



**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**SÍNTESE, PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO
DAS MEIA-CÉLULAS DE ÓXIDO SÓLIDO CATODO/ELETRÓLITO
DE MANGANITO DE LANTÂNIO DOPADO COM ESTRÔNCIO/
ZIRCÔNIA ESTABILIZADA COM ÍTRIA**

RUBENS CHIBA

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientadora:

Dra. Emília Satoshi Miyamaru Seo

SÃO PAULO

2010

Aos meus pais Koichi e Rosa,
aos meus irmãos Edson e Reinaldo,
aos meus tios Hiromasa e Yoriko
pela formação, compreensão, incentivo e carinho.

“No Universo da Cultura
o Centro está em toda parte”

Praça do Relógio - USP

(Miguel Reale)

AGRADECIMENTOS

Ao IPEN pela oportunidade para realização deste trabalho.

Ao CNPq pela bolsa concedida durante o doutorado.

A Dra. Emília Satoshi Miyamaru Seo pela orientação, apoio, amizade e crescimento, durante os anos como aluno de iniciação científica, mestrado e doutorado.

Ao Marco Andreoli pela experiência, discussão e amizade durante os longos anos, convividos no CCTM.

Ao Edson Pereira Soares pela amizade, colaboração e prontidão nos momentos de ajuda.

Ao Dr. Marcelo Linardi pelo apoio e colaboração ao grupo de Células a Combustível de Óxido Sólido do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais.

Ao Dr. Luis Gallego Martinez pela amizade, discussão e colaboração, as análises de difratometria de raios X com o refinamento pelo método de Rietveld.

A Dra. Margarida Juri Saeki pela amizade, discussão e colaboração, as análises de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Aos amigos dos laboratórios de Insumos e Reologia (Chieko, Dolores, Joana, Kenji, Sandra, Sonia, Valter) pelo auxílio, colaboração e amizade.

Ao quarteto Celso, Glauson, Nildemar e Rene pela amizade e colaboração, as análises de Microscopia Eletrônica de Varredura e Difratometria de Raios X.

Aos amigos e colegas do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais - CCTM (Ana Helena, Ana Lúcia, Arnaldo, Beraldo, Braga, Claudio, Couto, Cristiano, Dileusa, Eduardo, Eguiberto, Eliana, Eliel, Elizabete, Fernando, Fredner, Genova, Hidetoshi, Isolda, Ivana, Jenedite, Jesualdo, Kiko, Lalgudi, Luis Carlos, Lusinete, Marlene, Mariano, Marilene, Marina, Martinelli, Maurício, Nelson, Olandir, Oswaldo, Pedro, Rafaela, Raquel, Reginaldo, Ricardo, Rubens, Vanderlei, Waldemar, Yone); do Centro de Célula a Combustível e Hidrogênio - CCCH (Adonis, Almir, Dionísio, Edgar, Eliana, Elizabete, Estevam, Fábio, Jamil, Ricardo, Vanderlei) do Centro do Combustível Nuclear - CCN (Felipe, Jorge); do Centro de Química e Meio Ambiente - CQMA (Elias, Christina, Coutinho, José Oscar, Lainetti, Marcia, Mitiko, Scapin, Ruth, Sergio, Vera); do Centro de Reator de Pesquisa - CRPq (Mitiko), pela amizade, convivência, discussão, auxílio e contribuição nas análises contidas neste trabalho.

Aos amigos alunos e funcionários presentes e que passaram pelo IPEN (Adriano, Alan, Alexander - Ozalato, Antonio Carlos - A.C., Bruno, Carla, Christiane, Cristiano, Daniel, Deiby, Douglas, Edgar, Eduardo, Éliner, Élio, Érica, Emilene, Eveline, Everton, Fabiana, Fábio, Felipe, Francisco, Gabriel, Geovan, Hamilton, Irineu, Januário, José, Julio, Jurisberg, Karol, Leandro, Leonardo - Falcon, Luiz Setz, Marcelo - Gaúcho, Marta, Matheus, Mauro, Michele, Natália, Oscar, Paris, Patrícia, Rafael, Raílson, Raniere, Reinaldo, Renata, Ricardo, Roberto, Rodrigo, Rodrigo - Panka, Rosa, Shayenne, Shitakubo, Sheila, Silas, Suelanny, Tamiye, Thais, Thomaz, Vilmária) pela discussão, convivência e amizade.

Aos amigos e colegas do “Bloco A”, “CPD” e “CPG” (Afonso, Ana, Aline, André, Ariane, Calil, Cupertino, Edna, Elder, Elói, Edvaldo, Eneide, Fernando, Gislene, Ilze, João, Magali, Romério, Rose, Valdir, Valter, Vera) pela colaboração e amizade.

Aos amigos do Departamento de Química e Bioquímica no Instituto de Biociências - UNESP/Botucatu (Elaine, Emanuel, Julio, Lourdes, Luis Artur, Maria, Murillo, Priscylla, Rafael, Rodney, Rosecler, Sidney, Vânia) pela colaboração, discussão e amizade.

Aos integrantes da banca suplente examinadora, Dra. Dolores Ribeiro Ricci Lazar, Dra. Sonia Regina Homem de Mello Castanho, Dr. Hamilton Perez Soares Corrêa, Dr. Humberto Naoyuki Yoshimura e Dr. Márcio Raymundo Morelli pela aceitação e avaliação desta tese.

Aos integrantes da banca examinadora, Dr. Egberto Gomes Franco, Dr. Luis Gallego Martinez, Dra. Margarida Juri Saeki e Dr. Samuel Marcio Toffoli, pela avaliação e contribuição desta tese.

E a todos os amigos que contribuíram direta ou indiretamente para que este trabalho se tornasse real e verdadeiro.

SÍNTESE, PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DAS MEIA-CÉLULAS DE ÓXIDO SÓLIDO CATODO/ELETRÓLITO DE MANGANITO DE LANTÂNIO DOPADO COM ESTRÔNCIO/ZIRCÔNIA ESTABILIZADA COM ÍTRIA

RUBENS CHIBA

RESUMO

Os filmes cerâmicos de manganito de lantânio dopado com estrôncio (LSM) e de manganito de lantânio dopado com estrôncio/zircônia estabilizada com ítria (LSM/YSZ) são utilizados como catodos das células a combustível de óxido sólido de temperatura alta (CaCOSTA). Estes filmes cerâmicos porosos foram depositados sobre o substrato cerâmico denso de YSZ, utilizado como eletrólito, componente estrutural do módulo, assim conferindo uma configuração de meia-célula denominada auto-suporte. O estudo da meia-célula é fundamental, pois na interface catodo/eletrólito ocorre a reação de redução do oxigênio, conseqüentemente influenciando no desempenho da CaCOSTA. Neste sentido, o presente trabalho contribui para a síntese de pós de LSM e LSM/YSZ e para o processamento de filmes finos, utilizando a técnica de pulverização de pó úmido, adotada para a conformação dos filmes cerâmicos por permitir a obtenção de camadas porosas com espessuras variadas na ordem de micrômetros. Os pós de LSM foram sintetizados pela técnica de citratos e os pós de LSM/YSZ pela técnica de mistura de sólidos. Na etapa de conformação foram preparadas suspensões orgânicas de LSM e LSM/YSZ alimentada por gravidade em um aerógrafo manual. Para a conformação do substrato de YSZ utilizou-se uma prensa uniaxial hidráulica. Foram possíveis a obtenção das meia-células de óxido sólido catodo/eletrólito de estruturas cristalinas hexagonal para a fase LSM e cúbica para a fase YSZ. E as micrografias das meia-células mostram que o substrato YSZ é denso, suficiente para ser utilizado como eletrólito sólido, e os filmes de LSM e LSM/YSZ apresentam-se porosos com espessura de aproximadamente 30 μm e com boa aderência entre os catodos e o eletrólito. A presença do catodo composto entre o catodo LSM e o substrato YSZ, possibilitou um aumento no desempenho eletroquímico na reação de redução do oxigênio.

