

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

Antônio de Pádua Lima Fernandes

**Uso da técnica de serigrafia
para deposição de filmes de catodo
de Pilha a Combustível de Óxido Sólido**

**Belo Horizonte
2012**

UFMG/ICEx/DQ. 911^a

D.510^a

Antônio de Pádua Lima Fernandes

**Uso da técnica de serigrafia
para deposição de filmes de catodo
de Pilha a Combustível de Óxido Sólido**

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

Belo Horizonte

2012

Fernandes, Antônio de Pádua Lima

F362u Uso da técnica de serigrafia para deposição de
filmes de catodo de pilha a combustível de óxido
sólido / Antônio de Pádua Lima Fernandes. 2012.
2012 xi, 104 f. : il.

Orientador: Tulio Matencio.

Co-orientadora: Rosana Zacarias Domingues.

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

Bibliografia: f. 98-104.

1. Físico-química - Teses 2. Eletroquímica - Teses
3. Serigrafia - Teses 4. Células à combustível - Teses
I. Matencio, Tulio, Orientador II. Domingues, Rosana
Zacarias, Co-orientadora III. Título.

CDU 043



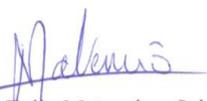
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEx
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3499-5732
FAX: 031 - 3499-5700
E-MAIL: pgquimic@zeus.qui.ufmg.br



"Uso de Técnica de Serigrafia para Deposição de Filmes de Catodo de Pilha a Combustível de Óxido Sólido"

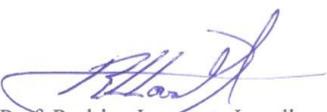
Antônio de Pádua Lima Fernandes

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. Tulio Matencio - Orientador
UFMG


Prof. Rosana Zacarias Domingues - Co-Orientadora
UFMG


Prof. Hosane Aparecida Tarôco
UFSJ


Prof. Rodrigo Lassarote Lavall
UFMG

Belo Horizonte, 23 de julho de 2012.

A Deus que me permitiu concluir este trabalho, a meus pais e minha irmã pelo apoio incondicional, a minha noiva e meu filho pela força e compreensão.

É preciso por toda a nossa emoção naquilo que pretendemos realizar. Se isto for feito o êxito será pleno e ,certamente , a felicidade estará assegurada! (Antônio Marques)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por ter me dado forças, por não ter deixado que eu desanimasse em nenhum momento e por me permitir concluir este trabalho.

Aos meus pais Nara e Antonio pelo apoio incondicional sempre, pela confiança, pelos sacrifícios, pela dedicação amor e carinho que sempre tiveram por mim. Amo vocês!

A minha irmã Cristiane, companheira e solidária sempre. Obrigado pela torcida mana!

A minha noiva Dione, por ter me convencido a voltar a estudar e por ter me dado todo o apoio durante estes dois anos. Te amo preta!

Ao amigo, mestre e professor Antonio Marques, que me abriu as portas de sua casa e que com certeza é um dos grandes responsáveis por este trabalho.

Ao meu irmão Fernando, pelas conversas, desabafos e palavras de carinho em todos os momentos.

Aos meus orientadores Tulio e Rosana por terem me acolhido no grupo, pela paciência, dedicação e disponibilidade sempre.

A grande amiga Amanda por ter me apresentado o catodo, pelo socorro sempre que precisei, pelos ensinamentos, pelas sugestões dadas e pela amizade que construímos.

Ao Eric, um grande amigo que conquistei nestes dois anos. Obrigado pelas aulas de eletroquímica, pelas ajudas nas medidas de impedância e potência, pela ajuda na hora de resolver os problemas da Norecs, ajuda nos artigos e pelas longas conversas.

A Girlaine pela amizade e ajudas no Lampac. Obrigado a você e seu marido por intermediarem as análises de BET.

A amiga Camilla Bof pela análises de difração de raios-X e pela amizade de longos anos.

A Diana pela amizade e patrocínio das análises de MEV.

A Fabiana por todas as ajudas prestadas, “pau pra toda obra”. Obrigado por tudo, você é uma grande amiga.

A Sandra por ter me ensinado a fazer as pastilhas.

Ao Breno pela dedicação e esforços nas análise de MEV.

A Raquel da microscopia pela dedicação no preparo das minhas amostras.

A Hosane que, apesar do pouco tempo de convívio, me ajudou muito na reologia.

Ao Anderson e aos outros membros da oficina pelos consertos, manutenções e socorros prestados.

Ao Gabriel pelas ajudas na formatação da dissertação.

Às secretárias da pós graduação Paulete, Kátia e Lilian pelas informações e atendimentos prestados sempre com muita competência.

A Irene pelas análises de termogravimetria.

Ao amigo Wellington e sua esposa Tatiana pelas substituições na escola.

Ao amigo Peterson Garantia pelas substituições na escola.

Ao Centro de Microscopia pelas análises de MEV.

Ao CNPq e a CEMIG pelo apoio financeiro.

A minha prima Rosali e a grande amiga Regina pela atenção e socorros prestados nos momentos de aflição e esgotamento.

Aos amigos de disciplinas cursadas Antonio, Juliana, Naira, Bruno, Cristina, Domingos, Marco Túlio e Diego. Desejo sucesso nos trabalhos de vocês.

Ao amigo Fernando Oliveira, pelos conselhos e ajudas em todos os momentos.

A Mônica, amiga da Colômbia, pelas medidas do branco da Norecs.

A todos os meus familiares e amigos que de alguma forma contribuíram, torceram e rezaram por mim. Esta vitória também é de vocês.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	i
LISTA DE FIGURAS.....	iii
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS.....	viii
RESUMO.....	ix
ABSTRACT.....	xi
CAPÍTULO 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	1
1.1 Célula a combustível.....	1
1.2 Pilhas a Combustível de Óxido Sólido.....	2
1.3 Constituintes das PaCOS.....	5
1.3.1 Interconectores.....	5
1.3.2 Selantes.....	6
1.3.3 Eletrólito.....	6
1.3.4 Anodo.....	9
1.3.5 Catodo.....	9
1.4 Tipos de configuração para a célula.....	11
1.5 Cobaltita férrica de lantânio dopada com estrôncio.....	12
1.6 Técnicas de deposição dos filmes.....	14
1.6.1 A serigrafia.....	14
1.7 Medidas por espectroscopia de impedância eletroquímica.....	16
CAPÍTULO 2: PROPOSTA DE TRABALHO E OBJETIVOS.....	18
2.1 Proposta de trabalho.....	18
2.2 Objetivo geral.....	18
2.3 Objetivos específicos.....	18
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS.....	20

3.1 Síntese do pó de LSCF.....	20
3.1.1 Rota Citrato.....	21
3.2 Preparo da suspensão de LSCF.....	22
3.3 Caracterização da suspensão por reologia.....	24
3.4 Síntese do pó de CGO.....	24
3.5 Preparo das pastilhas de eletrólito.....	26
3.5.1 Pastilhas de YSZ.....	26
3.5.2 Pastilhas de CGO.....	27
3.6 Deposição dos filmes por serigrafia.....	28
3.6.1 Tratamento térmico dos filmes de LSCF.....	28
3.7 Medidas elétricas.....	29
CAPÍTULO 4: TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	30
4.1 Análise térmica.....	30
4.2 Adsorção de gás N ₂ (BET).....	31
4.3 Difração de raios-X.....	33
4.4 Reologia.....	33
4.5 Microscopia óptica.....	35
4.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	36
4.7 Medidas elétricas.....	37
CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42
5.1 Análises Térmicas.....	43
5.1.1 Análise térmica da resina de LSCF.....	43
5.1.2 Análise térmica de pós de eletrólito.....	44
5.1.3 Análise térmica da mistura entre os pós de eletrólito e o pó de catodo.....	45
5.1.4 Análise térmica da suspensão de LSCF.....	47
5.2 Difração de raios-X.....	48
5.3 Análise de adsorção de gás Nitrogênio (BET).....	49
5.4 Densidade das pastilhas de eletrólito (YSZ e CGO).....	50
5.5 Reologia das Suspensões de LSCF.....	50

5.6 Microscopia óptica.....	51
5.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	53
5.7.1 Tela com mesh de 325.....	53
5.7.2 Tela com mesh de 375.....	58
5.7.3 Tela com mesh de 275.....	64
5.7.4 Tela com mesh de 225.....	69
5.7.5 Tela com mesh de 175.....	75
5.7.6 Reação entre LSCF e YSZ.....	80
5.8 Medidas Elétricas.....	82
5.8.1 Medidas elétricas em células LSCF/YSZ/Pt.....	82
5.8.2 Medidas elétricas em células LSCF/CGO/Pt.....	84
5.8.3 Medidas de potência.....	92
CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES.....	95
CAPÍTULO 7: SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	97
CAPÍTULO 8: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	98

LISTA DE TABELAS

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Tipos de pilhas a combustível e algumas de suas características ^{7,8}	2
Tabela 1.2: Coeficiente de expansão térmica e condutividade iônica dos eletrólitos de YSZ, CGO e CGS a 800°C ^{28(adaptado)}	8
Tabela 1.3: Perovskitas utilizadas como catodo, coeficiente de expansão térmica (TEC), condutividade eletrônica (σ_i) e condutividade iônica (σ_e) ²⁷	13
Tabela 3.1: Nomes e procedências dos reagentes adotados na síntese do LSCF ²⁸	21
Tabela 3.2: Componentes utilizados no preparo da suspensão de catodo.....	23
Tabela 3.3: Porcentagem dos componentes para uma suspensão com 60% de LSCF.....	23
Tabela 3.4: Parâmetros utilizados na caracterização reológica das suspensões de LSCF.....	24
Tabela 3.5: Materiais utilizados na síntese do pó de CGO.....	25
Tabela 3.6: Tratamento térmico utilizado para a sinterização do pó de CGO.....	25
Tabela 3.7: Tratamento térmico utilizado para a sinterização das pastilhas de YSZ.....	26
Tabela 3.8: Tratamento térmico utilizado para a sinterização das pastilhas de CGO.....	27
Tabela 3.9: Tratamento térmico utilizada para os filmes de LSCF.....	29
Tabela 5.1: Área superficial específica do pó de LSCF sintetizado no Lampac e do pó comercial (Fuel Cell Materials).....	49
Tabela 5.2: Densidade teórica ¹⁰ e densidade medida pelo método de Arquimedes ¹¹ para pastilhas de eletrólito de YSZ e CGO.....	50
Tabela 5.3: Parâmetros utilizados na deposição dos filmes de LSCF em eletrólito de YSZ e CGO para confecção das células 08 e 09.....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.4: Valores dos parâmetros variados e denominação das células produzidas com o mesh 325.....	53
Tabela 5.5: Valores dos parâmetros variados e denominação das células produzidas com o mesh 375.....	58
Tabela 5.6: Valores dos parâmetros variados e denominação das células produzidas com o mesh 275.....	64
Tabela 5.7: Valores dos parâmetros variados e denominação das células produzidas com o mesh 225.....	69
Tabela 5.8: Valores dos parâmetros variados e denominação das células produzidas com o mesh 175.....	75
Tabela 5.9: Células selecionadas para medidas elétricas, parâmetros utilizados na deposição dos filmes e características microestruturais do filme depositado.....	82
Tabela 5.10: Parâmetros da simulação do diagrama de impedância da célula 28 (LSCF/YSZ/Pt).....	83
Tabela 5.11: Fluxos de gases utilizado nas medidas elétricas das células LSCF/CGO/Pt.....	84
Tabela 5.12: Circuito equivalente obtido na impedância das células selecionadas	90
Tabela 5.13: Parâmetros de simulação dos diagramas de impedância a 600°C.....	91
Tabela 5.14: Parâmetros de simulação dos diagramas de impedância a 700°C.....	91
Tabela 5.15: Parâmetros de simulação dos diagramas de impedância a 800°C.....	92

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Esquema de funcionamento de uma PaCOS ¹¹	3
Figura 1.2: Esquema de uma interface eletrolítica representando o contato triplo.....	4
Figura 1.3: Esquema de uma PaCOS planar ^{3,20}	5
Figura 1.4: Representação de uma estrutura do tipo perovskita ³²	10
Figura 1.5: Representação de uma célula suportada pelo eletrólito (a), suportada pelo catodo (b) e suportada pelo anodo (c).....	11
Figura 1.6: Esquema de deposição por serigrafia.....	16
Figura 1.7: Exemplo de um circuito equivalente a um diagrama de impedância com três semicírculos.....	16
Figura 3.1: Diagrama de blocos representando as etapas de produção dos filmes cerâmicos utilizados em células a combustível de óxido sólido.....	20
Figura 3.2: Diagrama de blocos para a síntese pela rota Citrato do pó de LSCF ²⁸	22
Figura 3.3: Reômetro Haake Rheostress 600.....	24
Figura 3.4: Pastilha de YSZ produzida no Lampac.....	26
Figura 3.5: Equipamento Screen printer EKRA E1HYB (a) e tela de serigrafia (b).....	28
Figura 3.6: Potenciostato e Galvanostato Autolab Echo Chemie ⁴⁸	29
Figura 3.7: Célula Norecs (esquerda) e forno para aquecimento da célula (direita).....	29
Figura 4.1: Principais tipos de isotermas de adsorção.....	32
Figura 4.2: Relação entre tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento para fluídos que apresentam comportamento: independente do tempo (a) e dependente do tempo (b) ²⁸	35
Figura 4.3: Diagrama de impedância no plano Nyquist ⁵⁵	39
Figura 4.4: Circuito equivalente obtido para uma medida de impedância.....	40

LISTA DE FIGURAS

4.5: Diagramas de impedância no plano Nyquist e seus circuitos equivalentes ³⁸	41
Figura 5.1: Curvas termogravimétricas da resina precursora do pó de LSCF de composição $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ obtido pela rota Citrato.....	43
Figura 5.2: Curvas termogravimétricas do pó de YSZ, da marca Tosoh.....	44
Figura 5.3: Curvas termogravimétricas do pó de céria dopada com gadolínio (CGO), produzido no Lampac.....	45
Figura 5.4: Curvas termogravimétricas TG e DTA para a mistura entre os pós de YSZ e LSCF.....	46
Figura 5.5: Análise termogravimétrica de uma mistura 50% de CGO e LSCF.....	47
Figura 5.6: Análise termogravimétrica da suspensão de LSCF.....	47
Figura 5.7: Difrátograma do pó de LSCF de composição $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, sintetizado pela rota Citrato.....	48
Figura 5.8: Comparação entre o difratograma do pó de LSCF produzido e a ficha cristalográfica do mesmo pó.....	49
Figura 5.9: Curva de fluxo de uma suspensão preparada a partir de 60% de LSCF sintetizado pela rota Citrato.....	51
Figura 5.10: Comparação entre as micrografias das células 08 (a), 09 (b) e uma célula sem trincas (c) (aumento de 10x).....	52
Figura 5.11: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 01 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 01 (b).....	54
Figura 5.12: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 02 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 02 (b).....	55
Figura 5.13: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 03 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 03 (b).....	55
Figura 5.14: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 04 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 04 (b).....	56
Figura 5.15: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 05 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 05 (b).....	56
Figura 5.16: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 06 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 06 (b).....	57

LISTA DE FIGURAS

Figura 5.17: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 07 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 07 (b).....	57
Figura 5.18: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 10 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 10 (b).....	59
Figura 5.19: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 11 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 11 (b).....	59
Figura 5.20: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 12 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 12 (b).....	60
Figura 5.21: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 13 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 13 (b).....	60
Figura 5.22: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 14 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 14 (b).....	61
Figura 5.23: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 15 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 15 (b).....	62
Figura 5.24: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 16 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 16 (b).....	62
Figura 5.25: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 17 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 17 (b).....	63
Figura 5.26: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 18 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 18 (b).....	63
Figura 5.27: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 19 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 19 (b).....	64
Figura 5.28: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 20 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 20 (b).....	65
Figura 5.29: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 21 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 21 (b).....	66
Figura 5.30: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 22 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 22 (b).....	66
Figura 5.31: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 23 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 23 (b).....	67
Figura 5.32: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 24 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 24 (b).....	67
Figura 5.33: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 25 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 25 (b).....	68

LISTA DE FIGURAS

Figura 5.34: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 26 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 26 (b).....	68
Figura 5.35: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 27 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 27 (b).....	69
Figura 5.36: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 28 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 28 (b).....	70
Figura 5.37: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 29 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 29 (b).....	70
Figura 5.38: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 30 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 30 (b).....	71
Figura 5.39: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 31 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 31 (b).....	72
Figura 5.40: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 32 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 32 (b).....	72
Figura 5.41: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 33 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 33 (b).....	73
Figura 5.42: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 34 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 34 (b).....	73
Figura 5.43: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 35 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 35 (b).....	74
Figura 5.44: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 36 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 36 (b).....	75
Figura 5.45: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 37 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 37 (b).....	76
Figura 5.46: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 38 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 38 (b).....	76
Figura 5.47: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 39 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 39 (b).....	77
Figura 5.48: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 40 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 40 (b).....	77
Figura 5.49: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 41 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 41 (b).....	78
Figura 5.50: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 42 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 42 (b).....	78

LISTA DE FIGURAS

Figura 5.51: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 43 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 43 (b).....	79
Figura 5.52: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 44 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 44 (b).....	79
Figura 5.53: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 45 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 45 (b).....	80
Figura 5.54: Comparação entre um filme de LSCF depositado sobre uma pastilha de YSZ (a) e uma pastilha de YSZ após o descolamento do filme (b).....	80
Figura 5.55: Micrografia eletrônica de varredura da superfície de uma pastilha de YSZ pura (a), de uma pastilha de CGO pura (b), de um filme de LSCF depositado (c) e da fase formada entre LSCF e YSZ (d).....	81
Figura 5.56: Diagrama de impedância no plano Nyquist da célula 28 (LSCF/YSZ/Pt).....	83
Figura 5.57: Circuito equivalente obtido para a célula 28 (LSCF/YSZ/Pt)..	83
Figura 5.58: Densidade de potência a 900°C da célula 28 (LSCF/YSZ/Pt)..	84
Figura 5.59: Diagramas de impedância no plano Nyquist das células (LSCF/CGO/Pt) 01 (a), 19 (b), 28 (c), 29 (d), 35 (e) e 45 (f) medidos a 600, 700 e 800°C com fluxo de 10 mL de H ₂ , 50 mL de N ₂ e 50 mL de O ₂	86
Figura 5.60: Diagramas de impedância no plano Nyquist das células (LSCF/CGO/Pt) 01 (a), 19 (b), 28 (c), 29 (d), 35 (e) e 45 (f) medidos a 600, 700 e 800°C com fluxo de 40 mL de H ₂ , 50 mL de N ₂ e 50 mL de O ₂	88
Figura 5.61: Diagramas de impedância no plano Nyquist das células (LSCF/CGO/Pt) 01 (a), 19 (b), 28 (c), 29 (d), 35 (e) e 45 (f) medidos a 600, 700 e 800°C com fluxo de 40 mL de H ₂ , 50 mL de N ₂ e 50 mL de O ₂	89
Figura 5.62: Densidade de potência em função da densidade de corrente para as seis células selecionadas, medidas a 600°C no fluxo 1 (a), 600°C no fluxo 2 (b), 600°C no fluxo 3 (c), 700°C no fluxo 1 (d), 700°C no fluxo 2 (e), 700°C no fluxo 3 (f), 800°C no fluxo 1 (g), 800°C no fluxo 2 (h) e 800°C no fluxo 3 (i).....	94

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

BET	Brunauer Emmett e Teller
CET	Coeficiente de expansão térmica
CGO	$Gd_{0,2}Ce_{0,8}O_{2-\delta}$
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
LSCF	Ferrita cobaltita de Lantânio Dopada com Estrôncio
LSM	Manganita de lantânio dopada com estrôncio
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia ótica
NorECs	Norwegian Electro Ceramics AS
PaCOS	Pilha a combustível de óxido sólido
PaCOS-TI	Pilhas a combustível de óxido sólido com operação a temperaturas intermediárias
SOFC	Do inglês Solid Oxide Fuel Cell
TG	Termogravimetria
TPB	Região de contato triplo entre eletrodo, eletrólito e gás
YSZ	Do inglês Ytria-stabilized zirconia
Z	Impedância
AFC	Célula a combustível de eletrólito alcalino
PEMFC	célula a combustível de eletrólito de membrana polimérica
PAFC	célula a combustível de ácido fosfórico
MCFC	célula a combustível de carbonato fundido

RESUMO

A Ferrita Cobaltita de Lantâneo dopada com Estrôncio (LSCF) tem se mostrado como um material altamente promissor para ser usado como catodo de pilhas a combustível de óxido sólido devido a sua condutividade mista (iônica e eletrônica) e alta capacidade catalítica para a reação de redução do oxigênio. A técnica de serigrafia é muito utilizada para a produção de filmes de catodo, sendo uma técnica de baixo custo, de fácil operação e de resultados bastante reprodutíveis. Considerando-se estes fatos, este trabalho visou a obtenção de diferentes filmes de LSCF a partir da variação dos parâmetros do equipamento de serigrafia, buscando assim a combinação de parâmetros que possibilite a obtenção de filmes de catodo semelhantes aos das células comerciais.

O pó de LSCF foi sintetizado pela rota Citrato na composição $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$. O pó obtido foi caracterizado por análise térmica, adsorção gasosa e difração de raios-X. A partir do pó obteve-se uma suspensão que foi caracterizada por análise térmica e reologia. A suspensão foi utilizada para a produção de 45 células, obtidas variando a velocidade de deposição, pressão do rodo e mesh da tela. A microestrutura das células produzidas foi analisada por microscopia eletrônica de varredura. A partir desta análise foram selecionadas as células que mais se assemelhavam com os dados obtidos na literatura. Foram produzidas células utilizando YSZ e posteriormente CGO como eletrólito. Em todos os casos foi utilizado anodo de platina. A condutividade e a potência das células selecionadas foram estudadas posteriormente por espectroscopia de impedância eletroquímica e voltametria linear.

Os resultados obtidos indicaram que as mudanças dos parâmetros de serigrafia influenciaram diretamente na microestrutura dos catodos depositados. Foi possível determinar a melhor combinação de parâmetros. As medidas elétricas mostraram que o eletrólito de CGO é bastante promissor, apresentando melhores resultados para suporte de catodo de LSCF do que o eletrólito de YSZ. Uma das células produzidas utilizando catodo de LSCF,

RESUMO

eletrólito de CGO e anodo de platina forneceu a maior potência obtida até o momento pelo Laboratório de Materiais e Pilhas a Combustível de Óxido Sólido (Lampac).

Palavras chave: PaCOS, SOFC, LSCF, *Screen Print*, Serigrafia, Eletroquímica

ABSTRACT

ABSTRACT

The cobaltite ferrite of strontium-doped lanthanum (LSCF) has been demonstrated as a highly promising material for use as fuel cell cathodes of solid oxide due to its mixed conductivity (ionic and electronic) and high catalytic ability for the reduction reaction oxygen. The screen printing technique is a technique widely used for the production of cathode films. This low-cost technique is easy to operate and shows reproducible results. Considering these facts, this work aimed at obtaining different LSCF films from the variation of the parameters of screen printing equipment, thus seeking the combination of parameters that allows to obtain films of cathode similar to those of commercial cells.

The LSCF powder, with $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ composition was synthesized by the citrate route. This powder was characterized by differential scanning calorimetry, adsorption and X-ray diffraction. A suspension was prepared from powder, which was characterized by differential scanning calorimetry and rheology. The suspension was used for the production of 45 cells, obtained by varying the rate deposition, the pressure of the squeegee and the screen mesh. The cell microstructures were analyzed by scanning electron microscopy and we selected the cells that most closely looked like with data obtained from literature. Cells using YSZ and CGO were produced as electrolyte. In all cases platinum anode was used. The conductivity and the power of the selected cells were studied by electrochemical impedance spectroscopy and linear voltammetry.

The results indicated that the change in screen printing parameters directly influence the microstructure of the deposited cathodes. It was possible to determine the best combination of parameters. The electrical measurements showed that the CGO electrolyte proves to be quite promising, showing better results for LSCF support cathode than the YSZ electrolyte. One of the cells produced using LSCF as cathode, CGO as electrolyte and platinum as anode gave the highest power obtained until now by our laboratory (Lampac).

Keywords: SOFC-IT, SOFC, LSCF, Screen Printing, Electrochemical

CAPÍTULO 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Célula a combustível

Nos últimos anos, o mundo tem-se voltado para a discussão dos problemas econômicos e ambientais decorrentes da crescente dependência dos combustíveis fósseis como fonte primária para a geração de energia¹. Um dos grandes interesses científicos e tecnológicos encontrados atualmente é sem dúvida a geração e estocagem de energia, assunto esse que tem levado a um grande número de pesquisas em diferentes tipos de energias alternativas como a solar, a nuclear, a eólica e as células a combustível, dentre outras. Nas células a combustível, a energia é produzida através de processos eletroquímicos, sendo os produtos tipicamente não tóxicos e o rendimento da reação considerado alto. Tal característica tem gerado grande interesse neste tipo de energia².

As células a combustível são os dispositivos conhecidos mais eficientes para a conversão direta da energia química de um combustível em energia elétrica ou, em alguns casos calor. Os combustíveis mais utilizados são hidrogênio ou combustíveis que através de reforma gerem hidrogênio, como gás natural, hidrocarbonetos, metanol e biogás. Se o gás hidrogênio puro for empregado como combustível, a água será o único produto da reação.

A primeira célula a combustível foi construída em 1839 por William Robert Grove, a partir de um estudo sobre a produção de eletricidade por reações químicas simples. Grove se baseou no fato de que hidrogênio e oxigênio poderiam ser produzidos ao se aplicar um potencial na água. Em seu experimento, usando ácido sulfúrico como eletrólito e eletrodos de platina, ele tentou a reação inversa, ou seja, combinar oxigênio e hidrogênio para produzir água e eletricidade. Durante muitos anos esta técnica permaneceu inutilizada e somente em 1889 Ludwig Mond e Charles Langer retomaram os estudos, introduzindo catalisadores de platina e modificando o eletrólito. Em 1921, E. Baur construiu a primeira pilha funcionando em altas temperaturas (100°C). A primeira pilha a combustível funcional só foi construída no século passado, na década de 30 por Francis Thomas Bacon⁴. A partir do século XX, realizaram-se várias melhorias no eletrólito introduzindo novos materiais como carbonatos

CAPITULO 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

fundidos, óxidos sólidos e ácidos fosfórico, que são as bases utilizadas na produção dos diferentes tipos de pilhas de hoje⁵.

Atualmente, são encontradas cinco diferentes tipos de pilhas a combustível: Célula a combustível de eletrólito alcalino (AFC), célula a combustível de eletrólito de membrana polimérica (PEMFC), célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC), célula a combustível de carbonato fundido (MCFC) e a célula a combustível de óxido sólido (SOFC). A definição da temperatura de utilização destas pilhas esta diretamente relacionada com o tipo de eletrólito que cada uma possui⁶. A tabela 1.1 apresenta os cinco tipos de pilhas e suas principais características.

Tabela 1.1: Tipos de pilhas a combustível e algumas de suas características^{7,8}

Tipo	AFC	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Temperatura	90 - 260°C	65 - 85°C	190 - 210°C	650 - 700°C	600 - 1000°C
Eletrólito	Solução de de KOH	Polímero Nafion [®] Condução de H ⁺	Condução de íons H ⁺ (H ₃ PO ₄)	Carbonatos fundidos (CO ₃ ²⁻)	Condução de íons O ²⁻ Matriz cerâmica
Oxidante	Ar puro, O ₂	Ar, O ₂	Ar, ar enriquecido	Ar	Ar
Combustível	H ₂ , metanol, etanol e NaHB ₄	H ₂ , gás natural, metanol, GLP, nafta,	H ₂ , gás natural, metanol, GLP, nafta,	H ₂ , gás natural, metanol, GLP, nafta, carvão,	H ₂ , gás natural, metanol, GLP, nafta, carvão,
Vantagens	Alta eficiência	querosene Utilização flexível	querosene Maior desenvolvimento tecnológico	querosene Tolerância a CO/CO ₂ Eletrodos a base de níquel	querosene, hidrocarbonetos Alta eficiência (cinética favorável), a reforma do combustível pode ser feita na célula
Desvantagens	Sensível a CO ₂ Gases ultra puros Sem reforma	Alto custo da membrana, contaminação do catalisador com CO	Sensível a CO, controle da porosidade do eletrodo, eficiência limitada pela corrosão	Problema de materiais, interfase trifásica de difícil controle, necessidade de reciclagem do CO ₂	A alta temperatura compromete a durabilidade, alto custo

1.2 Pilhas a Combustível de Óxido Sólido

Este trabalho possui como foco principal o estudo das pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS), que são pilhas de altas temperaturas e apresentam uma grande faixa de aplicações como por exemplo em unidades estacionárias, cogeração, produção centralizada de energia e como fonte auxiliar de potência em automóveis. As PaCOS possuem rendimento entre 50 e 70% e baixa seletividade em relação ao combustível utilizado, podendo utilizar por exemplo o CO como combustível. Como são compostas, em sua maioria, por materiais sólidos, geralmente cerâmicos, podem ser moldadas em uma grande variedade de formatos⁹ e não apresentam problemas em relação à

CAPITULO 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

corrosão como no caso de alguns eletrólitos líquidos. Para serem eficientes, a PaCOS não necessita de catalisadores de metais nobres como a platina. Estes metais são substituídos por outros materiais mais baratos e o calor gerado é aproveitado⁹.

Durante o funcionamento de uma PaCOS, o gás hidrogênio é injetado no anodo onde sofre oxidação. Os elétrons liberados são transportados pelo circuito externo até o catodo, onde o oxigênio é reduzido. Os íons formados atravessam o eletrólito e quando chegam na interface eletrólito/anodo reagem com os prótons do anodo formando água com produto. Abaixo estão representadas as reações envolvidas:



Além de H_2O , a reação de redução também pode gerar CO_2 quando o combustível não é hidrogênio puro. A formação dos produtos ocorre no anodo para PaCOS, AFC e MCFC e no anodo para PEMFC e PAFC¹⁰.

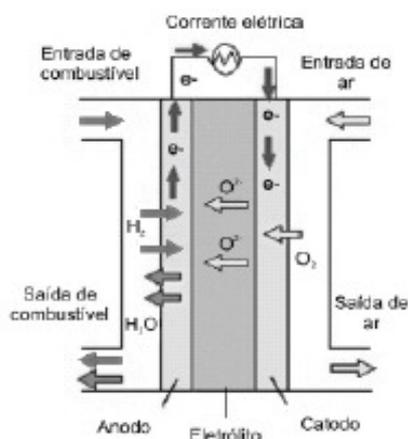


Figura 1.1: Esquema de funcionamento de uma PaCOS¹¹

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



Esta reação ocorre em uma região de contato triplo, denominada Three Phase Boundarier (TPB) (figura 1.2), na qual se encontram presentes simultaneamente: a fase gasosa, o catodo e o eletrólito.

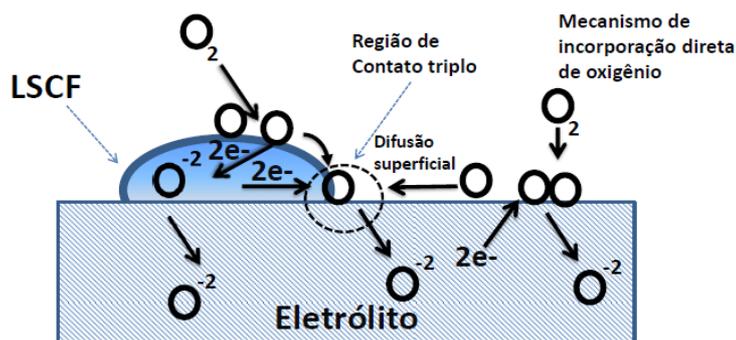


Figura 1.2: Esquema de uma interface eletrolítica representando o contato triplo

As PaCOS que operam em temperaturas entre 800 e 1000 °C são denominadas PaCOS – TA (Temperatura alta) e as que operam em temperaturas entre 600 e 750 °C são denominadas PaCOS – TI (Temperatura intermediária)¹². Uma das vantagens de se operar em altas temperaturas é o aumento da cinética das reações que ocorrem na célula, o que possibilita a reforma interna do combustível utilizado, permitindo a operação com vários tipos de combustíveis³. Dentre outras vantagens associadas à operação em altas temperaturas pode-se citar o fato de que a resistência de polarização do catodo é menor¹³, a condutividade do eletrólito aumenta¹⁴ consideravelmente e o calor em excesso pode ser reaproveitado por outras fontes¹⁵ ou pela própria célula, reduzindo a demanda da fonte externa para seu funcionamento.

Em contrapartida, a operação em altas temperaturas pode reduzir a vida útil da pilha, pois degrada seus componentes. Outro problema seria em relação ao tipo de material utilizado, ou seja, as altas temperaturas restringem bastante a variedade de materiais que poderiam ser utilizados e geralmente observa-se que os materiais que resistem a altas temperaturas são mais nobres e, portanto de custo bem mais elevado¹⁶, o que dificultaria a comercialização da pilha. Além destes problemas, ainda pode-se citar a possibilidade de ocorrência de reações indesejadas entre os materiais da pilha. Estas reações poderiam levar a formação de fases isolantes, o que reduziria consideravelmente a vida útil da pilha^{17,18}. Então, pode-se concluir que a grande vantagem é a construção de PaCOS que operem em temperaturas intermediárias pois, assim a grande maioria dos problemas seriam evitados ou contornados mais facilmente.

1.3 Constituintes das PaCOS

As PaCOS, possuem como constituintes o anodos, eletrólitos, catodos, interconectores e selantes. Cada um desempenha um papel importante para o bom funcionamento da pilha¹⁹.

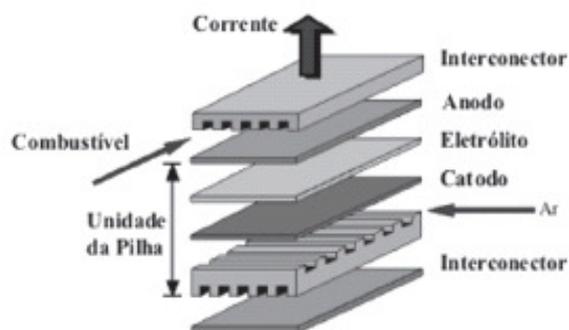


Figura 1.3: Esquema de uma PaCOS planar^{3,20}

1.3.1 Interconectores

Os interconectores são responsáveis pelo contato elétrico nas células unitárias e pela distribuição dos gases nos eletrodos da pilha¹¹. Por esta razão, os interconectores são os componentes com as maiores exigências dentro de uma PaCOS. Um bom interconector deve possuir as seguintes características:

- Alta condutividade eletrônica.
- Estabilidade nas duas atmosferas (oxidante e redutora) na temperatura de operação.
- Baixa permeabilidade para os gases das atmosferas, impedindo o contato direto entre estes gases durante o funcionamento da pilha.
- Possuir coeficiente de expansão térmica semelhante ao anodo, catodo e eletrólito.
- Ser quimicamente inerte ao eletrólito, eletrodos e materiais de contato elétrico.

Metais como o níquel, ligas de cromo ou ferro podem ser utilizados como interconectores, porém são recomendados preferencialmente para uso em pilhas que operam em temperaturas intermediárias. Estes materiais possuem custo bastante elevado e apresentam problemas em relação ao coeficiente de

CAPITULO 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

expansão térmica (geralmente muito diferente dos materiais da pilha), corrosão em altas temperaturas^{20,21} e moderada estabilidade química.

Os materiais cerâmicos mais usados como interconectores são as cromitas de lantânio (LaCrO_3), com estrutura tipo perovskita, dopadas com íons de metais alcalinos terrosos (cálcio, magnésio ou estrôncio). Também são descritas dopagens com íons de metais de transição, como cobalto, cobre, ferro, níquel e vanádio; entretanto, estes dopantes são geralmente utilizados juntamente com cálcio e estrôncio, com o objetivo de refinar as propriedades da cromita. Esses materiais possuem uma boa condutividade eletrônica (são condutores do tipo p) e um coeficiente de expansão térmica similar ao da zircônia, entretanto, apresentam alto custo de fabricação e estabilidade química apenas moderada⁹.

1.3.2 Selantes

O papel dos selantes é vedar a célula unitária, impedindo que os gases (combustível e comburente) entrem em contato direto durante o funcionamento da célula. Outro papel importante dos selantes é efetuar a ligação entre os interconectores e a célula⁹.

Os materiais mais comumente usados como selantes em PaCOS são os vidros e compostos vitrocerâmicos, pois apresentam características importantes como isolamento elétrico, estabilidade física e química em altas temperaturas, coeficiente de expansão térmica semelhante aos materiais da célula e temperatura de transição vítrea dentro da faixa de operação da pilha.

1.3.3 Eletrólito

Os eletrólitos sólidos são compostos que apresentam condutividade iônica em uma faixa de temperatura e de pressão de acordo com os elementos que os compõem. Deve ser um condutor iônico e um isolante eletrônico. Para a utilização em PaCOS, um eletrólito deve possuir as seguintes características:

- Bloquear os reagentes.
- Bloquear toda a corrente eletrônica, de modo que os elétrons sejam forçados a passar pelo circuito externo²².

CAPITULO 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

- Deve possuir alta condutividade iônica nas temperaturas de operação.
- Deve possuir alta densidade para que o contato direto entre os gases seja impedido.
- Coeficiente de expansão térmica (CET) deve ser próximo ao coeficiente de expansão térmica dos eletrodos.
- Possuir baixa espessura, reduzindo a resistência (queda ôhmica).
- Possuir estabilidade química e eletroquímica dentro da temperatura de trabalho.
- Compatibilidade química com os materiais da pilha.

