

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

JACQUELINE AMANDA FIGUEIREDO DOS SANTOS

**OTIMIZAÇÃO DA MICROESTRUTURA DE COMPONENTES DE
PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO A TEMPERATURAS
INTERMEDIÁRIAS**

Belo Horizonte

2014

UFMG/ ICEx/ DQ 1.047^a

T.476^a

JACQUELINE AMANDA FIGUEIREDO DOS SANTOS

**OTIMIZAÇÃO DA MICROESTRUTURA DE COMPONENTES DE
PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO A TEMPERATURAS
INTERMEDIÁRIAS**

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

BELO HORIZONTE

2014

S596o Santos, Jacqueline Amanda Figueiredo dos
2014 Otimização da Microestrutura de Componentes de
T Pilhas a Combustível de Óxido Sólido a Temperaturas
Intermediárias [manuscrito] / Jacqueline Amanda
Figueiredo dos Santos. 2014.

[xiv], 110p. : il.

Orientadora: Rosana Zacarias Domingues.

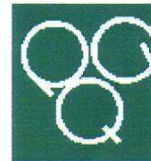
Coorientador: Tulio Mantencio.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas
Gerais - Departamento de Química.

Inclui bibliografia.

1. Microestrutura - Teses 2. Células a combustível
- Teses 3. Eletroquímica - Teses 4. Pilhas e baterias
- Teses I. Domingues, Rosana Zacarias - Orientadora
II. Mantencio, Tulio Coorientador III. Título.

CDU 043



**"Otimização da Microestrutura de Componentes de Pilhas a Combustível de
Óxido Sólido a Temperaturas Intermediárias"**

Jacqueline Amanda Figueiredo dos Santos

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Rosana Zacarias Domingues - Orientadora
UFMG

Prof. Tulio Matencio - Coorientador
UFMG

Profa. Margarida Juri Saeki
UNESP

Dr. Claudio Homero Ferreira da Silva
CEMIG

Profa. Nelcy Della Santina Mohallem
UFMG

Profa. Hallen Daniel Rezende Calado
UFMG

Belo Horizonte, 12 de dezembro de 2014.

O maior infortúnio da pesquisa científica não é a constante obtenção de resultados desfavoráveis, mas a ausência de uma nova ideia.

Jacqueline Amanda F. dos Santos

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus que abriu portas para mim e me deu força e persistência para que eu chegasse até aqui.

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

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

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

Aos meus orientadores Rosana e Tulio pela paciência, pelo suporte e pelo auxílio sem os quais a execução desse trabalho não seria possível.

Aos colegas de laboratório, tanto os que já não trabalham no mesmo como os que permanecem nele: Rose-Marie, Hosane, Eric, Sandra, Roberta, Antônio, Fabiana, Diana, Rubens, Aline, Edith e outros cuja presença deixou o trabalho mais leve. Obrigada por terem contribuído para o meu trabalho compartilhando suas experiências e habilidades. Vocês deixarão saudades!

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

Ao pessoal da oficina elétrica pela manutenção nos aparelhos.

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

À Irene pelas análises de termogravimetria e pelo seu esforço em fazer as análises da melhor forma possível.

À Juliana pelas análises de raios-X realizadas na UFMG e à Mônica pelas análises na Colômbia.

Ao professor Michel Kleitz pelo seu empenho em me instruir na realização de medidas eletroquímicas e por compartilhar o seu precioso conhecimento.

Ao Centro de Microscopia e seus funcionários pelas análises de MEV.

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

Aos que oraram por mim e desejaram a minha vitória.

AO CNPQ e ao Programa de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico (P & D) Cemig/Aneel pelo apoio financeiro.

RESUMO

As pilhas a combustível de óxido sólido são dispositivos capazes de converter energia química em energia elétrica de forma altamente eficiente e com baixa geração de resíduos. Portanto, possivelmente elas serão um dos principais dispositivos energéticos do futuro. Entretanto, para a utilização difundida das mesmas, muitos estudos ainda são necessários no sentido de se obter bons desempenhos mesmo a temperaturas intermediárias (600 a 800 °C), as quais favoreceriam a redução de preço e o aumento da vida útil desses dispositivos. Para isso, torna-se necessário o desenvolvimento dos constituintes dessa pilha, tanto no que diz respeito à composição quanto à morfologia desses materiais. Neste trabalho, procurou-se desenvolver o catodo funcional e o catodo coletor (constituídos pela cobaltita férrica de lantânio dopada com estrôncio) bem como um dos eletrólitos da PaCOS (constituído pela céria dopada com gadolínio). O objetivo principal foi desenvolver a microestrutura desses componentes, uma vez que o eletrólito deve ser denso enquanto o catodo coletor deve ser poroso e o catodo funcional deve apresentar porosidade intermediária em relação às camadas adjacentes. Para atingir essa microestrutura, diversas variáveis da produção de materiais cerâmicos foram avaliadas, como: granulometria dos pós, utilização de dopantes para o favorecimento da densificação da céria dopada com gadolínio, viscosidade das suspensões cerâmicas, utilização de formadores de poros, técnica de deposição dos filmes (serigrafia ou aerografia), parâmetros da deposição dos filmes (como velocidade, pressão, número de camadas, malha da tela de serigrafia), tipo de tratamento térmico utilizado, etc. Além do aspecto morfológico, o comportamento eletroquímico também foi avaliado, visto que se desejava obter materiais que fossem bons condutores elétricos. A influência da composição do pó, da dopagem, da utilização de aditivos e da temperatura de sinterização sobre a condutividade desses materiais foi avaliada. Os resultados mostraram ser possível obter um eletrólito denso de céria dopada com gadolínio por aerografia quando se utiliza dopagem com zinco e uma temperatura de sinterização de 1500 °C. Quanto ao catodo coletor, o formador de poros de grafite possibilitou a obtenção de uma estrutura porosa e com boa condutividade, sendo apropriada a utilização da composição $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$. Já o catodo funcional mostrou-se eficiente quando preparado na forma do compósito de $\text{La}_{0,54}\text{Sr}_{0,44}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3/\text{Gd}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{2-\delta}$, sendo sinterizado em temperatura superior a do catodo coletor.

Palavras chaves: PaCOS, LSCF, CGO, microestrutura

ABSTRACT

The solid oxide fuel cells are devices capable of converting chemical energy into electrical energy in a highly efficient manner and with low waste generation. Therefore they are likely to be one of the major energy devices in the future. However, for widespread use of the same, many studies are still needed in order to obtain good performances even at intermediate temperatures (600-800 °C), which would favor the price reduction and the extended life of these devices. For this reason, it becomes necessary to develop the constituents of this cell, regarding composition and morphology of these materials. In this study, it is developed the functional cathode and the cathode collector (constituted by lanthanum strontium cobalt iron oxide) as well as one of the SOFC electrolytes (consisting of gadolinium doped ceria). The main objective was to develop the microstructure of these components; since the electrolyte should be dense while cathode collector should be porous and functional cathode must have intermediate porosity relative to adjacent layers. To achieve this microstructure, several variables in the production of ceramic materials were evaluated, such as particle size of powders, use of doping for favoring gadolinium doped ceria densification, viscosity of ceramic suspensions, use of pore-forming, the film deposition technique (screen printing or spray coating), parameters of the films deposition (such as speed, pressure, number of layers, mesh screen), type of heat treatment used, etc. Besides the morphological aspect, the electrochemical behavior was also evaluated, since it wished to obtain materials that were good electrical conductors. The influence of the powder composition, doping, use of additives and sintering temperature on the conductivity of these materials was evaluated. The results show it is possible to obtain a dense gadolinium doped ceria electrolyte by spray when using doping with zinc and a sintering temperature of 1500 °C. Regarding the cathode collector, the graphite pore former made possible to obtain a porous structure and good conductivity with the use of composition $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$. On the other hand, functional cathode proved to be effective when prepared in form of the composite $\text{La}_{0,54}\text{Sr}_{0,44}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3 / \text{Gd}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{2-\delta}$, and sintered at temperatures higher than the cathode collector.

Keywords: SOFC, LSCF, CGO, microstructure

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Esquema de funcionamento de uma PaCOS (TARÔCO, 2009) (Adaptado).	4
Figura 2.2 Esquema de uma PaCOS com formato planar retangular (SANTOS, 2011).	5
Figura 2.3: Células unitárias tipo botão sustentadas pelo anodo (à esquerda) e pelo eletrólito (à direita).	6
Figura 2.4: Ilustração da estrutura cristalina tipo Perovskitas (TARÔCO et al., 2013).	10
Figura 2.5: Classificação dos poros em um sólido poroso.	13
Figura 2.6: Representação de células a combustível de óxido sólido a) com LSM e eletrólito espesso de ZEI b) com LSM e eletrólito fino de ZEI c) com LSCF e eletrólito fino de ZEI d) com LSCF e eletrólito fino de CGO e) com LSCF e eletrólito intercamada de CGO f) com camadas funcionais e eletrólito intercamada de CGO.	15
Figura 3.1: Relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento para fluidos com comportamento a) independente do tempo e b) dependente do tempo (adaptado de Reologia dos Fluidos).	19
Figura 3.2: Representação da superfície de uma amostra a ser caracterizada por VdP.	22
Figura 4.1: Diagrama de blocos das etapas de produção e caracterização de uma célula PaCOS.	28
Figura 4.2: Aparelho de serigrafia do LaMPaC. a) visão geral b) processo de deposição.	40
Figura 4.3: a) Célula de medição de resistividades de camada fina em alta temperatura empregando o método van der Pauw (VdP). b) Peça cerâmica utilizada como guia para os eletrodos.	46
Figura 4.4: Representação de uma amostra para medição de resistividade pelo método cinco pontas colineares.	47
Figura 4.5: Aparato utilizado para as medidas de quatro pontas não colineares e cinco pontas colineares.	48
Figura 4.6: Esquema da seção transversal de uma célula NorECs na região próxima à amostra a); Foto da célula NorECs mostrando a região equivalente ao esquema b).	49
Figura 4.7: Configurações das células simétricas utilizadas para o estudo dos filmes de catodo.	50
Figura 4.8: Configuração das células utilizadas para o estudo dos filmes de CGO.	51
Figura 5.1: Difratoograma do pó de LSCF ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$) sintetizado pela rota citrato.	52

Figura 5.2: Difratograma do pó de LSCF ($\text{La}_{0,54}\text{Sr}_{0,44}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$) sintetizado pela rota citrato.	53
Figura 5.3: Comparação entre os difratogramas dos pós de CGO com e sem dopagem.....	54
Figura 5.4: Difratograma do filme de CGO sintetizado dopado com 1% de Zn depositado sobre pastilha de ZEI e sinterizado a 1500 °C.	55
Figura 5.5: Curvas termogravimétricas do formador de poros negro de fumo.....	56
Figura 5.6: Curvas termogravimétricas do formador de poros amido.	56
Figura 5.7: Curvas termogravimétricas do formador de poros nanotubo de carbono.	57
Figura 5.8: Curvas termogravimétricas do formador de poros nanofibra de carbono.	57
Figura 5.9: Curvas termogravimétricas do formador de poros grafite.	58
Figura 5.10: Micrografias de transmissão eletrônica dos pós sintetizados a) pó de LSCF b) pó de CGO.	60
Figura 5.11: Micrografias de transmissão eletrônica dos formadores de poros negro de fumo, amido e nanotubo de carbono e micrografia eletrônica de varredura dos formadores de poros nanofibra de carbono e grafite.	61
Figura 5.12: Curva de fluxo da suspensão de LSCF coletor de corrente sem formador de poros.	63
Figura 5.13: Curva de fluxo da suspensão de LSCF funcional com composição $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	63
Figura 5.14: Curva de fluxo típica de uma suspensão de CGO para deposição por aerografia.	64
Figura 5.15: Micrografias ópticas do filme de LSCF sem formador de poros. a) LSCF sobre filme de CGO dopado com Co depositado sobre pastilha de ZEI b) LSCF depositado diretamente sobre pastilha de ZEI. Aumento de 400x.....	65
Figura 5.16: Micrografia óptica de filmes de CGO sobre substrato de ZEI. a) filme de CGO dopado com Co b) Filme não aderente de CGO sem dopagem obtido por aerografia durante o trabalho de Santos (2011). Aumento de 400x.	66
Figura 5.17: Influência da viscosidade da suspensão de LSCF sobre a espessura do filme sinterizado a) suspensão contendo 50% em massa de LSCF b) suspensão contendo 60% em massa de LSCF.	67
Figura 5.18: Influência da temperatura de calcinação sobre a morfologia do filme. a) pó calcinado a 1050 °C por 4 h b) pó calcinado a 900° C por 4 h.	68
Figura 5.19: Microestruturas dos diversos filmes de catodo coletor de corrente obtidas por detector de elétrons secundários.	71

Figura 5.20: Microestrutura do filme de catodo coletor de corrente contendo grafite como formador de poros.	72
Figura 5.21: Fotografias de células-teste nas quais se depositou por pincel catodos coletores de corrente com formador de poros de: a) algodão b) nanofibra de carbono c) fragmentos de fibra capilar.	74
Figura 5.22: Micrografias de filmes produzidos a partir da utilização de pós de diferentes granulometrias a) utilização da fração 65/100 b) utilização da fração recolhida no coletor após passar pela malha 400.	75
Figura 5.23: Micrografias de filmes produzidos a partir de diferentes tratamentos térmicos a) Catodo funcional e coletor sinterizados em uma única etapa b) Catodo funcional e coletor sinterizados separadamente.	76
Figura 5.24: Micrografia de um catodo coletor sem formador de poros depositado sobre filme de catodo funcional sendo ambos individualmente sinterizados a 1140 °C.	77
Figura 5.25: Verificação da influência da temperatura de sinterização sobre a porosidade do catodo coletor. a) CF sinterizado a 1140 °C e CC a 1080 °C b) CC sinterizado a 1200 °C e CC a 1140 °C.	77
Figura 5.26: Microestrutura dos catodos bicamada produzidos. Micrografias à esquerda: aumento de 1000X. Micrografias à direita: aumentos de 5000X.	79
Figura 5.27: Micrografia eletrônica de varredura de um filme de CGO produzido com pó comercial dopado com cobalto.	81
Figura 5.28: Micrografia eletrônica de varredura de filmes de CGO obtidos com diferentes pós e sinterizados a 1200 °C a) CGO comercial sem dopagem b) CGO sintetizado dopado com 1% de Co c) CGO sintetizado dopado com 1% de Zn.	82
Figura 5.29: Micrografia eletrônica de varredura de filmes de CGO obtidos com diferentes pós e sinterizados a 1500 °C a) CGO comercial sem dopagem b) CGO comercial dopado com 1% de Zn c) CGO sintetizado dopado com 1% de Zn. (As imagens superiores foram obtidas através de elétrons secundários e as inferiores através de elétrons retroespalhados, sendo ambas correspondentes à mesma região da amostra).	83
Figura 5.30: Micrografia eletrônica de varredura de filmes de CGO obtidos com diferentes pós e sinterizados a 1500 °C utilizando o aparelho de marca JEOL a) CGO sintetizado sem dopagem região opaca (SE) b) CGO sintetizado dopado com 0,5% Zn (BSE).....	84
Figura 5.31: Fotografias de filmes de CGO obtidos em diferentes condições depositados sobre substratos de NiO-ZEI recobertos por filmes de ZEI.	85

Figura 5.32: Avaliação da capacidade de um filme poroso de CGO de bloquear a migração do estrôncio.	85
Figura 5.33: Avaliação da capacidade de um filme denso de CGO de bloquear a migração do estrôncio.	86
Figura 5.34: Variações do fator de correção de acordo com a resistividade do material obtida por VdP.	87
Figura 5.35: Evolução da resistividade do filme de CC com formador de poros de amido sinterizado a 1080 °C (as setas indicam as mudanças ao longo do tempo).....	88
Figura 5.36: Estudo do envelhecimento do filme de CC com formador de poros de amido após sinterização a 1140 °C.	90
Figura 5.37: Variações, em função da temperatura, da resistividade das camadas de LSCF coletora sem formador de poros ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ puro) e funcional (na forma de compósito LSCF-CGO sem dopagem com Co), sinterizadas a 1140 °C.....	90
Figura 5.38: Influência da temperatura de sinterização (1080 ou 1140 °C) sobre a resistividade do LSCF puro, denso ou poroso.	91
Figura 5.39: Influência da adição de 2% em mol de Co_3O_4 na resistividade do compósito LSCF-CGO.	92
Figura 5.40: Diagramas de impedância eletroquímica no plano Nyquist para os catodos funcionais.	93
Figura 5.41: Diagrama de impedância eletroquímica no plano Nyquist para o catodo funcional $\text{La}_{0,54}\text{Sr}_{0,44}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ / CGO.	94
Figura 5.42: Diagrama de impedância eletroquímica no plano Nyquist para o catodo funcional pó comercial $(\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4})_{0,95}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ / CGO.	94
Figura 5.43: Diagramas de impedância eletroquímica no plano Nyquist para os catodos coletores.	96
Figura 5.44: Diagramas de impedância eletroquímica no plano Nyquist para os catodos coletores com menores resistência de polarização.	97
Figura 5.45: Diagramas de impedância eletroquímica no plano Nyquist para os catodos bicamada.	97
Figura 5.46: Diagramas de impedância eletroquímica no plano Nyquist para os catodos bicamada com menores resistência de polarização.	98
Figura 5.47: Fotografia de uma célula com catodo funcional $\text{La}_{0,54}\text{Sr}_{0,44}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ / CGO + catodo coletor $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ com formador de poros de amido após medida eletroquímica.	98

Figura 5.48: Diagramas de impedância eletroquímica no plano Nyquist para os catodos coletores com formador de poros de grafite com e sem camada funcional otimizada... 99

Figura 5.49: Diagramas de impedância eletroquímica no plano Nyquist para os filmes de CGO estudados..... 101

Figura 5.50: Micrografia eletrônica de varredura de uma célula completa com catodo funcional do tipo NiO-ZEI/ZEI/CGO/LSCF-CGO/LSCF otimizada. (O símbolo “SE” indica que a imagem foi obtida através de elétrons secundários). 103

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Coeficiente de expansão térmica e condutividade iônica de materiais de eletrólito a 800 °C.	7
Tabela 3.1: Diagramas no plano Nyquist e seus circuitos equivalentes	26
Tabela 4.1: Reagentes usados nas sínteses dos pós para catodo e suas procedências	30
Tabela 4.2: Dados das peneiras utilizadas.....	30
Tabela 4.3: Reagentes usados nas sínteses dos pós para eletrólito e suas procedências ..	31
Tabela 4.4: Componentes utilizados no preparo das suspensões para catodo.....	34
Tabela 4.5: Dados dos formadores de poros utilizados.....	34
Tabela 4.6: Porcentagens mássicas de pó cerâmico utilizadas na preparação dos filmes de CGO depositados por serigrafia.....	39
Tabela 4.7: Porcentagens mássicas de pó cerâmico utilizadas na preparação dos filmes de CGO depositados por aerografia	39
Tabela 4.8: Parâmetros de medida reológica das suspensões	40
Tabela 4.9: Parâmetros de deposição utilizados em diversos filmes de LSCF coletores de corrente	41
Tabela 4.10: Descrição dos filmes de catodo estudados por espectroscopia de impedância	50
Tabela 5.1: Temperaturas mínimas necessárias para a perda total de massa dos formadores de poros utilizados.....	56
Tabela 5.2: Dimensões dos formadores de poros utilizados	60
Tabela 5.3: Dados referentes à dilatação térmica linear obtidos a 800 °C	65
Tabela 5.4: Resultados da análise de porosidade de diversas micrografias utilizando o programa Quantikov	69
Tabela 5.5: Valores médios de porosidade e espessura dos filmes obtidos para os diversos procedimentos de deposição	70
Tabela 5.6: Dados dos filmes de catodo funcional	80
Tabela 5.7: Valores de resistência associados a cada um dos catodos estudados.....	100

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

A	Área
BSE	Micrografia eletrônica de varredura na qual se utilizou detector de elétrons retroespalhados
C	Capacitância (medida em Faraday)
CC	Camada coletora de corrente do eletrodo
CDS	Céria dopada com samário $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2}$
CET	Coeficiente de expansão térmica
CF	Camada funcional do eletrodo
CGO	Céria dopada com gadolínio $Gd_{0,2}Ce_{0,8}O_{2-\delta}$
CR	(<i>Control rate</i> _ taxa controlada)
CS	(<i>Control stress</i> _ tensão controlada).
CVD	<i>Chemical vapour deposition</i>
d	Distância
d	Densidade (medida em $g\ cm^{-3}$)
D	Largura da amostra
DC	Corrente direta
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
E	Potencial
E°	Potencial padrão
E_o	Amplitude do potencial
E_{Eq}	Potencial de equilíbrio
EDS/ EDX	<i>Energy Dispersive X-ray Spectrometry</i>
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
EIS	<i>Electrochemical impedance spectroscopy</i>
EVD	<i>Electrochemical vapour deposition</i>
f	Frequência linear (medida em hertz (Hz))
F	Força
F	Constante de Faraday $F= 96485\ C$
F_c	Fator de correção
ΔG°	Variação da energia de Gibbs padrão
I	Corrente

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

I_0	Amplitude da corrente
I_t	Corrente em função do tempo
j	$\sqrt{-1}$
l	Distância entre os eletrodos
L	Indutância (Medida em H = Henry)
LaMPaC	Laboratório de materiais e pilhas a combustível de óxido sólido
LSCF	Ferrita cobaltita de Lantânio Dopada com Estrôncio $La_{1-x}Sr_xCo_yFe_{1-y}O_{3-\delta}$
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia ótica
n	Ordem de reflexão
n	Número de elétrons trocados
NorECs	<i>Norwegian electro ceramics as</i>
P	Pressão parcial do gás
PaCOS	Pilha a combustível de óxido sólido
PaCOS-TA	Pilha a combustível de óxido sólido com operação em temperaturas altas
PaCOS-TI	Pilha a combustível de óxido sólido com operação em temperaturas intermediárias
PET	Polietileno
PVA	Álcool polivinílico
PVD	<i>Physical vapour deposition</i>
R	Resistência elétrica (medida em ohm (Ω))
R	Constante dos gases
SE	Micrografia eletrônica de varredura na qual se utilizou detector de elétrons secundários
SOFC	Solid oxide fuel cells
T	Temperatura
t	Tempo
TGA	<i>Thermogravimetric analysis</i>
TPB	<i>Three phase boundaries</i>
VdP	Van der Pauw
W	Warburg
ZEI	Zircônia estabilizada com ítria $ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,08}$
Z	Impedância
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

η	Viscosidade
η	Polarização
$\eta_{at.}$	Polarização por ativação
η_{conc}	Polarização por concentração
$\eta_{\text{ôhmico}}$	Polarização ôhmica
η	Coeficiente de emissão
θ	Ângulo de reflexão
λ	Comprimento de onda
ρ	Resistividade
ρ_4	Resistividade medida pelo método de 4 pontas não colineares
ρ_5	Resistividade medida pelo método de 5 pontas colineares
τ	Tensão de cisalhamento
\varnothing	Ângulo de fase
ω	Frequência angular

SUMÁRIO

RESUMO	I
ABSTRACT	II
LISTA DE FIGURAS	III
LISTA DE TABELAS	VIII
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	IX
CAPÍTULO 1:INTRODUÇÃO E OBJETIVO	1
1.1 INTRODUÇÃO.....	1
1.2 OBJETIVO DO TRABALHO.....	2
CAPÍTULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.....	3
2.2 PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO.....	3
2.3 COMPONENTES DAS PACOS.....	5
2.3.1 <i>Anodo</i>	6
2.3.2 <i>Eletrólito</i>	7
2.3.3 <i>Interconectores</i>	8
2.3.4 <i>Catodo</i>	9
2.3.4.1 <i>Cobaltita férrica de lantânio dopada com estrôncio</i>	10
2.4 SOBREPOTENCIAIS.....	11
2.5 A IMPORTÂNCIA DA MICROESTRUTURA.....	12
CAPÍTULO 3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	16
3.1 ANÁLISE TÉRMICA.....	16
3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	17
3.3 REOLOGIA.....	18
3.4 MICROSCOPIA ÓTICA.....	20
3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	20
3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET).....	21
3.7 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS.....	21
3.7.1 <i>Método das 4 pontas não colineares ou método de van der Pauw</i>	21
3.7.2 <i>Espectroscopia de impedância eletroquímica</i>	23
CAPÍTULO 4 PARTE EXPERIMENTAL	28
4.1 SÍNTESE DOS PÓS.....	29
4.1.1 <i>Preparação do pó de LSCF pela rota citrato</i>	29
4.1.2 <i>Preparação do pó de CGO pelo método de coprecipitação</i>	30
4.1.2.1 <i>Preparação do pó de CGO dopado com cobalto ou zinco</i>	30
4.2 PREPARAÇÃO DAS PASTILHAS DE CGO.....	31
4.3 PREPARAÇÃO DAS PASTILHAS DE ZEI.....	32
4.4 PREPARAÇÃO DAS SUSPENSÕES.....	32
4.4.1 <i>Suspensões de LSCF</i>	33

4.4.1.1	Suspensões de catodo coletor de corrente	34
4.4.1.2	Suspensão para catodo funcional	36
4.4.2	<i>Suspensão de ZEI para aplicação por aerografia</i>	37
4.4.3	<i>Suspensões de CGO</i>	38
4.4.3.1	Suspensões de CGO depositadas por serigrafia.....	38
4.4.3.2	Suspensões de CGO depositadas por aerografia	39
4.5	CARACTERIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES.....	39
4.6	DEPOSIÇÃO POR SERIGRAFIA	40
4.6.1	<i>Deposição dos filmes de LSCF</i>	41
4.6.1.1	Filmes de LSCF coletores de corrente	41
4.6.1.2	Deposição dos filmes de LSCF funcional	42
4.6.2	<i>Deposição dos filmes de ZEI e CGO por aerografia</i>	42
4.7	TRATAMENTO TÉRMICO DOS FILMES	42
4.7.1	<i>Filmes de LSCF</i>	42
4.7.1.1	Sinterização do filme de LSCF coletor de corrente.....	42
4.7.1.2	Sinterização do filme de LSCF funcional.....	43
4.7.1.3	Verificação da influência do tratamento térmico sobre a microestrutura da bicamada	44
4.7.2	<i>Sinterização dos filmes de eletrólito de ZEI</i>	44
4.7.3	<i>Sinterização do filme de eletrólito CGO</i>	44
4.8	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES.....	45
4.9	PRODUÇÃO DE CÉLULAS COMPLETAS.....	45
4.10	MONTAGEM DAS CÉLULAS E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	46
4.10.1	<i>Caracterização eletroquímica pelo método de 4 pontas não colineares</i>	46
4.10.2	<i>Caracterização eletroquímica por espectroscopia de impedância</i>	49
4.10.2.1	Caracterização dos filmes de catodo.....	50
4.10.2.2	Caracterização dos filmes de CGO	51
CAPÍTULO 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....		52
5.1	RESULTADOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	52
5.1.1	<i>Difratograma do pó de LSCF</i>	52
5.1.2	<i>Difratograma dos pós de CGO</i>	53
5.1.3	<i>Difratograma do filme de CGO</i>	54
5.2	RESULTADOS DE ANÁLISE TÉRMICA.....	55
5.3	MORFOLOGIA DOS PÓS UTILIZADOS	58
5.4	RESULTADOS DE REOLOGIA	62
5.4.1	<i>Comportamento reológico das suspensões de LSCF</i>	62
5.4.2	<i>Comportamento reológico das suspensões de CGO</i>	64
5.5	RESULTADOS DE MICROSCOPIA ÓPTICA	64
5.5.1	<i>Filme de LSCF</i>	64
5.5.2	<i>Filme de CGO</i>	65
5.6	RESULTADOS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	66
5.6.1	<i>Catodos monocamada</i>	66
5.6.1.1	Influência da viscosidade da suspensão sobre a espessura do filme	66
5.6.1.2	Influência da sinterização do pó sobre a microestrutura.....	67
5.6.1.3	Influência dos parâmetros de deposição sobre a microestrutura dos filmes	68

5.6.1.4	Influência do formador de poros sobre a microestrutura.....	70
5.6.2	<i>Catodos Bicamadas</i>	74
5.6.2.1	Influência da granulometria do pó sobre a densificação dos filmes	74
5.6.2.2	Influência do tratamento térmico sobre a microestrutura da bicamada.....	75
5.6.2.3	Produção de catodos bicamadas com diferentes coletores de corrente	78
5.6.3	<i>Filmes de CGO</i>	80
5.7	RESULTADOS DAS MEDIDAS ELETROQUÍMICAS	87
5.7.1	<i>Resultados das medidas elétricas pelo método quatro pontas não colineares ...</i>	87
5.7.2	<i>Resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica</i>	92
5.7.2.1	Resultados de EIE para os catodos	92
5.7.2.2	Resultados de EIE para os filmes de CGO.....	100
5.8	PRODUÇÃO DE UMA CÉLULA COMPLETA	102
CAPÍTULO 6 CONCLUSÕES		105
CAPÍTULO 7 SUGESTÕES DE CONTINUIDADE DO TRABALHO		106
CAPÍTULO 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		107

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E OBJETIVO

1.1 Introdução

Há uma busca crescente por fontes alternativas e minimamente poluentes de energia, visando à diminuição da dependência dos combustíveis fósseis e da emissão de gases de Efeito Estufa. Algumas fontes de energia (como vento, água e sol) são promissoras, porém sua disponibilidade é bastante irregular (HEMMES et al., 2011). Nesse contexto, as pilhas a combustível mostram-se como uma alternativa interessante para a obtenção eficiente de energia com baixa geração de resíduos. Essas pilhas revelam-se também promissoras no processo de descentralização da produção energética, visto que poderiam ser empregadas em ambientes domésticos, aplicações industriais, estações de geração de eletricidade e até mesmo em veículos automotores (CHOUDHURY et al., 2013; NESARAJ, 2010).

O presente trabalho trata da produção de constituintes de Pilhas a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS), visando o controle sobre diversas variáveis do processo produtivo a fim de se obter células otimizadas. São descritos pormenorizadamente, na seção 1.2 os objetivos deste trabalho bem como as justificativas para os mesmos.

No Capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica, a qual conceitua as pilhas a combustível e, especificamente, as pilhas a combustível de óxido sólido. Tratam-se também do seu funcionamento, componentes, principais requisitos e características.

O Capítulo 3 descreve brevemente as principais técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho, sendo elas: análise térmica, difração de raios-X, reologia, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e medidas eletroquímicas, a saber, método das 4 pontas não colineares ou método de van der Pauw e espectroscopia de impedância eletroquímica. O Capítulo 4 trata dos procedimentos de síntese dos pós cerâmicos, preparo das suspensões, obtenção das pastilhas a serem utilizadas como substratos, processos de deposição dos filmes (serigrafia e aerografia), tratamento térmico dos filmes e produção das células a serem analisadas e comparadas.

No Capítulo 5 são apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir de cada técnica de caracterização. O Capítulo 6, por sua vez, traz as conclusões obtidas a partir dos resultados encontrados para as diversas análises. Ao término desse capítulo, apresentam-se as conclusões gerais sobre o trabalho, comparando-se os resultados com os objetivos iniciais. Por fim, o Capítulo 7 traz sugestões de continuidade do presente trabalho enquanto o Capítulo 8 apresenta as principais referências bibliográficas consultadas para execução do mesmo.

1.2 Objetivo do trabalho

Considerando que a polarização catódica é uma das principais causas da perda de desempenho das Pilhas a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS) e tendo em mente que esse desempenho é fortemente afetado pela microestrutura da célula, o objetivo principal desse trabalho foi a produção de catodos bicamada de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) com microestrutura otimizada. Ou seja, procurou-se obter eletrodos homogêneos, aderentes e com porosidade e espessura adequadas à posição relativa do eletrodo (catodo funcional ou coletor de corrente). Para isso, tornou-se necessário exercer controle sobre as variáveis do processo de obtenção das células, através do uso de pós, suspensões, meios de deposição, formadores de poros e tratamentos térmicos adequados. No que diz respeito à deposição dos filmes de catodo, procurou-se controlar a microestrutura dos mesmos através de serigrafia, por ser essa uma técnica relativamente barata, que apresenta a possibilidade de variação da malha da tela de deposição, do número de camadas depositadas, da velocidade e da pressão do rodo bem como permite o escalonamento do processo.

Entretanto, o emprego de LSCF como catodo pressupõe a utilização de uma camada intermediária de $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-x/2}$ (CGO). Logo, um objetivo secundário desse trabalho, não atrelado ao projeto inicial, foi a produção de filmes aderentes e densos de CGO, que atuassem como camada intermediária em relação aos filmes de LSCF e zircônia estabilizada com ítria (ZEI). As pesquisas para produção desse filme são justificadas pela baixa sinterizabilidade do CGO, o qual geralmente exige técnicas relativamente caras de deposição ou o uso de altas temperaturas de sinterização.

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Células a combustível

Pilha a combustível (ou célula a combustível) é um dispositivo que promove a conversão da energia gerada por uma reação eletroquímica em energia elétrica, através da utilização de um combustível fornecido ao anodo e um agente oxidante fornecido no catodo, sendo um método altamente eficiente de geração de eletricidade e, em alguns casos, de calor (EG&G Technical services, 2000). Os combustíveis mais utilizados são hidrogênio e substâncias que através de reforma geram hidrogênio, tais como gás natural, hidrocarbonetos, metanol, etanol e biogás. Caso o hidrogênio puro seja utilizado como combustível, o único resíduo da reação será água.

Na atualidade existem principalmente cinco tipos de pilhas a combustível, as quais se diferenciam basicamente pelo tipo de eletrólito e por suas temperaturas de operação (STEELE e HEINZEL, 2001).

2.2 Pilhas a Combustível de Óxido Sólido

As Pilhas a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS), as quais são o objeto de estudo desse trabalho, sistemas constituídos exclusivamente por materiais sólidos, em sua maioria cerâmicos. Esse fato apresenta as vantagens de se ter uma considerável flexibilidade para o formato da pilha e de não se fazer uso de um meio corrosivo, característico de alguns eletrólitos líquidos. As PaCOS são, portanto, mais estáveis e apresentam maior facilidade de manuseio, se comparadas com as pilhas a combustível de carbonato fundido (MCFC), que podem apresentar problemas de vazamento. Além disso, as PaCOS não requerem catalisadores metálicos nobres como a platina e são mais tolerantes à presença de impurezas no combustível (HWANG, 2005).

Durante o funcionamento de uma PaCOS, o gás oxigênio injetado difunde pelo catodo, recebe elétrons do circuito externo e sofre redução na interface catodo/eletrólito (Equação 2.1). Os íons oxigênio produzidos nesse processo migram através do eletrólito em direção ao anodo. Na interface eletrólito/anodo, ocorre a oxidação do combustível, liberando elétrons para o circuito externo, com formação de água no caso da utilização de hidrogênio (HUANG, 2011). Esse processo encontra-se esquematizado na Figura 2.1.

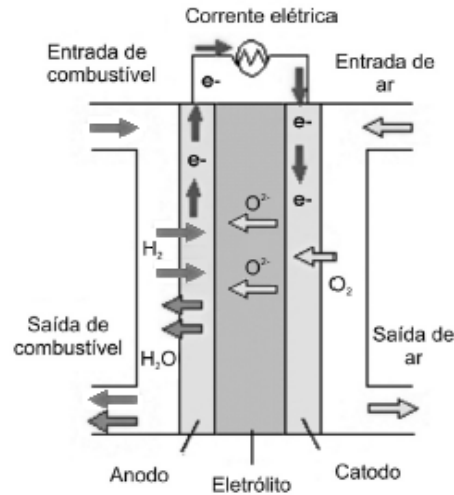
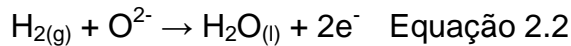
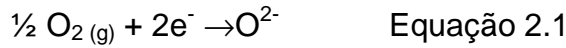
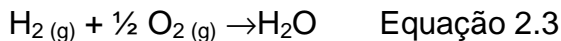


Figura 2.1: Esquema de funcionamento de uma PaCOS (TARÔCO, 2009) (Adaptado).

A equação global do processo é:



com $\Delta G^\circ = -228,59 \text{ kJ mol}^{-1}$ a 25°C e 1 bar (SINGHAL e KENDALL, 2003)

O potencial teórico nessas condições pode ser obtido pela equação:

$$E^\circ = -\Delta G^\circ / nF = 1,185 \text{ V} \quad \text{Equação 2.4}$$

(em que E° é o potencial teórico padrão, ΔG° é a variação da energia de Gibbs padrão, n é o número de elétrons trocados e F é a constante de Faraday)

Com a elevação da temperatura, o potencial teórico das PaCOS movidas a hidrogênio sofre redução, tendo-se por exemplo:

$$\Delta G = -185,33 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{e} \quad E = 0,96 \text{ V} \text{ a } 1000^\circ \text{C} \text{ e } 1 \text{ bar} \text{ (SINGHAL e KENDALL, 2003)}$$

As PaCOS dividem-se em dois grandes grupos: PaCOS-TA (temperatura alta) com operação entre 800°C e 1000°C e PaCOS-TI (temperatura intermediária) com operação entre 600°C e 800°C (HUANG, 2011). O uso de altas temperaturas de operação apresenta simultaneamente vantagens e desvantagens.

Podem ser consideradas como vantagens da utilização de altas temperaturas: o aumento da velocidade das reações, permitindo a reforma interna do combustível e maior flexibilidade na escolha do mesmo (NESARAJ, 2010); recuperação do calor residual produzido na pilha, pela utilização, por exemplo, de uma turbina a vapor (FERGUS, 2009);

melhor desempenho da pilha no atual estado da arte, devido à menor resistência de polarização do catodo (FU et al., 2007) e aumento da condutividade do eletrólito (LENG et al., 2008) devido ao favorecimento da difusão dos íons.

Por outro lado, a utilização de altas temperaturas de operação degrada os componentes da pilha, reduzindo a vida útil da mesma. A escolha dos seus materiais componentes torna-se restrita a materiais nobres e, conseqüentemente, caros (TARANCON, 2009). Logo, a utilização de temperaturas intermediárias facilita a comercialização da PaCOS. Além disso, o uso de temperaturas intermediárias proporciona maior rapidez no processo de ligamento e desligamento da pilha (TARÔCO et al., 2008).

2.3 Componentes das PaCOS

Os principais componentes das PaCOS são: catodo, anodo, eletrólito, interconectores (Figura 2.2) e selantes. Os interconectores são os dispositivos responsáveis pelo contato elétrico entre as células unitárias e pela distribuição dos gases nos eletrodos das PaCOS (TARÔCO, 2009). Já os selantes destinam-se à vedação e ao isolamento do sistema.

As células unitárias das PaCOS podem ser suportadas mecanicamente pelo anodo, pelo eletrólito, pelo catodo ou por um suporte metálico. Os malefícios do uso de eletrólito e catodo como suporte (camada mais espessa da célula) são, respectivamente, o aumento da resistência ôhmica da célula e o aumento do preço do dispositivo. O suporte pelo anodo é a opção mais comum, visto que o aumento da sua espessura favorece a reforma interna. A Figura 2.3 mostra células unitárias suportadas pelo anodo e pelo eletrólito.

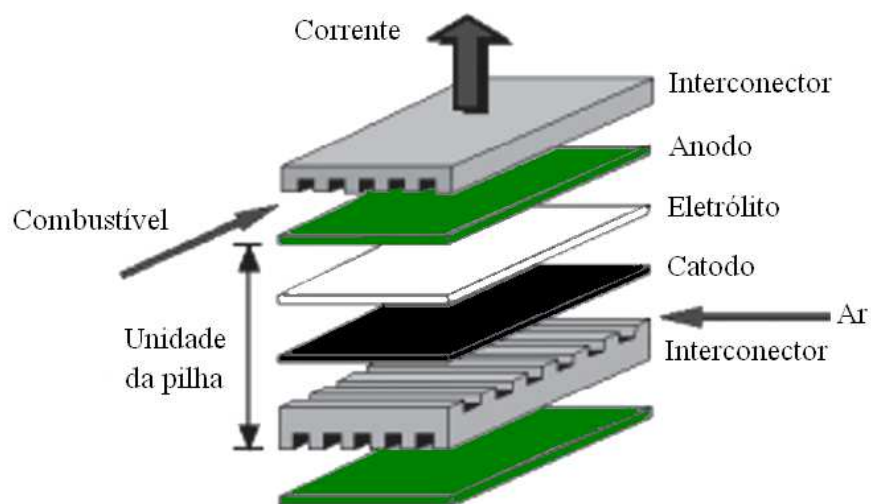


Figura 2.2 Esquema de uma PaCOS com formato planar retangular (SANTOS, 2011).



Figura 2.3: Células unitárias tipo botão sustentadas pelo anodo (à esquerda) e pelo eletrólito (à direita).

Cada um dos componentes das PaCOS deve possuir uma série de características as quais são importantes para o bom funcionamento da pilha (SINGHAL e KENDALL, 2003). Esses requisitos serão detalhados a seguir.

2.3.1 Anodo

Principais requisitos:

- Condutividade elétrica elevada na temperatura de operação;
- Porosidade entre 20% e 40% (BOVE e UBERTINI, 2006) para permitir a difusão de gás;
- Estabilidade química e eletroquímica em atmosfera redutora;
- Estabilidade microestrutural na temperatura de uso;
- Coeficiente de expansão térmica (CET) semelhante ao do eletrólito;
- Capacidade de promover reações de reforma, caso seja utilizado um combustível diferente do hidrogênio.

