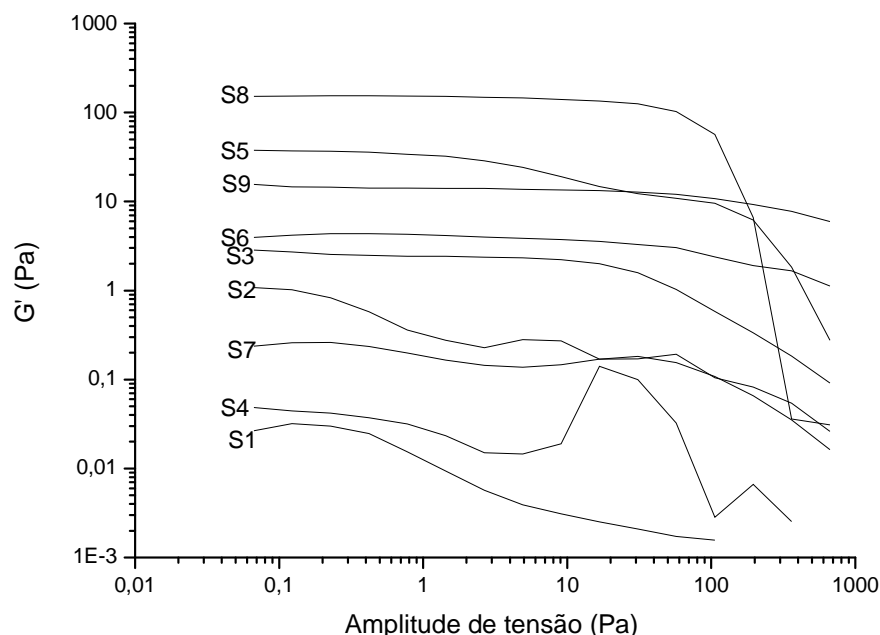


Figura 4.5. Testes de oscilação da amplitude de tensão em frequência de 1 Hz para todas as suspensões estudadas. O termo G' é o módulo de armazenamento.

Os experimentos de amplitude de frequência foram usados para determinar os parâmetros elásticos e viscosos das suspensões. As variações do módulo de armazenamento G' (associado à contribuição elástica) e do módulo de perda G'' (associado à contribuição viscosa) como função de f em uma amplitude de tensão fixa para cada tipo de suspensão foram determinados. É bem conhecido que $G'' > G'$ indica um comportamento de fluxo predominantemente viscoso e a dissipação da energia gasta é perdida na forma de calor. Quando $G' > G''$ o material mostra um comportamento elástico que é associado com a energia armazenada e pode ser recuperada (STEFFE, 1996). Os efeitos da fração volumétrica de pó Φ e da quantidade de dispersante na suspensão serão discutidos separadamente.

4.1.4.1. Efeito da quantidade de dispersante

A Figura 4.6 mostra as curvas G' e G'' para as suspensões S1, S2 e S3 com $\Phi=0,065$ e 2, 4 e 6% de etilcelulose, respectivamente. Podemos observar a predominância de comportamento viscoso em baixas frequências. Em frequências mais elevadas ocorre uma mudança do comportamento viscoso para o elástico. O valor crítico f_c no qual isto ocorre indica se há uma predominância de comportamento elástico ou viscoso na faixa de frequência analisada. Quanto maior for o valor de f_c mais fortemente viscosa será a suspensão, característica desejável, pois aponta uma melhor defloculação. Pode-se perceber que a suspensão S2 com 4% de etilcelulose apresenta uma maior característica viscosa que as demais. A suspensão S1 com 2% de dispersante apresenta um comportamento elástico bastante acentuado provavelmente devido à quantidade insuficiente de etilcelulose no meio, levando a uma maior floculação da suspensão. Já em S3 o comportamento elástico é maior devido ao excesso de etilcelulose.

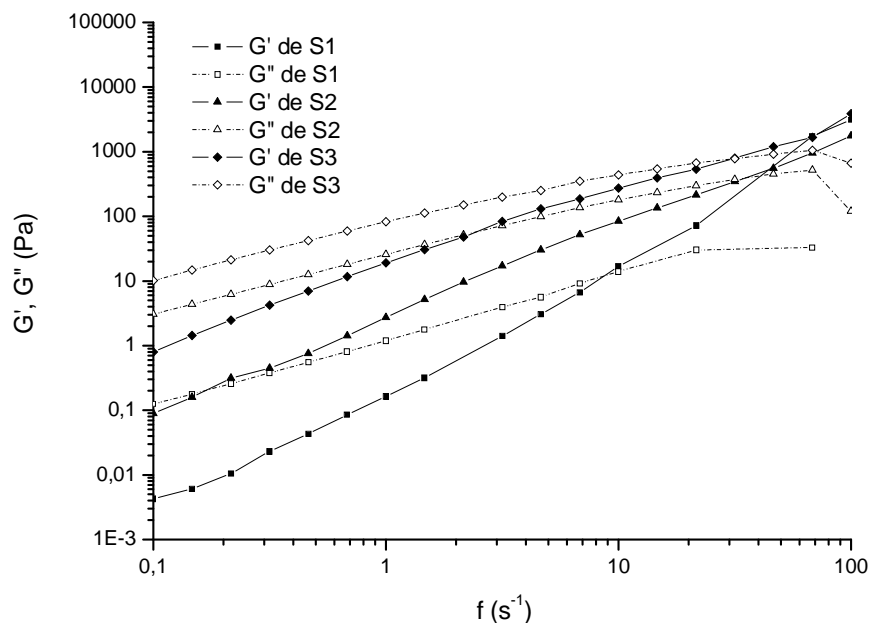


Figura 4.6. Testes de oscilação em função da amplitude de frequência para as suspensões com diferentes quantidades de dispersante (S1, S2 e S3). Os termos G' e G'' são os módulos de armazenamento e de perda, respectivamente.

Capítulo 4: Otimização das suspensões utilizadas na deposição de catodos funcionais

Um comportamento bastante similar pode ser visto para as suspensões com $\Phi=0,095$. O domínio da contribuição viscosa ocorreu para S5 com 4% de dispersante (Figura 4.7). Já as suspensões com $\Phi=0,14$ se comportaram de maneira um pouco diferente (Figura 4.8). O comportamento elástico cresceu continuamente com o aumento da quantidade de dispersante. Esta diferença se deu provavelmente devido à diminuição das distâncias entre partículas de LSMYSZ e moléculas de polímero que provoca um aumento das forças de repulsão, causando uma maior imobilização da suspensão e levando a uma característica mais próxima de sólido.

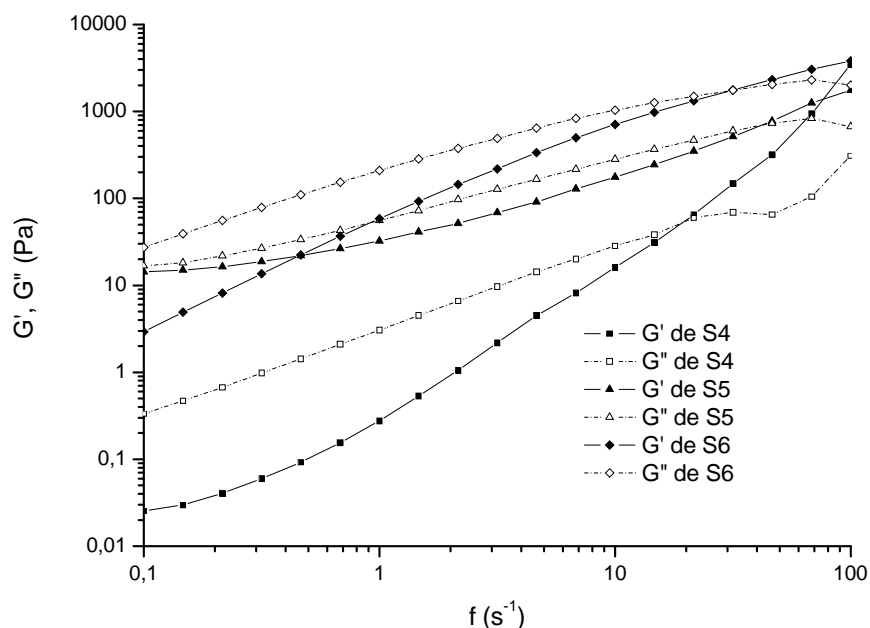


Figura 4.7. Testes de oscilação em função da amplitude de frequência para as suspensões com diferentes quantidades de dispersante (S4, S5 e S6). Os termos G' e G'' são os módulos de armazenamento e de perda, respectivamente.

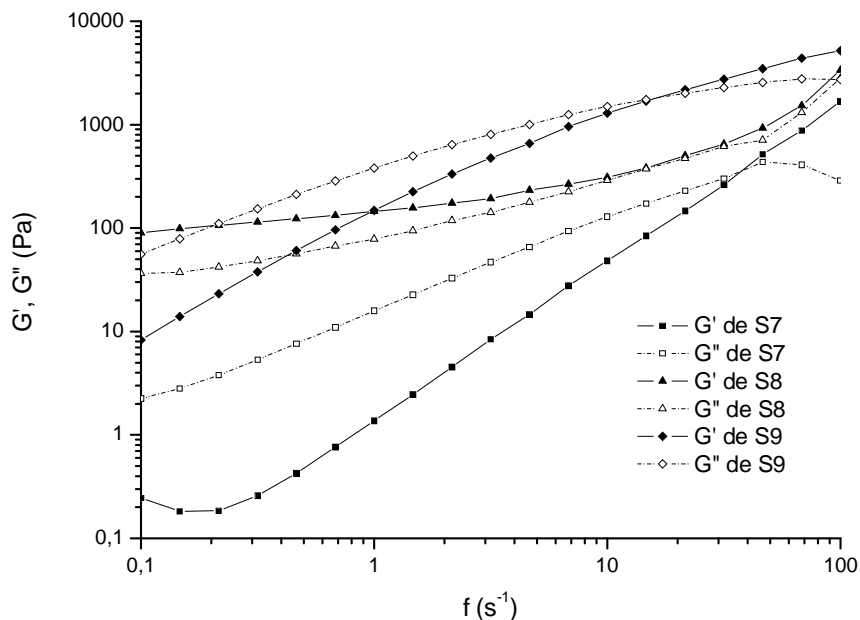


Figura 4.8. Testes de oscilação em função da amplitude de frequência para as suspensões com diferentes quantidades de dispersante (S7, S8 e S9). Os termos G' e G'' são os módulos de armazenamento e de perda, respectivamente.

4.1.2.2. Efeito da fração volumétrica Φ

Podemos observar a predominância da contribuição viscosa com o aumento de Φ para as suspensões com 2% em massa de etilcelulose (Figura 4.9). O fato da suspensão S7 apresentar a predominância de comportamento viscoso em detrimento às demais parece contradizer a suposta deficiência de dispersante nestas suspensões. No entanto, esta parece apresentar um melhor comportamento de fluido, em concordância com os dados de tixotropia.

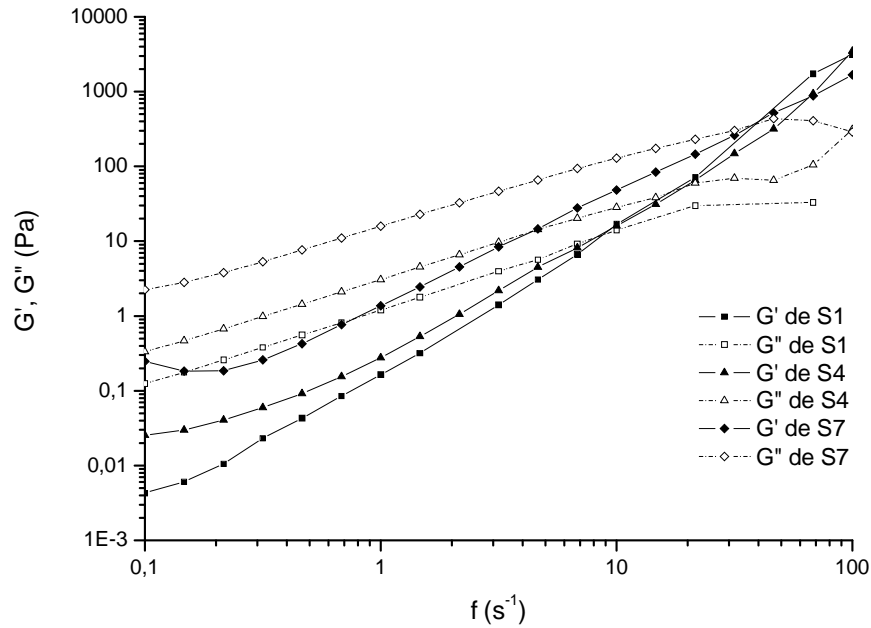


Figura 4.9. Testes de oscilação em função da amplitude de frequência para as suspensões com diferentes frações volumétricas de pó (S1, S4 e S7). Os termos G' e G'' são os módulos de armazenamento e de perda, respectivamente.

Para as suspensões com 4% em massa de dispersante houve um aumento de f_c com o aumento de Φ de S2 para S5. Para um maior valor de Φ em S8 f_c diminui consideravelmente (Figura 4.10). O incremento da contribuição viscosa com o aumento de Φ parece estar associado, em suspensões menos concentradas, à otimização das interações das cadeias poliméricas com a diminuição da distância entre partículas.