As vantagens dos eletrólitos sólidos sobre os eletrólitos líquidos, em dispositivos eletroquímicos, são a longa vida útil, operação em largas faixas de temperatura, devido a sua alta estabilidade, principalmente no caso dos cerâmicos; possibilidade de miniaturização e, permitir a modulação de suas propriedades através de seu processamento, principalmente pela síntese química. Tais vantagens tornam estes materiais uma ótima opção para aplicação em PaCOS^{23, 24}.

Um material cerâmico para atuar como eletrólito sólido deve possuir uma concentração de defeitos iônicos cerca de 1000 vezes superior a de defeitos eletrônicos. Os principais condutores de íons oxigênio podem ser classificados quanto as suas estruturas cristalinas²²:

- estrutura fluorita (a base de zircônia, de céria ou δ -Bi₂O₃),
- estrutura tipo fluorita (compostos pirocloro: TR₂B₂O₇, onde TR é um metal terra rara e B é um cátion),
- estruturas de fases do tipo Aurivillius (BMVO_x, onde B é um cátion, ex: Bi e M um cátion Cu ou Ti),
- estrutura tipo perovskita, com fórmula geral ABO₃ (A, B: cátions), por exemplo, titanato de cálcio dopado com alumínio (CaTi_{1-x}Al_xO_{3- δ}) e galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio (La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3- δ} LSGM)

O principal material usado como eletrólito em PaCOS é a Zircônia estabilizada com ítria (YSZ). Em sua forma pura, a Zircônia não é utilizada como eletrólito, pois possui baixa condutividade iônica. A dopagem é importante, pois estabiliza a fase cúbica da Zircônia, que possui condutividade

CAPITULO 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

iônica muito maior que suas fases monoclinica e tetragonal. O uso da fase cúbica também diminui o problema da transição de fase que ocorre em materiais parcialmente estabilizados, durante a operação da pilha²⁵.

Outra possibilidade é uso de eletrólitos à base de CeO₂ dopado com Gadolínio (CGO) ou Samário (CDS). A grande vantagem é que estes materiais apresentam condutividade iônica em temperatura intermediária maior que o YSZ, o que flexibilizaria a escolha de materiais para interconectores e eletrodos, reduzindo o custo total da pilha²⁶. Outra grande vantagem é o fato de os eletrólitos à base de Céria possuem coeficiente de expansão térmica semelhante ao dos materiais da pilha²⁷.

Tabela 1.2: Coeficiente de expansão térmica e condutividade iônica dos eletrólitos de YSZ, CGO e CGS a 800°C^{28(adaptado)}

Eletrólito	Composição	CET / x10 ⁻⁶ .K ⁻¹	σ_i / S.cm ⁻¹
YSZ	(Y ₂ O ₃) _{0,08} (ZrO ₂) _{0,92}	10.5	0.03
CGO	Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{1,9}	12.5	0.053
CGS	Ce _{0,8} Sm _{0,2} O _{1,9}	12.2	0.095

Uma das dificuldades enfrentadas na utilização da céria dopada, em PaCOS, está na redução do íon cério do seu estado de valência (IV) para o de valência (III), na atmosfera redutora do anodo, na faixa de temperatura de operação da pilha. A presença na rede cristalina de uma mistura de íons, do tipo Ce⁴⁺/ Ce³⁺, adiciona ao material uma condutividade eletrônica, que gera uma auto descarga elétrica que diminui a eficiência da célula²². Outra consequência observada é a expansão do raio iônico, o que poderia gerar instabilidade mecânica na célula, possibilitando a ocorrência de trincas²⁹. Para minimizar este efeito, tem-se tentado produzir eletrólito de Céria revestido com camadas de YSZ e eletrólitos mistos de céria com YSZ³.

1.3.4 Anodo

O anodo de uma PaCOS deve ser estável em ambientes redutores, ser bom condutor eletrônico na temperatura de operação, estabilidade cristalográfica na temperatura de uso, CET próximo ao do eletrólito e ter porosidade suficiente (20 a 40%) para permitir o transporte do combustível até a interface eletrólito/eletrodo e o transporte dos produtos produzidos na oxidação do combustível para fora do eletrodo. Caso seja utilizado um combustível diferente do hidrogênio, ainda é importante que o anodo tenha a capacidade de realizar reforma interna do combustível.

Podem ser utilizados como anodo em PaCOS, metais como o níquel, platina, paládio, rutênio ou titânio. O mais utilizado é o níquel, devido ao custo mais baixo, porém sua expansão térmica é consideravelmente mais alta que a do YSZ. O níquel também pode sinterizar na temperatura de operação da pilha, o que resultaria em diminuição da porosidade do eletrodo. Para resolver estes problemas, utiliza-se uma mistura de níquel com YSZ (cermet – composto cerâmica/metálico). O YSZ forma uma espécie de “esqueleto”, que impede a aglomeração das partículas de níquel, diminui o coeficiente de expansão térmica e aumenta a aderência entre o eletrodo e o eletrólito de YSZ²⁴. Quando é necessária a reforma do combustível, o anodo de níquel tem sua eficiência reduzida pelo recobrimento de carbono, resultando na degradação da pilha.

1.3.5 Catodo

O catodo de um PaCOS deve possuir alta condutividade eletrônica, estabilidade química e estrutural, expansão térmica compatível com o eletrólito, reatividade mínima com o eletrólito e com o interconector e porosidade suficiente (aproximadamente 30%) para transportar o comburente até a interface eletrodo/eletrólito. Para satisfazer tais características, os catodos são produzidos a partir de materiais cerâmicos com estrutura cristalina do tipo perovskita e com íons lantanídeos em sua composição, pois estes materiais apresentam alta condutividade iônica e alta atividade catalítica para a reação de redução do oxigênio^{30, 31}.

CAPITULO 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A estrutura perovskita pode ser descrita pela fórmula geral ABO_3 , onde A é um cátion divalente ou trivalente com raio iônico comparativamente grande e B é um cátion trivalente ou tetravalente com raio iônico pequeno. A substituição de A e/ou de B na estrutura por cátions de menor valência leva a formação de vacâncias aniônicas. O cátion do sítio A é coordenado por doze íons oxigênio, enquanto o cátion do sítio B é coordenado por seis íons oxigênio. Cátions como o La e o Sr, que possuem raio iônico grande, substituem preferencialmente os cátions do sítio A. Já cátions como Co, Fe, Ni, Mn e Cr, que possuem raio iônico pequeno, irão substituir preferencialmente os cátions do sítio B³⁰.

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

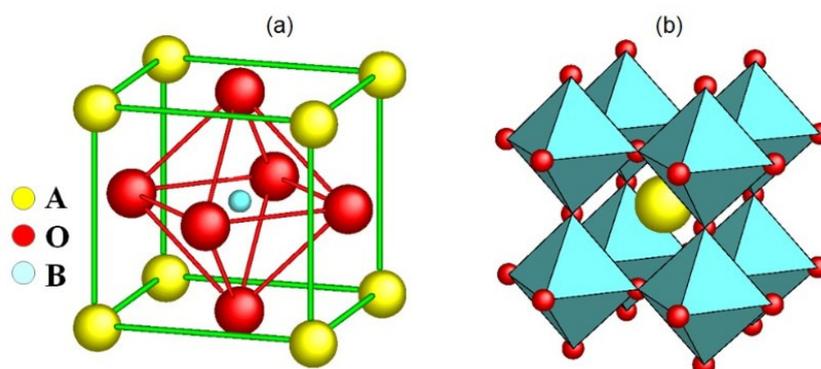


Figura 1.4: Representação de uma estrutura do tipo perovskita³²

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

1.4 Tipos de configuração para a célula

As células de uma PaCOS podem ser suportadas pelo eletrólito, pelo anodo ou pelo catodo. A figura 1.5 apresenta uma representação das três configurações:

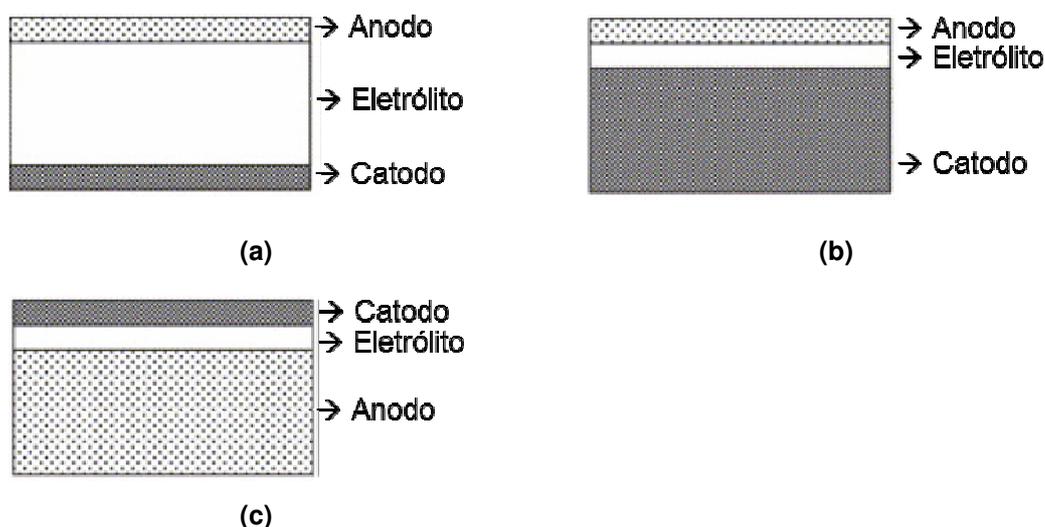


Figura 1.5: Representação de uma célula suportada pelo eletrólito (a), suportada pelo catodo (b) e suportada pelo anodo (c)

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

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

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

1.5 Cobaltita férrica de lantânio dopada com estrôncio

Dentre vários fatores, a atividade catalítica do catodo na realização da reação de redução do oxigênio é um dos fatores mais importante para o bom funcionamento de uma PaCOS²⁷. Para que a redução do oxigênio ocorra de forma satisfatória, é necessário que a célula possua regiões de contato triplo (TPB – Three Phase Boundaries), ou seja, regiões onde o gás, eletrodo e eletrólito estejam em contato simultâneo. Para que isso ocorra, a região de contato triplo deve ser uma região de condução gasosa (poros), condução iônica e condução eletrônica.

Ao utilizar o LSM como catodo, observa-se que as regiões de contato triplo estão localizadas apenas na interface entre o LSM e o eletrólito, uma vez que o eletrólito é um condutor puramente iônico e o LSM é um condutor puramente eletrônico. Este efeito é minimizado através da adição de YSZ ao LSM, aumentando assim as regiões de contato triplo.

O uso da cobaltita férrica de lantânio dopada com estrôncio ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ LSCF) como catodo tem se mostrado bastante promissor. Uma grande vantagem do uso do LSCF como catodo é que ele é um condutor misto, ou seja, ele é um condutor iônico e eletrônico. Tal fato faz com que todas as regiões de contato entre grãos de LSCF, o eletrólito e poros acessíveis ao gás sejam regiões de contato triplo.

A tabela 1.3 apresenta as perovskitas mais utilizadas como catodo em PaCOS, seu coeficiente de expansão térmica e suas respectivas condutividades iônica e eletrônica. Pode-se observar que a condutividade iônica do LSCF é mais elevada que a condutividade iônica do LSM e que, dependendo da composição, o LSCF chega a ser melhor condutor iônico que o YSZ (ver tabela 1.2).

CAPITULO 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tabela 1.3: Perovskitas utilizadas como catodo, coeficiente de expansão térmica (TEC), condutividade eletrônica (σ_e) e condutividade iônica (σ_i)²⁷.

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

Algumas desvantagens são observadas ao utilizar LSCF como catodo. Uma delas é o fato que este material reage em altas temperaturas com o eletrólito de YSZ, formando uma camada intermediária de La₂Zr₂O₇ e/ou SrZrO₃. Esta fase formada é isolante e diminui o desempenho do catodo. O mesmo pode ser observado com o catodo de LSM em temperaturas muito altas (1250 – 1350 °C)³⁶. Outra desvantagem é a diferença de coeficiente de expansão térmica, que pode reduzir a aderência do LSCF ao eletrólito de YSZ.

Uma alternativa para evitar estes problemas seria a utilização de outro eletrólito como, por exemplo, os de céria dopada (CGO ou CGS). Uma segunda alternativa seria o recobrimento do eletrólito de YSZ com uma camada de CGO ou CGS.

1.6 Técnicas de deposição dos filmes

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

- Deposição eletroforética
- Serigrafia
- Sol gel
- Aerografia de barbotina
- Aerografia de plasma à vácuo ou térmico
- Aerografia de pirólise
- Deposição a laser de pulso
- Tape Casting
- Slip Casting

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

Como o foco deste trabalho é a utilização da técnica de serigrafia, as demais técnicas não serão discutidas.

1.6.1 A serigrafia

Serigrafia é uma técnica de deposição que tem origens antigas. Ela é utilizada principalmente no campo da cerâmica tradicional para reproduções gráficas ou decoração artística das peças. Desde o início dos anos 50 a tecnologia tem sido aplicada na microeletrônica e nos anos 70 a técnica passou a ser utilizada também para a confecção de dispositivos miniaturizados tais como placas de circuito, condutores, isolantes, resistores, capacitores e sensores³³. A técnica consiste em forçar uma espátula de borracha (roda_ou espátula de plástico) sobre uma tinta (suspensão), através de uma tela, de modo que a tinta se deposite sobre o substrato de base (Figura 1.6). O substrato deve ter características apropriadas de planicidade e resistência

CAPÍTULO 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

mecânica. O processo de deposição pode ser dividido em quatro etapas básicas³⁴:

- Seleção e preparação do substrato;
- Preparação de material sob a forma de tinta(lama);
- Tela de deposição da tinta de impressão sobre o substrato;
- Sinterizar a amostra depositada;

Dois componentes chave são a tela de serigrafia e o rodo. A tela é a matriz que contém a imagem para depositar, é composta de um fio firmemente tecido, liso e esticado sobre um suporte. No passado os fios eram feitos de seda, porém os fios atuais usam o aço ou nylon para garantir a resistência suficiente ao desgaste³⁵. As características da tela são o grau de tensão, o tamanho, a forma, densidade da malha (mesh - expressa como o número de pontos por centímetro ou polegada) e sua espessura, que depende do diâmetro do fio, geralmente entre 30 e 50 mm e a natureza da emulsão utilizada.

A tinta é colocada nas proximidades da imagem na tela e é arrastado pelo rodo até atravessar totalmente a tela. Portanto, o rodo deve ser suficientemente flexível para acompanhar as possíveis irregularidades da superfície do substrato, mas rígido o suficiente para manter um ângulo constante de incisão escolhido para produzir um depósito uniforme. O rodo geralmente é feito de borracha natural de poliuretano, ou neoprene, resistentes a solventes orgânicos presentes na tinta. A velocidade do rodo durante o arraste da suspensão, a pressão exercida pelo rodo sobre a tela, o ângulo entre o rodo e a tela, o mesh da tela e a distância entre o substrato e a tela inicial, são fatores que devem ser controlados para que o depósito possa atingir as características desejadas como por exemplo a espessura ideal³⁵.

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

O uso da técnica se justifica pelo baixo custo de investimento, facilidade de aplicação e alta reprodutibilidade.

A figura 1.6 ilustra como é feita a deposição por serigrafia.

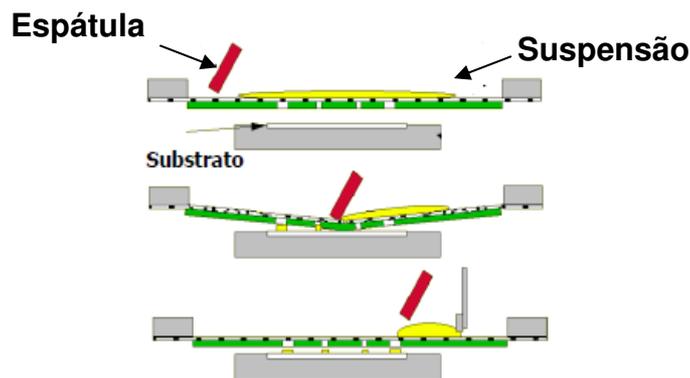


Figura 1.6: Esquema de deposição por serigrafia

1.7 Medidas por espectroscopia de impedância eletroquímica

A medida de impedância é utilizada para a visualização dos processos eletroquímicos que ocorrem dentro da célula. A faixa de frequência abrangida pela medida, no equipamento utilizado, é de 10^{-3} a 10^{+5} Hz.

O resultado obtido ao realizar uma medida de impedância pode ser expresso na forma de um diagrama de Nyquist, o qual representa os pares parte imaginária, parte real da impedância em várias frequências. Em geral são observados dois a três semicírculos, dependendo das condições da medida e da faixa de frequências analisadas. A interpretação destes diagramas é utilizada para compreender os fenômenos eletroquímicos que ocorrem no eletrodo e na interface eletrodo/eletrólito, permitindo assim a resolução de problemas e otimizações da célula.

Os semicírculos do diagrama de impedância podem ser simulados por circuitos equivalentes, composto de resistências, capacitâncias e indutância. A figura 1.7 apresenta um exemplo de um circuito obtido através de um diagrama de impedância contendo dois semicírculos:

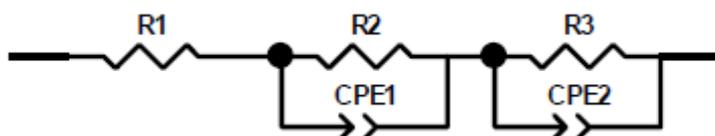


Figura 1.7: Exemplo de um circuito equivalente a um diagrama de impedância com dois semicírculos

CAPITULO 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

WANG et al³⁷ e KIM et al³⁸, realizaram trabalhos sobre a interpretação dos diagramas de impedância obtidos para uma célula com catodo de LSM-YSZ (compósito), anodo de platina e eletrólito de YSZ. A partir destes trabalhos foi possível atribuir uma razão a cada um dos três semicírculos observados no diagrama de Nyquist.

O semicírculo situado na região das altas frequências foi relacionado ao processo de transporte dos íons oxigênios da TPB para o eletrólito, independentemente da pressão parcial do O₂. Os autores concluíram que nesta etapa não estão envolvidos nem o oxigênio atômico nem o oxigênio molecular. Também foi observado que o aumento na concentração de YSZ no compósito resultava em uma diminuição deste semicírculo. Este fato é esperado uma vez que o aumento na concentração de YSZ aumenta as regiões de contato triplo. Outra observação importante é a presença de semicírculos adicionais quando não se tem um bom contato do eletrodo.

Em frequências intermediárias, o semicírculo foi atribuído à dissociação do oxigênio e difusão do O⁻ ao longo da superfície do eletrodo³⁹. Este semicírculo tende a diminuir quando é aplicado um potencial catódico, porém sua resistência tende a aumentar com o passar do tempo, levando à conclusão que as lacunas de oxigênio formadas durante a polarização são removidas durante a reação de troca de oxigênio entre as moléculas de oxigênio e a superfície do eletrodo⁴⁰.

Em baixas frequências, foi observada uma grande dependência da resistência do terceiro semicírculo com a variação da pressão parcial do oxigênio mostrando que esta etapa está relacionada com a difusão das moléculas de oxigênio nos poros do eletrodo⁴¹.

CAPÍTULO 2: PROPOSTA DE TRABALHO E OBJETIVOS

2.1 Proposta de trabalho

Devido à importância e à relevância dos catodos de LSCF para a produção de PaCOS com operação a temperaturas intermediárias, esse trabalho visa, à partir da síntese e caracterização desse material com características otimizadas (trabalho já desenvolvido no Lampac), otimizar o processo de deposição dos filmes de catodos utilizando a técnica de serigrafia. O desempenho da técnica de serigrafia será avaliado a partir de variações nos parâmetros do equipamento como a velocidade de arraste da suspensão, pressão exercida pelo rodo sobre a tela durante a deposição e abertura (mesh) da malha utilizada. Serão analisados os efeitos de diferentes combinações entre estes parâmetros sobre a espessura do catodo, tamanho dos grãos, porosidade do filme, aderência do filme ao eletrólito e potência elétrica fornecida pela célula.

2.2 Objetivo geral

Otimização da técnica de serigrafia para obter e estudar filmes de LSCF aplicados como catodo em pilhas a combustível de óxido sólido.

2.3 Objetivos específicos

- Síntese e caracterização do pó de LSCF de composição $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$;
- Preparação e caracterização de suspensões de LSCF;
- Otimização da deposição por serigrafia de filmes de catodo;
- Contribuir para a compreensão dos fenômenos elétricos e microestruturais que ocorrem na interface catodo/eletrólito de uma célula a combustível de óxido sólido;
- Otimização dos filmes de catodo;

- Otimizar as medidas elétricas da meia célula catodo/eletrólito.

CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

A obtenção de uma célula unitária de uma pilha a combustível de óxido sólido passa por várias etapas. Dentre estas etapas, a de maior importância é a obtenção dos filmes cerâmicos que constituem a célula. A seguir, serão descritas todas as etapas utilizadas neste trabalho para a obtenção das células produzidas. A figura 3.1 ilustra de forma esquemática as etapas da produção dos filmes cerâmicos de uma célula a combustível de óxido sólido:

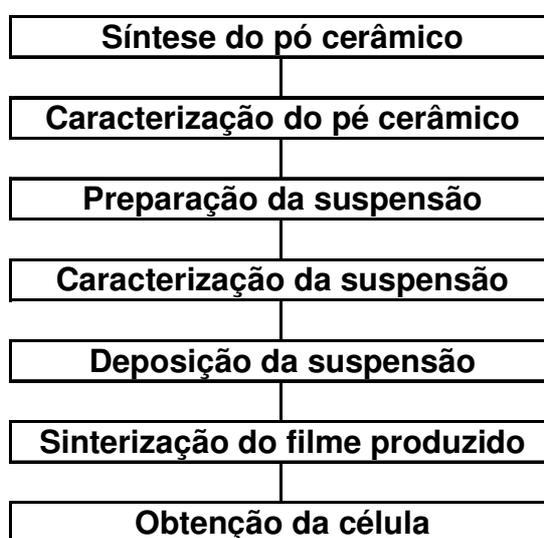


Figura 3.1: Diagrama de blocos representando as etapas de produção dos filmes cerâmicos utilizados em células a combustível de óxido sólido

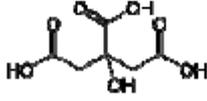
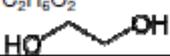
3.1 Síntese do pó de LSCF

O pó de LSCF de composição $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ pode ser sintetizado pelas rotas Pechini, Citrato e co-precipitação. Neste trabalho optou-se pela rota Citrato por ser a rota que melhor se adaptou aos trabalhos do grupo Lampac. Inicialmente o procedimento utilizado para a síntese foi o obtido na literatura^{41, 42}, porém este procedimento foi otimizado pelo grupo e adotado em todas as sínteses de LSCF.

A tabela 3.1 apresenta todas as informações sobre os reagentes utilizados na síntese do pó de LSCF usado para a confecção de todos os catodos deste trabalho.

CAPITULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

Tabela 3.1: Nomes e procedências dos reagentes adotados na síntese do LSCF²⁸

Reagente	Marca	Fórmula	MM/g. mol ⁻¹	Teor/%
Nitrato de lantânio hexahidratado	Fluka	La(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	433,02	99,0
Nitrato de estrôncio	Riedel-de Haën	Sr(NO ₃) ₂	211,63	99,0
Nitrato de cobalto hexahidratado	Acros organics	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	291,02	99+
	Vetec			98,0-102,0
Nitrato de ferro nonahidratado	Acros organics	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	404,00	98+
Ácido cítrico	Synth	$C_6H_8O_7$ 	192,13	99,5
Etilenoglicol	Vetec	$C_2H_6O_2$ 	62,07	>99,5
Água destilada	-----	H ₂ O	17,99	-----
Hidróxido de amônio	Synth	NH ₄ OH	35,05	27,0
Carbonato de amônio	Synth	(NH ₄) ₂ CO ₃	96,11	min 30,0 %

3.1.1 Rota Citrato

Os nitratos de lantânio, cobalto, ferro e estrôncio foram pesados de acordo com a proporção estequiométrica desejada e em seguida foram misturados em água destilada a 60 °C, mantendo-se agitação constante até a completa dissolução dos sais. Em sequência, adicionou-se ácido cítrico na proporção estequiométrica de 1,8:1 molar em relação ao número total de cátions envolvidos. Após a completa dissolução do ácido, adicionou-se solução de amônia até que o pH se ajustasse para 8,00. O sistema foi mantido sob agitação constante a 60 °C por aproximadamente 2 horas. Nesta etapa, a solução apresentou coloração avermelhada. Gradativamente, a temperatura foi elevada até 110 °C e o sistema mantido sob agitação constante até que praticamente toda a água fosse removida. Nesta etapa observou-se que a mistura adquire coloração alaranjada e consistência pastosa. Em seguida, o sistema foi aquecido a 200 °C em estufa por 3,0 horas, formando um sólido preto. Este sólido foi triturado em moinho de bolas por 10 minutos, utilizando-se um recipiente de polietileno e meios de moagem de zircônia e depois foi submetido a tratamento térmico a 400 °C por 9,0 horas para completa remoção dos nitratos e orgânicos. Em seguida, o pó foi calcinado a 900 °C por 2,0 horas e novamente triturado em moinho de bolas por 20 minutos.

CAPITULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

A síntese completa pode ser representada pelo diagrama de blocos da figura 3.2.

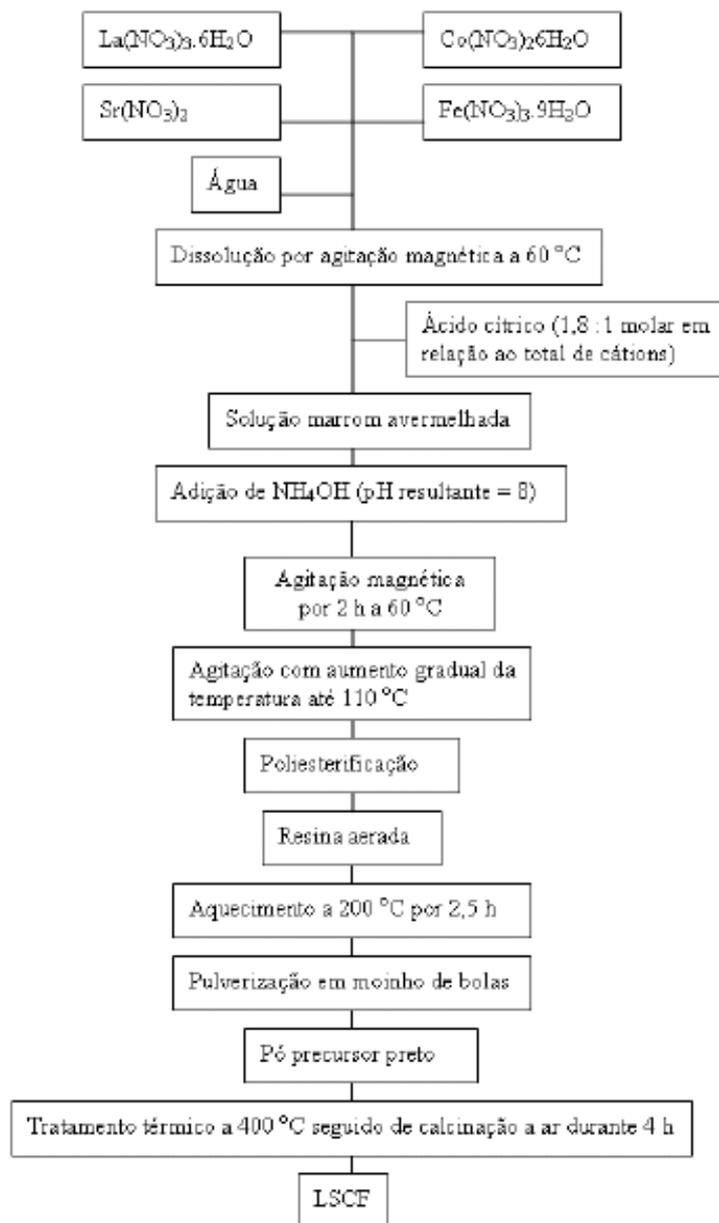


Figura 3.2: Diagrama de blocos para a síntese pela rota Citrato do pó de LSCF²⁸

3.2 Preparo da suspensão de LSCF

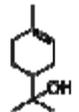
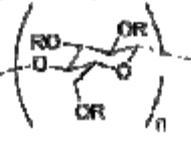
Para a obtenção de filmes cerâmicos homogêneos, sem a presença de aglomerados e regiões susceptíveis a ocorrência de fraturas, é necessário que o pó de LSCF esteja disperso em uma suspensão⁴³. A composição da suspensão a ser utilizada depende das características e do tipo de deposição

CAPITULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

que se deseja fazer. As suspensões geralmente são compostas por solventes, ligantes e plastificantes⁴⁴.

A suspensão de LSCF preparada utilizou como solvente uma mistura de alcoóis (isopropanol + α -terpineol). Como ligante foi utilizado a etilcelulose⁴⁵. O α -terpineol também atua na suspensão como dispersante⁴⁶. As proporções mássicas utilizadas de etilcelulose, α -terpineol e isopropanol foram de 1:19:5 respectivamente, obtida a partir do trabalho de PIRES (2009)⁴⁷. Para cada etapa de deposição foram preparadas 30 g de suspensão, utilizando-se sempre 60% em massa de LSCF²⁸. A tabela 3.2 apresenta os materiais utilizados no preparo da suspensão de LSCF.

Tabela 3.2: Componentes utilizados no preparo da suspensão de catodo

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

No preparo da suspensão, os veículos isopropanol, α -terpineol e etilcelulose foram colocados em um recipiente de polietileno e homogeneizados em moinho de bolas com meios de moagem de zircônia por 20 minutos. Após a homogeneização, o LSCF foi adicionado e o sistema foi novamente homogeneizado em moinho de bolas por 4,0 horas.

O percentual em massa utilizado de cada componente é apresentado na tabela 3.3.

Tabela 3.3: Porcentagem dos componentes utilizados para uma suspensão com 60% de LSCF

% de LSCF UTILIZADA	% de etilcelulose utilizada	% de isopropanol utilizada	% de α -terpineol utilizada
60	1.6	8	30.4

CAPITULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

3.3 Caracterização das suspensões por reologia

Todas as suspensões de LSCF produzidas neste trabalho foram caracterizadas utilizando-se um reômetro Haake Rheostress 600. A figura 3.3 apresenta uma imagem do equipamento.



Figura 3.3: Reômetro Haake Rheostress 600

O procedimento utilizado para as medidas de reologia foi extraído do trabalho de PIRES (2009)⁴⁷ e é apresentado na tabela 3.4.

Tabela 3.4: Parâmetros utilizados na caracterização reológica das suspensões de LSCF

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

3.4 Síntese do pó de CGO

O pó de CGO utilizado como eletrólito foi sintetizado no Lampac. Foi adotado procedimento para o preparo de 30 g de pó. Inicialmente pesaram-se as massas necessárias, calculadas segundo a proporção estequiométrica, dos nitratos de céria e gadolínio, reservando cada massa em um béquer. Em seguida adicionou-se a menor quantidade de água destilada necessária para solubilizar os nitrato de céria. Após a solubilização, a solução foi transferida

CAPITULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

para uma proveta de 250 mL adicionando-se água até o volume de 136 mL. O mesmo procedimento foi realizado com o nitrato de gadolínio, porém utilizando-se uma proveta de 50 mL e completando o volume até 34 mL. Repetiu-se o procedimento para o carbonato de amônio utilizando-se um béquer de 1,0 L e completando o volume até 567 mL. A solução obtida foi mantida sob agitação mecânica. A relação entre as quantidades molares do total de íons metálicos (cério + gadolínio) para o carbonato foi de 1: 2,5. Em seguida, misturaram-se as soluções de cério e gadolínio e a mistura foi adicionada gota a gota à solução de carbonato de amônio sob agitação vigorosa por 15 minutos. A solução resultante foi filtrada a vácuo e o precipitado obtido foi lavado com água destilada até que o filtrado apresentasse $\text{pH} = 7$. O precipitado foi lavado com etanol para acelerar a secagem. O sólido foi recolhido em um béquer e seco em estufa a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 8 horas. Após a secagem, o sólido obtido foi transferido para um recipiente de polietileno e triturado em moinho de bolas com meios de moagem de zircônia durante 30 minutos.

A tabela 3.5 apresenta os materiais utilizados na síntese.

Tabela 3.5: Materiais utilizados na síntese do pó de CGO

Nome	Fórmula	Marca	Pureza
Nitrato de cério (III) hexahidratado	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Synth	99,9%
Nitrato de gadolínio (III) hexahidratado	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ACROS Organics	99,9%
Carbonato de amônio	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Aldrich	99,9%

Após a moagem, o pó foi sinterizado segundo a taxa de aquecimento apresentada na tabela 3.6.

Tabela 3.6: Tratamento térmico utilizado para a sinterização do pó de CGO

Temperatura / $^{\circ}\text{C}$	Tempo / horas
40	00:30
40 - 800	02:00
800 - 800	02:00
800 - 40	02:00

3.5 Preparo das pastilhas de eletrólito

Como descrito no capítulo 1, o eletrólito de uma PaCOS precisa apresentar alta densidade para impedir o contato direto entre o combustível e o comburente durante o funcionamento da pilha. Portanto, o procedimento utilizado para confecção das pastilhas de eletrólito visa obtê-las com a maior densificação possível.

3.5.1 Pastilhas de YSZ

Para o preparo das pastilhas de YSZ pesou-se 1,5 g de pó da marca Tosoh (Japan). A massa pesada foi prensada a 1,0 tonelada por 20 segundos em prensa uniaxial, sendo em seguida prensada novamente a 20,0 toneladas em prensa isostática. Após a prensagem, o material foi levado a sinterização a 1500 °C. A taxa de aquecimento utilizada é apresentada na tabela 3.7.

Tabela 3.7: Tratamento térmico utilizado para a sinterização das pastilhas de YSZ

Temperatura / °C	Tempo / horas
40	00:30
40 - 1200	04:00
1200 - 1200	03:00
1200 - 1500	01:00
1500 - 1500	02:00
1500 - 40	05:00

As pastilhas obtidas após a sinterização possuem, em média, 16 mm de diâmetro e 1,2 mm de espessura. Em seguida as pastilhas foram lixadas com lixa 180 até que a superfície ficasse limpa e brilhante. Para evitar contaminações, as pastilhas lixadas foram submetidas à limpeza com solução 10% de ácido fluorídrico (HF). Para tal, mergulhou-se as pastilhas na solução de HF em um béquer de polietileno e o sistema mantido em banho a 65 °C por 10 minutos. Após a limpeza, as pastilhas foram lavadas com água destilada em banho ultra sônico por 10 minutos e secas em estufa a 60 °C³¹.

A figura 3.4 apresenta a imagem de uma pastilha de YSZ produzida.



Figura 3.4: Pastilha de YSZ produzida no Lampac

3.5.2 Pastilhas de CGO

Para o preparo das pastilhas de CGO pesou-se 3,0 g do pó sintetizado no Lampac. A massa pesada foi prensada a 1,0 tonelada por 30 segundos em prensa uniaxial, sendo em seguida prensada novamente a 20,0 toneladas em prensa isostática. Após a prensagem, o material foi levado à sinterização a 1500 °C. A taxa de aquecimento utilizada é apresentada na tabela 3.8.

Tabela 3.8: Tratamento térmico utilizado para a sinterização das pastilhas de CGO

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

As pastilhas obtidas após a sinterização possuem, em média, as mesmas dimensões que as de YSZ e receberam o mesmo tratamento de limpeza.

3.6 Deposição dos filmes por serigrafia

Para todas as deposições, a suspensão de LSCF foi pré agitada em moinho de bolas durante 4 horas e utilizada exatamente após a retirada do moinho. Para a obtenção de diferentes filmes, foram utilizadas cinco telas de poliéster com mesh diferentes (175, 225, 275, 325 e 375 fios/pol), variando

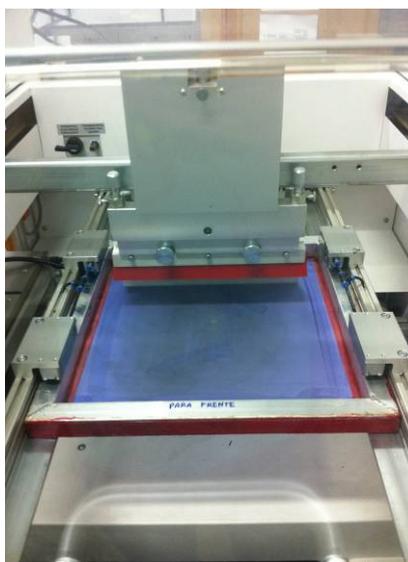
CAPITULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

para cada mesh a pressão exercida pelos rodos durante a deposição e a velocidade de arraste da suspensão durante a impressão.

Todos os filmes de LSCF produzidos por serigrafia neste trabalho foram depositados utilizando o equipamento Screen printer semi-automáticos EKRA E1HYB, apresentado na figura 3.5.



(a)



(b)

Figura 3.5: Equipamento Screen printer EKRA E1HYB (a) e tela de serigrafia (b)

3.6.1 Tratamento térmico dos filmes de LSCF

O tratamento térmico utilizado na sinterização dos filmes de LSCF por serigrafia foi determinado a partir da análise termogravimétrica da suspensão de LSCF e com base nos dados obtidos na literatura²⁸. A temperatura de sinterização foi alterada em relação a literatura pois foi observado que na temperatura indicada o filme ainda não estava totalmente sinterizado.

CAPITULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

Tabela 3.9: Tratamento térmico utilizada para os filmes de LSCF

Temperatura / °C	Tempo / horas
40 - 120	01:00
120 - 120	01:00
120 - 240	01:00
240 - 240	01:00
240 - 1000	10:00
1000 - 1000	01:00
1000 - 1180	01:00
1180 - 1180	02:00
1180 - 40	05:00

3.7 Medidas elétricas

O desempenho eletroquímico das células selecionadas foi medido através das técnicas de impedância e voltametria linear. As medidas elétricas das células selecionadas foram realizadas utilizando um potenciostato da marca Autolab Echo Chemie, apresentado na figura 3.6. Os diagramas obtidos foram tratados a partir dos programas FRA e GPES.