**SYNTHESIS, PROCESSING AND CHARACTERIZATION OF THE SOLID OXIDE
HALF-CELLS CATHODE/ELECTROLYTE OF STRONTIUM-DOPED
LANTHANUM MANGANITE/YTTRIA-STABILIZED ZIRCONIA**

RUBENS CHIBA

ABSTRACT

The ceramic films of strontium-doped lanthanum manganite (LSM) and strontium-doped lanthanum manganite/yttria-stabilized zirconia (LSM/YSZ) are used as cathodes of the high temperature solid oxide fuel cells (HTSOFC). These porous ceramic films had been deposited on the YSZ dense ceramic substrate, used as electrolyte, structural component of the module, thus conferring a configuration of half-cell called auto-support. The study of the half-cell it is basic, therefore in the interface cathode/electrolyte occurs the oxygen reduction reaction, consequently influencing in the performance of the HTSOFC. In this direction, the present work contributes for the processing of thin films, using the wet powder spraying technique, adopted for the conformation of the ceramic films for allowing the attainment of porous layers with thicknesses varied in the order of micrometers. The LSM powders were synthesized by the citrate technique and the LSM/YSZ powders synthesized by the solid mixture technique. In the stage of formation were prepared organic suspensions of LSM and LSM/YSZ fed by gravity in a manual aerograph. For the formation of the YSZ substrate was used a hydraulical uniaxial press. The attainment of solid oxide half-cells cathode/electrolyte was possible of crystalline structures hexagonal for phase LSM and cubic for phase YSZ. The half-cells micrographs show that the YSZ substrate is dense, enough to be used as solid electrolyte, and the LSM and LSM/YSZ films are presented porous with approximately 30 μm of thickness and good adherence between the cathodes and the electrolyte. The presence of composite cathode between the LSM cathode and YSZ substrate, presented an increase in the electrochemical performance in the oxygen reduction reaction.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iv
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	5
3. REVISÃO DA LITERATURA	6
3.1. Células a Combustível (CaC)	6
3.2. Células a Combustível de Óxido Sólido de Temperatura Alta (CaCOSTA)	8
3.3. Componentes das meia-células de óxido sólido catodo/eletrólito	14
3.3.1. Catodo LSM, catodo compósito LSM/YSZ e eletrólito YSZ	14
3.4. Síntese do catodo LSM e do catodo compósito LSM/YSZ	21
3.5. Processamento cerâmico	25
3.6. Reologia	27
3.7. Comportamento reológico das suspensões	27
3.7.1. Fluidos newtonianos	27
3.7.2. Fluidos não-newtonianos	28
3.7.2.1. Fluidos independentes do tempo	28
3.7.2.2. Fluidos dependentes do tempo	30
3.8. Estabilização das suspensões	31
3.9. Técnicas de processamento	33
3.9.1. Pulverização de pó úmido (<i>wet powder spraying</i>)	36
4. MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1. Reagentes Utilizados	39
4.2. Procedimento Experimental	39
4.2.1. Preparação do substrato eletrólito YSZ	39
4.2.2. Preparação dos pós de catodo LSM e catodo compósito LSM/YSZ	40

4.2.3. Condições experimentais para a preparação das suspensões de catodo LSM e catodo compósito LSM/YSZ	43
4.2.4. Conformação pela técnica pulverização de pó úmido	48
4.2.5. Preparação da célula unitária catodo LSM / eletrólito YSZ / anodo de platina e eletrodo de referência de platina para caracterização eletroquímica	49
4.3. Técnicas de Caracterização	51
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
5.1. Estudos de Síntese	65
5.1.1. Decomposição dos Precursores	65
5.1.2. Caracterização dos Pós	66
5.2. Estudo das Suspensões	81
5.3. Estudo das Meia-Células	86
6. CONCLUSÕES	98
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	100
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1.	Principais tipos de células a combustível	7
Figura 3.2.	Funcionamento de uma CaCOSTA	10
Figura 3.3.	Representação das CaCOSTA de configurações planar e tubular	11
Figura 3.4.	TPB do catodo LSM (a) e do catodo composto LSM/YSZ (b)	16
Figura 3.5.	Representação da estrutura perovskita distorcida para o catodo LSM	18
Figura 3.6.	Representação da estrutura tipo fluorita para o eletrólito YSZ	19
Figura 3.7.	Representação ilustrativa das reações químicas envolvidas na técnica dos citratos	22
Figura 3.8.	Fluxograma das etapas no processamento de materiais cerâmicos	25
Figura 3.9.	Curva de um comportamento reológico newtoniano	28
Figura 3.10.	Curvas de diferentes fluidos independentes do tempo	29
Figura 3.11.	Curvas de diferentes fluidos dependentes do tempo	30
Figura 3.12.	Estabilização eletrostática	32
Figura 3.13.	Estabilização estérica	32
Figura 3.14.	Estabilização eletroestérica	33
Figura 3.15.	Configurações da célula unitária	34
Figura 3.16.	Aerógrafos automático e manual, utilizados pela técnica de pulverização de pó úmido	37
Figura 3.17.	Esquematização do aerógrafo de ação simples e de dupla ação	38
Figura 4.1.	Superfícies da YSZ antes (a) e depois (b) de lixada	41
Figura 4.2.	Seqüência ilustrativa da síntese do LSM pela técnica dos citratos, observando a mudança de coloração no decorrer da síntese até a obtenção de um material resinoso	42
Figura 4.3.	Seqüência ilustrativa das etapas de pré-calcinação da resina, desaglomeração, homogenização e calcinação para a formação do material sintetizado de LSM	42
Figura 4.4.	Fluxograma da metodologia para síntese de pós de LSM	43

Figura 4.5.	Fluxograma da metodologia para síntese de pós de LSM/YSZ	44
Figura 4.6.	Pós do compósito LSM/YSZ obtido pela técnica de mistura de sólidos	44
Figura 4.7.	Estabilidade da variação de concentração percentual em massa de PEI observadas pela técnica de decantação	45
Figura 4.8.	Micrografias das seções transversais obtidas por MEV dos filmes de LSM preparadas com suspensões orgânicas a 5 % de concentração de sólidos (a) e a 10 % de concentração de sólidos (b)	46
Figura 4.9.	Estabilidade das suspensões sem e com o dispersante PEI observadas pela técnica de decantação	47
Figura 4.10.	Equipamento aerógrafo e um diagrama da seção transversal ..	48
Figura 4.11.	Esquematização da distância entre o bocal e o substrato e as direções estabelecidas para a formação de cada camada	49
Figura 4.12.	Etapas envolvidas no processamento cerâmico das meia-células de LSM - YSZ e LSM - LSM/YSZ - YSZ	50
Figura 4.13.	Superfícies dos filmes e substrato e seção transversal da meia-célula LSM - LSM/YSZ - YSZ	51
Figura 4.14.	Célula unitária no lado catódico (a) e no lado anódico (b) com eletrodo de referência de platina	52
Figura 4.15.	Representação de um circuito elétrico (a) e o diagrama de Nyquist (b) correspondente	62
Figura 4.16.	Representação esquemática do sistema para caracterização eletroquímica das células unitárias	63
Figura 5.1.	Curvas da ATG e ATD da resina de LSM	65
Figura 5.2.	Compostos de LSM a mesma quantidade em massa de pós com volume diferente	67
Figura 5.3.	Micrografias dos pós LSM 700(a), LSM 900(b), LSM 1100(c) e LSM/YSZ(d), obtidas por MEV	73
Figura 5.4.	Difratograma dos pós de LSM 700 obtidas por DRX e refinadas pelo método de Rietveld	75
Figura 5.5.	Difratograma dos pós de LSM 900 obtidas por DRX e refinadas pelo método de Rietveld	76
Figura 5.6.	Difratograma dos pós de LSM 1100 obtidas por DRX e refinadas pelo método de Rietveld	77
Figura 5.7.	Difratograma dos pós de LSM/YSZ obtidas por DRX e refinadas pelo método de Rietveld	78
Figura 5.8.	Curvas de retração linear em função da temperatura de sinterização dos compostos LSM, LSM/YSZ e YSZ	79