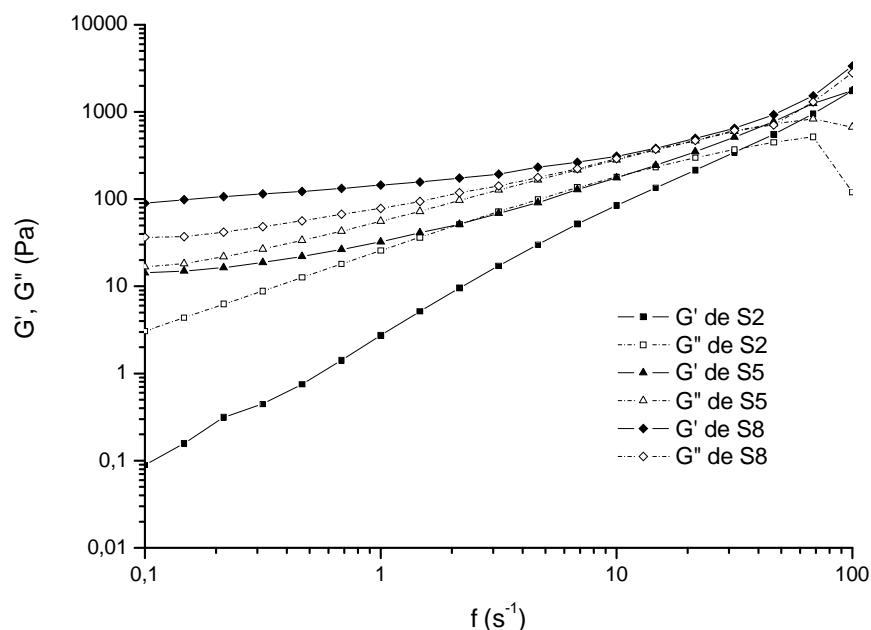


Figura 4.10. Testes de oscilação em função da amplitude de frequência para as suspensões com diferentes frações volumétricas de pó (S2, S5 e S8). Os termos G' e G'' são os módulos de armazenamento e de perda, respectivamente.

Com o aumento da concentração de dispersante, a variação de Φ passa a assumir o efeito esperado (Figura 4.11). O aumento da componente elástica pode ser explicado pela sobreposição da dupla camada elétrica ou pela compressibilidade da camada de dispersante adsorvida com a redução da distância entre partículas (TADROS, 1996).

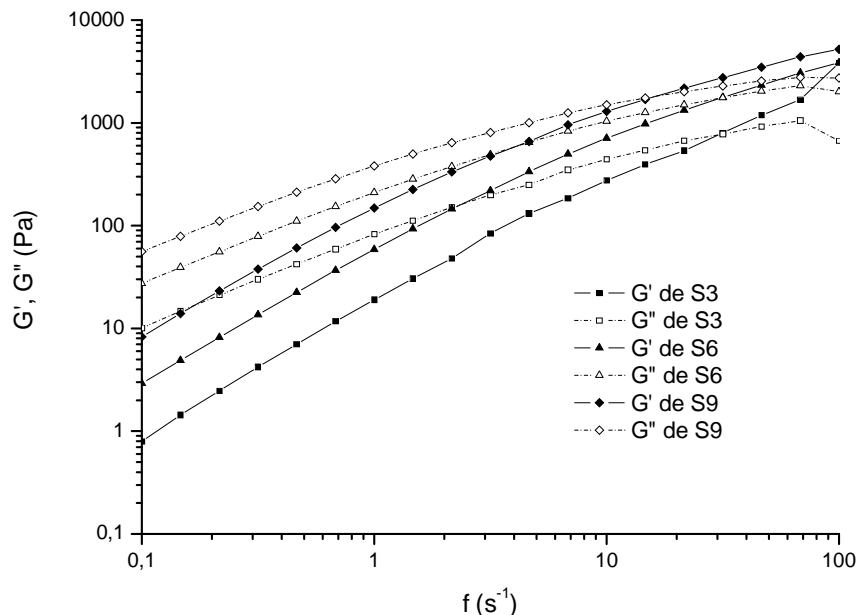
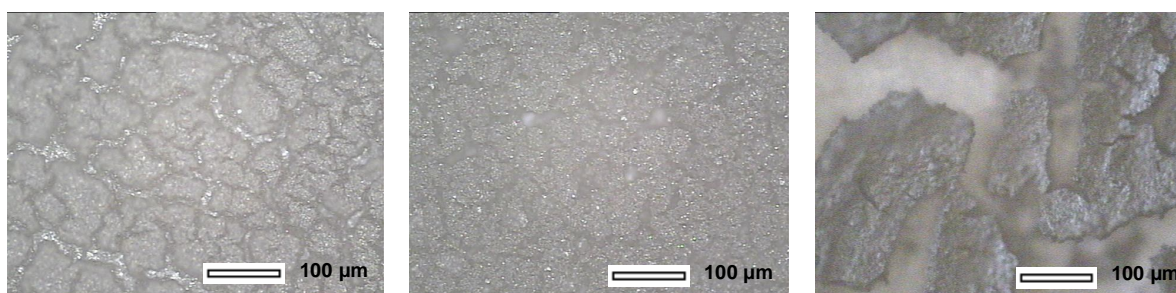


Figura 4.11. Testes de oscilação em função da amplitude de frequência para as suspensões com diferentes frações volumétricas de pó (S3, S6 e S9). Os termos G' e G'' são os módulos de armazenamento e de perda, respectivamente.

A análise dos resultados obtidos pelos testes de fluxo e de oscilação forçada leva à conclusão de que as suspensões S5 e S7 apresentam um comportamento mais adequado para a deposição de filmes de catodo funcional. Outras suspensões, como S6, S8 e S9 parecem ter os piores resultados. A homogeneidade das suspensões pode refletir diretamente nas características microestruturais dos filmes depositados e, uma avaliação microscópica pode confirmar esta tendência.

4.2. Estudo microestrutural

Algumas suspensões avaliadas anteriormente foram depositadas sobre fragmentos de pastilhas de YSZ para o estudo do efeito da suspensão sobre os parâmetros microestruturais dos filmes de catodo compósito. A Figura 4.12 apresenta imagens de microscopia ótica dos filmes obtidos por pintura com pincel a partir das suspensões S5, S7 e S8.



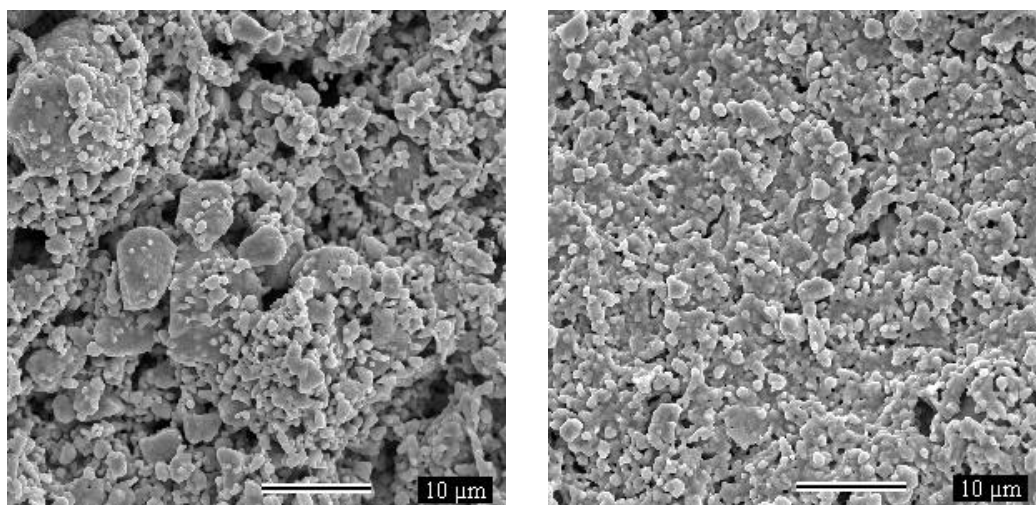
a) Suspensão S5

b) Suspensão S7

c) Suspensão S8

Figura 4.12. Imagens de microscopia ótica (aumentos de 100 vezes) dos filmes depositados por pintura.

O filme obtido a partir de S8 não aderiu ao substrato e apresenta grandes falhas e trincas como mostrado na Figura 4.12 c. Os outros dois filmes também apresentaram pequenas trincas, porém houve uma boa aderência. A Figura 4.13 apresenta imagens de MEV dos filmes depositados a partir de S5 e S7. Podemos observar uma boa homogeneidade, especialmente do filme obtido a partir de S7. Na Tabela 4.2 estão listadas as porosidade dos filmes obtidos a partir de S5 e S7.



a) Suspensão S5

b) Suspensão S7

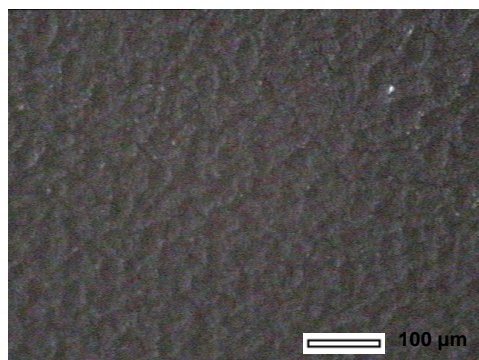
Figura 4.13. Imagens de MEV (aumentos de 2000 vezes) dos filmes depositados por pintura.

As imagens obtidas por microscopia ótica e MEV confirmam que as suspensões S5 e S7 são as mais adequadas para a confecção de filmes de

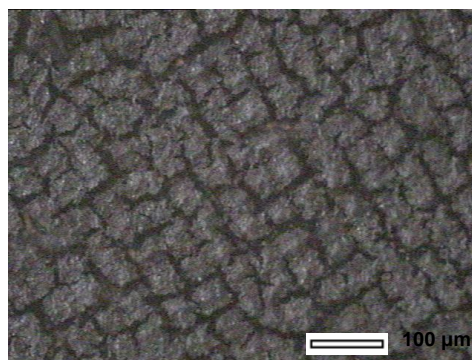
Capítulo 4: Otimização das suspensões utilizadas na deposição de catodos funcionais

catodo compósito. Já com a suspensão S8 não foi possível a obtenção de um filme com as características desejáveis.

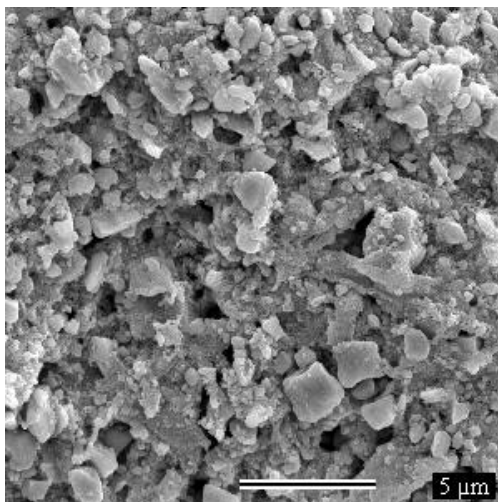
Também foram depositados filmes de catodo compósito por serigrafia a partir das suspensões S7 e S8. A Figura 4.14 mostra as imagens de microscopia ótica e MEV desses dois filmes. As características microestruturais do filme depositado a partir de S8 são parecidas com o obtido por pintura, porém com melhor aderência, o que se deve á técnica de deposição utilizada. Deve-se observar também a baixa porosidade deste filme. Já o filme obtido a partir de S7 apresenta-se bastante homogêneo e sem trincas.



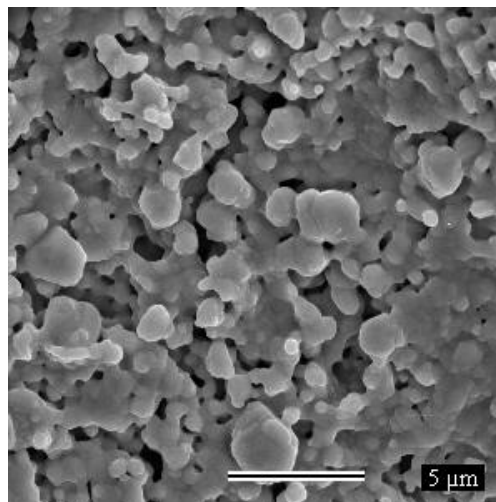
a) Suspensão S7



b) Suspensão S8



c) Suspensão S7



d) Suspensão S8

Figura 4.14. Imagens de microscopia ótica (a e b) e MEV (c e d) dos filmes depositados por serigrafia.

Capítulo 4: Otimização das suspensões utilizadas na deposição de catodos funcionais

Tabela 4.2. Porosidades (MEV) dos filmes depositados por pintura e serigrafia.

Elaboração do Filme	Porosidade (%)
<i>Pintura a partir de S5</i>	21,3
<i>Pintura a partir de S7</i>	25,9
<i>Serigrafia a partir de S7</i>	23,0
<i>Serigrafia a partir de S8</i>	15,3

A Tabela 4.2 confirma que o melhor resultado foi obtido a partir da suspensão S7 em ambas as técnicas de deposição. Os filmes obtidos por pintura apresentaram maiores porosidades, entretanto, mostraram também uma menor homogeneidade. O filme depositado a partir da suspensão S8 por serigrafia apresentou uma baixa porosidade, confirmando que esta suspensão não é adequada para a deposição de filmes de catodo compósito.

CAPÍTULO 5: ESTUDO ELETROQUÍMICO DAS CÉLULAS 1, 2 E 5

Neste capítulo será investigado o efeito da adição da camada funcional de catodo (Célula 2) no desempenho de uma célula a combustível de óxido sólido. Será avaliada também a degradação da Célula 2 com o tempo de funcionamento, assim como o incremento de performance com a utilização de LSF no catodo (Célula 5).

5.1. Efeito da adição da camada funcional de catodo

A célula unitária contendo apenas LSM como catodo (Célula 1) e aquela na qual foi adicionada uma camada funcional (Suspensão S7) entre o eletrólito e o LSM (Célula 2) foram estudadas por espectroscopia de impedância em atmosfera aberta nos eletrodos (ar), desta forma somente a reação de redução do oxigênio molecular estará ocorrendo na célula. Pode-se observar na Figura 5.1 que houve uma diminuição da resistência total com a adição da camada de catodo funcional.