Figura 3.6: Potenciostato e Galvanostato Autolab Echo Chemie⁴⁸

O aquecimento das células para as medidas elétricas foi realizado em uma célula Norecs, apresentada na figura 3.7.



Figura 3.7: Célula Norecs (à esquerda) e forno para aquecimento da célula (à direita)

CAPÍTULO 4: TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

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

4.1 Análise térmica

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

- termogravimétrica (*Thermogravimetric Analysis* - TGA),
- análise térmica diferencial (*Differential Thermal Analysis* - DTA)

Através da TGA podem-se verificar as perdas de massa que ocorrem durante a variação da temperatura. Na DTA, uma amostra inerte (padrão) é submetida às mesmas variações de temperaturas que a amostra e a diferença de temperatura entre a amostra analisada e o padrão é plotado em função da temperatura. Pela DTA obtemos informações sobre as variações de energia ocorridas durante a medida.

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

CAPITULO 4: TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.2 Adsorção de gás N₂ (BET)

Adsorção é o nome dado ao processo onde uma molécula, denominada adsorvato/adsorbato, acumula-se em uma superfície, denominada adsorvente⁴⁹. A adsorção é um processo de interfaces e neste trabalho estaremos tratando da interface gás/sólido. Podemos distinguir duas formas de adsorção:

- Adsorção física, onde a molécula adsorvida na superfície, na fase gasosa não forma uma interação forte com a superfície.
- Adsorção química, onde a molécula adsorvida forma uma interação forte com a superfície.

A adsorção pode ainda ser considerada associativa, se a molécula se adsorve na superfície sem se decompor e dissociativa caso ocorra fragmentação da molécula adsorvida.

A medida da quantidade de gás, geralmente N₂, adsorvido na superfície das amostras permite determinar dentre outros parâmetros, a área superficial específica e a porosidade, fatores importantes para o estudo elétrico que está relacionado com os pontos de contato triplo relatados no capítulo 1.

A área superficial do sólido é determinada pela área ocupada pelos átomos ou moléculas do gás para formar uma monocamada sobre o sólido. A quantidade de gás adsorvido é influenciada por fatores como a massa do sólido, temperatura, pressão de vapor do gás e natureza da amostra e gás. Como a temperatura, o gás e o sólido são fatores previamente determinados, podemos extrair uma relação entre a pressão e a quantidade de gás adsorvido. Esta relação nos fornece a chamada isoterma de adsorção, que é utilizada para obter informações sobre a área superficial do sólido e o tamanho dos poros.

A área superficial do sólido é obtida pela equação BET⁵⁰,

$$\frac{1}{m \left(\frac{p_0}{p} - 1 \right)} = \frac{1}{m_m C} + \frac{C-1}{m_m C} \times \left(\frac{p}{p_0} \right)$$

Equação 4.1

onde p/p_0 é a pressão relativa do sistema, m e m_m são a massa adsorvida e a massa necessária para completar a monocamada e C é a constante de BET. A área superficial (S_t) é dada por:

CAPITULO 4: TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

$$S_t = m_m N A_{CS} / MM$$

Equação 4.2

Nesta equação, m_m representa a massa adsorvida, N o número de Avogadro, A_{CS} a área da seção transversal do adsorbato e MM a massa molar do adsorbato.

A figura 4.1 apresenta as isotermas de adsorção-dessorção, obtidas pela relação $1/\{m[(P_o/P) - 1]\}$ em função de (P/P_o) . Estas isotermas foram classificadas por BET em cinco tipos⁵¹:

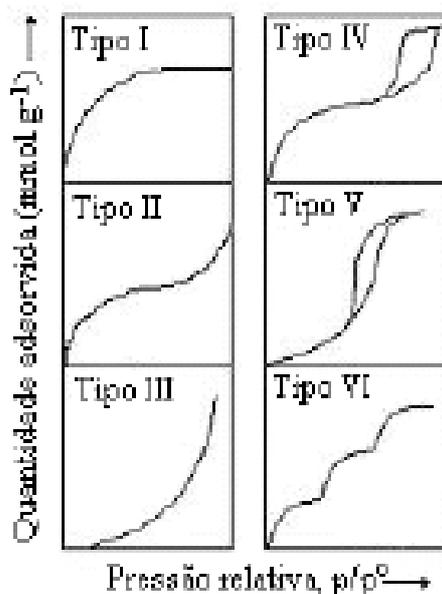


Figura 4.1: Principais tipos de isotermas de adsorção

- Isotermas I: Características de materiais microporosos, os quais apresentam um aumento rápido da quantidade adsorvida à medida que se aumenta a pressão do gás.
- Isotermas II e III: Características de materiais não porosos ou macroporosos.
- Isotermas IV: Características de materiais mesoporosos.
- Isotermas V: Características dos materiais micro ou mesoporosos.
- Isotermas VI: Descrevem materiais bastante homogêneos e não porosos.

A análise de BET do pó de LSCF sintetizado foi realizada pela empresa Magnesita, localizada em Belo Horizonte – MG.

CAPITULO 4: TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.3 Difração de raios-X

Os raios-X são um tipo de radiação eletromagnética cujo comprimento de onda é da ordem de 10^{-10} m. Uma das formas de produção dessa radiação é o bombardeio de um metal por elétrons de alta energia. Devido ao seu pequeno comprimento de onda, os raios-X podem ser difratados pela rede de um cristal. Quando a diferença no percurso de dois raios refletidos por um cristal é igual a um número inteiro de comprimentos de onda, observa-se uma interferência construtiva entre esses raios. Será observada uma interferência construtiva intensa quando o ângulo de incidência com a superfície cumprir a lei de Bragg⁵², a qual pode ser utilizada para o cálculo das distâncias interplanares⁵³.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Equação 4.3}$$

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

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

4.4 Reologia

A reologia descreve a deformação de um corpo sob a influência de tensões. Estes corpos podem ser sólidos, líquidos ou gases⁵⁴.

Sólidos ideais se deformam elasticamente. A energia requerida para a deformação é completamente recuperada quando a tensão é removida. Fluidos ideais, tais como líquidos e gases, deformam-se irreversivelmente, eles fluem.

CAPITULO 4: TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A energia requerida para a deformação é dissipada sob a forma de calor e não pode ser recuperada pela remoção da tensão.

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

A lei básica da viscosimetria pode ser descrita da seguinte maneira;

$$\tau = \eta \times \dot{\gamma}$$

Equação 4.4

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

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

$$\tau = F/A$$

Equação 4.5

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

$$(\dot{\gamma}) = dV/dy$$

Equação 4.6

Sistemas que obedecem a equação 4.4 são chamados de fluidos Newtonianos. Entre os fluidos não-Newtonianos podem-se distinguir dois tipos de comportamentos reológicos: comportamentos dependentes da variação da taxa de cisalhamento e comportamentos dependentes do tempo de ação do cisalhamento. O comportamento reológico de um fluido pode ser expresso a partir da correlação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento (ou taxa de deformação)⁴³. Conforme o comportamento do fluido em relação à taxa de cisalhamento e ao tempo, ele pode ser classificado como newtoniano, pseudoplástico ou dilatante e tixotrópico ou reopético⁵⁴.

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

CAPITULO 4: TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

dispersões pertencem a esse grupo. Algumas substâncias que apresentam comportamento pseudoplástico podem necessitar de uma tensão inicial para escoarem, ou seja, apresentam limite de escoamento.

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

Fluidos tixotrópicos diminuem sua viscosidade com o tempo de cisalhamento.

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

A figura 4.2 apresenta uma ilustração destes comportamentos:

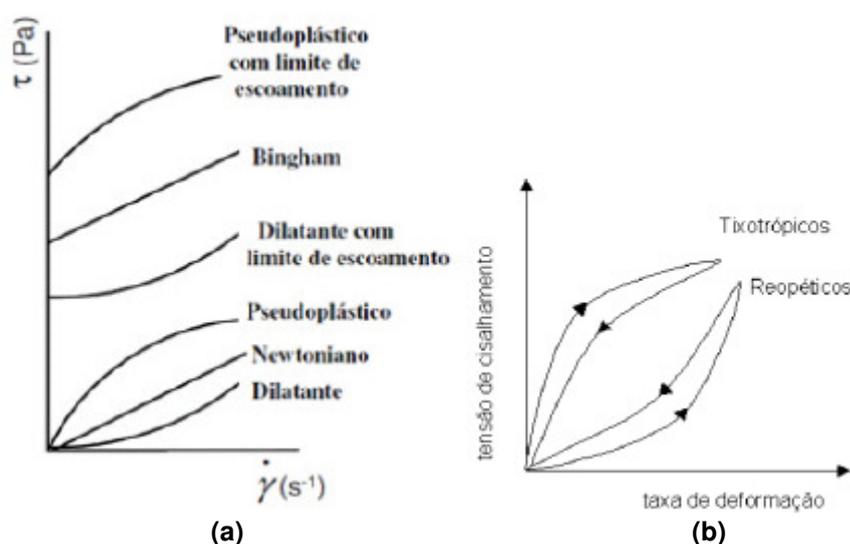


Figura 4.2: Relação entre tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento para fluidos que apresentam comportamento: independente do tempo (a) e dependente do tempo (b)²⁸

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

4.5 Microscopia óptica

A microscopia óptica é uma técnica de utilização rápida, prática e de baixo custo. A faixa útil de aumento do equipamento esta entre 1 e 1500 vezes, tendo profundidade de foco de 1 μm . A resolução do microscópio óptico é determinada pelo comprimento da luz visível e esta faixa alta permite a

CAPITULO 4: TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

visualização de grande parte dos defeitos cristalinos como contornos de grãos e constituintes estruturais maiores que 0,5 µm.

Neste trabalho, a microscopia óptica foi utilizada para visualização da superfície das pastilhas de eletrólito produzidas e da superfície dos filmes de catodo após a sinterização. A visualização permitiu a observação de defeitos e trincas. Foram utilizados aumentos de 4 e 10 vezes.

4.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Durante a produção de um material, sempre é importante analisar sua microestrutura. Esta análise permite entender as correlações entre defeitos e propriedades e/ou prever as propriedades de um material quando as correlações são estabelecidas.

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

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

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

O MEV tem seu potencial ainda mais desenvolvido com a adaptação na câmara da amostra de detectores de raios-X, permitindo a realização de análise química na amostra em observação. Através da captação pelos detectores e da análise dos raios-X característicos emitidos pela amostra,

CAPITULO 4: TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

resultado da interação dos elétrons primários com a superfície, é possível obter informações qualitativas e quantitativas da composição da amostra na região submicrométrica de incidência do feixe de elétrons. Este procedimento facilita a identificação de precipitados e mesmo de variações de composição química dentro de um grão. Atualmente quase todos os MEV são equipados com detectores de raios-X, sendo que devido a confiabilidade e principalmente devido a facilidade de operação, a grande maioria faz uso do detector de energia dispersiva (EDX ou EDS).

As imagens de microscopia eletrônica de varredura apresentadas neste trabalho foram produzidas no Centro de Microscopia da UFMG no aparelho Quanta 200-FEG-FEI com detector de elétrons secundários, retroespalhados e EDS com modo alto vácuo operando entre 10^{-6} e 10^{-7} torr e modo baixo vácuo operando a 10^{-2} torr.

4.7 Medidas eletroquímicas

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

O método consiste basicamente em aplicar um estímulo elétrico em corrente ou potencial na amostra e observar sua resposta em corrente ou potencial. Quando um potencial contínuo, (magnitude e direção constantes em função do tempo) é aplicado numa amostra que se comporta como uma resistência pura, a amostra dificulta a passagem do fluxo de elétrons e obtêm-se uma corrente resultante cujo valor está diretamente relacionado com o valor dessa resistência. Na faixa de pequenas amplitudes, a tensão e a corrente obedecem à lei de Ohm (eq. 4.7) e neste caso o potencial não está defasado com a corrente resultante.

$$E = i \times R \quad \text{Equação 4.7}$$

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

CAPITULO 4: TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

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

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

Nas medidas de impedância, um potencial oscilatório senoidal é aplicado na célula, provocando uma corrente oscilatória. Para sistemas nos quais a amplitude de variação do potencial é baixa, obtêm-se respostas lineares, ou seja, a corrente provocada apresentará comportamento também senoidal de mesma frequência, porém com deslocamento de fase.

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

$$E_t = E_0 \text{ sen } (\omega t) \quad \text{Equação 4.8}$$

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

A corrente em função do tempo pode ser expressa por:

$$I_t = I_0 \text{ sen } (\omega t + \Phi) \quad \text{Equação 4.9}$$

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

Segundo a relação de Eulers:

$$\exp(i\Phi) = \cos\Phi + i\text{sen}\Phi \quad \text{Equação 4.10}$$

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

$$E_t = E_0 \exp(i\omega t) \quad \text{Equação 4.11}$$

$$I_t = I_0 \exp(i\omega t - \Phi) \quad \text{Equação 4.12}$$

CAPITULO 4: TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A impedância é representada como o número complexo:

$$Z(\omega) = E/I = Z_0 \exp(i\Phi) = Z_0 (\cos \Phi + i \sin \Phi) \quad \text{Equação 4.13}$$

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

$$\Phi = \arctg Z_i/Z_r \quad \text{Equação 4.14}$$

A forma gráfica mais comum de se representar um diagrama de impedância é o diagrama de Nyquist. Neste diagrama o negativo da parte imaginária da impedância é plotado no eixo das ordenadas e a parte real é plotada nas abscissas. Cada ponto do diagrama é associado a uma determinada frequência, sendo que os maiores valores das abscissas estão associados a menores valores de frequência. A figura 4.3 apresenta um diagrama de impedância no plano Nyquist.

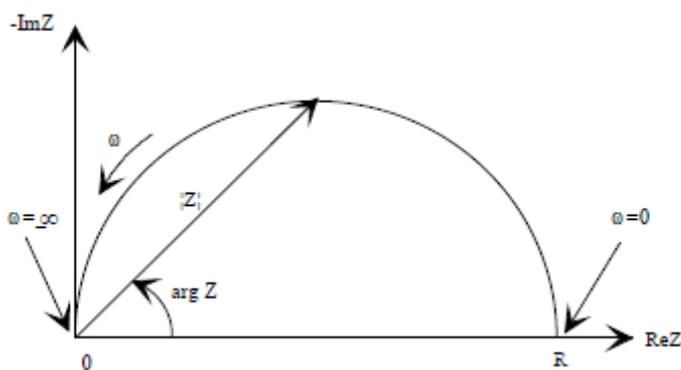


Figura 4.3: Diagrama de impedância no plano Nyquist⁵⁵

Outro tipo de representação bastante usual é o diagrama de Bode, no qual o logaritmo da frequência é plotado no eixo x enquanto no eixo y são plotados o $\log Z$ e o ângulo de fase (θ). O número de inflexões no diagrama

CAPITULO 4: TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

$\log Z \times \log \omega$ bem como o número de picos no diagrama $\phi \times \log \omega$ indicam o número de semicírculos presentes no diagrama de Nyquist.

Cada medida de impedância pode ser convertida em um circuito equivalente. Este circuito apresenta elementos que podem ser quantificados e fornecem informações sobre cada etapa das reações que ocorrem durante o funcionamento da célula. A figura 4.4 apresenta um circuito equivalente obtido para um diagrama de impedância com 3 semicírculos:

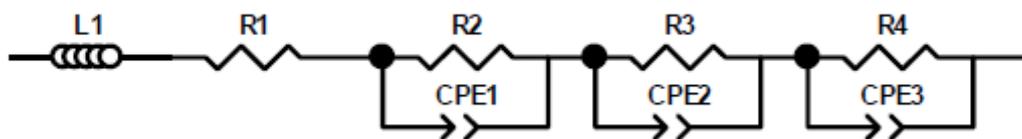


Figura 4.4: Circuito equivalente obtido para uma medida de impedância

Neste circuito L1 representa a indutância, a qual em geral é devida à resposta em altas frequências dos fios e elementos elétricos do equipamento de medida. R1 é a resistência do eletrólito observada em altas frequências (> 5000 Hz), R2, CPE1, R3, CPE2, R4 e CPE3 são as resistências e elementos de fase constante dos semicírculos em altas (< 5000 Hz), médias e baixas frequências, respectivamente. Cada resistência R em paralelo com um CPE representa um semicírculo e está associado a um processo físico-químico limitante no interior da célula. O CPE é definido por 2 parâmetros n e T(programa FRA).

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

$$P/A = E(i/A) \quad \text{Equação 4.15}$$

A figura 4.5 apresenta alguns circuitos equivalentes simples e seus respectivos diagramas de impedância.

CAPITULO 4: TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

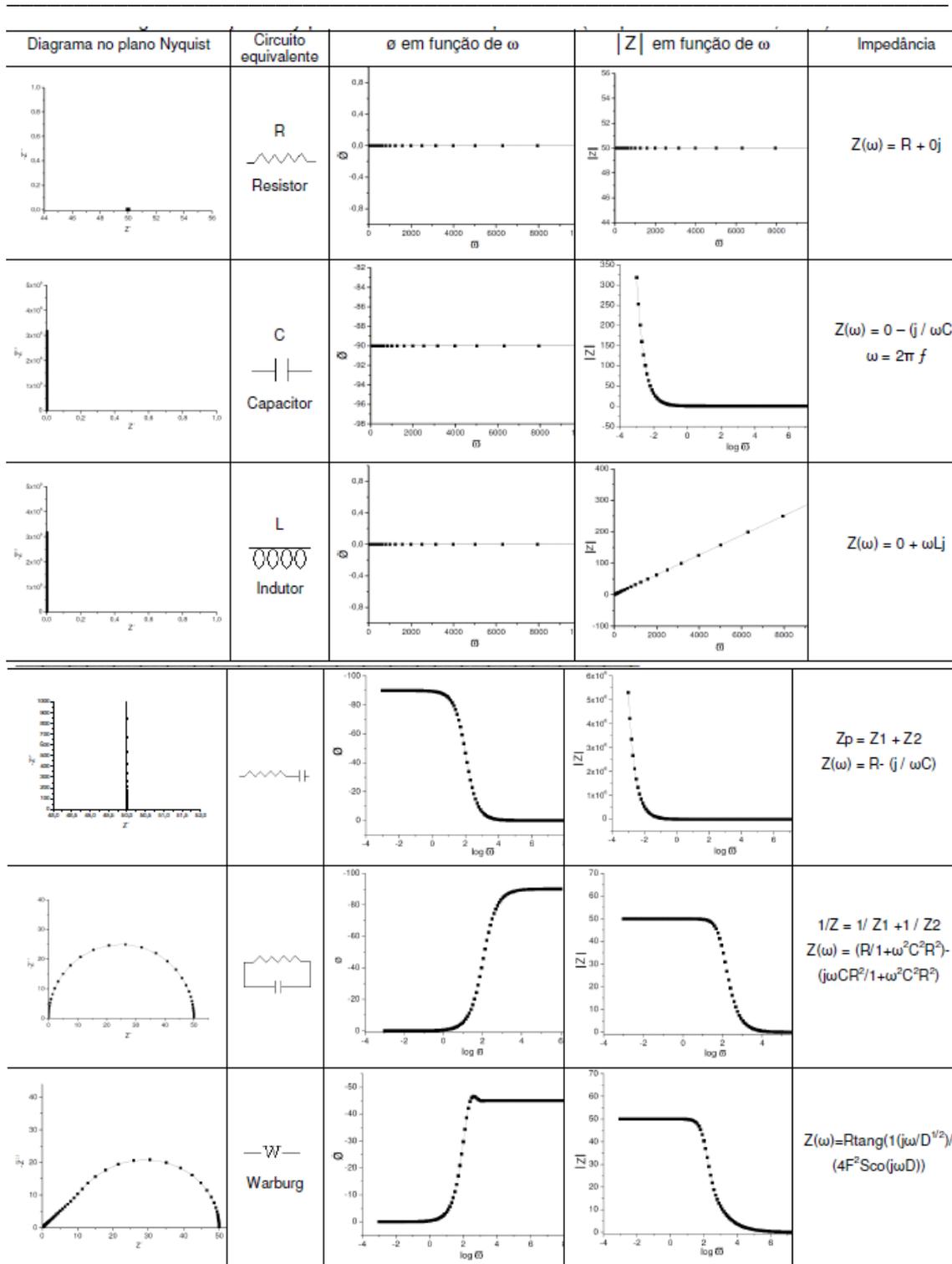


Figura 4.5: Diagramas de impedância no plano Nyquist e seus circuitos equivalentes³⁸

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

CAPITULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos nas caracterizações dos materiais preparados durante a pesquisa.

Foram confeccionadas células do tipo LSCF/YSZ/Pt e LSCF/CGO/Pt. A camada de LSCF em cada célula foi depositada a partir da variação dos parâmetros de deposição por serigrafia. Foram variados os seguintes parâmetros:

Mesh da tela de serigrafia (pol/cm²) → as aberturas de mesh escolhidas foram de 175, 225, 275, 325 e 375.

Pressão exercida pelas pás durante a deposição (Pa) → foram depositados filmes nas pressões de 1,5; 2,5 e 3,5.

Velocidade de arraste da suspensão (mm/seg) → foram depositados filmes a 25, 55 e 85.

Todas as deposições foram realizadas no modo de deposição 3 do equipamento. Neste modo, as pás fazem o movimento de ida e volta, depositando, em cada etapa, duas camadas de suspensão de LSCF. Cada célula de LSCF foi submetida a 6 etapas de deposição, resultando ao todo em 12 camadas depositadas em todas as células. Entre cada etapa, foi obedecido um intervalo de 10 minutos durante o qual as amostras foram colocadas em estufa a 100°C para secagem das camadas depositadas. Ao todo, foram produzidas 45 células, resultado da combinação de diferentes parâmetros utilizados nas deposições.

A análise térmica foi fundamental para a determinação do tratamento térmico realizado nas resinas, pós e suspensões utilizadas, sendo também de grande importância para a avaliação da ocorrência de reações entre o LSCF e os eletrólitos de CGO e YSZ. A difração de raios-X foi utilizada na verificação da pureza e qualidade das amostras produzidas. A análise por BET foi utilizada para a determinação da área superficial do pó de catodo. A reologia das suspensões de LSCF possibilitou o estudo de sua viscosidade e de suas propriedades reológicas. O método de Arquimedes foi utilizado para determinação da densidade das pastilhas de eletrólito produzidas. A microscopia óptica foi utilizada para a visualização da superfície das pastilhas de eletrólito e dos filmes de catodo depositados, possibilitando, de forma

CAPITULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

preliminar, a identificação de trincas e pequenas irregularidades nos materiais. A microscopia eletrônica de varredura possibilitou a obtenção de informações sobre aderência, espessura, porosidade e tamanho de grão dos filmes de catodo depositados. Como estudo final, foram realizadas medidas eletroquímicas por espectroscopia de impedância e voltametria linear para determinar a resistência e a potência das células selecionadas.

5.1 Análises Térmicas

5.1.1 Análise térmica da resina de LSCF

Durante a síntese do pó de LSCF, o material obtido após o tratamento térmico à 110 °C é chamado de resina. A figura 5.1 mostra a análise térmica da resina obtida na síntese pela rota Citrato do pó de LSCF, de composição $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$.

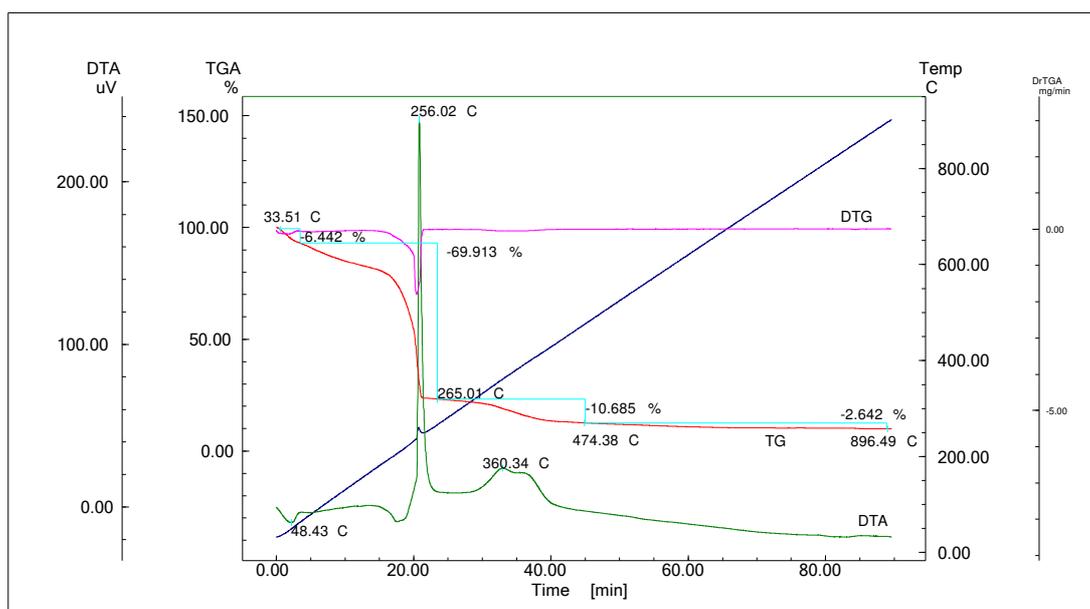


Figura 5.1: Curvas termogravimétricas da resina precursora do pó de LSCF de composição $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ obtido pela rota Citrato (TG em vermelho), termogravimétrica derivada (DTG em rosa), termogravimétrica diferencial (DTA em verde) e perdas de massa percentuais (em azul)

A análise térmica da resina produzida possui poucas etapas de perda de massa. Este resultado é esperado, devido à rota de síntese utilizada. É possível observar uma pequena inflexão na curva de TG, a aproximadamente 100 °C, devido à saída de água. A aproximadamente 260 °C, observa-se um acentuado decaimento da curva de TG, atribuído à saída do ácido cítrico. Em

CAPITULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

torno de 474°C, observa-se uma pequena inflexão, atribuída à decomposição e saída dos nitratos. A partir de 500 °C não se observa mais nenhuma inflexão e o sistema pode ser considerado estável.

A partir da análise térmica, foi possível determinar o tratamento térmico ao qual a resina foi submetida. A resina foi tratada a 200 °C por 2,5 horas, o que possibilitou a remoção de toda a água e uma fração do ácido cítrico. Nesta etapa, o material tornou-se sólido e foi moído. O material moído passou por tratamento térmico a 400 °C por 8 horas, o que possibilitou a saída do restante do ácido cítrico e parte dos orgânicos. Antes da etapa de calcinação, é importante que todos os orgânicos sejam removidos para evitar que ocorram reações indesejadas em altas temperaturas. Mesmo tendo sido observado que o sistema se torna estável a partir de 500 °C, a difração de raios-X mostra a presença de fases não cristalinas nesta temperatura e, por esta razão, a calcinação foi realizada a 900 °C.

5.1.2 Análise térmica de pós de eletrólito

Nesta seção, são apresentados os resultados da análise térmica dos pós de YSZ e CGO puros. Esta análise, tem por objetivo a caracterização dos pós utilizados como eletrólito nas células produzidas, bem como atestar a estabilidade dos mesmos na faixa de temperatura trabalhada.

A figura 5.2 apresenta a análise térmica do pó de YSZ, da marca Tosoh, utilizado na preparação dos eletrólitos das células produzidas.

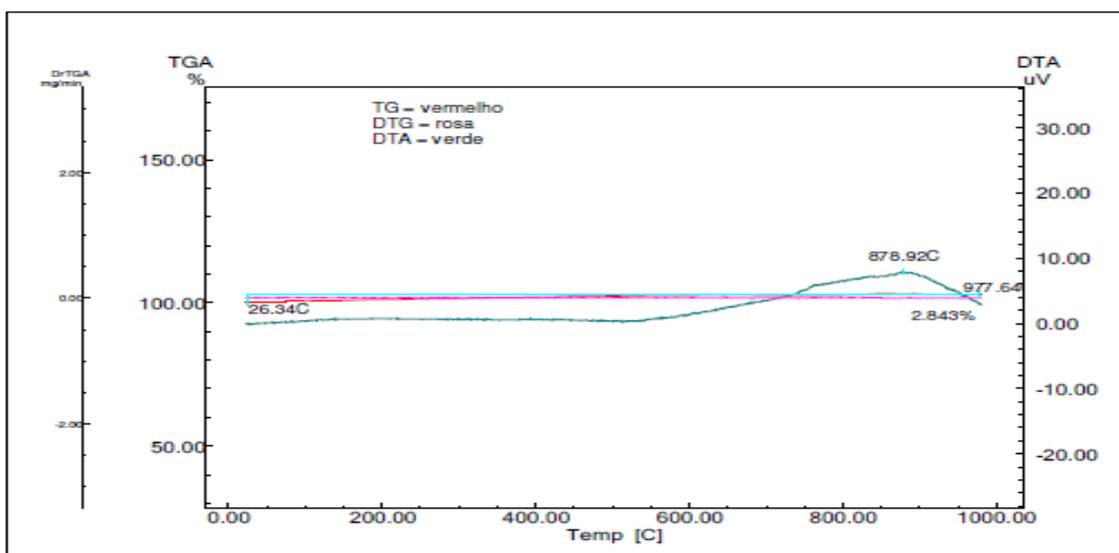


Figura 5.2: Curvas termogravimétricas do pó de YSZ, da marca Tosoh, (TG em vermelho), termogravimétrica derivada (DTG em rosa), termogravimétrica diferencial (DTA em verde) e perdas de massa percentuais (em azul)

CAPITULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

As curvas de TG e DTG mostram que, em relação à perda de massa, o pó pode ser considerado estável em toda a faixa de temperatura analisada. Pela curva da DTA, observa-se a ocorrência de um fenômeno exotérmico, sem perda de massa, na faixa de 900 °C. Este fenômeno pode ser atribuído a sinterização do YSZ.

A figura 5.3 apresenta a análise térmica do pó de CGO, produzido no Lampac a partir do carbonato de amônio, utilizado na preparação do eletrólito das células produzidas.

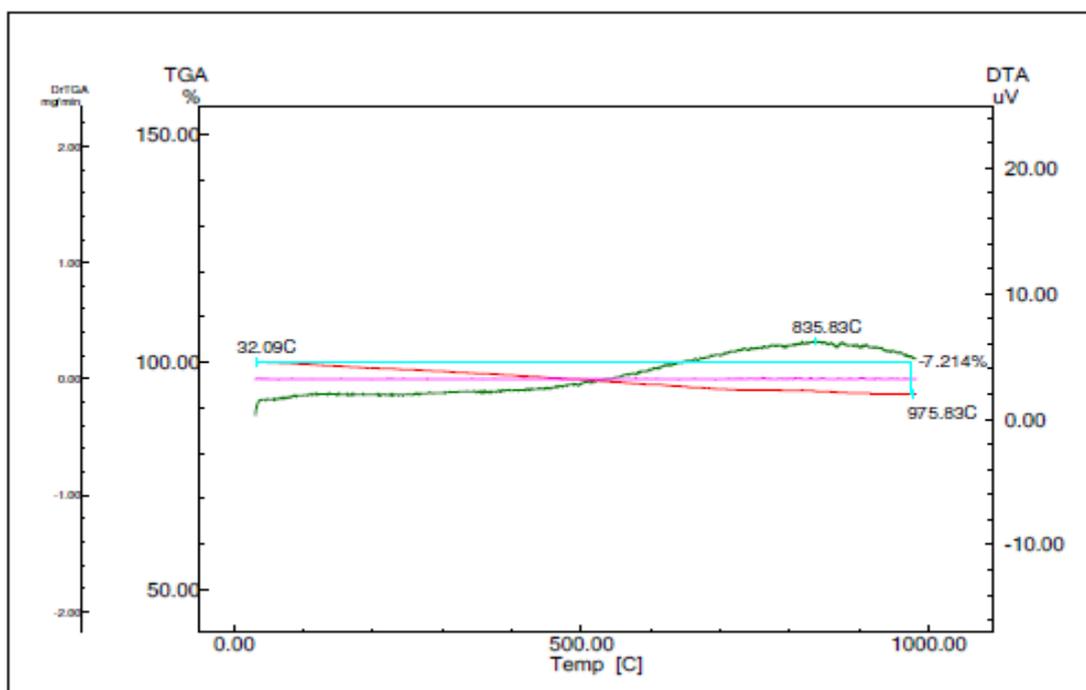


Figura 5.3: Curvas termogravimétricas do pó de céria dopada com gadolínio (CGO), produzido no Lampac, (TG em vermelho), termogravimétrica derivada (DTG em rosa), termogravimétrica diferencial (DTA em verde) e perdas de massa percentuais (em azul)

A curva de TG mostra que, no intervalo de temperatura analisado, ocorre uma pequena perda de massa, suave e contínua. Na faixa de 900 °C, pode-se observar na curva de DTA a ocorrência de um fenômeno exotérmico. A saída do $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ residual não pôde ser observada nesta análise térmica. Como a sua decomposição ocorre a 58 °C, pode-se concluir que todo ele tenha sido eliminado durante a calcinação a 800 °C por 2 horas.

5.1.3 Análise térmica da mistura entre os pós de eletrólito e o pó de catodo

A mistura entre os pós de eletrólito e o pó de catodo foi realizada objetivando o estudo da ocorrência ou não de reação entre os mesmos.

CAPITULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente foi preparada uma mistura contendo 50% de YSZ, da marca Tosoh, e 50 % de LSCF, preparado no Lampac. A mistura foi homogeneizada em graal de ágata. A análise térmica da mistura preparada foi comparada à análise térmica do pó puro, sendo o resultado das duas análises normalizado pela massa para que se pudesse fazer a comparação entre os dois resultados.

A figura 5.4 apresenta a comparação entre as duas análises térmicas.

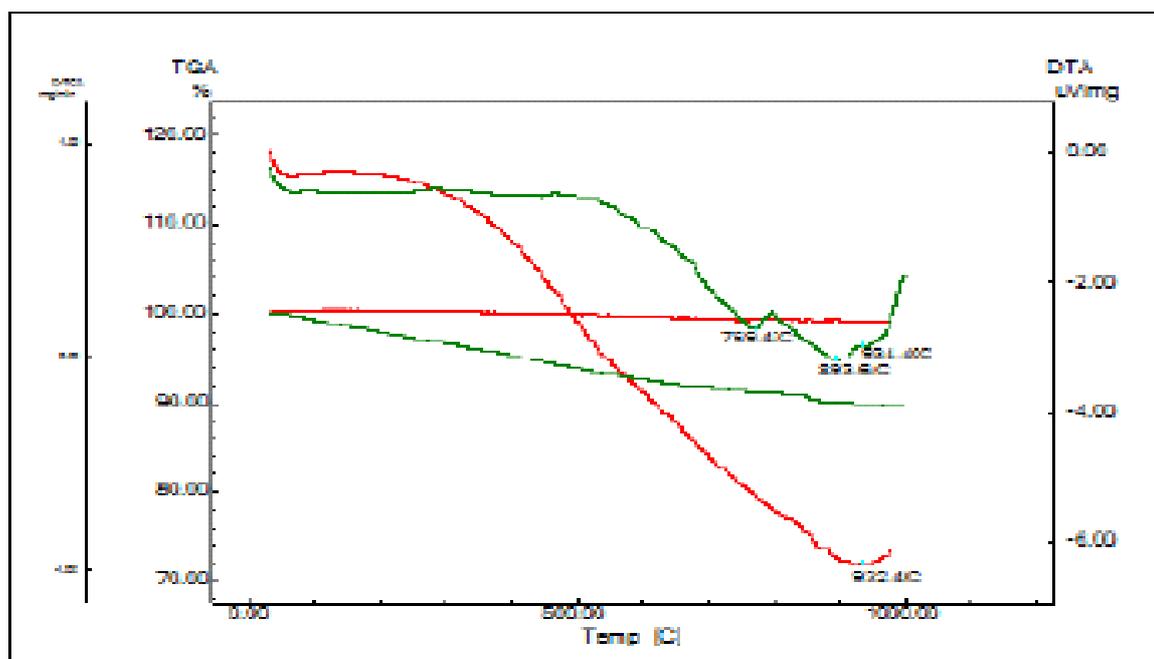


Figura 5.4: Curvas termogravimétricas TG e DTA para a mistura entre os pós de YSZ e LSCF(curva em verde) e para o pó de LSCF puro(curva em vermelho).

Baseado na TG do pó puro pode-se verificar que o pó apresenta-se estável em toda a faixa de temperatura analisada, enquanto a TG, a massa da mistura apresenta uma queda de aproximadamente 10%, atribuída à saída de subprodutos formados na reação entre YSZ e LSCF. A DTA do pó puro apresenta um pequeno pico endotérmico, associado à mudança de fase ocorrida durante o aquecimento. Na DTA da mistura observam-se dois picos endotérmicos, associados à ocorrência de reações entre os pós.