O principal material utilizado como anodo é o cermet (compósito cerâmica/metal) de NiO/ZEI (óxido de níquel - zircônia estabilizada com ítria). Nesse material, o Ni atua como catalisador tanto nas reações de reforma como na oxidação eletroquímica do combustível. A ZEI fornece uma estrutura que mantém as partículas de níquel dispersas, impedindo que as mesmas sofram aglomeração. No entanto, um dos problemas da utilização de anodos de níquel é a sua susceptibilidade ao recobrimento com carbono, um dos produtos da reforma, no caso de se ter um hidrocarboneto como combustível. Esse fato resulta na rápida e irreversível degradação da pilha (ZHAO et al., 2013).

2.3.2 Eletrólito

Principais requisitos:

- Condutividade iônica alta na temperatura de operação;
- Isolante eletrônico a fim de bloquear toda corrente eletrônica para que não seja conduzida internamente, sendo forçada a passar por um circuito externo;
- Densidade suficientemente alta para agir como material de vedação aos gases impedindo o contato direto entre os mesmos;
- Estabilidade química e eletroquímica em relação às atmosferas redutora e oxidante;
- Estabilidade microestrutural na temperatura de uso;
- Coeficiente de expansão térmica (CET) semelhante ao do catodo e do anodo;
- Menor espessura possível para diminuição da resistência ôhmica.

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

Outra possibilidade interessante de eletrólito é a céria dopada, cujos exemplos mais comuns são $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ (céria dopada com gadolínio - CGO) e $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2}$ (céria dopada com samário - CDS). A céria dopada apresenta maior condutividade iônica que a ZEI, conforme pode ser observado na Tabela 2.1. Além disso, a mesma apresenta coeficiente de expansão térmica mais compatível com o LSCF (um dos principais materiais empregados como catodo), cujo CET é $21,4 \times 10^{-6} K^{-1}$ para a composição $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (SUN et al., 2010).

Tabela 2.1: Coeficiente de expansão térmica e condutividade iônica de materiais de eletrólito a 800 °C.

Composição	CET ($\times 10^{-6} K^{-1}$)	σ_i (S cm^{-1})
$(Y_2O_3)_{0,08}(ZrO_2)_{0,92}$	10,5	0,03
$Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$	12,5	0,053

À temperatura ambiente, o dióxido de cério (CeO_2) apresenta a estrutura cúbica tipo fluorita. Uma vez que os óxidos de terras raras são altamente solúveis na céria, a adição

dos mesmos tem apenas a finalidade de aumentar a condutividade elétrica, sendo mantida a estrutura (FARO, 2009).

Uma das dificuldades do emprego da céria dopada como eletrólito em pilhas a combustível é a redução do íon Ce^{4+} para Ce^{3+} na atmosfera redutora do anodo, na faixa de temperatura de operação da pilha (ZHAO et al., 2013). A presença na rede cristalina de uma mistura de íons, do tipo Ce^{4+}/Ce^{3+} , introduz no material uma apreciável condutividade eletrônica, gerando uma auto descarga elétrica que diminui a eficiência do dispositivo. Além da condutividade elétrica assumida pelo eletrólito, a diferença entre os raios iônicos do Ce^{4+} ($r = 0,097$ nm) e do Ce^{3+} ($r = 0,114$ nm) produz uma expansão volumétrica na rede, causando instabilidade mecânica e, conseqüentemente, trincas (CHOA et al., 2011). Para minimizar este efeito tem sido estudado o revestimento do eletrólito de céria com uma camada de ZEI na região do anodo.

Outro obstáculo da utilização de CGO ou CDS é a dificuldade de sinterização desses eletrólitos, que geralmente demanda temperaturas muito elevadas (acima de 1300 °C) nas quais se tem reações indesejáveis entre os componentes da célula formando fases isolantes ou o emprego de técnicas caras de deposição baseadas em deposição a vapor sob vácuo, como *chemical vapour deposition* (CVD), *electrochemical vapour deposition* (EVD) ou *physical vapour deposition* (PVD) (MENZLER, 2010). Para facilitar a sinterização desses eletrólitos, tem-se estudado a adição de elementos dopantes como cobalto e zinco (WANG et al., 2009; LI et al., 2011).

2.3.3 Interconectores

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

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

Alguns metais e ligas metálicas têm sido bastante utilizados como interconectores devido ao seu baixo custo e alta condutividade elétrica e térmica. Interconectores feitos de

materiais cerâmicos são mais resistentes ao uso de altas temperaturas quando comparados com os interconectores metálicos, no entanto, encarecem muito a pilha (FU et al., 2007). Além de apresentarem problemas relacionados à corrosão devido às altas temperaturas de operação das PaCOS, muitos metais ou mesmo ligas metálicas apresentam coeficiente de expansão muito superior ao dos componentes cerâmicos das células (WU e LIU, 2010).

O material de interconector cerâmico mais empregado atualmente para pilhas operando a altas temperaturas (acima de 800 °C) é a cromita de lantânio (LaCrO_3) (LEE et al., 2011). Quanto às ligas metálicas, utilizadas em temperaturas intermediárias (cerca de 700 °C) as mais utilizadas são aquelas contendo Cr ou Al, capazes de formar uma camada de óxido protetor (Cr_2O_3 ou Al_2O_3) (PICCARDO et al., 2009).

2.3.4 Catodo

Principais requisitos:

- Condutividade eletrônica e iônica elevadas na temperatura de operação;
- Porosidade adequada para permitir o fluxo de gás;
- Estabilidade química e eletroquímica em atmosfera oxidante;
- Estabilidade cristalográfica na temperatura de uso;
- Coeficiente de expansão térmica (CET) semelhante ao do eletrólito;
- Atividade catalítica para a redução do oxigênio.

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

Os materiais de catodo mais comuns apresentam estrutura perovskita. Esse tipo de estrutura é geralmente descrita pela fórmula geral ABO_3 , em que A representa um cátion bivalente ou trivalente com raio iônico comparativamente grande, e B representa um cátion trivalente ou tetravalente com raio iônico pequeno. A formação de vacâncias aniônicas nesta estrutura se dá pela substituição parcial de A e/ou de B por cátions de menor valência. O cátion do sítio A apresenta coordenação com doze íons oxigênio e o cátion do sítio B com seis íons oxigênio (Figura 2.4). Cátions com o raio iônico relativamente grande (La e Sr, por exemplo) substituem preferencialmente os cátions do sítio A e cátions com o raio

relativamente pequeno (Co, Fe, Ni, Mn e Cr) ocupam os sítios B (RAYMENT e SHERWIN, 2003).

A perovskita ideal cúbica pertence ao grupo espacial $Pm3m$. Ela é altamente simétrica em temperaturas elevadas, porém em temperaturas baixas pode apresentar distorções. A distorção da perovskita ideal para simetrias mais baixas (hexagonal, tetragonal, ortorrômbica ou romboédrica) é muito comum e está bastante relacionada à diversidade de características das perovskitas, como condutividade eletrônica e iônica, ferroeletricidade, piezoeletricidade, etc. (RICHTER et al., 2009).

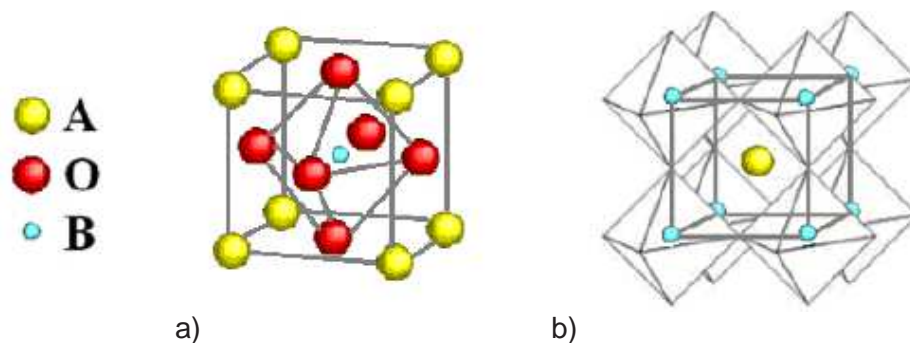


Figura 2.4: Ilustração da estrutura cristalina tipo Perovskitas (TARÔCO et al., 2013).

2.3.4.1 Cobaltita férrica de lantânio dopada com estrôncio

A reação de redução do oxigênio é apontada como sendo uma das etapas reacionais de maior resistência elétrica durante a operação da PaCOS. Assim, o aumento da atividade catalítica do catodo tem uma forte influência no aumento do desempenho da pilha (SUN et al., 2010). A cobaltita férrica de lantânio dopada com estrôncio ($La_{1-x}Sr_xCo_yFe_{1-y}O_{3-\delta}$ _LSCF) tem revelado alta atividade catalítica para essa reação.

Para que ocorra a reação de redução do oxigênio, é necessário o contato entre as regiões de condução do gás (poros), de condução eletrônica e de condução iônica. Esses pontos são denominados Regiões de Contato Triplo (*Three phase boundaries_ TPB*). Quando a manganita de lantânio dopada com estrôncio - LSM (material tradicionalmente adotado para catodo de PaCOS) pura é utilizada, a região de contato triplo se restringe à interface entre o catodo e o eletrólito, visto que o LSM é um condutor puramente eletrônico, enquanto o eletrólito é um condutor apenas iônico. Por essa razão, quando o LSM é empregado como catodo de PaCOS utiliza-se uma camada fina ou uma mistura de LSM e ZEI (LEONE et al., 2008). Quando o composto é utilizado, as regiões de contato triplo se estendem aos locais em que há contato simultâneo de poros, grãos de LSM e grãos de ZEI.

O LSCF, entretanto, é um condutor misto, ou seja, apresenta altas condutividades eletrônica e iônica. Assim, quando esse material é aplicado como catodo de PaCOS, todas as regiões de contato entre grãos de LSCF e poros acessíveis ao gás serão regiões de contato triplo.

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

2.4 Sobrepotenciais

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

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{Equação 2.5}$$

Sendo que, E é potencial, E^0 é o potencial em condições padrões (para essa reação, $E^0 = 1,23\text{V}$), R é a constante dos gases, T é a temperatura, F é a constante de Faraday e P as pressões parciais dos gases.

Entretanto, ao entrar em funcionamento, a pilha está sujeita a perdas de potencial causadas por polarização ôhmica (η_{ohmico}), polarização por concentração (η_{conc}) e polarização por ativação (η_{at}). Essas perdas causam a queda do potencial da pilha conforme mostrado na Equação 2.6, em que E_{Eq} é o potencial obtido pela Equação de Nernst (PATCHARAVORACHOT et al., 2007)

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

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

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

Em que $R_{\text{eletrônica}}$ é a resistência dos eletrodos, do coletor de corrente e dos fios, $R_{\text{iônica}}$ representa a resistência à passagem de íons no eletrólito e R_{contato} está relacionada à

resistência de contato entre eletrodos e eletrólito e entre os coletores de corrente e os eletrodos (FARO et al., 2009).

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

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

2.5 A importância da microestrutura

Além da necessidade de se ter materiais que apresentem altas condutividades, elevada atividade catalítica, coeficientes de dilatação térmica compatíveis entre si e suficiente estabilidade química e física, é importante que os mesmos apresentem microestrutura adequada; no que diz respeito à espessura, porosidade, tamanho e formato dos poros, tamanho de grão e homogeneidade (NIE et al., 2011). Os requisitos quanto à microestrutura são alcançados mediante estudos da granulometria do pó cerâmico (LIU et al., 2007), viscosidade da suspensão, técnica de deposição e parâmetros utilizados nesse processo (WRIGHT e YEOMANS, 2008), presença de aditivos de sinterização (WANG et al., 2009) ou de formação de poros (NIE et al., 2011) bem como tipo de tratamento térmico (MURATA et al., 2005), entre outros.

Os poros de um sólido podem ser classificados tanto com respeito a suas dimensões como as suas formas. Com relação às dimensões, os poros se dividem em macroporos (dimensões maiores que 50 nm), mesoporos (dimensões entre 2 e 50 nm) e microporos (dimensões menores que 2 nm). No que diz respeito as suas formas, os poros se classificam como fechados (não conectados à superfície), poros cegos (aqueles que apresentam uma única conexão com a superfície) e poros de transporte, os quais atravessam a amostra (ISO 15901-2) conforme Figura 2.5.

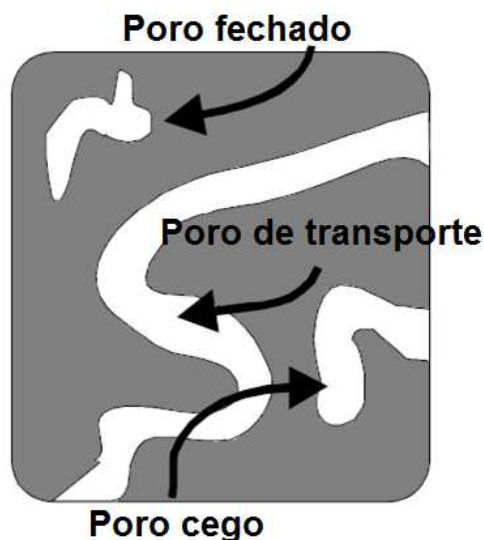


Figura 2.5: Classificação dos poros em um sólido poroso.

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

A Figura 2.6 apresenta sucintamente alguns dos principais desenvolvimentos das PaCOS ao longo dos anos. A Figura 2.6a representa uma célula cujo catodo é constituído por LSM e o eletrólito por um filme espesso de ZEI, o qual pode ser facilmente produzido por pastilhamento e fornece sustentação mecânica para a célula.

Entretanto a utilização de eletrólitos espessos contribui para o aumento da queda ôhmica da célula, visto que a resistência elétrica do filme é proporcional a sua espessura. Assim, a utilização de eletrólitos finos e células suportadas mecanicamente pelo anodo se tornaram preponderantes nas pesquisas em PaCOS (Figura 2.6b). Uma vez que o LSCF apresenta maior condutividade elétrica e maior atividade catalítica que o LSM, verifica-se uma tendência de substituição do LSM pelo LSCF (Figura 2.6c). Isso é justificável visto que a polarização catódica é uma das principais causas de perda do desempenho da PaCOS, devido à energia de ativação requerida para a reação de redução do oxigênio (NIE et al.,

2011). Entretanto, a configuração da Figura 2.6b ainda é muito comum comercialmente devido à boa compatibilidade entre LSM e ZEI. Por causa da incompatibilidade entre LSCF e ZEI, tanto no que diz respeito à discrepância entre seus coeficientes de expansão térmica como às reações químicas indesejadas entre esses materiais, buscou-se a substituição do eletrólito de ZEI por eletrólitos de céria dopada, principalmente com Gd e Sm (Figura 2.6d). A incompatibilidade entre os coeficientes de expansão térmica do LSCF e ZEI cresce com o aumento da porcentagem de cobalto no LSCF; no entanto as composições mais ricas em cobalto são as que apresentam maiores condutividades. Além de sua melhor compatibilidade com catodos de LSCF, a céria dopada apresenta maior condutividade iônica. Por outro lado, o filme de ZEI não pode ser simplesmente substituído pelo eletrólito de CGO, visto que o mesmo sofre redução na atmosfera do anodo. Logo o filme de ZEI é empregado para bloquear o contato direto entre CGO e a atmosfera de H_2 . (conforme Figura 2.6d) (PHAM e GLASS, 2008).

As pesquisas mais recentes na área de PaCOS têm mostrado a importância da microestrutura e da utilização de camadas funcionais para o bom desempenho dessas pilhas. A Figura 2.6f representa uma célula com camadas funcionais, sendo que os eletrodos funcionais apresentam-se mais densos e possuem maior condutividade iônica quando comparados com os filmes coletores de corrente, os quais se apresentam mais porosos e possuem maior condutividade eletrônica. Além disso, o filme funcional deve ser relativamente menor e apresentar menor tamanho de grão (e conseqüentemente menor tamanho de poros) quando comparado ao filme coletor de corrente. A maior porosidade da camada coletora aumenta a região de contato triplo, favorece o transporte do gás e reduz a polarização por concentração. Já a presença de poros menores no catodo funcional, melhora a transferência de carga e diminui a polarização por ativação (seção 2.4) (LIU et al., 2007).

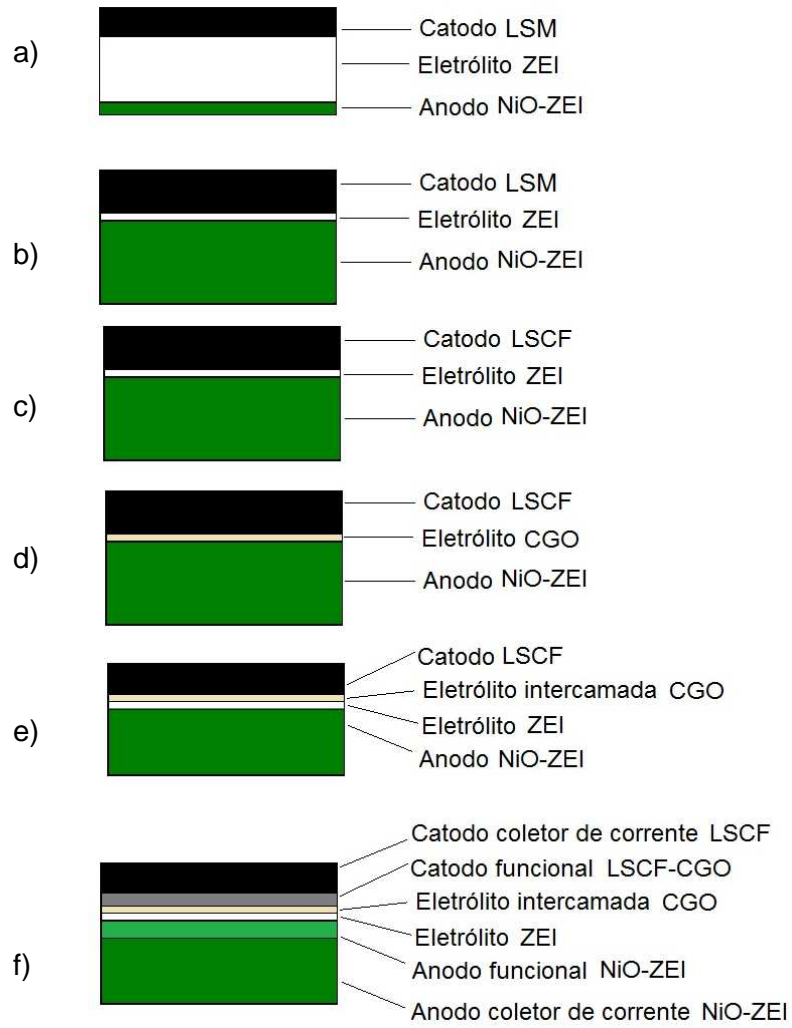


Figura 2.6: Representação de células a combustível de óxido sólido a) com LSM e eletrólito espesso de ZEI b) com LSM e eletrólito fino de ZEI c) com LSCF e eletrólito fino de ZEI d) com LSCF e eletrólito fino de CGO e) com LSCF e eletrólito intercamada de CGO f) com camadas funcionais e eletrólito intercamada de CGO.

CAPÍTULO 3: TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Esse capítulo apresenta as principais técnicas utilizadas neste trabalho para a caracterização dos materiais obtidos. Para a caracterização dos pós, utilizou-se análise térmica, MEV/TEM e difração de raios-X, para as suspensões empregou-se a reologia; para a análise dos filmes e superfícies adotou-se a microscopia óptica e a microscopia eletrônica de varredura e para a caracterização elétrica dos filmes e das células utilizou-se o método de van der Pauw e a espectroscopia de impedância eletroquímica respectivamente. A Figura 4.1 (página 28) indica esquematicamente o momento, durante a produção da célula, em que cada técnica de caracterização foi empregada.

3.1 Análise térmica

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

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

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

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

As análises térmicas apresentadas neste trabalho foram realizadas no Departamento de Química da UFMG no aparelho DTG60 – Shimadzu. Utilizou-se razão de aquecimento de

10 °C min⁻¹ em atmosfera dinâmica de ar (fluxo = 100 mL min⁻¹). As massas das amostras utilizadas encontram-se na faixa entre 5,00 a 10,00 mg. Nas curvas termogravimétricas do tipo DTA apresentadas neste trabalho os picos referem-se a processos exotérmicos.

3.2 Difração de raios-X

Os raios-X são um tipo de radiação eletromagnética cujo comprimento de onda é da ordem de 10⁻¹⁰ m. Uma das formas de produção dessa radiação é o bombardeio de um metal por elétrons de alta energia. Devido ao seu pequeno comprimento de onda, os raios-X podem ser difratados pela rede de um cristal. Quando a diferença no percurso de dois raios refletidos por um cristal é igual a um número inteiro de comprimentos de onda, observa-se uma interferência construtiva entre esses raios. Será observada uma interferência construtiva intensa quando o ângulo de incidência com a superfície cumprir a lei de Bragg (BRAGG, 1913) (Equação 3.1), a qual pode ser utilizada para o cálculo das distâncias interplanares (PADILHA e AMBRÓSIO FILHO, 1992).

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

em que n é a ordem de reflexão, λ é o comprimento de onda dos raios-X, d é a distância entre os planos e θ é o ângulo de reflexão.

A partir de experimentos de raios-X é possível verificar a cristalinidade do material, o número de fases cristalinas presentes, o tamanho de cristalito e o sistema de cristalização.

As medidas de difração de raios-X apresentadas neste trabalho foram realizadas nos três equipamentos descritos a seguir conforme a disponibilidade dos mesmos. As comparações entre os difratogramas obtidos e as fases catalogadas foram realizadas através do programa Crystallographica Search – Match.

1) No Departamento de Química da UFMG no difratômetro de marca SHIMADZU, modelo XRD-700, radiação CuK α , com tubo de cobre, tensão de 32,5 kV, corrente 25 mA, sendo a velocidade do goniômetro para o método de rotina de 4° 2 θ /min.

2) No Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN) em difratômetro de fabricação RIGAKU, modelo D\MAX ÚLTIMA automático, com tubo de raios-X de cobre.

Utilizou-se faixa de 2θ (15 a 85 °), velocidade do goniômetro ($1^\circ 2\theta/\text{min}$), intensidade de corrente (30 mA) e tensão (40 KV).

3) Aparelho de marca BRUKER modelo ADVANCE pertencente à Universidad Industrial de Santander no Parque Tecnológico de Guatiguará (Colômbia) com tubo de raios-X de cobre intensidade de corrente (30 mA) e tensão (40 KV).

3.3 Reologia

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

Quando uma força \mathbf{F} é aplicada tangencialmente em uma área A , gera-se um fluxo cuja velocidade depende da resistência interna, ou seja, da *viscosidade* (η). A razão entre a força tangencial e a área sobre a qual a mesma é aplicada é denominada tensão de cisalhamento (τ), conforme Equação 3.2, a qual é medida em Pascal (SCHRAMM, 2006).

$$\tau = F/A \quad \text{Equação 3.2}$$

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

$$(\dot{\gamma}) = dv/dy \quad \text{Equação 3.3}$$

Para líquidos ideais, a tensão de cisalhamento (τ) e a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) são diretamente proporcionais, sendo a constante de proporcionalidade igual à viscosidade (η) e independente da taxa de cisalhamento.

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad \text{Equação 3.4}$$

Isaac Newton foi o primeiro a propor essa relação. Portanto, os sistemas que a obedecem são chamados de fluidos Newtonianos. Entre os fluidos não-Newtonianos podem-se distinguir dois tipos de comportamentos reológicos: comportamentos dependentes da variação da taxa de cisalhamento e comportamentos dependentes do tempo de ação do cisalhamento.

O comportamento reológico de um fluido pode ser expresso a partir da correlação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento (ou taxa de deformação) (PANDOLFELLI et al., 2000). Conforme o comportamento do fluido em relação à taxa de cisalhamento e ao tempo, ele pode ser classificado como newtoniano, pseudoplástico ou dilatante e tixotrópico ou reopético (SCHRAMM, 2006), como apresentado na Figura 3.1.

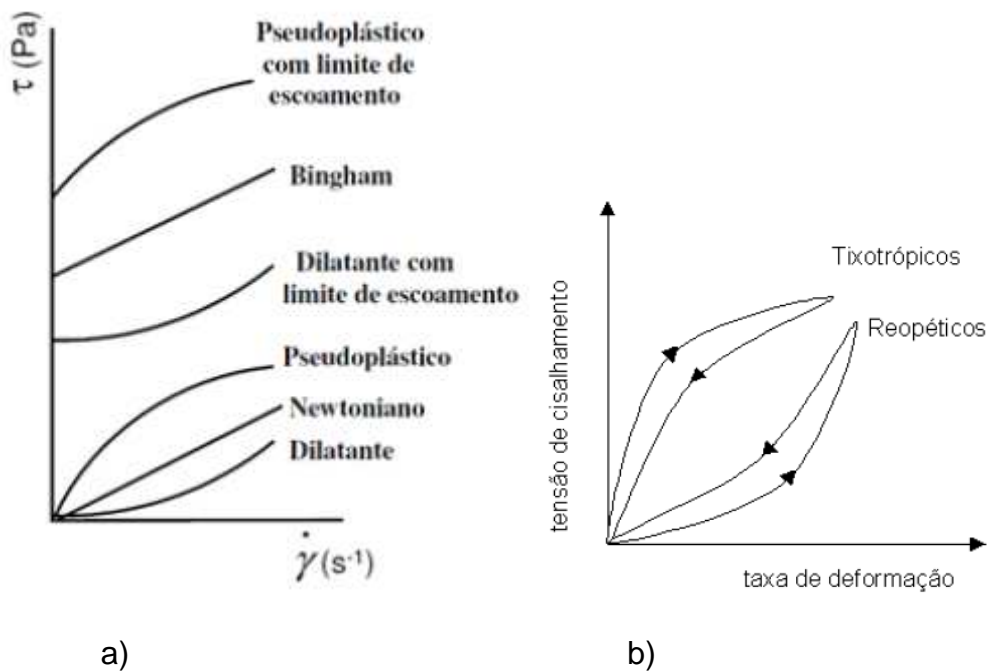


Figura 3.1: Relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento para fluidos com comportamento a) independente do tempo e b) dependente do tempo (adaptado de Reologia dos Fluidos).

Fluidos pseudoplásticos: sofrem diminuição da viscosidade quando a taxa de cisalhamento aumenta

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

Fluidos tixotrópicos: a viscosidade diminui com o tempo de cisalhamento.

Fluidos reopéticos ou anti tixotrópicos: a viscosidade aumenta com o tempo de cisalhamento.

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

3.4 Microscopia ótica

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

3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

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

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

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

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

As imagens de microscopia eletrônica de varredura apresentadas neste trabalho foram produzidas no Centro de Microscopia da UFMG no aparelho Quanta 200-FEG-FEI

com detector de elétrons secundários, retroespalhados e EDS com modo alto vácuo operando entre 10^{-6} e 10^{-7} torr e modo baixo vácuo operando a 10^{-2} torr. Também foram utilizados o Microscópio Eletrônico de Varredura - JEOL JSM - 6360LV e o Microscópio FIB (para análise de Varredura) - Quanta FEG 3D FEI.

3.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A Microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma técnica de obtenção de imagens que permite elevados aumentos (1.000 a 300.000) e ótima resolução (3 Å). O princípio de funcionamento desta técnica é a transmissão de elétrons através de uma amostra sofrendo diversos tipos de espalhamento que dependem das características do material. Imagens de campo claro são formadas por elétrons que sofrem pouco desvio, enquanto as de campo escuro são formadas por elétrons difratados pelos planos cristalinos do material. As interações do feixe com a amostra geram raios-X característicos que fornecem informações sobre os elementos químicos presentes (PADILHA e AMBRÓSIO FILHO, 1992).

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão apresentadas neste trabalho foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG no aparelho Microscópio Eletrônico de Transmissão Tecnai G2-20 - SuperTwin FEI - 200 kV.

3.7 Medidas eletroquímicas

3.7.1 Método das 4 pontas não colineares ou método de van der Pauw

A medida de resistência elétrica pelo método das 4 pontas não colineares (também conhecida como método de van der Pauw ou VdP), desenvolvido por L. J. van der Pauw em 1958, é uma forma simples e prática de se avaliar a resistividade de filmes finos (PAUW, 1958). Diferentemente das medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica, essa medida proporciona a avaliação da resistência intrínseca do filme, sem a contribuição da resistência interfacial. O método consiste em se aplicar uma corrente entre dois pontos adjacentes da superfície de um filme, por exemplo, entre os pontos 1 e 2 da Figura 3.2, e medir a diferença de potencial entre dois outros pontos, por exemplo, entre os pontos 3 e 4. A resistência associada é calculada pela Equação 3.5, obtendo-se assim a primeira

resistência medida, R_1 . A seguir, mede-se a resistência entre outros dois pontos do filme, por exemplo, aplicando corrente entre os pontos 1 e 4 da Figura 3.2, e medindo-se a diferença de potencial entre dois outros pontos, por exemplo, entre os pontos 2 e 3. A resistência associada é calculada pela Equação 3.5, obtendo-se assim a segunda resistência medida, R_2 (DEMIRCAN et al., 2009).

$$R = E/i \quad \text{Equação 3.5}$$

Sendo R a resistência, E o potencial e i a corrente.

Estas duas resistências estão ligadas à espessura da camada fina analisada; sendo que sua resistividade, valor procurado, é fornecida pela fórmula implícita (Equação 3.6):

$$\exp(-\pi R_1 d/\rho) + \exp(-\pi R_2 d/\rho) = 1 \quad \text{Equação 3.6}$$

Sendo que \exp é o exponencial, π é o número pi, d é a espessura da camada fina, ρ é a resistividade dessa camada e R_1 e R_2 são as resistências obtidas através da equação anterior.

Quando os dois resistores têm valores semelhantes, particularmente quando os contatos formam uma simetria, por exemplo, um quadrado, esta fórmula pode ser aproximada da forma explícita apresentada na Equação 3.7 (PAUW, 1958).

$$\rho = (R_1 + R_2) \pi d / (2 \ln 2) \quad \text{Equação 3.7}$$



Figura 3.2: Representação da superfície de uma amostra a ser caracterizada por VdP.

As condições de aplicação deste método são as seguintes:

- A camada fina analisada deve ser depositada sobre um suporte isolante, mais precisamente, possuindo uma resistividade muito superior a do filme fino. Uma proporção de resistividade maior do que 10^3 garante essa condição, que é sempre o caso de filmes de LSCF depositados em CGO.

- A camada deve ser fina, com uma espessura muito inferior às distâncias entre os pontos de contato e possuir espessura constante.
- O filme analisado não pode conter "buracos" isolados.
- Os pontos de contato devem ser pequenos.

As medidas por 4 pontas não colineares foram realizadas em célula eletroquímica de uma atmosfera produzida pela empresa "Análogica _ Instrumentação e Controle Ltda", utilizando-se eletrodos e peças confeccionados no LaMPaC. O sistema foi ligado ao potenciostato Autolab (PGSTAT 30). A coleta, armazenamento e processamento dos dados foram feitos pelo programa GPES.

3.7.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica

O conceito de resistência tal como definido pela Lei de Ohm, Equação 3.5, é válido somente para resistores ideais. Entende-se como sendo um resistor ideal aquele que apresenta as seguintes características:

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

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

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

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

$$E_t = E_o \sin(\omega t)$$

Equação 3.8

CAPÍTULO 3: TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

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

$$I_t = I_o \text{sen}(\omega t + \varnothing) \quad \text{Equação 3.9}$$

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

Segundo a Fórmula de Euler,
$$\exp(i\varnothing) = \cos \varnothing + i \text{sen} \varnothing \quad \text{Equação 3.10}$$

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

$$E_t = E_o \exp(i\omega t) \quad \text{Equação 3.11}$$

$$I_t = I_o \exp\{i(\omega t - \varnothing)\} \quad \text{Equação 3.12}$$

Cuja razão fornece:

$$Z(\omega) = E_t/I_t = Z_o \exp(i\varnothing) = Z_o(\cos \varnothing + i \text{sen} \varnothing) \quad \text{Equação 3.13}$$

Logo a impedância $Z(\omega)$ pode ser expressa como a soma de uma parte real (Z_r) e de uma parte imaginária (Z_i), como descrito nas equações abaixo.

$$Z(\omega) = Z_r + Z_i \quad \text{Equação 3.14}$$

$$Z_r = Z_o \cos \varnothing \quad \text{Equação 3.15}$$

$$Z_i = Z_o \text{sen} \varnothing \quad \text{Equação 3.16}$$

O módulo ou argumento da impedância $|Z|$ é dado por:

$$|Z| = \sqrt{Z_r^2 + Z_i^2} = Z_o \quad \text{Equação 3.17}$$

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

$$\varnothing = \arctg Z_i/Z_r \quad \text{Equação 3.18}$$

É comum representar a impedância em termos de circuitos elétricos equivalentes (Tabela 3.1), constituídos basicamente por resistores, capacitores e indutores. Esses elementos são utilizados para representar processos físicos de migração, polarização de cargas e difusão dentro da célula.

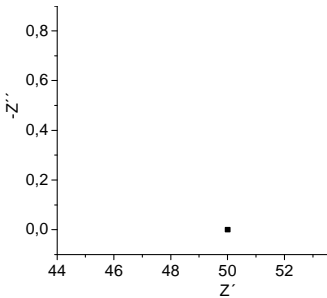

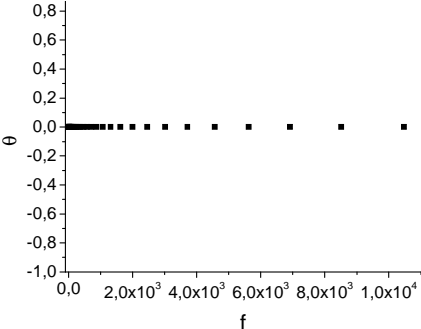
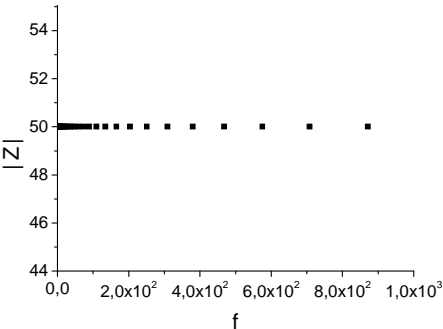
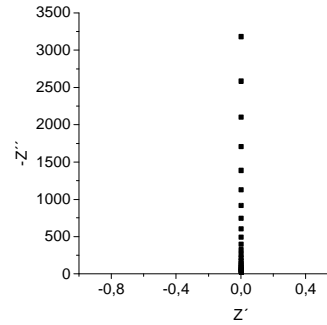

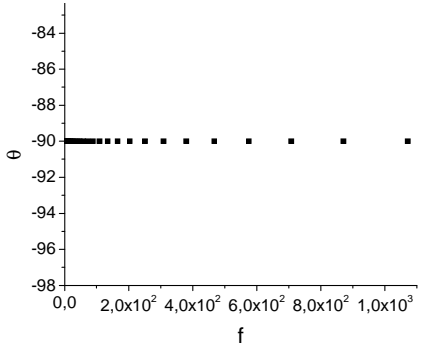
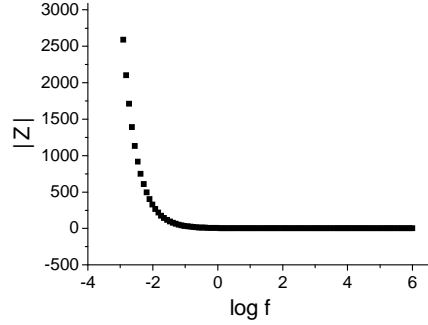
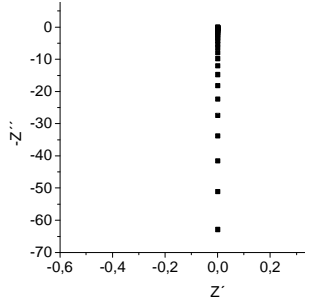

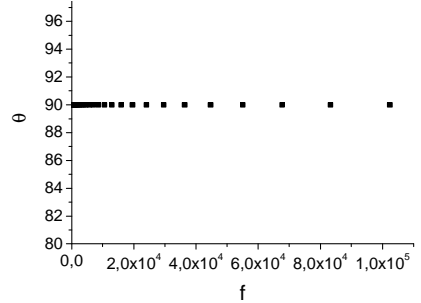
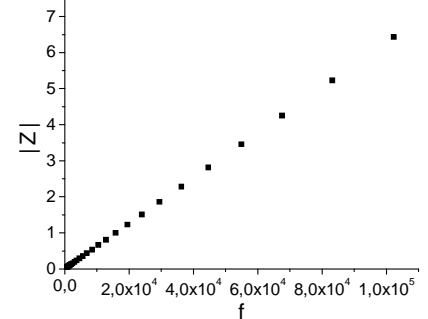
Uma forma gráfica da impedância bastante utilizada em eletroquímica é o diagrama de Nyquist, no qual o negativo da parte imaginária da impedância é plotado no eixo das ordenadas, enquanto a parte real é registrada no eixo das abscissas. Cada ponto do diagrama é associado a uma determinada frequência, sendo que maiores valores da abscissa estão associados a menores frequências. Na Tabela 3.1 diversos diagramas foram simulados utilizando-se o programa Z-view (Scibner Associates Inc, Southerm Pines NC) a fim de ilustrar a impedância de alguns circuitos comuns. Os valores dos parâmetros de cada circuito equivalente, empregados na simulação, encontram-se descritos na tabela.

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

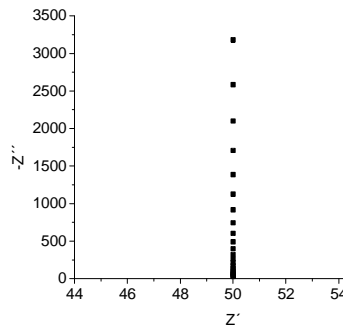
As medidas elétricas de impedância apresentadas neste trabalho foram realizadas em forno contendo uma célula de medidas elétricas NorECs (*Norwegian Electro Ceramics AS*) ligada a um potenciostato Autolab (PGSTAT 30) sendo utilizado intervalo de frequência de 10000 a 0,01 Hz (exceto quando especificado outro intervalo). A coleta e processamento dos dados foram feitos pelo programa FRA (Eco Chemie B.V, 2004).