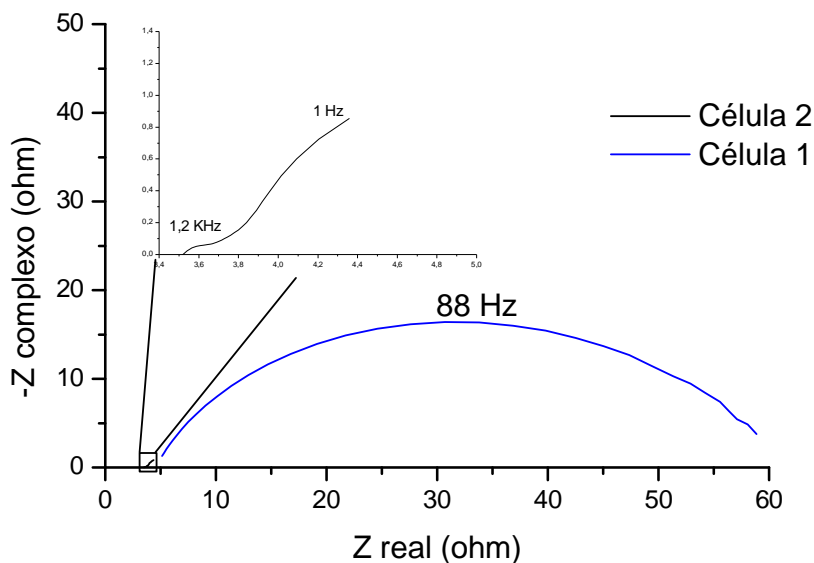


Figura 5.1. Diagramas de impedância para as Células 1 e 2.

Segundo ADLER (1998) a resistência total da célula pode ser associada a uma resistência (R_E) somada a uma impedância relacionada à polarização do catodo (Z_P) conforme mostrado pela Equação 5.1. Os valores de R_E são constituídos pela resistência do eletrólito mais resistência de interface eletrólito/catodo. Em temperatura próxima de 800 °C a reação eletroquímica de redução do O_2 é a etapa limitante para o catodo de LSM puro (YAN, 2008). Desta forma o espectro de impedância, neste caso, é formado por apenas um semi-círculo. Para a Célula 2 foram encontrados dois semi-círculos, um em alta frequência, associado à reação eletroquímica, e outro em baixa frequência que pode estar associado à difusão gasosa (DUSASTRE, 1999), devido à menor porosidade do catodo funcional, ou a fenômenos de adsorção e dessorção (YAN, 2008).

$$Z = R_E + Z_p \quad \text{Eq. 5.1}$$

Foi medida também a densidade de potência das duas células com a passagem de hidrogênio pelo anodo e ar pelo catodo. A Célula 2 apresentou uma maior densidade de potência. A Tabela 5.1 apresenta os valores das resistências, densidade de potência e porosidades das Células 1 e 2. Houve um pequena diminuição de R_E com a adição da camada funcional, indicando uma melhor aderência do catodo ao eletrólito na Célula 2.

Tabela 5.1. Resistências, porosidades e densidade de potência (800 °C) das Células 1 e 2.

	Célula 1	Célula 2
R_E (ohm)	4,28	3,50
R_{P1} (ohm)	55,40	0,42
R_{P2} (ohm)	_____	2,56
R_{Ptotal} (ohm)	55,40	2,98
Porosidade (%)	29,7	23,0 (camada funcional)
Densidade de Potência (mW/cm^2)	7,46	12,66

O incremento de desempenho da Célula 2 se deve à extensão dos pontos de contato triplo (TPB) que aumenta significativamente a condutividade iônica do material de catodo, proporcionando uma maior área de reação e diminuição da resistência da célula. Além disso, a adição de YSZ no catodo melhora suas propriedades mecânicas e compatibilidade com o eletrólito.

5.2. Degradação da célula unitária

Os estudos subseqüentes foram realizados na Célula 2 com fluxo de hidrogênio no anodo e ar no catodo. O comportamento elétrico da célula foi estudado com o tempo de funcionamento (a $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$) e a Figura 5.2 apresenta os diagramas de impedância obtidos. Os valores de resistência são muito maiores que aqueles mostrados na Figura 5.1. A Figura 5.3 apresenta os diagramas no plano de Bode, nos quais é plotado o ângulo de defasagem em função da frequência de oscilação da perturbação em potencial, para a Célula 2 com diferentes fluxos de hidrogênio no anodo. Observa-se uma contribuição que não aparece quando não há hidrogênio na célula. Com a passagem de hidrogênio pelo anodo, tanto as reações catódicas quanto as anódicas estão ocorrendo na célula e a resistência de polarização se deve, principalmente, à polarização do anodo.

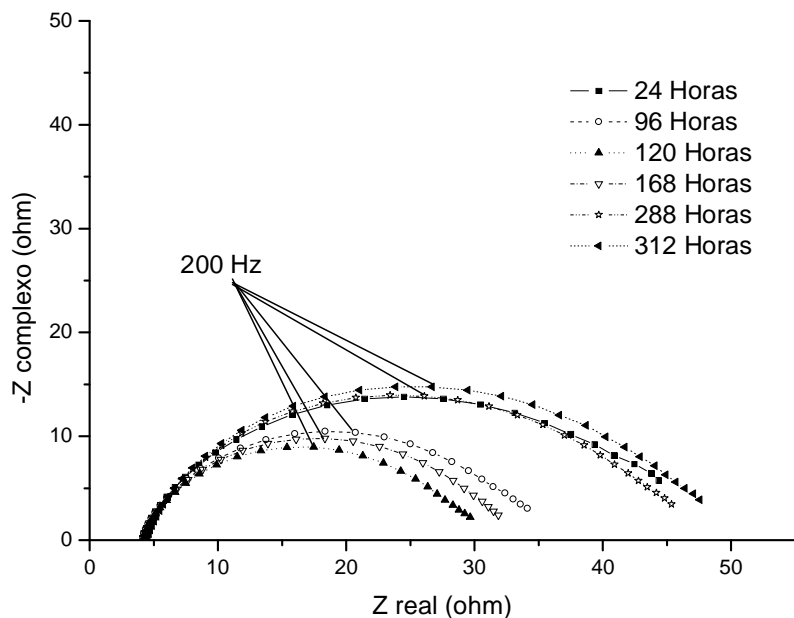


Figura 5.2. Diagramas Niquist da Célula 2 em função do tempo de funcionamento a $T = 800^{\circ}\text{C}$.

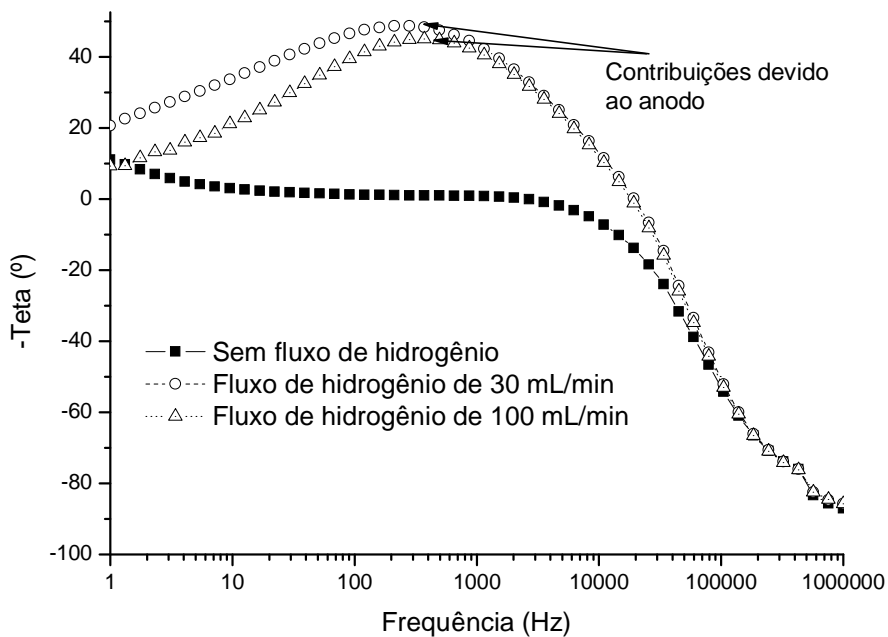


Figura 5.3. Diagramas Bode da Célula 2 em função do fluxo de hidrogênio.

Na Figura 5.4 são mostrados os valores de densidade de potência em função do tempo para diferentes valores de corrente.

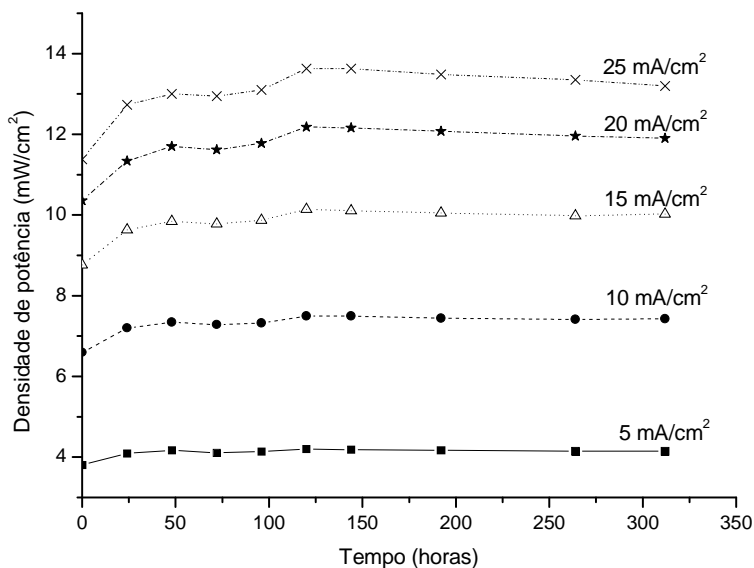


Figura 5.4. Densidade de potência da célula em função do tempo de funcionamento.

Da análise da Figura 5.2 percebe-se que houve uma diminuição da resistência total até estabilização por volta de 168 horas e daí por diante foi percebido um aumento gradual. Entretanto a Figura 5.3 mostra que não ocorreu uma perda significativa de densidade de potência dentro do tempo de experimento. A passagem de corrente pela célula pode provocar mudanças microestruturais, como a densificação dos grãos de LSM, aumentando o tamanho dos poros, e, conseqüentemente, diminuindo a área superficial do eletrodo (TU, 2004). Entretanto a presença do YSZ no catodo parece causar um retardamento deste efeito, aumentando a durabilidade da célula. A Figura 5.5 mostra as imagens de MEV da seção transversal da Célula 2 antes de depois dos estudos. Há uma boa aderência entre o eletrólito e a camada de catodo compósito e não é percebida nenhuma mudança microestrutural depois do tempo de funcionamento da célula.

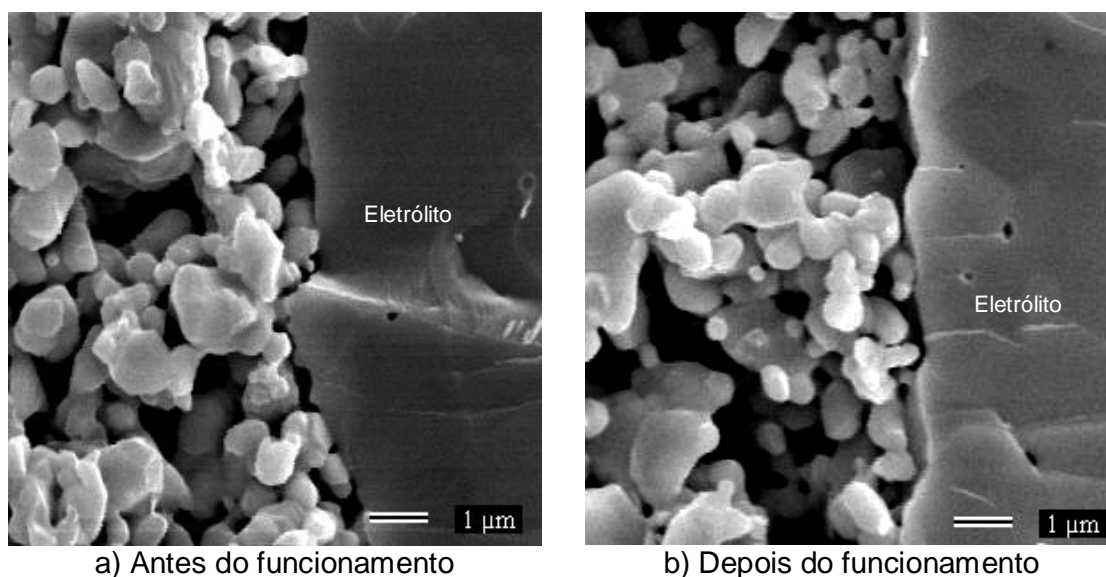


Figura 5.5. Imagens de MEV da seção transversal da Célula 2.

A Figura 5.6 apresenta as curvas de densidade de potência e potencial em função da corrente catódica na célula. Durante as medidas foi mantido um fluxo de 100 mL/min de ar no catodo e de 100 mL/min de hidrogênio no anodo. Houve um aumento de densidade de potência com o aumento da temperatura devido aos incrementos nas cinéticas das reações eletroquímicas no anodo e no catodo. Os valores são baixos em relação a outros encontrados na literatura. CHEN (2007) obteve densidade de potência próxima de 1 W/cm^2 para uma célula unitária suportada pelo anodo (Ni/YSZ) e eletrólito fino (100 μm de espessura) e YOON (2002) obteve densidade de potência de aproximadamente $0,2 \text{ W/cm}^2$ utilizando uma configuração semelhante. Entretanto é importante notar que nos casos citados foi utilizado eletrólito fino enquanto a célula estudada (Célula 2) foi suportada pelo eletrólito (1 mm de espessura), fazendo com que haja um aumento da resistência total da célula e uma perda de potência.