Para estudo da reatividade entre o pó de CGO e o pó de LSCF, foi preparada uma mistura 50% em massa dos pós e feita a análise térmica da mesma. A figura 5.5 mostra o resultado desta análise:

CAPITULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

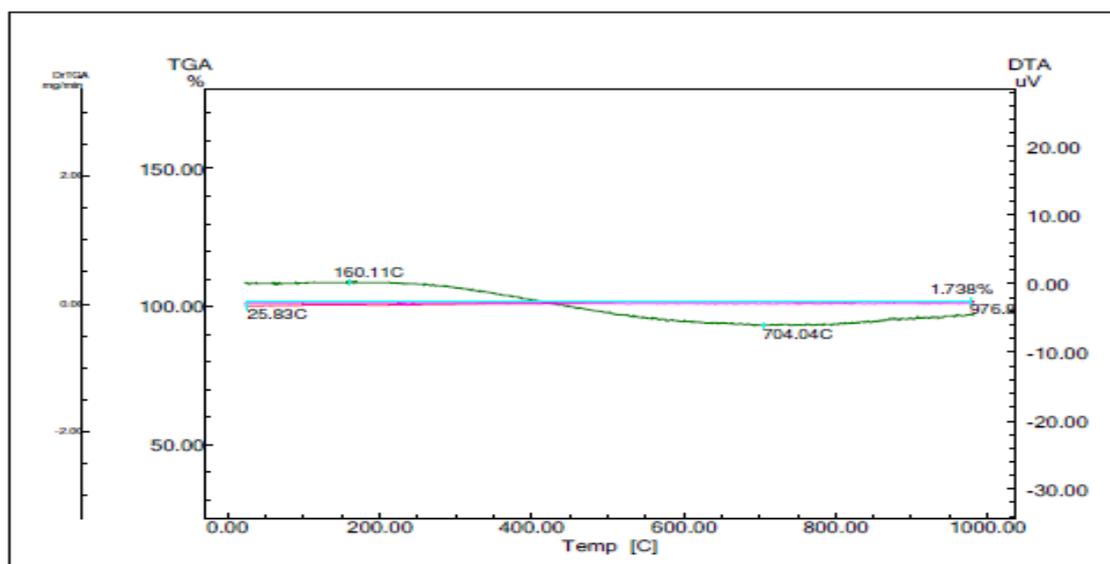


Figura 5.5: Análise termogravimétrica de uma mistura 50% de CGO e LSCF

A TG da mistura CGO/LSCF mostra que houve perda de massa muito inferior a aquela observada na mistura YSZ/LSCF. Tal observação leva a conclusão de que o uso de CGO como suporte para o LSCF acarreta em menores problemas com relação à reatividade.

5.1.4 Análise térmica da suspensão de LSCF

A análise térmica da suspensão de LSCF tem por objetivo a determinação das temperaturas que serão utilizadas no tratamento térmico dos filmes de catodo. A figura 5.6 mostra a análise térmica de uma suspensão preparada a partir de 60% de LSCF.

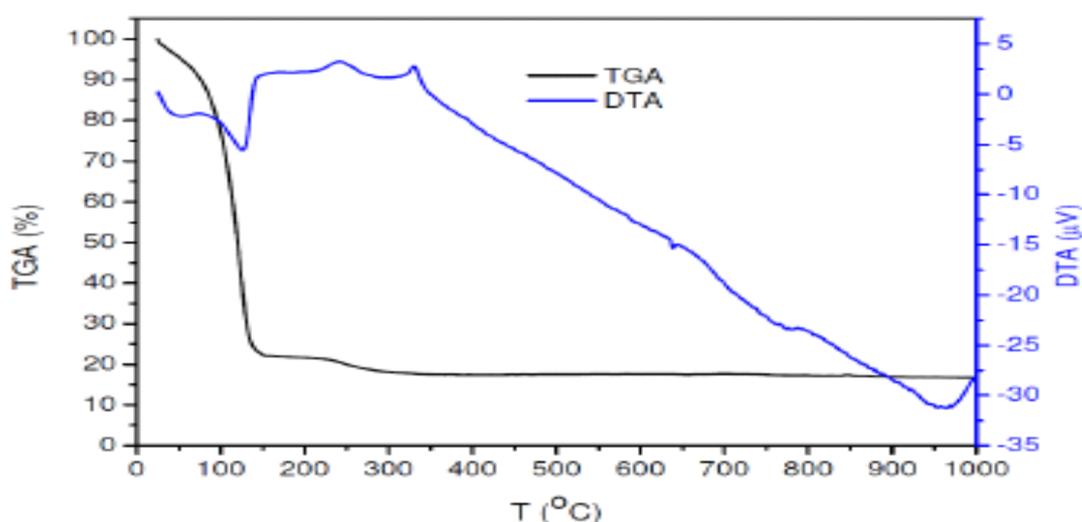


Figura 5.6: Análise termogravimétrica TG(curva em preto) e DTA(curva em azul) da suspensão de LSCF

CAPITULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

A curva TG mostra uma queda da massa ocorrendo entre 130 °C e 300 °C, atribuída à saída dos solventes etilcelulose e α -terpineol. A curva da DTA apresenta um pico largo a 950 °C, atribuído à sinterização do LSCF.

5.2 Difração de raios-X

A difração de raios-X foi utilizada neste trabalho para a verificação do produto obtido na síntese. Com ela, foi possível observar a formação da fase cristalina desejada na síntese do LSCF, bem como a formação de fases cristalinas não desejadas.

A figura 5.7 mostra o difratograma do pó de LSCF de composição $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ produzido no Lampac pela rota Citrato.

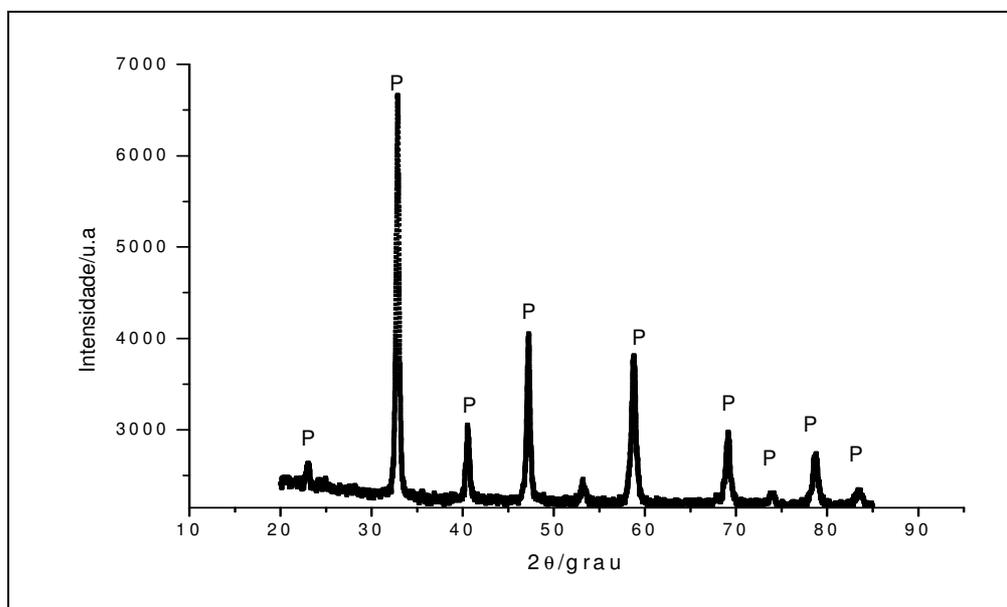


Figura 5.7: Difratograma do pó de LSCF de composição $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, sintetizado pela rota Citrato

A figura 5.8 mostra a comparação entre o pó de LSCF produzido no Lampac e a ficha cristalográfica ICDD 48.124, referente a um pó de LSCF,

CAPITULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

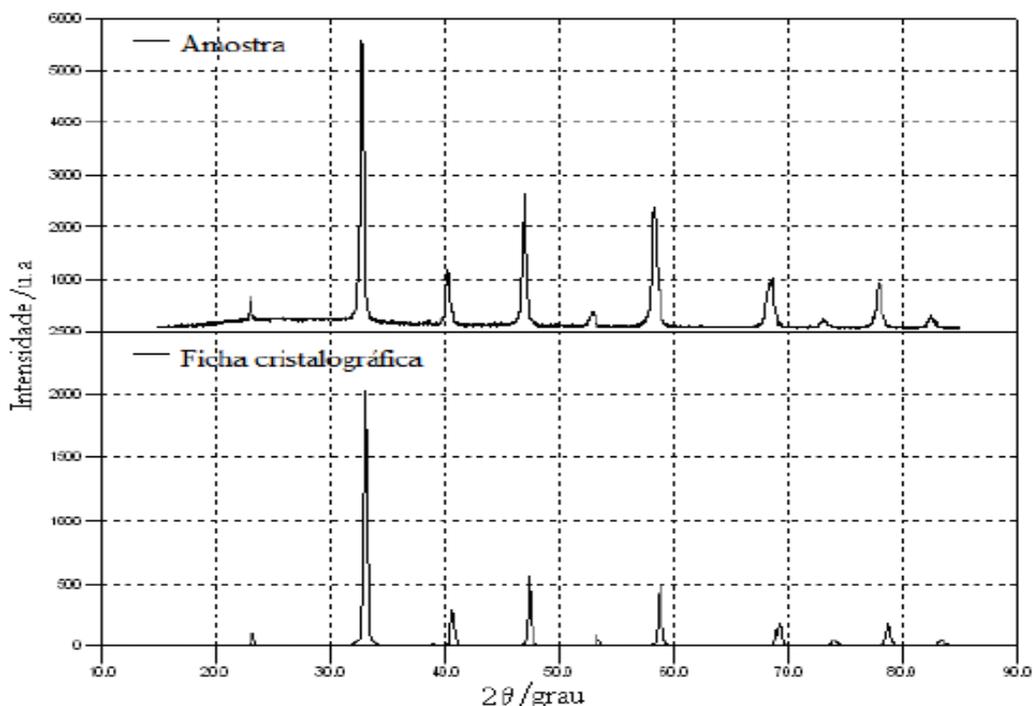


Figura 5.8: Comparação entre o difratograma do pó de LSCF produzido e a ficha cristalográfica do mesmo pó

A comparação entre os difratogramas mostra claramente a coincidência nos picos e a constatação da formação da fase perovskita pura na amostra.

5.3 Análise de adsorção de gás Nitrogênio (BET)

A análise de adsorção de gás Nitrogênio (BET) foi utilizada neste trabalho para a obtenção da área superficial específica do pó de LSCF sintetizado. Na tabela 5.1 o resultado foi comparado ao valor da área superficial específica do pó comercial de LSCF.

Tabela 5.1: Área superficial específica do pó de LSCF sintetizado no Lampac e do pó comercial (Fuel Cell Materials).

Pó de LSCF	Composição	Área superficial específica
Comercial (premium)	$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	4 - 8 m^2/g
Sintetizado (rota Citrato)	$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	5,35 m^2/g

A partir do resultado de adsorção BET, pode-se concluir que o pó de LSCF sintetizado, apesar da composição diferente, apresenta área superficial específica dentro dos padrões comerciais.

CAPITULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.4 Densidade das pastilhas de eletrólito (YSZ e CGO)

O eletrólito de uma célula a combustível deve possuir alta densidade, uma vez que é de fundamental importância que seja evitado o contato direto entre os gases oxigênio e hidrogênio durante o funcionamento da célula. O teste da densidade foi realizado para determinar a porcentagem de densificação das pastilhas de eletrólito produzidas.

Para a determinação da densidade das pastilhas de eletrólito foi utilizado o método de Arquimedes. A tabela 5.2 apresenta os valores de densidade obtidos e a comparação com os valores teóricos obtidos na literatura:

Tabela 5.2: Densidade teórica¹⁰ e densidade medida pelo método de Arquimedes¹¹ para pastilhas de eletrólito de YSZ e CGO

Pastilha	Densidade teórica (g/cm³)	Densidade medida (g/cm³)	% de densificação
YSZ	5,959	5,909	99,16
CGO	7,290	7,260	99,50

A comparação entre o valor de densidade teórico e medido permite concluir que as pastilhas de YSZ e CGO produzidas são adequadas para o uso como eletrólito em células a combustível.

5.5 Reologia das Suspensões de LSCF

Para favorecer a deposição serigráfica do LSCF sobre as pastilhas de eletrólito, é necessário que a suspensão preparada possua comportamento pseudoplástico, ou seja, é necessário que sua viscosidade diminua com o aumento da taxa de cisalhamento e comportamento tixotrópico, ou seja, a viscosidade da suspensão diminui com o tempo. A análise reológica das suspensões preparadas neste trabalho foi realizada com o objetivo de determinar se as suspensões possuem tais comportamentos. A figura 5.9 apresenta a análise reológica de uma suspensão preparada com 60% de LSCF.

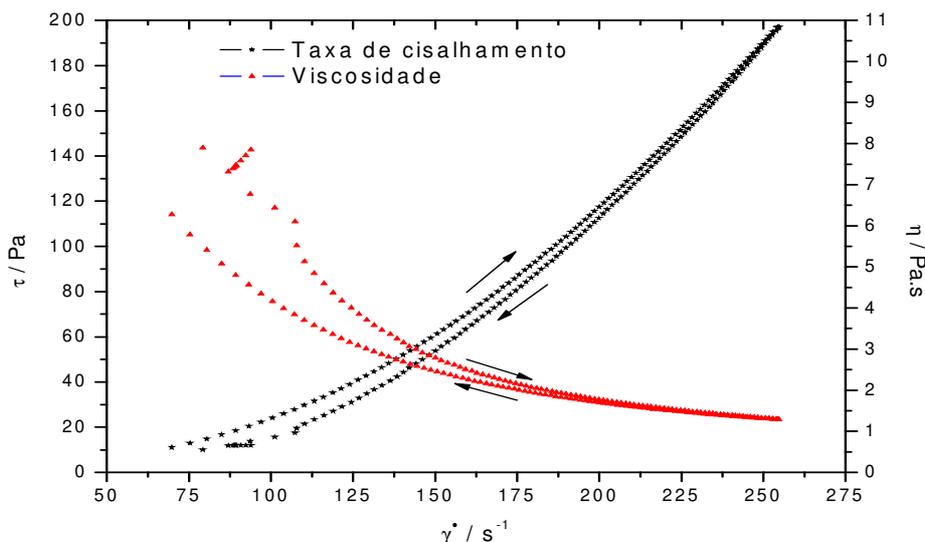


Figura 5.9: Curva de fluxo de uma suspensão preparada a partir de 60% de LSCF sintetizado pela rota Citrato

A curva de fluxo demonstra claramente que a suspensão de LSCF preparada possui os comportamentos pseudoplástico (curva em vermelho) e tixotrópico (curva em preto), atendendo, portanto às exigências para sua deposição por serigrafia.

5.6 Microscopia óptica

A microscopia óptica foi de fundamental importância para avaliar a superfície dos filmes de LSCF depositados. A partir das micrografias foi possível visualizar a presença de irregularidades e/ou trincas após a sinterização dos filmes de LSCF depositados sobre o eletrólito de YSZ e os mesmos filmes depositados sobre o eletrólito de CGO.

Após a sinterização a 1180°C por 2 horas, os filmes de LSCF depositados em ambos os eletrólitos não apresentaram irregularidades em sua superfície, porém observou-se a presença de trincas nos filmes das células 08 e 09, visíveis com ampliação de 4 vezes. A tabela 5.3 apresenta os parâmetros utilizados na deposição do filme de LSCF nas células 08 e 09:

CAPITULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tabela 5.3: Parâmetros utilizados na deposição dos filmes de LSCF em eletrólito de YSZ e CGO para confecção das células 08 e 09

Parâmetro	Célula 08	Célula 09
Mesh da tela (fios/polegada)	325	325
Pressão do Rodo (Pa)	3,5	3,5
Velocidade de Arraste (mm/segundo)	55	85

Para confirmação da influência destes parâmetros sobre a formação de trincas, a deposição foi repetida 8 vezes, sendo 4 para o eletrólito de YSZ e 4 para o eletrólito de CGO. Em todas as células observou-se a formação de trincas nos filmes sinterizados. Observou-se que o surgimento de trincas é favorecido em mesh de menor abertura quando a deposição é realizada a alta pressão do rodo e a alta velocidade de arraste.

A figura 5.10 apresenta as micrografias da superfície dos filmes trincados 08, 09 e da superfície de um filme sem trincas. As micrografias foram obtidas utilizando uma ampliação de 40 vezes:

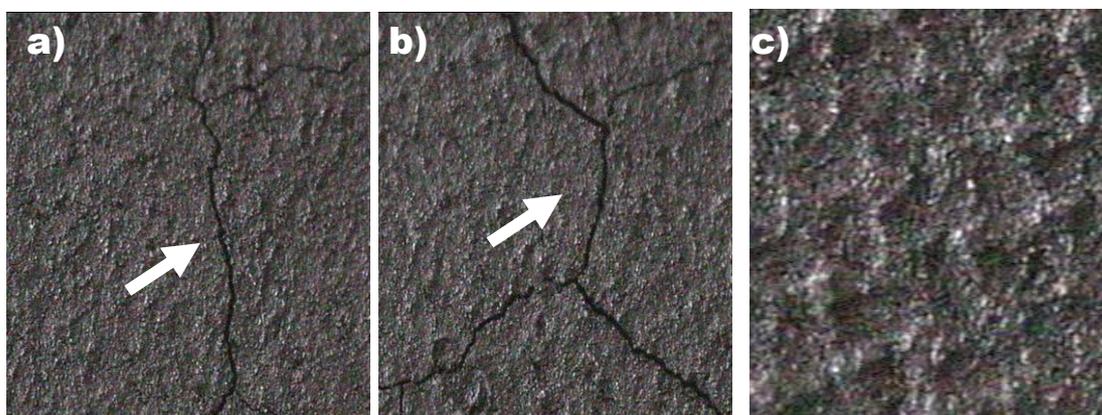


Figura 5.10: Comparação entre as micrografias das células 08 (a), 09 (b) e uma célula sem trincas (c) (aumento de 40x)

As micrografias indicam claramente as trincas no filme de LSCF das células 08 e 09. Observa-se também que nas células trincadas não é possível visualizar as marcas deixadas pela malha da tela, enquanto na célula sem trincas observa-se claramente a marca das malhas.

CAPITULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Neste trabalho, a caracterização da microestrutura das células produzidas foi realizada através da microscopia eletrônica de varredura. Foram feitas imagens da superfície das células e da interface entre o catodo de LSCF e o eletrólito de YSZ. A partir das micrografias das células, foi possível determinar a espessura dos filmes depositados, tamanho e homogeneidade dos grãos, porosidade do filme de LSCF depositado e aderência do filme de LSCF sobre o eletrólito de YSZ. A espessura, porosidade e tamanho de grãos dos filmes depositados foram obtidos a partir da análise das micrografias no programa Quantikov.

Os resultados obtidos serão apresentados a seguir, separados pelo mesh da tela utilizado nas deposições:

5.7.1 Tela com mesh de 325

Optou-se por iniciar as deposições com o mesh 325 , o mais utilizado em trabalhos anteriores no Lampac e bastante recorrente na literatura.

A tabela 5.4 apresenta as variações dos parâmetros de serigrafia utilizados nas deposições com a tela de mesh 325 e a denominação adotada para cada célula produzida:

Tabela 5.4: Valores dos parâmetros variados e denominação das células produzidas com o mesh 325

Célula	Parâmetros Variados	
	Velocidade de Arraste (mm/seg)	Pressão das pás (bar)
01	25	1,5
02	55	1,5
03	85	1,5
04	25	2,5
05	55	2,5
06	85	2,5
07	25	3,5
08	55	3,5
09	85	3,5

CAPITULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

A figura 5.11 apresenta a micrografia da interface YSZ/LSCF da célula 01. O filme apresenta boa aderência ao YSZ, com espessura de aproximadamente 22 μm e porosidade aproximada de 8,75%. Os grãos possuem tamanho de aproximadamente 2 μm . O filme apresenta-se regular em toda região analisada. Os grãos apresentam tamanho maior que o desejado (0,7 a 1,1 μm), fato este que diminui a área superficial, que por sua vez reduz a atividade catalítica.. A espessura encontra-se abaixo do desejado (50 μm). A baixa porosidade do filme desfavorece a reação de redução do oxigênio, pois dificulta a passagem do mesmo.

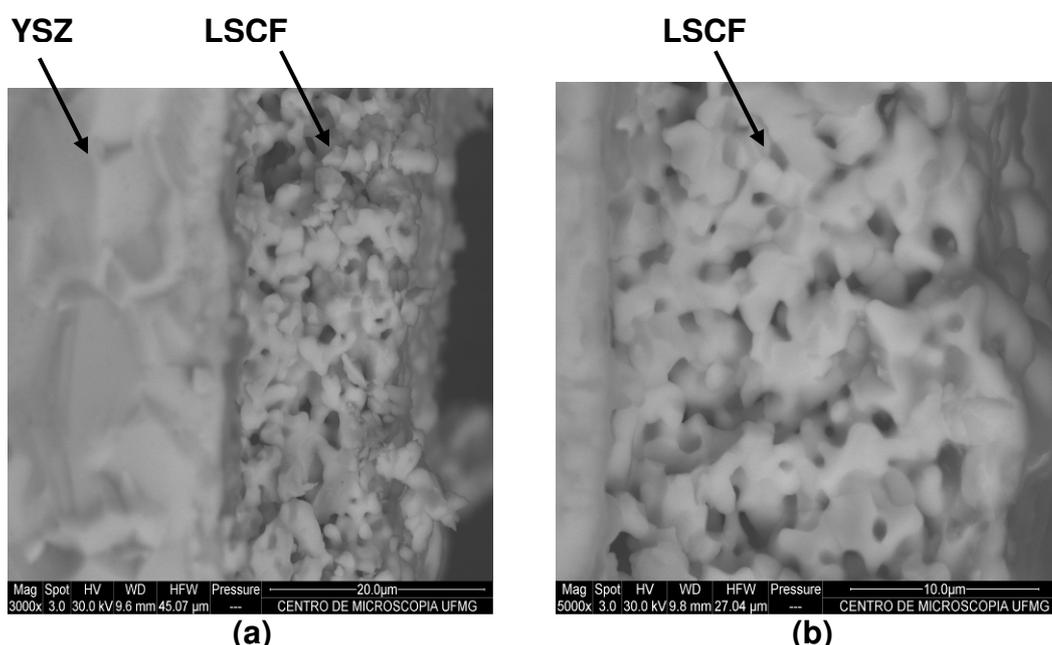


Figura 5.11: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 01 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 01 (b)

A figura 5.12 apresenta a micrografia da interface YSZ/LSCF da célula 02. O filme apresenta baixa aderência ao YSZ, com espessura de aproximadamente 31 μm , com porosidade aproximada de 31,49%. Os grãos possuem tamanho de aproximadamente 2,5 μm . Observa-se a ausência de trincas e espessura regular em toda região analisada. Assim como na célula 01, os grãos apresentam tamanho maior que o desejado. Apesar do aumento da espessura, o valor ainda se encontra abaixo do desejado (50 μm) e a baixa aderência reduzirá o contato entre YSZ e LSCF, aumentando a resistência elétrica da célula, além de favorecer o descolamento do filme de LSCF durante

CAPITULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

o funcionamento da célula. Em algumas regiões do filme, observam-se aglomerados, atribuídos a sinterização em excesso do mesmo.

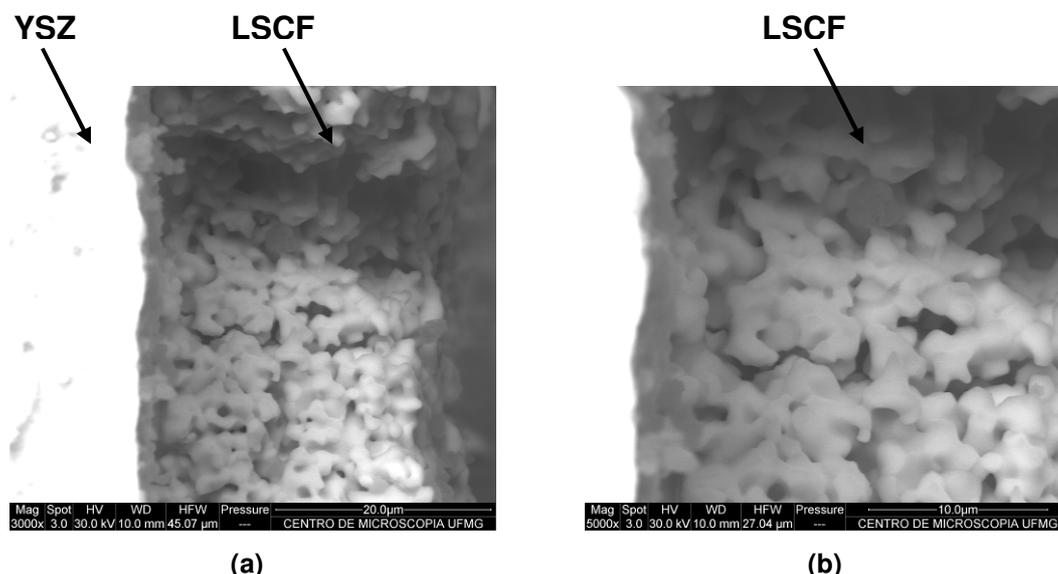


Figura 5.12: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 02 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 02 (b)

A figura 5.13 apresenta a micrografia da interface YSZ/LSCF da célula 03. O filme possui espessura de aproximadamente 27 μm , com porosidade aproximada de 20,62%. Os grãos possuem tamanho de aproximadamente 1,9 μm . O filme apresenta-se regular em toda região analisada. Em algumas regiões do filme, observa-se a formação de aglomerados, atribuídos a sinterização em excesso do mesmo. O filme apresenta-se totalmente descolado devido à baixa aderência ao YSZ..

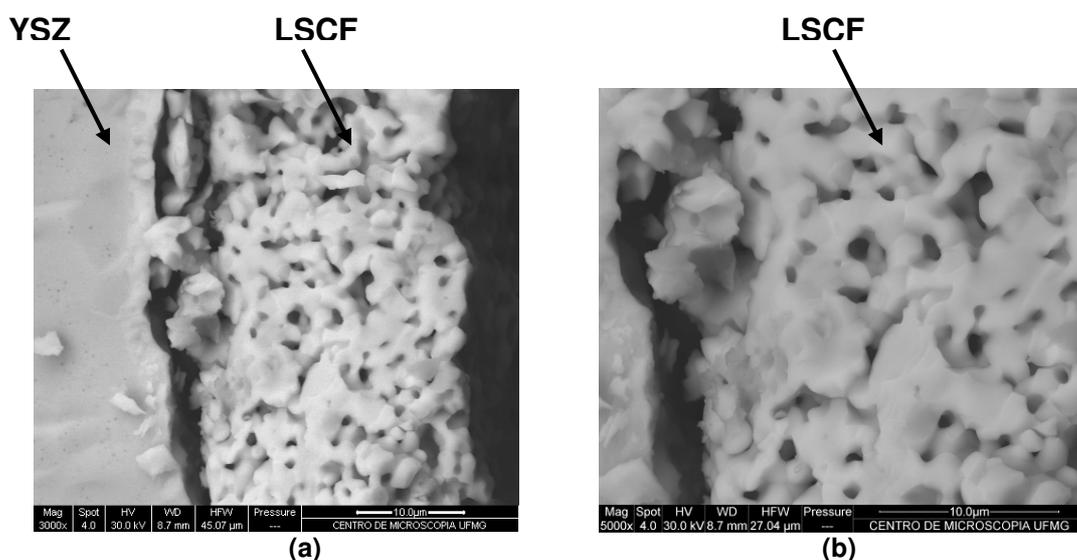


Figura 5.13: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 03 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 03 (b)

CAPITULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

A figura 5.14 apresenta a micrografia da interface YSZ/LSCF da célula 04. O filme possui espessura aproximada de 25 μm , abaixo do desejado, apresentando variações de acordo com a região. Os grãos possuem tamanho de aproximadamente 1,9 μm e a porosidade do filme é de aproximadamente 10,02%. Pode-se observar que, em grande parte da região analisada, o filme apresenta boa aderência ao YSZ, porém, em algumas regiões é possível identificar lascas, possivelmente ocasionadas durante a quebra da pastilha.

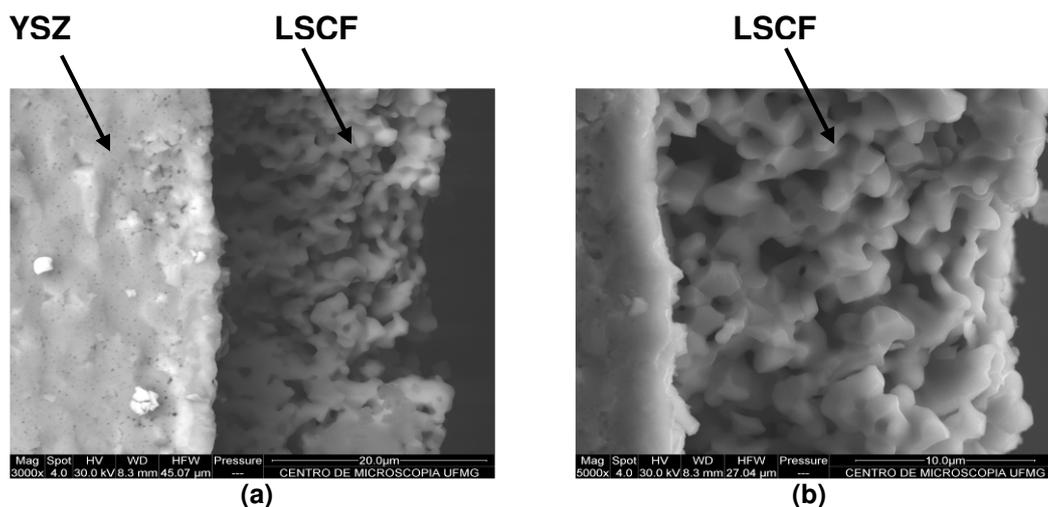


Figura 5.14: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 04 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 04 (b)

A figura 5.15 apresenta a micrografia da interface YSZ/LSCF da célula 05. O filme apresenta espessura aproximada de 31 μm , abaixo do esperado, com porosidade de aproximadamente 13,16%, mostrando-se regular em toda região analisada. Os grãos possuem tamanho aproximado de 1,3 μm . O filme mostra-se com boa aderência ao YSZ.

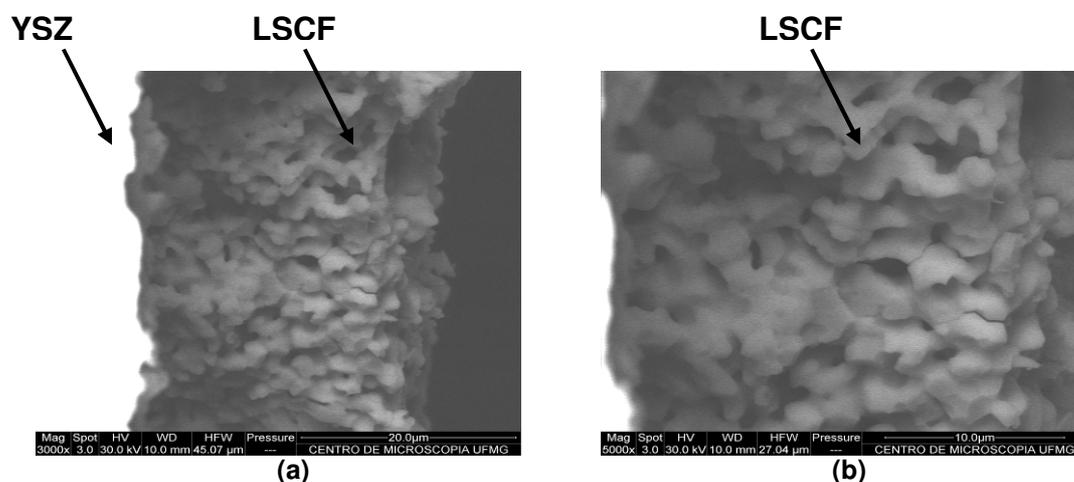


Figura 5.15: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 05 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 05 (b)

CAPITULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

A figura 5.16 apresenta a micrografia da interface YSZ/LSCF da célula 06. O filme apresenta espessura de aproximadamente 31 μm , abaixo do esperado, com porosidade de aproximadamente 19,45%. Os grãos possuem tamanho de aproximadamente 1,8 μm , observando-se em algumas regiões que o filme sinterizou em excesso. O filme apresenta-se aderente e com espessura regular em toda região analisada.

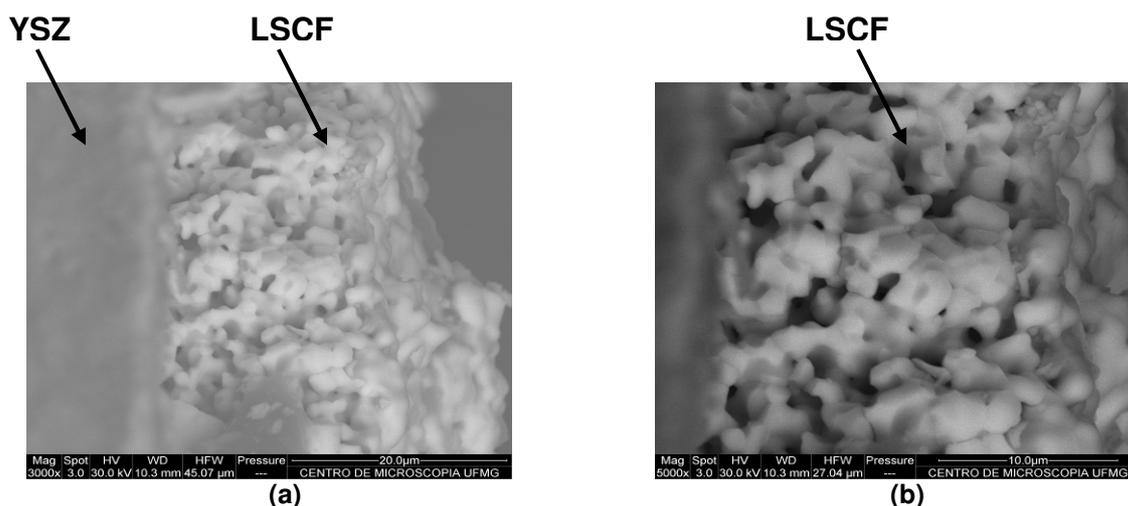


Figura 5.16: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 06 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 06 (b)

A figura 5.17 apresenta a micrografia da interface YSZ/LSCF da célula 07. O filme apresenta espessura de 25 μm , abaixo do esperado, com porosidade de aproximadamente 12,02%. Os grãos possuem tamanho aproximado de 1,9 μm , não observando-se sinterização em excesso. O filme apresenta-se com pouca aderência ao YSZ e com espessura regular em toda região analisada.

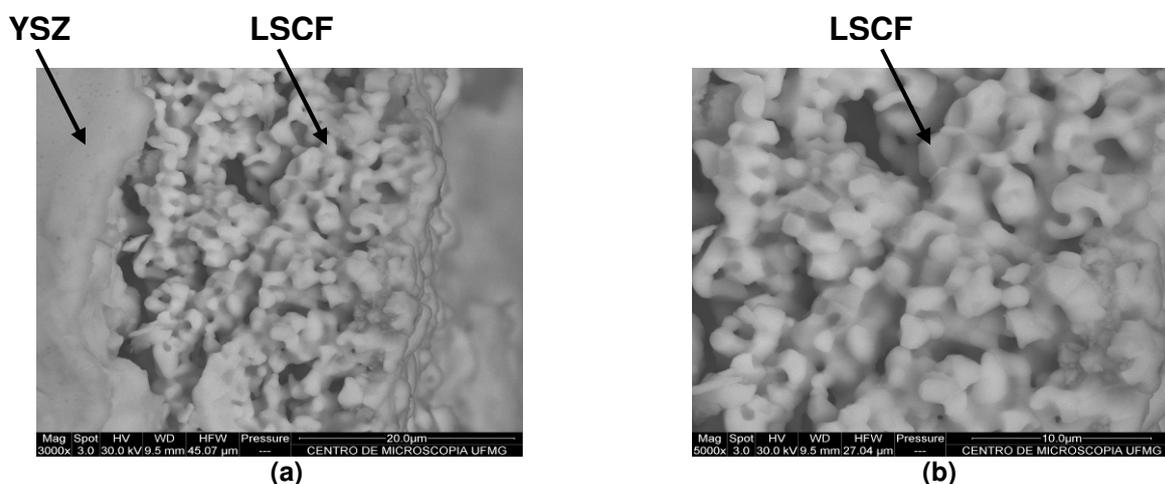


Figura 5.17: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 07 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 07 (b)

CAPITULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

As células 08 e 09 não foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura, uma vez que ambas apresentaram trincas visíveis na microscopia óptica (seção 5.6). A presença de trincas desfavorece o contato do LSCF com o YSZ, dificultando a passagem da corrente durante o funcionamento da célula, ou seja, aumentando muito a resistência elétrica da célula. Sendo assim, as células 08 e 09 foram descartadas.

5.7.2 Tela com mesh de 375

A tabela 5.5 apresenta as variações dos parâmetros de serigrafia utilizados nas deposições com a tela de mesh 375 e a denominação adotada para cada célula produzida:

Tabela 5.5: Valores dos parâmetros variados e denominação das células produzidas com o mesh 375

Célula	Parâmetros Variados	
	Velocidade de Arraste (mm/seg)	Pressão das pás (bar)
10	25	1,5
11	55	1,5
12	85	1,5
13	25	2,5
14	55	2,5
15	85	2,5
16	25	3,5
17	55	3,5
18	85	3,5

A figura 5.18 apresenta a micrografia da interface YSZ/LSCF da célula 10. O filme possui espessura de aproximadamente 33 μm , abaixo do desejado, com porosidade aproximada de 22,68%. Os grãos, possuem tamanho de aproximadamente 1,3 μm , não sendo observado a formação de aglomerados. A espessura do filme apresenta-se regular em toda região analisada, porém observa-se o seu descolamento do YSZ. Este fato pode ser atribuído a baixa aderência do filme de LSCF ao YSZ.

CAPITULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

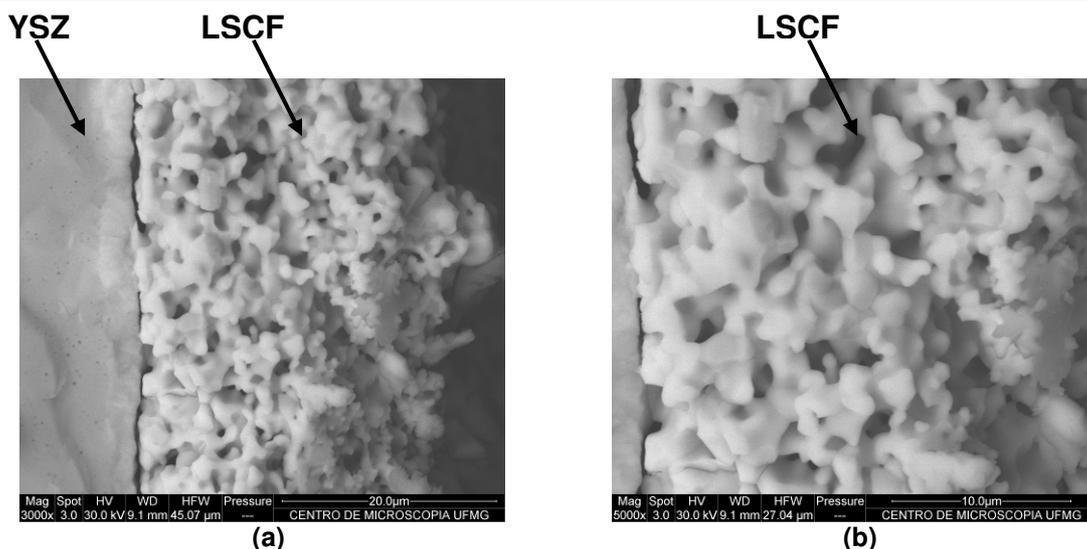


Figura 5.18: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 10 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 10 (b)

A figura 5.19 apresenta a micrografia da interface YSZ/LSCF da célula 11. O filme possui espessura de aproximadamente 31 μm, abaixo do desejado, com porosidade aproximada de 20,79%. Os grãos possuem tamanho aproximado de 0,9 μm e pode ser observada a formação de pequenos aglomerados. O filme apresenta-se com espessura regular em toda região analisada e com boa aderência ao YSZ.

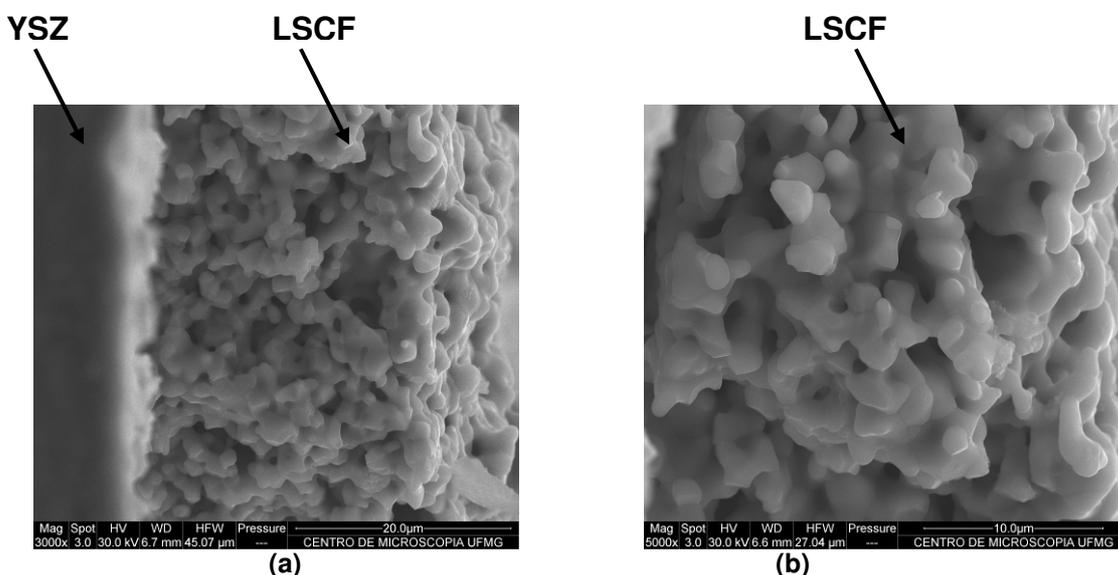


Figura 5.19: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 11 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 11 (b)

A figura 5.20 apresenta a micrografia da interface YSZ/LSCF da célula 12. O filme possui espessura de aproximadamente 23 μm, abaixo do desejado, com porosidade aproximada de 10,25%. Os grãos possuem tamanho de

CAPITULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

aproximadamente $0,64 \mu\text{m}$ e pode ser observada a formação de grandes aglomerados. O filme apresenta-se com boa aderência ao YSZ, porém sua espessura apresenta-se irregular em toda a região analisada.

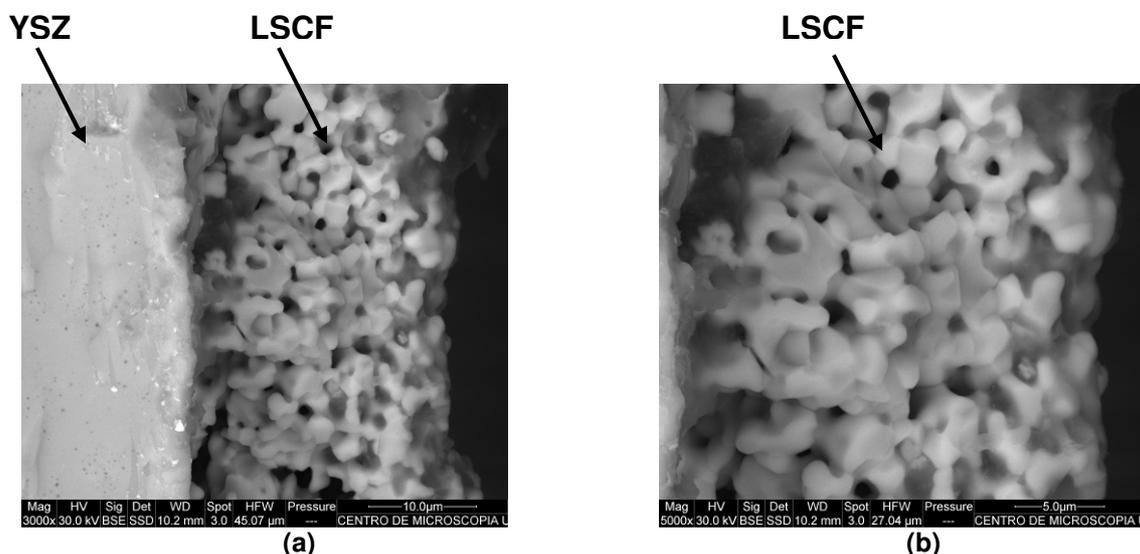


Figura 5.20: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 12 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 12 (b)

A figura 5.21 apresenta a micrografia da interface YSZ/LSCF da célula 13. O filme possui espessura de aproximadamente $33 \mu\text{m}$, abaixo do desejado, com porosidade aproximada de 24,8%. Os grãos possuem tamanho de aproximadamente $0,83 \mu\text{m}$ e pode ser observada a formação de poucos aglomerados. O possui apresenta-se com boa aderência ao YSZ e com espessura regular em toda a região analisada.

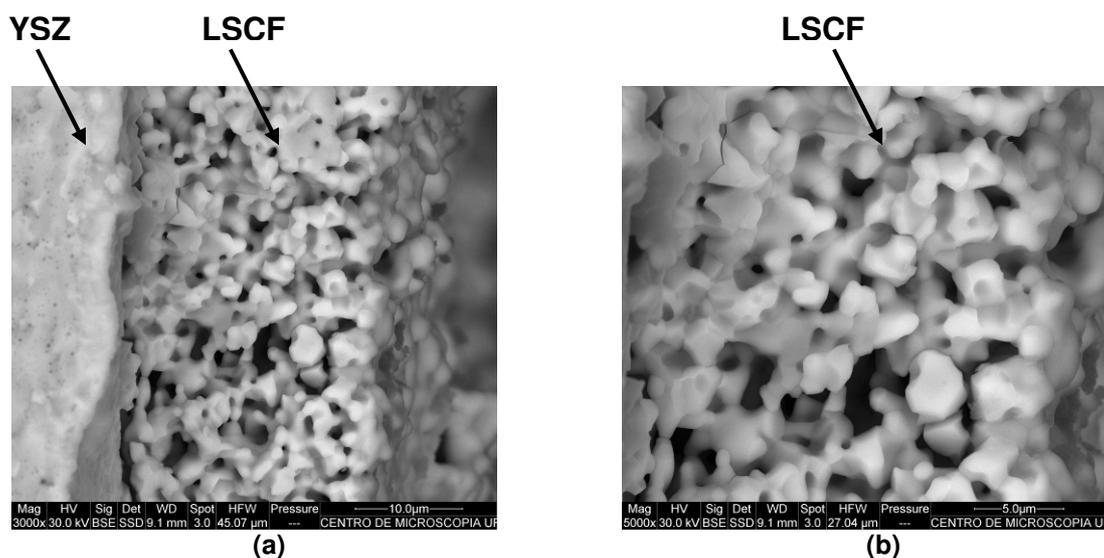


Figura 5.21: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 13 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 13 (b)

CAPITULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

A figura 5.22 apresenta a micrografia da interface YSZ/LSCF da célula 14. O filme possui espessura de aproximadamente $39\ \mu\text{m}$, abaixo do desejado, com porosidade aproximada de 17,8%. Os grãos possuem tamanho de aproximadamente $0,71\ \mu\text{m}$ e pode ser observada a formação de grandes aglomerados. O filme apresenta-se com boa aderência ao YSZ e possui espessura regular em toda a região analisada.

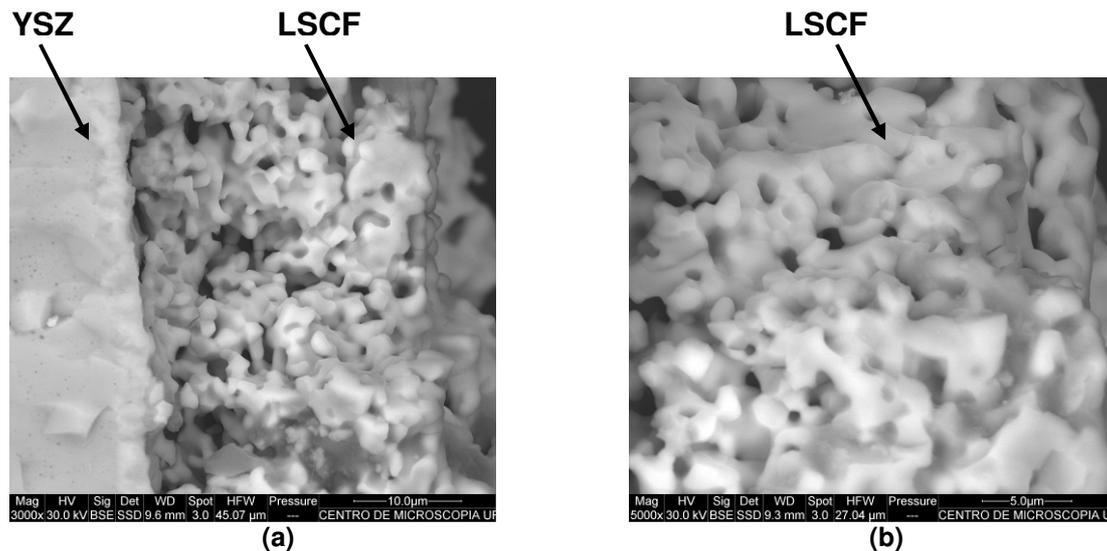


Figura 5.22: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 14 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 14 (b)

A figura 5.23 apresenta a micrografia da interface YSZ/LSCF da célula 15. O filme possui espessura de aproximadamente $32\ \mu\text{m}$, abaixo do desejado, com porosidade aproximada de 22%. Os grãos possuem tamanho de aproximadamente $0,86\ \mu\text{m}$ e observa-se a formação de pequenos aglomerados. O filme apresenta-se com boa aderência ao YSZ e com espessura regular em toda a região analisada.

CAPITULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

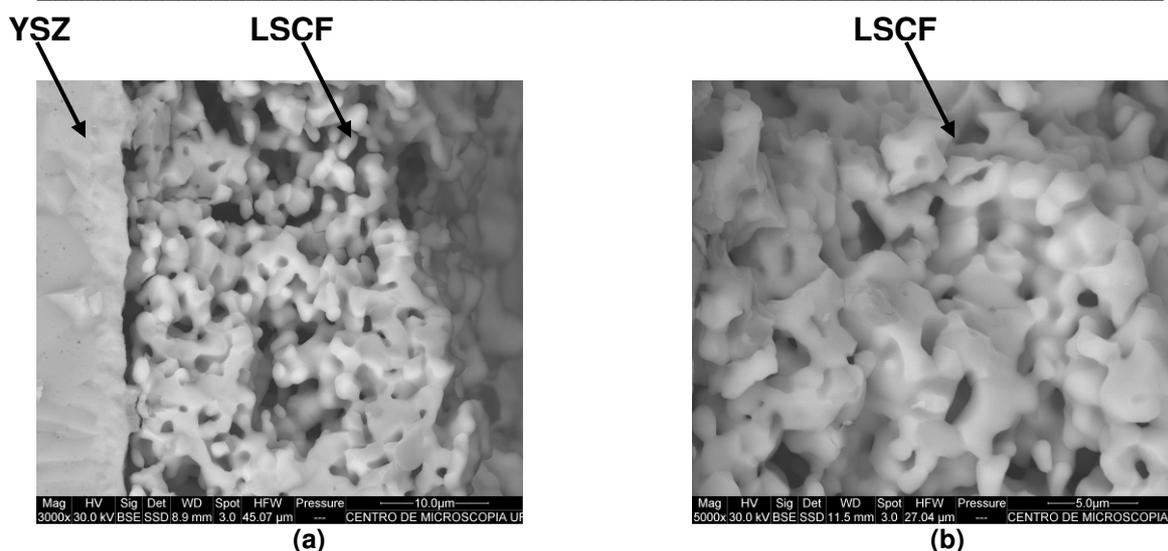


Figura 5.23: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 15 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 15 (b)

A figura 5.24 apresenta a micrografia da interface YSZ/LSCF da célula 16. O filme possui espessura de aproximadamente 28 μm, abaixo do desejado, com porosidade aproximada de 10,43%. Os grãos possuem tamanho de aproximadamente 0,72 μm e observa-se a formação de grandes aglomerados. O filme apresenta-se com baixa aderência ao YSZ e sua espessura apresenta-se irregular ao longo da região analisada.

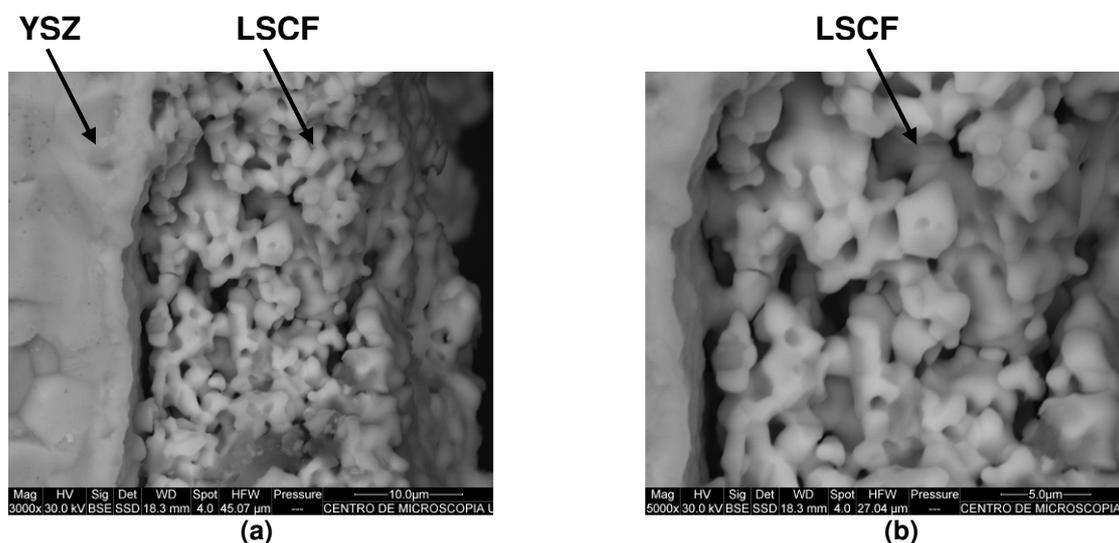


Figura 5.24: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 16 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 16 (b)

A figura 5.25 apresenta a micrografia da interface YSZ/LSCF da célula 17. O filme possui espessura de aproximadamente 31 μm, abaixo do desejado, com porosidade aproximada de 6,75%. Os grãos possuem tamanho de

CAPITULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

aproximadamente $0,71\ \mu\text{m}$ e observa-se a formação de grandes aglomerados. O filme apresenta-se com boa aderência ao YSZ e com espessura regular em toda região analisada.

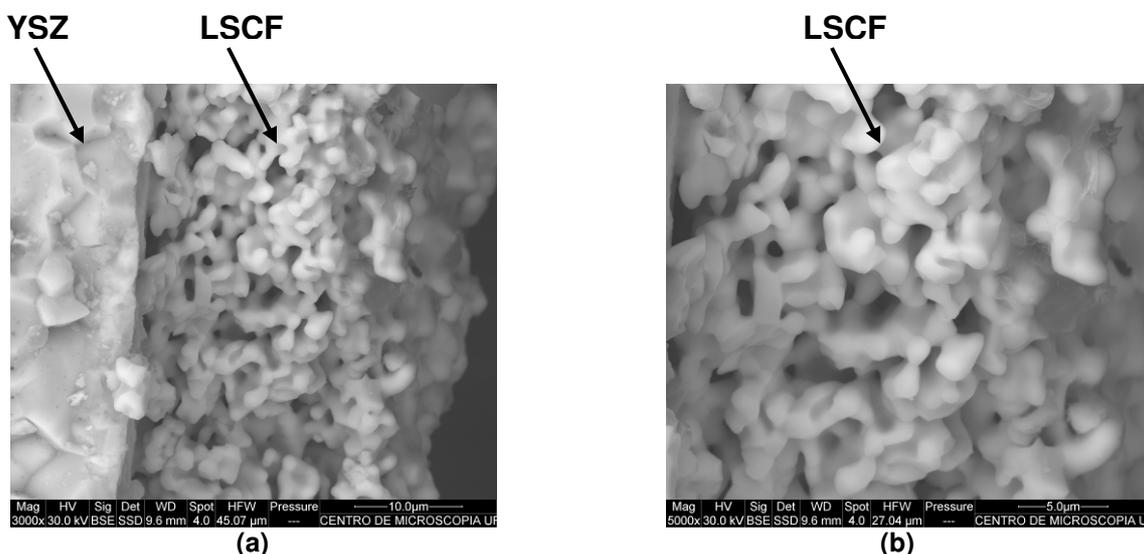


Figura 5.25: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 17 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 17 (b)

A figura 5.26 apresenta a micrografia da interface YSZ/LSCF da célula 18. O filme possui espessura de aproximadamente $29\ \mu\text{m}$, abaixo do desejado, com porosidade aproximada de $8,87\%$. Os grãos possuem tamanho de aproximadamente $0,68\ \mu\text{m}$ e observa-se a formação de grandes aglomerados. O filme apresenta-se com boa aderência ao YSZ e com espessura regular em toda a região analisada.

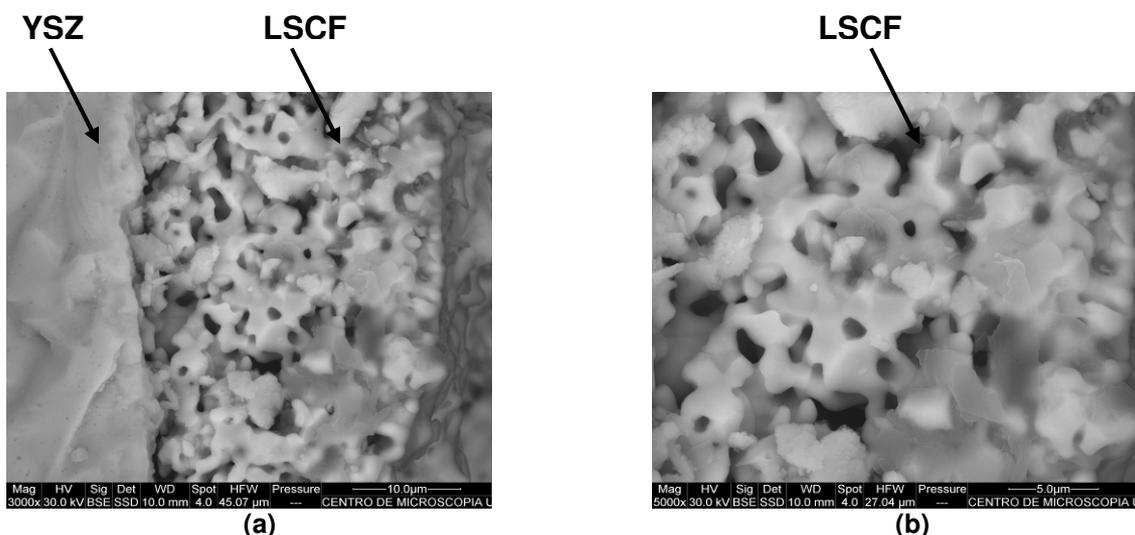


Figura 5.26: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 18 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 18 (b)

CAPITULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.7.3 Tela com mesh de 275

A tabela 5.6 apresenta as variações dos parâmetros de serigrafia utilizados nas deposições com a tela de mesh 275 e a denominação adotada para cada célula produzida:

Tabela 5.6: Valores dos parâmetros variados e denominação das células produzidas com o mesh 275

Célula	Parâmetros Variados	
	Velocidade de Arraste (mm/seg)	Pressão das pás (bar)
19	25	1,5
20	55	1,5
21	85	1,5
22	25	2,5
23	55	2,5
24	85	2,5
25	25	3,5
26	55	3,5
27	85	3,5

A figura 5.27 apresenta a micrografia da interface YSZ/LSCF da célula 19. O filme possui espessura de aproximadamente 49 μm e porosidade aproximada de 27,87%. Os grãos possuem tamanho de aproximadamente 0,9 μm e não observa-se a formação de aglomerados. O filme apresenta-se aderente ao YSZ e apresenta-se com espessura regular em toda a região analisada.

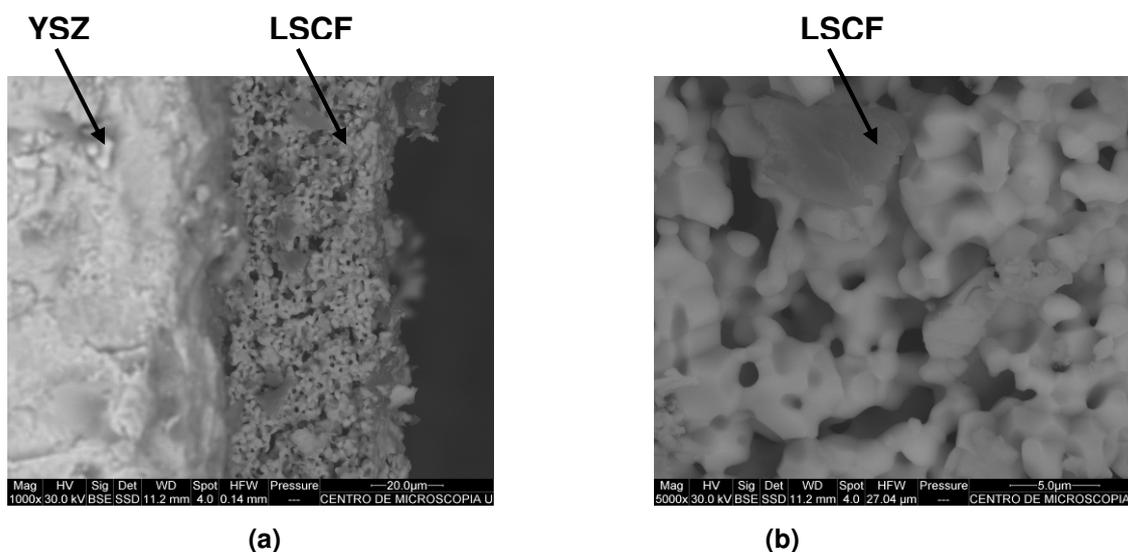


Figura 5.27: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 19 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 19 (b)

CAPITULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

A microestrutura obtida encontra-se dentro das características encontradas na literatura. Por esta razão, a célula 19 foi selecionada para as medidas elétricas.

A figura 5.28 apresenta a micrografia da interface YSZ/LSCF da célula 20. O filme possui espessura de aproximadamente 39 μm , abaixo do desejado, com porosidade aproximada de 38,75%. Os grãos possuem tamanho de aproximadamente 1,1 μm e observa-se a formação de aglomerados. O filme apresenta-se com boa aderência ao YSZ e com espessura regular em toda a região analisada.

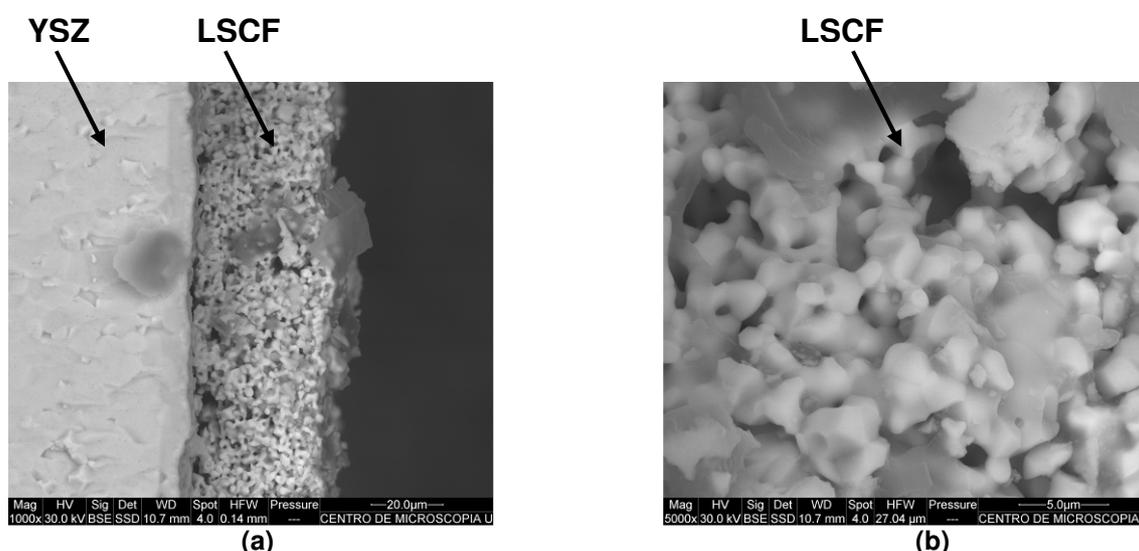


Figura 5.28: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 20 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 20 (b)

A figura 5.29 apresenta a micrografia da interface YSZ/LSCF da célula 21. O filme possui espessura de aproximadamente 40 μm , abaixo do desejado, como porosidade aproximada de 14,21%. Os grãos possuem tamanho de aproximadamente 0,85 μm e observa-se a formação de muitos aglomerados. O filme apresenta-se com boa aderência ao YSZ e com espessura regular em toda a região analisada.

CAPITULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

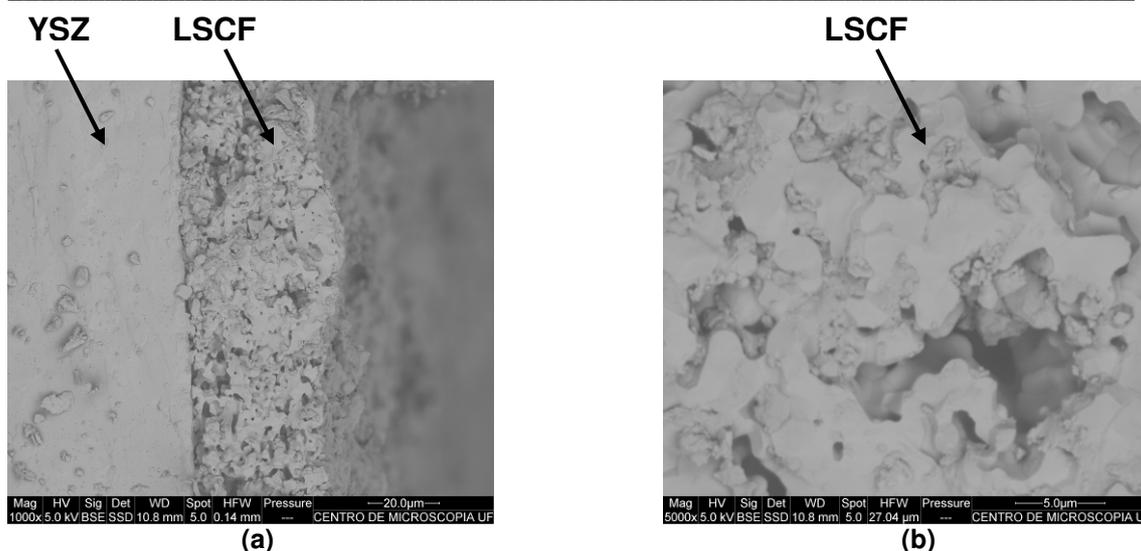


Figura 5.29: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 21 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 21 (b)

A figura 5.30 apresenta a micrografia da interface YSZ/LSCF da célula 22. O filme possui espessura de aproximadamente 39 μm , abaixo do desejado, com porosidade aproximada de 13,86%. Os grãos possuem tamanho de aproximadamente 0,84 μm e observa-se a formação de muitos aglomerados. O filme apresenta-se com descolamento em algumas regiões devido a baixa aderência ao YSZ nestas regiões. A espessura apresenta-se regular em toda a região analisada.

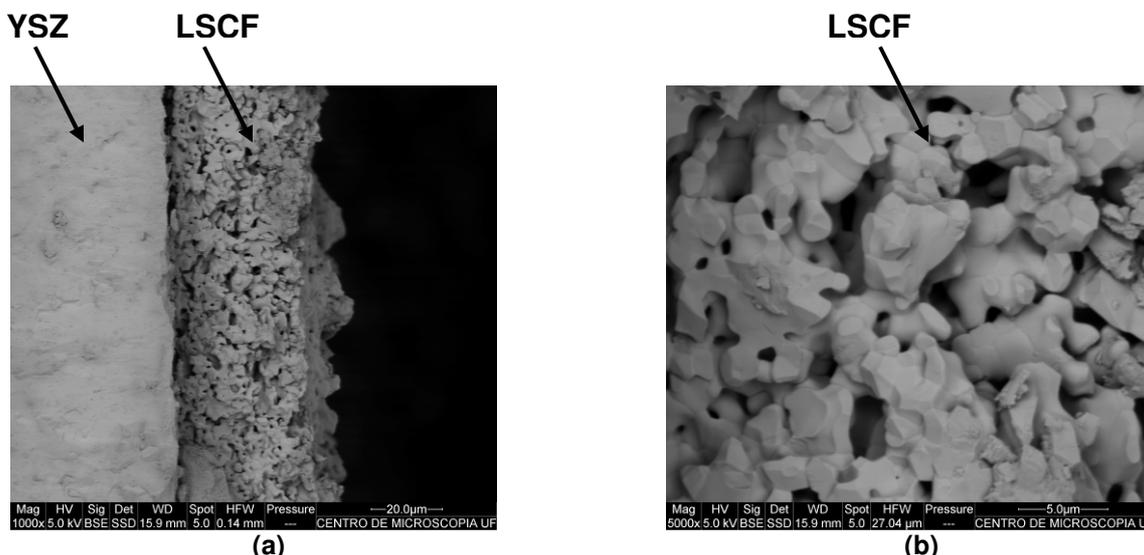


Figura 5.30: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 22 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 22 (b)

A figura 5.31 apresenta a micrografia da interface YSZ/LSCF da célula 23. O filme possui espessura de aproximadamente 33 μm , abaixo do desejado,

CAPITULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

com porosidade aproximada de 8,48%. Os grãos possuem tamanho de aproximadamente $0,71\ \mu\text{m}$ e observa-se a formação de grandes aglomerados. O filme apresenta-se com descolamento devido a baixa aderência ao YSZ. A espessura do filme se apresenta regular em toda a região analisada.

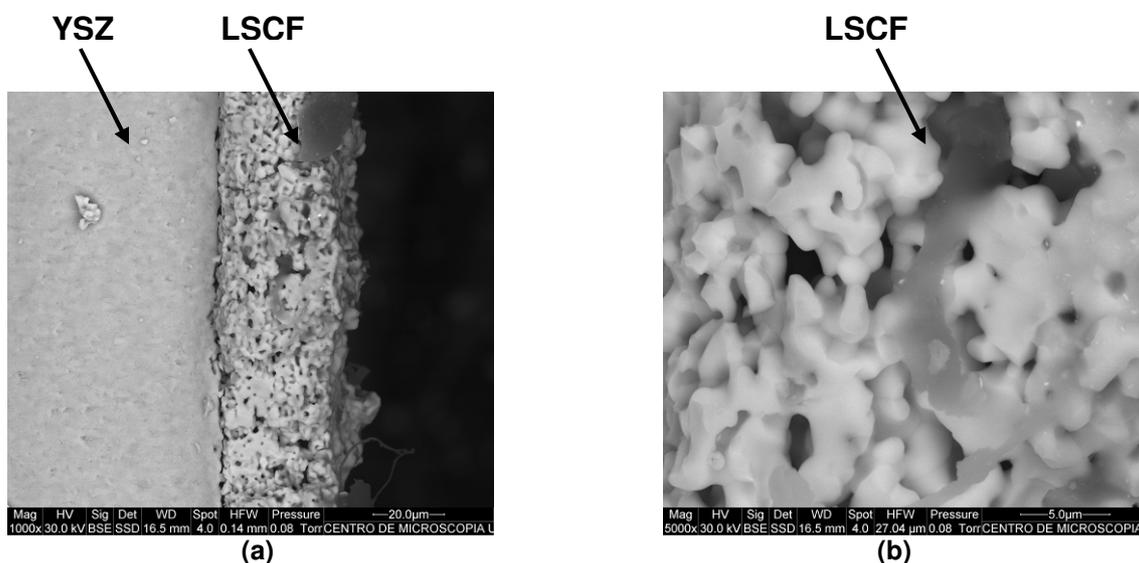


Figura 5.31: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 23 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 23 (b)

A figura 5.32 apresenta a micrografia da interface YSZ/LSCF da célula 24. O filme possui espessura de $45\ \mu\text{m}$, abaixo do desejado, com porosidade aproximada de 27,01%. Os grãos possuem tamanho de aproximadamente $0,83\ \mu\text{m}$ e observa-se a formação de muitos aglomerados. O filme apresenta-se com boa aderência ao YSZ e com espessura regular em toda a região analisada.

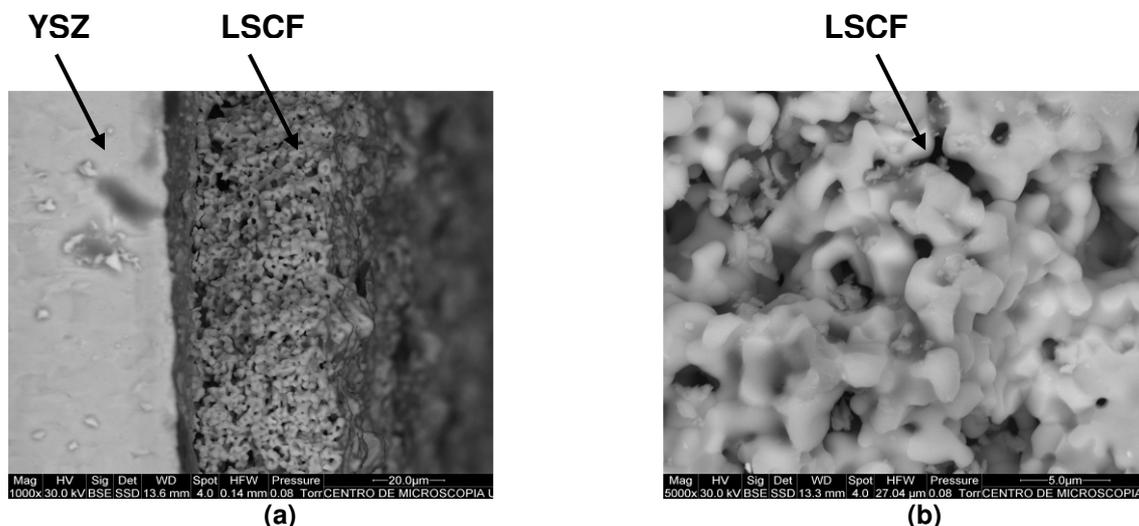


Figura 5.32: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 24 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 24 (b)

CAPITULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

A figura 5.33 apresenta a micrografia da interface YSZ/LSCF da célula 25. O filme possui espessura de aproximadamente $40\ \mu\text{m}$, abaixo do esperado, com porosidade aproximada de 14,3%. Os grãos possuem tamanho de aproximadamente $0,78\ \mu\text{m}$ e observa-se a formação de aglomerados. O filme apresenta-se com boa aderência ao YSZ e com espessura regular em toda a região analisada.