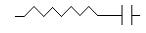
CAPÍTULO 2:TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

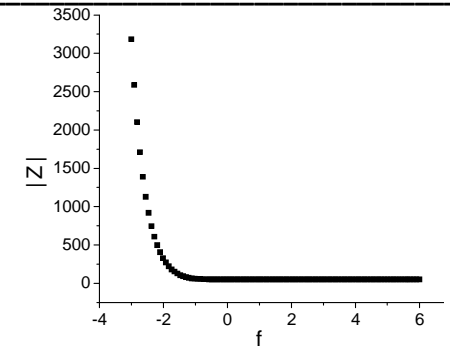
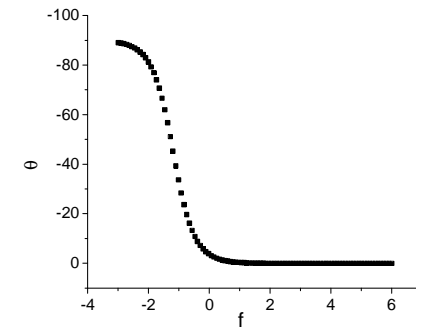
Tabela 3.1: Diagramas no plano Nyquist e seus circuitos equivalentes

Diagrama no plano Nyquist	Circuito equivalente e parâmetros da simulação	θ em função de f	$ Z $ em função de f	Impedância (BARSOUKOV e MACDONALD, 2005)
	<p>R</p>  <p>Resistor</p> <p>$R = 50 \Omega$</p>			$Z(\omega) = R + 0j$
	<p>C</p>  <p>Capacitor</p> <p>$C = 0,05 \text{ F}$</p>			$Z(\omega) = 0 - (j / \omega C)$ $\omega = 2\pi f$
	<p>L</p>  <p>Indutor</p> <p>$L = 10^{-5} \text{ H}$</p>			$Z(\omega) = 0 + \omega Lj$ $\omega = 2\pi f$

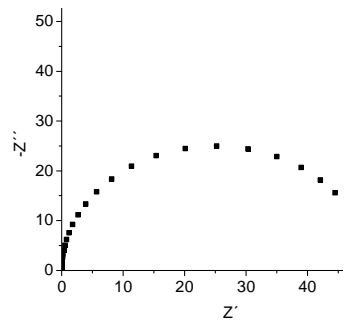
CAPÍTULO 2:TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

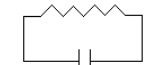


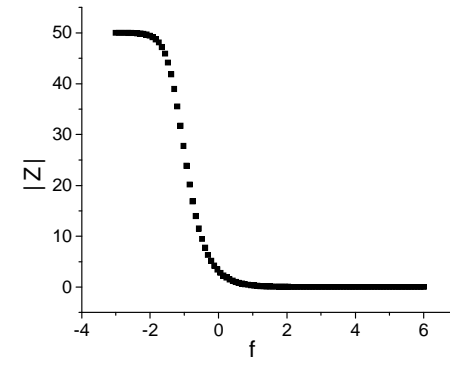
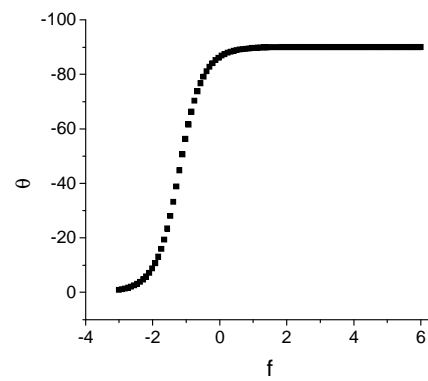

 $R = 50 \Omega$
 $C = 0,05 F$



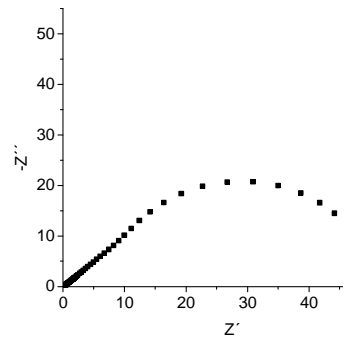
$Z = Z_1 + Z_2$
 (para impedâncias em série)
 $Z(\omega) = R - (j / \omega C)$
 $\omega = 2\pi f$

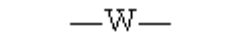


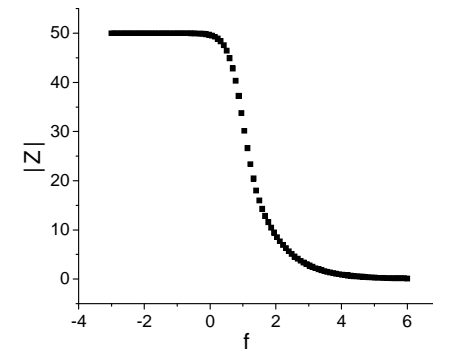
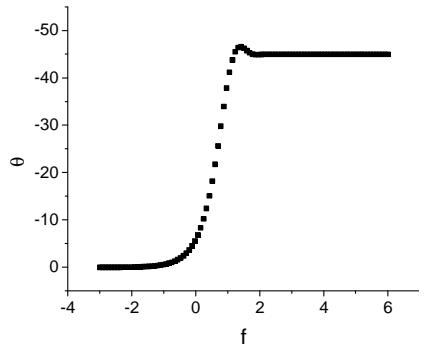

 $R = 50 \Omega$
 $C = 0,05 F$



$1/Z = 1/Z_1 + 1/Z_2$
 (para impedâncias em paralelo)
 $Z(\omega) = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - \frac{j\omega C R^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2}$




 Warburg short
 $W_s - R = 50 \Omega$
 $W_s - T = 0,05 = L^2/D$
 $W_s - P = 0,5 = 45^\circ$



$Z(\omega) = \frac{R \cdot \tanh(j\omega T^P)}{1 + (j\omega T^P)^P}$
 Em que R, T e P são os parâmetros do Warburg

CAPÍTULO 4: PARTE EXPERIMENTAL

A Figura 4.1 mostra as principais etapas para a obtenção e caracterização de uma célula unitária das pilhas a combustível de óxido sólido. Essas etapas serão descritas a seguir para as diferentes suspensões de LSCF (eletrodo) preparadas e também para as suspensões de céria dopada com gadolínia (eletrólito).

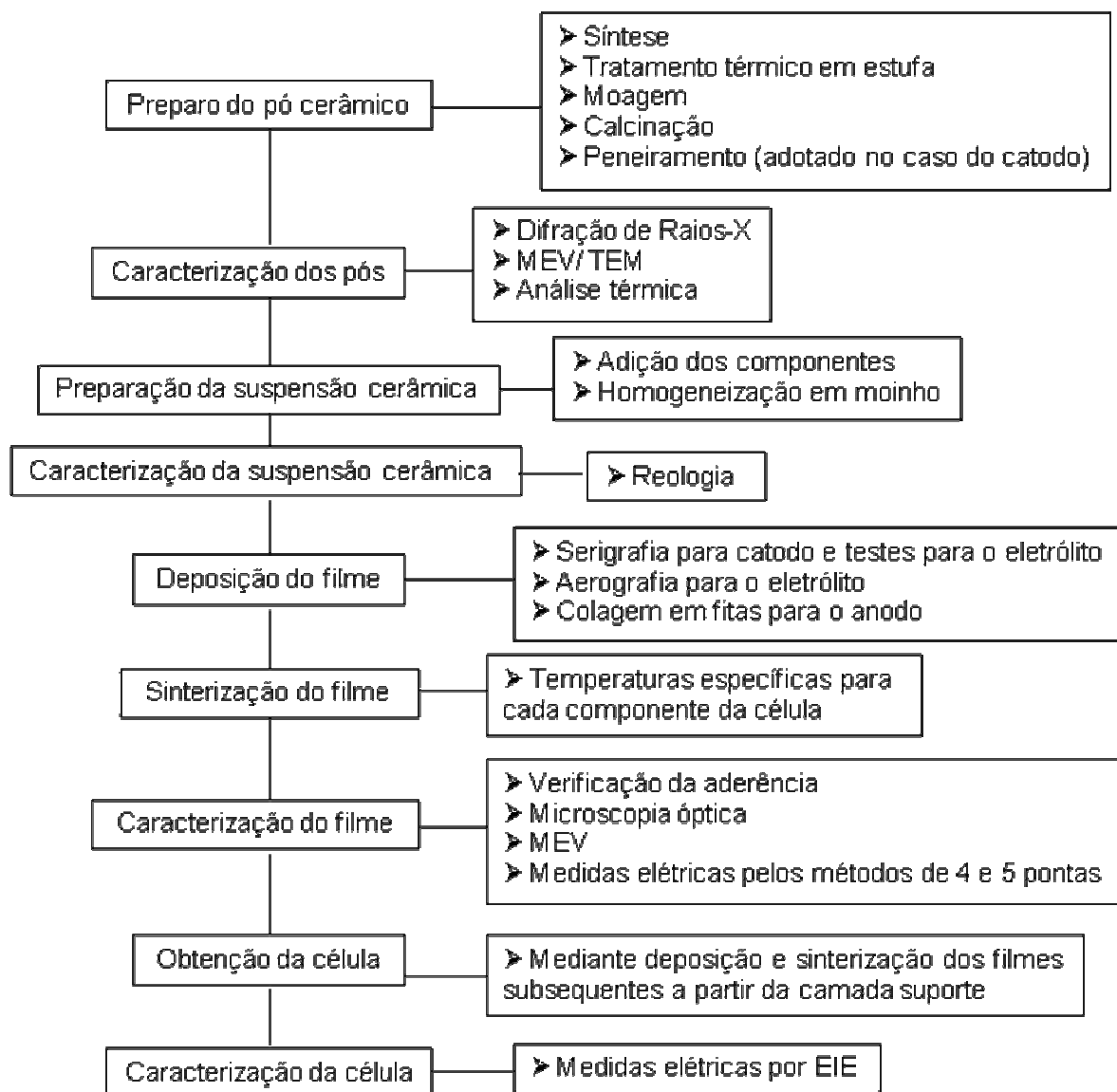


Figura 4.1: Diagrama de blocos das etapas de produção e caracterização de uma célula PaCOS.

4.1 Síntese dos pós

4.1.1 Preparação do pó de LSCF pela rota citrato

A síntese do pó de LSCF foi realizada segundo a rota citrato, a qual forneceu os melhores resultados de acordo com o trabalho de Santos (2011).

Os nitratos dos metais foram pesados e dissolvidos em água destilada a 60 °C. A pesagem foi realizada de forma a obedecer à proporção estequiométrica dos metais no LSCF. Em seguida, o ácido cítrico foi adicionado na proporção molar 1,8:1 em relação ao total de cátions. Após completa solubilização, adicionou-se solução de hidróxido de amônio 27% até obtenção de pH = 8. A temperatura foi então aumentada gradativamente até 110 °C. Manteve-se a agitação até a formação de uma resina avermelhada. O sistema foi submetido a aquecimento em estufa a 200 °C durante 8 h para solidificação. O sólido obtido foi pulverizado por 10 min em moinho de bolas utilizando-se recipiente de polietileno com corpos moedores de zircônia. O pó resultante foi submetido a tratamento térmico a 400 °C por 8 h para completa eliminação dos orgânicos e nitratos. Posteriormente, o sólido foi calcinado durante 4 h a 900 °C (exceto quando especificada outra temperatura). A Tabela 4.1 apresenta os reagentes utilizados na síntese do LSCF e suas características. Após a calcinação o pó foi peneirado por 1 h utilizando-se o conjunto de peneiras especificado na Tabela 4.2. Durante este trabalho, o material recolhido em uma determinada fração do peneiramento será referido utilizando-se o número da malha pelo qual o pó passou e o número da malha em cuja peneira o mesmo ficou retido. Por exemplo: o pó que passou pela peneira de malha 65 e ficou retido sobre a peneira de malha 100 será referido como 65/100.

As composições estudadas para o LSCF foram $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, (a qual apresentou melhor condutividade dentre as composições testadas no trabalho de Santos (2011)) e $\text{La}_{0,54}\text{Sr}_{0,44}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ a qual, segundo a literatura, é bastante promissora devido às vacâncias que essa estrutura apresenta no sítio A da perovskita (FAN et al., 2011).

A fase cristalográfica do pó de LSCF foi analisada no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN) e também no Departamento de Química da UFMG nos difratômetros descritos na seção 3.2.

O tamanho de partícula do material obtido foi analisado por meio do Microscópio Eletrônico de Transmissão Tecnai G2-12 - SpiritBiotwin FEI - 120 kV localizado no Centro de microscopia da UFMG. Para isso a amostra foi dispersa em etanol por meio de ultrassom.

Tabela 4.1: Reagentes usados nas sínteses dos pós para catodo e suas procedências

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

Tabela 4.2: Dados das peneiras utilizadas

Malha (<i>mesh</i>)/ fios pol ⁻²	65	100	150	200	400
Abertura/μm	212	150	106	75	38

4.1.2 Preparação do pó de CGO pelo método de coprecipitação

O pó cerâmico de CGO a ser utilizado como eletrólito também foi produzido pela rota otimizada no trabalho de Santos (2011).

Prepararam-se três soluções 0,75 mol L⁻¹ sendo uma de nitrato de cério (III) hexahidratado, outra de nitrato de gadolínio (III) hexahidratado e outra de (NH₄)₂CO₃. A solução de (NH₄)₂CO₃ apresentou pH 11. A relação entre as quantidades molares de cério e gadolínio (cério/gadolínio) foi 4:1, de modo a se obter a composição Gd_{0,2}Ce_{0,8}O_{2-δ}. Já a relação entre as quantidades molares do total de íons metálicos (cério + gadolínio) para o carbonato foi de 1:2,5. As soluções de cério e de gadolínio foram misturadas e a solução resultante foi então adicionada lentamente sobre a solução de (NH₄)₂CO₃ sob vigorosa agitação. O precipitado obtido foi filtrado a vácuo e a seguir lavado com água destilada e posteriormente com álcool etílico. O sólido foi então seco em estufa durante 8 h a 50 °C e posteriormente pulverizado em graal de ágata. O pó resultante foi calcinado a 800 °C por 2 h.

4.1.2.1 Preparação do pó de CGO dopado com cobalto ou zinco

Objetivando aumentar a densificação do filme de CGO, foi efetuada a dopagem do pó cerâmico com cobalto (DIAS, 2009; WANG et al., 2009) ou zinco (MARCOMINI, 2012; LI et al., 2011). Para isso, 99% em mol de CGO foram colocados em um jarro de polietileno contendo corpos moedores de zircônia juntamente com 1% em mol de cobalto na forma de nitrato de cobalto hexahidratado (Tabela 4.3) ou 1% em mol de zinco na forma de ZnO disperso no mínimo de etanol. O conjunto foi homogeneizado em moinho de bolas (Servitech). Posteriormente o conteúdo do jarro foi exposto ao ar até a completa secagem. A seguir efetuou-se o seguinte tratamento térmico: 40 – 650 °C (3,5 h), 650 – 650 °C (3 h), 650 – 40 °C (3,5 h).

Tabela 4.3: Reagentes usados nas sínteses dos pós para eletrólito e suas procedências

Reagente	Marca	Fórmula	MM /g mol ⁻¹	Teor /%
Nitrato de cério (III) hexahidratado	Aldrich	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	434,226	99
Nitrato de gadolínio (III) hexahidratado	Aldrich	Gd(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	451,426	99,9
Carbonato de amônio	Synth	(NH ₄) ₂ CO ₃	96,11	99,9
Nitrato de cobalto (hexahidratado)	Dinâmica	CoNO ₃ .6H ₂ O	291,03	> 98
Óxido de zinco	Synth	ZnO	81,37	99

Os pós de CGO com e sem dopagem foram caracterizados por difração de raios-X sendo a análise do pó dopado com cobalto realizada em um aparelho de marca BRUKER modelo ADVANCE pertencente à Universidad Industrial de Santander- Parque Tecnológico de Guatimar (Colômbia) com tubo de raios-X de cobre intensidade de corrente (30 mA) e tensão (40 KV). Já o pó sem dopagem e o pó dopado com zinco foram analisados no Departamento de Química da UFMG no aparelho de marca SHIMADZU, modelo XRD-7000 *X-ray diffractometer* com tubo de cobre.

O tamanho de partícula do pó obtido foi analisado utilizando-se o Microscópio Eletrônico de Transmissão Tecnai G2-12 - SpiritBiotwin FEI - 120 kV situado no Centro de microscopia da UFMG. Para isso a amostra foi dispersa em etanol utilizando-se ultrassom.

4.2 Preparação das pastilhas de CGO

Para o estudo dos diversos filmes de LSCF a serem produzidos, os mesmos foram depositados sobre pastilhas de CGO sintetizado no laboratório. Após a preparação do pó, para obtenção das pastilhas de CGO foram aplicadas, inicialmente, 2 toneladas por 20 s sobre uma massa de 1 g utilizando-se prensa uniaxial. A seguir, as pastilhas foram

submetidas a uma pressão de 200 MPa em prensa isostática por 30 s. Posteriormente as mesmas foram sinterizadas aplicando-se o tratamento térmico: 40-1200 °C (4 h), 1200-1200 °C (3 h), 1200-1500 °C (1 h), 1500-1500 °C (4 h), 1500-40 °C (4 h).

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

As peças cerâmicas assim obtidas apresentaram 1 cm de diâmetro e 1,7 mm de espessura após a sinterização. A densidade das pastilhas, medida pelo método de Arquimedes (Normas ASTM C20-00 e ASTM C830-00), foi 97,6% da densidade teórica do CGO sendo a mesma igual a 7,29 g mL⁻¹ (MUECKE et al., 2008).

4.3 Preparação das pastilhas de ZEI

Para o estudo dos filmes de CGO a serem produzidos, os mesmos foram depositados sobre pastilhas produzidas com o pó de ZEI comercial (marca Tosoh). As pastilhas de ZEI foram preparadas de modo análogo às pastilhas de CGO. Entretanto, aplicou-se 1 tonelada por 20 s sobre uma massa de 1,5 g utilizando-se prensa uniaxial.

As peças cerâmicas assim obtidas apresentaram 16,3 mm de diâmetro e 1,15 mm de espessura após a sinterização. A densidade das pastilhas, medida pelo método de Arquimedes (Normas ASTM C20-00 e ASTM C830-00), foi 99,4% da densidade teórica da ZEI sendo a mesma igual a 5,959 g mL⁻¹ (HE et al., 2002).

4.4 Preparação das suspensões

Para a preparação de filmes finos a partir do pó cerâmico, é essencial que o mesmo seja previamente disperso na forma de suspensões, também chamadas de barbotinas. As características das suspensões como viscosidade, homogeneidade e estabilidade exercem profunda influência sobre o aspecto final do filme tanto no âmbito macroscópico (presença de trincas, falhas, erupções, abaulamento, aderência, etc.) como microscópico (espessura, porosidade, forma e tamanho dos grãos, etc.).

4.4.1 Suspensões de LSCF

Em todas as suspensões destinadas à deposição por serigrafia, utilizou-se isopropanol e α -terpineol como solventes (apresentando o α -terpineol também a função de dispersante) e etilcelulose como ligante (Tabela 4.4). A proporção mássica entre os componentes etilcelulose, α -terpineol e isopropanol, foi, respectivamente, 1:19:5 (SANTOS, 2011).

O veículo (α -terpineol, etilcelulose e isopropanol) foi previamente homogeneizado em moinho de bolas em recipiente de polietileno com corpos moedores de zircônia, até obtenção de uma solução incolor, viscosa e homogênea. A seguir o pó cerâmico foi adicionado ao veículo e a nova mistura foi agitada em moinho de bolas por 4 h. A quantidade percentual de pó empregada variou conforme a viscosidade desejada para a suspensão. Considerou-se a viscosidade ideal como aquela que permite a deposição de um filme homogêneo, o qual não se mostrasse falho (devido à utilização de uma suspensão excessivamente viscosa e, portanto, incapaz de atravessar a tela de deposição) e tão pouco borrado, devido à utilização de uma suspensão excessivamente fluida. No caso das suspensões de LSCF coletor de corrente, adicionou-se, além do pó cerâmico, 15% em volume de formador de poros (KIM et al., 2012). Entretanto, também se produziu suspensão de LSCF coletor de corrente sem formador de poros para comparação. O fato de a concentração do formador de poros ter sido estabelecida por meio de um percentual volumétrico invés de um percentual mássico é justificado pelo fato de os formadores de poros apresentarem diferentes densidades. Por exemplo: se o amido e a nanofibra de carbono fossem utilizados na mesma concentração mássica, isso significaria o emprego de uma grande quantidade de nanofibra de carbono, visto que a mesma apresenta densidade muito inferior à do amido. Os formadores de poros empregados foram negro de fumo, amido de arroz, nanotubo de carbono Multi-wall, nanofibra de carbono e grafite (Tabela 4.5). Outros formadores de poros como algodão, fibra capilar, polietileno (PET) e álcool polivinílico (PVA) também foram testados, entretanto as suspensões preparadas com os mesmos não chegaram a ser depositadas por serigrafia, uma vez que não se apresentaram homogêneas.

Tabela 4.4: Componentes utilizados no preparo das suspensões para catodo

Componente	Marca	Fórmula	Teor/%
α -terpineol	Acros Organics	$C_{10}H_{18}O$	99
etilcelulose	Acros Organics	$(C_{12}H_{22}O_5)_n$	-----
isopropanol	Vetec	C_3H_8O	99,5
LSCF sintetizado	-----	$La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$	-----
LSCF sintetizado	-----	$La_{0,54}Sr_{0,44}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_3$	-----
LSCF comercial	Fuel Cell Descrição do fabricante: LSCF-P (<i>premium</i>) Área superficial: $5,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	$(La_{0,6}Sr_{0,4})_{0,95}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_3$	-----

Tabela 4.5: Dados dos formadores de poros utilizados

Formador de poros	Marca	Descrição
Negro de fumo	Quimesp.	Negro de fumo amorfo
Amido de arroz	Sigma	
Nanotubo de carbono	Pyrograph Products	<i>Multi-wall</i> ; Diâmetro externo: >50 nm; Comprimento: 10-20 μm ; Pureza: >90% m/m
Nanofibra de carbono	Pyrograph Products	Referência do produto: PR-24-XT-LHT LD
Grafite em pó	Quimesp.	Teor mínimo de C: 72%. Malha 140

4.4.1.1 Suspensões de catodo coletor de corrente

4.4.1.1.1 Influência da viscosidade da suspensão sobre a espessura do filme de LSCF sem formador de poros

Devido à dificuldade observada em trabalhos anteriores (SANTOS, 2011) de se obter filmes de LSCF com espessura superior a 9 μm , apesar da deposição de um número relativamente grande de camadas (18 camadas), foram produzidos dois filmes por meio da deposição de 40 camadas, sendo um obtido a partir de uma suspensão contendo 50% m/m de LSCF e outro a partir da deposição de uma suspensão contendo 60% m/m desse pó.

Após a obtenção dos resultados desse teste, o pó recolhido na fração 65/100 foi utilizado para preparar uma suspensão contendo 60% de LSCF. O objetivo da produção dessa suspensão foi a comparação do filme produzido a partir da mesma com outros filmes depositados a partir de suspensões com formador de poros.

4.4.1.1.2 Influência da temperatura e do tempo de calcinação do pó sobre a microestrutura

A fim de verificar a influência da temperatura e do tempo de calcinação do pó sobre a microestrutura do filme a ser obtido, foram depositados dois filmes diferentes. Um deles foi produzido a partir de um pó calcinado a 900 °C por 4 h e peneirado sendo utilizada a fração 65/100 para elaboração de uma suspensão contendo 60% de pó. Para produção do segundo filme, o pó calcinado a 900 °C e recolhido na fração 65/100 foi recalcinado a 1050 °C por 4 h. A seguir o pó foi novamente peneirado sendo recolhida a fração 65/100 para produção de uma suspensão contendo também 60% de pó.

4.4.1.1.3 Suspensão contendo negro de fumo como formador de poros

O pó de LSCF recolhido na fração 65/100, após o peneiramento, foi utilizado para produzir uma suspensão cuja carga total de pó (LSCF + formador de poros) equivalesse a 50% em massa da suspensão. Foram utilizados 15% em volume de formador de poros negro de fumo ($d= 0,2040 \text{ g mL}^{-1}$) e 85% de LSCF.

4.4.1.1.4 Suspensão contendo amido como formador de poros

O pó de LSCF recolhido na fração 65/100 foi utilizado para produzir uma suspensão cuja carga total de pó (LSCF + formador de poros) equivalesse a 55% em massa da suspensão. Foram utilizados 15% em volume de formador de poros amido de arroz ($d= 0,5761 \text{ g mL}^{-1}$) e 85% de LSCF. A utilização de uma carga maior de sólidos nesse caso, quando comparada à formulação das suspensões contendo os demais formadores de poros, é justificada pela baixa viscosidade dessa suspensão quando a mesma é produzida com 50% em massa de sólidos. A menor viscosidade apresentada deve-se ao maior tamanho de partícula do amido, quando comparado aos demais formadores de poros.

4.4.1.1.5 Suspensão contendo nanotubo de carbono como formador de poros

O pó de LSCF recolhido na fração 65/100 foi utilizado para produzir uma suspensão cuja carga total de pó (LSCF + formador de poros) equivalesse a 50% em massa da suspensão. Foram utilizados 15% em volume de formador de poros nanotubo de carbono ($d= 0,1360 \text{ g mL}^{-1}$) e 85% de LSCF sendo esses constituintes dispersos no veículo da suspensão.

4.4.1.1.6 Suspensão contendo nanofibra de carbono como formador de poros

O pó de LSCF recolhido na fração 65/100 foi utilizado para produzir uma suspensão cuja carga total de pó (LSCF + formador de poros) equivalesse a 50% em massa da suspensão. Foram utilizados 15% em volume de formador de poros nanofibra de carbono ($d= 0,0248 \text{ g mL}^{-1}$) e 85% de LSCF. A suspensão foi homogeneizada em moinho de bolas por 4 h sendo a nanofibra de carbono adicionada nos últimos 10 minutos. O intuito da exposição desse formador de poros a um tempo menor de agitação foi evitar a quebra completa do mesmo, visto que se esperava que a nanofibra de carbono pudesse constituir um caminho pelo qual o gás oxigênio passaria durante a operação da pilha.

4.4.1.1.7 Suspensão contendo grafite como formador de poros

O pó de LSCF recolhido na fração 65/100 foi utilizado para produzir uma suspensão cuja carga total de pó (LSCF + formador de poros) equivalesse a 50% em massa da suspensão. Foram utilizados 15% em volume de formador de poros grafite ($d= 0,582 \text{ g mL}^{-1}$) e 85% de LSCF.

4.4.1.2 Suspensão para catodo funcional

4.4.1.2.1 Influência da granulometria do pó sobre a densidade dos filmes

Visto que o filme de catodo funcional deve apresentar-se mais denso que o catodo coletor de corrente, os seguintes filmes foram produzidos com o intuito de se verificar a

influência da granulometria do pó sobre a densificação dos mesmos. No primeiro caso, o pó retido na fração 65/100 foi utilizado para a produção de um filme cuja suspensão continha 60% de pó. No segundo caso, o pó que passou pela malha 400 e foi retido no coletor foi utilizado para preparar uma suspensão com 60% de LSCF.

Após a obtenção do resultado desse teste, a fração 100/150 foi utilizada para produzir uma suspensão com 70% m/m de LSCF e 30% de CGO (LIU et al., 2007) dopado com cobalto. A utilização da fração 100/150 é justificada pela pequena quantidade de material recolhido nas frações posteriores, insuficiente para o preparo da suspensão. Ressalta-se que para o teste anterior, no qual se utilizou o pó que passou pela malha 400, foi necessário reunir o montante de material obtido após diversas sínteses. A possibilidade de obtenção de pós finos foi especialmente limitada no caso do LSCF produzido com composição $\text{La}_{0,54}\text{Sr}_{0,44}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$. A carga total de pó utilizada (LSCF + CGO) foi igual a 60% da massa total da suspensão. Os intuítos da adição de CGO e do emprego de uma carga de sólidos relativamente alta foram criar um gradiente de composição e de densidade em relação aos filmes adjacentes.

4.4.2 Suspensão de ZEI para aplicação por aerografia

Sobre as pastilhas de ZEI descritas na seção 4.3 depositou-se um filme do mesmo material por aerografia. A deposição desse filme de ZEI teve como objetivo a obtenção de um substrato mais rugoso, sobre o qual os filmes de CGO pudessem ficar bem aderidos. Esse procedimento se fez necessário uma vez que as pastilhas de ZEI produzidas eram extremamente lisas. Por outro lado, o filme de ZEI se aderiu perfeitamente às pastilhas, uma vez que ambos os materiais possuíam a mesma composição química.

Para constituição do veículo da suspensão de ZEI a ser aplicada por aerografia (aerógrafo Sagyma SW440A) utilizou-se óleo de peixe (Menhaden fish oil) como dispersante, polietilenoglicol como plastificante, álcool polivinílico como ligante e etilenoglicol como solvente, sendo essa mistura homogeneizada em moinho de marca Pulverisette 6. O procedimento completo para preparação dessa suspensão encontra-se descrito no trabalho de Santos (2011).

4.4.3 Suspensões de CGO

Apesar de os filmes de LSCF poderem ser depositados sobre pastilhas de CGO, tanto para verificação da microestrutura adquirida por esses filmes como para a caracterização elétrica, é desejável que a pilha a combustível de óxido sólido seja constituída por um eletrólito fino. Tendo em mente a importância do CGO tanto para diminuição das tensões por dilatação térmica como para aumentar a condutividade elétrica e diminuir as reações indesejadas entre o LSCF e a ZEI, procurou-se realizar testes de produção de filmes de CGO com o intuito de se obter um filme denso, homogêneo e aderente. Esses testes foram realizados tanto por serigrafia como por aerografia. Contudo esse não era um objetivo explícito no projeto inicial do presente trabalho.

Diversos testes foram realizados com o intuito de aumentar a densificação desse filme: utilização de um pó de menor granulometria obtido por moagem, peneiramento ou liofilização e utilização de disruptor de células a fim de promover a quebra dos aglomerados de CGO presentes na suspensão. Para comparação da densificação dos filmes, foram também produzidos filmes de CGO utilizando-se o pó comercial de marca *Fuel Cell* o qual apresentava composição idêntica a do pó sintetizado, ou seja, $Gd_{0,2}Ce_{0,8}O_{2,5}$. Também foi analisado o efeito da dopagem do pó com cobalto ou zinco sobre o grau de densificação obtido.

4.4.3.1 Suspensões de CGO depositadas por serigrafia

Os primeiros testes de produção de filmes de CGO foram realizados por serigrafia, por ser essa uma técnica automática cujos parâmetros influenciáveis sobre a microestrutura dos filmes já haviam sido estudados para o filme de catodo.

As suspensões de CGO a serem depositadas por serigrafia foram produzidas de forma similar às suspensões de LSCF (seção 4.4.1) sendo que a proporção mássica entre os componentes etilcelulose, α -terpineol e isopropanol, foi, respectivamente, 1:19:5, assim como no caso das suspensões catódicas. Entretanto, preparou-se uma suspensão mais viscosa do que no caso do LSCF tendo como objetivo a obtenção de filmes mais densos. É interessante observar que a obtenção de suspensões mais viscosas foi possível utilizando-se menores quantidades de pó cerâmico em relação às suspensões de LSCF. Esse fato é justificado pela menor granulometria dos pós de CGO. A carga de pó foi ainda menor no caso do material comercial, o qual possuía menor granulometria que o pó sintetizado. A Tabela 4.6 apresenta a proporção mássica de CGO utilizada para cada tipo de pó testado.

Tabela 4.6: Porcentagens mássicas de pó cerâmico utilizadas na preparação dos filmes de CGO depositados por serigrafia

Tipo de CGO	Porcentagem mássica de CGO utilizada/%
CGO sintetizado sem dopagem	40
CGO comercial (<i>Fuel Cell</i>) sem dopagem	25
CGO sintetizado dopado com 1% de cobalto	40
CGO sintetizado dopado com 1% de zinco	40

4.4.3.2 Suspensões de CGO depositadas por aerografia

A obtenção de filmes densos de CGO também foi avaliada utilizando-se a aerografia como técnica de deposição. Neste caso, a suspensão foi preparada de forma análoga às suspensões de ZEI (seção 4.4.2). Entretanto, assim como no caso das suspensões a serem depositadas por serigrafia, foi necessário ajustar a porcentagem mássica de pó, conforme o tipo de CGO empregado (Tabela 4.7), a fim de se obter suspensões com viscosidade apropriada à deposição por aerografia.

Tabela 4.7: Porcentagens mássicas de pó cerâmico utilizadas na preparação dos filmes de CGO depositados por aerografia

Tipo de CGO	Porcentagem mássica de CGO utilizada/%
CGO sintetizado sem dopagem	20
CGO comercial (<i>Fuel Cell</i>) sem dopagem	37
CGO sintetizado dopado com 1% em mol de cobalto	30
CGO sintetizado dopado com 1% em mol de zinco	20
CGO sintetizado dopado com 0,5% em mol de zinco	20
CGO comercial dopado com 1% em mol de zinco	20

4.5 Caracterização das suspensões

A Tabela 4.8 apresenta os parâmetros utilizados durante as análises reológicas realizadas no reômetro descrito na seção 3.3.

Tabela 4.8: Parâmetros de medida reológica das suspensões

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

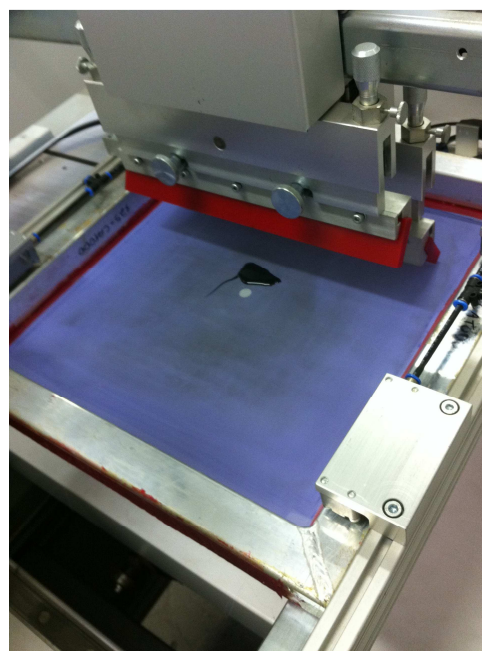
No caso da suspensão de LSCF contendo nanofibra de carbono como formador de poros, foi necessário efetuar um pré cisalhamento maior a fim de desfazer os emaranhados da mesma (SCHRAMM, 2006). Na prática, os dados coletados foram referentes à segunda medição realizada na mesma amostra.

4.6 Deposição por serigrafia

As deposições por serigrafia foram realizadas no aparelho Screen printer semi-automático EKRA E1HYB (Figura 4.2). Os parâmetros de deposição como malha da tela, pressão do rodo e velocidade de varredura foram otimizados de forma a se obter uma deposição homogênea e filmes com microestrutura apropriada.



a)



b)

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

4.6.1 Deposição dos filmes de LSCF

4.6.1.1 Filmes de LSCF coletores de corrente

4.6.1.1.1 Influência dos parâmetros de deposição sobre a microestrutura dos filmes

Para se descobrir os parâmetros de deposição capazes de fornecer filmes coletores de corrente homogêneos e suficientemente porosos, foram realizados diversos testes nos quais se variou a velocidade de deposição, a malha da tela e a pressão do rodo, conforme mostrado na Tabela 4.9. Para cada parâmetro avaliado, três valores possíveis foram testados. O valor mais elevado de cada parâmetro foi representado pelo símbolo (+) enquanto os valores inferior e intermediário foram associados aos símbolos (-) e (o) respectivamente. Os testes foram determinados segundo um planejamento fatorial do tipo 3^2 (visto que três parâmetros foram variados) resultando em 9 testes.

Tabela 4.9: Parâmetros de deposição utilizados em diversos filmes de LSCF coletores de corrente

	v/mm s ⁻¹	Malha/fios pol ⁻²	P/psi
Teste 1	70 (+)	325 (+)	30 (+)
Teste 2	30 (-)	325 (+)	30 (+)
Teste 3	70 (+)	325 (+)	18 (-)
Teste 4	30 (-)	325 (+)	18 (-)
Teste 5	30 (-)	225 (-)	18 (-)
Teste 6	70 (+)	225 (-)	30 (+)
Teste 7	30 (-)	225 (-)	30 (+)
Teste 8	70 (+)	225 (-)	18 (-)
Teste 9	50 (o)	275 (o)	24 (o)

Após a realização desses testes, os seguintes parâmetros de deposição foram adotados: deposição de 18 camadas sobre pastilha de CGO ou sobre filme de LSCF funcional em modo de impressão ida e volta com secagem a 100 °C (utilizando soprador serigráfico Steinel HL 500) após cada deposição dupla totalizando 9 deposições. Parâmetros da deposição: velocidade= 30 mm s⁻¹, malha= 325 fios pol⁻² e pressão = 30 psi.

No caso da suspensão de LSCF contendo nanofibra de carbono como formador de poros, realizou-se também uma deposição em tela de malha 175 fios pol⁻². O objetivo da

deposição dessa suspensão nessas duas telas foi verificar a possibilidade de retenção da nanofibra de carbono na tela de malha 325 (abertura = 45 μm) e não na de malha 175 fios pol^{-2} (abertura \approx 90 μm).

4.6.1.2 Deposição dos filmes de LSCF funcional

Deposição de 4 camadas sobre pastilha de CGO em modo de impressão ida e volta com secagem a 100 °C (utilizando soprador serigráfico Steinel HL 500) após cada deposição dupla totalizando 2 deposições. Parâmetros da deposição: velocidade = 30 mm s^{-1} , malha = 275 fios pol^{-2} e pressão = 30 psi. A utilização de uma tela de malha mais aberta em relação à tela utilizada para deposição do filme coletor de corrente é justificada pela maior viscosidade dessa suspensão, cujo filme, após sinterização deveria apresentar maior densidade.

4.6.2 Deposição dos filmes de ZEI e CGO por aerografia

Os filmes de ZEI aplicados sobre anodos de NiO/ZEI ou sobre pastilhas de ZEI (para aumento da rugosidade das mesmas) foram depositados por aerografia e pincel segundo procedimento descrito no trabalho de Tarôco (2009), tendo sido aplicadas 12 camadas por aerografia e 4 camadas por pincel. Após a deposição de cada camada, por aerografia ou pincel, a suspensão recém-aplicada foi seca utilizando soprador serigráfico Steinel HL 500. O uso do pincel, em conjunto com a aerografia, mostrou-se necessário para a obtenção de filmes contínuos (TARÔCO, 2009). O procedimento utilizado para a deposição do CGO por aerografia foi idêntico ao desenvolvido para o eletrólito de ZEI.

4.7 Tratamento térmico dos filmes

4.7.1 Filmes de LSCF

4.7.1.1 Sinterização do filme de LSCF coletor de corrente

O tratamento térmico desse filme foi elaborado conforme resultados de termogravimetria da suspensão cerâmica obtidos por Santos (2011). No caso da temperatura de sinterização (1080 °C) a mesma foi escolhida com base em testes que

revelaram ser essa a temperatura mínima necessária para obtenção de um filme bem sinterizado e aderente. Para a sinterização do LSCF coletor de corrente a 1080 °C, utilizou-se o seguinte tratamento térmico: 40-120 °C (1 h), 120-120 °C (1 h), 120-240 °C (1 h) 240-240 °C (1 h) 240-1080 °C (9 h 30 min), 1080-1080 °C (2 h) 1080-40 °C (4 h). Entretanto, após medidas eletroquímicas realizadas pelo método de 4 pontas não colineares, passou-se a adotar a temperatura de 1140 °C para a sinterização do catodo coletor, realizando-se o seguinte tratamento térmico: 40-120 °C (1 h), 120-120 °C (1 h), 120-240 °C (1 h) 240-240 °C (1 h) 240-1140 °C (10 h 10 min), 1140-1140 °C (2 h) 1140-40 °C (4 h).

A fim de se garantir que os formadores de poros seriam completamente eliminados no tratamento térmico, os mesmos foram caracterizados por análise térmica no aparelho descrito na seção 3.1.

4.7.1.2 Sinterização do filme de LSCF funcional

O tratamento térmico do filme de LSCF funcional foi estabelecido após elaboração do tratamento térmico dos filmes de LSCF coletores de corrente, considerando-se também a temperatura de sinterização do CGO, que seria o outro filme adjacente. Nos testes iniciais, a temperatura de sinterização do CF foi estabelecida levando-se em conta a temperatura de sinterização do catodo coletor como sendo 1080 °C e considerando-se a possibilidade de se conseguir uma elevada densificação do CGO a 1200 °C. Assim, a temperatura de sinterização do filme de LSCF funcional (1140 °C) foi escolhida por ser a média aritmética entre essas temperaturas ideais de sinterização dos filmes adjacentes, com o intuito de favorecer a distinção entre os três filmes.

Baseando-se nessa temperatura média e nas temperaturas de evaporação dos constituintes da suspensão obtidas por análise térmica (SANTOS, 2011), o seguinte tratamento térmico foi determinado para o filme de LSCF funcional: 40-120 °C (1 h), 120-120 °C (1 h), 120-240 °C (1 h) 240-240 °C (1 h) 240-1140 °C (10 h 18 min), 1140-1140 °C (2 h) 1140-40 °C (4 h).

Entretanto, uma vez que se passou a adotar a temperatura de 1140 °C para o catodo coletor e, tendo sido verificada a necessidade de se utilizar uma temperatura de sinterização para o CF superior à temperatura de sinterização do CC, o catodo funcional passou a ser sinterizado a 1200 °C utilizando-se o tratamento térmico: 40-120 °C (1 h), 120-120 °C (1 h), 120-240 °C (1 h) 240-240 °C (1 h) 240-1200 °C (10 h:50 min), 1200-1200 °C (2 h) 1200-40 °C (4 h). Convém ressaltar que o aumento da temperatura de sinterização do catodo

funcional não prejudicaria a distinção microestrutural entre o CF e o filme de CGO uma vez que a temperatura de sinterização desse filme também foi elevada para 1500 °C.

4.7.1.3 Verificação da influência do tratamento térmico sobre a microestrutura da bicamada

Objetivando a diminuição de uma etapa de tratamento térmico, visto que isso significaria redução do tempo e dos custos de produção da célula, procurou-se verificar a possibilidade de obtenção da bicamada a partir da sinterização conjunta dos catodos funcional e coletor de corrente. Duas células foram produzidas para comparação. Em uma delas, o catodo funcional foi depositado e então apenas seco a 100 °C. A seguir, o catodo coletor de corrente foi depositado e o conjunto foi sinterizado a 1080 °C. Na outra célula o catodo funcional foi depositado e sinterizado a 1140 °C. Posteriormente, o catodo coletor de corrente foi depositado e sinterizado a 1080 °C.

Outro teste foi realizado com o objetivo de se avaliar a necessidade de sinterização dos catodos (funcional e coletor) em temperaturas distintas. Para isso, em uma determinada amostra tanto o CF como CC foram sinterizados a 1140 °C, utilizando-se tratamentos térmicos individualizados. Na outra amostra, o CF foi sinterizado a 1200 °C enquanto o CC foi sinterizado a 1140 °C.

4.7.2 Sinterização dos filmes de eletrólito de ZEI

O procedimento para deposição do eletrólito de ZEI foi obtido da literatura (TARÔCO, 2009). No referido trabalho, a deposição do ZEI é otimizada através da utilização de duas etapas. A metodologia consistiu na deposição e calcinação (1150 °C) de um filme do eletrólito aplicado por aerografia seguida da deposição e calcinação (1150 °C) de um segundo filme do eletrólito aplicado por pincel. Posteriormente o conjunto foi sinterizado a 1500 °C durante 6 h.

4.7.3 Sinterização do filme de eletrólito CGO

A sinterização dos filmes de CGO foi avaliada nas temperaturas de 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C e 1500 °C. Após os resultados de difração de raios-X, microscopia eletrônica de

varredura e observações visuais da transparência e brilho dos filmes, a temperatura de 1500 °C foi escolhida para sinterização do CGO. Diversas intervenções, entretanto, foram realizadas com o objetivo de diminuir a temperatura de sinterização do CGO sem prejuízos para a densificação do mesmo. Essa diminuição de temperatura teve como objetivo diminuir a possibilidade de ocorrência de reação entre ZEI e CGO formando soluções sólidas do tipo $(Zr, Ce)O_2$ que apresentam baixa condutividade iônica (WANG et al., 2010; TSOGA et al., 2000).