Figura 5.9.	Curvas de taxa de retração linear em função da temperatura de sinterização dos compostos LSM, LSM/YSZ e YSZ	80
Figura 5.10.	Curvas de viscosidades das suspensões orgânicas de LSM e LSM/YSZ	82
Figura 5.11.	Curvas de fluxos das suspensões orgânicas de LSM e LSM/YSZ	82
Figura 5.12.	Curva da ATG do filme a verde de LSM	83
Figura 5.13.	Curva da ATG do filme a verde de LSM/YSZ	84
Figura 5.14.	Superfície do filme a verde de LSM	85
Figura 5.15.	Superfície do filme a verde de LSM/YSZ	85
Figura 5.16.	Difratograma de raios X do substrato YSZ	87
Figura 5.17.	Difratograma de raios X do filme LSM sobre o substrato YSZ	87
Figura 5.18.	Difratograma de raios X do filme LSM/YSZ sobre o substrato YSZ	88
Figura 5.19.	Difratograma de raio X do filme LSM sobre o filme LSM/YSZ e o substrato YSZ	88
Figura 5.20.	Difratograma de raios X do filme LSM/YSZ sobre o substrato YSZ, sem a presença da fase secundária	89
Figura 5.21.	Micrografia da seção transversal da meia-célula LSM - YSZ ...	90
Figura 5.22.	Micrografia da seção transversal da meia-célula LSM - LSM/YSZ - YSZ	91
Figura 5.23.	Micrografias da superfície de fratura polida e tratada termicamente	92
Figura 5.24.	Circuito equivalente utilizado no ajuste dos espectros experimentais de impedância	94
Figura 5.25.	Curvas de polarização com correção de queda ôhmica, da RRO no catodo LSM sobre eletrólito YSZ	95
Figura 5.26.	Curvas de polarização com correção de queda ôhmica, da RRO no catodo LSM+LSM/YSZ sobre eletrólito YSZ	95
Figura 5.27.	Curvas de polarização com correção de queda ôhmica, da RRO nos eletrodos LSM e LSM+LSM/YSZ	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1.	Velocidade de cisalhamento para diferentes processos de conformação	26
Tabela 3.2.	Parâmetros típicos utilizados pela técnica pulverização de pó úmido	39
Tabela 5.1.	Carbono residual presente nos compostos LSM	67
Tabela 5.2.	Valores obtidos dos elementos pela análise de FRX-EDS	68
Tabela 5.3.	Composição química obtidos pelo método de Rietveld	69
Tabela 5.4.	Diâmetros médios das partículas dos compostos LSM e LSM/YSZ	70
Tabela 5.5.	Áreas de superfícies específicas dos compostos LSM e LSM/YSZ	71
Tabela 5.6.	Diâmetro médio de partículas dos compostos LSM e LSM/YSZ	71
Tabela 5.7.	Densidades reais dos compostos LSM e LSM/YSZ	72
Tabela 5.8.	Estrutura cristalina, grupo espacial, parâmetros de rede e volume da célula unitária do composto LSM 700 obtidos pelo método de Rietveld	75
Tabela 5.9.	Estrutura cristalina, grupo espacial, parâmetros de rede e volume da célula unitária do composto LSM 900 obtidos pelo método de Rietveld	76
Tabela 5.10.	Estrutura cristalina, grupo espacial, parâmetros de rede e volume da célula unitária do composto LSM 1100 obtidos pelo método de Rietveld	77
Tabela 5.11.	Estrutura cristalina, grupo espacial, parâmetros de rede e volume da célula unitária do composto LSM/YSZ obtidos pelo método de Rietveld	78

1. INTRODUÇÃO

A busca por pesquisas e inovações tecnológicas no setor energético é muito grande, devido principalmente a preocupação com o esgotamento de recursos naturais do planeta. Nos dias de hoje, as fontes alternativas para a geração de energia se qualificam por minimizar problemas ambientais e promover um desenvolvimento energético sustentável. Neste sentido, ANDRADE ⁽¹⁾ enfatiza que a partir de 1970, iniciou-se o movimento ambiental de forma mais efetiva, em que se observam investimentos na criação de tecnologias limpas e alternativas, como a energia eólica, e o uso de combustíveis alternativos, que minimizassem a degradação do ambiente.

Dentre as várias pesquisas e inovações tecnológicas que vêm sendo desenvolvidas tanto no âmbito internacional como nacional, os dispositivos chamados Células a Combustível (CaC) se destacam como alternativa que visa o desenvolvimento energético sustentável. Assim, as CaC vêm sendo consideradas como uma opção real para a geração de energia elétrica distribuída na maioria dos países devido à sua baixa emissão de poluentes, possibilidade de construção modular, baixo nível de ruídos, produção simultânea de energia elétrica e térmica, baixa restrição quanto à localização, flexibilidade quanto à utilização de combustíveis e elevada eficiência de conversão de 40% a 60%, dependendo do tipo de CaC. Estes dispositivos convertem a energia das reações de oxidações e reduções eletroquímicas do combustível hidrogênio com o oxidante oxigênio, em energias elétrica e térmica e água ⁽²⁻⁶⁾.

Em particular, as Células a Combustível de Óxido Sólido de Temperatura Alta (CaCOSTA) têm as vantagens como alta eficiência (cinética favorável) e a flexibilidade no uso de combustível com possibilidade de reformar internamente o combustível na célula. Sendo assim, indicadas para constituir unidades estacionárias na faixa de dezenas de KW a alguns MW de potência em hospitais, residências, agências bancárias, aeroportos e outros ^(3,4). Devido a sua alta temperatura de operação, na faixa de 800 °C a 1000 °C, o processo gera certa quantidade de energia térmica. O calor liberado como o vapor d'água, pode ser reaproveitado no processo de geração de energia por turbina a gás

(cogeração de eletricidade/calor), aumentando seu rendimento global acima de 80% ⁽⁷⁾.

Entretanto, os desafios tecnológicos para diversas empresas e instituições de pesquisas estão ainda concentrados nos materiais dos componentes das CaCOSTA, que são constituídos basicamente de catodo, eletrólito, anodo e interconector. Os materiais comumente empregados (estado da arte) de uma CaCOSTA são: manganito de lantânio dopado com estrôncio ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ - LSM) como catodo, zircônia estabilizada com ítria ($\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ - YSZ) como eletrólito, *cermet* de zircônia estabilizada com ítria - níquel ($\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ - YSZ/Ni) como anodo e o cromito de lantânio dopado geralmente com estrôncio, cromo ou cobalto (LaCrO_3 - LC) como interconector ^(8,9). Esses componentes têm funções diferentes, apresentando para cada qual, propriedades particulares e específicas, sendo, portanto importante estudá-las individualmente, bem como as interfaces entre os componentes que são influenciadas pelo tipo de processamento.