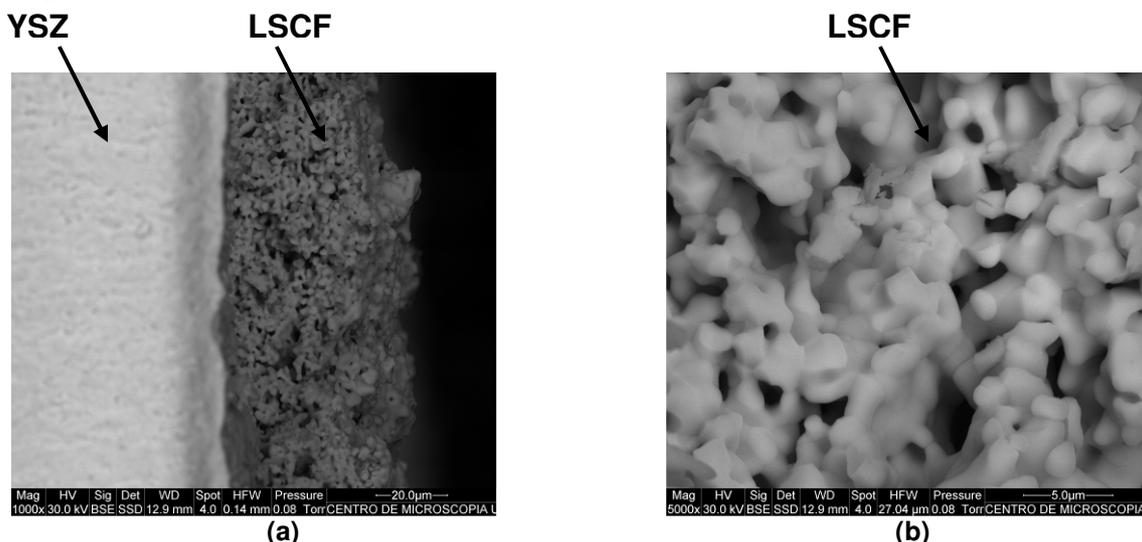


Figura 5.33: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 25 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 25 (b)

A figura 5.34 apresenta a micrografia da interface YSZ/LSCF da célula 26. O filme possui espessura de aproximadamente $37\ \mu\text{m}$, abaixo do desejado, com porosidade de aproximadamente 8,89%. Os grãos possuem tamanho de aproximadamente $0,80\ \mu\text{m}$ e observa-se a formação de grandes aglomerados. O filme apresenta-se com descolamento devido à baixa aderência ao YSZ. A espessura apresenta-se regular em toda a região analisada.

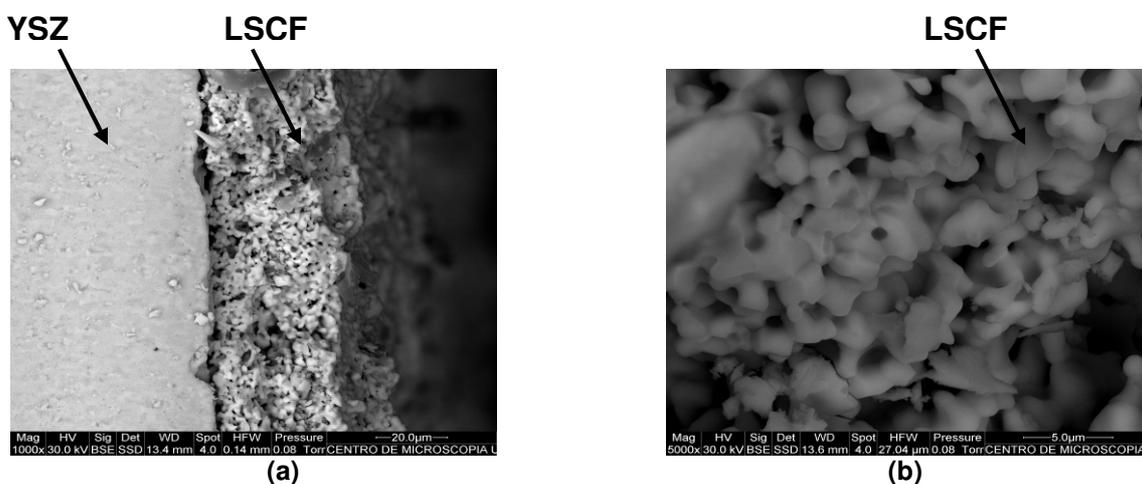


Figura 5.34: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 26 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 26 (b)

CAPITULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

A figura 5.35 apresenta a micrografia da interface YSZ/LSCF da célula 27. O filme possui espessura de aproximadamente 38 μm , abaixo do desejado, com porosidade aproximada de 11,32%. Os grãos possuem tamanho de aproximadamente 0,71 μm e observa-se a formação de grandes aglomerados. O filme apresenta-se com descolamento devido à baixa aderência ao YSZ. A espessura do filme apresenta-se regular em toda a região analisada.

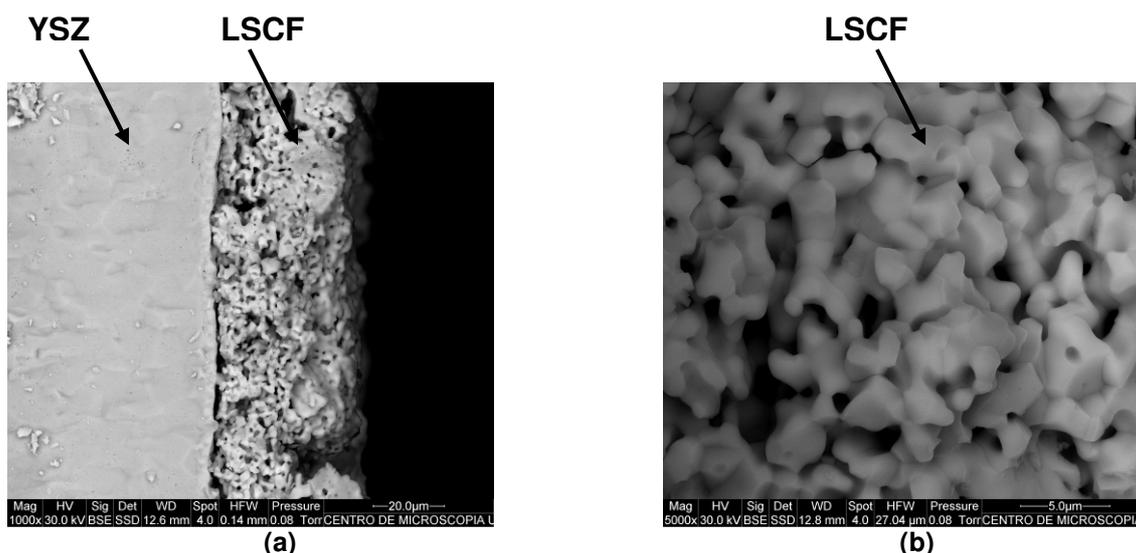


Figura 5.35: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 27 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 27 (b)

5.7.4 Tela com mesh de 225

A tabela 5.7 apresenta as variações dos parâmetros de serigrafia utilizados nas deposições com a tela de mesh 225 e a denominação adotada para cada célula produzida:

Tabela 5.7: Valores dos parâmetros variados e denominação das células produzidas com o mesh 225

Célula	Parâmetros Variados	
	Velocidade de Arraste (mm/seg)	Pressão das pás (bar)
28	25	1,5
29	55	1,5
30	85	1,5
31	25	2,5
32	55	2,5
33	85	2,5
34	25	3,5
35	55	3,5
36	85	3,5

CAPITULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

A figura 5.36 apresenta a micrografia da interface YSZ/LSCF da célula 28. O filme possui espessura de aproximadamente 56 μm , com porosidade aproximada de 30,48%. Os grãos possuem tamanho de aproximadamente 0,83 μm e não observa-se a formação de grandes aglomerados. O filme apresenta-se com boa aderência ao YSZ

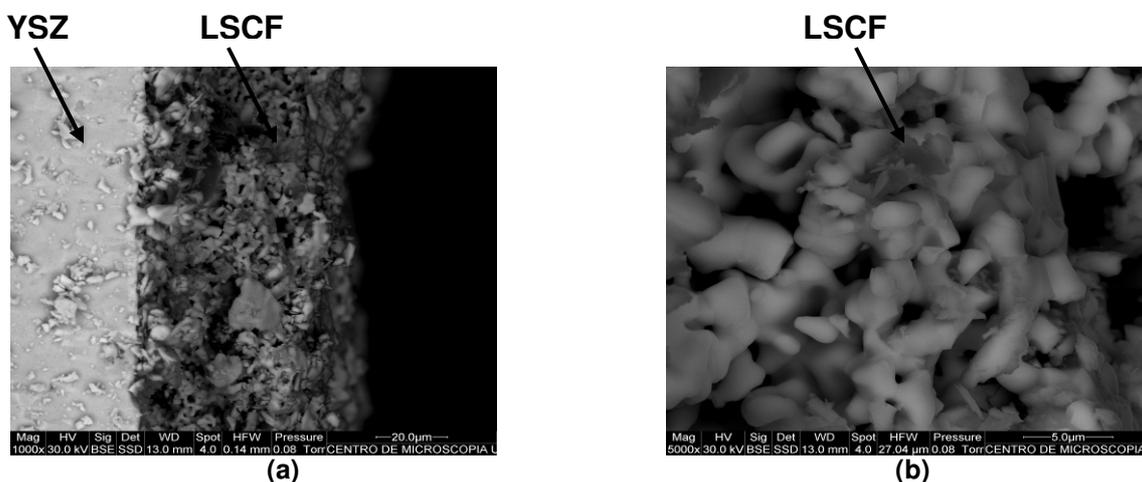


Figura 5.36: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 28 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 28 (b)

A microestrutura obtida encontra-se dentro das características encontradas na literatura. Por esta razão, a célula 28 foi selecionada para as medidas elétricas.

A figura 5.37 apresenta a micrografia da interface YSZ/LSCF da célula 29. O filme possui espessura de aproximadamente 54 μm , com porosidade aproximada de 16,46%. Os grãos possuem tamanho de aproximadamente 0,90 μm e não observa-se a formação de grandes aglomerados. A espessura do filme apresenta-se regular em toda a região analisada.

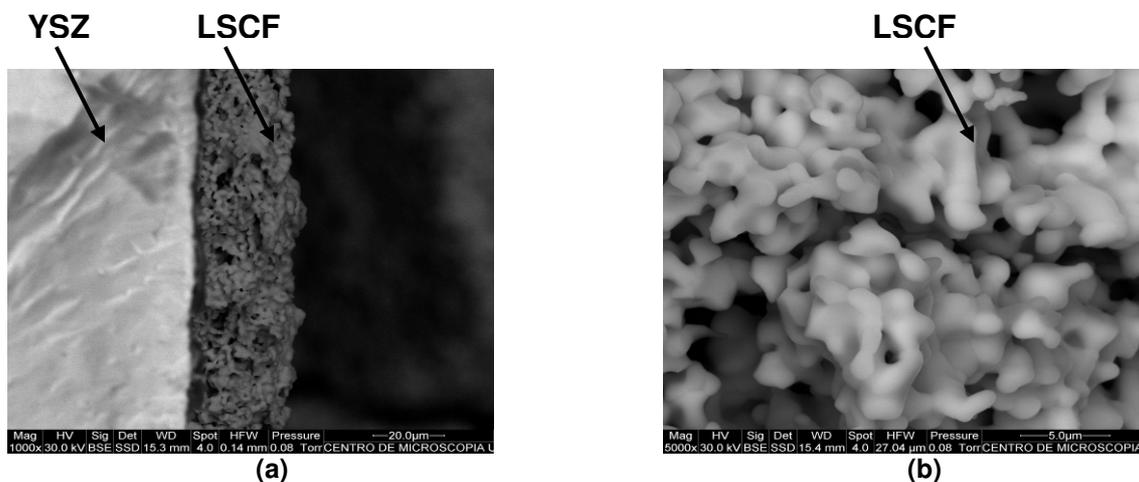


Figura 5.37: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 29 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 29 (b)

CAPITULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

A microestrutura obtida encontra-se dentro das características encontradas na literatura. Por esta razão, a célula 29 foi selecionada para as medidas elétricas.

A figura 5.38 apresenta a micrografia da interface YSZ/LSCF da célula 30. O filme possui espessura de aproximadamente 45 μm , abaixo do desejado, com porosidade aproximada de 12,74%. Os grãos possuem tamanho de aproximadamente 0,75 μm e observa-se a formação de alguns aglomerados. O filme apresenta-se com boa aderência ao YSZ e com espessura regular em toda a região analisada.

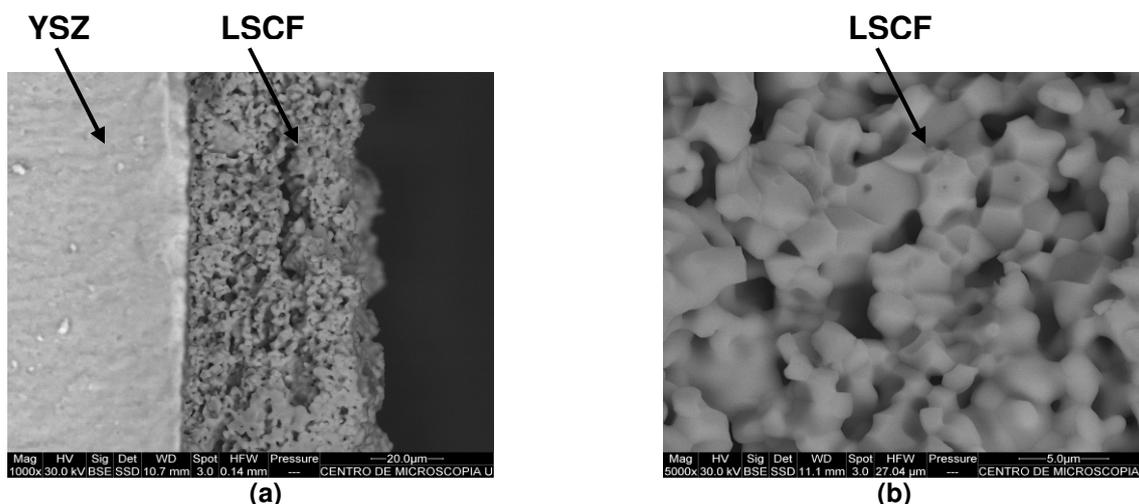


Figura 5.38: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 30 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 30 (b)

A figura 5.39 apresenta a micrografia da interface YSZ/LSCF da célula 31. O filme possui espessura variando de aproximadamente 40 μm a aproximadamente 53 μm , dependendo da região analisada. A porosidade se encontra próxima de 8,12%. Os grãos possuem tamanho de aproximadamente 0,9 μm e observa-se a formação de grandes aglomerados. O filme apresenta-se com baixa aderência ao YSZ.

CAPITULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

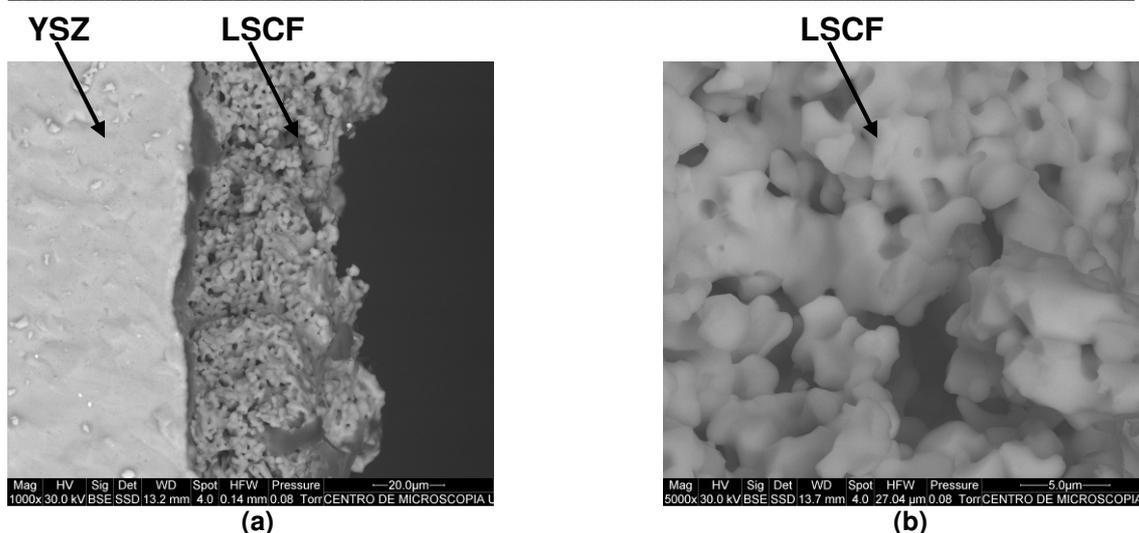


Figura 5.39: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 31 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 31 (b)

A figura 5.40 apresenta a micrografia da interface YSZ/LSCF da célula 32. O filme possui espessura de aproximadamente 50 μm, com porosidade aproximada de 2,02%. Os grãos possuem tamanho de aproximadamente 0,9 μm e observa-se a aglomeração com intensidade muito maior que nas demais células estudadas. O filme apresenta-se com descolamento devido à baixa aderência ao YSZ e a espessura apresenta-se regular dentro de toda a região analisada.

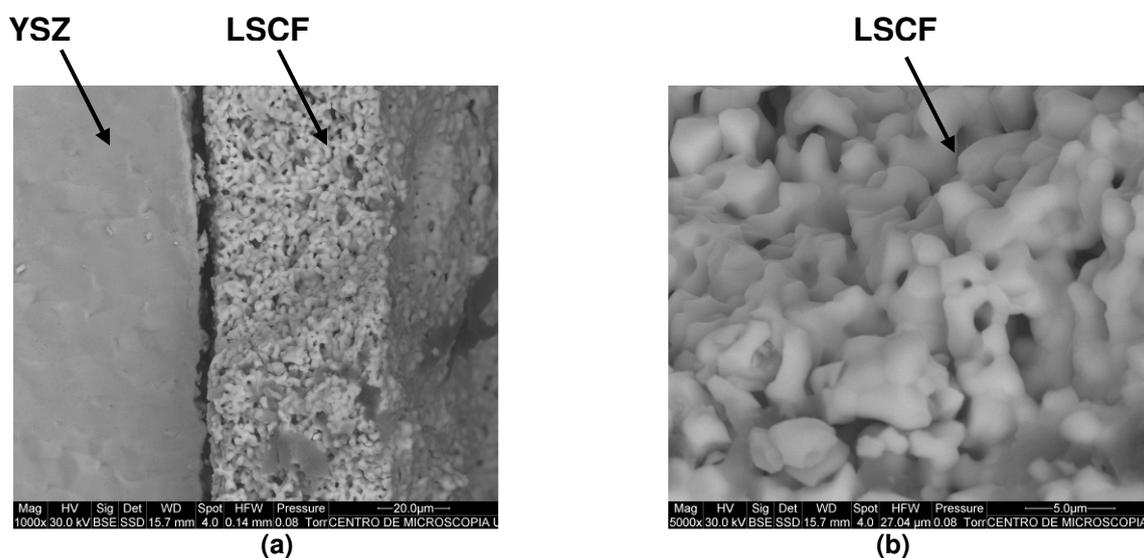


Figura 5.40: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 32 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 32 (b)

Apesar de o filme possuir a espessura desejada, a sua porosidade é muito baixa e esta característica dificultará a passagem do oxigênio durante o funcionamento da célula.

CAPITULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

A figura 5.41 apresenta a micrografia da interface YSZ/LSCF da célula 33. O filme possui espessura de aproximadamente 45 μm , abaixo do desejado, com porosidade aproximada de 23,09%. Os grãos possuem tamanho de aproximadamente 0,55 μm e não observa-se a formação de grandes aglomerados. O filme apresenta boa aderência ao YSZ, apresentando poucas regiões com aparente descolamento devido à quebra das pastilhas. A espessura do filme apresenta-se regular em toda a região analisada.

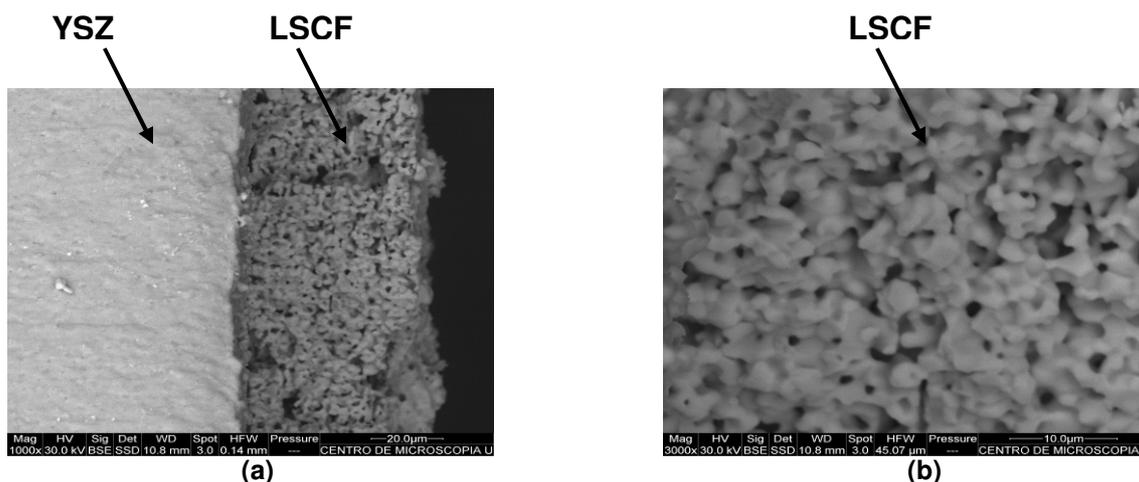


Figura 5.41: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 33 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 33 (b)

A figura 5.42 apresenta a micrografia da interface YSZ/LSCF da célula 34. O filme possui espessura de aproximadamente 45 μm , abaixo do desejado, com porosidade aproximada de 29,06%. Os grãos possuem tamanho de aproximadamente 0,94 μm e não observa-se a formação de grandes aglomerados. O filme apresenta-se com boa aderência ao YSZ e a espessura apresenta-se regular dentro de toda a região analisada.

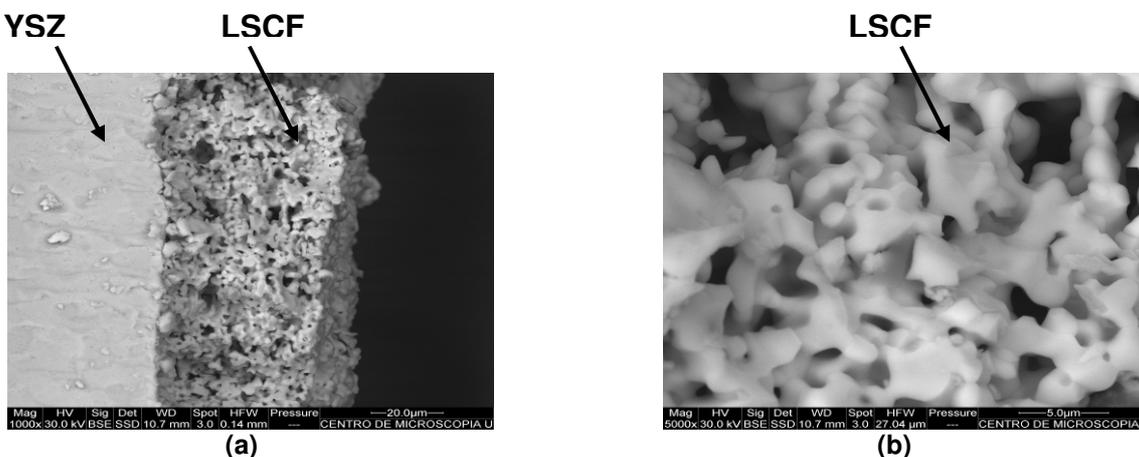


Figura 5.42: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 34 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 34 (b)

CAPITULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

A figura 5.43 apresenta a micrografia da interface YSZ/LSCF da célula 35. O filme possui espessura de aproximadamente 50 μm e porosidade aproximada de 27,82%. Os grãos possuem tamanho aproximado 0,9 μm e observa-se a formação de pequenos aglomerados. O filme apresenta-se com boa aderência ao YSZ e apresenta-se com espessura regular em toda a região analisada.

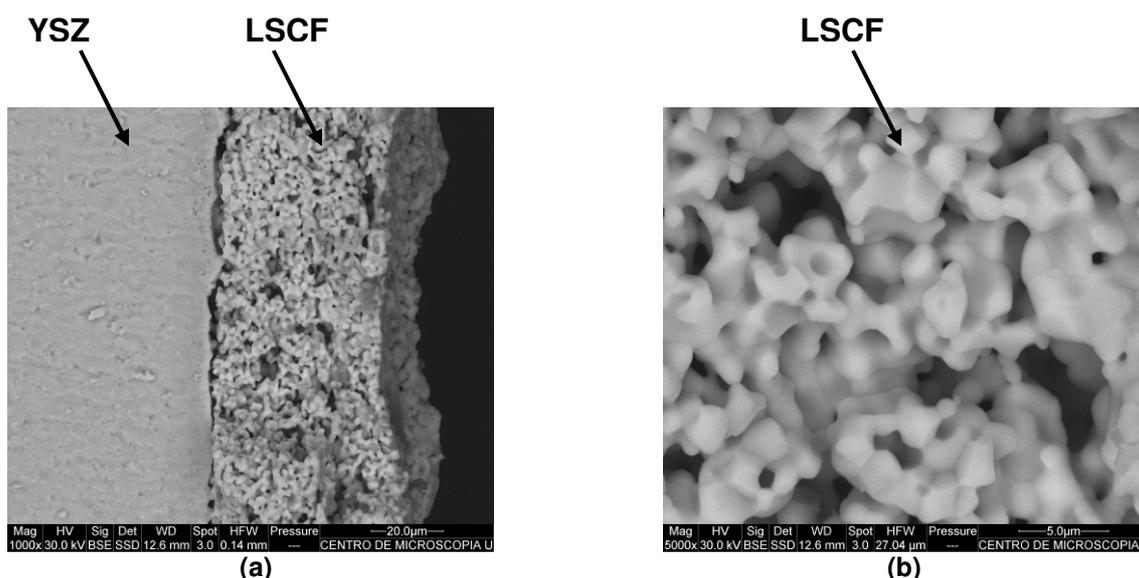


Figura 5.43: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 35 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 35 (b)

A microestrutura obtida encontra-se dentro das características encontradas na literatura. Por esta razão, a célula 35 foi selecionada para as medidas elétricas.

A figura 5.44 apresenta a micrografia da interface YSZ/LSCF da célula 36. O filme possui espessura de aproximadamente 50 μm , com porosidade aproximada de 16,84%. Os grãos possuem tamanho de aproximadamente 0,71 μm e observa-se a formação de grandes aglomerados. O filme apresenta-se com descolamento devido à baixa aderência ao YSZ. A espessura apresenta-se regular em toda a região analisada.

CAPITULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

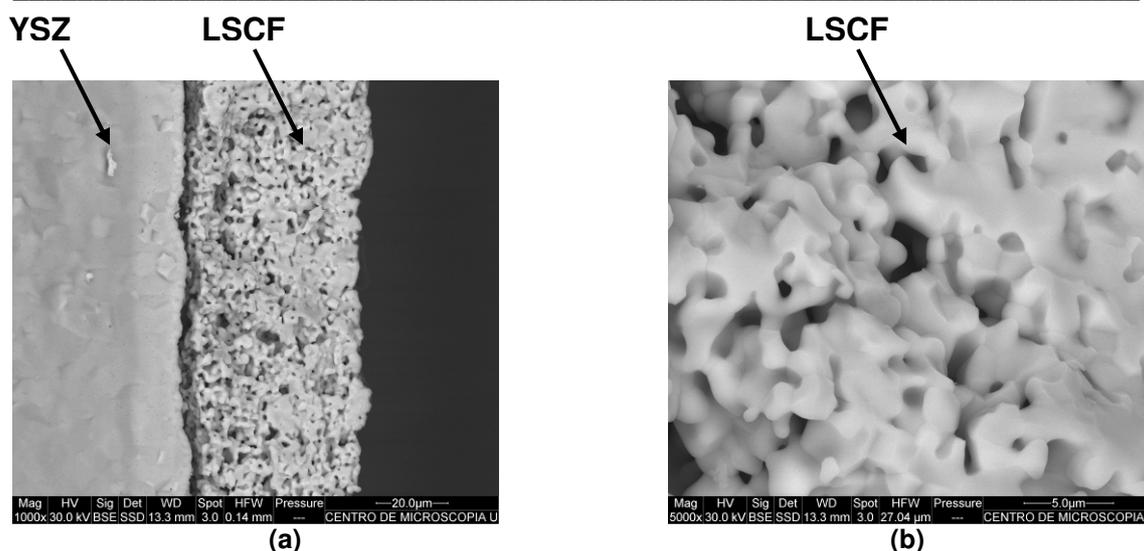


Figura 5.44: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 36 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 36 (b)

5.7.5 Tela com mesh de 175

A tabela 5.8 apresenta as variações dos parâmetros de serigrafia utilizados nas deposições com a tela de mesh 175 e a denominação adotada para cada célula produzida:

Tabela 5.8: Valores dos parâmetros variados e denominação das células produzidas com o mesh 175

Célula	Parâmetros Variados	
	Velocidade de Arraste (mm/seg)	Pressão das pás (bar)
37	25	1,5
38	55	1,5
39	85	1,5
40	25	2,5
41	55	2,5
42	85	2,5
43	25	3,5
44	55	3,5
45	85	3,5

A figura 5.45 apresenta a micrografia da interface YSZ/LSCF da célula 37. O filme possui espessura de aproximadamente 28 μm, abaixo do desejado, com porosidade aproximada de 5,16%. Os grãos possuem tamanho de aproximadamente 0,51 μm e observa-se a formação de grandes aglomerados. O filme apresenta-se com descolamento em algumas regiões, devido à baixa

CAPITULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

aderência ao YSZ. A espessura apresenta-se regular em toda a região analisada.

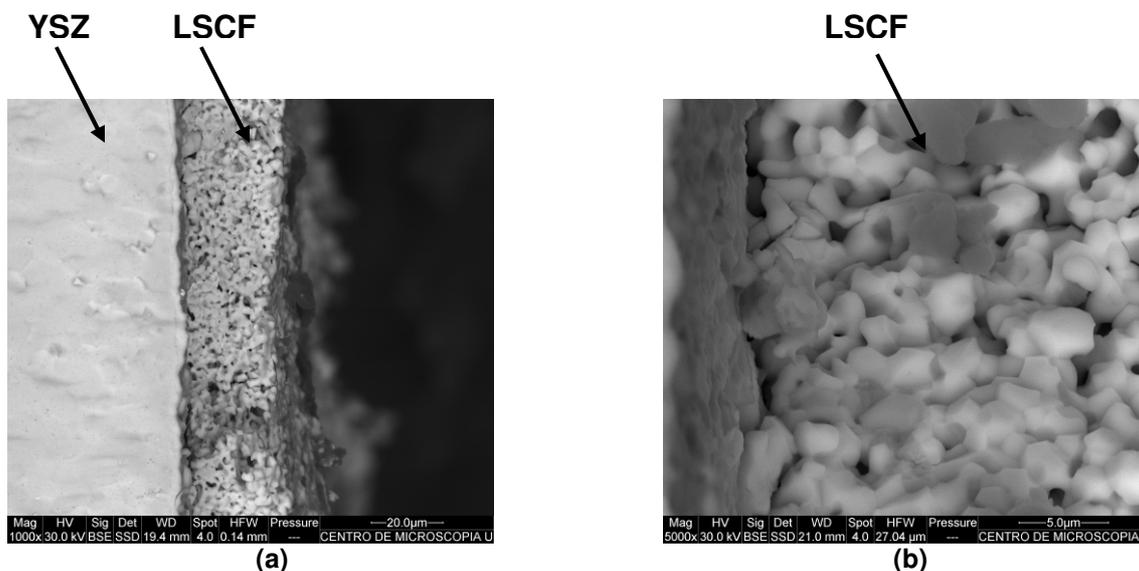


Figura 5.45: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 37 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 37 (b)

A figura 5.46 apresenta a micrografia da interface YSZ/LSCF da célula 38. O filme possui espessura de aproximadamente 27 μm , abaixo do desejado, com porosidade aproximada de 5,72%. Os grãos possuem tamanho de aproximadamente 0,64 μm e observa-se a formação de grandes aglomerados. O filme apresenta boa aderência ao YSZ e sua espessura apresenta irregularidades dentro da região analisada.

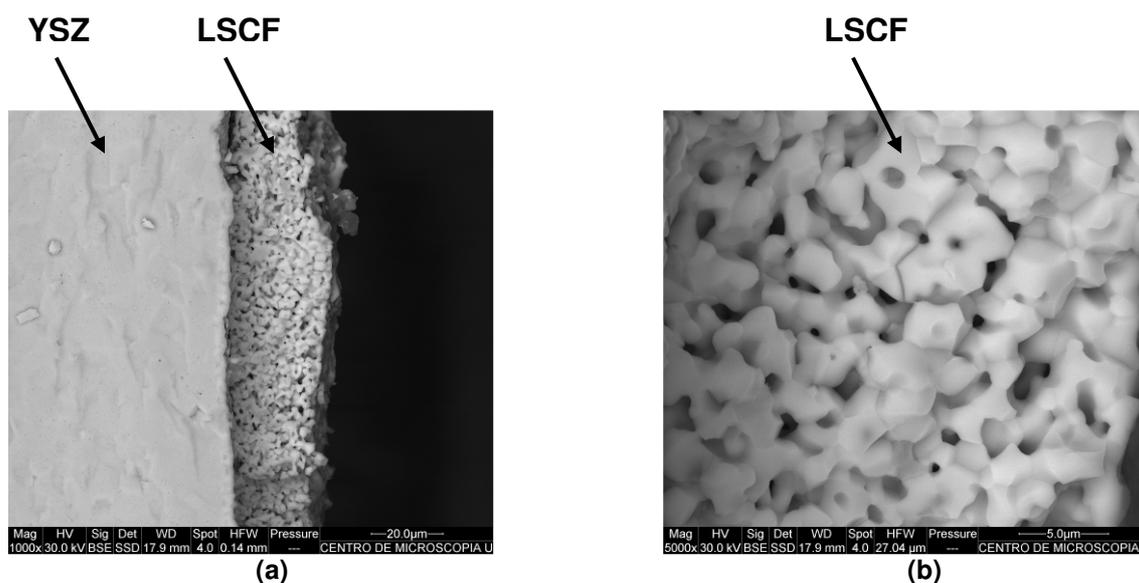


Figura 5.46: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 38 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 38 (b)

CAPITULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

A figura 5.47 apresenta a micrografia da interface YSZ/LSCF da célula 39. O filme possui espessura de aproximadamente 34 μm , abaixo do desejado, com porosidade aproximada de 4,76%. Os grãos possuem tamanho de aproximadamente 0,88 μm e observa-se a formação de grandes aglomerados. O filme apresenta, em algumas regiões, descolamento devido a baixa aderência ao YSZ. A espessura apresenta-se regular dentro de toda a região analisada.

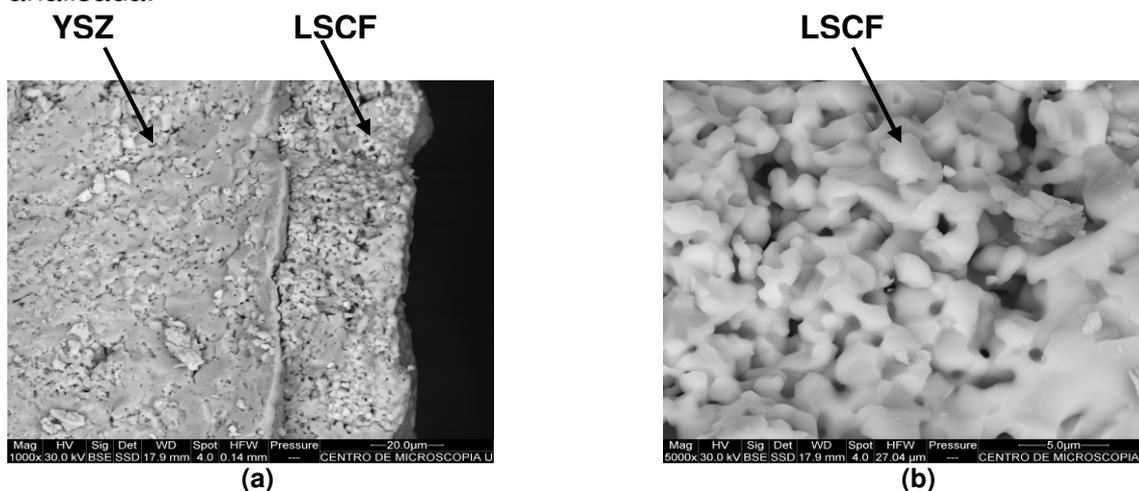


Figura 5.47: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 39 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 39 (b)

A figura 5.48 apresenta a micrografia da interface YSZ/LSCF da célula 40. O filme possui espessura de aproximadamente 27 μm , abaixo do desejado, com porosidade aproximada de 5,06%. Os grãos possuem tamanho de aproximadamente 0,65 μm e observa-se a formação de grandes aglomerados. O filme apresenta-se com boa aderência ao YSZ e sua espessura apresenta-se regular em toda a região analisada.

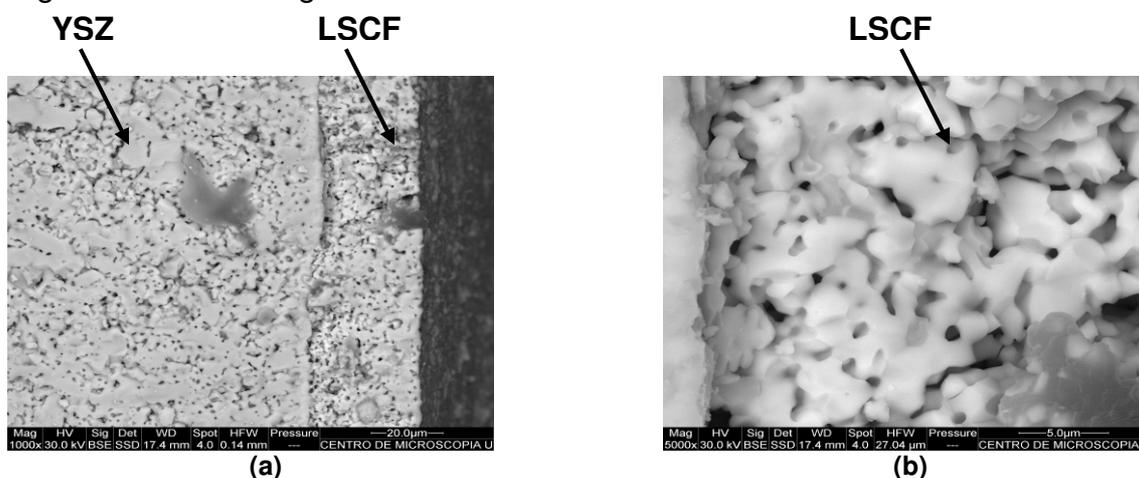


Figura 5.48: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 40 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 40 (b)

CAPITULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

A figura 5.49 apresenta a micrografia da interface YSZ/LSCF da célula 41. O filme apresenta espessura de aproximadamente 34 μm , abaixo do desejado, com porosidade aproximada de 4,01 %. Os grãos possuem tamanho de aproximadamente 0,58 μm e observa-se a formação de grandes aglomerados. O filme apresenta-se com boa aderência ao YSZ, porém sua espessura apresenta-se com irregularidades dentro da região analisada.