Assim como no caso do filme de ZEI, o tratamento térmico empregado consistiu na deposição e calcinação (1150 °C) de um filme do eletrólito aplicado por aerografia seguida da deposição e calcinação (1150 °C) de um segundo filme do eletrólito aplicado por pincel. Posteriormente o conjunto foi sinterizado a 1500 °C durante 6 h.

4.8 Caracterização dos filmes

Após o tratamento térmico dos filmes, os mesmos foram caracterizados por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

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

As imagens de microscopia eletrônica de varredura apresentadas neste trabalho foram produzidas no Centro de Microscopia da UFMG no aparelho Quanta 200-FEG-FEI com detector de elétrons secundários, retroespalhados e EDS com modo alto vácuo operando entre 10^{-6} e 10^{-7} torr e modo baixo vácuo operando a 10^{-2} torr. Também foram utilizados o Microscópio Eletrônico de Varredura - JEOL JSM - 6360LV e o Microscópio FIB (para análise de Varredura) - Quanta FEG 3D FEI.

4.9 Produção de células completas

Para produção das células completas, utilizaram-se todos os procedimentos otimizados neste trabalho e em trabalhos anteriores (SANTOS, 2011) para a produção do eletrólito de CGO e dos catodos funcional e coletor. Para a produção dos demais componentes da célula, valeu-se dos procedimentos otimizados por outros pesquisadores do LaMPaC

Utilizou-se o anodo de NiO-ZEI depositado por colagem em fitas, o qual foi produzido utilizando-se *carbon black* como formador de poros. O procedimento para preparação desse

substrato encontra-se descrito no trabalho de Almeida (2014). Sobre os substratos de anodo depositou-se o anodo funcional por serigrafia conforme procedimento desenvolvido por Pereira (2013).

A seguir, depositou-se o filme de ZEI por aerografia e pincel conforme procedimentos descritos nas seções 4.4.2, 4.6.2 e 4.7.2, os quais foram desenvolvidos por Tarôco (2009). Sobre o filme sinterizado de ZEI, foi depositado o filme de CGO sintetizado dopado com 1% de Zn por aerografia e pincel, tendo sido sinterizado a 1500 °C de acordo com o procedimento relatado nas seções 4.4.3.2, 4.6.2 e 4.7.3. Posteriormente, depositou-se por serigrafia o filme de catodo funcional na forma de um compósito de $\text{La}_{0,54}\text{Sr}_{0,44}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ /CGO sendo sinterizado a 1200 °C. Por fim, depositou-se também por serigrafia o filme de LSCF coletor de corrente com composição $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ com formador de poros de grafite, sendo sinterizado a 1140 °C.

4.10 Montagem das células e caracterização eletroquímica

4.10.1 Caracterização eletroquímica pelo método de 4 pontas não colineares

Para manter a simetria dos quatro pontos não colineares, produziu-se uma peça cerâmica com 4 orifícios simétricos que servisse como guia para os eletrodos (Figura 4.3). Outro guia cerâmico foi confeccionado para atuar na parte superior da célula de medida, o qual tinha por objetivo evitar o curto-circuito entre os eletrodos.



Figura 4.3: a) Célula de medição de resistividades de camada fina em alta temperatura empregando o método van der Pauw (VdP). b) Peça cerâmica utilizada como guia para os eletrodos.

Os quatro pontos de contato foram feitos de pequenas esferas de platina obtidas pela fusão da extremidade de fios de 0,4 mm de diâmetro (NAHLIK et al., 2013). Estes fios foram inseridos em capilares cerâmicos isolantes e forneciam as conexões elétricas com a parte superior fria da célula de medida. Os filmes a serem analisados foram depositados por serigrafia utilizando-se como suporte pastilhas de ZEI recobertas com filme de CGO.

Para calibração das medidas de quatro pontas não colineares com a geometria utilizada, empregou-se um método mais preciso conhecido como “quatro pontas colineares”. Essa maior precisão está associada à uniformidade das linhas de corrente devido à colinearidade das regiões de coleta de corrente (WEISS, 2013). Entretanto, para se obter ainda maior precisão, o mesmo foi empregado utilizando-se cinco pontas colineares invés de quatro. Esse método, embora confiável, apresenta várias dificuldades operacionais como a produção mais complexa do suporte para o filme, a importância de se entalhar simetricamente cada amostra, a necessidade de soldar vários fios de platina (utilizando-se um micro maçarico) conectando-os firmemente à amostra e o gasto de platina a cada medida. Devido a essas limitações operacionais, essas medidas foram efetuadas apenas para calibração do método VdP, o qual após validado, foi empregado como método padrão para análise dos filmes de catodo.

Os filmes a serem analisados pelo método cinco pontas colineares foram também depositados sobre suporte de ZEI revestido com filme de CGO depositado por aerografia. Os substratos possuíam formato retangular e foram obtidos por doação do LEPMI, *Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces* – Grenoble-France, uma vez que os mesmos não puderam ser produzidos no LaMPaC. Após a soldagem dos fios de platina, conforme ilustração da Figura 4.4, uma corrente direta (DC) era aplicada entre os contatos externos enquanto duas medidas de diferença de potencial eram efetuadas entre dois dos contatos restantes conforme ilustrado. Obtendo-se assim, dois valores de resistência calculados conforme a lei de Ohm (Equação 3.5).

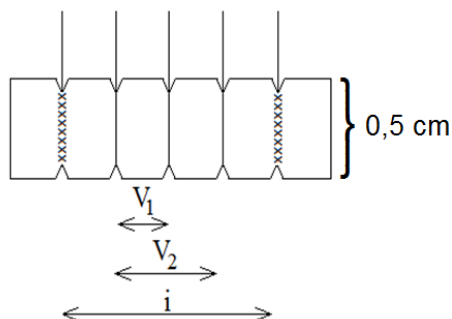


Figura 4.4: Representação de uma amostra para medição de resistividade pelo método cinco pontas colineares.

Conhecendo-se a distância entre os eletrodos, a espessura do filme (obtida por MEV) e a largura da amostra (0,5 cm), foi possível calcular a resistividade do filme pela Equação 4.1.

$$\rho = (R \cdot D \cdot d) / \ell \quad \text{Equação 4.1}$$

Sendo:

R= a resistência ôhmica

D= largura da amostra (0,5 cm)

d = espessura do filme em cm

ℓ = distância entre os eletrodos em cm

Uma vez que a diferença de potencial era medida em duas posições diferentes, obtinham-se dois valores de resistividade (coincidentes ou extremamente próximos) e a resistividade considerada era a média desses valores.

A Figura 4.5 mostra o aparato utilizado tanto para as medidas de cinco pontas colineares como quatro pontas não colineares a diversas temperaturas em atmosfera. Entretanto, a parte superior da célula eletroquímica e o tubo cerâmico interno eram específicos para cada medida.



Figura 4.5: Aparato utilizado para as medidas de quatro pontas não colineares e cinco pontas colineares.

Para a validação do método quatro pontas não colineares desenvolvido, o fator de correção (F_c) foi calculado conforme Equação 4.2.

$$F_c = (\rho_{4 \text{ pontas não colineares}}) / (\rho_{5 \text{ pontas colineares}}) \quad \text{Equação 4.2}$$

Onde “ $\rho_{4 \text{ pontas não colineares}}$ ” representa a resistividade elétrica medida pelo método 4 pontas não colineares e “ $\rho_{5 \text{ pontas colineares}}$ ” representa a resistividade elétrica medida pelo método 5 pontas colineares.

O cálculo do fator de correção foi efetuado para dois tipos de amostras diferentes: catodo funcional $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ / CGO e catodo coletor $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ com formador de poros de amido. Procurou-se produzir filmes idênticos em cada par de amostras, sendo que para isso, a deposição do catodo por serigrafia na pastilha e na barra foi feita concomitantemente e a sinterização do filme também foi feita em conjunto.

4.10.2 Caracterização eletroquímica por espectroscopia de impedância

As medidas eletroquímicas por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) apresentadas neste trabalho foram realizadas em forno contendo célula NorECs (Figura 4.6) conforme descrições apresentadas na seção 3.7.2.

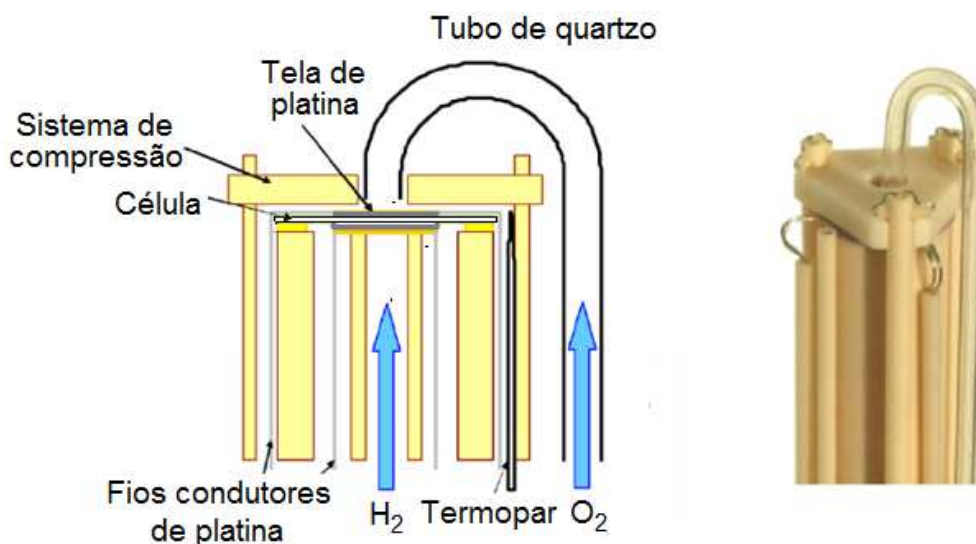


Figura 4.6: Esquema da seção transversal de uma célula NorECs na região próxima à amostra a); Foto da célula NorECs mostrando a região equivalente ao esquema b).

4.10.2.1 Caracterização dos filmes de catodo

Os filmes de catodo foram depositados sobre pastilhas de CGO produzidas conforme descrito na seção 4.2. A Figura 4.7 apresenta todos os tipos de configurações das células simétricas estudadas. A descrição completa de todos os filmes de catodo estudados encontra-se na Tabela 4.10. Além das células com filme de LSCF depositado sobre pastilha de CGO, preparou-se também uma célula na qual um filme de platina foi aplicado no lugar do LSCF. Essa célula foi utilizada como um “branco”, a fim de se avaliar a contribuição da resistência da pastilha de CGO. O eletrodo de platina da pastilha Pt/CGO/Pt (Branco) foi pintado por meio de pincel com tinta de platina (Platinum ink 6082 Metalor) a qual foi sinterizada a 800 °C por 2 h.

Os diagramas de impedância eletroquímica no plano Nyquist para os diversos catodos estudados foram produzidos a 700 °C com fluxo de oxigênio de 200 mL min⁻¹.

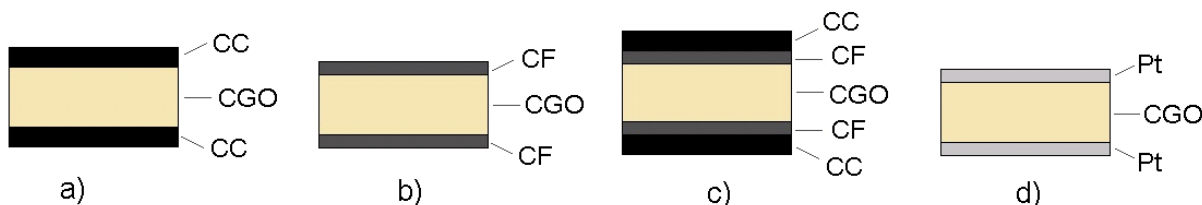


Figura 4.7: Configurações das células simétricas utilizadas para o estudo dos filmes catódicos.

Tabela 4.10: Descrição dos filmes de catodo estudados por espectroscopia de impedância

Número de identificação	Descrição da célula
1	Catodo Coletor $\text{La}_{0,54}\text{Sr}_{0,44}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ sem formador de poros
2	Catodo Coletor $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ com formador de poros de amido
3	Catodo Coletor $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ sem formador de poros
4	Catodo funcional $\text{La}_{0,54}\text{Sr}_{0,44}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ / CGO
5	Catodo funcional $\text{La}_{0,54}\text{Sr}_{0,44}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ / CGO + Catodo Coletor $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ com formador de poros de amido
6	Catodo funcional $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ / CGO
7	Catodo Coletor $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ com formador de poros de grafite
8	Pastilha Pt/CGO/Pt (Branco)
9	Catodo funcional $\text{La}_{0,54}\text{Sr}_{0,44}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ / CGO + Catodo Coletor $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ com formador de poros de grafite
10	Catodo funcional pó comercial $(\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4})_{0,95}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ / CGO
11	Catodo funcional $\text{La}_{0,54}\text{Sr}_{0,44}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ / CGO + Catodo Coletor $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ tratado a 1080°C com formador de poros de grafite

4.10.2.2 Caracterização dos filmes de CGO

Os filmes de CGO foram depositados sobre pastilhas de ZEI produzidas conforme descrito na seção 4.3. A Figura 4.8 apresenta a configuração das células estudadas.

Os diagramas de impedância eletroquímica no plano Nyquist para os filmes de CGO estudados foram produzidos a 800 °C com fluxo de oxigênio de 100 mL min⁻¹.

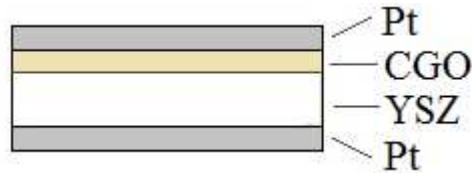


Figura 4.8: Configuração das células utilizadas para o estudo dos filmes de CGO.

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Resultados de difração de raios-X

5.1.1 Difratoograma do pó de LSCF

O difratograma obtido para o pó de LSCF ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$) sintetizado pela rota citrato mostra que a fase perovskita do LSCF foi obtida com sucesso (Figura 5.1). Os picos referentes a essa fase estão demarcados com a letra P. Porém, alguns esforços ainda precisam ser realizados no sentido de se obter a fase perovskita pura, visto que a comparação do difratograma obtido com a ficha cristalográfica 1-11528 indica a presença de traços da fase Co_3O_4 .

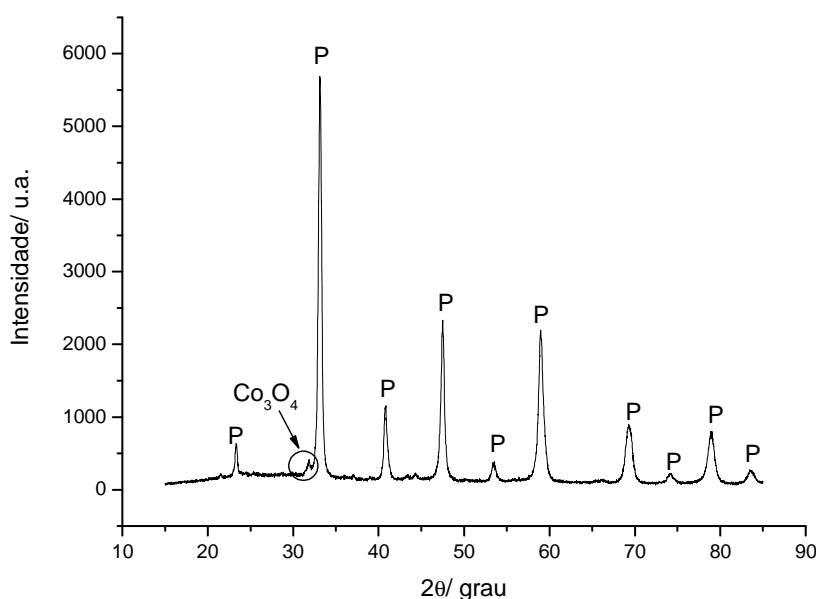


Figura 5.1: Difratoograma do pó de LSCF ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$) sintetizado pela rota citrato.

A Figura 5.2 mostra o difratograma obtido para o pó de LSCF com composição $\text{La}_{0,54}\text{Sr}_{0,44}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$. Observa-se que também nesse caso a fase perovskita do LSCF foi obtida satisfatoriamente, conforme indicado pela letra P sobre os picos associados a essa fase. Entretanto, também é possível verificar a presença de traços das fases identificadas como LaFeO_3 e Fe_2O_3 , caracterizadas a partir da comparação do difratograma obtido com

as fichas cristalográficas 15-143 e 2-1047, respectivamente, utilizando-se o programa Crystalgraphica Search-Match.

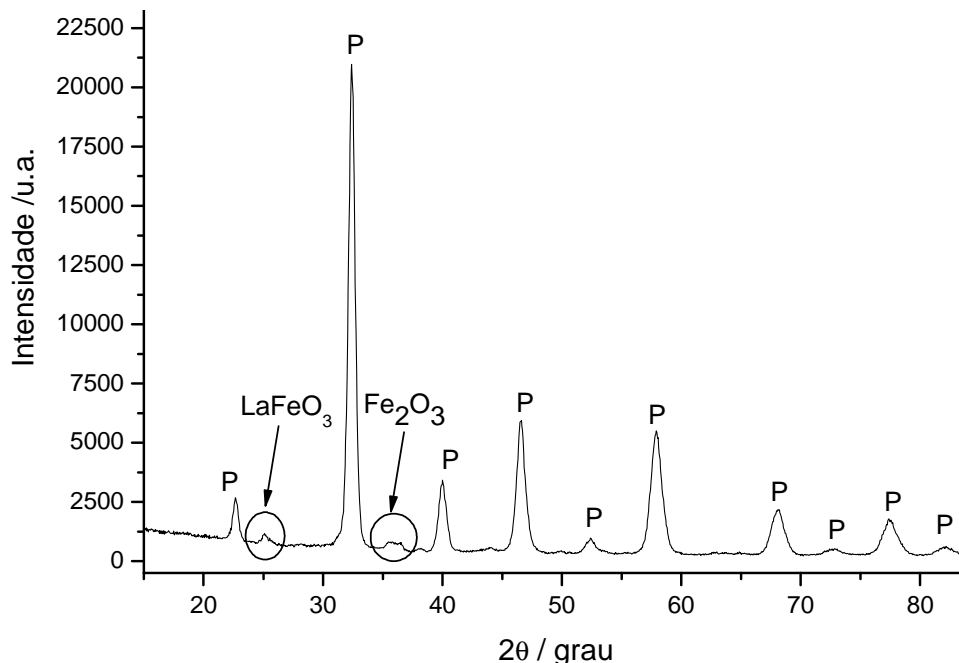


Figura 5.2: Difratoograma do pó de LSCF ($\text{La}_{0,54}\text{Sr}_{0,44}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$) sintetizado pela rota citrato.

5.1.2 Difratoograma dos pós de CGO

A Figura 5.3 mostra que a fase fluorita do CGO sintetizado foi obtida com sucesso e de forma pura. Observa-se também que a dopagem ocorreu de forma eficiente, visto que não há aparecimento de outras fases nos diagramas referentes ao CGO dopado com cobalto ou zinco. A figura mostra também, para comparação e caracterização, o difratoograma do pó de CGO comercial (marca *Fuel Cell*), o qual também apresentou uma única fase correspondente à fluorita.

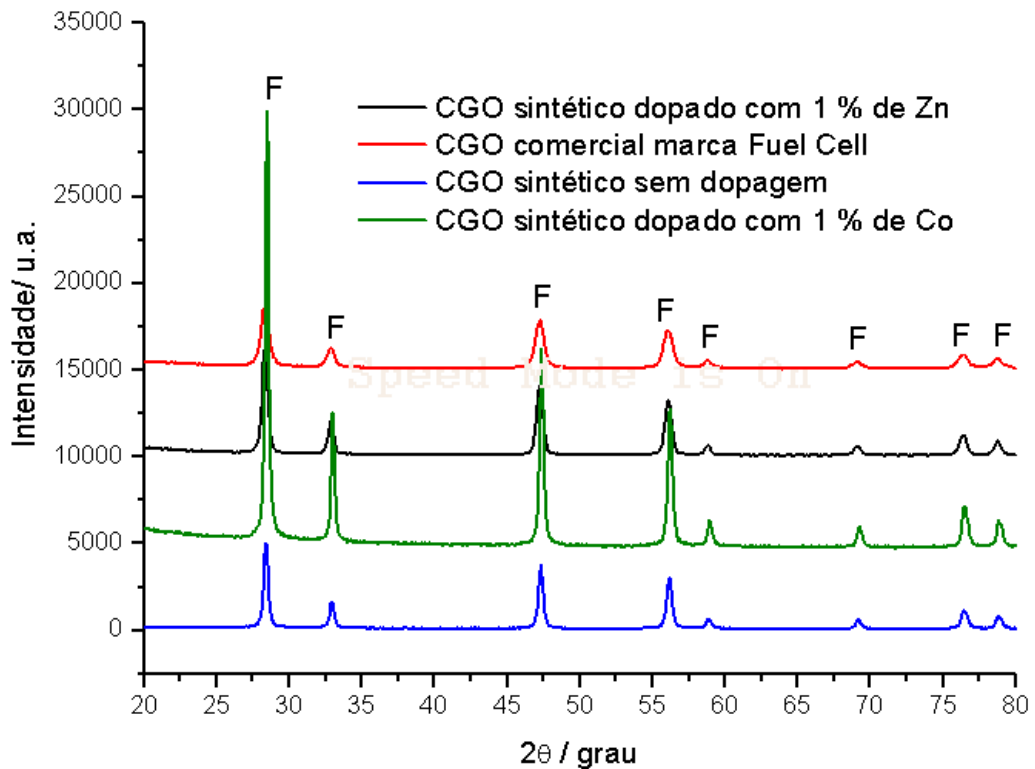


Figura 5.3: Comparação entre os difratogramas dos pós de CGO com e sem dopagem.

5.1.3 Difratograma do filme de CGO

A fim de assegurar que o filme de CGO poderia ser sinterizado a 1500 °C sem risco de ocorrência de reações químicas indesejáveis entre o mesmo e o eletrólito de ZEI, um filme fino de CGO dopado com 1% de Zn foi depositado sobre pastilha de ZEI. O intuito da utilização de um filme fino foi assegurar que a radiação atingiria a interface dos materiais. A seguir, o filme foi sinterizado a 1500 °C. A Figura 5.4 mostra o difratograma obtido para esse filme. Não é possível verificar a presença de outros picos referentes a produtos da reação entre esses materiais. Assim, esse resultado indica que a utilização da temperatura de 1500 °C para a sinterização do CGO não causa a formação de fases isolantes na interface entre o CGO e a ZEI do sistema estudado. Ressalta-se que na literatura há relatos de reação entre os filmes de CGO e ZEI a partir da temperatura de sinterização de 1200 °C (WANG et al., 2010; TSOGA, 2000).

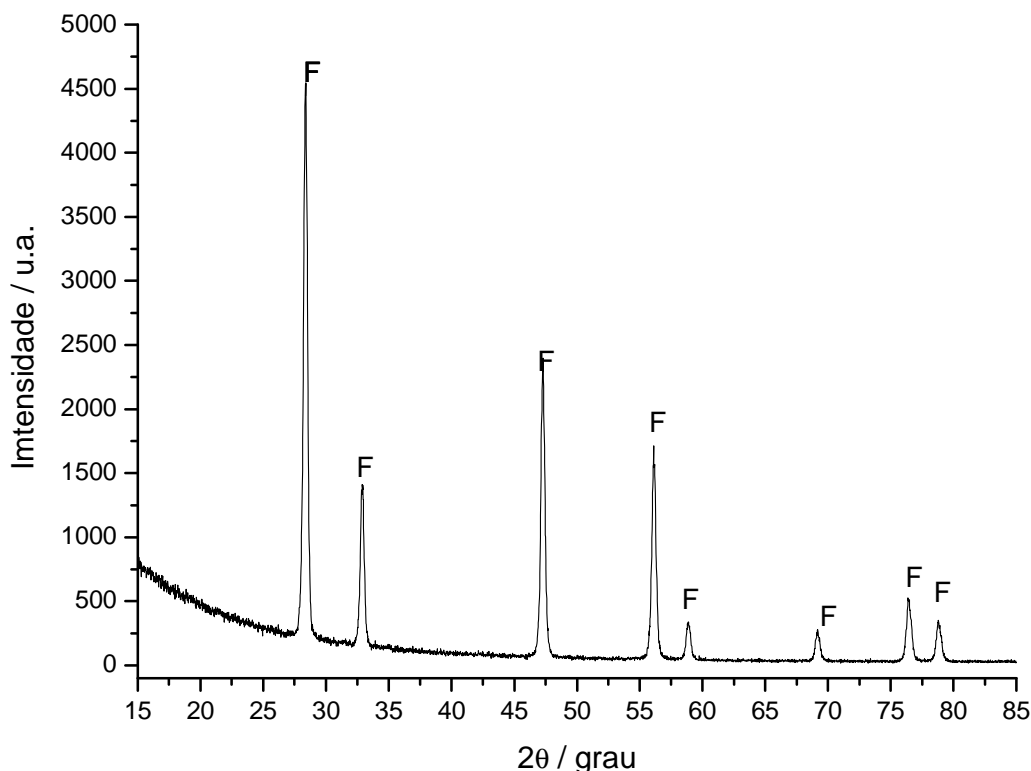


Figura 5.4: Difratoograma do filme de CGO sintetizado dopado com 1% de Zn depositado sobre pastilha de ZEI e sinterizado a 1500 °C.

5.2 Resultados de análise térmica

As figuras seguintes (Figura 5.5 a Figura 5.9) apresentam as curvas termogravimétricas dos formadores de poros utilizados. No caso do negro de fumo, o gráfico foi construído em função do tempo no lugar da temperatura a fim de não comprometer a escala do mesmo, visto que a amostra é muito exotérmica. Os processos exotérmicos são representados por picos nas curvas DTA dos termogramas a seguir.

A Tabela 5.1 informa as temperaturas mínimas necessárias para a volatilização completa de cada formador de poros. Uma vez que todos os formadores de poros utilizados são completamente queimados em temperaturas inferiores à temperatura de sinterização do filme de catodo coletor de corrente (1140 °C), espera-se que todos terão sido completamente eliminados do filme final, restando um poro em seu lugar.

Tabela 5.1: Temperaturas mínimas necessárias para a perda total de massa dos formadores de poros utilizados

Formador de poros	Temperatura de perda total de massa/°C
Negro de fumo	644,4
Amido	519,7
Nanotubo de carbono	736,0
Nanofibra de carbono	656,6
Grafite	948,1

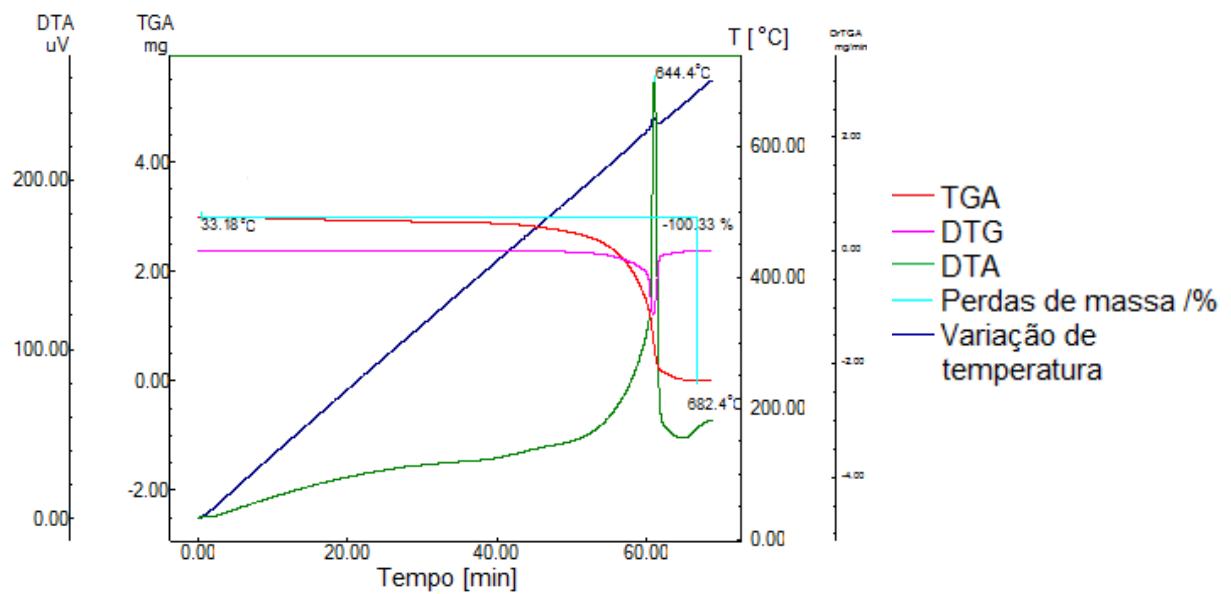


Figura 5.5: Curvas termogravimétricas do formador de poros negro de fumo.

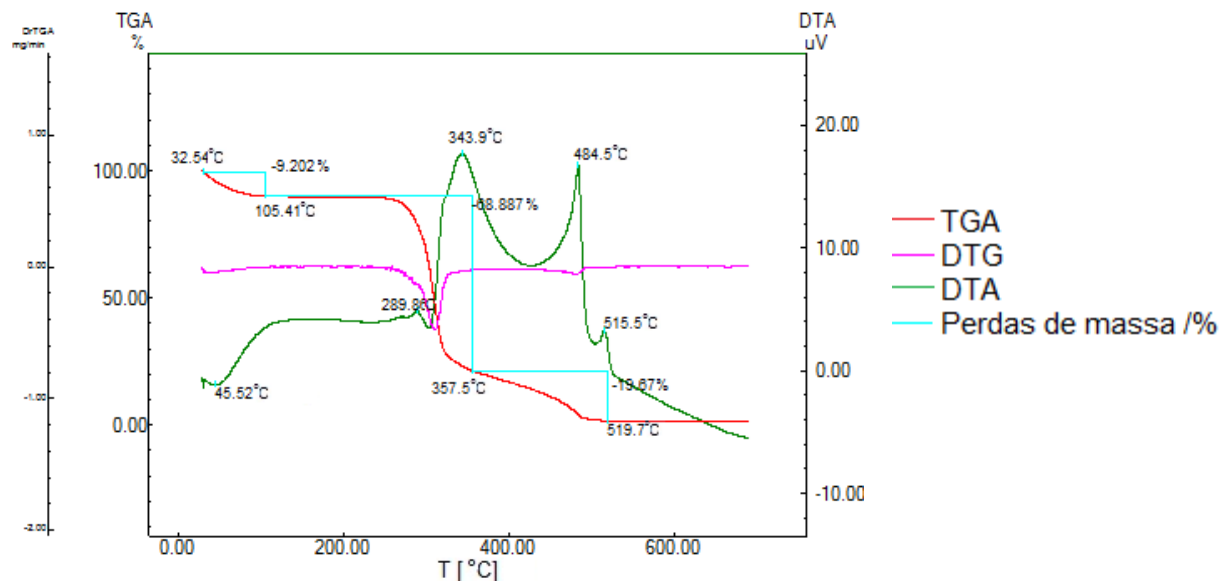


Figura 5.6: Curvas termogravimétricas do formador de poros amido.

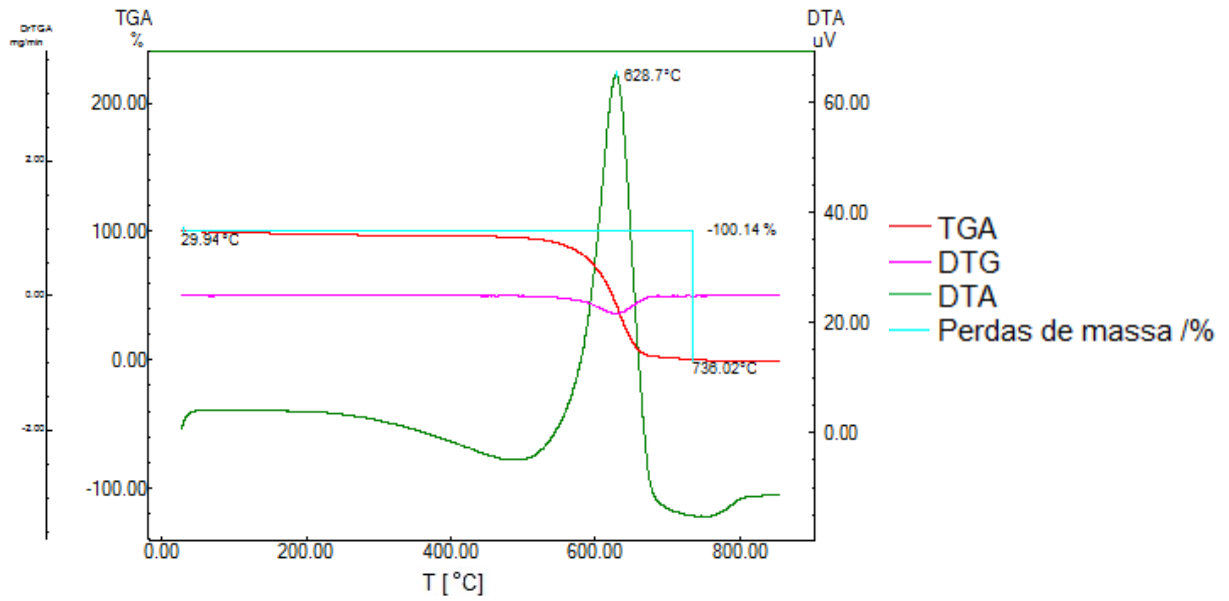


Figura 5.7: Curvas termogravimétricas do formador de poros nanotubo de carbono.

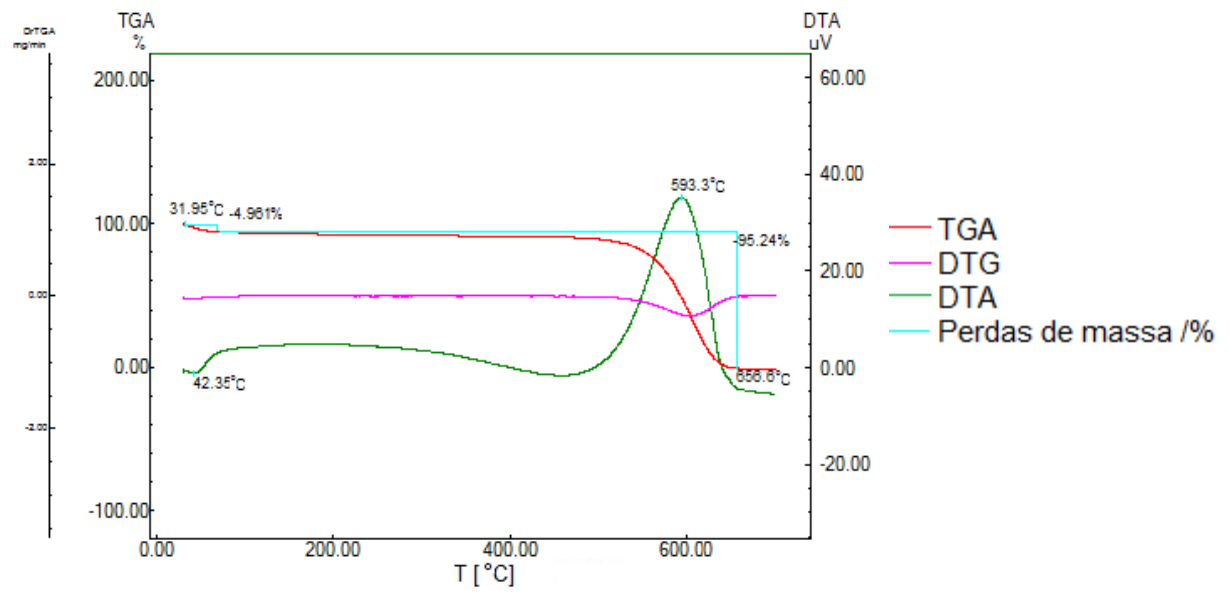


Figura 5.8: Curvas termogravimétricas do formador de poros nanofibra de carbono.

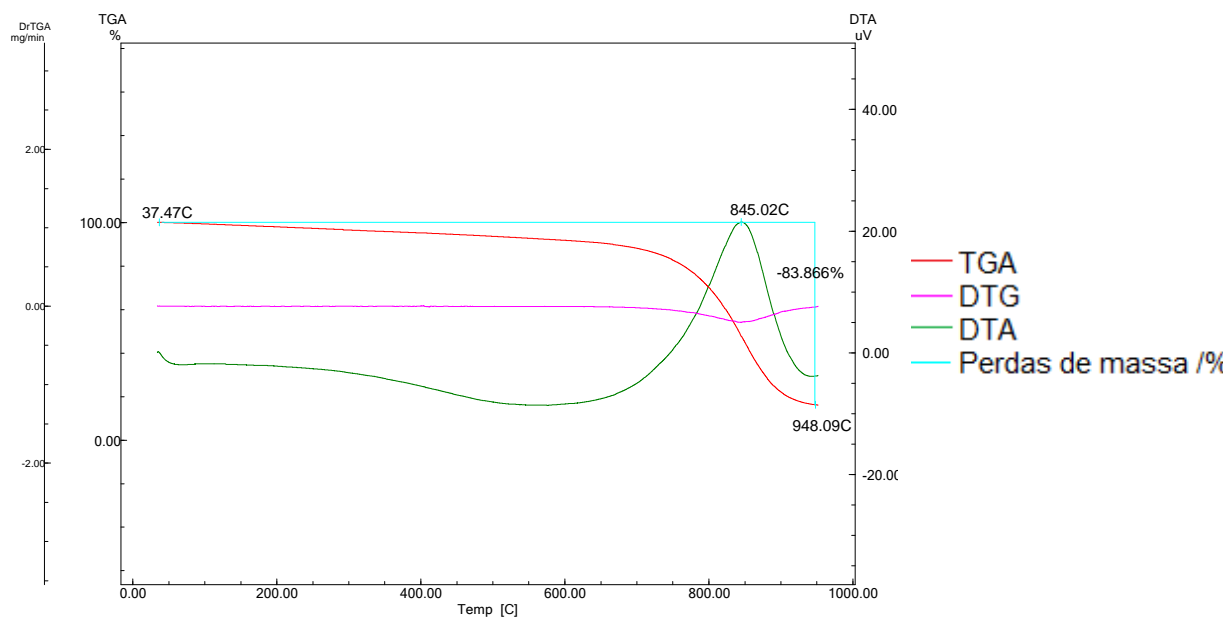
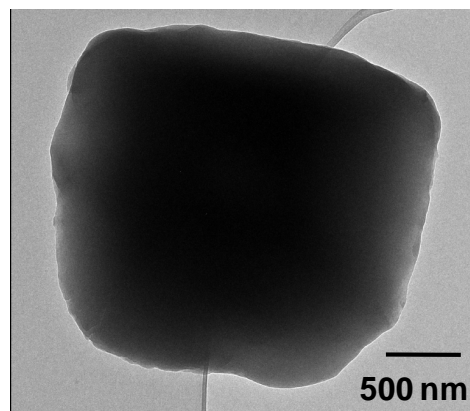
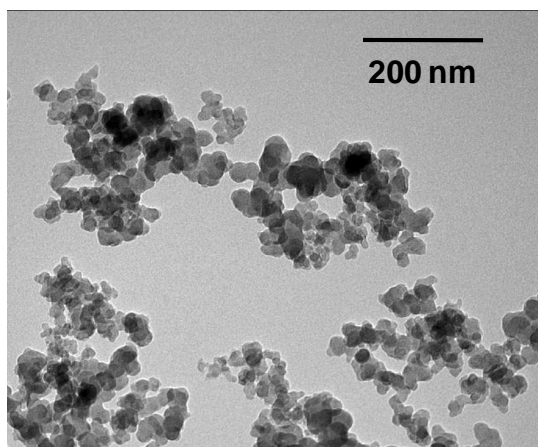


Figura 5.9: Curvas termogravimétricas do formador de poros grafite.

5.3 Morfologia dos pós utilizados

A Figura 5.10 mostra imagens de partículas de LSCF e CGO obtidas por microscopia de transmissão eletrônica. A Figura 5.10a refere-se a um pó de LSCF com composição $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ coletado na fração 65/100 do peneiramento. Verifica-se que as partículas assumem formatos circulares, ovais e hexagonais cujo tamanho varia entre 60 e 90 nm. Esse tamanho é muito inferior à abertura da tela sobre a qual esse pó ficou retido após o processo de peneiramento (150 μm), o que significa que através do peneiramento são separados aglomerados e não partículas.

Por meio da Figura 5.10b observa-se que as partículas de CGO apresentam tamanho entre 15 e 50 nm com formato poligonal, principalmente hexagonal.