Com base nestas considerações, o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) vem desenvolvendo processos de síntese e processamento e relacionando-os com resultados de caracterização desses componentes (eletrodos, eletrólito e interconector) visando o domínio de tais tecnologias, para num futuro próximo implantar unidades geradoras de energia do tipo CaCOSTA. O grupo técnico envolvido tem conquistado inúmeros avanços no que tange à síntese e caracterização dos pós cerâmicos com propriedades otimizadas para a fabricação de componentes das CaCOSTA ⁽¹⁰⁻¹³⁾. Atualmente, os desafios estão concentrados no desenvolvimento e seleção de processos de conformação de suspensões cerâmicas economicamente viáveis para a confecção de laminados cerâmicos aplicados à CaCOSTA de configuração planar.

Neste sentido insere-se a contribuição deste trabalho de doutorado, que visa dar ênfase ao processo de conformação de suspensões cerâmicas de catodo no substrato de eletrólito.

O crescente interesse nos componentes das CaCOSTA, que usa o eletrólito YSZ, se deve à elevada condutividade iônica de oxigênio e à excelente estabilidade em ambientes oxidantes e redutores. Para o catodo LSM, se deve à porosidade suficiente para o transporte de gases, elevada condutividade eletrônica, estabilidade em atmosferas oxidantes, compatibilidade com o eletrólito

(reatividade e coeficiente de expansão térmica) e elevada atividade catalítica para redução do oxigênio^(3,8,14,15).

Para o bom funcionamento da CaCOSTA é importante avaliar a região da interface de três fases (*Triple Phase Boundary* - TPB) estabelecida entre os gases reagentes, o eletrólito e o catodo. Esta interface tem uma função crítica no desempenho das CaCOSTA, pois, quanto maior o contato entre os grãos do catodo e superfície do eletrólito e o acesso dessa região de contato pelo gás oxigênio, maior é a TPB, favorecendo a reação de redução do oxigênio.

É ideal que nenhum produto da reação (estado sólido) se forme na interface catodo/eletrólito, pois prejudicaria o seu desempenho⁽¹⁶⁾. Nesta interface, o LSM e o YSZ podem reagir formando zirconato de lantânio ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ - LZO) e zirconato de estrôncio (SrZrO_3 - SZO). Conseqüentemente, as formações destas fases intermediárias podem influenciar no bom funcionamento da CaCOSTA, bem como na sua vida útil⁽¹⁶⁻¹⁹⁾.

O material catódico convencional, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM), das CaCOSTA apresenta baixa condução iônica, o que influencia na condução dos íons de oxigênio do catodo para eletrólito, limitando a TPB somente as regiões de contato na interface entre o LSM e o YSZ. A literatura sugere uma camada intermediária constituída de catodo compósito de LSM e YSZ (LSM/YSZ), provendo assim a condutividade mista (eletrônica e iônica) suficiente, tanto para os elétrons como para os íons oxigênio na interface entre o LSM e o YSZ⁽²⁰⁾.

Frente ao exposto, a contribuição deste trabalho está focada nas questões relacionadas à composição química e propriedades estrutural, morfológica e dimensional das suspensões de LSM e LSM/YSZ conformadas sobre o substrato YSZ sob atmosfera oxidante a temperaturas elevadas.

Para a obtenção de uma TPB maior e distribuída homoganeamente, a técnica de conformação por pulverização de pó úmido foi adotada neste trabalho. Cabe salientar que são poucos os trabalhos relativos ao estudo de conformação por esta técnica para suspensões catódicas de LSM e LSM/YSZ, propósito da presente tese. Existem várias técnicas de conformação de filmes finos para componentes da CaCOSTA, tais como: impressão sobre tela, deposição eletroforética, recobrimento por rotação, recobrimento por imersão, colagem de fita, spray pirólise, entre outros⁽²¹⁾.

A originalidade deste trabalho está na preparação de suspensões cerâmicas de LSM e LSM/YSZ e a utilização da técnica de conformação pulverização de pó úmido para a formação dos filmes finos de LSM e LSM/YSZ sobre substratos de YSZ para a obtenção das meia-células de óxido sólido catodo/eletrólito com características adequadas para CaCOSTA.

2. OBJETIVOS

Considerando a importância das CaCOSTA e visando uma contribuição à inovação tecnológica, o presente trabalho de doutorado tem como objetivo geral a obtenção das meia-células de óxido sólido catodo/eletrólito adequadas a utilização em CaCOSTA. Neste contexto, inserem-se como objetivos específicos:

- Caracterização dos pós cerâmicos a base de zircônia estabilizada com ítria (YSZ) comercial, processamento dos pós utilizando a técnica convencional de prensagem uniaxial e caracterização da cerâmica sinterizada;
- Síntese e caracterização dos pós cerâmicos de materiais catódicos a base de manganito de lantânio dopado com estrôncio (LSM) e manganito de lantânio dopado com estrôncio com zircônia estabilizada com ítria (LSM/YSZ);
- Processamento cerâmico via técnica de conformação pulverização de pó úmido das suspensões cerâmicas de LSM e de LSM/YSZ;
- Caracterização das meia-células catodo/eletrólito visando o desempenho eletroquímico dos filmes finos de LSM e LSM/YSZ para a reação de redução do oxigênio.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Células a Combustível (CaC)

Nos dias de hoje, o cenário das células a combustível é bastante difundido, devido à geração de energia distribuída e a utilização do hidrogênio como combustível. As CaC e o hidrogênio estão fortemente ligados, pois além das pesquisas e desenvolvimentos das CaC, deve-se também um grande estudo ao combustível hidrogênio, que é considerado um vetor de energia, não poluente e que pode ser produzido a partir de recursos fósseis (carvão, petróleo e gás natural), renováveis (biomassa), da eletrólise da água utilizando energia produzidas por fontes como a solar, eólica e hidráulica ⁽⁶⁾.

Existem diferentes tipos de CaC e são classificadas de acordo com o tipo de eletrólito e conseqüentemente, a temperatura de operação é uma variável determinante ⁽²²⁻²⁴⁾. As principais CaC que operam a baixa temperatura de operação na faixa de 60 °C a 250 °C são:

- CaC Alcalina - CaCA (*Alkaline Fuel Cell - AFC*);
- CaC de Membrana Trocadora de Prótons - CaCMTM (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell - PEMFC*);
- CaC de Ácido Fosfórico - CaCAF (*Phosphoric Acid Fuel Cell - PAFC*).

As CaC que operam a alta temperatura de operação na faixa de 600 °C a 1000 °C são:

- CaC de Carbonato Fundido - CaCCF (*Molten Carbonate Fuel Cell - MCFC*);
- CaC de Óxido Sólido - CaCOS (*Solid Oxide Fuel Cell - SOFC*).

Na Figura 3.1. estão apresentados os principais tipos de CaC com suas respectivas espécies iônicas conduzidas pelo eletrólito.