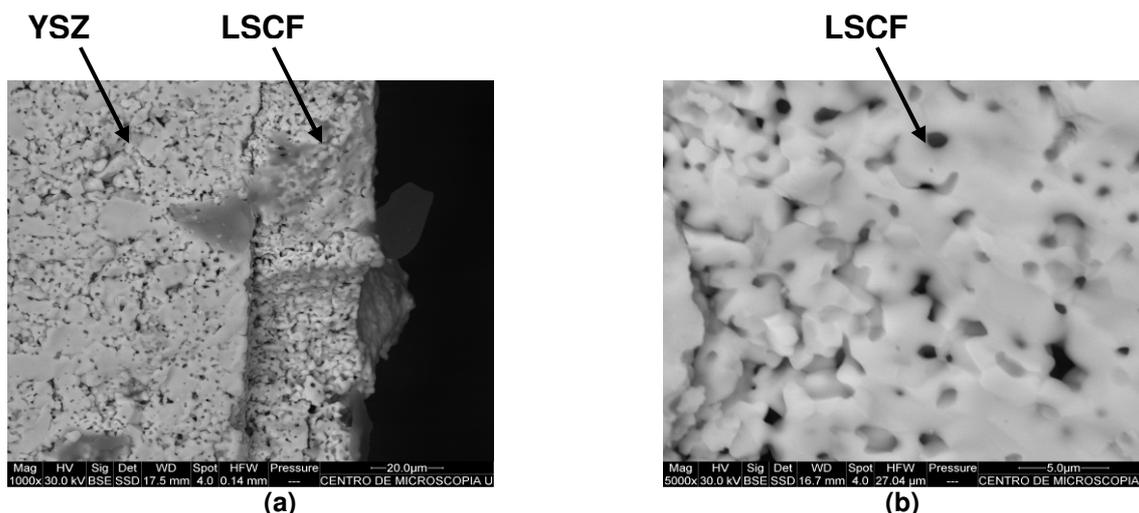


Figura 5.49: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 41 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 41 (b)

A figura 5.50 apresenta a micrografia da interface YSZ/LSCF da célula 42. O filme apresenta espessura de aproximadamente de 29 μm , abaixo do desejado, com porosidade aproximada de 10,01%. Os grãos possuem tamanho de aproximadamente 0,81 μm e observa-se a formação de grandes aglomerados. O filme apresenta-se com boa aderência ao YSZ, porém sua espessura apresenta-se bastante irregular dentro da região analisada.

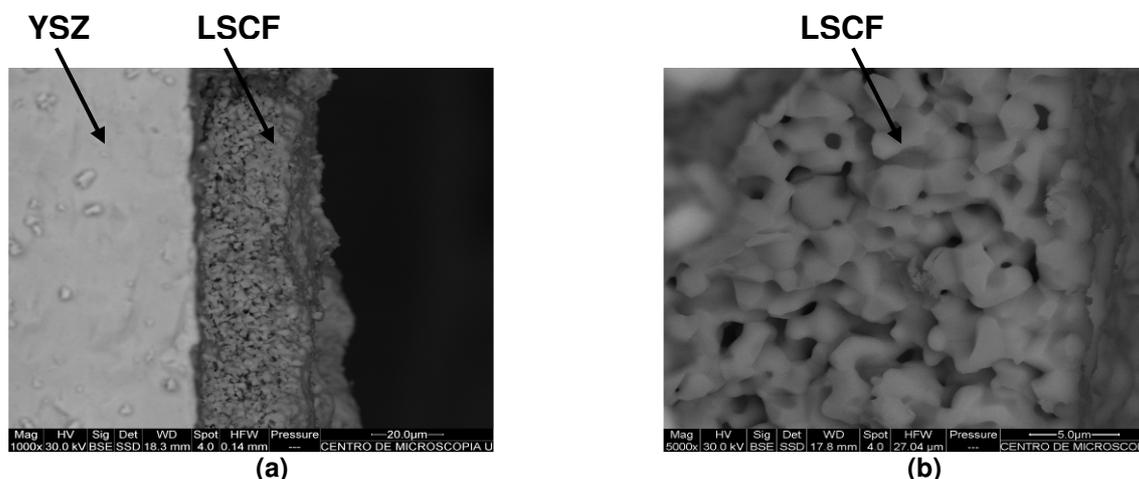


Figura 5.50: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 42 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 42 (b)

CAPITULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

A figura 5.51 apresenta a micrografia da interface YSZ/LSCF da célula 43. O filme possui espessura de aproximadamente 23 μm , abaixo do desejado, com porosidade aproximada de 10,6%. Os grãos possuem tamanho de aproximadamente 0,78 μm e observa-se a formação de grandes aglomerados. O filme apresenta descolamento em algumas regiões devido à baixa aderência ao YSZ. A espessura apresenta-se bastante irregular dentro da região analisada.

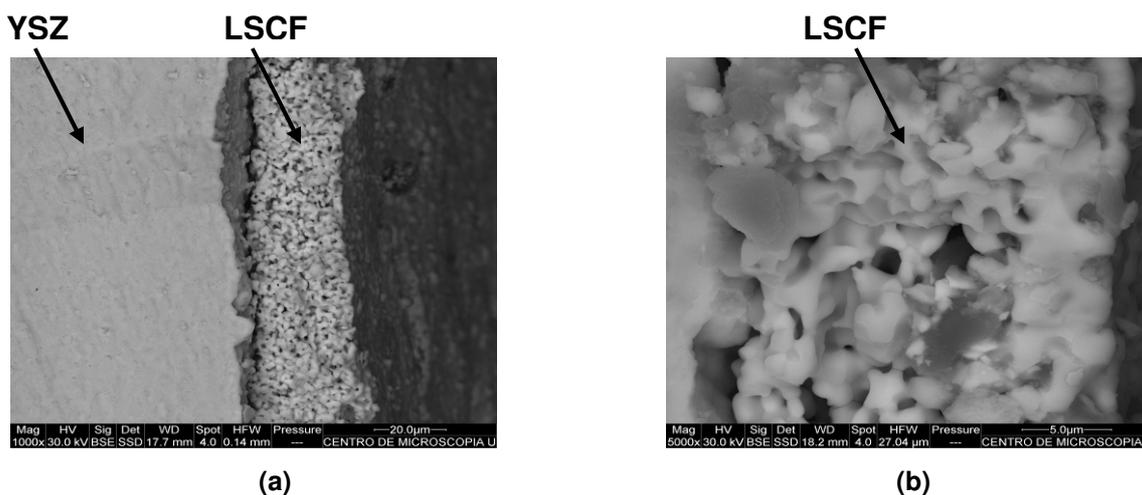


Figura 5.51: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 43 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 43 (b)

A figura 5.52 apresenta a micrografia da interface YSZ/LSCF da célula 44. O filme possui espessura de aproximadamente 28 μm , abaixo do esperado, com porosidade aproximada de 6,42%. Os grãos possuem tamanho de aproximadamente 0,67 μm e observa-se a formação de grandes aglomerados. O filme apresenta-se com boa aderência ao YSZ, porém sua espessura apresenta-se bastante irregular dentro da região analisada.

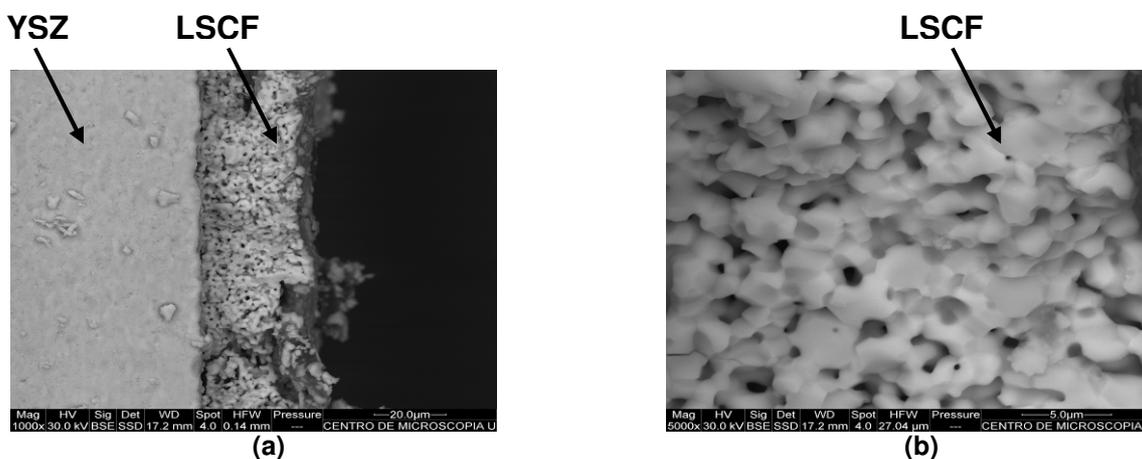


Figura 5.52: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 44 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 44 (b)

CAPITULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

A figura 5.53 apresenta a micrografia da interface YSZ/LSCF da célula 45. O filme possui espessura de aproximadamente 21 μm , abaixo do desejado, com porosidade aproximada de 5,98%. Os grãos possuem tamanho de aproximadamente 0,55 μm e observa-se a formação de grandes aglomerados. O filme apresenta descolamento em algumas regiões, devido à baixa aderência ao YSZ. A espessura do filme apresenta-se bastante irregular dentro da região analisada.

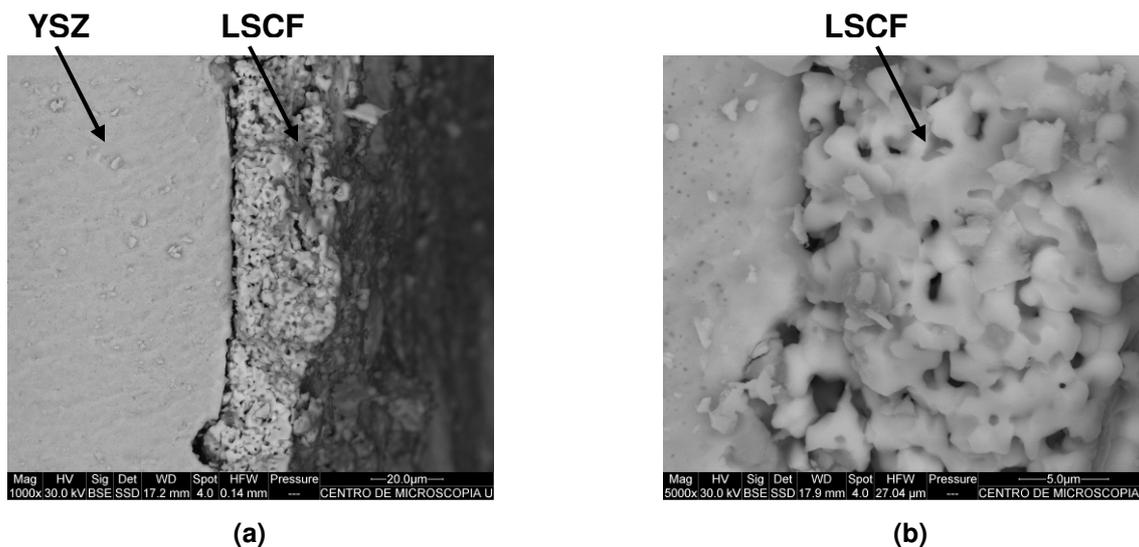


Figura 5.53: Micrografia eletrônica de varredura da interface YSZ/LSCF da célula 45 (a) e do filme de LSCF depositado na célula 45 (b)

5.7.6 Reação entre LSCF e YSZ

A alta temperatura observa-se a ocorrência de reação química entre o LSCF e o YSZ, formando uma fase isolante de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ entre os dois materiais. Esta fase impede a passagem da corrente, aumentando consideravelmente a resistência elétrica da célula. A imagem 5.54 apresenta uma comparação entre uma pastilha de YSZ com filme de LSCF depositado e a mesma pastilha após o descolamento do filme.

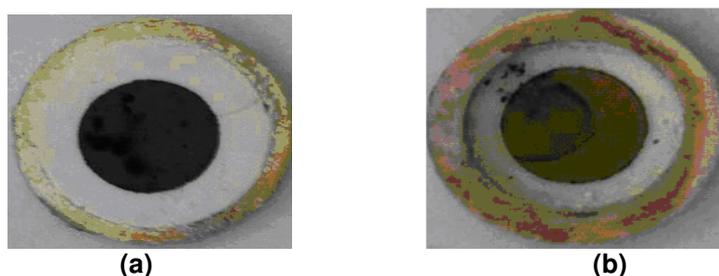


Figura 5.54: Comparação entre um filme de LSCF depositado sobre uma pastilha de YSZ (a) e uma pastilha de YSZ após o descolamento do filme (b)

CAPITULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para comparação, a figura 5.55 apresenta as micrografias da superfície de uma pastilha de YSZ pura, de uma pastilha de CGO pura, de um filme de LSCF depositado sobre a pastilha de YSZ e da fase formada após o descolamento do filme de LSCF da pastilha de YSZ.

Através das micrografias, percebe-se facilmente a diferença entre as superfícies dos materiais, o que confirma a formação de uma camada intermediária na célula produzida com YSZ. Na célula produzida com CGO não ocorre descolamento do filme de LSCF e mesmo arrancando o filme não é observada a formação de nenhuma fase intermediária.

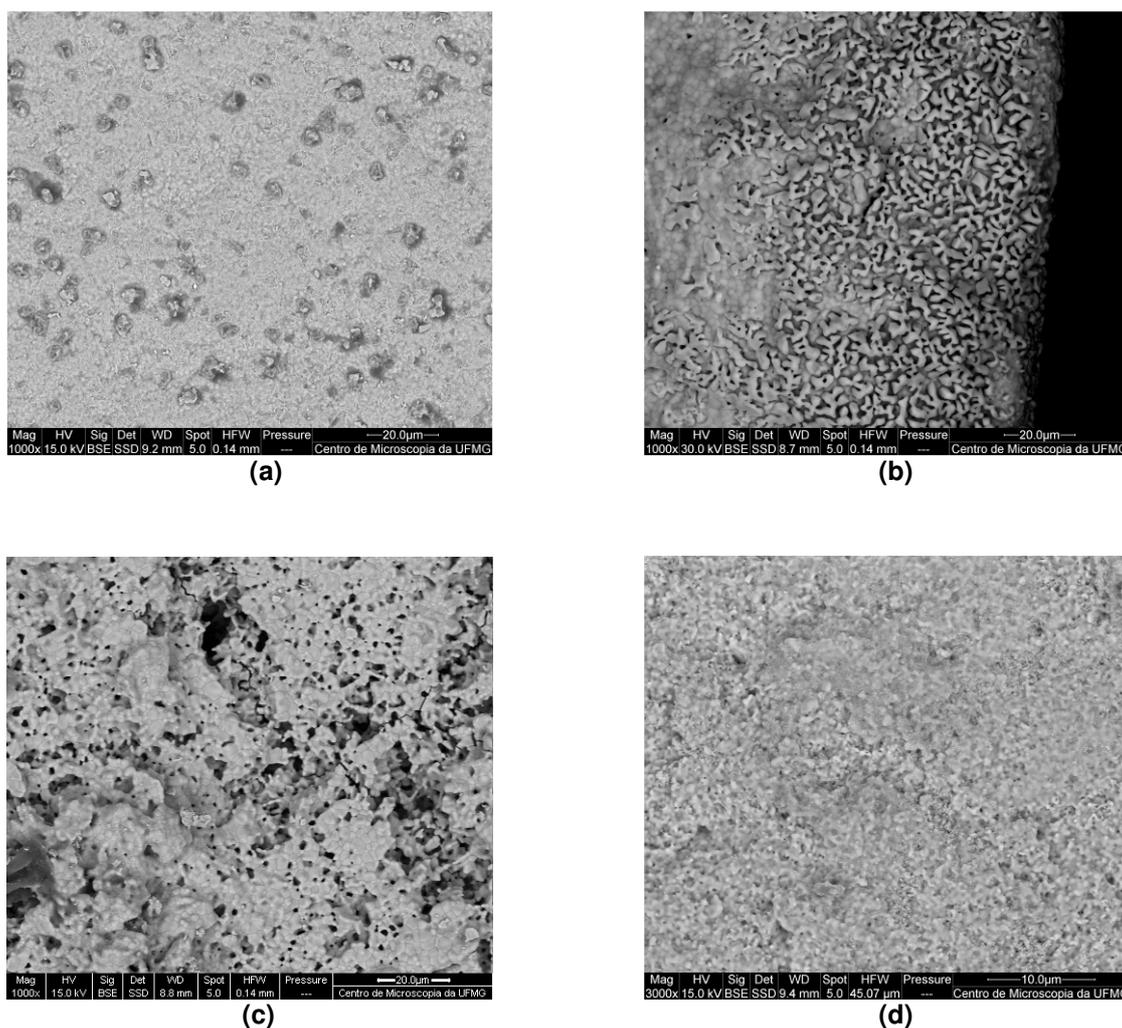


Figura 5.55: Micrografia eletrônica de varredura da superfície de uma pastilha de YSZ pura (a), de uma pastilha de CGO pura (b), de um filme de LSCF depositado (c) e da fase formada entre LSCF e YSZ (d)

CAPITULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.8 Medidas Eléctroquímicas

Após a confecção das células, é importante que se faça um estudo sobre o seu desempenho eléctrico. Neste estudo, verifica-se a resistência eléctrica da célula produzida e a densidade de potência fornecida durante seu funcionamento. A resistência foi medida por espectroscopia de impedância electroquímica (EIE) e a densidade de potência foi obtida a partir de voltametria linear.

Baseado na microestrutura (espessura, porosidade, tamanho de grão e aderência) dos filmes de LSCF produzidos, foram seleccionadas 6 células para as medidas eléctricas, sendo 4 células consideradas como melhores resultados e 2 células consideradas como piores resultados. As considerações foram feitas a partir dos valores observados na literatura.

A tabela 5.9 apresenta, em ordem de selecção, a relação das células seleccionadas para as medidas eléctricas, os parâmetros de serigrafia utilizados na deposição dos filmes e as características dos filmes obtidos.

Tabela 5.9: Células seleccionadas para medidas eléctricas, parâmetros utilizados na deposição dos filmes e características microestruturais do filme depositado

Célua	Mesh (fios/pol)	Pressão de arraste (bar)	Velocidade das pás (mm/seg)	Espessura do filme (μm)	Porosidade do filme (%)	Tamanho dos grãos (μm)	Aderência do filme
35	225	3,5	55	50	27,82	0,90	boa
28	225	1,5	25	56	30,48	0,83	boa
29	225	1,5	55	54	16,46	0,90	boa
19	275	1,5	25	49	27,87	0,90	boa
01	325	1,5	25	22	8,75	2,00	boa
45	175	3,5	85	21	5,98	0,55	descolado

5.8.1 Medidas eléctricas em células LSCF/YSZ/Pt

Os filmes de LSCF depositados sobre as pastilhas de YSZ foram analisados por medidas de impedância e voltametria linear. Todas as medidas foram realizadas sob atmosfera de gases N_2 , O_2 e H_2 . Os resultados obtidos foram muito diferentes dos valores encontrados na literatura. Observou-se também que os filmes de LSCF, após certo tempo e em fluxos altos de gases, se descolavam da pastilha de YSZ e perdiam o contacto eléctrico.

CAPITULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

A figura 5.56 apresenta o diagrama de impedância no plano Nyquist da célula 28, corrigida pelo branco do sistema (extraída a resistência dos cabos do equipamento) e pela área pintada dos eletrodos, medida a 900°C sob fluxo de 50 mL/min de N₂, 120 mL/min de O₂ e 85 mL/min de H₂. A partir do diagrama, pode-se observar que a célula possui alta resistência elétrica, atribuída às características não favoráveis desta célula como o eletrólito muito espesso e o descolamento do filme durante a medida. Outro fator ao qual pode se atribuir a alta resistência é a reação entre o LSCF e o YSZ, formando uma camada isolante entre os dois materiais.

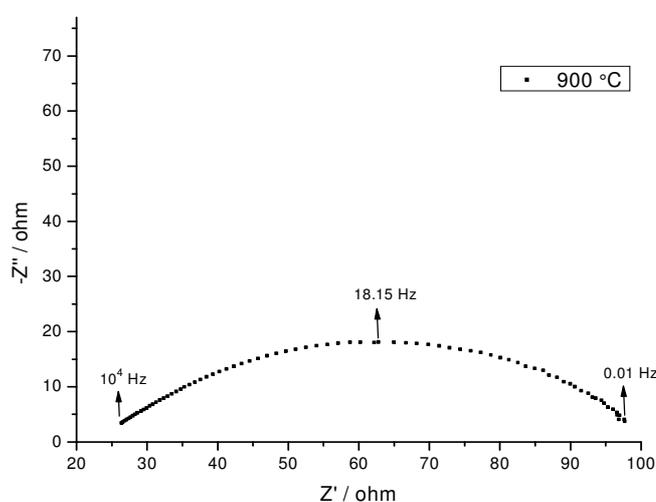


Figura 5.56: Diagrama de impedância no plano Nyquist da célula 28 (LSCF/YSZ/Pt)

A figura 5.57 apresenta o circuito elétrico melhor adaptado ao diagrama de impedância. O circuito foi obtido com auxílio do programa Z-view (Scibiner Associates Inc, Southem Pines NC). O programa também possibilitou a quantificação dos elementos de circuito, conforme descrito na tabela 5.10.

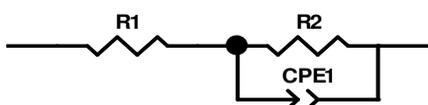


Figura 5.57: Circuito equivalente obtido para a célula 28 (LSCF/YSZ/Pt)

Tabela 5.10: Parâmetros da simulação do diagrama de impedância da célula 28 (LSCF/YSZ/Pt)

Elemento	Valor
R1 / Ω	23.72
Q (CPE1) / $F.s^{n-1}$	4.52E-04
n1	0.56
R2 / Ω	78.86

CAPITULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

A figura 5.58 apresenta a curva de densidade de potência obtida para a célula 28 a 900°C. Observa-se que essa célula apresentou densidade de potência muito baixa, cerca de 0,34 mW.cm⁻². A baixa densidade de potência já era esperada, uma vez que as características da célula produzida não estão favoráveis para um bom desempenho eletroquímico.

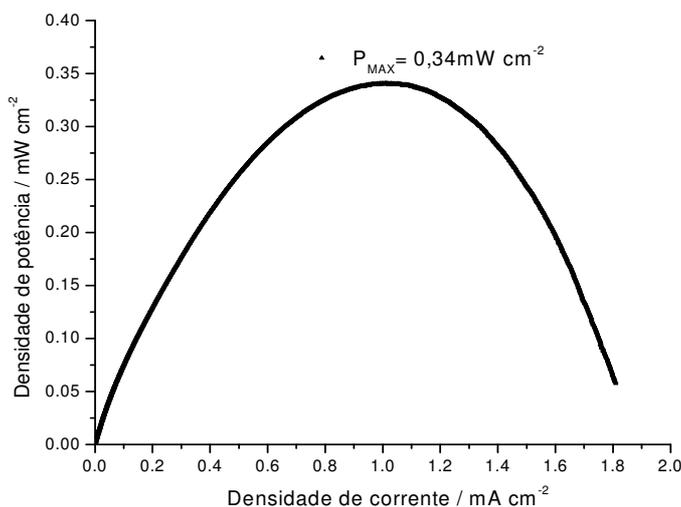


Figura 5.58: Densidade de potência a 900°C da célula 28 (LSCF/YSZ/Pt)

As demais células utilizando YSZ como eletrólito apresentaram os mesmos comportamentos, sendo o melhor desempenho obtido com a célula 28. Desta forma, para a abordagem dada neste trabalho, o YSZ não funciona como um bom eletrólito e impossibilita avaliar a influência das mudanças realizadas no catodo sobre o desempenho eletroquímico das células. Como com o eletrólito de CGO não foram observados problemas em relação à aderência do filme, descolamento e formação de fase isolante entre os materiais, optou-se por utilizar o eletrólito de CGO nas medidas elétricas das células selecionadas.

5.8.2 Medidas elétricas em células LSCF/CGO/Pt

Os filmes de LSCF depositados sobre as pastilhas de CGO foram analisados por medidas de impedância e voltametria linear. As medidas foram realizadas nas temperaturas de 600, 700 e 800°C e as células selecionadas foram submetidas à atmosfera de H₂, N₂ e O₂, simulando o funcionamento da

CAPITULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

ilha. A tabela 5.11 apresenta os fluxos de gases utilizados nas medidas elétricas.

Tabela 5.11: Fluxos de gases utilizado nas medidas elétricas das células LSCF/CGO/Pt

Gás	Fluxo 1 (mL/min)	Fluxo 2 (mL/min)	Fluxo 3 (mL/min)
O ₂	50,00	50,00	120,00
H ₂	10,00	40,00	85,00
N ₂	50,00	50,00	50,00

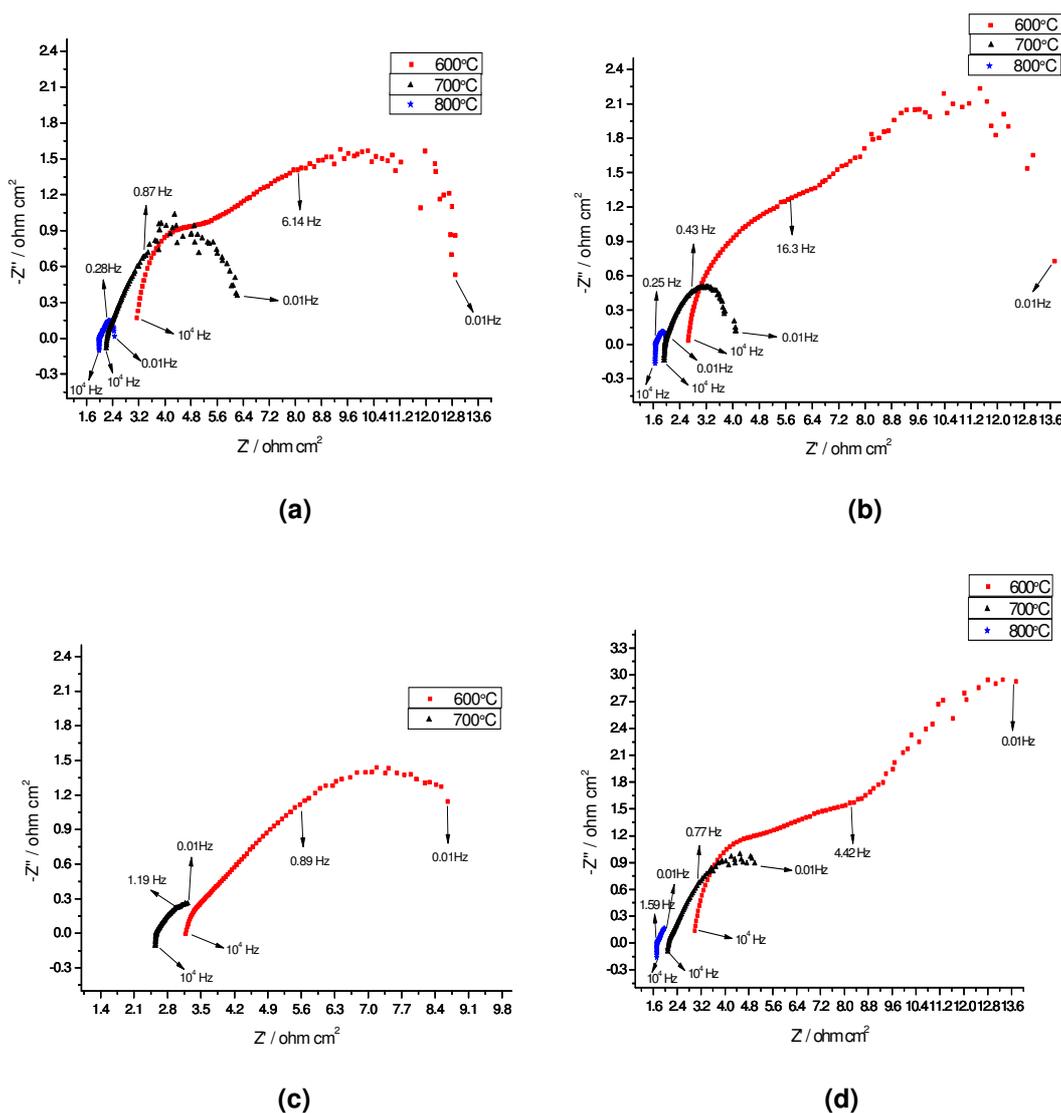
a) medidas no fluxo 1

A figura 5.59 apresenta os diagramas de impedância no plano Nyquist das células selecionadas, corrigido pelo branco do sistema e pela área pintada dos eletrodos. A partir do diagrama pode-se observar que a resistência de polarização do catodo diminui à medida que a temperatura aumenta. A diminuição da resistência de polarização pode ser atribuída ao aumento da cinética das reações que ocorrem no catodo com o aumento da temperatura. Em altas frequências, observa-se em todas as células que a resistência do eletrólito de CGO apresenta uma pequena variação, fato este que pode ser atribuído à diferença na área de recobrimento do eletrodo em cada célula. Um recobrimento ruim, reduz o contato entre o eletrodo e o eletrólito, o que acarreta um aumento da resistência em altas frequências. Observa-se também que a resistência em alta frequência apresenta grande diminuição quando a temperatura é superior a 600°C. Em altas frequências, além da área de recobrimento do eletrodo, pode-se considerar a contribuição do LSCF para a condutividade na interface LSCF/CGO, o que possibilita atribuir a grande diferença observada ao fato de que o LSCF não é bom condutor em baixas temperaturas.

b) medidas no fluxo 2

O comportamento das células no fluxo 2 apresentou algumas modificações comparadas ao fluxo 1. Observa-se que a 600°C a resistência de polarização aumentou em relação ao fluxo 1. Este aumento pode estar associado às reações de adsorção dissociativa do oxigênio³⁷. Não foi possível medir a célula 28 a 800°C, pois o filme se descolou do eletrólito durante a medida em todas as tentativas. Observa-se grande redução na resistência de polarização da célula 29 a 800°C, que pode ser atribuída ao aumento da cinética das reações no eletrodo de platina.

A figura 5.60 apresenta os diagramas no plano Nyquist, corrigido pelo branco do sistema e pela área pintada dos eletrodos, para as células selecionadas.



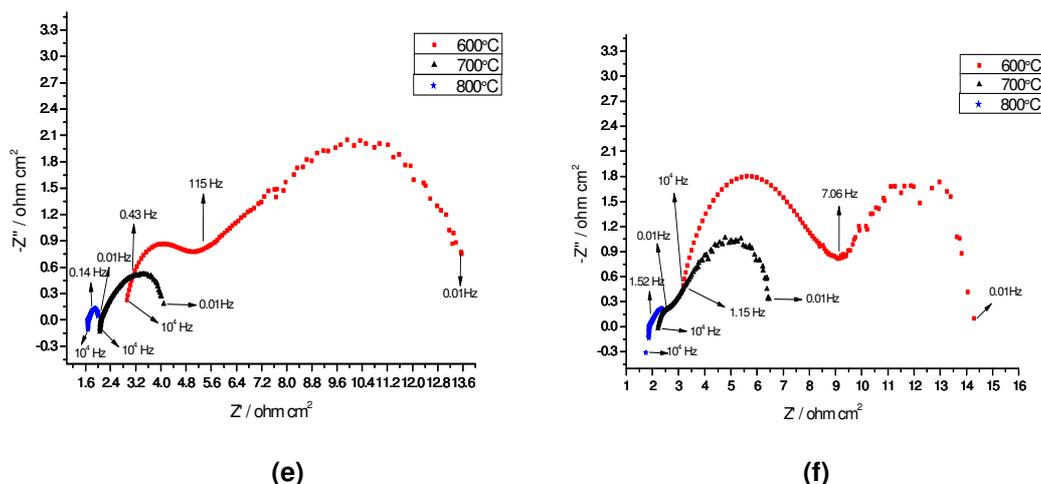


Figura 5.60: Diagramas de impedância no plano Nyquist das células (LSCF/CGO/Pt) 01 (a), 19 (b), 28 (c), 29 (d), 35 (e) e 45 (f) medidos a 600, 700 e 800°C com fluxo de 40 mL de H₂, 50 mL de N₂ e 50 mL de O₂

c) medidas no fluxo 3

As medidas no fluxo 3 se demonstraram análogas às medidas no fluxo 2. A 600°C observa-se que, mesmo aumentando o fluxo de gases, a resistência do eletrólito ainda continua alta, ou seja, a condutividade baixa do LSCF nesta temperatura ainda é o fator predominante. A resistência de polarização do catodo também continua com valores elevados a 600°C, possivelmente associados às limitações da difusão dos gases nos eletrodos de platina e LSCF e à baixa cinética das reações nesta temperatura. A 700°C e a 800°C não se observou mudanças significativas na resistência do eletrólito comparado ao fluxo 2. A resistência de polarização apresentou redução significativa nas temperaturas de 700 e 800°C. Esta redução pode ser associada ao aumento da cinética das reações nestas temperaturas. Assim como no fluxo 2, não foi possível medir a célula 28 a 800°C, pois ela também sofreu descolamento do filme de LSCF em todas as tentativas durante a medida.

A figura 5.61 apresenta os diagramas no plano Nyquist, corrigido pelo branco do sistema e pela área pintada dos eletrodos, para as células selecionadas.

CAPITULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

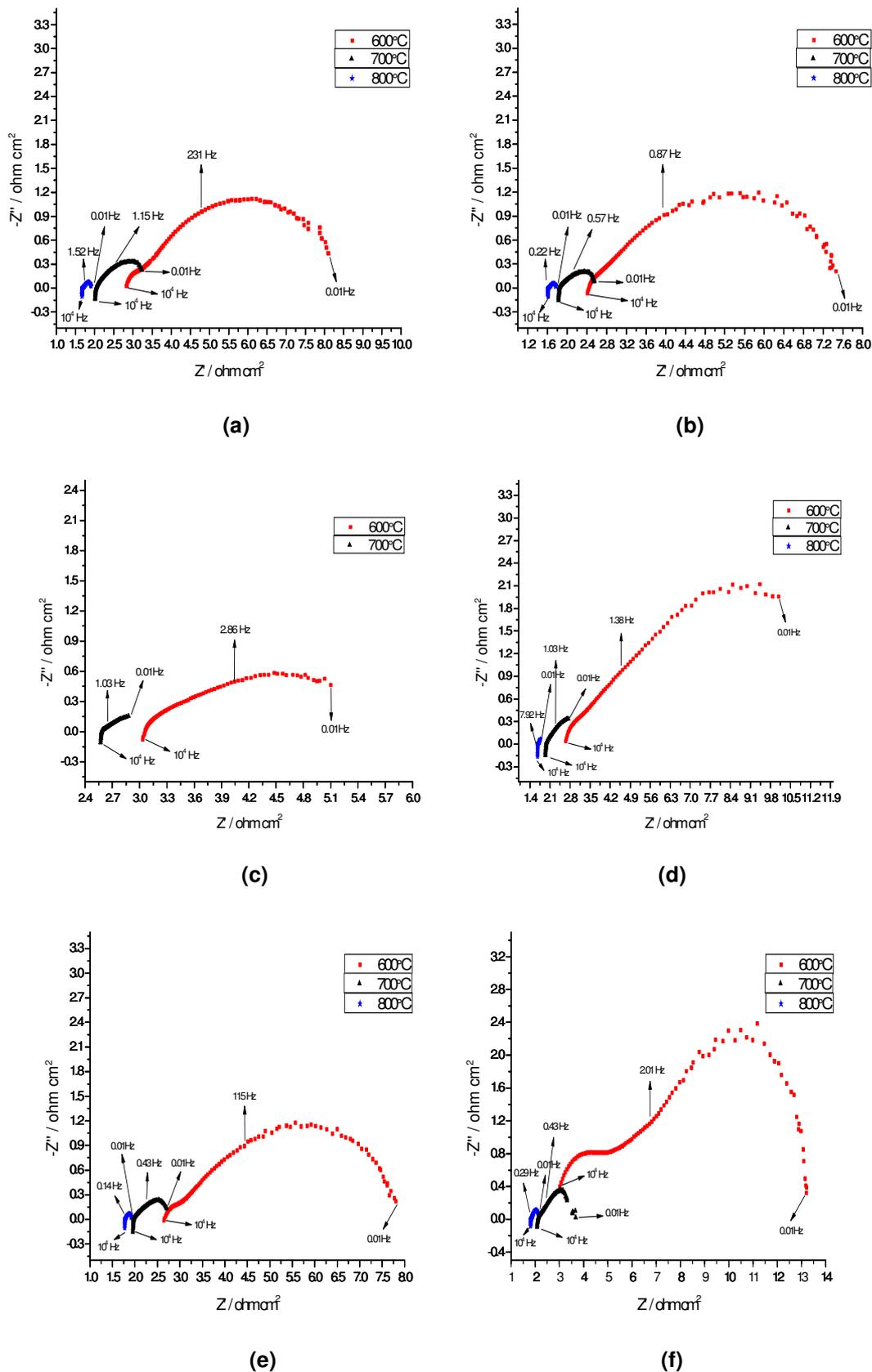


Figura 5.61: Diagramas de impedância no plano Nyquist das células (LSCF/CGO/Pt) 01 (a), 19 (b), 28 (c), 29 (d), 35 (e) e 45 (f) medidos a 600, 700 e 800°C com fluxo de 40 mL de H_2 , 50 mL de N_2 e 50 mL de O_2

CAPITULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

A tabela 5.12 apresenta o circuito equivalente que melhor representa as impedâncias das células selecionadas. O circuito foi obtido a partir de ajuste utilizando o programa Z-View.