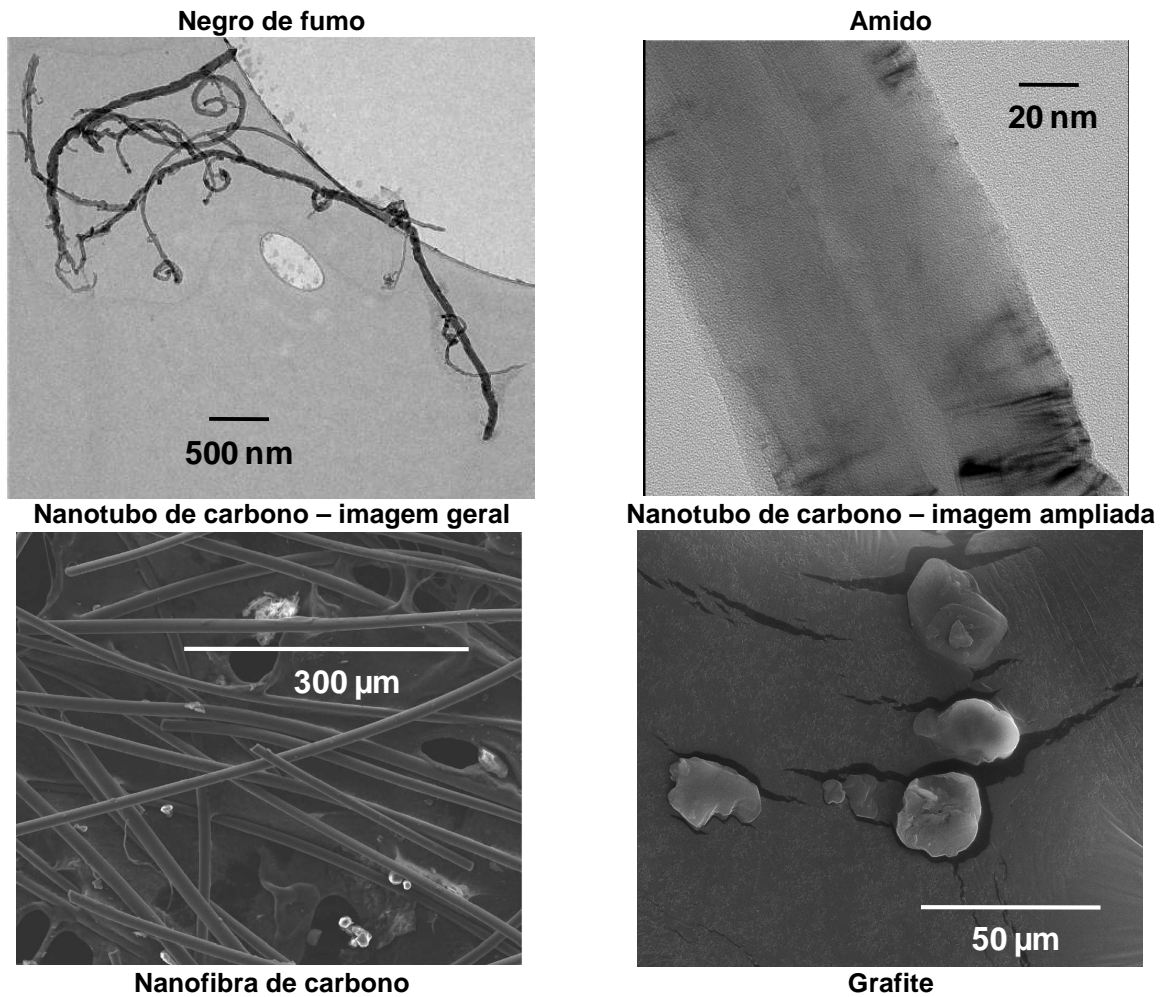


Figura 5.11 observam-se imagens obtidas por microscopia de transmissão eletrônica dos formadores de poros negro de fumo, amido e nanotubo de carbono. No caso da nanofibra de carbono e do grafite, a imagem foi obtida por microscopia eletrônica de varredura. As dimensões desses formadores de poros, medidas através das imagens obtidas, encontram-se relacionadas na Tabela 5.2. Observa-se que o amido e o grafite apresentam diâmetro da ordem de microns, o negro de fumo apresenta diâmetro da ordem de nanômetros, o nanotubo de carbono apresenta diâmetro da ordem de nanômetros e comprimento da ordem de microns enquanto a nanofibra de carbono apresenta diâmetro da ordem de microns e comprimento da ordem de centímetros.

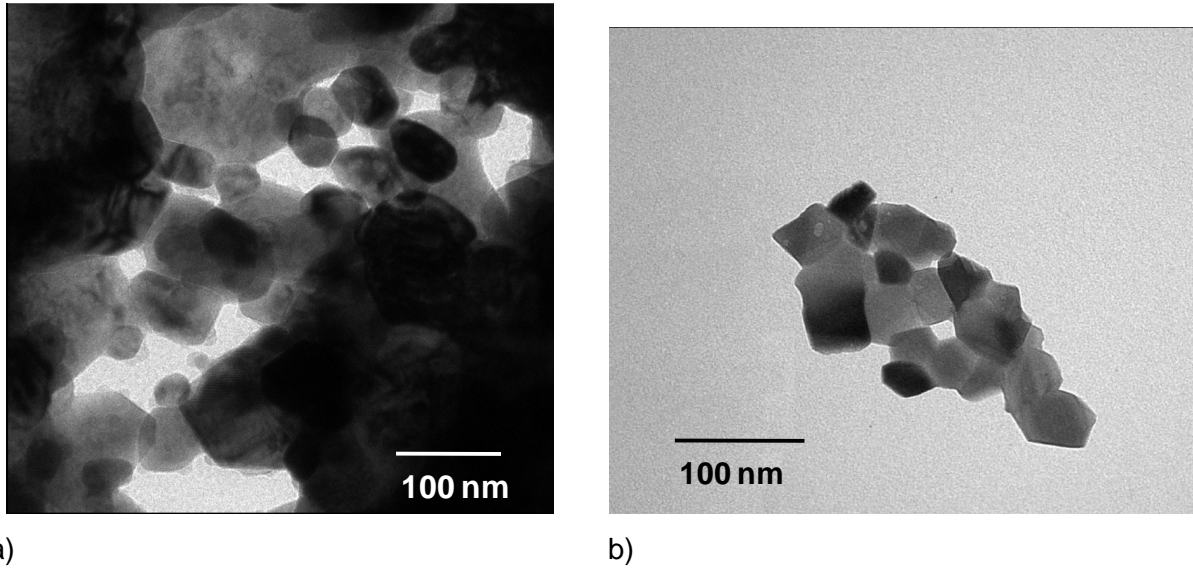
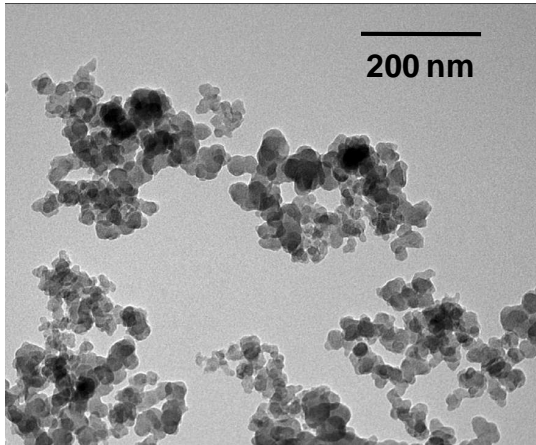


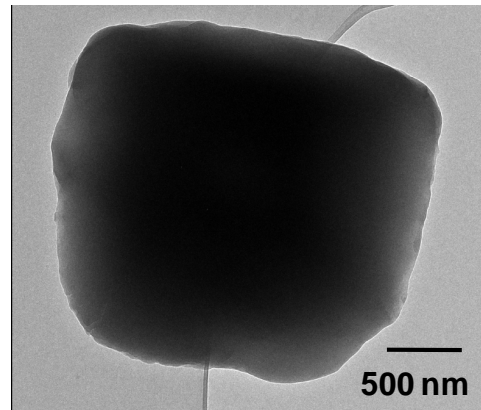
Figura 5.10: Micrografias de transmissão eletrônica dos pós sintetizados a) pó de LSCF b) pó de CGO.

Tabela 5.2: Dimensões dos formadores de poros utilizados

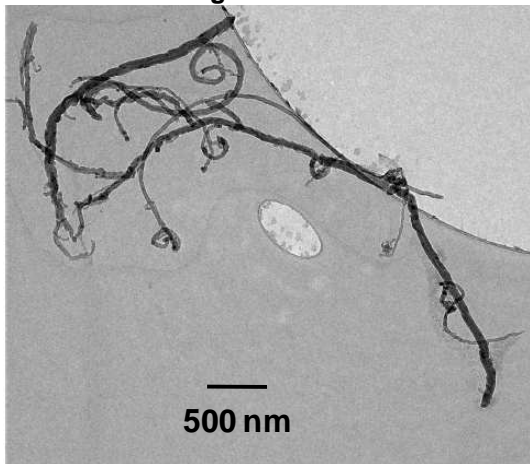
Dimensões	Formador de poros				
	Amido	Negro de fumo	Nanotubo de carbono	Nanofibra de carbono	Grafite
Diâmetro	2-8 μm	20-30 nm	50-100 nm	10-20 μm	15-20 μm
Comprimento	-	-	10-20 μm	1-3 cm	-



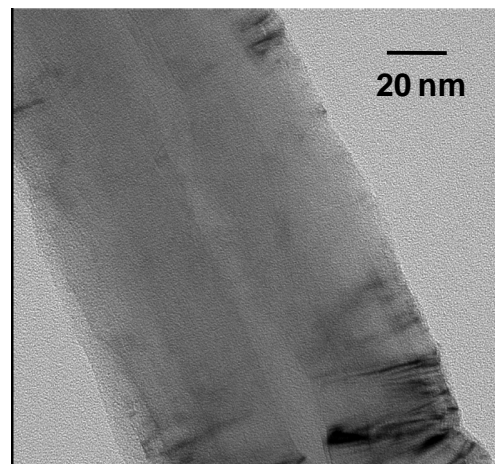
Negro de fumo



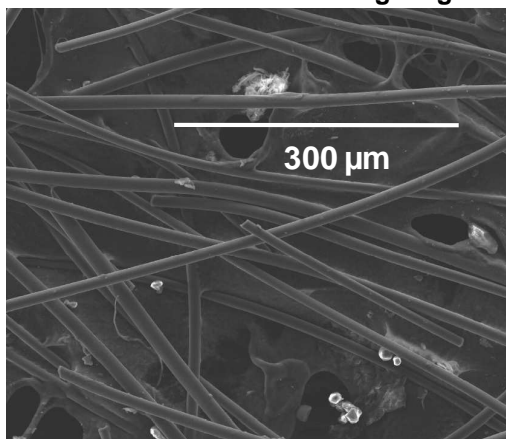
Amido



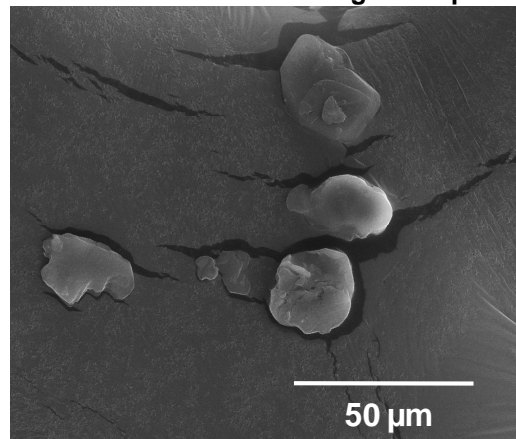
Nanotubo de carbono – imagem geral



Nanotubo de carbono – imagem ampliada



Nanofibra de carbono



Grafite

Figura 5.11: Micrografias de transmissão eletrônica dos formadores de poros negro de fumo, amido e nanotubo de carbono e micrografia eletrônica de varredura dos formadores de poros nanofibra de carbono e grafite.

5.4 Resultados de reologia

5.4.1 Comportamento reológico das suspensões de LSCF

Todas as suspensões de catodo preparadas neste trabalho apresentaram comportamento pseudoplástico, ou seja, a viscosidade decresce com o aumento da taxa de cisalhamento. Esse comportamento favorece a passagem da suspensão através da tela durante a deposição por serigrafia. Quanto ao comportamento ao longo do tempo, as suspensões apresentaram-se tixotrópicas, isto é, a viscosidade diminui ao longo do tempo produzindo uma histerese na curva. Logo para uma mesma amostra a curva superior foi obtida durante o aumento da taxa de cisalhamento de 10 a 200 s⁻¹ e a curva inferior foi obtida durante o decréscimo da taxa de cisalhamento de 200 a 10 s⁻¹. A tixotropia é um fenômeno de grande importância industrial, e está presente em tintas, produtos alimentícios, cosméticos, produtos farmacêuticos, dentre outros (SCHRAMM, 2006).

A viscosidade de uma suspensão para deposição por serigrafia deve ser tal que permita a passagem da mesma através dos orifícios da tela de deposição quando essa suspensão é submetida ao cisalhamento imposto pelo rodo. Entretanto, a viscosidade também não deve ser excessivamente baixa para se evitar o escoamento indesejado do filme recém depositado, formando borrões. A Figura 5.12 apresenta a curva de fluxo típica de uma suspensão de LSCF preparada conforme as descrições contidas no presente trabalho para deposição por serigrafia e refere-se, especificamente, a uma suspensão de LSCF sem formador de poros.

Convém salientar que a análise reológica da suspensão contendo nanofibra de carbono demandou maior tempo de pré-cisalhamento. Esse fato é uma evidência de que as fibras apresentavam-se emaranhadas na suspensão (SCHRAMM, 2006).

Observou-se que, para uma dada suspensão, a viscosidade é diretamente proporcional à carga de sólidos da suspensão e inversamente proporcional à granulometria dos pós utilizados (PANDOLFELLI et al., 2000).

No caso da suspensão de LSCF funcional observa-se uma elevada viscosidade. Esse fato é justificado pela menor granulometria do pó utilizado quando comparado ao pó utilizado nas suspensões de LSCF coletor de corrente. Além disso, essa suspensão foi produzida com uma carga de sólidos relativamente alta (60% m/m). A adição de CGO nessa suspensão também contribui para o aumento da viscosidade dessa suspensão, visto que esse pó apresentou granulometria relativamente pequena. A Figura 5.13 ilustra o

comportamento reológico das suspensões de LSCF funcional e refere-se, especificamente, a uma suspensão de LSCF com composição $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$.

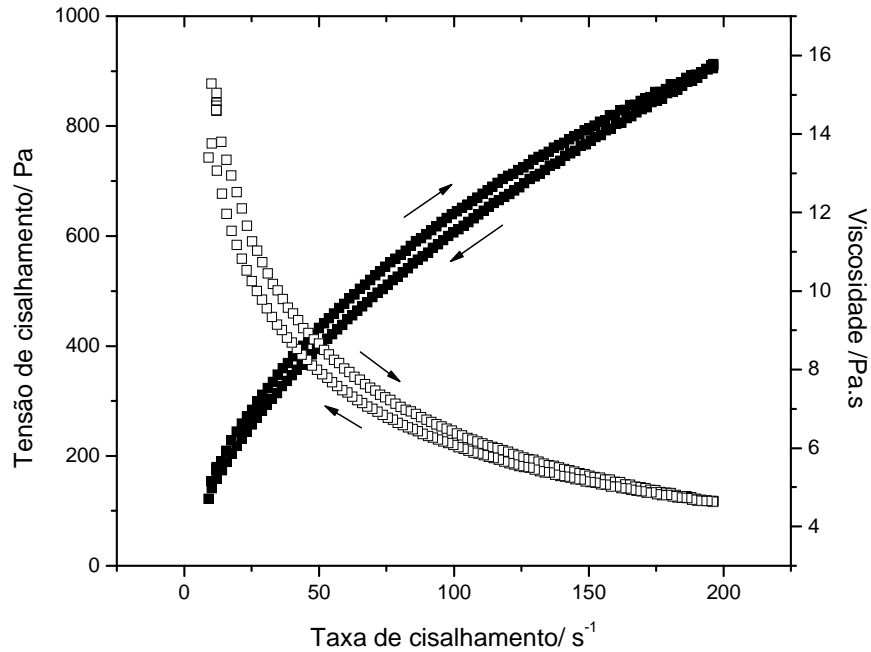


Figura 5.12: Curva de fluxo da suspensão de LSCF coletor de corrente sem formador de poros.

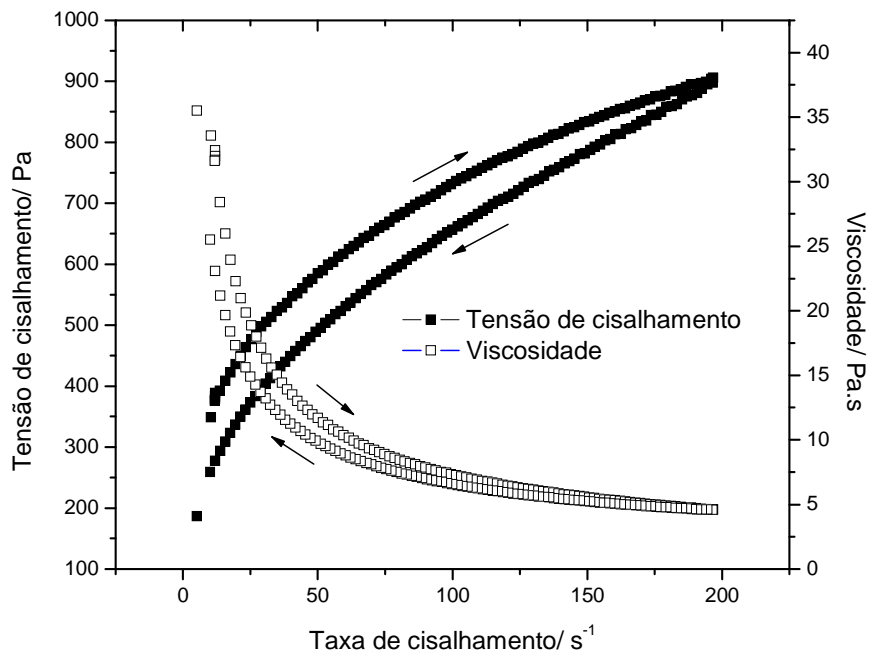


Figura 5.13: Curva de fluxo da suspensão de LSCF funcional com composição $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$.

5.4.2 Comportamento reológico das suspensões de CGO

A Figura 5.14 apresenta uma curva de fluxo típica de uma suspensão de CGO para deposição por aerografia. Verifica-se que a viscosidade dessa suspensão é consideravelmente inferior à viscosidade das suspensões de catodo (Figura 5.12 e Figura 5.13). Essa menor viscosidade se justifica pela técnica de deposição utilizada, uma vez que a aerografia exige que a suspensão seja fluida o suficiente para passar através do bico do aerógrafo e ser nebulizada. Assim como as suspensões de LSCF, as suspensões de CGO mostraram-se pseudoplásticas (com um declínio bastante acentuado da viscosidade no início do aumento da taxa de cisalhamento) e tixotrópicas.

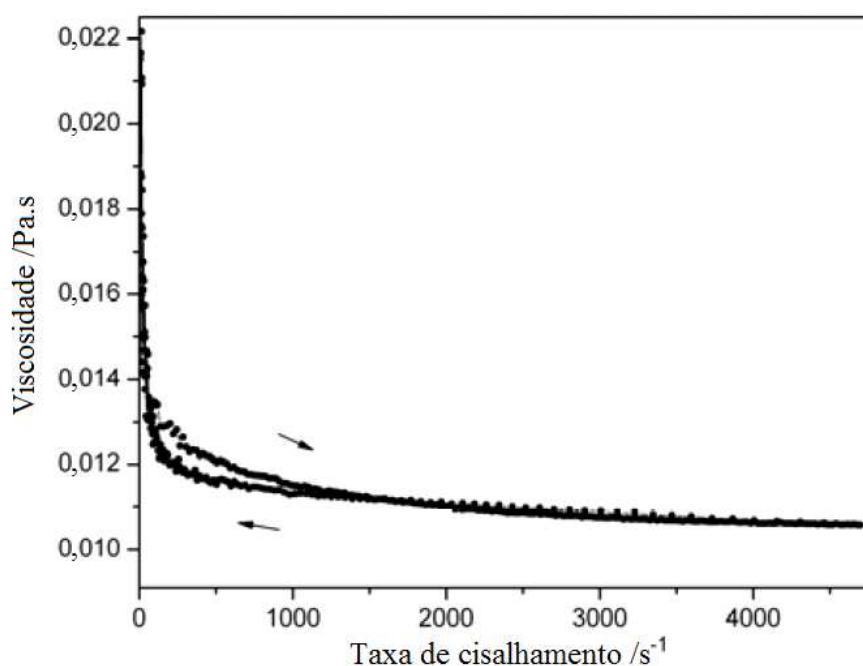


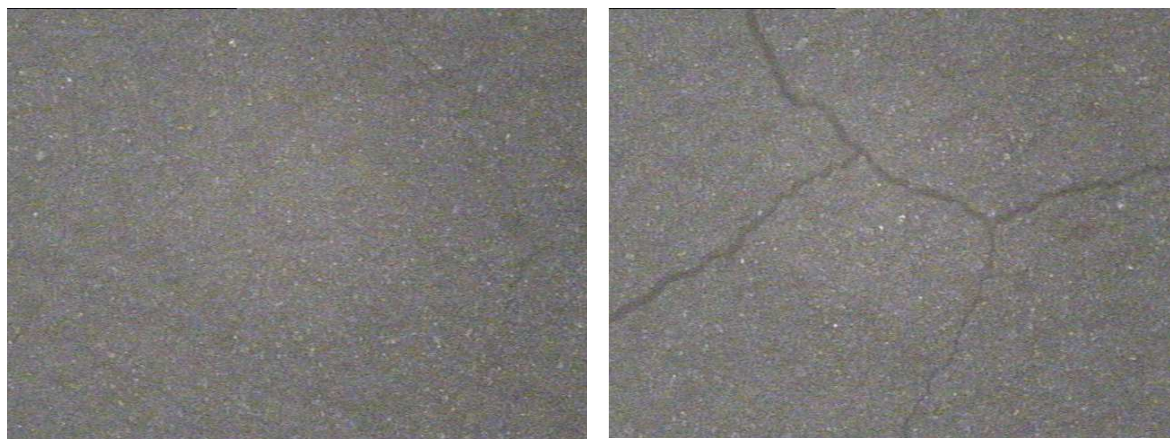
Figura 5.14: Curva de fluxo típica de uma suspensão de CGO para deposição por aerografia.

5.5 Resultados de microscopia óptica

5.5.1 Filme de LSCF

Os resultados de microscopia óptica dos filmes de LSCF mostraram que, quando o LSCF era depositado sobre filme de CGO, aplicado sobre pastilha de ZEI, o filme de LSCF podia ser obtido livre de trincas. Esse resultado desejado também era obtido ao se depositar o LSCF diretamente sobre pastilhas de CGO. Entretanto, ao se depositar o LSCF diretamente sobre pastilhas de ZEI, produzidas conforme relatado na seção 4.3, os filmes adquiriam trincas, conforme mostrado na Figura 5.15.

Esse comportamento mostra que o filme de CGO produzido foi eficiente para diminuir as tensões geradas durante o processo de sinterização do LSCF, causadas pela grande discrepância entre os coeficientes de dilatação térmica linear da ZEI e do LSCF (Tabela 5.3).



a)

b)

Figura 5.15: Micrografias ópticas do filme de LSCF sem formador de poros. a) LSCF sobre filme de CGO dopado com Co depositado sobre pastilha de ZEI b) LSCF depositado diretamente sobre pastilha de ZEI. Aumento de 400x.

Tabela 5.3: Dados referentes à dilatação térmica linear obtidos a 800 °C

Material	Dados de referência do coeficiente de dilatação /°C ⁻¹ (SUN, 2010)
ZEI	10,5x10 ⁻⁶
LSCF6482	21,4 x10 ⁻⁶
CGO	12,5 x10 ⁻⁶

5.5.2 Filme de CGO

A Figura 5.16 mostra um filme de CGO dopado com cobalto depositado sobre pastilha lisa de ZEI, o qual se mostrou homogêneo e aderente. Para comparação, é mostrado também o filme de CGO não dopado obtido por aerografia durante o trabalho de Santos, (2011); o qual se mostrou não aderente. Verifica-se, portanto, que a utilização de dopante promoveu uma considerável melhora da aderência e homogeneidade do filme de CGO em relação aos pós sem dopagem.

Sendo assim, a deposição de filme de ZEI sobre pastilha do mesmo material, relatada na seção 4.4.2, visando o aumento da aderência do filme de CGO, foi necessária

para que se pudessem estudar os filmes de CGO sem dopagem, os quais não são aderentes na pastilha lisa. Apesar de os filmes de CGO dopado serem aderentes, os mesmos também foram depositados sobre pastilha de ZEI com filme do mesmo material, a fim de que fosse mantida a mesma configuração em todas as células a serem estudadas por medidas eletroquímicas.

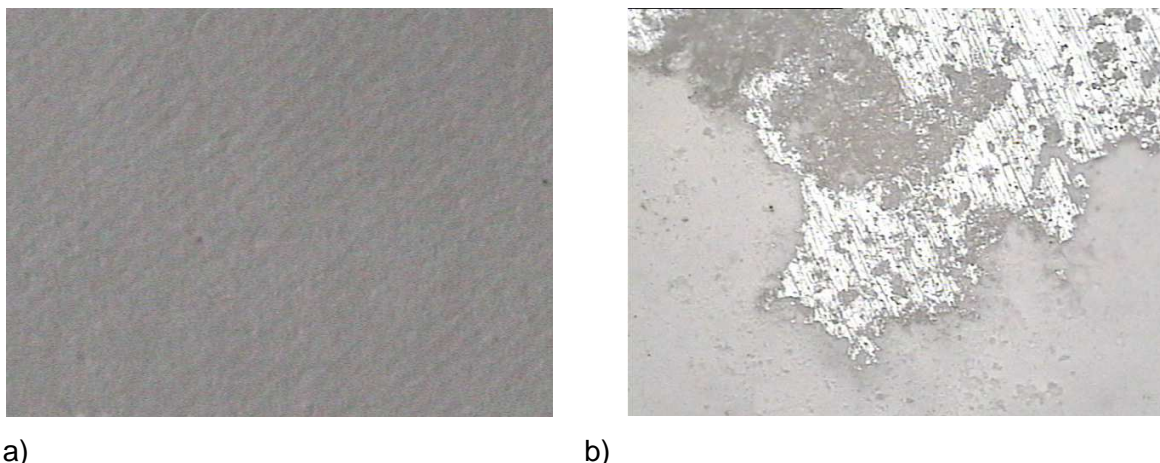


Figura 5.16: Micrografia óptica de filmes de CGO sobre substrato de ZEI. a) filme de CGO dopado com Co b) Filme não aderente de CGO sem dopagem obtido por aerografia durante o trabalho de Santos (2011). Aumento de 400x.

5.6 Resultados de microscopia eletrônica de varredura

5.6.1 Catodos monocamada

5.6.1.1 Influência da viscosidade da suspensão sobre a espessura do filme

A Figura 5.17 mostra a micrografia de dois filmes, sendo o primeiro obtido a partir de uma suspensão de LSCF sem formador de poros com concentração 50% m/m e o outro com concentração 60% m/m, ambos obtidos pela deposição de 40 camadas de suspensão.

Em trabalhos anteriores realizados no Laboratório de Materiais e Pilhas a Combustível (SANTOS, 2011) a espessura máxima conseguida para o filme de LSCF, produzido a partir de uma suspensão com 50% m/m de pó e deposição de 18 camadas, havia sido 9,0 μm .

A Figura 5.17a mostra que mesmo com a deposição de 40 camadas, não foi possível atingir a espessura ideal do filme (50 μm) utilizando uma suspensão com 50% de pó, sendo a espessura obtida nesse caso igual a 28 μm . Já no caso da utilização de uma suspensão com 60% de pó, obteve-se um filme com 117 μm de espessura. O fato de o filme ter se

tornado excessivamente espesso fez com que o mesmo se descolasse de seu suporte de CGO, por isso o mesmo não pode ser observado na imagem. Foi verificado, portanto, que a utilização de uma suspensão mais viscosa poderia permitir a obtenção da espessura desejada sem necessidade de uma quantidade relativamente grande de camadas depositadas.

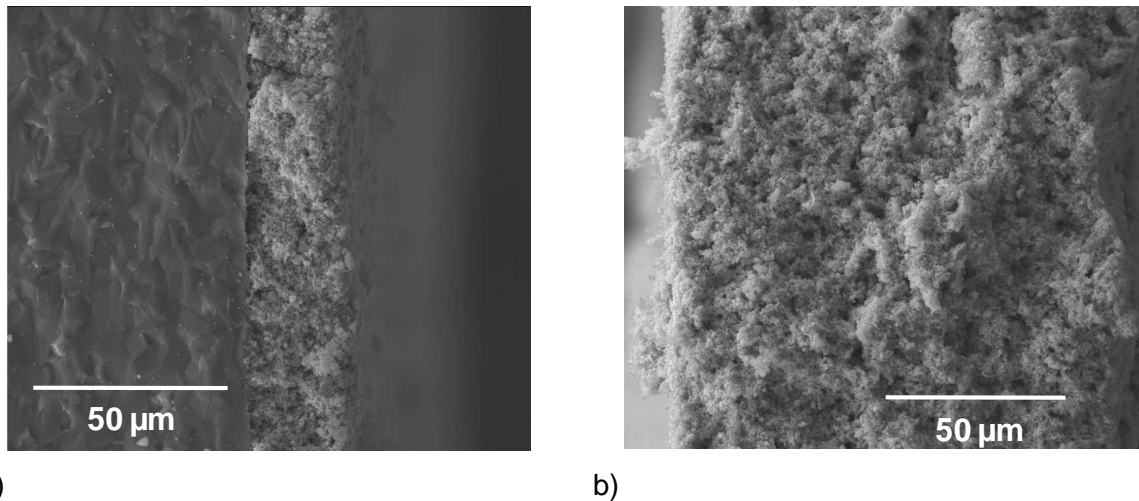


Figura 5.17: Influência da viscosidade da suspensão de LSCF sobre a espessura do filme sinterizado a) suspensão contendo 50% em massa de LSCF b) suspensão contendo 60% em massa de LSCF.

5.6.1.2 Influência da sinterização do pó sobre a microestrutura

A Figura 5.18 apresenta as micrografias de filmes cujos pós foram calcinados a temperaturas diferentes (seção 4.4.1.1.2, página 35). Sendo que, para o filme à esquerda, seu pó precursor foi calcinado a 1050 °C durante 4 h e para o filme à direita o pó precursor foi calcinado a 900 °C durante 4 h. Em ambos os casos o pó cerâmico utilizado foi recolhido na fração 65/100 do peneiramento e ambas as suspensões foram preparadas com concentração 60% m/m.

Observa-se que a temperatura de calcinação do pó interfere profundamente na morfologia do filme, visto que no filme cujo pó foi calcinado na temperatura inferior os grãos se mostram coalescidos (apresentando pescoços de sinterização), enquanto no filme produzido com o pó calcinado em temperatura superior os grãos se mostram mais individualizados. Essa característica pode ser explicada pelo fato de que o uso de uma temperatura superior de calcinação favorece o crescimento do grão e conseqüentemente diminui a tendência à sinterização. A formação ou não de pescoços de sinterização

influencia sobre a resistência eletroquímica do contorno de grão e sobre a extensão das regiões de contato triplo (*Three phase boundaries_TPB*).

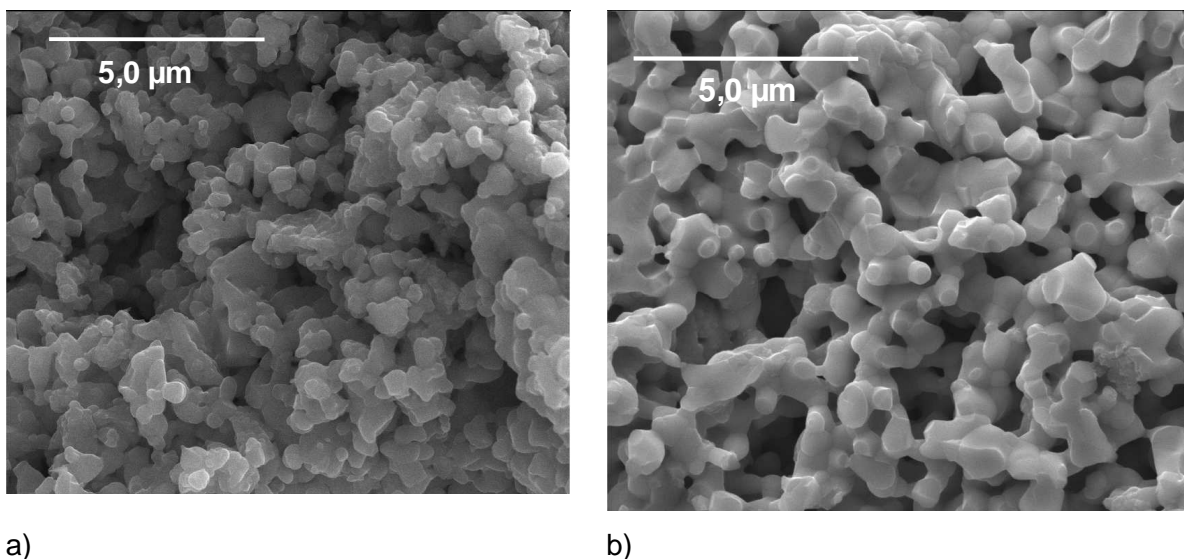


Figura 5.18: Influência da temperatura de calcinação sobre a morfologia do filme. a) pó calcinado a 1050 °C por 4 h b) pó calcinado a 900° C por 4 h.

5.6.1.3 Influência dos parâmetros de deposição sobre a microestrutura dos filmes

A Tabela 5.4 apresenta os valores de porosidade obtidos para os filmes de LSCF depositados utilizando-se diferentes malhas da tela, velocidades e pressões do rodo, conforme especificado na Tabela 4.9. Para cada teste realizado, foram analisadas duas imagens obtidas em regiões diferentes. Sendo que, para cada imagem, a medida da porosidade foi realizada em triplicata utilizando-se o programa de tratamento de imagens Quantikov.

A Tabela 5.5 sintetiza a relação entre os testes realizados e os resultados de porosidade e espessura média obtidos em cada caso. Para cada parâmetro avaliado, três valores possíveis foram testados. O valor mais elevado de cada parâmetro foi representado pelo símbolo (+) enquanto os valores inferior e intermediário foram associados aos símbolos (-) e (o) respectivamente.

De acordo com essa tabela, comparando-se o filme Teste 1 com Teste 2 e o filme Teste 5 com Teste 8, verifica-se que quando a malha e a pressão são mantidas e altera-se a velocidade de deposição, a espessura do filme será tanto maior quanto menor for a

velocidade de deposição. Porém praticamente não se observa variação expressiva na porosidade.

Tabela 5.4: Resultados da análise de porosidade de diversas micrografias utilizando o programa Quantikov

Filme	Imagem	Porosidade/%				Observação
		Triplicata para uma imagem			Média parcial	
Teste 1	A	27,65	29,59	31,59	29,61	—
	B	31,67	31,06	31,06	31,26	
Teste 2	A	30,76	31,47	30,76	31,00	—
	B	27,72	33,56	29,02	30,10	
Teste 3	A	20,13	17,83	20,75	19,57	Aglomeração
	B	18,13	20,48	20,48	19,70	
Teste 4	A	31,82	31,82	27,94	30,53	Aglomeração
	B	26,69	27,28	29,58	27,85	
Teste 5	A	19,37	22,32	20,44	20,71	—
	B	18,86	22,92	22,2	21,33	
Teste 6	A	23,57	22,89	24,28	23,58	—
	B	20,74	21,4	24,1	22,08	
Teste 7	A	35,73	34,75	35,73	35,40	—
	B	36,19	35,22	35,22	35,54	
Teste 8	A	20,2	22,18	20,87	21,08	—
	B	23,51	22,85	23,51	23,29	
Teste 9	A	23,59	25,99	24,75	24,78	—
	B	24,12	23,25	22,43	23,27	

Comparando-se os filmes Teste 1 com Teste 3 e Teste 5 com Teste 7, observa-se que, quanto maior a pressão utilizada, menor é a espessura do filme (essa constatação faz sentido no caso de uma pressão horizontal) e maior é a sua porosidade.

Comparando-se os filmes Teste 1 com Teste 6 e Teste 4 com Teste 5, observa-se que, quanto maior a proximidade dos fios na malha da tela, menor é a espessura do filme e maior é a sua porosidade.

Comparando-se os filmes Teste 1 com Teste 9 e Teste 5, verifica-se que quando todos os parâmetros são reduzidos conjuntamente, obtém-se diminuição da porosidade e aumento da espessura.

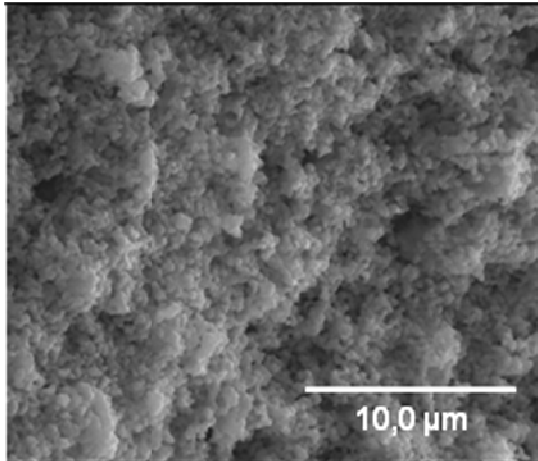
Tabela 5.5: Valores médios de porosidade e espessura dos filmes obtidos para os diversos procedimentos de deposição

	v/mm s ⁻¹	Malha/fios pol ²	P/psi	Porosidade média/%	Espessura média/μm
Teste 1	70 (+)	325 (+)	30 (+)	30,44	30,3
Teste 2	30 (-)	325 (+)	30 (+)	30,55	35,0
Teste 3	70 (+)	325 (+)	18 (-)	19,63	35,9
Teste 4	30 (-)	325 (+)	18 (-)	29,19	39,1
Teste 5	30 (-)	225 (-)	18 (-)	21,02	40,1
Teste 6	70 (+)	225 (-)	30 (+)	22,83	41,7
Teste 7	30 (-)	225 (-)	30 (+)	35,47	34,5
Teste 8	70 (+)	225 (-)	18 (-)	22,19	35,5
Teste 9	50 (o)	275 (o)	24 (o)	24,02	35,2

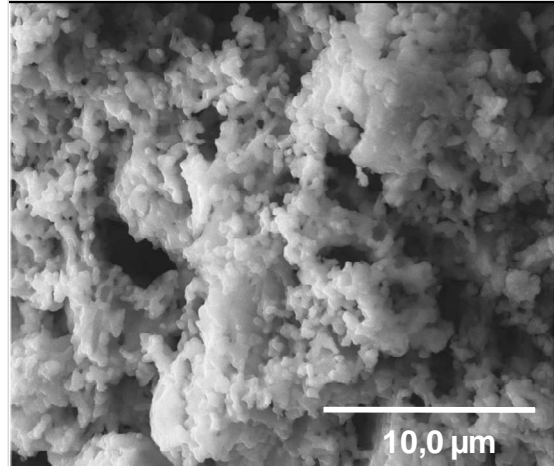
Segundo Liu et al. (2007) a porosidade de 30% é adequada para o catodo coletor. Sendo assim, o filme Teste 2 reuniu o maior número de qualidades desejadas, no que se refere à porosidade elevada e homogeneidade dos grãos. A obtenção de resultados favoráveis ao se utilizar os parâmetros de deposição do filme Teste 2 é compreensível: o emprego de malha mais fechada e pressão elevada favorecem o aumento da porosidade. Já a utilização de uma velocidade de deposição baixa permite a obtenção de um filme com espessura razoável sem necessidade do emprego de um número grande de deposições. A espessura exata desejada pode ser obtida através do controle do número de camadas depositadas.

5.6.1.4 Influência do formador de poros sobre a microestrutura

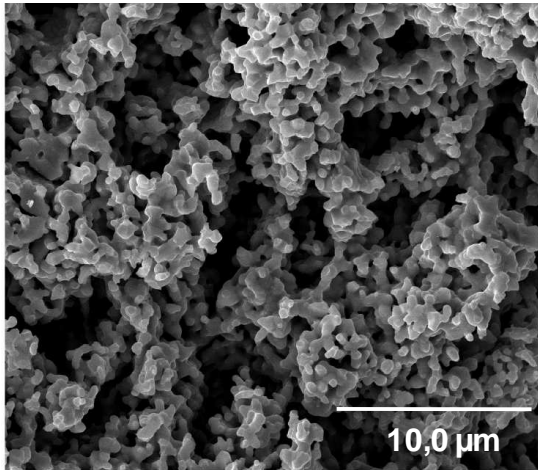
As Figura 5.19 e Figura 5.20 apresentam as micrografias obtidas para os diferentes filmes coletores de corrente. Em todos os casos as imagens foram obtidas a partir de elétrons secundários, tendo sido feitos aumentos de 5000x na seção transversal dos filmes.