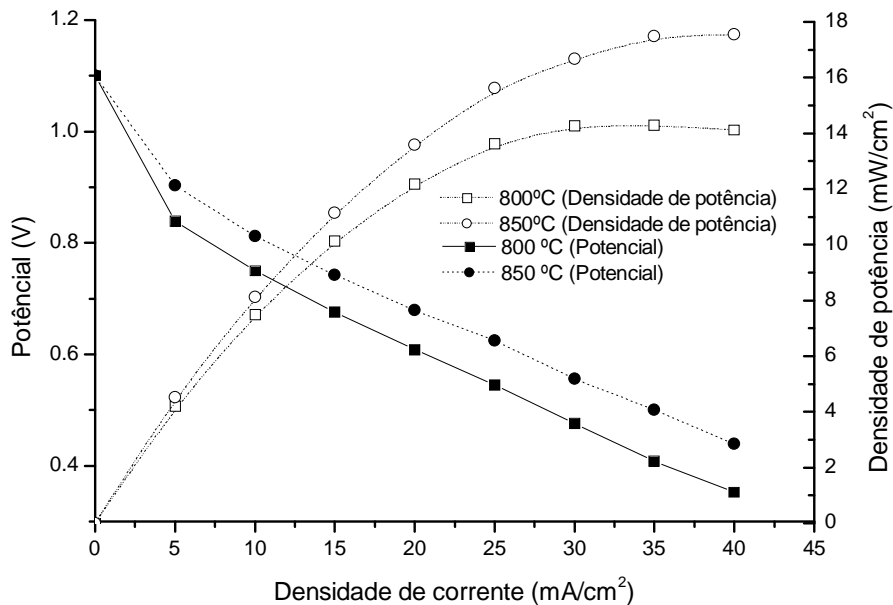


Figura 5.6. Curvas de densidade de potência e potencial em função da densidade de corrente catódica para a Célula 2.

5.3. Célula unitária contendo catodo de LSC (Célula 5)

O LSC ($\text{La}_{0,69}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_3$) é um material de catodo candidato a substituir o LSM por apresentar uma alta condutividade eletrônica e iônica (ADLER, 1998 e ADLER, 2000). O principal problema com o LSC é relacionado com seu alto coeficiente de expansão térmica e seu alto potencial de reação com YSZ (TU, 1999). Para tentar contornar estes problemas foi adicionada uma fina camada de composto LSM/YSZ entre o eletrólito e o LSC. A Figura 5.7 apresenta diagramas de impedância para a Célula 5 em diferentes temperaturas sem o fluxo de gases nos eletrodos (atmosfera aberta).

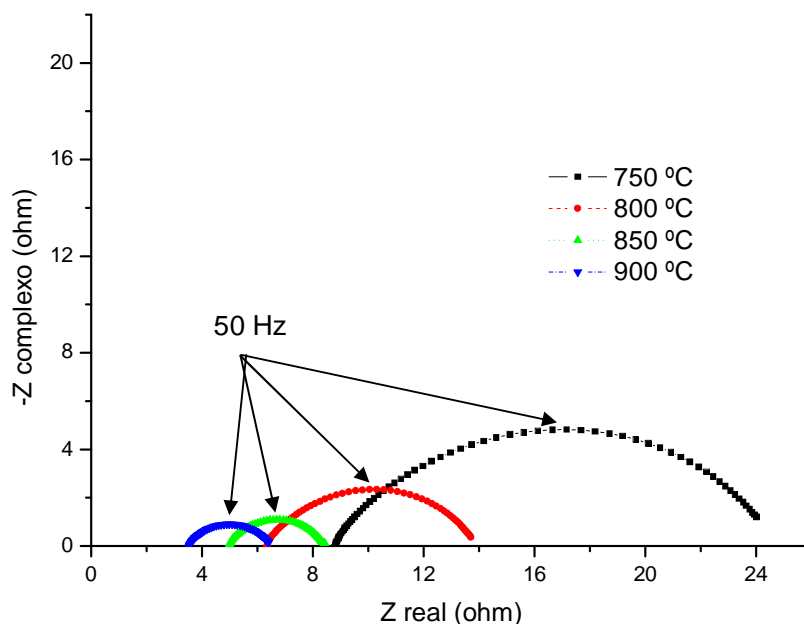


Figura 5.7. Diagramas de impedância da Célula 5 em diferentes temperaturas.

Foi observada uma diminuição da resistência com o aumento da temperatura em função do favorecimento da cinética da reação de redução do oxigênio. Foi obtido apenas um semi-círculo que pode estar associado a fenômenos de adsorção/dessorção ou difusão iônica (FU, 2007). Os diagramas apresentados foram tratados utilizando o circuito equivalente mostrado na Figura 5.8 e os valores de resistências e CPE são apresentados na Tabela 5.2. Este circuito foi escolhido por melhor se ajustar aos diagramas de impedância e também por melhor descrever os fenômenos que ocorrem no catodo na faixa de frequência medida. Cada elemento do circuito equivalente representa uma etapa limitante no catodo.

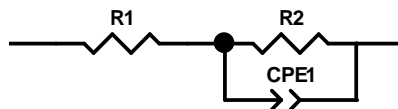


Figura 5.8. Circuito equivalente obtido dos diagramas de impedância da Célula 5.

Tabela 5.2. Valores de resistência e CPE da Célula 5 em diferentes temperaturas.

	750 °C	800 °C	850 °C	900 °C
$R_E (ohm)$	8,69	6,30	4,95	3,51
$R_P (ohm)$	16,30	7,64	3,45	2,95
$Q (F.s^{n-1})$	0,00173	0,00202	0,00220	0,00388
n	0,675	0,696	0,725	0,710

O parâmetro R1 é a resistência do eletrólito (R_E) observada em altas frequências, R2 representa a resistência de polarização (R_P) do catodo e o CPE1 é o elemento de fase constante que é definido por dois parâmetros n e Q.

A expressão matemática de impedância que representa o CPE é:

$$Z = Q^{-1}(j.\omega)^{-n} \quad \text{Eq. 5.2}$$

Se n for igual a um, CPE se torna uma capacitância. A equação de impedância geral para R_P em paralelo com o CPE pode ser escrita como:

$$Z = \frac{R_p}{R_p(Q.j.\omega)^n + 1} \quad \text{Eq. 5.3}$$

A Equação de Arrhenius (Equação 5.4) foi utilizada para o cálculo da energia de ativação do semi-círculo de polarização do catodo. Na Figura 5.9 está plotado o gráfico de Arrhenius para a resistência de polarização do catodo. A partir da energia de ativação é possível associar o semicírculo às reações eletroquímicas limitantes do catodo (CHEN, 2003):

- ✓ Transferência de cargas,
- ✓ Adsorção e dissociação superficial de O_2 ,
- ✓ Difusão iônica do O^{2-} (no caso de um catodo condutor misto),
- ✓ Difusão gasosa do O_2 através dos poros do catodo.

$$\ln R_p = \frac{E_a}{RT} + C \quad \text{Eq. 5.4}$$

Na qual: E_a = Energia de ativação
 R_p = Resistência de polarização
 R = Constante dos gases ideais
 T = Temperatura em Kelvin
 C = Constante relacionada a parâmetros geométricos da célula

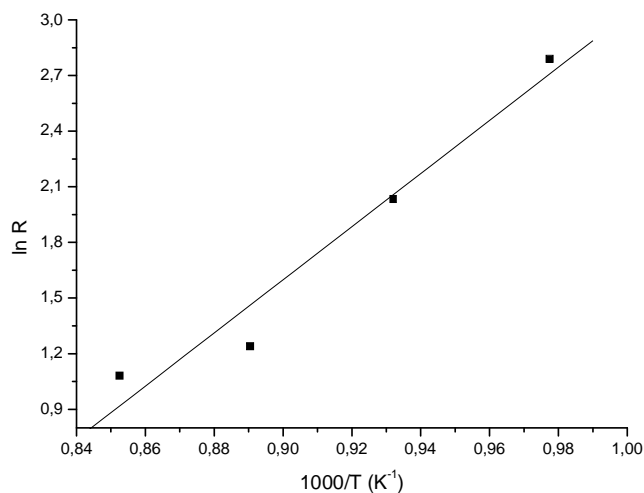


Figura 5.9. Gráfico de Arrhenius para a resistência de polarização da Célula 5

Foi obtida uma energia de ativação de 119,1 kJ/mol ou 1,23 eV. Este valor sugere uma resistência de polarização associada à difusão do íon oxigênio através do catodo (SHAORONG, 2002). Devido ao tipo de montagem, com dois eletrodos (eletrodo de referência ligado ao contra-eleto), usado durante as medidas, os resultados são aproximativos podendo incluir pequenas contribuições da platina do contra eletrodo. A mesma observação vale para as Células 1 e 2.

As curvas de potencial e de densidade de potência em função da densidade de corrente estão mostradas na Figura 5.10.

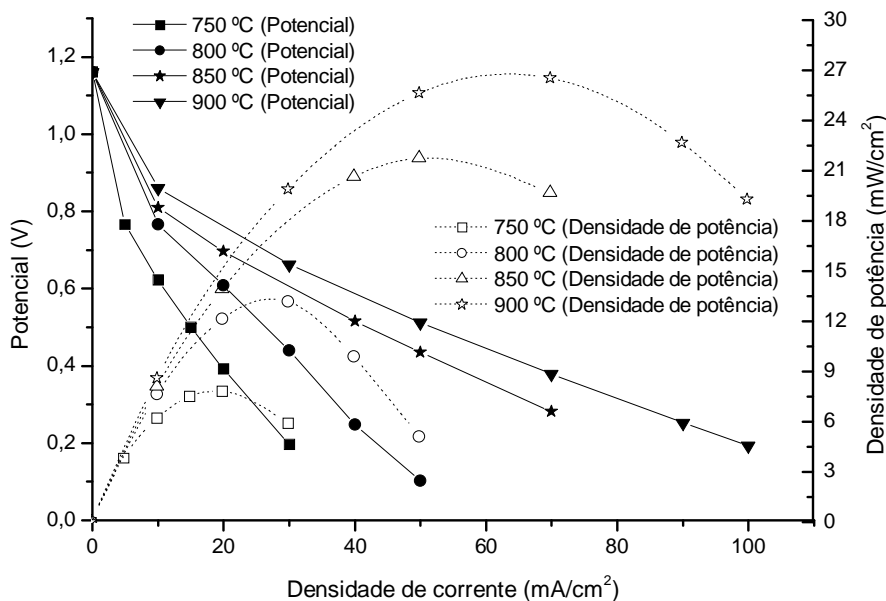


Figura 5.10. Curvas de potencial e densidade de potência em função da densidade de corrente catódica para a Célula 5.

Não ocorreu uma melhora de desempenho da Célula 5 em relação à Célula 2. Os valores de R_E e R_P foram muito maiores na Célula 5 e as densidades de potência obtidas nas mesmas temperaturas foram muito próximas. Desta forma, o catodo formado por um material condutor misto (Célula 5) não teve o esperado efeito de diminuição da resistência de polarização da célula e o aumento de densidade de potência. Este resultado indica que a tentativa de melhorar a compatibilidade entre o YSZ e o LSC adicionando uma intercamada de compósito LSM/YSZ não obteve grande êxito. O aumento da resistência de polarização pode estar associado a pouca aderência da camada de LSC com a de LSM/YSZ e às possíveis reações entre o LSC e YSZ. Já o aumento de R_E se deve ao aumento da espessura do eletrólito. As resistividades elétricas podem ser calculadas pela Equação 5.5 e foram encontrados valores de 70 e 40 ohm.cm para as Células 2 e 5, respectivamente. A Célula 5 apresentou menor densidade de potência devido, também, à maior espessura do eletrólito.

$$r = \frac{R.A}{L} \quad \text{Eq. 5.5}$$

Na qual: r = Resistividade
A = Área dos eletrodos
L = Espessura da célula

A análise dos resultados obtidos neste capítulo permite concluir que efetivamente a adição de uma camada de catodo funcional melhora significativamente a performance de uma célula a combustível de óxido sólido. Também foi observada uma boa durabilidade para célula que possui a camada de catodo funcional. Apesar das melhores condutividades eletrônica e iônica do LSC em relação ao LSM não foi percebida uma melhora significativa de desempenho da célula contendo LSC, possivelmente devido à baixa compatibilidade deste material com os demais constituintes da célula.

CAPÍTULO 6: EFEITO DO TAMANHO DE GRÃOS DE LSM NA CONFEÇÃO DE FILMES DE CATODO COMPÓSITO

O pó de LSM pechini, devido ao seu pequeno tamanho de partículas e de suas propriedades catalíticas, poderia proporcionar maior superfície de contato favorecendo a redução do O_2 e melhorando o desempenho elétrico do catodo. Neste Capítulo serão comparadas as Células 2 e 3, cujas camadas de catodo compósito foram elaboradas utilizando-se pós de LSM sintetizados pelas rotas citrato e pechini, respectivamente. Para a caracterização das suspensões elas foram submetidas a um estudo reológico acompanhado pela caracterização microestrutural e elétrica das Células 2 e 3. A camada coletora de corrente das duas células foi elaborada a partir do LSM citrato subestequiométrico.

6.1. Caracterização reológica das suspensões

Duas suspensões de catodo compósito LSM/YSZ foram preparadas para elaboração de filmes por serigrafia, utilizando-se as mesmas proporções de todos os constituintes (pó, etil-celulose, terpineol e isopropanol). Na suspensão S10 foi utilizado o LSM obtido pela rota pechini e na S7 o LSM da rota citrato (Capítulo 2). Um simples tratamento reológico foi realizado nas duas suspensões de catodo compósito. O objetivo desse trabalho foi estudar a influência da rota de síntese do LSM na estabilidade e homogeneidade das suspensões para elaboração de catodos por serigrafia. Este estudo tem uma grande relevância para a obtenção de filmes de catodos homogêneos com desempenho elétrico satisfatório para uso em pilhas a combustível de óxido sólido, como discutido no Capítulo 4.