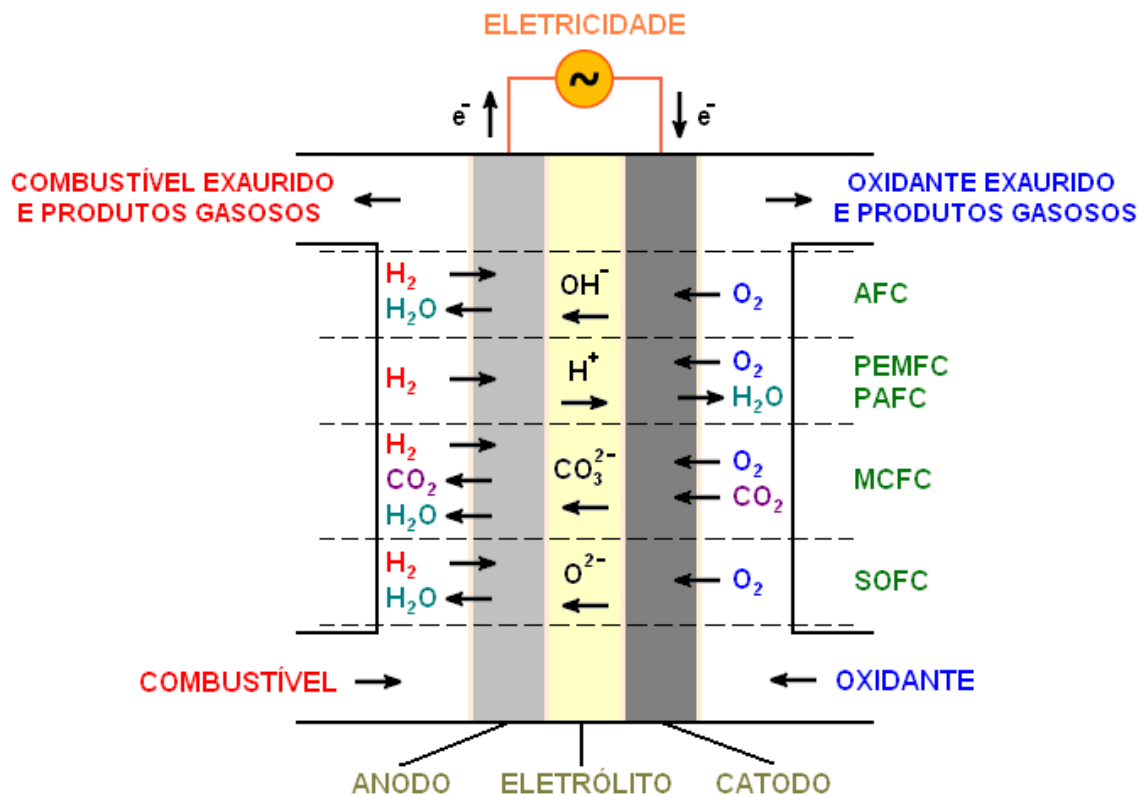


Figura 3.1 - Principais tipos de células a combustível.

No Brasil, os reflexos das ações conduzidas no exterior para o desenvolvimento desse assunto podem ser observados após a iniciativa dada pelo Ministério de Ciência e Tecnologia (MCT), por meio da criação de um Programa Brasileiro de Células a Combustível coordenada pelo Centro de Gestão de Estudos Estratégicos (CGEE), hoje nomeado como Programa de Ciência, Tecnologia e Inovação para a Economia do Hidrogênio. Neste programa estão envolvidas diversas agências financiadoras (CAPES, CNPq, FAPESP, MCT/FINEP e outras), fundos setoriais (CT-Petro, CT-Energ e CT-Infra), empresas incubadas (Electrocell, NovoCell, UniTech e outras), universidades (UENF, UFMG, UFPR, UFRJ, UFRN, UFRS, UFSCAR, UNESP, UNICAMP, USP e outras), centros e institutos de pesquisas (CEPEL, IEE, IPEN, IPT e outras) e empresas de energia (PETROBRAS, CEMIG, AES do Brasil, ANP, ANEEL e outras) ^(6,25).

O potencial para o desenvolvimento da tecnologia CaC no Brasil está centrado na pesquisa em dois tipos de CaC, a de membrana trocadora de prótons

e a de óxido sólido, com a oportunidade da utilização do combustível etanol obtido a partir da biomassa, uma vez que o país acumula experiências e conhecimentos para a produção, armazenamento e distribuição deste combustível bastante competitivo no mercado internacional. Soma-se a esse potencial, a utilização do gás natural, combustível que é uma das fontes de maior teor de hidrogênio ^(6,26).

As CaC são consideradas uma tecnologia de geração limpa, pois apresentam baixas taxas de emissão de poluentes e ruídos, que deverão ocupar uma posição de destaque a médio e longo prazo à medida que atinjam custos competitivos para inserção em um mercado específico de geração de energia de forma sustentável ao meio ambiente ^(6,26).

3.2. Células a Combustível de Óxido Sólido de Temperatura Alta (CaCOSTA)

As CaC cerâmicas, particularmente as CaCOSTA, surgiram 60 anos depois dos princípios reportados por William Robert Grove, em 1839, com a descoberta do eletrólito de óxido sólido por Wilhelm Nernst, em 1899 ⁽³⁾. O funcionamento da primeira CaC cerâmica operando a 1000 °C foi realizado por Baur e Preis, em 1937 ^(3,27).

O desempenho das CaCOSTA chega a atingir uma eficiência de conversão de energia de 60% e funcionam em alta temperatura, na faixa de 800 °C a 1000 °C, que favorece a cinética de reação. Para este tipo de concepção de CaC não há a necessidade de se utilizar catalisadores nobres, como a platina, que é utilizada em células a combustível de baixa temperatura como as de membrana trocadora de prótons. Nas CaCOSTA é geralmente utilizado o níquel, um catalisador que apresenta elevada tolerância a contaminantes no combustível, como o monóxido de carbono e ao enxofre, tendo a vantagem de utilizar combustíveis diretamente na célula, ou seja, há possibilidade de realizar a reforma interna dos combustíveis na célula ^(3,4,26,28).

A reforma interna dos combustíveis tem a preocupação de que somente as reações dominantes como a reforma a vapor, a transferência de água-gás e a metanação ocorram em um reformador, produzindo os gases hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono ⁽²⁹⁾.

A célula unitária de uma CaCOSTA é composta por catodo, eletrólito, anodo e interconector. Para um aumento de potência, as CaCOSTA são conectadas em série e paralelo, formando assim o empilhamento das células a combustível⁽³⁰⁾.

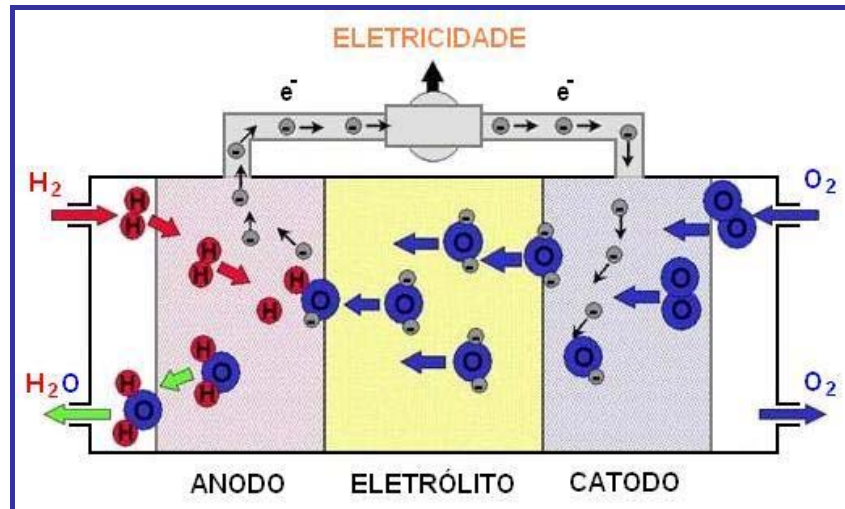
Todos os componentes são constituídos a base de óxidos cerâmicos, sendo usualmente: o catodo é o manganito de lantânio dopado com estrôncio ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ - LSM), o anodo é um *cermet* de zircônia estabilizada com ítria-níquel ($\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ - YSZ/Ni), o eletrólito é a zircônia estabilizada com ítria ($\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ - YSZ) e o interconector é o cromito de lantânio dopado geralmente com estrôncio, crômio ou cobalto (LaCrO_3 - LC)^(2,3,22).