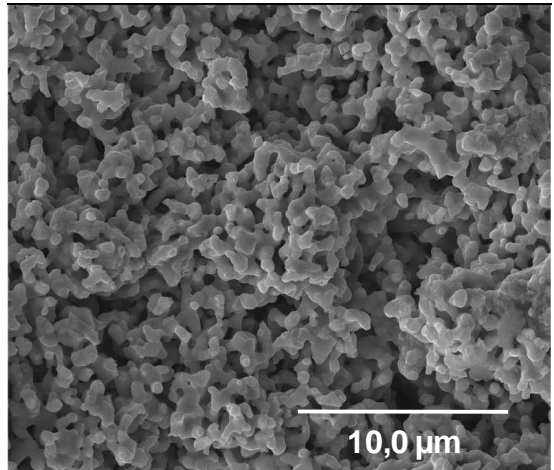
a.1) LSCF com Negro de fumo amostra 1



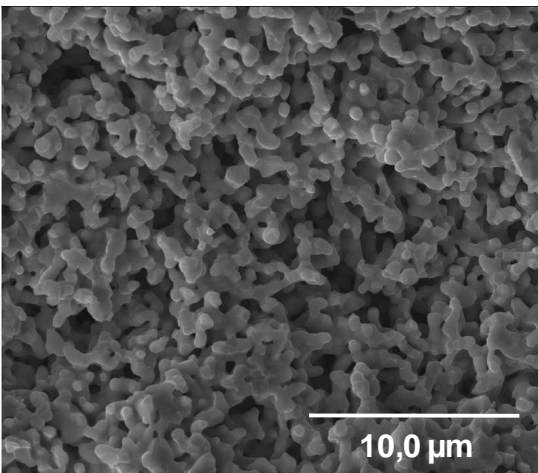
a.2) LSCF com Negro de fumo amostra 2



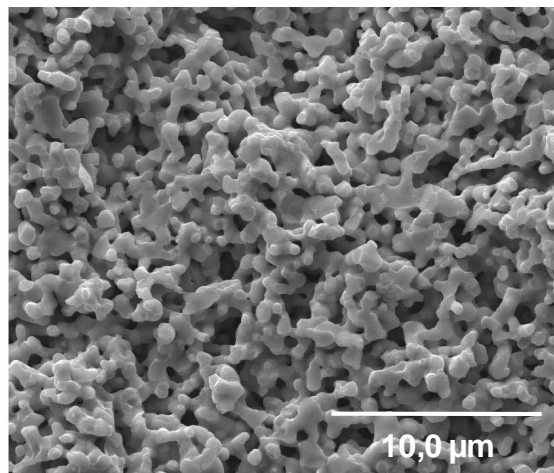
b) LSCF com Amido



c) LSCF com Nanotubo de carbono



d) LSCF com Nanofibra de carbono



e) LSCF sem formador de poros

Figura 5.19: Microestruturas dos diversos filmes de catodo coletor de corrente obtidas por detector de elétrons secundários.

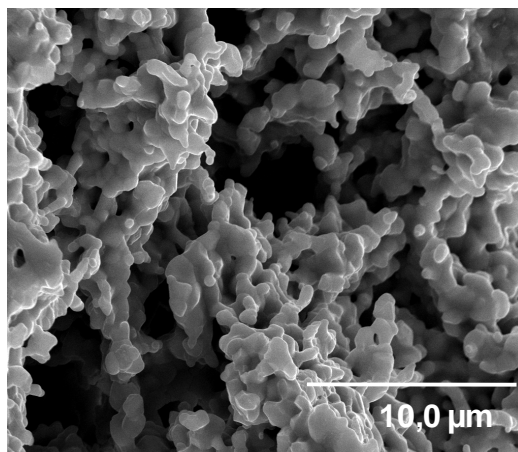


Figura 5.20: Microestrutura do filme de catodo coletor de corrente contendo grafite como formador de poros.

A partir da Figura 5.19 verifica-se que o filme de LSCF produzido a partir da utilização de negro de fumo apresenta tamanhos de grãos inferiores àqueles verificados para os demais filmes coletores de corrente. Esse fato foi confirmado pela análise por microscopia eletrônica de varredura de diversas amostras produzidas de modo idêntico. A imagem a2 mostra que o pequeno tamanho de grão desse filme pode favorecer a aglomeração dos grãos em certas regiões. Esse fato tem como consequência a formação de microporos em regiões adjacentes. Tais poros não podem ser atribuídos diretamente à eliminação do negro de fumo, visto que apresentam dimensões muito superiores às dimensões desse formador de poros (ver Tabela 5.2). Além disso, na imagem a1, em que não se observou as aglomerações, também não foram observados os microporos. A densificação do catodo, no caso da utilização do negro de fumo, pode ser atribuída à elevação da temperatura provocada pela combustão exotérmica desse aditivo, a qual influenciou no tratamento térmico do filme. Convém ressaltar que, dentre os formadores de poros estudados, o negro de fumo foi o que mais liberou energia durante sua combustão. Inclusive o seu termograma foi expresso em função do tempo no lugar da temperatura devido à adequação da escala do gráfico. Sendo assim, o negro de fumo pode ser estudado como aditivo de sinterização.

Na imagem b observa-se a presença de microporos que podem ser atribuídos à eliminação do amido. Esses poros aumentam a permeabilidade do gás e as regiões de contato triplo, porém podem prejudicar o contato elétrico entre os filmes. Caso tal problema seja verificado por meio das medidas eletroquímicas, o mesmo poderá ser amenizado pela utilização da camada funcional, a qual apresenta porosidade intermediária entre a do catodo coletor de corrente e do eletrólito.

Com relação aos filmes contendo nanotubo de carbono e nanofibra de carbono como formadores de poros, a microestrutura dos mesmos não pode ser diferenciada da microestrutura do filme produzido sem formador de poros. No caso do filme contendo nanotubo de carbono, o diâmetro do mesmo provavelmente é muito pequeno frente ao tamanho de grão do LSCF no filme. Dessa forma não se formam poros perceptíveis.

Por outro lado, no caso da utilização de nanofibra de carbono como formador de poros, acredita-se que a mesma não passou pela tela de deposição do filme. Alguns fatos sustentam esse raciocínio: 1) como a nanofibra de carbono apresenta dimensões relativamente grandes (10-20 μm de diâmetro e 1-3 cm de comprimento) se a mesma tivesse passado pela tela de deposição teria gerado poros maiores que aqueles evidenciados no caso da utilização de amido. 2) Originalmente o comprimento da nanofibra de carbono é muito superior à abertura da tela de deposição (45 μm no caso da tela de malha 325 e 90 μm no caso da tela de malha 175), é possível que no processo de homogeneização, durante apenas 10 min em moinho de bolas, a mesma não tenha sido suficientemente fragmentada 3) as medidas de reologia demandaram maior tempo de pré cisalhamento, fato que indica a presença de aglomerados e sustenta a hipótese anterior.

No caso da utilização de grafite como formador de poros, assim como no caso do amido, foi possível obter uma estrutura porosa. Para se concluir sobre qual desses dois formadores de poros é mais adequado para o catodo coletor, o comportamento eletroquímico desses filmes deve ser investigado e comparado.

De forma geral, observa-se que os filmes se mostraram mais homogêneos do que aqueles obtidos em trabalhos anteriores (SANTOS, 2011), quando o processo de peneiramento não era empregado.

Na tentativa de se aumentar a tortuosidade dos filmes (BOVE e UBERTINI., 2006), ou seja, obter poros contínuos que formassem um caminho para o fluxo do gás oxigênio no catodo, alguns materiais fibrosos foram empregados, sendo eles algodão, nanofibra de carbono e fragmentos de fibra capilar. Nesse teste específico, diferentemente daquele cujo resultado é apresentado na Figura 5.19, a nanofibra de carbono não foi submetida à moagem, para se evitar que a mesma fosse fragmentada e, por causa disso, não formasse poros contínuos através da estrutura do catodo. Além disso, neste teste, os catodos foram depositados por pincel, visto que, uma vez que os formadores de poros apresentavam comprimentos expressivos, poderiam não passar pelos orifícios da tela de serigrafia. O resultado (Figura 5.21) mostrou que os filmes adquiriram aspecto visivelmente heterogêneo, com formação de erupções.

Os testes nos quais se empregou materiais poliméricos como formadores de poros, Polietileno (PET) e álcool polivinílico (PVA) não forneceram suspensões de LSCF estáveis e homogêneas o suficiente para serem depositadas.



Figura 5.21: Fotografias de células-teste nas quais se depositou por pincel catodos coletores de corrente com formador de poros de: a) algodão b) nanofibra de carbono c) fragmentos de fibra capilar.

5.6.2 Catodos Bicamadas

5.6.2.1 Influência da granulometria do pó sobre a densificação dos filmes

A Figura 5.22 mostra micrografias de filmes obtidos a partir de pós de diferentes granulometrias os quais foram coletados nas frações 65/100 (filme à esquerda) e na fração recolhida no coletor, a qual passou pela peneira de malha 400 (filme à direita). É possível perceber que o filme produzido com o pó de menor granulometria apresentou maior coalescência de grãos, tornando-se, portanto, mais denso. Tendo como base essa informação, os catodos funcionais desenvolvidos nesse trabalho foram produzidos a partir de um pó com granulometria inferior à do pó empregado no catodo coletor de corrente. Uma vez que os catodos coletores foram preparados utilizando-se o pó recolhido na fração 65/100, a fração 100/150 foi escolhida para a preparação do catodo funcional. Não foi possível utilizar, para o preparo do catodo funcional, pós recolhidos em frações subsequentes a essa, ou seja, com granulometria inferior. Essa impossibilidade é justificada pela pequena quantidade de material recolhido nas frações posteriores, insuficiente para o preparo da suspensão. A possibilidade de obtenção de pós finos foi especialmente limitada no caso do LSCF produzido com composição $\text{La}_{0,54}\text{Sr}_{0,44}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$.

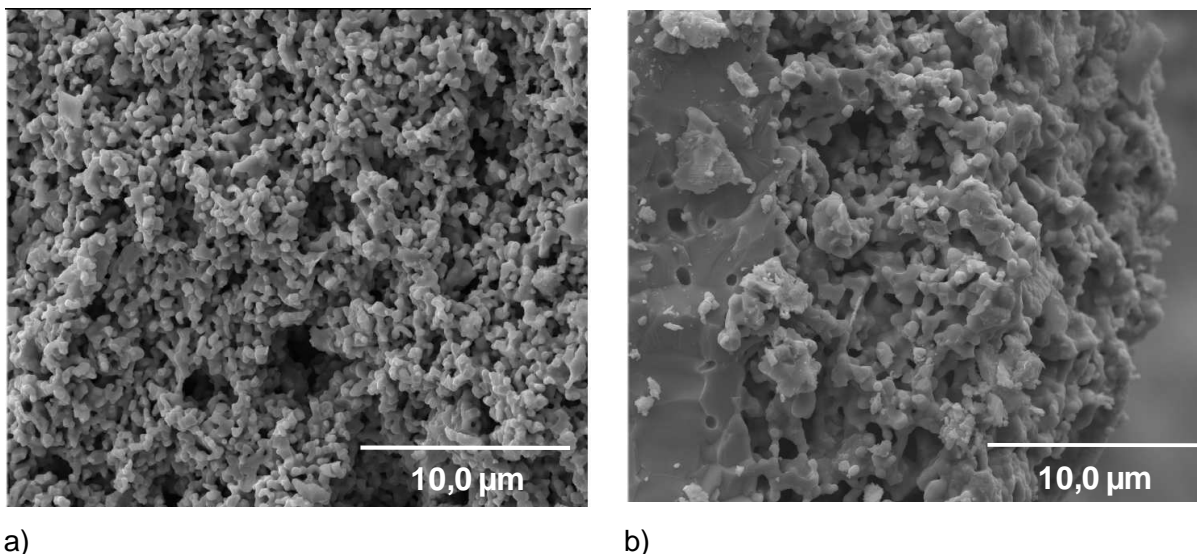


Figura 5.22: Micrografias de filmes produzidos a partir da utilização de pós de diferentes granulometrias a) utilização da fração 65/100 b) utilização da fração recolhida no coletor após passar pela malha 400.

5.6.2.2 Influência do tratamento térmico sobre a microestrutura da bicamada

A Figura 5.23 apresenta micrografias de filmes bicamada submetidos a diferentes tratamentos térmicos. No caso da Figura 5.23a, o filme da camada funcional foi depositado e somente seco a 100 °C. Posteriormente aplicou-se o catodo coletor tendo sido o conjunto sinterizado a 1080 °C. No caso do filme à direita, o catodo funcional foi depositado e sinterizado a 1140 °C. Posteriormente, o catodo coletor de corrente foi depositado e sinterizado a 1080 °C.

Verifica-se a nítida distinção entre a camada funcional (CF) e coletora de corrente (CC) no caso do filme produzido a partir de sinterizações individuais dessas camadas. Porém, as camadas não podem ser distinguidas no caso da efetuação de um único tratamento térmico. Verifica-se, portanto que a qualidade da distinção entre as camadas é dependente do tratamento térmico utilizado.

Observa-se também que a presença de uma camada funcional densa favoreceu a aderência entre o catodo e a pastilha de CGO em que o mesmo foi depositado. Visto que, ao submeter a amostra a impacto, a fim de se fraturar a mesma para análise de sua seção transversal, obteve-se uma descontinuidade entre os filmes no caso em que não se formou a camada funcional densa.

Apesar desse resultado ter mostrado que a sinterização do catodo funcional a 1140 °C e do catodo coletor a 1080 °C é favorável à obtenção de camadas distintas, resultados

de medidas elétricas posteriores mostraram ser adequado elevar a temperatura de sinterização do CC para 1140 °C.

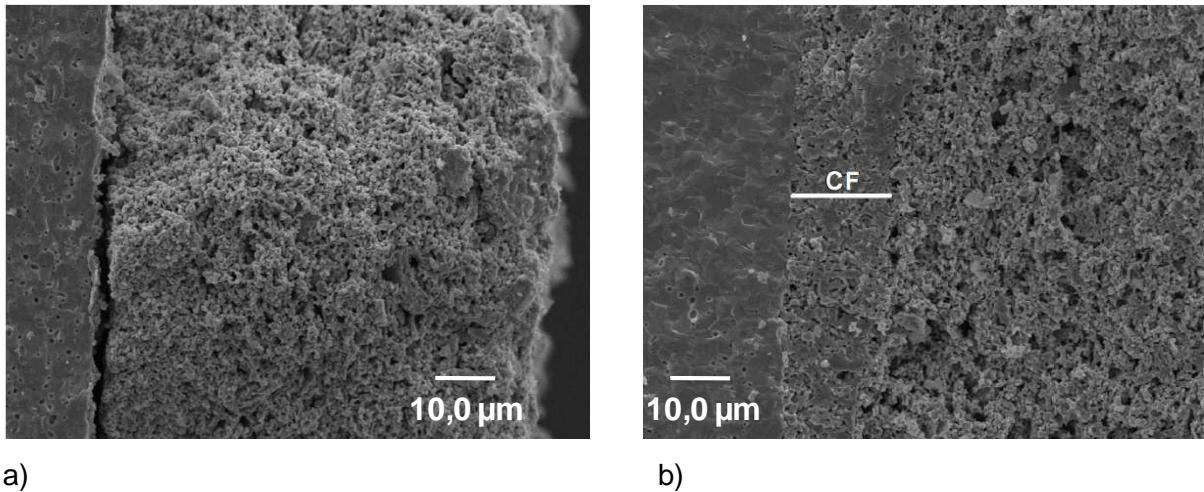


Figura 5.23: Micrografias de filmes produzidos a partir de diferentes tratamentos térmicos a) Catodo funcional e coletor sinterizados em uma única etapa b) Catodo funcional e coletor sinterizados separadamente.

A partir dessa informação, realizou-se um teste no qual o catodo funcional e o catodo coletor foram sinterizados individualmente, porém ambos a temperatura de 1140 °C. A Figura 5.24 mostra a imagem de microscopia eletrônica de varredura obtida para essa análise. Também nesse caso, não foi possível obter uma clara distinção entre o catodo funcional e coletor. Ressalta-se que a amostra utilizada para esse teste não possuía eletrólitos otimizados, no entanto eles não foram relevantes nessa análise. O resultado obtido mostrou que, para se obter uma distinção apreciável entre os catodos, não basta submeter o catodo funcional a uma temperatura alta o suficiente para promover a sua densificação (no caso 1140 °C), é importante que a temperatura de sinterização do CF seja superior à do CC.

Uma vez que resultados de medidas elétricas mostraram ser conveniente aumentar a temperatura de sinterização do CC para 1140 °C, e, tendo em mente que o CF deveria ser submetido a uma temperatura superior, o mesmo passou a ser sinterizado a 1200 °C. Entretanto, dever-se-ia assegurar que o aumento da temperatura de sinterização dos catodos não seria prejudicial à microestrutura dos mesmos. Principalmente no que diz respeito ao CC, o qual deve ser poroso, o aumento da temperatura de sinterização não poderia acarretar em sua densificação. Para avaliar a influência do aumento da temperatura sobre a microestrutura dos catodos, prepararam-se duas amostras, sendo que em uma delas o CF foi sinterizado a 1140 °C e o CC a 1080 °C e na outra o CF foi sinterizado a 1200

°C enquanto o CC foi sinterizado a 1140 °C. A Figura 5.25 apresenta as micrografias obtidas nesse estudo, sendo que o eletrólito dessas amostras não se encontrava otimizado, entretanto ele não é relevante nessa análise. O resultado obtido mostrou que o aumento da temperatura de sinterização não causava prejuízo à porosidade do catodo coletor.

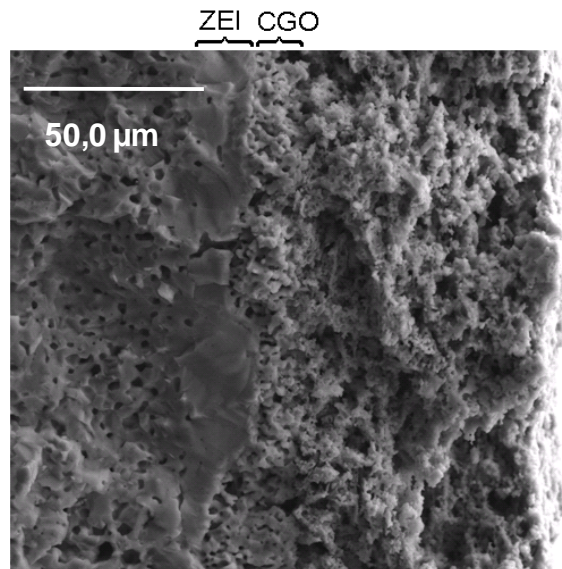


Figura 5.24: Micrografia de um catodo coletor sem formador de poros depositado sobre filme de catodo funcional sendo ambos individualmente sinterizados a 1140 °C.

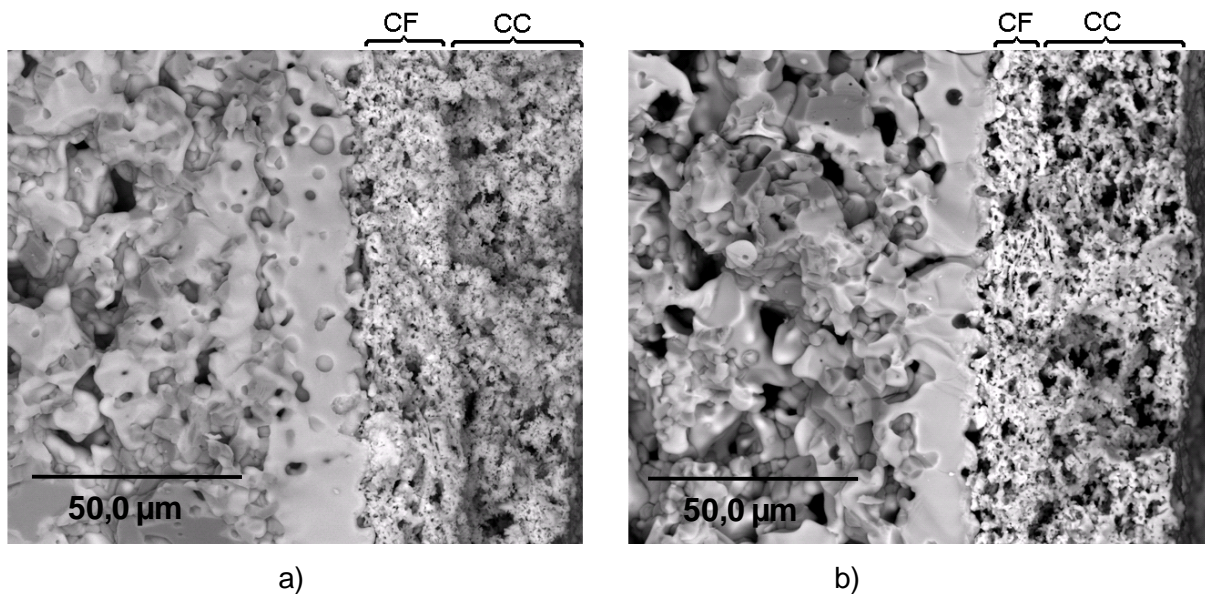
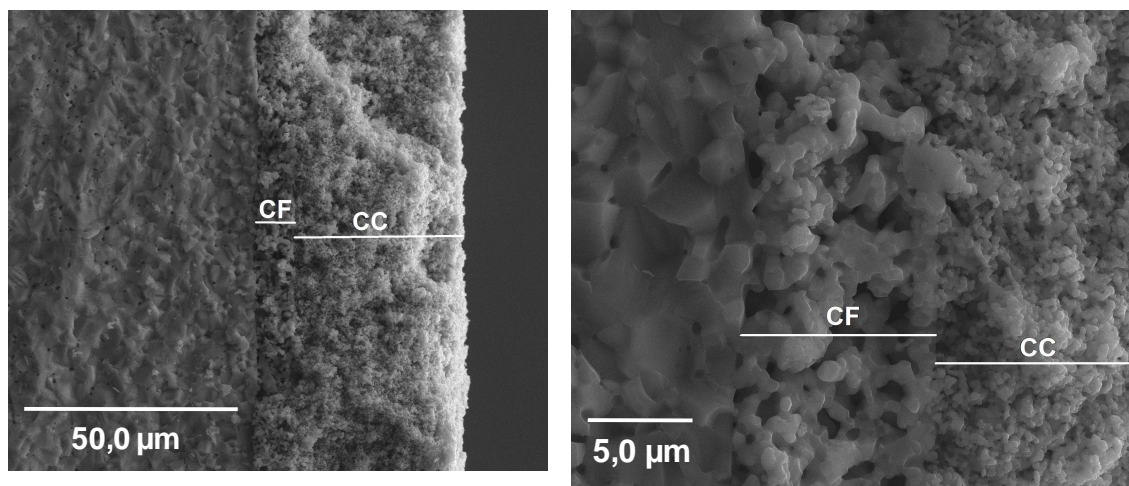


Figura 5.25: Verificação da influência da temperatura de sinterização sobre a porosidade do catodo coletor. a) CF sinterizado a 1140 °C e CC a 1080 °C b) CC sinterizado a 1200 °C e CC a 1140 °C.

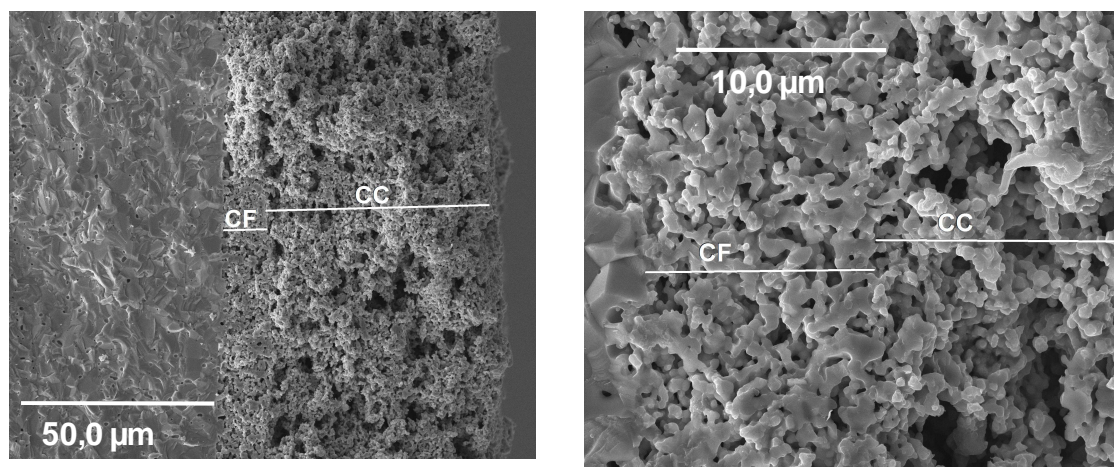
5.6.2.3 Produção de catodos bicamadas com diferentes coletores de corrente

A camada de catodo funcional, produzida de acordo com as especificações contidas nas seções 4.4.1.2, 4.6.1.2 e 4.7.1.2 apresentou as características registradas na Tabela 5.6, as quais foram medidas com o programa de tratamento de imagens Quantikov. A espessura obtida para o catodo funcional está em conformidade com o descrito na literatura (LIU et al., 2007).

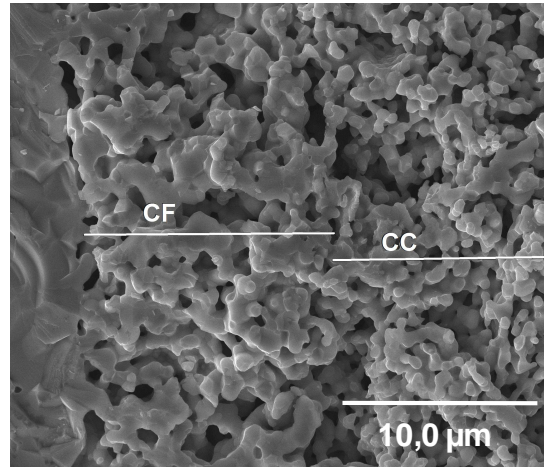
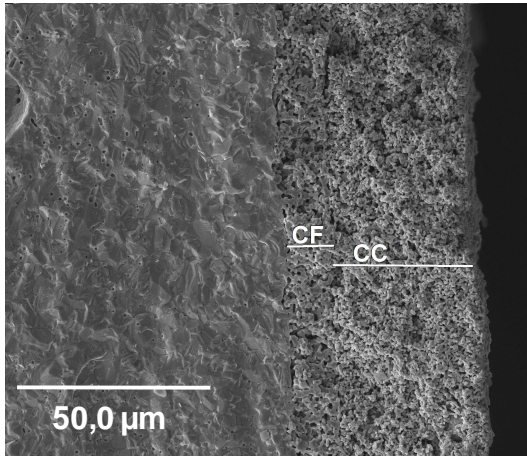
A Figura 5.26 apresenta as micrografias obtidas para os diferentes filmes bicamada produzidos. Em todos os casos as imagens foram obtidas a partir de elétrons secundários, tendo sido feitos aumentos de 1000x (imagens à esquerda) e 5000x (imagens à direita) na seção transversal dos filmes. Em todos os casos é possível verificar nitidamente a distinção entre a camada funcional (CF) densa e a camada coletora (CC) porosa.



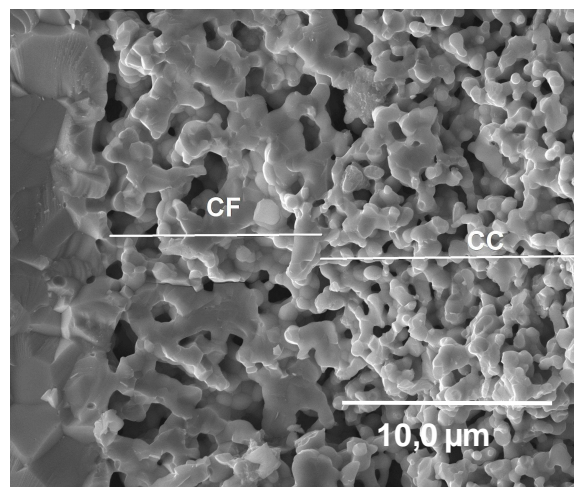
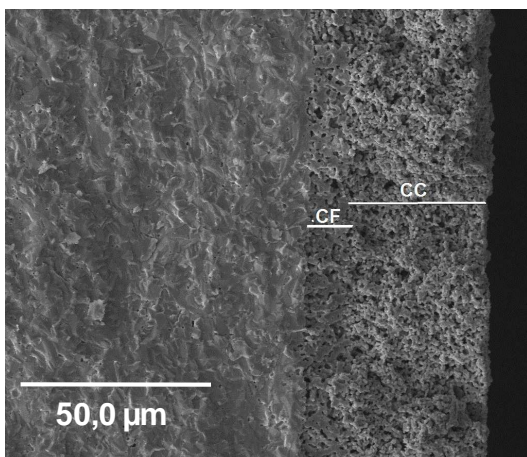
a) LSCF com negro de fumo



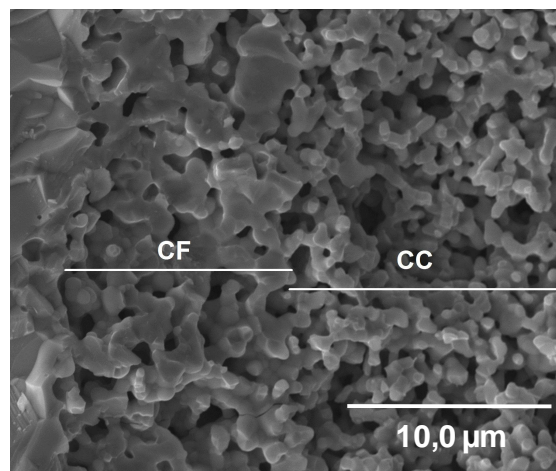
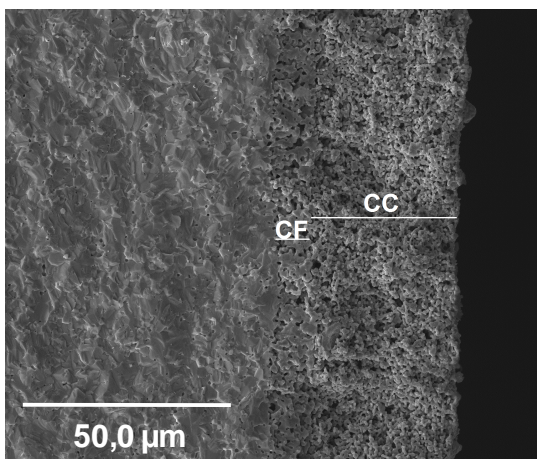
b) LSCF com Amido



c) LSCF com Nanotubos de carbono



d) LSCF com nanofibra de carbono



e) LSCF sem formador de poros

Figura 5.26: Microestrutura dos catodos bicamada produzidos. Micrografias à esquerda: aumento de 1000X. Micrografias à direita: aumentos de 5000X.

Tabela 5.6: Dados dos filmes de catodo funcional

Porosidade/%	Espessura média/ μm	Tamanho de grão/ μm
20	10	0,5

5.6.3 Filmes de CGO

A dificuldade de obtenção de filmes de CGO densos é um problema bastante recorrente na literatura (WANG et al., 2010; UHLENBRUCK et al., 2009). As técnicas mais eficientes para esse processo são baseadas em deposição a vapor sob vácuo, como *chemical vapour deposition* (CVD), *electrochemical vapour deposition* (EVD) ou *physical vapour deposition* (PVD) (MENZLER, 2010). Essas, no entanto, são técnicas caras e não se encontravam disponíveis para a execução deste trabalho. A densificação da camada de CGO é desejada uma vez que a mesma contribui para o aumento da condutividade do filme, para a melhoria do contato entre essa camada e o filme de ZEI e para a maior eficiência do bloqueio da difusão de íons entre as camadas de LSCF e ZEI (LU et al., 2011).

O filme de CGO sintetizado não dopado sinterizado a 1200 °C apresentou desagregação ao toque, sendo que o pó de CGO liberado podia ser verificado a olho nu. Após dopagem do CGO com cobalto, verificou-se que o filme produzido não mais se desagregava ao toque. Torna-se, portanto, comprovada a eficiência da dopagem em favorecer a sinterização do filme. Porém, a micrografia eletrônica de varredura do filme produzido a partir do pó dopado com Co revelava ainda um filme razoavelmente poroso (Figura 5.27).

Dentre os diversos procedimentos empregados com o intuito de aumentar a densificação desse filme, não se obteve resultado favorável ao utilizar-se pó de menor granulometria obtido por moagem, peneiramento ou liofilização; bem como na utilização de disruptor de células a fim de promover a quebra dos aglomerados de CGO presentes na suspensão. As micrografias eletrônicas de varredura referentes a esses testes não são mostradas neste trabalho.

A deposição por serigrafia também não permitiu a obtenção de filmes mais densos em comparação com aqueles obtidos por aerografia. Além disso, os filmes ficavam mais heterogêneos (sobretudo quando depositados em substratos que apresentavam variação de espessura ou ligeiro abaulamento) e o risco de quebra dos substratos durante a deposição era aumentado devido à pressão realizada pelo rodo. Somando a esses fatores, foram encontradas referências bibliográficas que ressaltavam a dificuldade de se obter filmes

densos de CGO por serigrafia (MENZLER et al., 2010; STEINBERGER-WILCKENS et al., 2008). Sendo assim, as tentativas de deposição por essa técnica foram suprimidas.

Com o intuito de se obter filmes densos de CGO, também foram preparados filmes produzidos a partir de pó comercial dopado com Co (Marca *Fuel Cell*), depositados por aerografia e sinterizados a 1200 °C. A Figura 5.27 mostra que a densificação também não pôde ser alcançada utilizando-se essas condições.

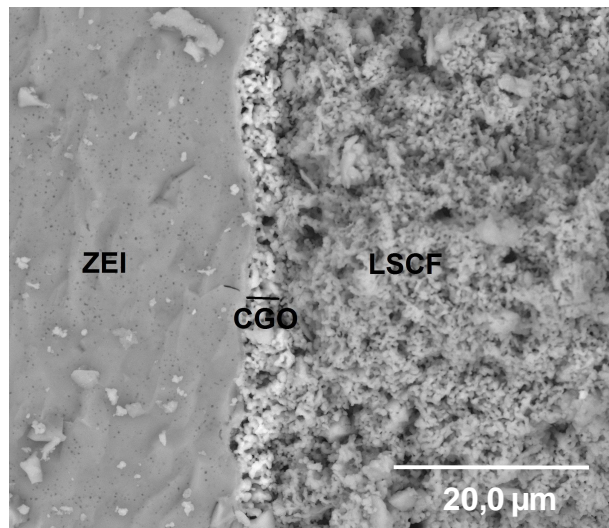


Figura 5.27: Micrografia eletrônica de varredura de um filme de CGO produzido com pó comercial dopado com cobalto.

Contudo, ao se utilizar zinco como dopante no lugar do cobalto, verificou-se um aumento considerável da densificação em comparação com as tentativas anteriores. Apesar disso, ainda era possível visualizar os contornos de grãos, o que indicava que a coalescência entre os mesmos ainda não havia sido completa. A Figura 5.28 compara os filmes obtidos utilizando-se CGO comercial sem dopagem (a), CGO sintetizado dopado com 1% de Co (b) e CGO sintetizado dopado com 1% de Zn (c).

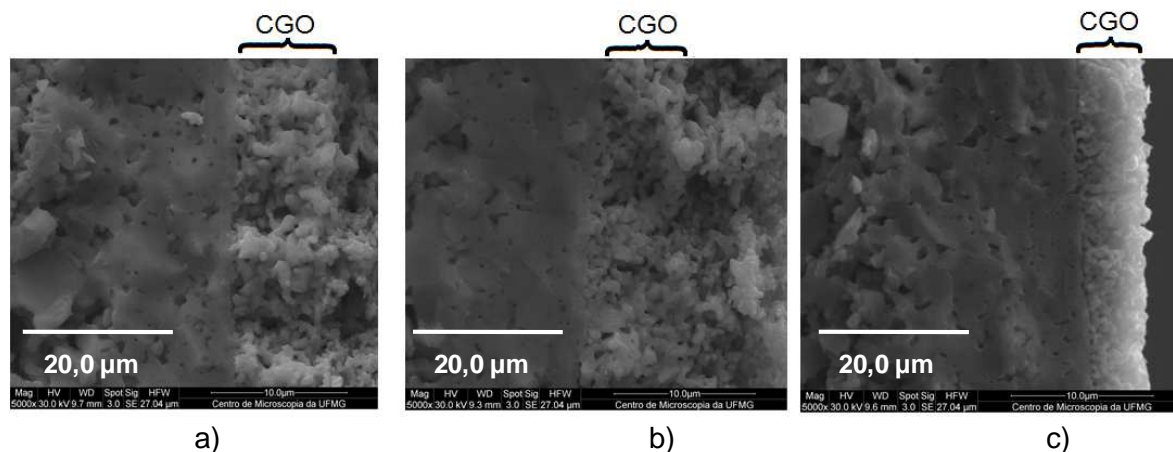


Figura 5.28: Micrografia eletrônica de varredura de filmes de CGO obtidos com diferentes pós e sinterizados a 1200 °C a) CGO comercial sem dopagem b) CGO sintetizado dopado com 1% de Co c) CGO sintetizado dopado com 1% de Zn.

Objetivando a coalescência completa dos grãos de CGO, aumentou-se a temperatura de sinterização para 1500 °C (após certificação, através de difração de raios-X, de que esse aumento não causaria a formação de fases isolantes devido à reação entre CGO e ZEI). Essa temperatura foi a que possibilitou a obtenção do filme mais transparente após testes realizados nas temperaturas de sinterização de 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C e 1500 °C. Conforme é possível verificar na Figura 5.29 esse aumento de temperatura permitiu a obtenção de um filme de CGO completamente denso. Esse resultado mostra que a dopagem com Zn sem a elevação da temperatura não é suficiente para se obter a completa densificação do CGO. Observa-se também, através da Figura 5.29, que apesar de o filme de ZEI também ter sido sinterizado a 1500 °C, os materiais de ZEI e CGO não se fundiram, sendo possível diferenciá-los principalmente nas imagens obtidas por elétrons retroespalhados. Essa distinção é ainda mais clara na Figura 5.50, página 103, a qual apresenta um mapa químico da célula obtido por EDS.

O filme de CGO obtido com pó comercial não dopado também foi submetido à sinterização a 1500 °C, entretanto, a densificação completa não ocorreu (Figura 5.29). Porém, quando o pó comercial é dopado com 1% de Zn e o filme com ele produzido é sinterizado a 1500 °C, alcança-se a densificação completa do mesmo (Figura 5.29). Esse resultado mostra que a elevação da temperatura sem a dopagem com Zn não é suficiente para a densificação completa do CGO.

Também foi testada a produção de filme de CGO utilizando pó sintetizado sem dopagem sinterizado a 1500 °C. Observou-se que o filme adquiria regiões opacas e regiões transparentes (Figura 5.31). A Figura 5.30 mostra a micrografia desse filme na região opaca. É possível verificar que o filme não adquiriu completa densificação. Sendo assim, fica

comprovada, também para o pó sintetizado, a ineficiência da elevação da temperatura sem utilização de dopagem com Zn para a densificação completa do filme de CGO.

Testou-se também a utilização de dopagem com 0,5% de Zn invés de 1% de Zn. O intuito desse teste era reduzir a quantidade de Zn empregado, uma vez que o mesmo, apesar de favorecer a densificação, pode prejudicar a condutividade iônica do filme (MARCOMINI, 2012). Observou-se visualmente que a redução do teor de Zn causou a obtenção de um filme menos transparente (Figura 5.31d). Com o auxílio da microscopia eletrônica de varredura (Figura 5.30b) observou-se que o filme tornou-se denso na interface com o filme de ZEI, porém se mostrou poroso em sua superfície. Logo o aspecto menos transparente do filme é justificado pela sua porosidade superficial. Esse resultado mostra que a dopagem do CGO com 0,5% de Zn é insuficiente para a densificação completa do filme, a qual pode ser obtida com o emprego de 1% de Zn.

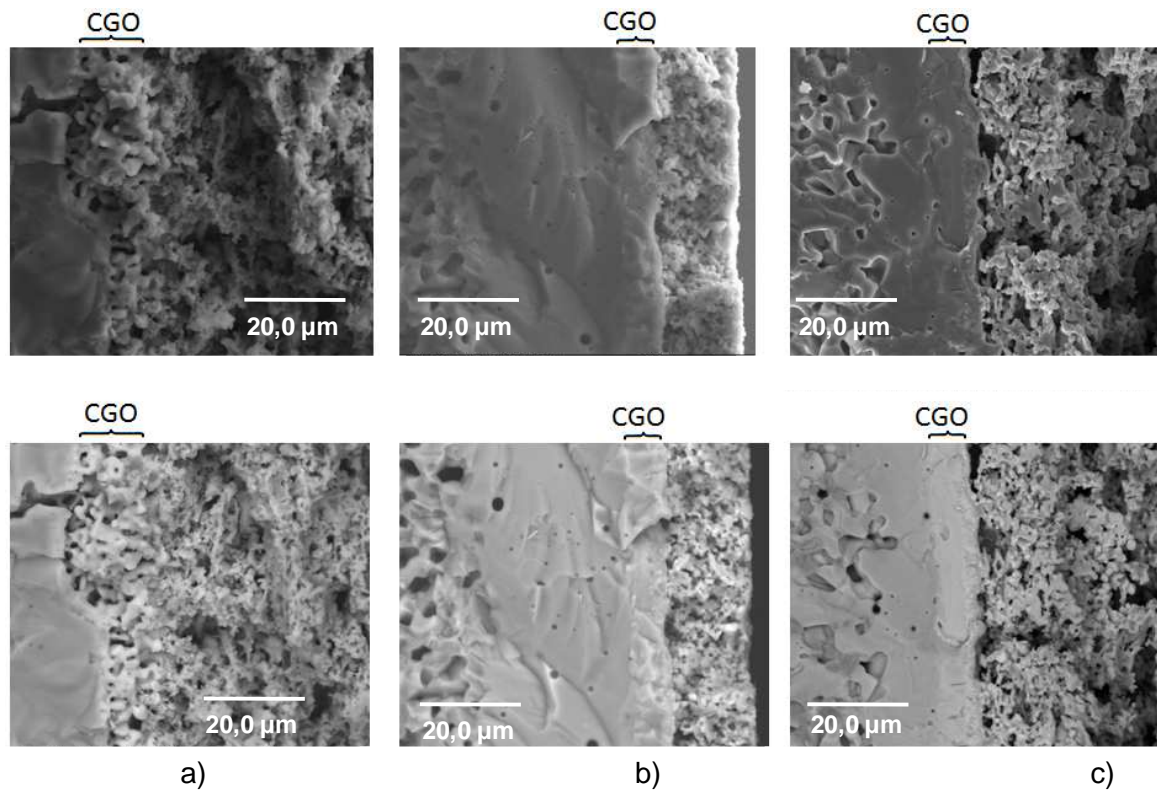


Figura 5.29: Micrografia eletrônica de varredura de filmes de CGO obtidos com diferentes pós e sinterizados a 1500 °C a) CGO comercial sem dopagem b) CGO comercial dopado com 1% de Zn c) CGO sintetizado dopado com 1% de Zn. (As imagens superiores foram obtidas através de elétrons secundários e as inferiores através de elétrons retroespalhados, sendo ambas correspondentes à mesma região da amostra).