Para a obtenção das curvas de fluxo das duas suspensões foi feita uma varredura em modo de taxa controlada utilizando-se a seguinte programação: Pré-cisalamento a uma taxa de 12 s^{-1} por 30 segundos; aumento linear de 10 a 200 s^{-1} durante 500 segundos; descida linear de 200 a 10 s^{-1} no mesmo tempo. As Figuras 6.1 e 6.2 mostram as duas curvas de fluxo das suspensões,

Capítulo 6: Efeito do tamanho de grãos de LSM na confecção de filmes de catodo compósito

S10 e S7, respectivamente. Observa-se que ambas apresentaram um comportamento pseudoplástico e com uma significativa área de histerese tixotrópica, o que indica que as suspensões não estão completamente defloculadas (LOPEZ-STEBA, 2007).

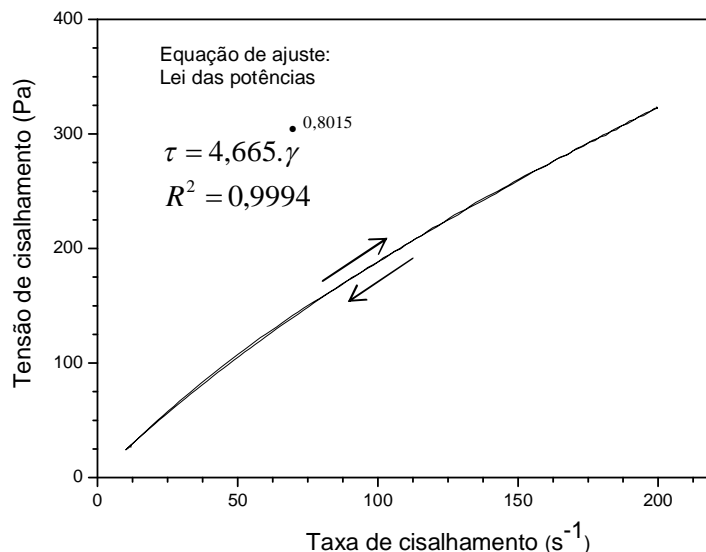


Figura 6.1. Curva de fluxo da suspensão S7.

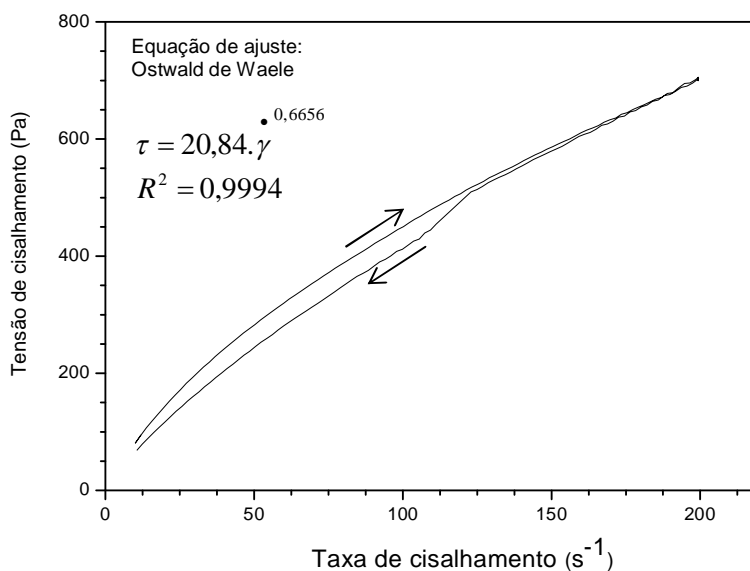


Figura 6.2. Curva de fluxo da suspensão S10.

Ambas as curvas foram ajustadas usando as leis das potências (Capítulo 4). Um valor de n de 0,6656 foi encontrado para a suspensão S10 e 0,8053 para suspensão S7. Isto significa que S10 tem um comportamento mais

Capítulo 6: Efeito do tamanho de grãos de LSM na confecção de filmes de catodo compósito

fortemente pseudoplástico comparado a S7 (LOPEZ-TEBAN, 2007). O comportamento da segunda suspensão se aproxima de um fluido Newtoniano ($n=1$). A pseudoplasticidade em suspensões pode se originar de forças de interação entre partículas que provocam a formação de redes tridimensionais de aglomerados de grãos. Como é aplicado um cisalhamento na amostra durante a medida reológica, esses aglomerados vão se desfazendo e a suspensão começa a fluir com maior facilidade, devido à diminuição da viscosidade.

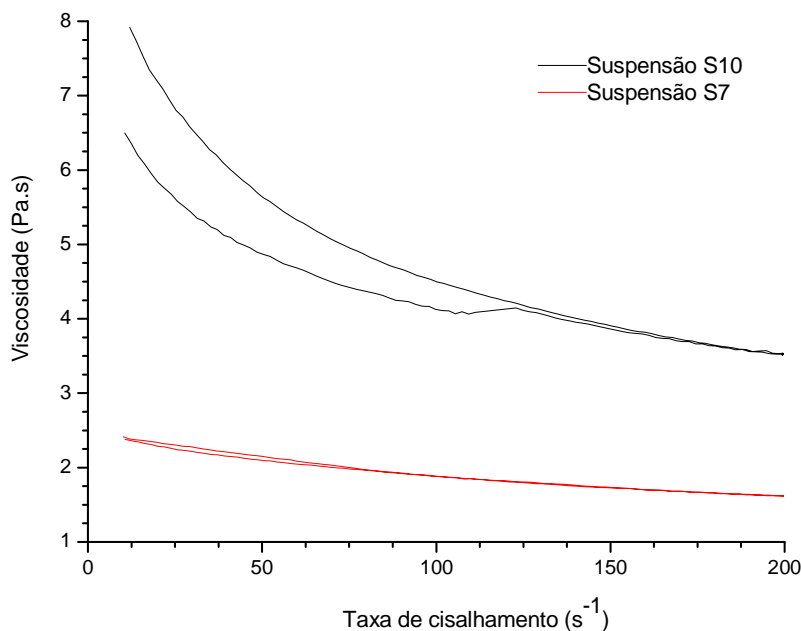


Figura 6.3. Curvas de viscosidade para as suspensões S7 e S10.

As curvas da Figura 6.3 mostram que a diminuição da viscosidade na suspensão S10 se dá de forma mais significativa que em S7, reafirmando um comportamento mais fortemente pseudoplástico para S10.

A magnitude das forças entre as partículas na suspensão S10 é maior que em S7 devido, principalmente, à diferença de área superficial entre os dois pós de LSM. O LSM obtido via rota Pechini é nanométrico (diâmetro médio de partículas menor que 30 nm) e apresenta uma grande área superficial específica, enquanto o LSM obtido via rota Citrato possui diâmetro médio de partículas em torno de 500 nm (MEV) e área superficial relativamente menor. A

área de interação entre as partículas no pó nanométrico é muito maior, assim como as forças de interação (BOSCHINI et al., 2008).

As curvas de fluxo apresentadas nas Figuras 6.2 e 6.3 mostram uma maior tixotropia em S10, cerca de dez vezes maior que a tixotropia em S7. Os valores de tixotropia para S10 e S7 foram de 5540 e 443 Pa/s, respectivamente. A energia gasta para quebrar as estruturas tixotrópicas da suspensão S10 foi muito maior devido à maior força de interação entre partículas. A tixotropia existe não somente devido à interação entre partículas (neste caso seria apenas um comportamento pseudoplástico), mas também pelo fato dessas interações variarem com o tempo, ou seja, o fluido demora mais tempo para retornar ao estado anterior ao cisalhamento.

Fluídos com comportamento tixotrópico exibem, frequentemente, limite de escoamento. Porém, não foi possível calculá-lo, para as duas suspensões analisadas, devido ao modo como foi feita a medida (modo CR) e à faixa de trabalho utilizada.

6.2. Caracterização microestrutural das amostras

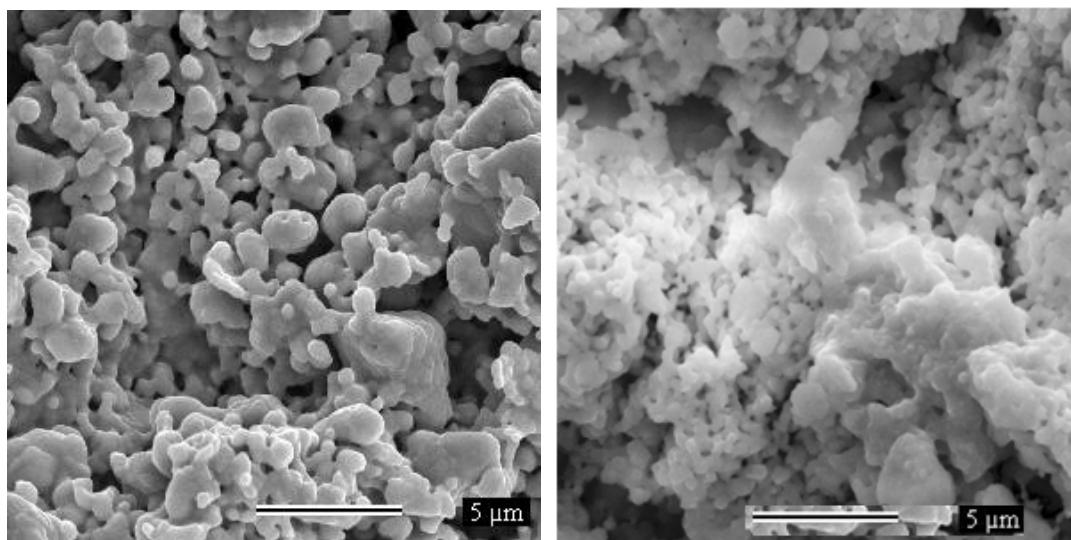
Os filmes de catodo compósito foram elaborados a partir das suspensões S10 e S7. Cada suspensão foi depositada por serigrafia sobre uma pastilha de YSZ Tosoh e sobre esta camada foi depositada, pela mesma técnica, uma camada de $(La_{0,80}Sr_{0,20})_{0,95}MnO_3$ como camada coletora de corrente. A amostra contendo o filme de catodo compósito Pechini foi denominada Célula 3 e a contendo o compósito citrato Célula 2. A Célula 2 é a mesma estudada no Capítulo 5.

A Figura 6.4 mostra imagens de MEV dos filmes de catodo compósito das Células 2 e 3, obtidos a partir de S7 e S10, respectivamente.

Uma maior homogeneidade e porosidade foram obtidas na Célula 2, enquanto que na Célula 3 foram encontrados aglomerados e baixa porosidade. Desta forma é, então, possível afirmar que a suspensão que apresenta menor tixotropia proporciona filmes de catodos mais homogêneos. O uso da suspensão S10 com pó LSM Pechini nanométrico resultou na formação de

Capítulo 6: Efeito do tamanho de grãos de LSM na confecção de filmes de catodo composto

aglomerados gerando um catodo denso e não homogêneo após o processo de sinterização à 1100°C.



a) Deposição a partir de S7

b) Deposição a partir de S10

Figura 6.4. Imagens de MEV dos filmes de catodo composto.

6.3. Caracterização das amostras por espectroscopia de Impedância

As medidas de impedância foram realizadas a 850°C sob pressão atmosférica. A configuração utilizada foi de dois eletrodos na Célula 2 e três eletrodos na Célula 3.

A Figura 6.5 mostra os diagramas de impedância da Célula 2 e Célula 3 no plano Nyquist. Os dois diagramas apresentaram aproximadamente a mesma resistência de polarização, porém resistências ôhmicas (R_P) diferentes. O diagrama da Célula 3 apresenta maior resistência ôhmica e uma contribuição em altas frequências associada à não homogeneidade no catodo composto (Deseure et al., 2007). O semicírculo em altas frequências de Célula 2 intercepta o eixo Z real, mostrando que este catodo não apresenta problemas de homogeneidade.

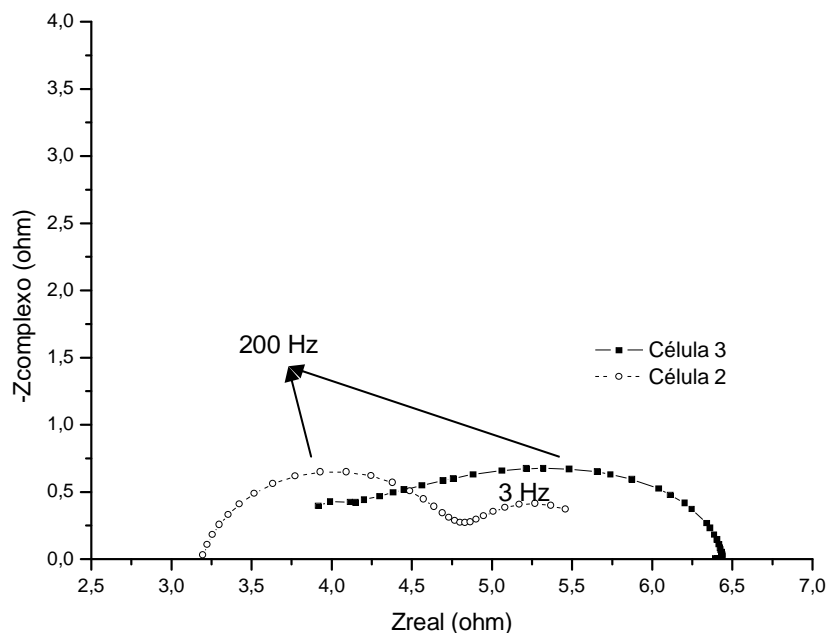


Figura 6.5. Diagrama de impedância, no plano Nyquist da Célula 2 e Célula 3 em pressão atmosférica a 850°C.