Os componentes eletródicos devem ser porosos o suficiente para a difusão dos gases oxidante e combustível. E o eletrólito e o interconector, densos o suficiente para que ocorra somente a migração de íons oxigênio e elétrons, respectivamente.

A Figura 3.2 ilustra o funcionamento de uma CaCOSTA e as reações envolvidas, onde no catodo ocorre a redução do oxigênio (O_2) para íons O^{2-} , os quais, através do eletrólito, são conduzidos ao anodo. No anodo ocorre a reação destes íons com hidrogênio para produzir água, liberando elétrons para um circuito externo. O fluxo de elétrons do anodo para o catodo é responsável pela produção de eletricidade sob forma de corrente elétrica contínua e de baixa tensão. A voltagem desenvolvida entre os dois eletrodos é estabelecida pela termodinâmica das reações envolvidas atinge um valor de 1 V a 1000 °C quando o combustível é hidrogênio^(2,3).

Nas CaCOSTA existem resistências internas, que são de três tipos, denominadas polarizações por ativação, queda ôhmica e concentração. A eficiência prática em que considera estas resistências internas é de 60%. A magnitude destas resistências depende da densidade de corrente⁽³¹⁾.

A polarização por ativação se deve a velocidade finita das reações eletroquímicas e é minimizado incorporando um eletrocatalisador à estrutura do eletrodo, de modo a aumentar a velocidade das reações. As perdas associadas por este tipo de polarização são predominantes em baixas densidades de corrente^(31,32).



Fonte: <http://www.irs.uni-karlsruhe.de>.

As reações envolvidas são:



Figura 3.2 - Funcionamento de uma CaCOSTA.

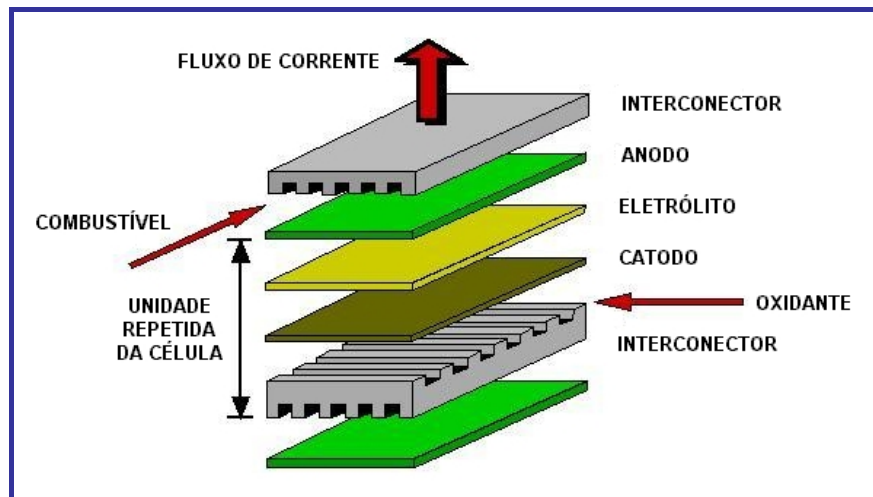
A polarização por queda ôhmica é reduzida quando componentes resistivos internos seriais, como os eletrodos, eletrólito, interfaces e contatos elétricos são minimizados. Os eletrodos devem apresentar condutividade eletrônica e iônica otimizadas, e o eletrólito apresentar condutividade iônica alta e, em consequência, serem preparados em menores espessuras. Esta polarização ocorre em toda faixa de corrente elétrica ^(31,33).

A polarização por concentração ocorre na interface eletrodo/eletrólito, de modo que haja uma difusão lenta da fase gasosa nos poros e esgotamento das espécies reativas na TPB, a qual é reduzida, aumentando a área interfacial e porosidade dos eletrodos. Esta polarização ocorre mais significativamente em altas densidades de corrente ^(31,32).

Portanto, a desempenho de uma CaC depende da minimização das polarizações citadas.

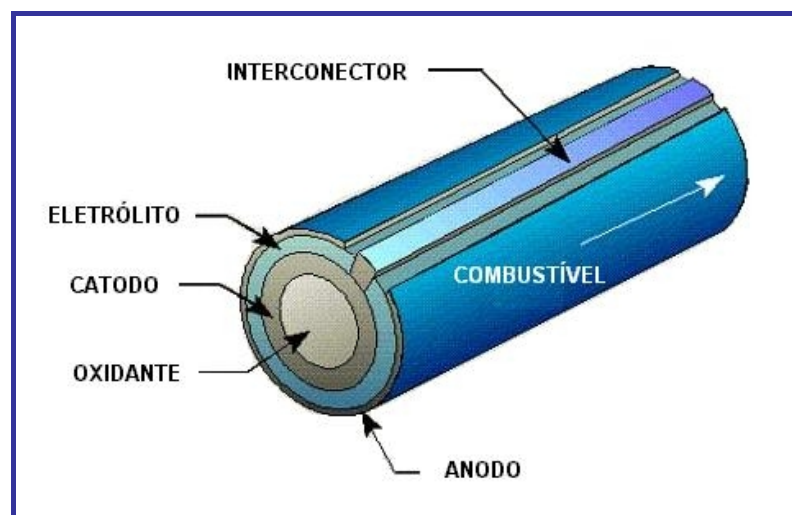
As CaCOSTA podem ser fabricadas segundo diferentes configurações, como monolítico, células em série segmentada, planar e tubular. A configuração

mais avançada para as CaCOSTA é a tubular, onde cada célula corresponde a um tubo cerâmico e os componentes são configurados em camadas finas. E a configuração planar, que consiste de células unitárias (anodo/eletrólito/catodo) e o interconector configurados como placas planas, tem sido utilizada na produção e operação de CaCOSTA sob várias condições ^(3,15,29). Na Figura 3.3 estão apresentadas as configurações planar e tubular de uma CaCOSTA.



Fonte: Adaptado <http://people.bath.ac.uk/cf233/sofc.html>.

Configuração planar



Fonte: Adaptado <http://americanhistory.si.edu/fuelcells/so/sox1.htm>.

Configuração tubular

Figura 3.3 - Representação das CaCOSTA de configurações planar e tubular.

As aplicações potenciais das CaCOSTA estão na geração de energia estacionária distribuída ou centralizada em indústrias, residências, comércios, hospitais com potências na faixa de KW a alguns MW de potência. Devido à alta temperatura de operação, o calor gerado pode ser usado na cogeração de energia, aumentando a eficiência global para a produção de energia elétrica de 75% a 85% ^(6,26).

A *Westinghouse* é a empresa pioneira nas pesquisas de CaCOSTA, de configuração planar, que após unir-se com a *Siemens* para fundar a empresa *Siemens-Westinghouse Power Corporation*. A *Siemens-Westinghouse* focou no desenvolvimento de sistemas de CaCOSTA de configuração tubular com operação por mais de 69.000 horas sob alta eficiência. A empresa desenvolveu sistemas híbridos CaCOSTA com turbina a gás de 220 e 300 kW e sistemas de cogeração de CaCOSTA de 125 kW, operando a gás natural sob pressão atmosférica com eficiência eletroquímica de 44% a 47% e uma eficiência cerca de 80% quando o vapor de água é aproveitado ou o calor é reaproveitado para sistema de cogeração ^(29,34).