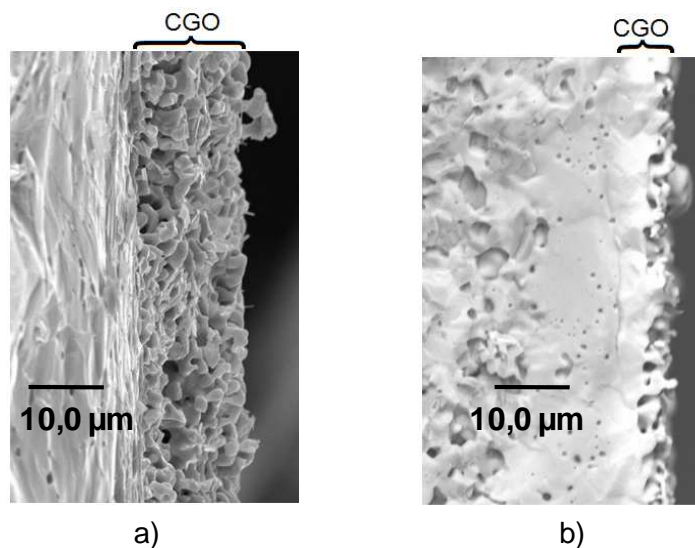


Figura 5.30: Micrografia eletrônica de varredura de filmes de CGO obtidos com diferentes pós e sinterizados a 1500 °C utilizando o aparelho de marca JEOL a) CGO sintetizado sem dopagem região opaca (SE) b) CGO sintetizado dopado com 0,5% Zn (BSE).

A Figura 5.31 mostra fotografias de filmes de CGO obtidos em diferentes condições depositados sobre substratos de NiO-ZEI recobertos por filmes de ZEI. Verifica-se que a densificação do filme de CGO pode ser acompanhada qualitativamente pelo grau de opacidade dos filmes, sendo que quanto mais opaco é o filme, mais poroso ele é. Essa constatação pode ser explicada pelo fato de os filmes mais densos refletirem melhor a luz, o que os torna mais transparentes e brilhantes. É possível verificar que o filme de CGO comercial sem dopagem sinterizado a 1200 °C apresentava-se completamente opaco. Já o filme de CGO sintetizado dopado com 1% de Zn sinterizado a 1500 °C apresentou-se transparente em toda a sua extensão.

A partir de análises de EDS, verificou-se que os filmes de CGO porosos permitiam a difusão do estrôncio vindo do catodo de LSCF. Esse comportamento já foi relatado na literatura (LU et al., 2011, WANG et al., 2010). A Figura 5.32 mostra um pico na linha referente ao estrôncio posicionado entre os filmes de CGO e ZEI. No caso específico dessa figura, tratava-se de um filme de CGO obtido a partir de pó comercial e sinterizado a 1200 °C. Como nenhum desses materiais adjacentes possui Sr em sua composição, conclui-se que o mesmo sofre difusão a partir do catodo. Também é possível verificar um filme denso e muito fino (aproximadamente 0,8 μm) entre os filmes de ZEI e CGO. Possivelmente este filme é constituído pelo composto SrZrO_3 , o qual é uma fase isolante que prejudica o desempenho da célula. Convém ressaltar que o pico de estrôncio e o filme denso relatados só foram observados após a deposição de catodo sobre o filme poroso de CGO, esse fato confirma a procedência desse íon.



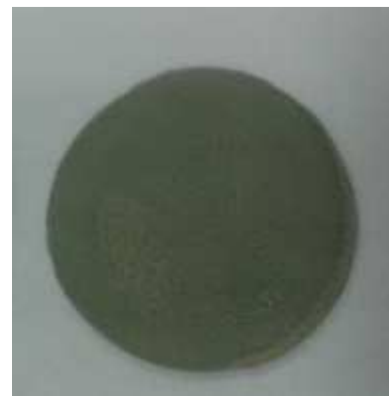
a) CGO comercial sem dopagem sinterizado a 1200 °C



b) CGO sintetizado sem dopagem sinterizado a 1500 °C

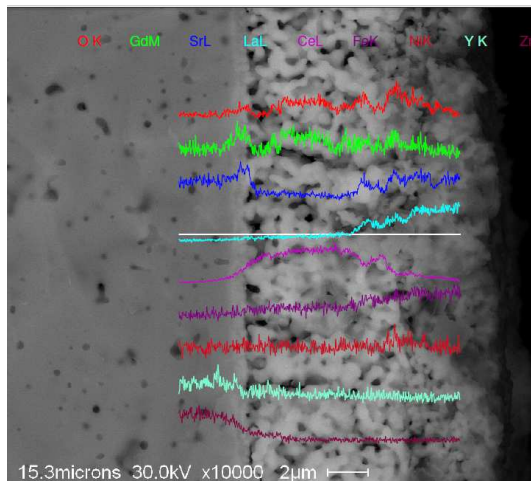


d) CGO sintetizado dopado com 1% de Zn sinterizado a 1500 °C

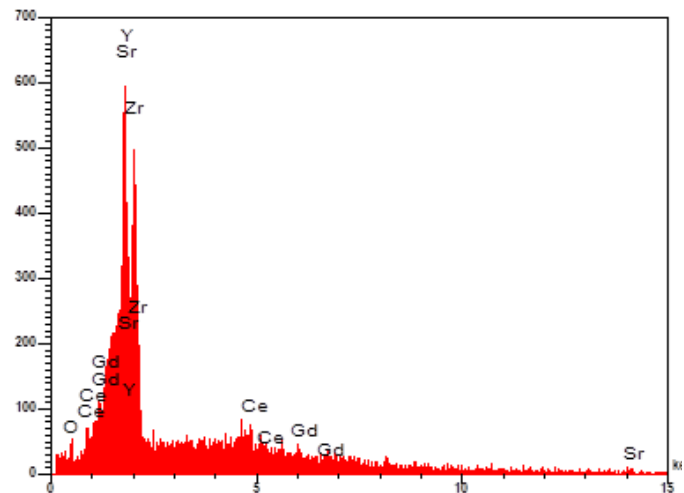


d) CGO sintetizado dopado com 0,5% de Zn sinterizado a 1500 °C

Figura 5.31: Fotografias de filmes de CGO obtidos em diferentes condições depositados sobre substratos de NiO-ZEI recobertos por filmes de ZEI.



a)



b)

Figura 5.32: Avaliação da capacidade de um filme poroso de CGO de bloquear a migração do estrôncio.

Avaliou-se também a susceptibilidade de um filme denso de CGO à difusão dos íons estrôncio (Figura 5.33). No caso específico dessa figura, trata-se de um filme de CGO obtido com pó sintetizado dopado com 1% de Zn e sinterizado a 1500 °C. Conforme é possível verificar no mapa dessa figura, a coloração alaranjada referente ao estrôncio não aparece entre os filmes de CGO e ZEI. Ao invés disso, verifica-se uma concentração dessa coloração entre os filmes de CGO e catodo funcional. Esse resultado mostra que o filme denso de CGO obtido através da dopagem com zinco e elevação da temperatura de sinterização foi capaz de bloquear efetivamente a difusão do estrôncio, impedindo assim a formação da fase isolante decorrente da reação entre o eletrólito de ZEI e o estrôncio.

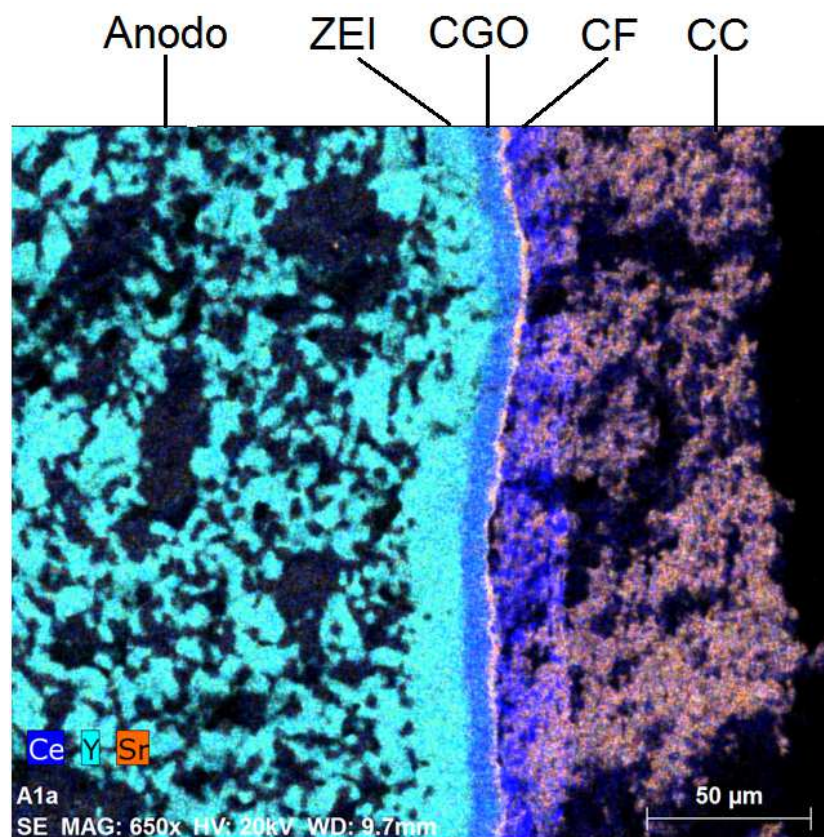


Figura 5.33: Avaliação da capacidade de um filme denso de CGO de bloquear a migração do estrôncio.

5.7 Resultados das medidas eletroquímicas

5.7.1 Resultados das medidas elétricas pelo método quatro pontas não colineares

Os filmes de CC $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ com formador de poros de amido e de CF $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ /CGO foram analisados pelos métodos quatro pontas não colineares e cinco pontas colineares a diversas temperaturas, obtendo-se diferentes valores de resistividade. Consequentemente, diversos valores do fator de correção (calculado a partir da Equação 4.2) foram obtidos. Ao construir um gráfico do fator de correção em função da resistividade do material medida pelo método VdP, obteve-se o resultado apresentado na Figura 5.34, o qual pode ser ajustado linearmente.

Assim, após se realizar uma medida VdP com as configurações propostas neste trabalho, a equação da reta mostrada na Figura 5.34 poderá ser utilizada para se obter o fator de correção associado e, através da Equação 4.2, o valor corrigido da resistividade. Esse processo foi utilizado para o cálculo da resistividade de todos os filmes estudados neste trabalho pelo método VdP.

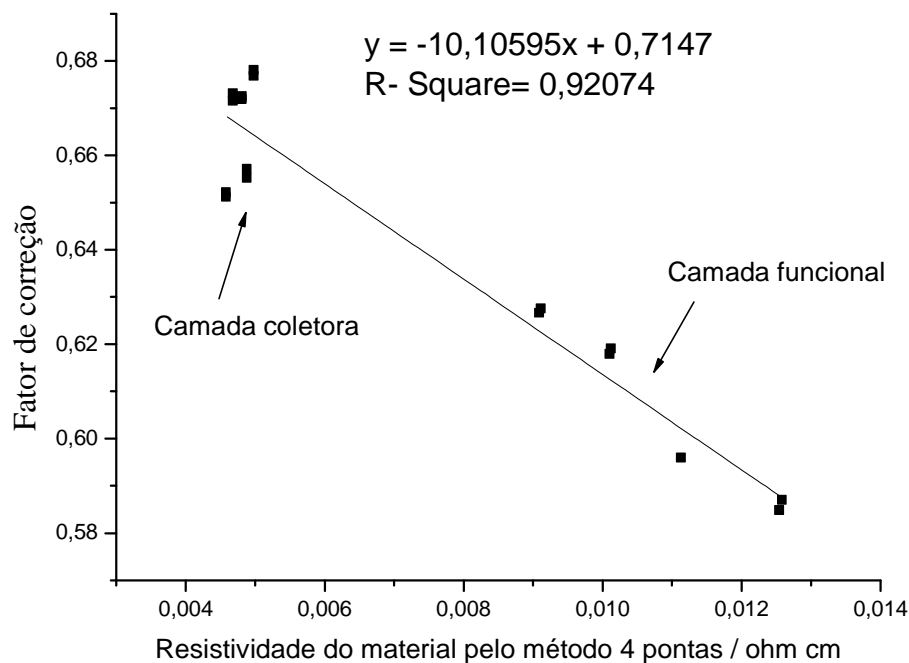


Figura 5.34: Variações do fator de correção de acordo com a resistividade do material obtida por VdP.

A Figura 5.35 apresenta a variação da resistividade com a temperatura de um filme de CC $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ com formador de poros de amido sinterizado a 1080 °C. Diversas varreduras de temperatura foram realizadas ao longo do tempo, conforme indicado pelas setas mostradas nessa figura. Verificou-se um aumento da resistividade do material ao longo do tempo, o que acusou a falta de estabilidade do mesmo e a diminuição de seu desempenho.

Nas medidas cujos dados estão apresentados em azul claro, realizou-se, de forma geral, uma varredura ascendente da temperatura. Entretanto, após a medida a 833 K, a temperatura foi reduzida a 770 K a fim de se observar se o comportamento da amostra seria reproduzível após um curto período de tempo. Essa redução de temperatura está representada no gráfico através de uma pequena seta azul escuro. Pode-se verificar que o valor de resistividade obtido se adapta bem à curva referente ao ajuste polinomial dos demais pontos em azul claro. Esse fato mostra que o curto tempo decorrido entre o aquecimento a 833 K e o resfriamento a 770 K (aproximadamente 1 h) não é suficiente para provocar o aumento da resistência da amostra.

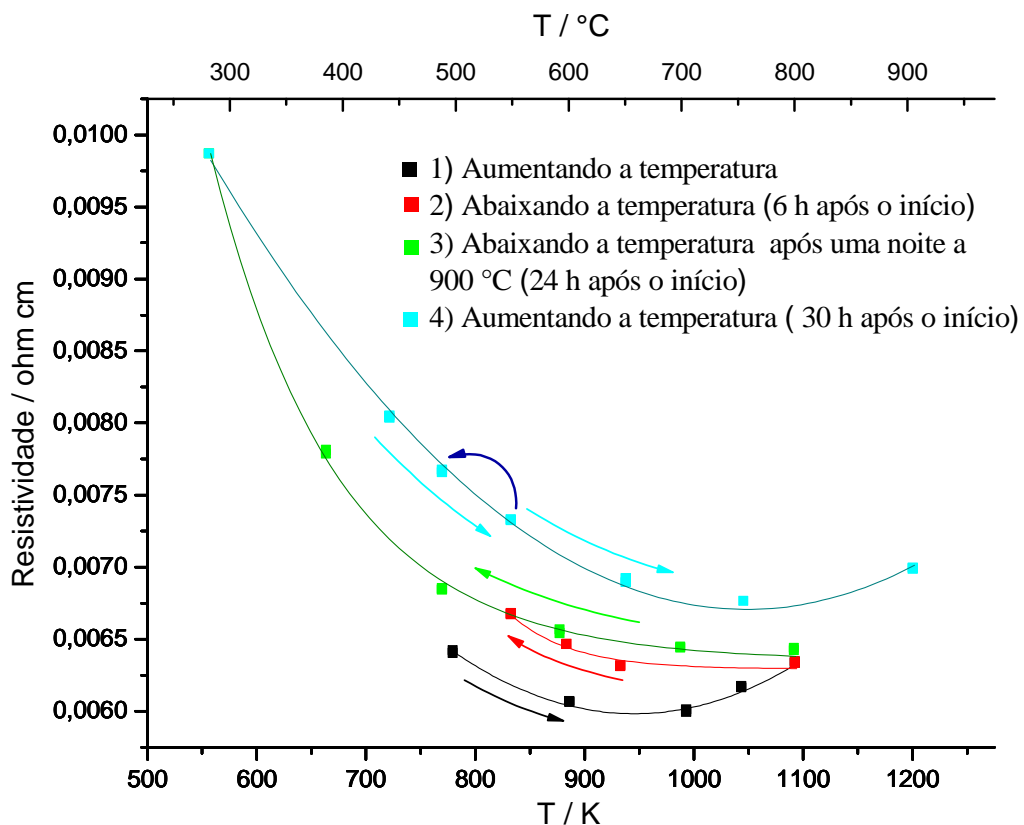


Figura 5.35: Evolução da resistividade do filme de CC com formador de poros de amido sinterizado a 1080 °C (as setas indicam as mudanças ao longo do tempo).

O CC $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ com formador de poros de amido foi então sinterizado a 1140 °C a fim de se verificar a influência desse procedimento sobre a estabilidade do material. Essa amostra foi então submetida aos mesmos tratamentos térmicos impostos à amostra descrita pela Figura 5.35.

A Figura 5.36 apresenta os resultados obtidos para o filme sinterizado a 1140 °C. Observou-se que a estabilidade do catodo aumentou consideravelmente sendo que somente durante o quarto ciclo térmico verificou-se aumento da resistividade do filme. Tendo por base esse resultado, os catodos coletores produzidos neste trabalho passaram a ser sinterizados a 1140 °C.

A Figura 5.37 apresenta o comportamento de dois filmes de LSCF, ambos com composição $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ e sinterizados a 1140 °C. Porém um deles é um compósito de LSCF e CGO, ou seja, possui a composição típica de um catodo funcional. O objetivo dessa análise foi a averiguação do efeito da adição do CGO sobre a condutividade elétrica do filme. Para melhor comparação, o material sem CGO, ou seja, com composição típica de um catodo coletor, não possuía formador de poros. Além disso, o CGO utilizado no compósito não foi dopado com Co, a fim de se analisar o efeito exclusivo da adição de CGO. O resultado obtido mostrou que a adição de CGO eleva consideravelmente a resistência elétrica do filme e aumenta a inclinação da curva $\ln \rho \times 1000/T$ (sendo ρ a resistividade) para altos valores de temperatura. Logo a resistividade se torna mais dependente da temperatura.

A Figura 5.38 mostra a influência da porosidade sobre a resistência elétrica dos materiais. Conforme esperado, os filmes preparados com amido apresentam maior resistividade que os catodos sem formador de poros, independentemente da temperatura de sinterização. Isso ocorre devido à impossibilidade da corrente fluir através dos poros. É possível observar também que ao se considerar filmes produzidos através da mesma suspensão (com ou sem formador de poros), o filme sinterizado a maior temperatura exibe menor resistividade. Isso ocorre pelo fato de o aumento da temperatura aumentar ligeiramente a densificação, diminuindo o tamanho dos poros os quais não são condutores elétricos. Entretanto, o efeito da temperatura sobre a densificação é menos pronunciado que a utilização ou não de formador de poros.

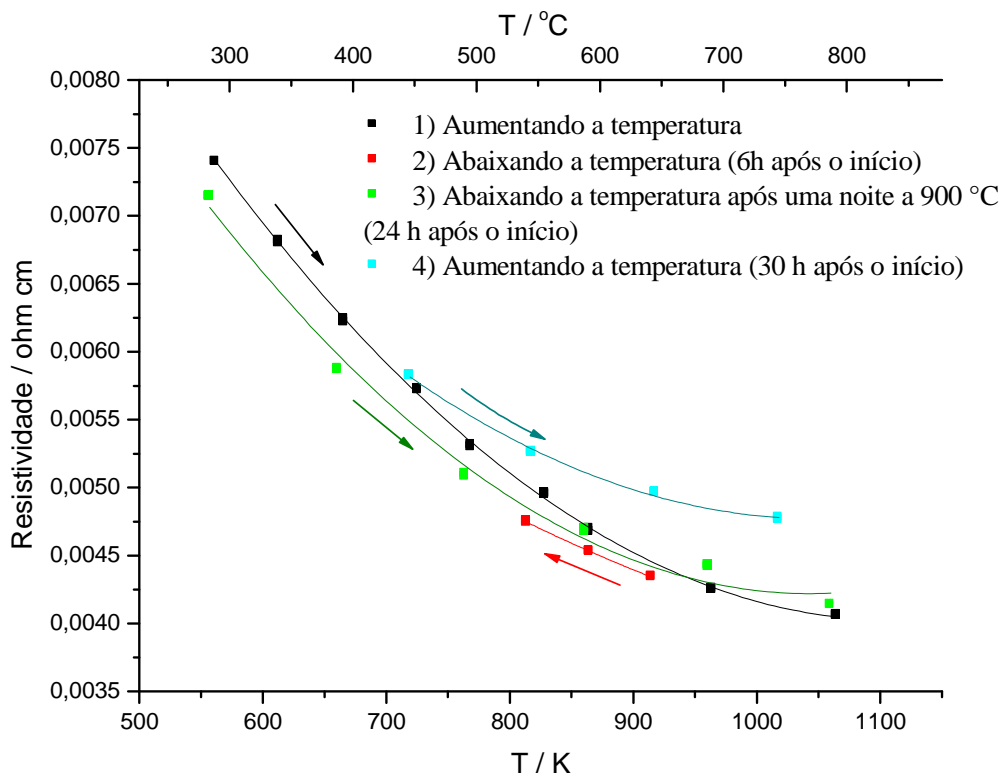


Figura 5.36: Estudo do envelhecimento do filme de CC com formador de poros de amido após sinterização a 1140 °C.

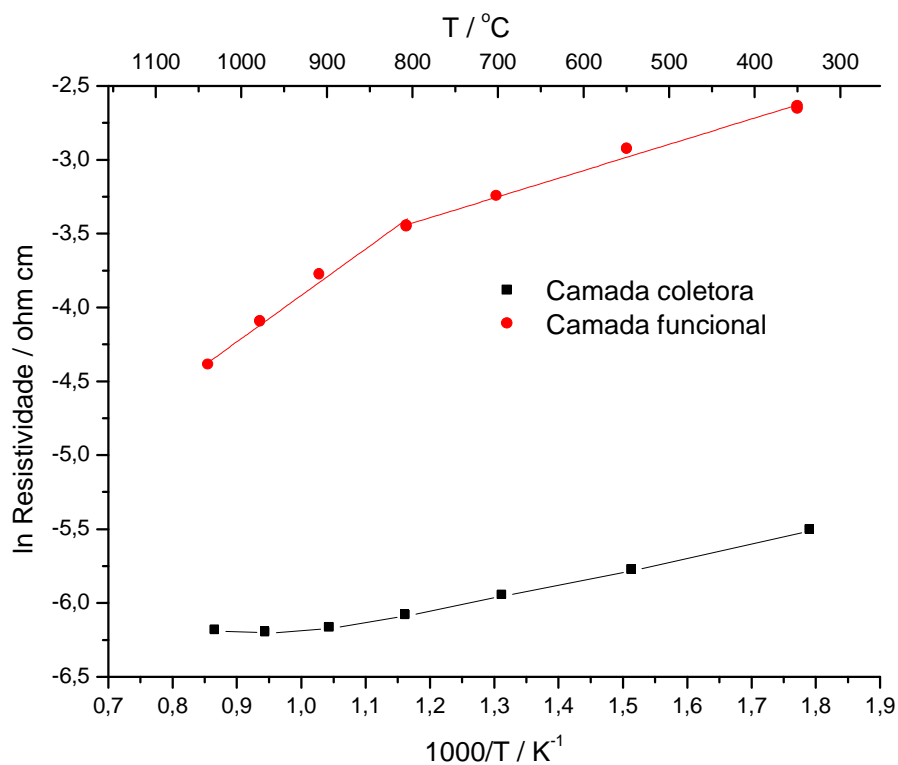


Figura 5.37: Variações, em função da temperatura, da resistividade das camadas de LSCF coletora sem formador de poros ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ puro) e funcional (na forma de composto LSCF-CGO sem dopagem com Co), sinterizadas a 1140 °C.

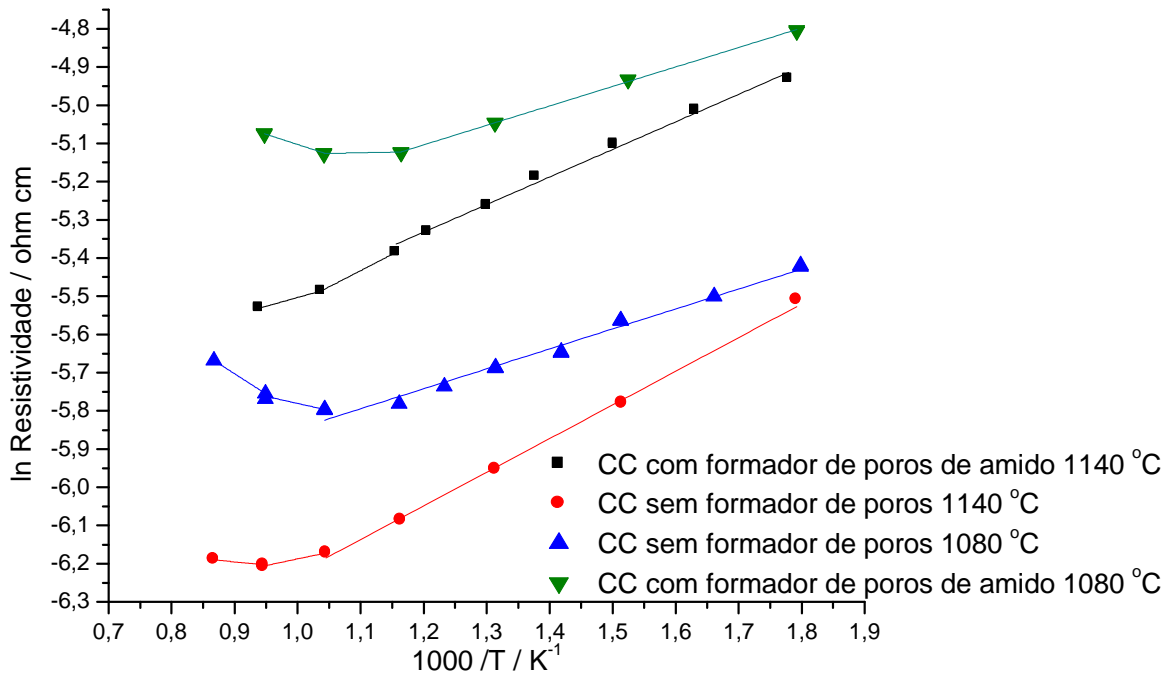


Figura 5.38: Influência da temperatura de sinterização (1080 ou 1140 °C) sobre a resistividade do LSCF puro, denso ou poroso.

A Figura 5.39 verifica o efeito da dopagem com cobalto do CGO utilizado nos catodos funcionais. Nota-se que a adição de 2% em mol de cobalto ao CGO diminui a resistividade do filme. Por esse motivo, os catodos funcionais produzidos neste trabalho foram preparados utilizando-se CGO dopado com cobalto. Essa constatação não foi encontrada na literatura e constitui uma novidade. O motivo inicial da dopagem do CGO a ser utilizado no CF foi testar o efeito da mesma sobre a densificação do CF. Entretanto, não se verificou qualquer aumento da densidade do CF devido à dopagem do CGO com Co. Sendo assim, a dopagem parece aumentar a condutividade elétrica intrínseca do CGO.

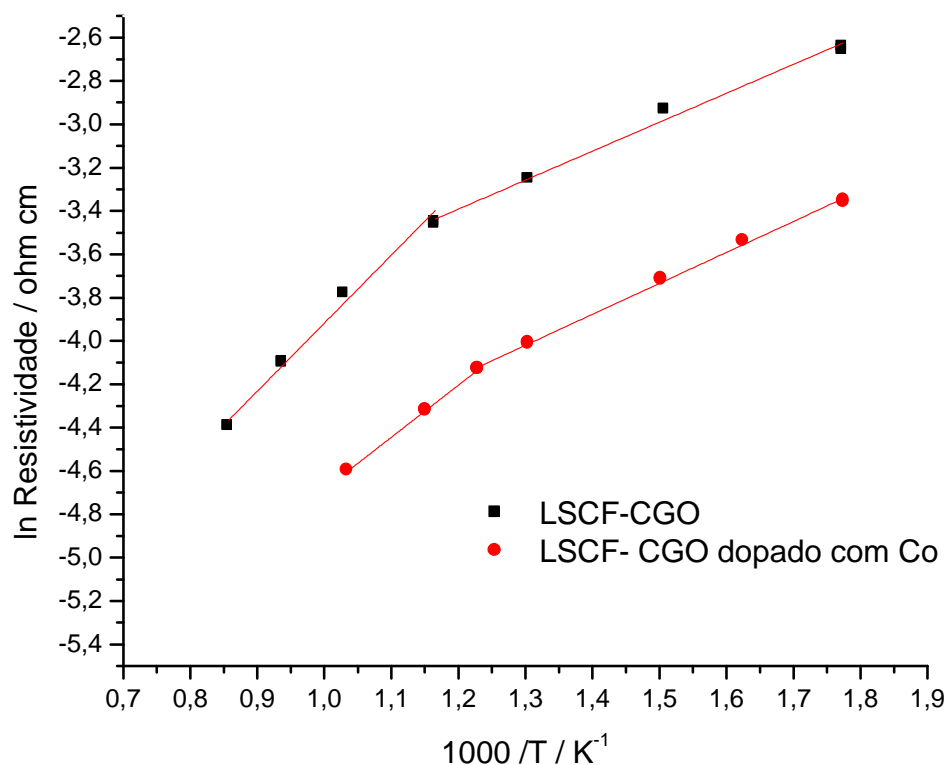


Figura 5.39: Influência da adição de 2% em mol de Co_3O_4 na resistividade do compósito LSCF-CGO.

5.7.2 Resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica

5.7.2.1 Resultados de EIE para os catodos

As figuras Figura 5.40 a 5.48 mostram os diagramas de impedância eletroquímica no plano Nyquist para os diversos catodos estudados, os quais foram depositados sobre pastilhas de CGO conforme configurações apresentadas na Figura 4.7. Os resultados expressos nesta seção referem-se aos dados originais normalizados pela área e também divididos por 2, uma vez que as células eram simétricas. Todos os resultados apresentados nesta seção referem-se a medidas realizadas a 700 °C. A Figura 5.40 apresenta os diagramas no plano Nyquist para os catodos funcionais estudados, enquanto as Figura 5.41 e Figura 5.42 apresentam os diagramas ampliados para o catodo funcional $\text{La}_{0,54}\text{Sr}_{0,44}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ / CGO e catodo funcional pó comercial $(\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4})_{0,95}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ / CGO, respectivamente. Comparando-se essas figuras com as demais, é possível observar que as células que possuíam apenas catodo funcional apresentaram as resistências totais mais elevadas dentre os sistemas estudados. Esse fato é consequência de esses materiais apresentarem condutividades eletrônicas relativamente baixas e maiores condutividades iônicas, sendo incapazes de atuarem como bons coletores de corrente. A falta de

homogeneidade da corrente coletada provoca aumento da resistência R1 dessas células (SANTOS et al., 2012 conforme trabalho apresentado no ANEXO 1). Convém ressaltar que não se utilizou filme coletor de corrente de platina sobre esses materiais. Observa-se também que o catodo funcional com composição $\text{La}_{0,54}\text{Sr}_{0,44}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3/\text{CGO}$ (curva azul escura) apresentou a menor resistência de polarização dentre os catodos funcionais estudados, muito inferior à $R_{\text{polarização}}$ do CF com composição $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3/\text{CGO}$ (curva rosa) conforme Figura 5.40. Sendo assim, o catodo funcional com composição $\text{La}_{0,54}\text{Sr}_{0,44}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3/\text{CGO}$ (curva azul escura) foi selecionado como CF a ser utilizado neste trabalho.

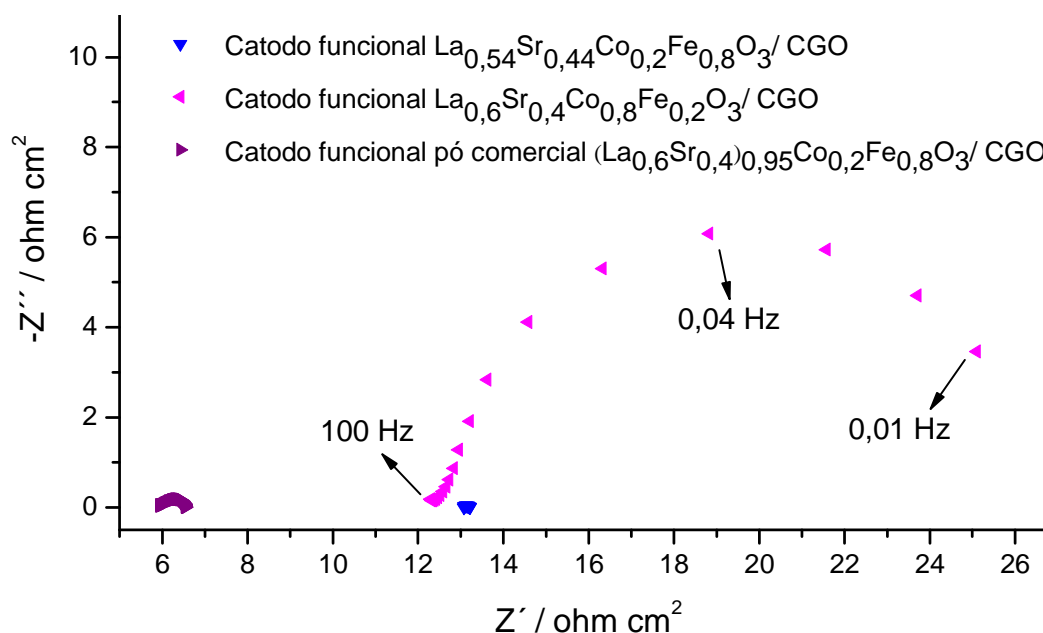


Figura 5.40: Diagramas de impedância eletroquímica no plano Nyquist para os catodos funcionais.

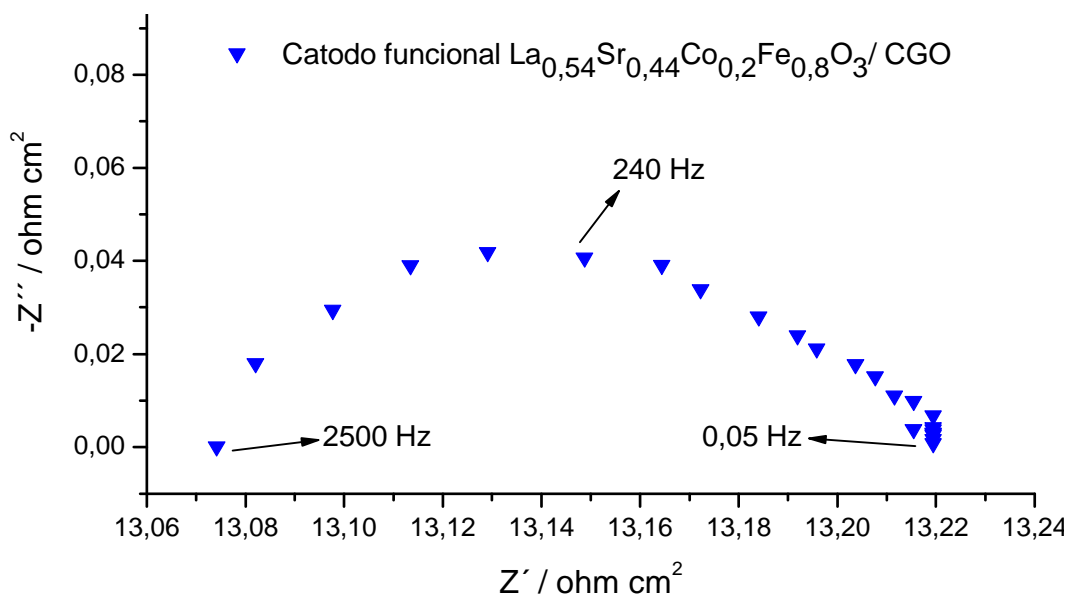


Figura 5.41: Diagrama de impedância eletroquímica no plano Nyquist para o catodo funcional $\text{La}_{0,54}\text{Sr}_{0,44}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3/\text{CGO}$.

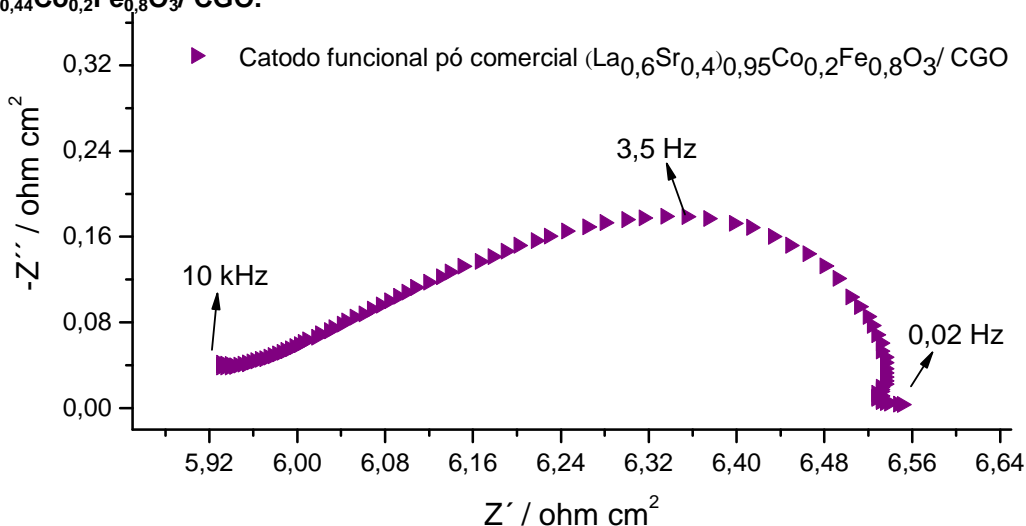


Figura 5.42: Diagrama de impedância eletroquímica no plano Nyquist para o catodo funcional pó comercial $(\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4})_{0,95}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3/\text{CGO}$.

O catodo funcional preparado com pó de LSCF comercial com composição $(\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4})_{0,95}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ (curva roxa) a princípio deveria se comportar de forma semelhante ao catodo funcional $\text{La}_{0,54}\text{Sr}_{0,44}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3/\text{CGO}$ (curva azul escura) uma vez que as composições são semelhantes (mais ricas em Fe que em Co e deficientes no sítio A) e ambas formam um composto com CGO. No entanto, o R1 para a curva $(\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4})_{0,95}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3/\text{CGO}$ foi muito menor (Figura 5.40). Esse resultado pode ter ocorrido devido ao fato de o primeiro ter sido preparado a partir de um pó comercial, o qual apresenta granulometria diferente do pó produzido em laboratório. Entretanto, a maior resistência R1 do catodo representado pela curva azul escura, quando comparada à R1 do

catodo preparado com pó comercial (curva roxa), pode ser resolvida pela adição de uma camada coletora de corrente sobre o mesmo (Figura 5.48).

A Figura 5.43 apresenta os diagramas no plano Nyquist para os catodos coletores estudados, enquanto a Figura 5.44 apresenta os diagramas ampliados para os catodos coletores com menores resistências de polarização. O catodo coletor sem formador de poros com composição $\text{La}_{0,54}\text{Sr}_{0,44}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ (curva preta) apresentou maior R1 que o catodo sem formador de poros com composição $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ (curva verde clara). Esse fato se justifica pela maior condutividade iônica e menor condutividade eletrônica da composição $\text{La}_{0,54}\text{Sr}_{0,44}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ (FAN et al., 2011). Sendo assim, esse material é um pior coletor de corrente. Por outro lado, quando o catodo representado pela curva preta é comparado com aquele representado pela curva azul escura (Figura 5.41), verifica-se que este último apresenta maior R1, apesar de seu LSCF possuir a mesma composição ($\text{La}_{0,54}\text{Sr}_{0,44}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$) e de ambos não possuírem formadores de poros. Essa característica é justificada pelo fato de o catodo representado pela curva azul escura (Catodo funcional $\text{La}_{0,54}\text{Sr}_{0,44}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ / CGO), ser um compósito de LSCF e CGO o qual é um material de condutividade predominantemente iônica.