De acordo com a Figura 6.5 a Célula 3 possui várias contribuições em altas frequências, formando um semi-círculo mais alargado, associado à não homogeneidade do transporte iônico no catodo compósito (Deseure et al., 2007). De fato, o pó LSM Pechini possui tamanho de partículas menores que as de YSZ originando uma distribuição não homogênea dos grãos.

A simulação dos diagramas de impedância da Célula 3 foi feita a partir do circuito equivalente da Figura 6.6.

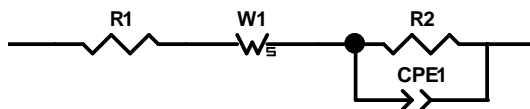


Figura 6.6. Circuito equivalente utilizado para simulação dos diagramas de impedância da Célula 3

Onde R1 representa a resistência ôhmica (R_E), R2 é a resistência relacionada às contribuições não associadas à transferência de cargas (R_P). O CPE1 é o elemento de fase constante introduzido no Capítulo 5.

W1_s é o elemento finito de Warburg, escolhido para descrever a reação de difusão no catodo compósito.

A equação que descreve o elemento de Warburg é dada por:

$$Z = \frac{R \tanh[(j.T.\omega)]^P}{(j.T.\omega)^P} \quad \text{Eq. 6.1}$$

Na qual R corresponde á resistência de Warburg, T é a constante de tempo relacionada ao coeficiente e comprimento de difusão e P é o expoente usado para descrever o tipo de impedância. Esses termos são denominados de W_s -R, W_s -T e W_s -P, respectivamente.

Pós com tamanho de partículas muito pequeno quando submetidos a sinterização em altas temperaturas podem sofrer processo de densificação excessivo gerando degradação na interconectividade e na continuidade entre as fases presentes no catodo compósito (SONG et al., 2007).

No compósito da Célula 3, o pó Pechini nanométrico foi bastante densificado após a sinterização como foi observado na Figura 6.4. O uso de pós de YSZ com tamanho de partículas muito diferentes do LSM Pechini favoreceu a formação de aglomerados no catodo compósito. A distribuição não homogênea dos elementos afetou a percolação iônica e conseqüentemente a condutividade iônica do material e este resultado foi confirmado através das medidas de espectroscopia de impedância em altas frequências (parte elevada do diagrama).

Para determinar o significado físico do fenômeno relacionado ao semi-círculo de média frequência da Célula 3 na Figura 6.5 foi variada a pressão de oxigênio no catodo e aplicada uma corrente catódica à célula. Foi observado que o valor de R2 diminui cerca de 2,5 vezes quando a pressão de O₂ aumenta de 0,001 a 0,21 atm. R2 diminui de 1 Ω após a aplicação de corrente a 0,21 atm. Foi calculado a energia de ativação a partir do gráfico de Arrhenius, Figura 6.7. O valor encontrado foi de 122kJ.mol⁻¹ (1,26 eV) que corresponde à reação de adsorção e dissociação na superfície do catodo LSM subestequiométrico (JIANG et al., 1999). Logo esta reação limitante está ocorrendo na superfície da camada coletora de corrente.

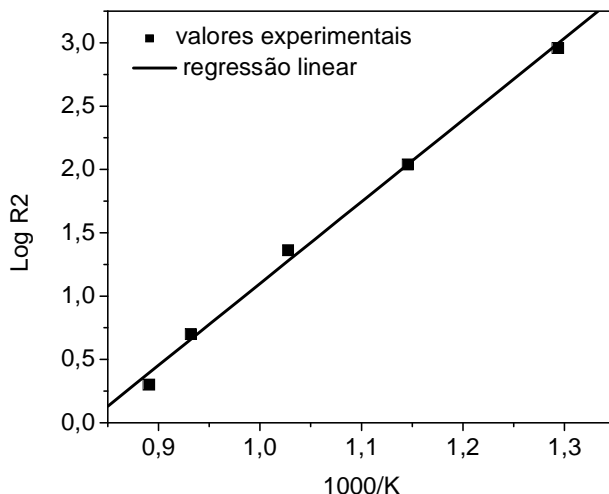


Figura 6.7. Gráfico de Arrhenius de R2

Através da Figura 6.8 observa-se que Célula 2 apresenta duas contribuições capacitivas, a de mais alta frequência correspondendo a uma das contribuições de Célula 3, provavelmente relacionada a adsorção superficial no LSM, já que as duas amostras possuem camadas coletoras de correntes idênticas.

Como a suspensão S7 foi mais estável e homogênea, a Célula 2 não apresentou problemas associados a percolação iônica e eletrônica no catodo compósito, levando a não ocorrência do elemento de Warburg. Não foi possível desvendar a qual contribuição está associado o segundo semicírculo em baixas frequências na Célula 2.

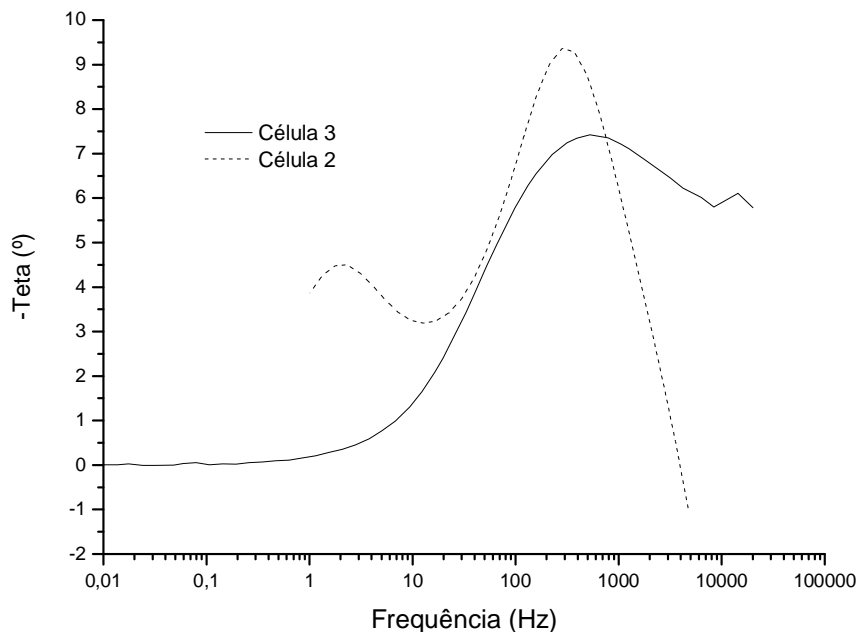


Figura 6.8. Diagrama de impedância (fase, no plano Bode) das Células 2 e 3 em pressão atmosférica (850 °C).

Foi observado que as suspensões de catodo compósito S7 e S10 apresentaram diferenças quanto à estabilidade e à dispersão de partículas. Esses parâmetros acarretaram diferenças na microestrutura dos filmes depositados por serigrafia. Pós nanométricos de LSM, obtidos pela rota Pechini, foram utilizados para elaboração de catodos compósitos que apresentaram maior área superficial e maior atividade catalítica para redução do oxigênio. Porém, o uso deste material gerou catodos não homogêneos devidos à diferença de tamanhos de grãos entre o LSM e o YSZ prejudicando, desta forma, a percolação iônica e eletrônica.

CAPÍTULO 7: CÉLULA UNITÁRIA DE PaCOS

Neste capítulo serão mostrados os resultados de medidas elétricas de uma célula unitária. Esta foi a primeira célula unitária desenvolvida no laboratório LaMPaC, sendo as diferentes partes elaboradas por alunos de mestrado e doutorado.

A célula unitária foi confeccionada utilizando uma pastilha espessa de eletrólito como suporte. Um filme de anodo funcional foi depositado e sobre este uma camada de anodo coletor de corrente. Do outro lado da pastilha de YSZ foi depositado um filme de catodo funcional e acima deste uma camada de catodo coletor de corrente, Figura 7.1. Os filmes de anodo foram depositados por spray e os filmes de catodo foram pintados com pincel usando a suspensão S7 na camada funcional.

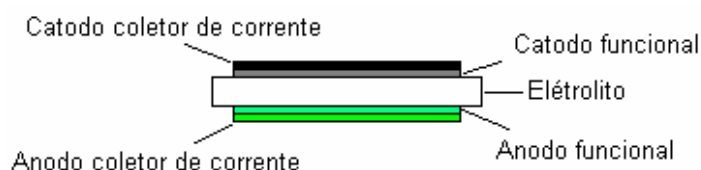


Figura 7.1. Célula unitária de PaCOS desenvolvida no laboratório LaMPaC

A Figura 7.2 apresenta os diagramas de impedância do catodo em diferentes temperaturas. Com o aumento da temperatura, as resistências ôhmica e de polarização diminuem e a contribuição em baixas frequências, observada em 700 °C desaparece, Figura 7.3. A resistência total do catodo diminui de 4 para 0,5 ohm quando a temperatura aumenta de 700°C para 900°C. Comportamento similar ocorre com o aumento do fluxo de oxigênio, Figura 7.4. Foi constatado que o melhor desempenho do catodo ocorreu com fluxo de oxigênio igual a 100 mL/min. O aumento do fluxo de oxigênio no catodo pode favorecer a cinética dos processos de difusão gasosa e iônica, causando a diminuição da resistência (DUSASTRE, 1999).

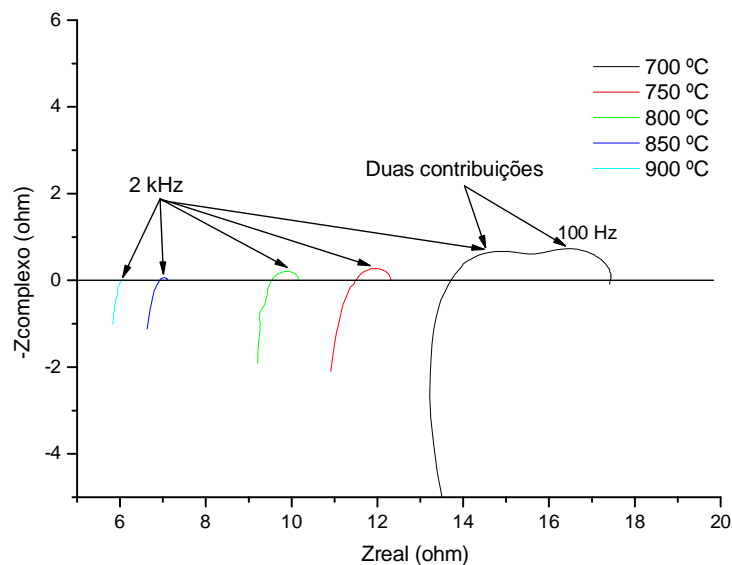


Figura 7.2. Diagrama de impedância do catodo da célula unitária em função da temperatura com fluxo de O_2 e H_2 constantes (100 mL/min).

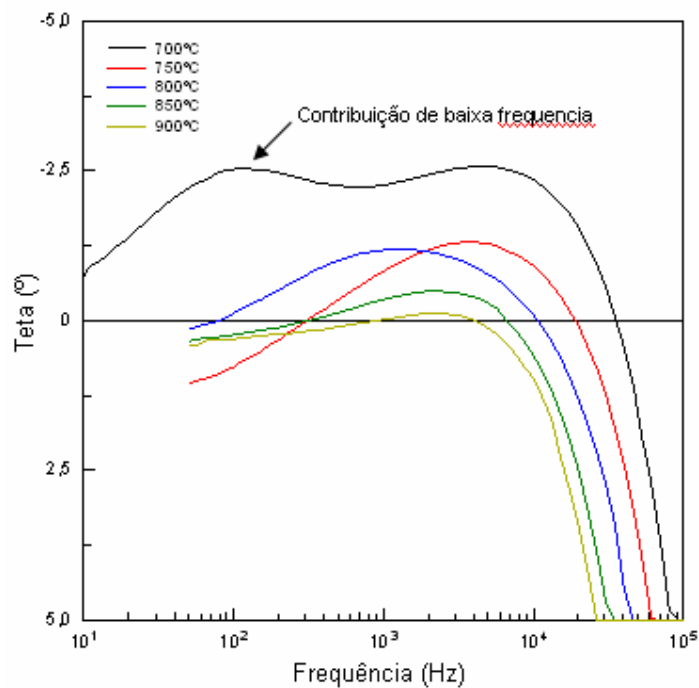


Figura 7.3. Diagrama de impedância (fase no plano Bode) do catodo da célula unitária em função da temperatura com fluxo de O_2 e H_2 constantes (100 mL/min).

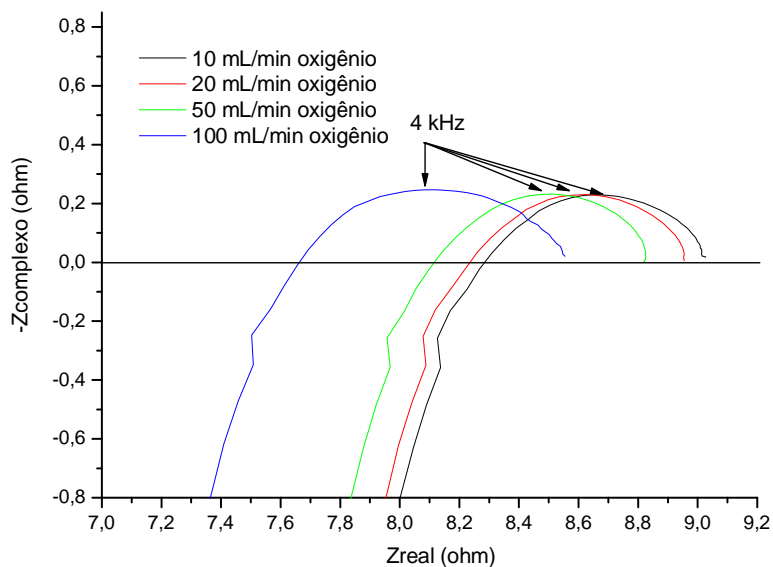


Figura 7.4. Diagrama de impedância do catodo da célula unitária em função do fluxo de O_2 (100 mL/min H_2) a 800°C.