A empresa canadense *Global Thermoelectric Inc.* com apoio tecnológico do instituto de pesquisa alemã *Forschungszentrum Julich*, vem fabricando CaCOSTA de configuração planar alimentada diretamente com gás natural indicado para grandes centros de comércio e utilitários residenciais ⁽³⁵⁾.

Atualmente, outras empresas que intensificaram as pesquisas e desenvolvimento de CaCOSTA para aplicações residenciais e industriais (construção de grandes módulos) são as japonesas *Eneos Celltech*, *Kyocera* e *Osaka Gas* (CaCOSTA de 1 kW).

Além destas empresas citam-se várias outras que vêm desenvolvendo CaCOSTA, como a seguir apresentadas ^(26,34,36):

- A *Acumentrics* desenvolve CaCOSTA tubular de 5kW para geração de energia distribuída com uma eficiência de 40 a 50%, utilizando combustíveis como gás natural, biocombustível, propano, gás liquefeito de petróleo e hidrogênio;
- A *Cummins Power Generation* e *SOFCo* têm desenvolvido CaCOSTA de 10 kW para aplicações móveis e estacionárias;

- A *FuelCell Energy* desenvolve para aplicações estacionárias pequenas e sistemas de energia portáteis para uso militar;
- As empresas *BMW*, *Delphi Automotive Systems* e *Global Thermoelectric* desenvolvem unidade auxiliar de potência para veículos peso leve;
- A *Ceramic Fuel Cells* desenvolve CaCOSTA planar e componentes para CaC, produzindo empilhamentos modulares de 1 kW de potência;
- A *Fuel Cell Technologies* desenvolve CaCOSTA modular de 5 kW para geração de energia distribuída;
- A *J-Power* e a *Mitsubishi Heavy Industries* está desenvolvendo unidades de CaCOSTA de 150 kW com cogeração;
- A empresa *Kansai Electric Power* está envolvida no desenvolvimento de sistemas de CaCOSTA de baixa temperatura que utiliza nanotecnologia;
- A *Ztek* desenvolve sistemas CaCOSTA planar com enfoque em aplicações de grande escala. A empresa fez demonstração de um empilhamento de CaC de 1 kW com mais de 15.000 horas de operação e tem desenvolvido um sistema de 25 kW com vários empilhamentos de CaC com reforma interna de gás natural. A longo prazo pretende desenvolver sistemas que produz MW de potência para o mercado de geração de energia distribuída;
- A *Rolls-Royce Fuel Cell Systems* tem desenvolvido com sucesso CaCOSTA planar e demonstrado em operação célula híbrida alimentada com metano;
- A empresa brasileira *Embraer* tem pesquisado possíveis aplicações para CaCOSTA em sistema emergencial e unidade auxiliar de potência em aeronave.

A tecnologia de CaCOSTA é promissora, pois existem muitas empresas com programas de pesquisa e desenvolvimento e projetos de demonstração para a comercialização destes sistemas.

3.3. Componentes das meia-células de óxido sólido catodo/eletrólito

3.3.1. Catodo LSM, catodo compósito LSM/YSZ e eletrólito YSZ

Os eletrodos e o eletrólito devem possuir características adequadas e específicas afim de obter excelência no seu desempenho e eficiência de conversão.

Assim os catodos em células a combustível de óxido sólido devem apresentar as seguintes características ^(3,30,35) :

- condutividade mista (eletrônica e iônica);
- estabilidade dimensional e química durante a operação da célula e o processamento de deposição das camadas do interconector, eletrólito e anodo;
- expansão térmica próxima com a dos outros componentes da célula;
- compatibilidade e reatividade mínima com o eletrólito e o interconector com a qual o catodo está em contato;
- porosidade suficiente para facilitar o transporte do oxigênio molecular da fase gasosa para a interface catodo/eletrólito;
- alta atividade do eletrodo para a reação de redução do oxigênio.

Com relação ao eletrólito das células a combustível de óxido sólido deve apresentar as seguintes características ^(3,30,35,37) :

- condutividade iônica;
- estabilidade em atmosferas oxidantes e redutoras na temperatura de operação da célula;
- expansão térmica próxima com a dos outros componentes da célula;
- compatibilidade e reatividade mínima com os eletrodos (anodo e catodo);

- denso suficiente para facilitar o transporte dos íons oxigênio para a interface eletrólito/anodo;
- resistência mecânica.

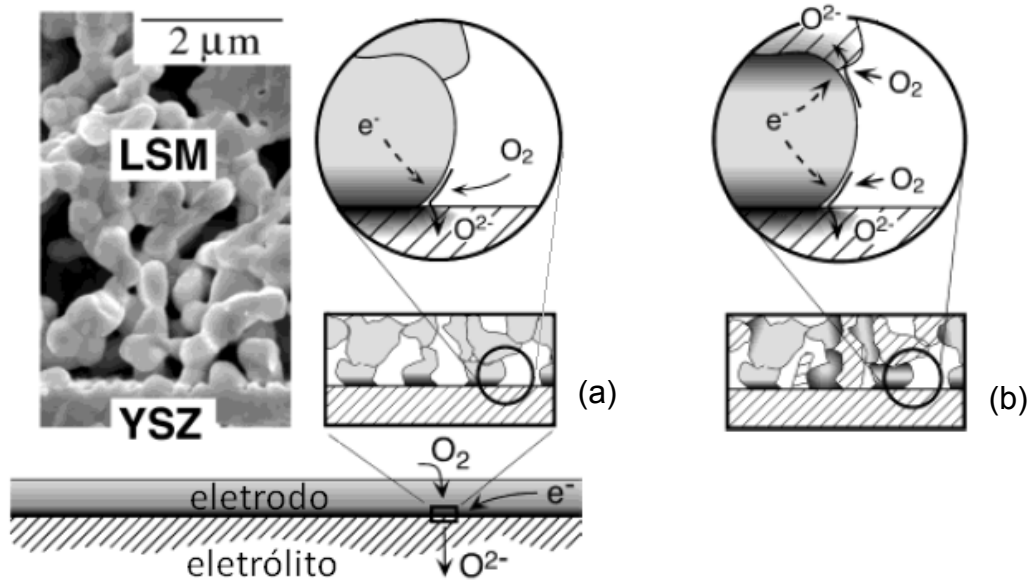
O manganito de lantânio dopado com estrôncio (LSM) satisfaz os requisitos para material catódico e é usado na forma porosa para facilitar a difusão do oxigênio; tem boa estabilidade química na região ativa eletroquimicamente (TPB), isto é, a região onde o eletrodo, eletrólito e fase gasosa estão em contato e tem boa condutividade eletrônica para a condução dos elétrons que vêm do circuito externo até o sítio ativo.

Além disso, o material catódico deve ser estável em atmosfera oxidante, apresentar condutividade eletrônica de pelo menos de $50 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, condutividade elétrica de $80 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, um nível de porosidade em torno de 30% e exibir uma boa atividade para a redução do oxigênio sob condições de operação ⁽³⁹⁾. Os dados experimentais apresentados por BADWAL e FOGER ⁽³⁰⁾, mostram que a condutividade eletrônica e a expansão térmica aumentam para maiores concentrações do dopante estrôncio, que substitui o lantânio devido às mudanças de valências entre Mn^{3+} e Mn^{4+} .