Tabela 5.12: Circuito equivalente obtido na impedância das células selecionadas

Fluxo	Célula	Circuito Equivalente		
		600°C	700°C	800°C
1	01			
	19			
	28			
	29			
	35			
	45			
2	01			
	19			
	28			não foi possível medir
	29			
	35			
	45			
3	01			
	19			
	28			não foi possível medir
	29			
	35			
	45			

CAPITULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

As tabelas 5.13, 5.14 e 5.15 apresentam a quantificação dos elementos de circuito obtidos a partir do ajuste no programa Z-View. Todos os valores apresentam erro menor que 10%.

Tabela 5.13: Parâmetros de simulação dos diagramas de impedância a 600°C

Fluxo	Célula	Elementos de circuito medidos a 600°C							
		L1 / H	R1 / Ω	R2 / Ω	CPE 2 / F.s ⁿ⁻¹	n2	R3 / Ω	CPE 3 / F.s ⁿ⁻¹	n3
1	01	-	3.132	2.072	3.28E-04	0.908	1.144	0.109	0.566
	19	4.82E-06	2.449	3.637	3.83E-03	0.638	-	-	-
	28	-	3.022	6.162	2.47E-03	0.081	-	-	-
	29	-	2.991	6.189	6.09E-04	0.792	-	-	-
	35	-	2.923	3.437	2.24E-04	0.905	2.471	0.228	0.471
	45	-	2.852	5.205	1.45E-03	0.659	-	-	-
2	01	-	2.846	1.641	1.06E-03	0.759	10.750	0.059	0.367
	19	-	2.487	2.533	6.69E-03	0.608	12.090	0.091	0.417
	28	-	3.044	10.150	0.095	0.345	-	-	-
	29	-	2.694	4.007	3.36E-03	0.595	14.860	0.086	0.451
	35	-	2.711	2.087	6.51E-04	0.755	10.640	0.074	0.439
	45	-	2.810	5.740	5.53E-04	0.709	6.7280	0.137	0.568
3	01	-	2.486	5.244	0.248	0.201	3.007	0.104	0.578
	19	9.96E-07	2.430	5.733	0.086	0.466	-	-	-
	28	1.60E-06	2.942	3.897	0.233	0.342	-	-	-
	29	-	2.408	3.975	0.061	0.347	6.641	0.127	0.611
	35	-	2.615	0.493	0.019	0.563	5.132	0.109	0.526
	45	-	2.201	4.652	7.86E-03	0.424	7.100	0.076	0.662

Tabela 5.14: Parâmetros de simulação dos diagramas de impedância a 700°C

Fluxo	Célula	Elementos de circuito medidos a 700°C							
		L1 / H	R1 / Ω	R2 / Ω	CPE 2 / F.s ⁿ⁻¹	n2	R3 / Ω	CPE 3 / F.s ⁿ⁻¹	n3
1	01	-	2.17	1.165	4.47E-04	0.911	0.948	0.125	0.493
	19	4.38E-06	1.722	0.324	1.92E-02	4.65	2.866	0.017	0.491
	28	2.77E-06	2.463	14.37	1.13E-01	0.282	-	-	-
	29	-	1.981	2.309	3.09E-03	0.674	-	-	-
	35	-	2.089	1.298	1.03E-03	0.803	3.862	0.089	0.442
	45	-	2.031	2.705	1.01E-02	0.515	-	-	-
2	01	1.37E-06	2.209	4.842	1.33E-01	0.451	-	-	-
	19	2.28E-06	1.926	2.578	3.06E-01	0.459	-	-	-
	28	2.44E-06	2.55	1.541	1.043	0.421	-	-	-
	29	1.56E-06	2.088	5.547	1.91E-01	0.419	-	-	-
	35	2.13E-06	2.072	2.902	4.05E-01	0.443	-	-	-
	45	-	2.217	0.566	8.31E-03	0.654	4.3280	0.119	0.538
3	01	2.31E-06	2.011	1.849	0.469	0.424	-	-	-
	19	2.47E-06	1.830	0.981	0.97	0.453	-	-	-
	28	2.36E-06	2.566	3.697	3.075	0.335	-	-	-
	29	2.42E-06	1.933	3.028	1.012	0.365	-	-	-
	35	2.46E-06	1.957	0.234	8.534	0.97	0.684	1.162	0.445
	45	1.37E-06	2.101	2.25	6.55E-01	0.357	-	-	-

CAPITULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tabela 5.15: Parâmetros de simulação dos diagramas de impedância a 800°C

Fluxo	Célula	Elementos de circuito medidos a 800°C							
		L1 / H	R1 / Ω	R2 / Ω	CPE 2 / F.s ⁿ⁻¹	n2	R3 / Ω	CPE 3 / F.s ⁿ⁻¹	n3
1	01	2.47E-06	2.22	1.676	5.02E-01	0.489	1.065	2.219	1.001
	19	2.26E-06	1.723	3.769	1.86E-01	0.434	-	-	-
	28	1.99E-06	2.809	5.341	9.09E-01	0.417	-	-	-
	29	1.73E-06	1.842	7.922	2.15E-01	0.413	-	-	-
	35	2.12E-06	1.805	3.177	3.99E-01	0.493	-	-	-
	45	1.90E-06	1.893	2.203	1.51E-01	0.384	-	-	-
2	01	2.64E-06	1.97	0.732	3.323	0.271	0.183	11.62	0.889
	19	2.66E-06	1.665	0.098	21.65	0.901	2.247	5.815	0.272
	28	-	-	-	-	-	-	-	-
	29	2.63E-06	1.714	0.295	3.125	0.335	0.515	8.305	0.816
	35	2.62E-06	1.68	0.205	5.24	0.343	0.191	15.13	0.999
	45	2.20E-06	1.860	0.366	4.719	0.868	0.5070	1.957	0.329
3	01	2.63E-06	1.663	0.151	3.345	0.308	0.123	16.25	0.974
	19	2.63E-06	1.607	0.107	7.481	0.3	0.087	28.59	0.018
	28	-	-	-	-	-	-	-	-
	29	2.66E-06	1.661	0.067	2.377	0.393	0.715	15.83	0.716
	35	2.49E-06	1.782	0.187	11.97	0.695	-	-	-
	45	2.12E-06	1.812	0.196	11.73	0.955	0.185	3.826	0.314

5.8.3 Medidas de potência

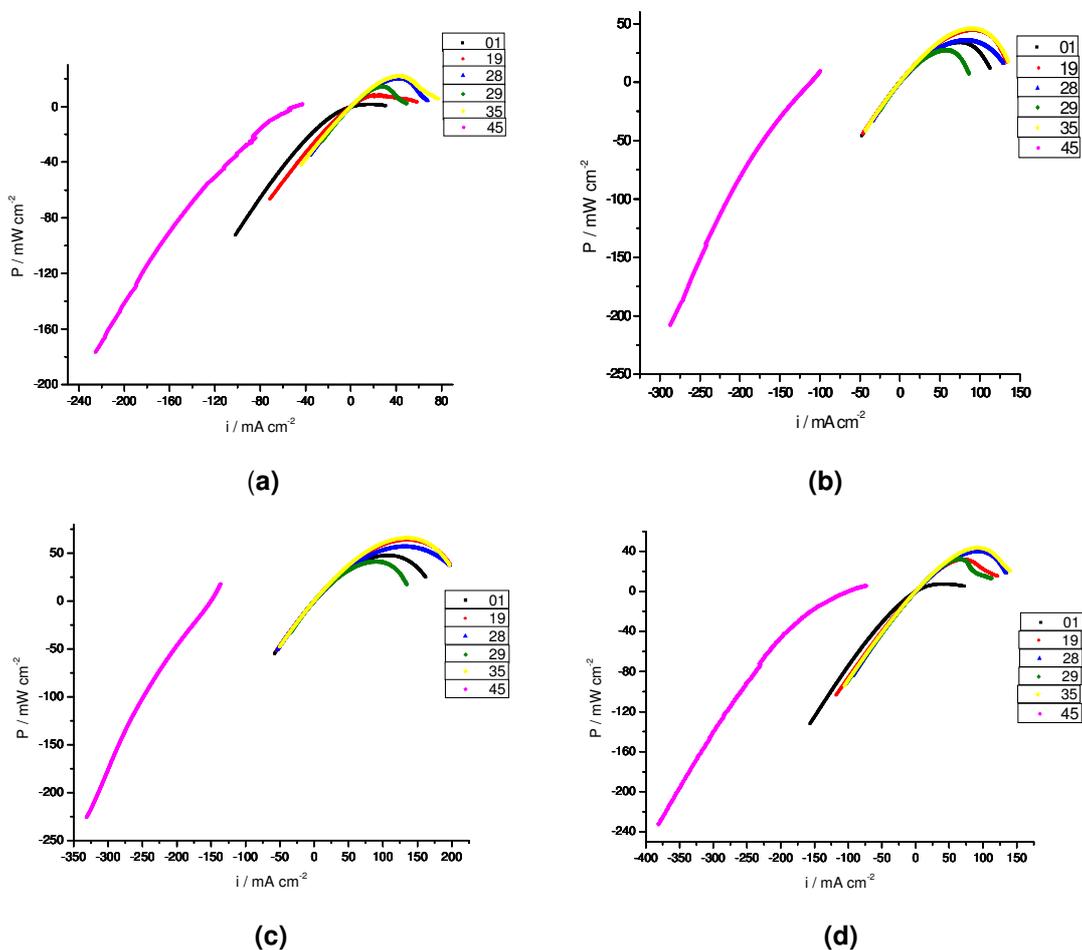
Após as medidas de impedância, determinou-se a densidade de potência das seis células nas três temperaturas trabalhadas e nos três fluxos de gases utilizados. A densidade de potência foi obtida a partir de voltametria linear, descontando-se o branco do equipamento e normalizando o resultado pela área da célula. As voltametrias foram realizadas em potenciostato da marca Autolab e os resultados tratados pelo programa GPES. O objetivo das medidas de densidade de potência é avaliar a eficiência elétrica das células produzidas e, junto dos demais testes realizados, somar informações que permitam concluir se as mudanças nos parâmetros de deposição do catodo por serigrafia realmente exercem influência no desempenho elétrico do catodo de LSCF.

A figura 5.62 apresenta as curvas de densidade de potência para as seis células a 600, 700 e 800°C, considerando os três fluxos de gases utilizados. Observa-se, como esperado, que as células 19, 28, 29 e 35 possuem o melhor desempenho elétrico, fornecendo as maiores potências em todas as medidas realizadas. A potência mais baixa foi fornecida pela célula 45, sendo de aproximadamente 2,0 mW.cm⁻² no fluxo mais baixo a 600°C e de aproximadamente 120 mW.cm⁻² no fluxo mais alto a 800°C. Apesar da potência alta obtida a 800°C, observou-se que o filme de LSCF se destruía em pouco

CAPITULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

tempo durante o funcionamento da célula. Este fato pode ser atribuído às próprias características desta célula (pequena espessura do filme de LSCF, baixa porosidade do filme, etc). É possível observar também que a célula 01 apresenta densidade de potência moderada a 600°C e que, à medida que a temperatura aumenta, a célula tem sua densidade de potência reduzida, fato este esperado uma vez que esta célula possui filme de LSCF com espessura bastante reduzida e porosidade muito abaixo do desejado ($\approx 25\%$). A célula 35 foi a que apresentou o melhor desempenho elétrico, fornecendo a maior potência em todas as medidas realizadas. A 800°C, a célula 35 forneceu densidade de potência máxima de aproximadamente 170 mW.cm^{-2} .

A célula 35 foi a que apresentou maior densidade de potência dentre as células já produzidas pelo grupo Lampac. Sua potência superou em aproximadamente 5 vezes a potência da célula FP/YSZ/FP-YSZ relatada no trabalho (**Santos, Jacqueline Amanda dos, 2011**) a qual apresentou densidade de potência de aproximadamente 34 mW.cm^{-2} .



CAPITULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

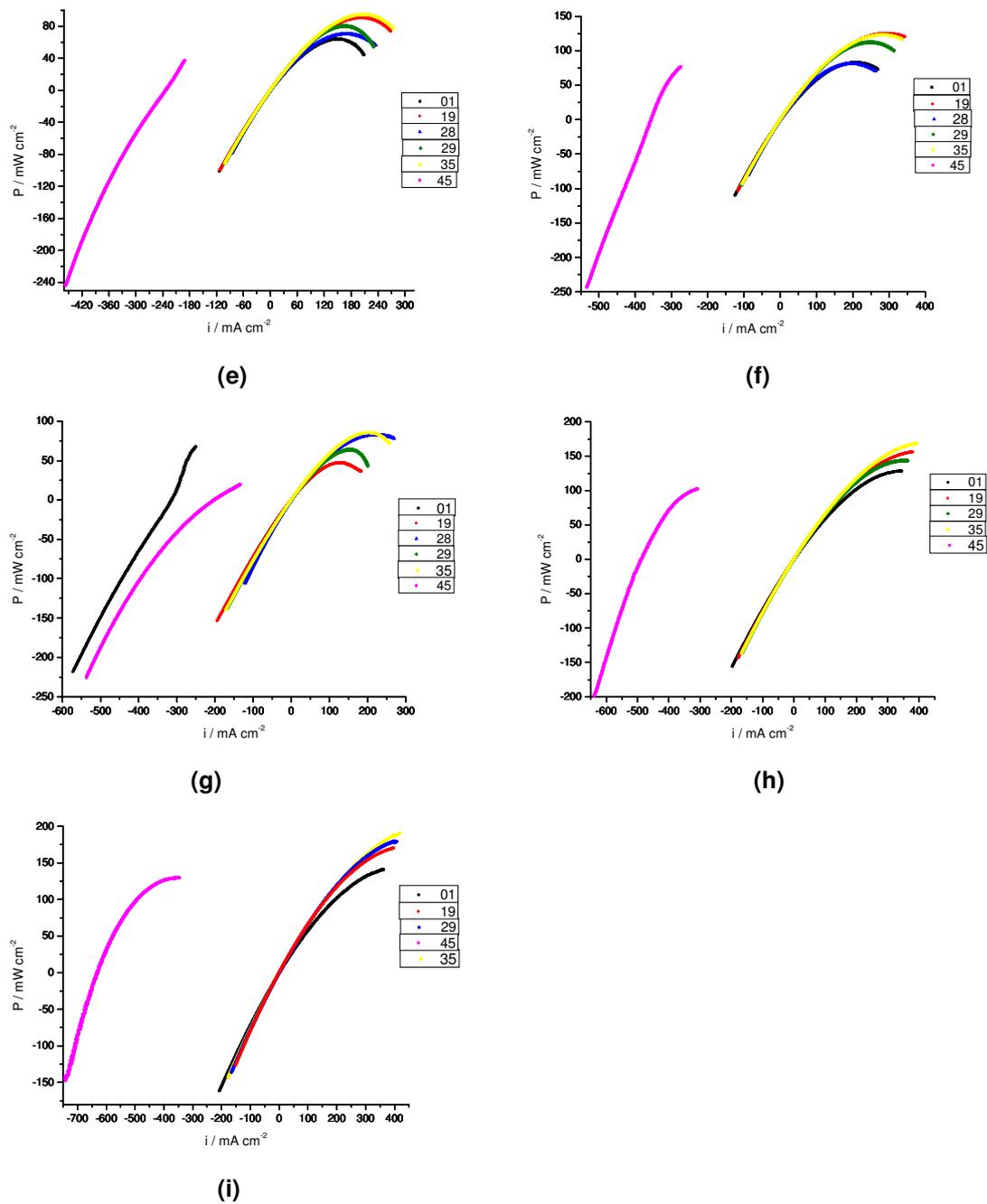


Figura 5.62: Densidade de potência em função da densidade de corrente para as seis células selecionadas, medidas a 600°C no fluxo 1 (a), 600°C no fluxo 2 (b), 600°C no fluxo 3 (c), 700°C no fluxo 1 (d), 700°C no fluxo 2 (e), 700°C no fluxo 3 (f), 800°C no fluxo 1 (g), 800°C no fluxo 2 (h) e 800°C no fluxo 3 (i)

CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES

A partir do trabalho desenvolvido foi possível obter com sucesso pó de LSCF na composição desejada e na fase cristalina perovskita. Em suspensão orgânica, o pó foi depositado por serigrafia e a variação dos parâmetros mesh da tela, pressão do rodo e velocidade de arraste da suspensão possibilitou a obtenção de 45 células diferentes que tiveram sua microestrutura avaliada por microscopia eletrônica de varredura, possibilitando a escolha de 6 células para as medidas elétricas. Foi possível avaliar o comportamento eletroquímico das 6 células selecionadas bem como medir sua densidade de potência durante seu funcionamento. As conclusões obtidas a partir das técnicas utilizadas são apresentadas a seguir:

A análise térmica foi fundamental para determinar as temperaturas utilizadas em todos os tratamentos térmicos deste trabalho. Através dela, também foi possível verificar a possibilidade de ocorrência de reações químicas indesejadas entre o LSCF e os materiais utilizados como eletrólito (YSZ e CGO).

A difração de raios-X mostrou que a rota Citrato utilizada para a síntese do LSCF foi adequada, obtendo-se a formação da fase cristalina desejada. Observou-se também a formação de uma segunda fase de Co_3O_4 . Em relação à síntese do CGO, observou-se que o procedimento utilizado também é eficiente pois a fase cristalina desejada foi obtida com sucesso.

A análise por adsorção gasosa (BET) mostrou que o pó de LSCF sintetizado no Lampac apresenta área superficial dentro dos padrões comerciais.

Dentre os testes realizados para a obtenção das pastilhas utilizadas, observou-se que ao se utilizar massa de 1,5 g de CGO e pressão de 2,0 toneladas na prensa uniaxial as pastilhas ficam bem mais finas e quebradiças. Para se obter uma pastilha de CGO com espessura e resistência semelhantes a das pastilhas de YSZ a massa pesada de pó de CGO deve ser de 3,0 g e a pressão exercida na prensa uniaxial deve ser de 1,0 tonelada. Observou-se também que pastilhas de CGO com espessura muito reduzida tendem a ficar abauladas após a sinterização.

CAPITULO 6: CONCLUSÕES

A microscopia óptica mostrou que deposições realizadas em configurações do equipamento com altas pressões do rodo, altas velocidades de arraste e mesh com abertura menor sempre provocam trincas no filme de LSCF após a sinterização.

Através da microscopia eletrônica de varredura foi possível observar que as mudanças nos parâmetros do equipamento influenciam diretamente na espessura, porosidade, tamanho de grãos e aderência dos filmes de LSCF depositados. As análises de MEV possibilitaram a determinação de quatro combinações entre os parâmetros do equipamento que possibilitam a obtenção de filmes de LSCF possuindo a microestrutura semelhante à encontrada na literatura. Também se obteve as piores combinações de parâmetros.

As quatro combinações obtidas possibilitam a deposição de filmes de catodo com a microestrutura desejada utilizando numero de camadas depositadas relativamente baixo.

Observou-se com as células 01 e 45 que combinações de parâmetros de deposição do tipo baixa velocidade + baixa pressão + mesh maior ou velocidade alta + pressão alta + mesh menor levam a produção de filmes de baixa espessura e pouco aderentes.

A sinterização dos filmes de LSCF a 1180 °C provoca a formação de uma camada isolante na interface LSCF/YSZ. O mesmo não é observado na interface LSCF/CGO.

As medidas de impedância mostraram que, para as células em estudo, as pastilhas de CGO apresentam menor resistência e melhor contato elétrico com o filme de LSCF sendo, portanto consideradas como melhor suporte para o catodo de LSCF em uma PaCOS do que as pastilhas de YSZ.

Os testes de potência revelaram que os filmes de LSCF depositados em pastilhas de CGO apresentam melhor desempenho que os mesmos filmes depositados em eletrólito de YSZ.

A densidade de potência, de aproximadamente 170 mW.cm⁻², fornecida pela célula 35, suportada por eletrólito de CGO, catodo de LSCF e anodo de platina foi a maior já obtida até então pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Pilhas a Combustível (Lampac).

CAPITULO 7: SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

CAPÍTULO 7: SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudo da influência individual de cada parâmetro da deposição por serigrafia na microestrutura dos filmes de catodo.
- Otimização dos eletrólitos de YSZ e CGO utilizados como suporte para catodo em PaCOS
- Elaboração de uma célula completa suportada por eletrólito de CGO com espessura reduzida
- Estudo de células a combustível com catodo de LSCF, anodo de Ni-YSZ e eletrólito fino de YSZ com camada de CGO depositada por serigrafia.

CAPÍTULO 8: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. LINARDI, M.; **Economia e energia**. 2008, 66,15. ISSN 1518-2932
2. NESARAJ; SAMSON, A. Recent developments in solid oxide fuel cell technology – a review. **Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 69, n. 03, p169-176, 2010.
3. AMADO, R. S.; MALTA, L. F. B.; GARRIDO, F. M. S.; MEDEIROS, M. E. Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações. **Química Nova**, Vol. 30, No. 1, p 189-197, 2007.
4. SERRA, E. T. et al. Células a combustível: uma alternativa para geração de energia e sua inserção no mercado brasileiro. Rio de Janeiro: **CEPEL-Centro de Pesquisa de Energia Elétrica**, 2005. 186 p.
5. COMPSON, C.E., Design, fabrication and characterization of novel planar Solid Oxide Fuel Cells, **Tese de doutorado, Georgia Institute of technology, USA**, 2007.
6. RESSELHAUS, THOMAS, 2001, <http://www.cea.fr/fr/Publications/clefs44/clefs4453.html>.
7. NESARAJ; SAMSON, A. Recent developments in solid oxide fuel cell technology – a review. **Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 69, n. 03, p169-176, 2010.
8. WENDT, H.; GÖTZ, M. Tecnologia De Células A Combustível. **Química Nova**, v.23, n.4, p 538-546, 2000.
9. HWANG, H. J. et al. Electrochemical performance of LSCF-based composite cathodes for intermediate temperature SOFCs. **Journal of Power Sources**, v.145, p.243–248, 2005.
10. STEELE, H., HEIZEL, A., Materials for fuel cell technologies, **Nature**, v. 414, 345-352, 2001.
11. TARÔCO, H. A. et al. Montagem e caracterização elétrica de pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS). **Química Nova**, v. 32, n. 5, p.1297-1305, 2009b.
12. VARGAS, R. A.; CHIBA, R.; ANDREOLI, M.; SEO, E.S.M. Síntese e caracterização de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm}$ e $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-}$ utilizados como catodo em células a combustível de óxido sólido. **Cerâmica**, 54, p 366-372, 2008

CAPITULO 8: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

13. FU, C.; SUN, K.; ZHANG, N.; CHEN, X.; ZHOU, D. Electrochemical characteristics of LSCF–SDC composite cathode for intermediate temperature SOFC. **Electrochimica Acta**, v. 52, p4589–4594, 2007.
14. LENG, Y.; CHAN, S. H.; LIU, Q. Development of LSCF–GDC composite cathodes for low temperature solid oxide fuel cells with thin film GDC electrolyte. **International Journal Of Hydrogen Energy**, v. 33, p.3808 – 3817, 2008.
15. QIU, L.; ICHIKAWA, T.; HIRANO, A.; IMANISHI, N.; TAKEDA, Y. $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-d}$ (Ln=Pr, Nd, Gd; x=0.2, 0.3) for the electrodes of solid oxide fuel cells. **Solid State Ionics**, v.158.p 55– 65, 2003.
16. TAROCO, H.A.; BASAGLIA, R. M. F.; DOMINGUES, R. Z.; BRANT, M. C.; ATENCIO, T. Propriedades reológicas e microestruturais de eletrólito de $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$. **Revista Matéria**, v. 13, n. 3, p. 480 – 487, 2008.
17. BRANT, M.C.; Estudo eletroquímico da reatividade química na interface $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3/(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}$, **tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil**, 2000.
18. BRANT M. C., DESSEMOND L., Electrical degradation of LSM–YSZ interfaces, **Solid State Ionics**, 138, 1-17 , 2000.
19. NASCIMENTO, A. C; MOHALLEM, N. D. S. Materiais usados na constituição dos principais componentes de células a combustível de óxido sólido. **Cerâmica**, v. 55, p46-52, 2009.
20. Yamamoto, O.; *Electrochim. Acta* 2000, 45, 2423; Steele, B. C. H.; **Solid State Ionics** 2000, 134, 3; Singhal, S. C.; **Solid State Ionics** 2000, 135, 305; Carrete, L.; Friedrich, K. A.; Stimming, U.; **Fuel Cells** 2001, 1, 5; Steele, B. C. H.; *J. Mater. Sci.* 2001, 36, 1053; Tiffée, E. I.; Weber, A.; Herbstritt, D.; *J. Eur. Ceram. Soc.* 2001, 21, 1805; Huijsmans, J. P. P.; *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2001, 5, 317; Singhal, S.C.; *Solid State Ionics* 2002, 152-153, 405; Minh, N. Q.; **Solid State Ionics** 2004, 174, 271.
21. FU, C.; SUN, K.; ZHANG, N.; CHEN, X.; ZHOU, D. Electrochemical characteristics of LSCF–SDC composite cathode for intermediate temperature SOFC. **Electrochimica Acta**, v. 52, p4589–4594, 2007.
22. FLORIO, D. Z.; FONSECA, F. C.; MUCCILLO, E. N. S.; MUCCILLO, R. Materiais cerâmicos para células a combustível. **Cerâmica**, v. 50, p 275-290, 2004.
23. Willians, M. C.; *Fuel Cell Handbook*, 6th ed., U. S. Department of Energy: West Virginia, **EG&G Technical Services, Inc.**; 2002.
24. Minh, N. Q.; *J. Am. Ceram. Soc.* 1993, 76, 563; McIntosh, S.; Gorte, R.J.; **Chem. Rev.** 2004, 104, 4845.

CAPITULO 8: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

25. Stevens, R.; *An Introduction to Zirconia*, 2nd ed., **Magnesium Elektron Ltda**: U.K., 1986.
26. Inaba H.; Tagawa H.; ***Solid State Ionics*** 1996, 83, 1; Steele, B. C. H.; ***Solid State Ionics*** 2000, 129, 95; Mogensen, M.; Sammes, N. M.; Tompsett, G. A.; ***Solid State Ionics*** 2000, 129, 63; Rocha, R. A.; Muccillo, E. N. S.; ***Cerâmica*** 2001, 47, 219; Lu, C.; Worrell, W. L.; Gorte, R. J.; Vohs, J. M.; ***J. Electrochem. Soc.*** 2003, 150, 354.
27. SUN, C.; HUI, R.; ROLLER, J. Cathode materials for solid oxide fuel cells. a review. ***J Solid State Electrochem***, v.14, p1125–1144, 2010.
28. Santos, Jacqueline Amanda Figueiredo dos, Elaboração e caracterização de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-d}$ para catodo de pilhas a combustível de óxido sólido. **Dissertação de mestrado**, UFMG. 2011.
29. MUCCILLO, E. N. S. Condutores de íons oxigênio: uma breve revisão. ***Cerâmica***, v. 54, p129-144, 2008.
30. MELO, Danniely Silva de. Pigmentos pretos a base de Cobaltitas de Lantânio. **Dissertação (Mestrado em Química)**. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.
31. MELO, E. B. Reação de redução de oxigênio sobre perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-}$, para células a combustível de óxido sólido (SOFC). **Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais)**. UNESP, Botucatu, 2010.
32. http://ferroeletricos.com/images/p013_1_00.jpg
33. G. FRANZOSI, J. M. Tulliani, ***Ceramurgia***, 4, (1999), 273-283.
34. S. CHANG, “Sensors- a comprehensive survey”, Ed. Göpel W., **Hesse J., Zemel J.N.**, (1989), vol.1, 171-175.
35. N. M. WHITE N.M., “Thick film Sensors”, Ed. M. Prudenziati, **Elsevier Science B.V.**, (1994), 3-33.
36. CHERVIN, C., GLASS, R.S., KAUZLARICH, S. M., Chemical degradation of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilized ZrO_2 composite cathodes in the presence of current collector pastes, ***Solid State Ionics***, 176, 17-23, 2005.
37. WANG, S.; JIANG., Y.; ZHANG, Y.; YAN., J.; LI, W.; Promoting effect of YSZ on the electrochemical performance of YSZ+LSM composite electrodes, ***Solid State Ionics***, 113-115, 291-303, 1998.
38. KIM, J.-D.; KIM, G.-D.; MOON, J.-W.; PARK, Y.-I.; LEE, W.-H.; KOBAYASHI, K.; NAGAI, M.; KIM, C.-E.; Characterization of LSM-YSZ composite electrode by ac impedance spectroscopy, ***Solid state Ionics***, 143, 379-389, 2001.

CAPITULO 8: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

39. KIM, J.S.; PYUN, S.I; A review of Ac- impedance models for the analysis of oxygen reduction reaction on the porous cathode electrode ¹⁴¹ for solid oxide fuel cell, **Journal of the Korean Electrochemical Society**, 8, 106-114, 2005.
40. WANG, W.; JIANG, S.P., A mechanistic study on the activation process of (La,Sr)MnO₃ electrodes of solid oxide fuel cells, **Solid State Ionics**, 177, 1361-1369, 2006.
41. LIU, Z.; HAN, M.; MIAO, W. Preparation and characterization of graded cathode La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃-. **Journal of Power Sources**, 173, p 837–841, 2007.
42. QIANG, F.; SUNA, K.; ZHANG, N.; ZHUA, X.; LEA, S.; ZHOUA, D. Characterization of electrical properties of GDC doped A-site deficient LSCF based composite cathode using impedance spectroscopy. **Journal of Power Sources**, 168, p338–345, 2007.
43. PANDOLFELLI, V. C. et al. **Dispersão e empacotamento de partículas: Princípios e aplicações em processamento cerâmico**. São Paulo: Fazendo arte, 2000. 224p.
44. HOTZA, D. Colagem de Folhas Cerâmicas **Cerâmica**, v.43, p283-284, 1997.
45. GEA, X. et al. Screen-printed thin YSZ films used as electrolytes for solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v.159, p1048–1050, 2006.
46. MAITI, A. K.; RAJENDER, B. Terpeneol as a dispersant for tape casting yttria stabilized zirconia powder. **Materials Science and Engineering A**, v.333, p35–40, 2002.
47. PIRES, Filipe Oliveira. **Elaboração e caracterização de filmes finos para catodo de pilhas a combustível de óxido sólido**. Dissertação (Dissertação em Química), UFMG, Belo Horizonte, 2009.
48. <http://t3.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcQ9NWywsUaFFsHQ3loIBFVA6D-nFYfa6F3-bE4JxbtFKd3O5slz>
49. GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, surface area and porosity**. 2. Ed. New York: Academic Press, 1982.
50. TEIXEIRA, V.G. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p.808-818, 2001.
51. VIEIRA, F., Utilização de Adsorção gasosa na caracterização de materiais Particulados e porosos, **Dissertação de Mestrado**, REDEMAT, 144, Belo Horizonte, Brasil, 2000.

CAPITULO 8: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

52. BRAGG W. L. **The crystalline state: a general survey**. Londres: proc. Royal Soc., 1913, 248p.
53. PADILHA, A. F., AMBRÓZIO FILHO, F. **Técnicas de análise microestrutural**. São Paulo: Ed. Hemus, 1992.
54. SCHRAMM, Gebhard. **Reologia e reometria: fundamentos teóricos e práticos**. Editora Artliber, 2006.
55. ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical Impedance Spectroscopy**. Hoboken: Ed. Wiley, 2008.
56. TRINDADE, Gustavo Santiago. **Fabricação e caracterização de pilhas a combustível de óxido sólido suportadas pelo eletrólito com anodo de níquel / zircônia estabilizada com ítria**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) UFRJ, Rio de Janeiro, 2008.
57. WANG, S. et. al. Performance of a La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃-Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}-Ag cathode for ceria electrolyte SOFCs. **Solid State Ionics**, v. 146, p203-210, 2002.
58. Garcia, Eric M. ; Tarôco, Hosane A. ; Matencio, Tulio ; Domingues, Rosana Z. ; Santos, Jacqueline Amanda Figueiredo dos . Electrochemical study of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃ during oxygen evolution reaction. **International Journal of Hydrogen Energy** v. 37, p. 6400-6406, 2012.
59. Santos, Jacqueline Amanda Figueiredo dos; Kleitz, Miche; Matencio, Tulio; Domingues, Rosana Zacarias . Evaluation of the electrode/electrolyte contact quality in solid oxide fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 60, p. 224-229, 2012.
60. A. Barbucci; P. Carpanese; G. Cerisola, M. Viviani. Electrochemical investigation of mixed ionic/electronic cathodes for SOFCs. **Solid State Ionics**, v. 176, p1753-1758, 2005.
61. Qiu-An Huang; Rob Hui; Bingwen Wang; Jiujun Zhang. A review of AC impedance modeling and validation in SOFC diagnosis. **Electrochimica Acta**. V. 52, p 8144-8164, 2007.
62. Bonifácio, Rafael Nogueira; Linardi, Marcelo; Cuenca, Ricardo. Desenvolvimento de processo de produção de conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo para células a combustível baseadas no uso de membrana polimérica condutora de prótons por impressão a tela. **Química Nova**. V. 34, p 96-100, 2011.
63. Paul Von Dollen; Scott Barnett. A Study of Screen Printed Ytria-Stabilized Zirconia Layers for Solid Oxide Fuel Cells. **Journal American Ceramic Society**. V. 88, p 3361-3368, 2005.

CAPITULO 8: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

64. Wright, Gary J.; Yeomans, Julie A. The influence of screen-printing parameters on the microstructure and gas permeance of a zirconia electrolyte. **Journal of the European Ceramic Society**. V. 28, p 779–785, 2008.
65. S. Uhlenbruck; N. Jordan; D. Sebold; H.P. Buchkremer; V.A.C. Haanappel; D. Stöver. Thin film coating technologies of (Ce,Gd)O_{2-δ} interlayers for application in ceramic high-temperature fuel cells. **Thin Solid Films**. V. 515, p 4053–4060, 2007.
66. Larry A. Chicka; Kerry D. Meinhardt; Steve P. Simner; Brent W. Kirby; Mike R. Powella; Nathan L. Canfield. **Journal of Power Sources**. 2011.
67. Fangfang Wang; Katsuhiko Yamaji; Do-Hyung Cho; Taro Shimonosono; Haruo Kishimoto; Manuel E. Brito; Teruhisa Horita; Harumi Yokokawa. Effect of strontium concentration on sulfur poisoning of LSCF cathodes, **Solid State Ionics**.
68. DiGiuseppe, Gianfranco; Sun, Li. Electrochemical performance of a solid oxide fuel cell with an LSCF cathode under different oxygen concentrations. **International Journal of Hydrogen Energy**, V. 36, p.5076-5087, 2011.
69. TRINDADE, Gustavo Santiago. **Fabricação e caracterização de pilhas a combustível de óxido sólido suportadas pelo eletrólito com anodo de níquel / zircônia estabilizada com ítria**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) UFRJ, Rio de Janeiro, 2008.
70. TERAOKA, Y.; ZHANG, H.M. ; OKAMOTO, K.; YAMAZOE, N. Mixed ionic-electronic conductivity of La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}FeyO_{3-δ} perovskite-type oxides. **Materials Research Bulletin**, v. 23, n. 1, p 51-58, 1988.
71. LINARDI, M.; **Economia e energia**. 2008, 66,15. ISSN 1518-2932
72. NESARAJ; SAMSON, A. Recent developments in solid oxide fuel cell technology – a review. **Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 69, n. 03, p169-176, 2010.
73. NAPOLITANO, F.; BAQUÉ, L.; TROIANI, H.; GRANADA, M.; SERQUIS, A. Synthesis and characterization of cobaltite nanotubes for solid oxide fuel cell cathodes. **Journal of physics: Conference series**, v. 167, n. 1, p. 012042, 2009.
74. LENG, Y.; CHAN, S. H.; LIU, Q. Development of LSCF–GDC composite cathodes for low-temperature solid oxide fuel cells with thin film GDC electrolyte. **International Journal Of Hydrogen Energy**, v. 33, p.3808 – 3817, 2008.
75. DUTTA, A.; MUKHOPADHYAY, J.; BASU, R. N. Combustion synthesis and characterization of LSCF-based materials as cathode of intermediate

CAPITULO 8: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- temperature solid oxide fuel cells. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, p. 2003–2011, 2009.
76. FAN, B.; LIU, X. A-deficit LSCF for intermediate temperature solid oxide fuel cells. **Solid State Ionics**, v. 180, p. 973–977, 2009.
77. FARO, M. L. et al. Intermediate temperature solid oxide fuel cell electrolytes. **Journal of the Indian Institute of Science**, v. 89:4, p363-381, 2009.
78. CHU, C.-L.; TSAI, M.-J.; LEE, J. High temperature oxidation behavior of interconnect coated with LSCF and LSM for solid oxide fuel cell by screen printing. **Applied Surface Science**, v. 256, p. 1817–1824, 2010.
79. LU, Z. et al. Enhanced performance of an anode-supported YSZ thin electrolyte fuel cell with a laser-deposited $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ interlayer. **Electrochemistry Communications**, v. 12, n. 2, p 179-182, 2010.
80. LU, Z.; HARDY, J.; TEMPLETON, J.; STEVENSON, J. New insights in the polarization resistance of anode-supported solid oxide fuel cells with $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ cathodes. **Journal of Power Sources**, v.196, p. 39–45, 2011.