As medidas realizadas na célula inteira mostraram que o aumento da temperatura melhora o desempenho elétrico da célula. A temperatura de 850 °C foi a que proporcionou os menores valores de resistência ôhmica e de polarização, Figura 7.5. As Figuras 7.6 e 7.7, que apresentam os diagramas de impedância em função dos fluxos de oxigênio e hidrogênio, respectivamente, mostraram que o fluxo de 100 mL/min para ambos os gases proporciona melhor desempenho elétrico.

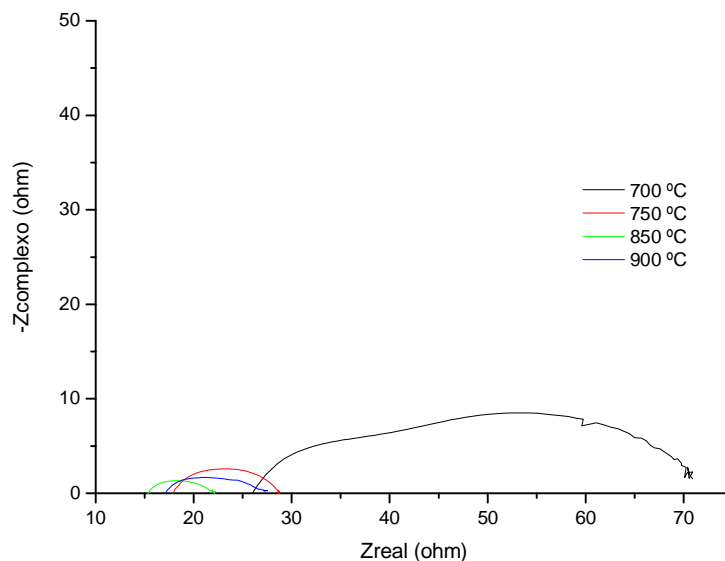


Figura 7.5. Diagrama de impedância da célula unitária em função da temperatura com fluxo de O_2 e H_2 constantes (100 mL/min).

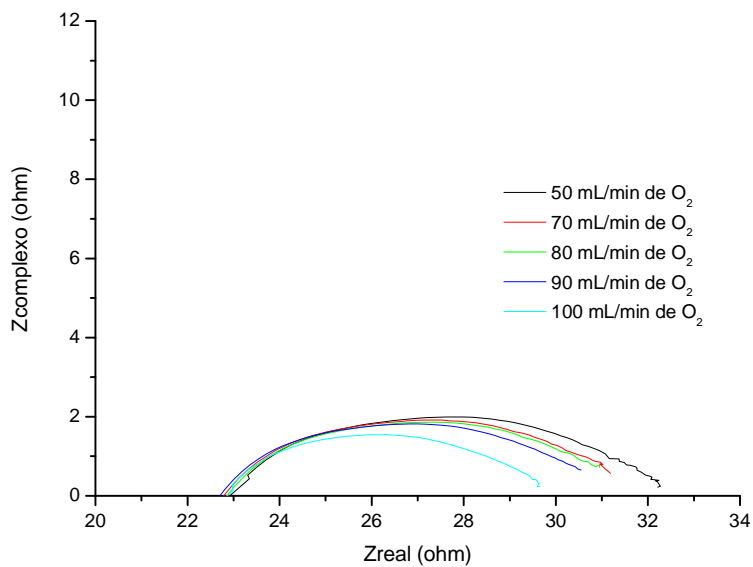


Figura 7.6. Diagrama de impedância da célula unitária em função do fluxo de O_2 (70 mL/min de H_2) a 800°C.

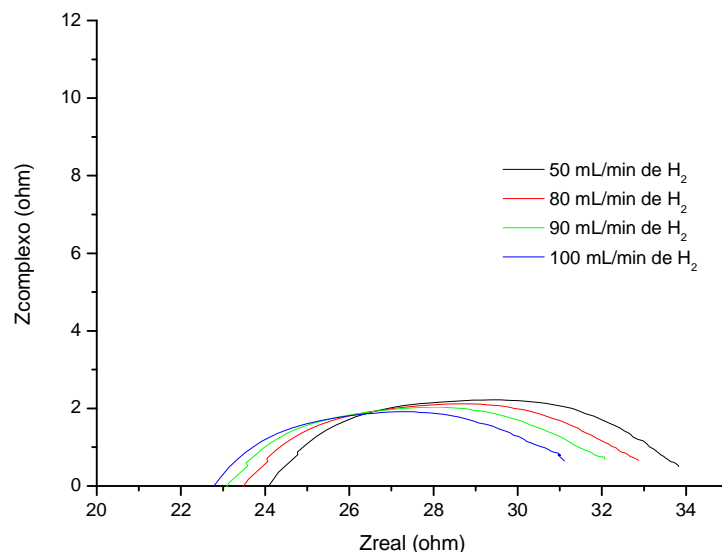


Figura 7.7. Diagrama de impedância da célula unitária em função do fluxo de H_2 (100 mL/min O_2) a 800°C.

Apesar do valor da resistência ôhmica do catodo ser de 10 ohm a 800 °C de acordo com a Figura 7.8, o valor da resistência total do catodo foi bem satisfatório por se tratar de uma célula suportada pelo eletrólito. O elevado valor da resistência ôhmica (comparado ao valor obtido em eletrólito Tosoh) poderia estar associado às interfaces coletor de corrente/catodo funcional/YSZ devido ao método de deposição utilizado. No entanto, a imagem obtida por MEV, Figura 7.9, mostrou que houve uma boa aderência entre o filme de catodo e o eletrólito, portanto o efeito do aumento da resistência ôhmica é provavelmente devido ao eletrólito utilizado. A resistência ôhmica da célula unitária também é elevada mostrando que as interfaces das camadas coletoras de corrente/camadas funcionais/eletrólito e o próprio eletrólito devem ser melhoradas. A resistência total da célula unitária parece razoável (7 Ω), considerando-se a espessura do eletrólito (1,6 mm).

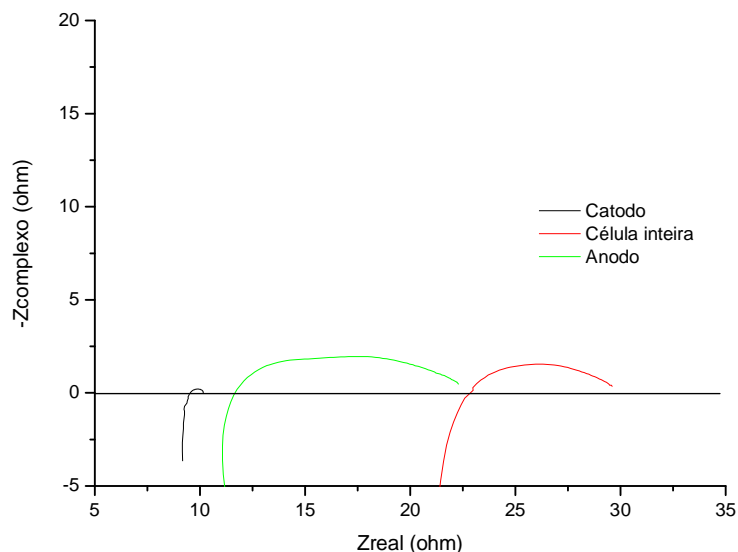


Figura 7.8. Diagrama de impedância do catodo, anodo e célula inteira com fluxos de H_2 e O_2 constantes (100 mL/min) a 800°C .

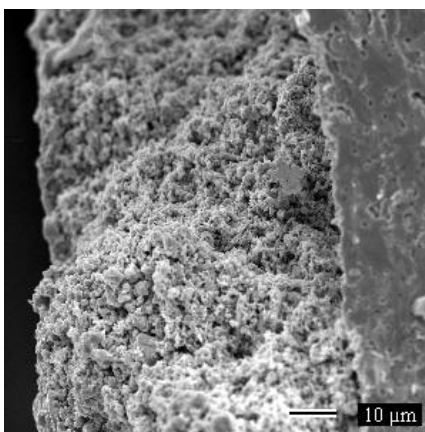


Figura 7.9. Imagem de MEV da seção catodo/ eletrólito da célula unitária de PaCOS.

As curvas de potencial e densidade de corrente são mostradas na Figura 7.10. Foi obtido um valor máximo de densidade de potência de $12 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 850°C sob corrente de aproximadamente $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Os valores de resistência e densidade de potência obtidos para esta célula unitária não são satisfatórios. Na literatura (SUZUKI et al., 2005), o valor da resistência e densidade de potência da célula unitária usando um eletrólito de YSZ com $0,4\text{mm}$ de espessura e eletrodos similares ao desse trabalho foi de $0,25 \Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ e $0,26 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente. No entanto, por ter sido

utilizado um eletrólito espesso estes resultados parecem razoáveis. Novos testes com objetivos de melhorar as interfaces eletrólito/eletrodos e de diminuir a espessura do eletrólito precisam ser efetuados para se obter melhor desempenho elétrico de célula unitária de PaCOS.

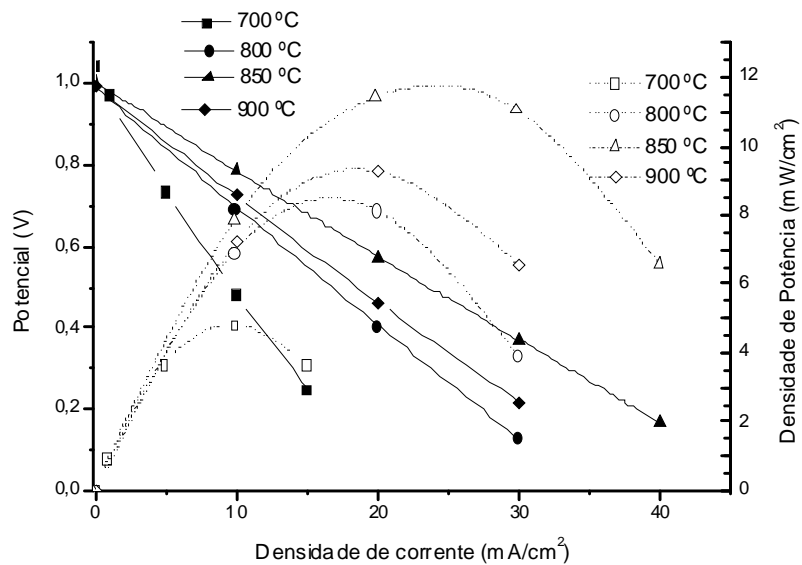


Figura 7.10. Curvas de potencial e densidade de potência da célula unitária

CONCLUSÕES

As sínteses dos pós de LSM via rota citrato e rota pechini se mostraram bastante eficazes, não podendo ser detectadas outras fases, além da fase Perovskita, por difração de raios-x. O pó obtido pela rota pechini ($\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$) apresentou menores tamanhos de grãos e de cristalitos, e, uma área superficial específica muito superior às do LSM citrato [$(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,95}\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$]. Devido à sua maior área superficial, o LSM pechini apresentou uma atividade catalítica para redução do oxigênio muito maior. Neste sentido, esperava-se um melhor comportamento deste pó na camada funcional do catodo da célula a combustível de óxido sólido, devido à maior área de contato do catodo com o oxigênio. No entanto, o desempenho obtido não foi satisfatório e a resistência de polarização deste catodo foi superior à do catodo contendo o LSM citrato na camada funcional. A falta de homogeneidade foi a principal causa deste resultado e originou-se da baixa estabilidade da suspensão utilizada na deposição e da densificação dos grãos nanométricos de LSM pechini durante a sinterização. Desta maneira, pode-se concluir que para a obtenção de catodos funcionais de boa performance é necessário a utilização de pós precursores (LSM e YSZ) com tamanhos de grãos compatíveis (tamanhos parecidos e maiores) para evitar a instabilidade da suspensão cerâmica e o efeito da densificação.

Também foi mostrada a importância do controle reológico das suspensões cerâmicas para a obtenção de filmes de catodo compósito com características apropriadas. É necessária a utilização de suspensões que apresentem baixa histerese tixotrópica e comportamento elástico menos pronunciado para se conseguir estas características. Suspensões com alta tixotropia e elasticidade proporcionam filmes não homogêneos e com muitas trincas, independentemente da técnica de deposição (serigrafia ou pintura).

A adição da camada funcional no catodo leva a um ganho de desempenho considerável. A meia célula contendo a camada de catodo compósito (camada funcional) apresentou resistência de polarização muito menor que aquela sem camada funcional. Esta meia célula também se

Conclusões

comportou de maneira bastante estável com o tempo de funcionamento. A adição de material de eletrólito (YSZ) ao catodo na camada funcional estende os pontos de contato triplo (ar, catodo, eletrólito) e aumenta a superfície de reação eletroquímica. Além disso, a presença de YSZ no catodo proporciona uma melhora da compatibilidade com o eletrólito.

A cobaltita de lantânio dopada com estrôncio ($\text{La}_{0,59}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$), apesar de apresentar um maior valor de condutividade eletrônica e iônica que o LSM, não proporcionou um melhor desempenho elétrico da célula. Este material não se comporta bem com eletrólito de YSZ, mesmo tendo sido adicionada uma intercâmara de composto (LSM + YSZ).

Por fim, os testes elétricos com uma célula unitária com eletrólito espesso preparado pelos membros do LaMPaC demonstraram um bom comportamento do catodo (mesmo tendo sido este preparado por pintura com pincel). Entretanto, foi encontrada uma resistência total muito elevada que se deveu às contribuições do anodo. Os valores de densidade de potência da célula unitária foram baixos, porém, razoáveis se for considerada a espessura do eletrólito utilizado (1,6 mm).