A Figura 5.45 apresenta os diagramas no plano Nyquist para os catodos bicamada estudados, enquanto a Figura 5.46 apresenta os diagramas ampliados para os catodos bicamada com menores resistências de polarização. No que diz respeito à curva azul clara (catodo funcional $\text{La}_{0,54}\text{Sr}_{0,44}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ / CGO + catodo coletor $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ com formador de poros de amido), percebe-se que a adição do CC, contendo formador de poros de amido, sobre o CF com composição $\text{La}_{0,54}\text{Sr}_{0,44}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ não foi tão eficiente para a redução do R1 quanto à adição de CC com formador de poros de grafite sobre esse mesmo CF (curva alaranjada). A elevação da resistência pode ser atribuída à má aderência do CC com formador de poros de amido sobre o CF com composição $\text{La}_{0,54}\text{Sr}_{0,44}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ / CGO conforme Figura 5.47. Essa falta de aderência não aconteceu no caso da utilização de formador de poros de grafite (curva alaranjada).

Além da questão da má aderência do catodo com formador de poros de amido sobre o CF, quando comparado ao catodo com formador de poros de grafite, o comportamento eletroquímico individual do CC com grafite também foi melhor que o do CC com amido. Verifica-se através da Figura 5.43 que a resistência de polarização do catodo com formador de poros de grafite foi consideravelmente menor do que aquela do CC com amido. Além disso, observa-se que o CC com grafite teve seu desempenho melhorado (menor R1) ao se adicionar a CF, conforme se pode perceber pela Figura 5.48 e Tabela 5.7. Esse fato pode

ser justificado pela maior densificação da CF quando comparada à CC, o que garante um número maior de pontos de passagem de corrente junto ao eletrólito.

O CC com grafite (curva amarela) também apresentou melhor desempenho quando comparado ao CC sem formador de poros (curva verde clara). Esse fato pode ser verificado através da Figura 5.44 e da Tabela 5.7. A menor resistência de polarização do CC com grafite provavelmente pode ser atribuída ao aumento da quantidade de poros, o que permite menor resistência associada à difusão gasosa. Por outro lado, o aumento da porosidade não prejudicou o contato entre o catodo e o eletrólito. Pelos motivos expostos, o CC com formador de poros de grafite foi escolhido como o melhor CC dentre os estudados.

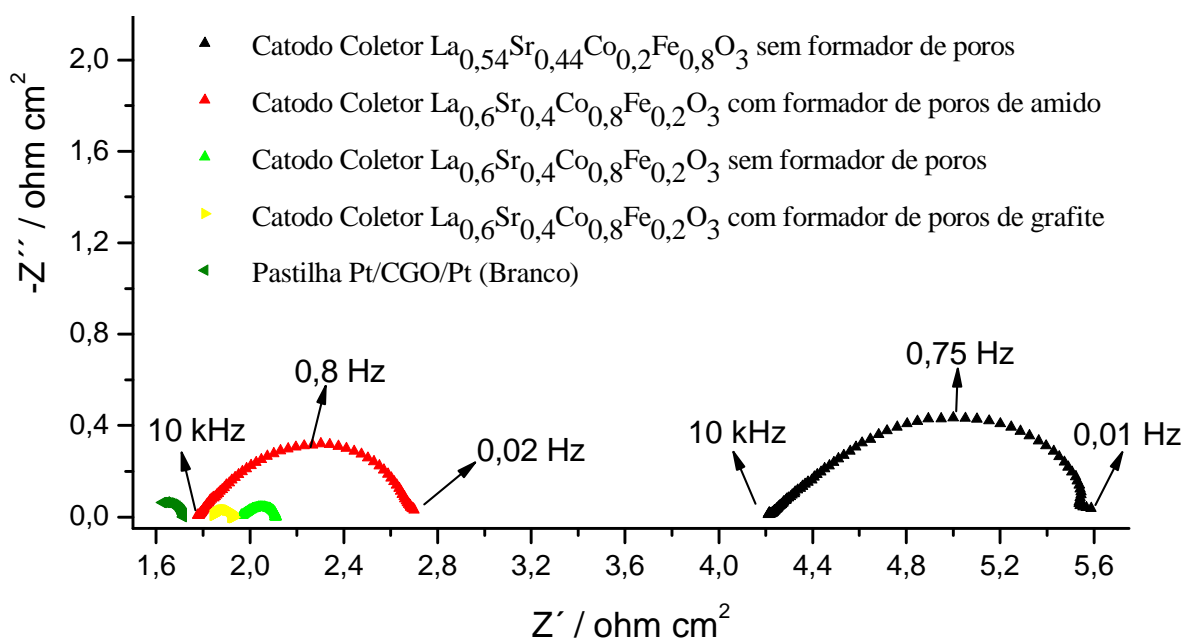


Figura 5.43: Diagramas de impedância eletroquímica no plano Nyquist para os catodos coletores.

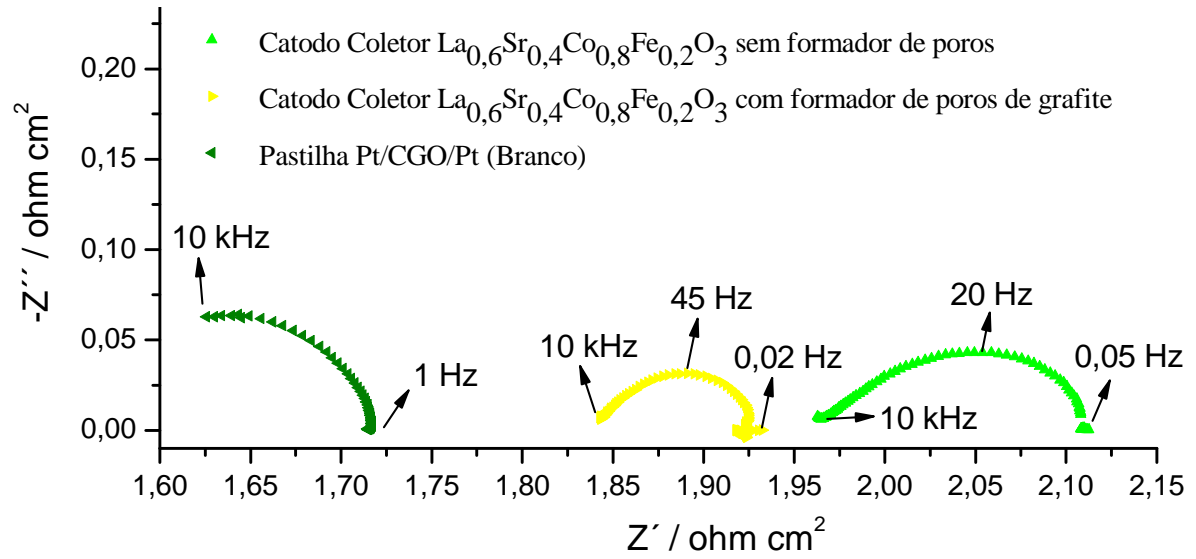


Figura 5.44: Diagramas de impedância eletroquímica no plano Nyquist para os catodos coletores com menores resistência de polarização.

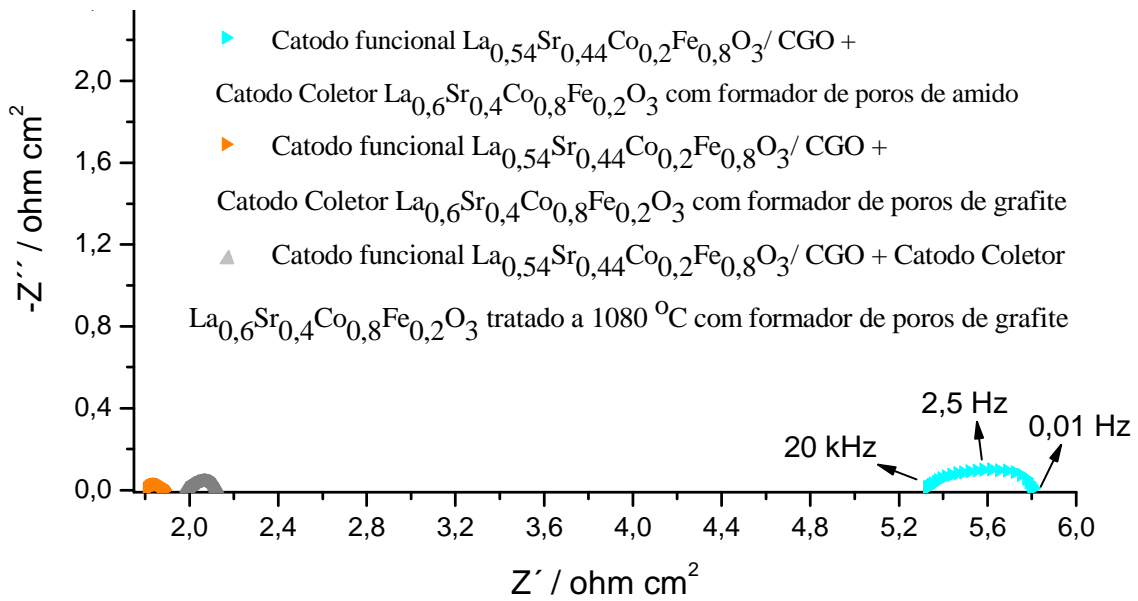


Figura 5.45: Diagramas de impedância eletroquímica no plano Nyquist para os catodos bicamada.

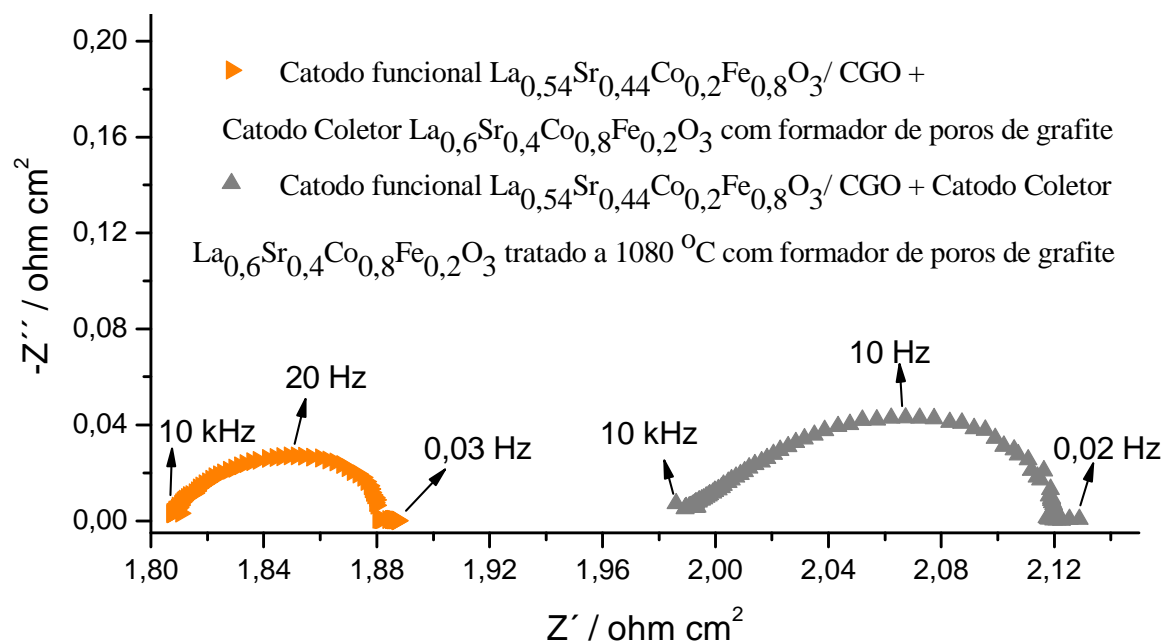


Figura 5.46: Diagramas de impedância eletroquímica no plano Nyquist para os catodos bicamada com menores resistência de polarização.

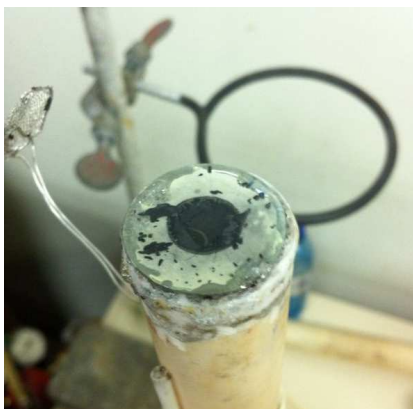


Figura 5.47: Fotografia de uma célula com catodo funcional $\text{La}_{0,54}\text{Sr}_{0,44}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ / CGO + catodo coletor $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ com formador de poros de amido após medida eletroquímica.

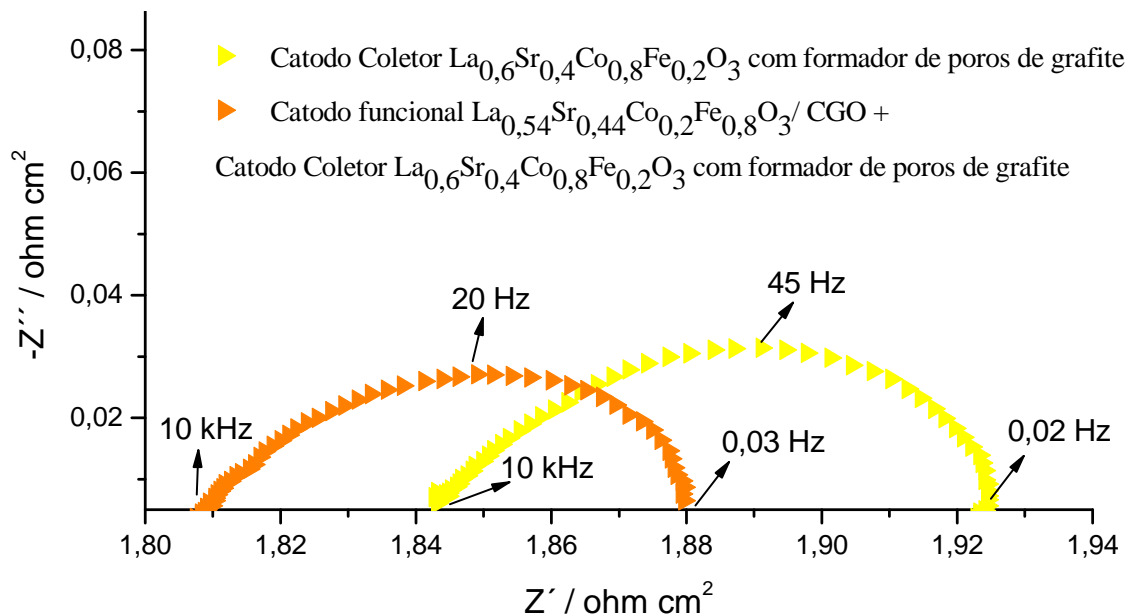


Figura 5.48: Diagramas de impedância eletroquímica no plano Nyquist para os catodos coletores com formador de poros de grafite com e sem camada funcional otimizada.

Quanto à influência da temperatura de sinterização do pó de LSCF sobre o comportamento eletroquímico, conforme discutido na seção 5.6.1.2, foram comparados os catodos bicamada referentes às curvas alaranjada e cinza, ambos possuindo catodo coletor com composição $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ e com formador de poros de grafite (Figura 5.46). Porém, no primeiro caso, o pó de LSCF foi calcinado a $900\text{ }^\circ\text{C}$ enquanto no segundo a temperatura de calcinação foi $1080\text{ }^\circ\text{C}$. Verificou-se que o aumento da temperatura de calcinação do LSCF prejudicou o comportamento eletroquímico do catodo, aumentando sua resistência de polarização. Esse fato pode ser atribuído à menor quantidade de pescoços de sinterização presente na estrutura do catodo cujo pó foi calcinado a $1080\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 5.18), conseqüentemente, a resistência de contorno de grão é aumentada. Assim, considera-se que a temperatura de $900\text{ }^\circ\text{C}$ é mais apropriada para a calcinação do LSCF quando comparada a uma temperatura superior. Trabalhos anteriores (SANTOS, 2011) revelaram que temperaturas de calcinação do pó de LSCF menores que $900\text{ }^\circ\text{C}$ não permitem a completa formação da fase cristalina do LSCF.

Tabela 5.7: Valores de resistência associados a cada um dos catodos estudados

	Coloração utilizada nos diagramas	R1	R _{polarização}	R _{total}
		/ohm		
Catodo Coletor La _{0,54} Sr _{0,44} Co _{0,2} Fe _{0,8} O ₃ sem formador de poros	Preto	4,21	1,35	5,56
Catodo Coletor La _{0,6} Sr _{0,4} Co _{0,8} Fe _{0,2} O ₃ com formador de poros de amido	Vermelho	1,78	0,92	2,70
Catodo Coletor La _{0,6} Sr _{0,4} Co _{0,8} Fe _{0,2} O ₃ sem formador de poros	Verde claro	1,96	0,15	2,11
Catodo funcional La _{0,54} Sr _{0,44} Co _{0,2} Fe _{0,8} O ₃ /CGO	Azul escuro	13,07	0,15	13,22
Catodo funcional La _{0,54} Sr _{0,44} Co _{0,2} Fe _{0,8} O ₃ /CGO + Catodo Coletor La _{0,6} Sr _{0,4} Co _{0,8} Fe _{0,2} O ₃ com formador de poros de amido	Azul claro	5,33	0,48	5,81
Catodo funcional La _{0,6} Sr _{0,4} Co _{0,8} Fe _{0,2} O ₃ /CGO	Rosa	12,36	13,91	26,27 *
Catodo Coletor La _{0,6} Sr _{0,4} Co _{0,8} Fe _{0,2} O ₃ com formador de poros de grafite	Amarelo	1,85	0,07	1,92
Pastilha Pt/CGO/Pt (Branco)	Verde escuro	1,55 *	0,17	1,72
Catodo funcional La _{0,54} Sr _{0,44} Co _{0,2} Fe _{0,8} O ₃ /CGO + Catodo Coletor La _{0,6} Sr _{0,4} Co _{0,8} Fe _{0,2} O ₃ com formador de poros de grafite	Alaranjado	1,81	0,07	1,88
Catodo funcional pó comercial (La _{0,6} Sr _{0,4}) _{0,95} Co _{0,2} Fe _{0,8} O ₃ /CGO	Roxo	5,93	0,61	6,54
Catodo funcional La _{0,54} Sr _{0,44} Co _{0,2} Fe _{0,8} O ₃ /CGO + Catodo Coletor La _{0,6} Sr _{0,4} Co _{0,8} Fe _{0,2} O ₃ tratado a 1080°C com formador de poros de grafite	Cinza	1,99	0,13	2,12

* Obtido por extrapolação

5.7.2.2 Resultados de EIE para os filmes de CGO

A Figura 5.49 apresenta os diagramas de impedância eletroquímica no plano Nyquist para os filmes de CGO estudados. Os resultados apresentados foram normalizados pela área e pela espessura (uma vez que as amostras apresentavam espessuras ligeiramente diferentes). Verifica-se que os pós de CGO sintetizado com e sem dopagem apresentaram

diagramas praticamente coincidentes. Esse resultado foi bastante promissor, uma vez que comumente observa-se um aumento da resistência intrínseca do material após dopagem com zinco (MARCOMINI, 2012). Como esse aumento não foi verificado, conclui-se que o possível aumento da resistência do material foi compensado pela diminuição da resistência em função do aumento da densificação. A sinterização completa do CGO (Figura 5.29) favorece a diminuição da resistência uma vez que elimina os poros (os quais não são condutores iônicos), reduz a resistência de contorno de grão e favorece o contato entre os filmes de CGO e ZEI. Convém ressaltar que, apesar de os filmes de CGO sintetizado com e sem dopagem apresentarem resistências semelhantes para as células estudadas, ao adicionar o catodo, o filme dopado com Zn será capaz de impedir a difusão do estrôncio (Figura 5.33) enquanto o filme sem dopagem não (Figura 5.32). Sendo assim, uma célula completa com CGO sem dopagem deverá ser mais resistiva que uma célula completa com CGO dopado com zinco. Como discutido anteriormente, esse aumento de resistência ocorre em função da reação entre o eletrólito de ZEI e os íons estrôncio, formando fases resistivas.

O filme de CGO comercial (marca *Fuel Cell*) dopado com 1% de zinco apresentou resistência de polarização muito inferior à dos filmes produzidos com o pó sintetizado. As causas desse comportamento ainda não são completamente claras, uma vez que ambos os pós possuem a mesma composição (conforme informação fornecida pelo fabricante), apresentam estruturas cristalográficas similares (Figura 5.3) e adquiriram sinterizações semelhantes (Figura 5.29). Propõe-se, como trabalho futuro, a melhoria do pó de CGO sintetizado a fim de que o filme preparado com o mesmo apresente comportamento eletroquímico similar ao pó comercial.

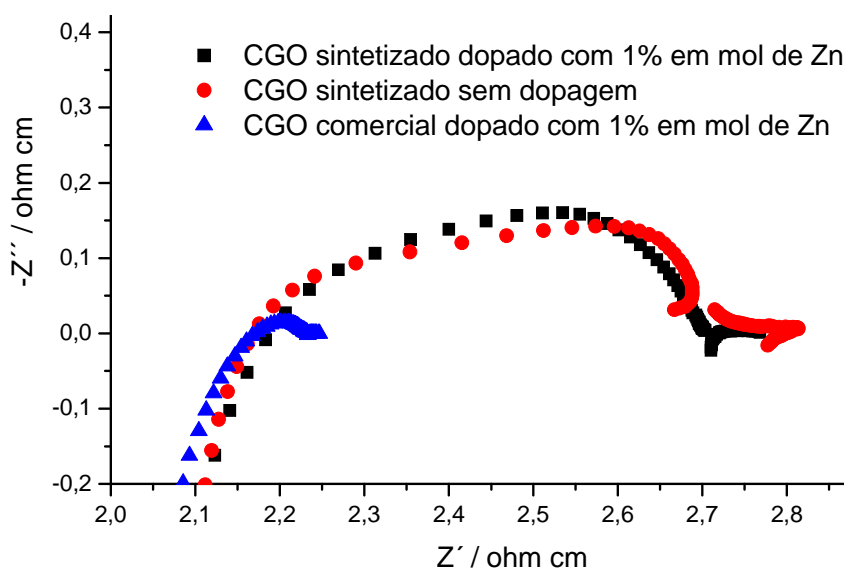
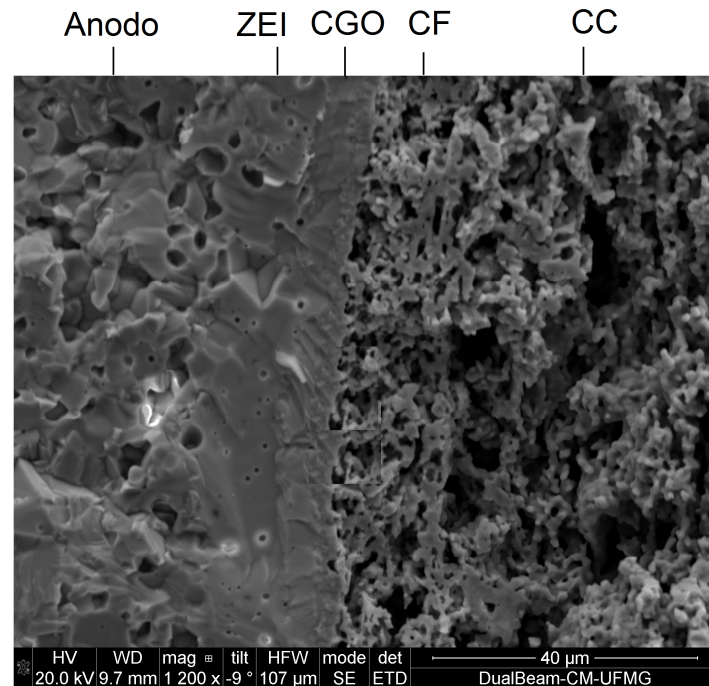


Figura 5.49: Diagramas de impedância eletroquímica no plano Nyquist para os filmes de CGO estudados.

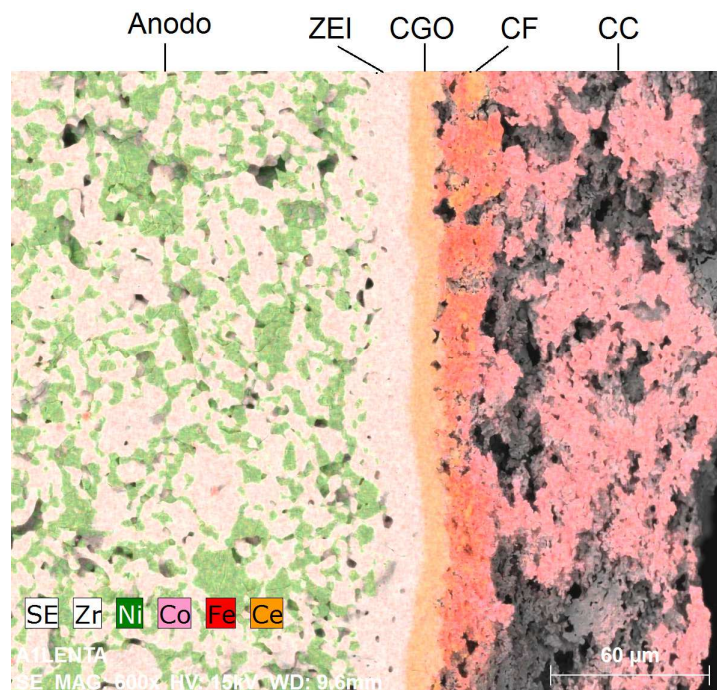
5.8 Produção de uma célula completa

A Figura 5.50 mostra a micrografia eletrônica de varredura de uma célula completa com catodo funcional do tipo NiO-ZEI/ZEI/CGO/LSCF-CGO/LSCF. O eletrólito de CGO, o catodo funcional de LSCF-CGO e o catodo coletor de LSCF dessa célula foram produzidos conforme os procedimentos estabelecidos neste trabalho, os quais foram otimizados com base principalmente nos resultados morfológicos obtidos por MEV e no desempenho eletroquímico avaliado por Espectroscopia de Impedância. Sendo assim, o catodo funcional dessa célula apresenta a composição $\text{La}_{0,54}\text{Sr}_{0,44}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ tendo sido produzido utilizando-se a fração 3 do peneiramento do pó e sendo sinterizado a 1200 °C por 2 h. Já o catodo coletor apresenta o pó com composição $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ recolhido na fração 2 do peneiramento, possui formador de poros de grafite e foi sinterizado a 1140 °C. O CGO dessa célula foi dopado com 1% de zinco, depositado por aerografia e sinterizado a 1500 °C. Apesar de o pó comercial ter demonstrado uma menor resistência elétrica, o pó utilizado para a produção desse filme foi o sintetizado, devido ao intuito de se produzir componentes da célula integralmente produzidos no laboratório. Além disso, o pó comercial apresenta custo elevado e menor acessibilidade, uma vez que não é vendido no Brasil.

A Figura 5.50b mostra um mapa obtido por EDS da mesma célula porém em uma região diferente. Nessa imagem é possível distinguir mais claramente os eletrólitos de ZEI e de CGO, os quais são apresentados com colorações diferentes. A distinção entre os catodos funcional e coletor também fica favorecida uma vez que o catodo funcional, por apresentar maior concentração de ferro, apresenta coloração vermelha mais intensa.



a)



b)

Figura 5.50: Micrografia eletrônica de varredura de uma célula completa com catodo funcional do tipo NiO-ZEI/ZEI/CGO/LSCF-CGO/LSCF otimizada. (O símbolo “SE” indica que a imagem foi obtida através de elétrons secundários).

Verifica-se que é possível distinguir as camadas depositadas e que há boa aderência entre as mesmas. Pode-se observar que obteve-se um catodo coletor de corrente bastante poroso e eletrólitos de ZEI e CGO contínuos e densos. A porosidade da camada funcional

mostrou-se intermediária e também está adequada, visto que o CF não deve ser completamente denso e sim possuir mesoporos, os quais mantenham a existência de pontos de contato triplo nessa camada. Quanto à camada de NiO/ZEI, a qual não é objeto de estudo desse trabalho, alguns esforços ainda precisam ser empregados no sentido de se evitar a coalescência dos grãos, mesmo após os tratamentos térmicos das demais camadas, visto que a mesma prejudica a difusão gasosa nesse substrato e a distinção entre o anodo coletor e funcional.

CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES

Ao término deste trabalho considera-se que os objetivos iniciais foram plenamente alcançados, tanto no que diz respeito ao catodo de LSCF como ao eletrólito de CGO.

Conforme desejado, foi possível a produção de catodos bicamada de LSCF com microestrutura otimizada. Ou seja, conseguiu-se obter eletrodos homogêneos, aderentes e com porosidade e espessura adequadas à posição relativa do eletrodo (catodo funcional ou coletor de corrente). Quanto ao catodo coletor, o formador de poros de grafite possibilitou a obtenção de uma estrutura porosa e com boa condutividade, sendo apropriada a utilização da composição $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$. Já o catodo funcional mostrou-se eficiente quando preparado na forma do compósito de $\text{La}_{0,54}\text{Sr}_{0,44}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3 / \text{Gd}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{2-\delta}$, utilizando-se pó de menor granulometria, quando comparado ao empregado para o catodo coletor e sendo o filme sinterizado em temperatura superior a do catodo coletor.

Ao longo dos testes realizados para obtenção dos catodos, desenvolveu-se o controle sobre as variáveis do processo de obtenção das células, através do uso de pós, suspensões, meios de deposição, formadores de poros, tratamentos térmicos e demais parâmetros adequados. O conhecimento adquirido sobre a influência de cada uma dessas variáveis torna agora possível a produção de catodos com a microestrutura desejada, no que diz respeito à porosidade, espessura, tamanho de grão e grau de sinterização.

Mesmo sendo um objetivo não atrelado ao projeto inicial deste trabalho, também foi possível a produção de filmes aderentes e densos de CGO, que atuassem como camada intermediária em relação aos filmes de LSCF e ZEI. Essas características puderam ser obtidas através da adição de 1% em mol de zinco e sinterização a 1500 °C. Assim a densificação e aderência do filme de CGO puderam ser alcançadas mesmo utilizando-se a técnica de aerografia comum.

Tanto em relação aos catodos funcional e coletor como ao eletrólito de CGO os procedimentos para preparação das suspensões, deposição e sinterização dos filmes foram plenamente desenvolvidos e constituem, portanto, novidades. Tais procedimentos mostraram-se eficientes para obtenção de componentes de pilhas a combustível de óxido sólido com microestruturas e condutividades adequadas mesmo sendo utilizadas técnicas simples e relativamente baratas de deposição.

CAPÍTULO 7: SUGESTÕES DE CONTINUIDADE DO TRABALHO

Neste trabalho, não foi possível avaliar a potência de células completas preparadas com os componentes aqui otimizados. Essa impossibilidade aconteceu em virtude de não ter sido possível obter um sistema perfeitamente estanque. Para se obter estanqueidade é necessário que o selante seja perfeitamente denso e aderente tanto à célula quanto ao material ao qual a célula é selada. Também é necessário assegurar que o vazamento não é decorrente de falhas no eletrólito de ZEI, as quais podem não ser percebidas durante as análises de MEV, por ser essa uma técnica de observação pontual.

Sendo assim, é preciso que se dê continuidade aos estudos dos selantes e do eletrólito de ZEI a fim de se obter um sistema perfeitamente estanque. Apesar deste não ser o foco deste trabalho, diversos testes de estanqueidade foram realizados juntamente com outros membros do laboratório.

Uma vez obtida a estanqueidade, a potência de células completas preparadas com os componentes aqui otimizados deverá ser avaliada e os fluxos ideais de gases deverão ser estabelecidos.

Além disso, seria interessante estabelecer melhores condições de preparo a fim de se obter um pó de CGO sintético cujo comportamento eletroquímico se assemelhe ao do pó comercial.

CAPÍTULO 8: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, R. M. Otimização de anodos para célula a combustível de óxido sólido fabricados por colagem de fitas. Dissertação (Dissertação em Química) UFMG, Belo Horizonte, 2014.

BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications**. New Jersey: Wiley-Interscience, 2005, 616p.

BOVE, R.; UBERTINI, S., Modeling solid oxide fuel cell operation: Approaches, techniques and result. **Journal of Power Sources**. v. 159, n 1, p. 543–559, 2006.

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

CHOA, S.; KIMB, Y.; KIMB, J.; MANTHIRAMB, A.; WANGA, H. High power density thin film SOFCs with YSZ/GDC bilayer electrolyte. **Electrochimica Acta**, v.56, n. 16, p. 5472–5477, 2011.

CHOUDHURY, A., CHANDRA, H., ARORA, A. Application of solid oxide fuel cell technology for power generation—A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 20, p. 430–442, 2013.

DEMIRCAN, O., XU, C.; ZONDLO, J.; FINKLEA, H. O. In situ Van der Pauw measurements of the Ni/YSZ anode during exposure to syngas with phosphine contaminant. **Journal of Power Sources**, v. 194, p. 214-219, 2009.

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

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

FAN, B.; YAN, J.; YAN, X.; The ionic conductivity, thermal expansion behavior, and chemical compatibility of $\text{La}_{0.54}\text{Sr}_{0.44}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$ as SOFC cathode material. **Solid State Sciences**, v. 13, n. 10, p.1835-1839, 2011.

FARO, M. L. et al.. Intermediate temperature solid oxide fuel cell electrolytes. **Journal of the Indian Institute of Science**, v. 89:4, p. 363-381, 2009.

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

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, n. 13, p. 4589–4594, 2007.

HE, T., LU, Z., HUANG, Y., GUAN, P., LIU, J., SU, W. Characterization of YSZ electrolyte membrane tubes prepared by a vacuum casting method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 337, n. 1-2, p. 231–236, 2002.

HEMMES, K.; KAMP, L.M.; VERNAY, A.B.H.; WERK, G. DE. A multi-source multi-product internal reforming fuel cell energy system as a stepping stone in the transition towards a

more sustainable energy and transport sector. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 16, p. 10221 -10227, 2011.

HUANG, B.; QI, Y.; MURSHED, M. Solid oxide fuel cell: perspective of dynamic modeling and control. **Journal of Process Control**, v. 21, n. 10, p. 1426-1437, 2011.

HWANG, H. J. et al. Electrochemical performance of LSCF-based composite cathodes for intermediate temperature SOFCs. **Journal of Power Sources**, v.145, n. 2, p.243–248, 2005.

ISO 15901-2 **Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption - Part 2: Analysis of mesopores and macropores by gas adsorption**. Disponível em: <<https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:15901:-2:ed-1:v1:en>> Acesso em: dezembro de 2014

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

LEE, S., PI, S., LEE, J., LIM, T., PARK, S., SONG, R., PARK, C., SHIN, D. Lanthanum chromite based ceramic and glass composite interconnects for solid oxide fuel cells. **ECS transactions**, v. 35, n.1, p. 2547-2552, 2011.

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, n. 14, p.3808 – 3817, 2008.

LEONE, P.; SANTARELLI, M.; ASINARI, P. CAL`I, M.; BORCHIELLINI, R. Experimental investigations of the microscopic features and polarization limiting factors of planar SOFCs with LSM and LSCF cathodes. **Journal of Power Sources**, v. 177, n. 1, p. 111–122, 2008.

LI, S.; GE, L.; GU, H.; ZHENG, Y.; CHEN, H.; GUO, L. Sinterability and electrical properties of ZnO-doped $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ electrolytes prepared by an EDTA–citrate complexing method. **Journal of Alloys and Compounds**, , v. 509, n. 1, p. 94–98, 2011.

LIU, Z.; HAN, M.; MIAO, W. Preparation and characterization of graded cathode $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$. **Journal of Power Sources**, v. 173, n. 2, p. 837–841, 2007.

LU, Z.; HARDY, J.; TEMPLETON, J.; STEVENSON, J. New insights in the polarization resistance of anode-supported solid oxide fuel cells with $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ cathodes. **Journal of Power Sources**, v.196, n. 1, p. 39–45, 2011.

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

MARCOMINI, R. F. **Efeito do teor de ZnO na microestrutura e condutividade elétrica das fases zircônia dopada com ítria ($\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$) e céria dopada com gadolínia ($\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$) e nos compósitos ($\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$)/ ($\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$) e ($\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$)/ ZnO**. Tese (Tese em Engenharia de Materiais e Metalúrgica) UFSCAR, São Carlos, 2012

MARINHA, D. ; HAYDB, J.; DESSEMOND, L.; IVERS-TIFFÉE, E.; DJURADO, E. Performance of $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-x}$ double-layer cathode films for intermediate temperature solid oxide fuel cell. **Journal of Power Sources**. v. 196, n. 11, p. 5084–5090, 2011.

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

MENZLER, N.H.; TIETZ, F.; UHLENBRUCK, S.; BUCHKREMER, H. P.; STÖVER, D. Materials and manufacturing technologies for solid oxide fuel cells. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 12, p. 3109-3135, 2010.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de materiais**. 1. ed. São Paulo: iEditora, 324p., 2002.

MUECKE, U. P.; AKIBA, K.; INFORTUNA, A.; SALKUS, T.; STUS, N. V.; GAUCKLER, L. J. Electrochemical performance of nanocrystalline nickel/gadolinia-doped ceria thin film anodes for solid oxide fuel cells. **Solid State Ionics**, v. 178, n. 33-34, p. 1762–1768, 2008.

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

NAHLIK, J.; KASPARKOVA, I.; FITL, P. Influence of non-ideal circumferential contacts on errors in the measurements of the resistivity of layers using the van der Pauw method. **Measurement**, v. 46, n. 2, p. 887-892, 2013.

NESARAJ, A. S. Recent developments in solid oxide fuel cell technology – a review. **Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 69, n. 03, p. 169-176, 2010.

NIE, L.; LIU, J.; ZHANG, Y.; LIU, M. Effects of pore formers on microstructure and performance of cathode membranes for solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 23, p. 9975– 9979, 2011.

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

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

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

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

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

PAUW, L. J. van der. A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape. **Philips Research Reports**, v. 13, n. 1, p. 1-9, 1958.

PEREIRA, G. C. O. **Preparação e Caracterização de anodo Ni/YSZ com aplicação em Pilhas a Combustível de Óxido Sólido**. Dissertação (Dissertação em Química) UFMG, Belo Horizonte, 2013.

PHAM, A. Q. ; GLASS, R. S. Method of fabrication of high power density Solid Oxide Fuel Cells. US. Pat. 7, 4222, 766 B2, 2008.

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

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

Reologia de fluidos. Disponível em: <<http://www.enq.ufsc.br/disci/eqa5415/REOLOGIA%20DE%20FLUIDOS%20-%20apostila.pdf>> Acesso em: novembro de 2010

RICHTER, J.; HOLTAPPELS, P.; GRAULE, T.; NAKAMURA, T.; GAUCKLER, L. Materials design for perovskite SOFC cathodes. **Monatshefte für Chemie**, v. 140, n. 9, p. 985–999, 2009.

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

SANTOS, J. A. F.; KLEITZ, M.; MATENCIO, T.; DOMINGUES, R. Z. Evaluation of the electrode/electrolyte contact quality in solid oxide fuel cells **Electrochimica Acta**, v. 60, n. 15, p. 224– 229, 2012.

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

STEELE, B. C. H.; HEINZEL, A. Materials for fuel-cell technologies. **Nature**, v. 414, n. 15, p345-352, 2001

STEINBERGER-WILCKENS, R.; BLUM, L.; BUCHKREMER, H. P.; HAART, L.G.J. de ; PAP, M. ; STEINBRECH, R. W. An Overview of Solid Oxide Fuel Cell Development at Forschungszentrum Juelich. **International Conference on Fundamentals and Development of Fuel Cell**. , 2008.

SUN, C.; HUI, R.; ROLLER, J. Cathode materials for solid oxide fuel cells. a review. **J Solid State Electrochem**, v.14, n. 7, p. 1125–1144, 2010.

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

TARANCON, A. Strategies for lowering solid oxide fuel cells operating temperature. **Energies**, v.2, n.4, p. 1130-1150, 2009.

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

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

TARÔCO, H. A., SANTOS, J. A. F., DOMINGUES, R. Z., MATENCIO, T. **Ceramic Materials for Solid Oxide Fuel Cells**. In: Advances in Ceramics - Synthesis and Characterization,

Processing and Specific Applications ed. Rijeka : Intech Open Access Publisher, p. 423-446, 2011.

TSOGA, A., NAOUMIDIS, A., STÖVER, D. Total electrical conductivity and defect structure of $\text{ZrO} - \text{CeO} - \text{Y O} - \text{Gd O}$ solid solutions. **Solid State Ionics**, v. 135, n. 1-4, p. 403–409, 2000.

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

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

WANG, D.; WANG, J.; HE, C.; TAO, Y.; XU, C.; WANG, W. G. Preparation of a $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ interlayer for intermediate-temperature solid oxide fuel cells by spray coating. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 505, n.1, p.118–124, 2010.

WEISS, J. D. A comparison of two van-der-Pauw measurement configurations of resistivity. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v.16, n. 6, p. 1637-1644, 2013.

WRIGHT G. J.; YEOMANS, J. A. The influence of screen-printing parameters on the microstructure and gas permeance of a zirconia electrolyte. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 4, p. 779-785, 2008.

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

ZHAO, Y.; XIA, C.; JIA, L.; WANG, Z.; LI, H.; YU, J.; LI, Y. Recent progress on solid oxide fuel cell: Lowering temperature and utilizing non-hydrogen fuels. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 36, p. 16498 -16517, 2013.