Outros estudos visando a otimização de todos os componentes da célula e a redução da espessura do eletrólito precisam ser feitas para se conseguir um desempenho melhorado das células unitárias preparadas no LaMPaC. Sob esta perspectiva o grupo do LaMPaC vem trabalhando e os primeiros resultados já vêm sendo alcançados.

Os estudos desta dissertação foram responsáveis pela submissão de um artigo à Revista Matéria com o título “Desempenho de uma Célula a combustível de óxido sólido com catodo contendo uma camada funcional de filme de LSM/YSZ”. Outros dois trabalhos estão em fase final de preparação e deverão ser submetidos em breve.

BIBLIOGRAFIA

- ADLER, S. B., *Solid state ionics*, v. 135, p. 603. 2000.
- ADLER, S. B., *Solid state ionics*. v. 111, p. 125. 1998.
- AMADO, R. S., MALTA, L. F. B., GARRIDO, F. M. S., MEDEIROS, M. E.; *Química Nova*, v. 30, p. 189. 2007.
- ATKINSON, A., BARNETT, S., GORTE, R. J., IRVINE, J. T. S., MCEVOY, A. J., MOGENSEN, M., SINGHAL, S. C., VOHS, J., *Nature Materials*, v. 3, p. 17, 2004.
- BADWAL, S. P. S, FORGER, K., *Material Forum*, v. 21, p. 187, 1997.
- BADWAL, S. P. S.; *Solid State Ionics*, v. 143, p. 39. 2001.
- BARNES, H. A., *Journal of non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 70, p. 1, 1997.
- BARNES, H.A., HUTTON, J.F. e WALTERS, K., *An Introduction to Rheology*, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- BERGSTROM, L., *Surface and Colloid Chemistry*. New York. 1994.
- BOSCHINI, F., RULMONT, A., CLOOTS, R., MORENO, R., *Ceramics international*, in press, 2008.
- BRANDON, N. P., SKINNER, S., STEELE, B. C. H., *Annals Revision Materials Research*, v. 33, p. 183, 2003.
- CARTER, S., SECUK, A., CHARTER, R. J., KAJDA, J., KILNER, *Solid State Ionics*, v. 53-56, p. 597, 1992.
- CASSAGNAU, P., *Polimer*, v. 49, p. 2183. 2008.
- CHEN, K., LU, Z., CHEN, X., AI, N., HUANG, X., DU, X., SU, W., *Journal of power sources*, v. 172, p. 742. 2007.
- CHEN, X. J., KHOR, K. A., CHAN, S.H., *Journal of Power Sources*, v. 123, p. 17. 2003.
- CHOI, J.H., JANG, J.H., RYU, J.H., OH, S.M., *Journal of Power Sources*, 87, 92-100, 2000.
- CULLITY, B.D, *Elements of X-ray diffraction*, Edição 2, Addison-Wesley Publishing Company, Inc, 1978, Reading.

-
- ♣ DESEURE J., BULTEL Y., SCHNEIDER L.C.R., DESSEMOND L., *Journal of the Electrochemical Society*, v. 154, p. B1012. 2007.
 - ♣ DESEURE, J.; BULTEL, Y.; DESSEMOND, L.; SIEBERT, E.; OZIL, P.; *Modelling the porous cathode of a SOFC: oxygen reduction mechanism effect*, v. 37, p. 129. 2007.
 - ↪ DINIZ, C., F., *Síntese de aluminas porosas: aplicações em dispositivos de liberação controlada de drogas*, Dissertação de Mestrado, Brasil, 46-52, 2003.
 - DUSASTRE, V., KILNER, J. A., *Solid state ionics*. v. 126, p. 163. 1999.
 - FERGUS, J. W.; *Solid State Ionics*, v. 171, p. 1, 2004.
 - FLEIG, J., *Annals Revision Materials Research*, v. 33, p. 361, 2003.
 - FLORIO, D. Z., FONSECA, F. C., MUCCILLO, E. N. S., MUCCILLO, R., *Cerâmica*, v. 50, p. 275, 2004.
 - FU, C., SUN, K., ZHANG, N., CHEN, X., ZHOU, D., *Electrochimica Acta*, v. 52, p. 4589, 2007.
 - ↪ GARRIDO, L. B., CALIFANO, A. N. *Colloids and surfaces A*, v. 302, p. 24. 2007.
 - GARRIDO, L. B., CALIFANO, A. N., *Colloids and surfaces*, v. 302, p. 24, 2007.
 - ↪ GOODWIN, J. W., *American Ceramic Society. Bull*, v. 69, p. 1694. 1990.
 - GORTE, R. J., VOHS, J.M., *Journal of Catalysis*, v. 216, p. 477, 2003.
 - HAANAPPEL, V. A. V.; MERTENS, J.; RUTENBECK, D.; TROPARTZ, C.; HERZHOF, W.; SEBOLD, D.; TIETZ, F.; *Journal of Power Sources*, v. 141, p. 216, 2005.
 - HAILE, S. M.; *Acta Materialia*, v. 51, p. 5981. 2003.
 - <http://celulasdecombustivel.planetaclix.pt/> acessada em 23/08/2008.
 - ↪ HUANG, Q., HUI, R., WANG, B., ZHANG, J. *Eletroquímica Acta*. 52, 2007, 8144.
 - HUEBNER, W., REED, D. M., ANDERSON, H. U., *VI SOFC International Symposium*, v. 99-19, The Electrochemical Society, USA, p. 503, 1999.
 - HWANG, H. J., MOON, J., LEE, S., LEE, E., *Journal of Power Sources*, v. 145, p. 243, 2005.

-
- IRVINE, J. T. S., FAGG, D. P., LABRINCHA, J., MARQUES, F. M. B., *Catalysis Today*, v. 38, p. 467, 1997.
 - JIANG, S. P., *Journal of Power Sources*, v. 124, p. 390, 2003.
 - JOHNSON, A. C., LAI, B., XIONG, H., SHRIRAM, R., *Journal of Power Sources*, v. 186, p. 252, 2009.
 - KENJO, T., NISHIYA, M., *Solid State Ionics*, v. 57, p. 295, 1992.
 - KORDESCH, K.; SIMADER, G., "Fuel Cells and their applications", VCH Publishers, 1996.
 - KRÖGER, F. A., VINK, H. J., *Solid State Physics*, v. 3, p. 307, 1956.
 - KUO, J. H., ANDERSON, H. U., HOWARD, S. A., *J. Solid State Chemistry*, v. 87, p. 55, 1990.
 - LABRINCHA, J. A., FRADE, J. R., MARQUES, F. M. B., *Journal of Material Science*, v. 28, p. 3809, 1993.
 - LEE, J. H., HEO, J. W., LEE, D. S., KIM, J., KIM, G. H., LEE, H. W., SONG, H. S., MOON, J. H., *Solid State Ionics*, v. 158, p. 225, 2003.
 - LEE, S., SONG, H.S., HYUN, S. H., KIM, J., MOON, J., *Journal of Power Sources*, v. 187, p. 74, 2009.
 - LEHNINGER, A. L., NELSON, D. L., *Lehninger princípios de bioquímica*. 4. ed. São Paulo: Sarvier, 2006.
 - LESSING, P.A. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. ***Ceramic Bulletin***, Socorro, USA, v. 68, n. 5, p. 1002-1007, 1989.
 - LEY, K. L., KRUMPELT, M., KUMAR, R., MEISE, J. H., BLOOM, I., *Journal of Material Research*, v. 11, p. 1489, 1996.
 - LOPES-STEBAN, S., DIAS, M. e MOYA, J. S., *Composites science and technology*, v. 67, p. 2303, 2007.
 - LU, C., WORRELL, W. L., GORTE, R. J., VOHS, J. M., *Journal of Electrochemical Society*, v. 150, p. 354, 2003.
 - MCINTOSH, S.; GORTE, R. J.; *Chemical Review*, v. 104, p. 4845. 2004.
 - MINH, N. Q.; *Solid State Ionics*, v. 174, p 271. 2004.:
 - MINH, N.Q., *Journal of American Ceramic Society*, v. 76, p. 563, 1993.
 - MOLLER, S., DANIEL, W., *Journal of Power Sources*, v. 103, p. 54, 2001.
 - OSTERGÅRD, M.J.L., CLAUSEN, C., BAGGER, C., MOGENSEN, M., *Electrochimica Acta*, v. 40, p. 1971, 1995.
-

-
- PEREIRA, G. J., GOLVEA, D., *Cerâmica*, v. 49, p. 116. 2003.
 - PRIESTNALL, M. A.; KOTZEVA, V. P.; FISH, D. J.; NILSSON, E. M.; *Journal Power Sources*, v. 106, p. 21. 2002.
 - PRINCIVALLE, A., DJURADO, E., *Solid State Ionics*, v. 179, p. 1921, 2008.
 - ROOS, M.; BATAWI, E.; HARNISCH, U.; HOCKER, T.; *Journal of Power Sources*, v. 118, p. 86. 2003.
 - ROOSAMALEN, J. A. M. van, HUIJSMANS, J. P. P., PLOMP, L., *Solid State Ionics*, v. 66, p. 279, 1993.
 - SCHRAMM, G., *Reologia e reometria*, Artliber editora, 2ª edição, 2006.
 - SHAO, Z.; HAILE, S. M.; AHN, J.; Ronney, P. D.; Zhan, Z.; Barnett, S. A.; *Nature*, v. 435, p. 795. 2005.
 - SHAORONG, W., KATO, T., NAGATA, S., HONDA, T., et al. *Solid state ionics*, v. 146, p. 203. 2002.
 - SHUK, P., TICHONOVA, L., GUTH, U., *Solid State Ionics*, v. 68, p. 177, 1994.
 - SINGHAL, S.C.; *Solid State Ionics*, v. 405, p. 152. 2002.
 - ♣ SONG, H.S.; KIM, W.H.; HYUN, S.H.; MOON, J.; KIM, J.; LEE, H.W.; *Journal of Power Sources*, v. 167, p. 258. 2007.
 - SPACIL, H. S., “Electrical device including nickel-containing stabilized zirconia electrode”, *US Patent 3,558,360*, 1970.
 - SPEYER, R.F., *Thermal Analysis of Materials*. Ed. M. Dekker, N.Y., 1994.
 - STEFFE, J. F., *Rheological Methods in Food Processing Engineering*, Freeman Press, MI, 1996.
 - STOCHNIOL, G., SYSKAKIS, E., NAOUMIDIS, A., *Journal of American Ceramic Society*, v. 78, p. 929, 1995.
 - STÖVER, D., BUCHKREMER, P., TIETZ, F., MENZLER, N. H., *5º Eur. Solid Oxide Fuel Cell Forum*, Proc. Vol. 1, ed 1.: J. Huijismans, Lucerne, Suíça, 2002.
 - SUZUKI, T.; AWANO, M.; JASINSKI, P.; PETROVSKY, V.; ANDERSON, H.U.; *Solide state Ionics*, v. 177, p. 2071. 2006.
 - SUZUKI, T.; JASINKI, P.; PETROVSKY, V.; ANDERSON, H. U.; DOGAN, F.; *Journal of Electrochemical Society*, v. 152, p. 527. 2005.

-
- TADROS, T. F., *Advanced Colloid interface Science*, v. 68, p. 97. 1996.
 - TAI, L. W., NASRALLAH, M. M., ANDRESON, H. U., SPARLIN, D. M., SEHLIN, S. R., *Solid State Ionics*, v. 76, p. 259, 1995.
 - TAKAHASHI, T., ESAKA, T., IWAHARA, H., *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 5, p. 197, 1975.
 - TAKEDA, Y., NAKAI, S., KOJIMA, T., KANNO, R., IMANISHI, SHEN, N. G. Q., YAMAMOTO, O., *Material Research Bulletin*, v. 26, p. 153, 1991.
 - THOMAS, S.; ZALBOWITZ, M., "Fuel Cells: Green Power", *Los Alamos National Laboratory*, 1999.
 - TU, H.Y., TAKEDA, Y., IMANISHI, N., *Solid State Ionics*, v. 117, p. 277. 1999.
 - TU; H., STIMMING; U. *Journal of Power Sources*, v. 127, p. 284. 2004.
 - VIEIRA, F., *Utilização de Adsorção gasosa na caracterização de materiais Particulados e porosos*; Belo Horizonte, Dissertação de Mestrado, REDEMAT, 144, Brasil, 2000.
 - VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI, E. A.; GONZÁLES, E. R.; *Química Nova na Escola*, v. 15, p. 28. 2002.
 - WANG S., JIANG Y., ZHANG Y., YAN J., LI W., *Solid State Ionics*, v. 113-115, p. 291, 1998.
 - WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI M.; *Química Nova*, v. 23, p. 538. 2000.
 - WENDT, H.; LINARDI M.; ARICÓ, E. M.; *Química Nova*, v. 25, p. 470. 2002.
 - WILLIAMS, M. C.; *Fuel Cell Handbook*, 6th ed., U. S. Department of Energy. West Virginia, EG&G Technical Services, Inc.; 2002.
 - WINCEWICZ, K. C.; COOPER, J. S.; *Journal of Power Sources*, v. 140, p. 280. 2005.
 - www.geocities.com/quantikov acessado em 17/09/2007
 - YAN, J., HOU, X., CHOY, K., *Journal of Power sources*. In press. 2008.
 - YOKOKAWA, H., SAKAI, N., KAWADA, T., DOKIYA, M., *Solid State Ionics*, v. 52, p. 43, 1992.
 - YOON, S. P., HAN, J., NAN, S. W., LIM, T., OH, I., HONG, S., YOO, Y., LIM, H., *Journal of power sources*, v. 106, p. 160. 2002.

-
- ZHU, W. Z., DEEVI, S. C., *Material Science Engineer*, v. A 348, p. 227, 2003.