A zircônia estabilizada com ítria (YSZ) satisfaz os requisitos para material eletrólito das CaCOSTA, sendo utilizada na fase cúbica, com 8 a 9 mol % de ítria. A espessura do eletrólito deve ser a mais fina possível, para reduzir a polarização por queda ôhmica e conseqüentemente maior será a condutividade iônica ^(21,37). A zircônia estabilizada com 8 a 8,5 %mol de ítria apresenta um valor máximo de condutividade iônica de $0,18 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ e $0,052 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ⁽³⁹⁾.

Vários estudos têm demonstrado que para aumentar as condutividades eletrônica e iônica, principalmente a condutividade iônica, bem como elevar a atividade catalítica da reação de redução do O_2 , é adequado melhorar o desempenho da CaCOSTA utilizando como camada intermediária ou principal, catodo composto de LSM/YSZ, dessa maneira possibilitando o aumento da TPB ^(40,41).

Para melhor compreensão dessa região ativa eletroquimicamente (TPB), a Figura 3.4. ilustra esquematicamente o mecanismo envolvido, no catodo LSM (a) e no catodo composto LSM/YSZ (b).



Fonte: ADLER, S.B., 2004.

Figura 3.4 - TPB do catodo LSM (a) e do catodo composto LSM/YSZ (b).

Na TPB, a reação de troca do oxigênio entre o eletrodo e o eletrólito é composta de séries etapas de reação paralela e consecutiva, a qual inclui a adsorção do oxigênio sobre a superfície, dissociação, difusão na superfície, transferência de carga do elétron, incorporação do oxigênio para dentro do eletrólito e expulsão de vacância ^(42,43).

A reação de redução de oxigênio pode ser descrita usando a notação Kröger Vink, como descrita na equação 3.5.



Onde:

V_{O} = valência de oxigênio duplamente ionizável;

$\text{O}_{\text{O}}^{\text{x}}$ = oxigênio normal na rede.

Os resultados obtidos por DE HAART *et al.* ⁽⁴⁴⁾ referem-se às camadas de eletrodo poroso (morfologia do eletrodo) que determina a extensão da TPB. O desempenho ótimo é esperado para as camadas de eletrodos com maior TPB mantendo-se constante a porosidade.

O desempenho eletroquímico do catodo depende em grande parte da microestrutura da TPB, que está relacionada com a característica dos pós, como a distribuição, tamanho e forma das partículas. Para um melhor desempenho do catodo, a adição de YSZ para aumentar a extensão da TPB ao longo do catodo tem sido proposta ⁽⁴⁵⁾.

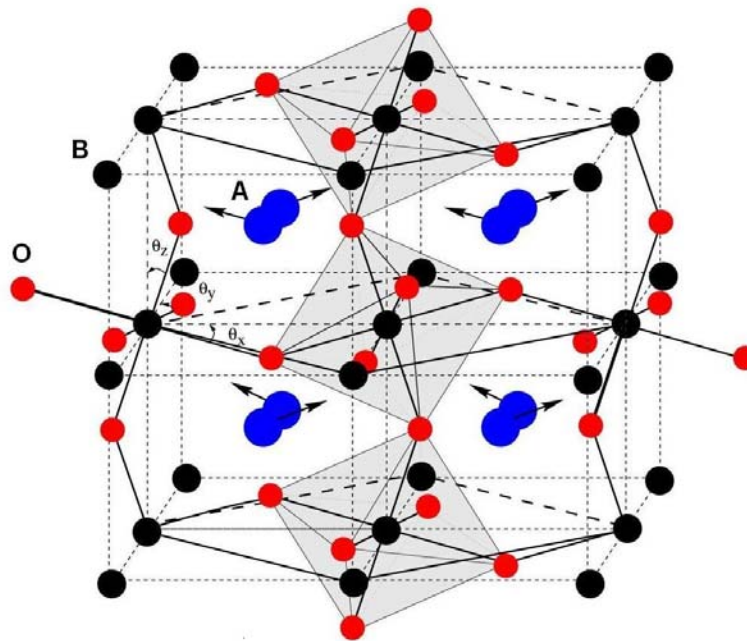
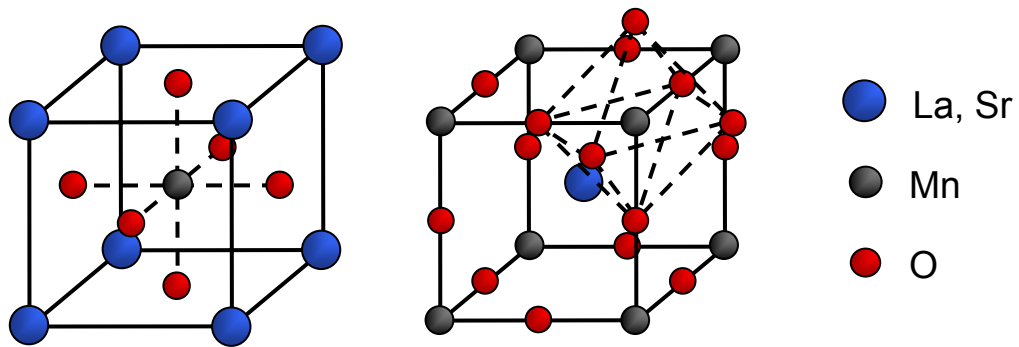
Segundo o trabalho de DENG e PETRIC ⁽⁴⁶⁾, uma combinação ideal para maximizar o número de sítios da TPB é preciso que o tamanho de grão e o tamanho de poro estejam em uma faixa de 1 a 2 μm e apresentar porosidade de 30% a 60%. Na prática, existe uma dificuldade para controlar o crescimento de grão e manter nestes valores considerando a sinterização durante operação, e uma adequada difusão do gás por meio destes poros finos.

Os materiais catódicos usados nas CaCOSTA são baseados na estrutura perovskita, que se apresenta em muitos compostos ternários de fórmula ABO_3 . Esta estrutura é derivada da cúbica de face centrada (CFC), onde os cátions A, juntamente com o oxigênio, formam um reticulado CFC e o cátion B se encontra em posição octaédrica com átomos de oxigênio como vizinhos mais próximos ⁽⁴⁷⁾.

As estruturas perovskitas ABO_3 podem ser dopadas, em ambos os sítios A e B, com outros cátions. Os cátions com grande raio iônico (Ca, Sr) substituem preferencialmente os sítios A e cátions com pequeno raio iônico (Co, Fe, Ni, Mn, Cr) preferem ocupar os sítios B na estrutura perovskita.

O $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ é considerado um composto de estrutura pseudo perovskita ou perovskita distorcida, pois ocorre uma transição da estrutura ortorrômbica (LaMnO_3) para romboédrica ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$), devido à influência de temperatura e do dopante.

Na Figura 3.5 está uma representação da estrutura perovskita distorcida para o catodo LSM.



Fonte: <http://www.theophys.kth.se/~blanka/indexRes.html>.

Figura 3.5 - Representação da estrutura perovskita distorcida para o catodo LSM.

Segundo BADWAL e FOGER ⁽³⁰⁾, a substituição dos sítios A pelo dopante estrôncio influencia na transição das estruturas cristalinas, de romboédrica para tetragonal ou até mesmo para a estrutura cúbica. A estrutura cristalina é função da composição e não da estequiometria do oxigênio, a qual é influenciada pela temperatura e pressão parcial do oxigênio. Estes materiais satisfazem a maioria dos requisitos do catodo de uma CaCOSTA para operação em torno de 950 a 1000 °C.

Entretanto, estas substituições poderão ser tanto substitucional, quanto intersticial, causando modificações na transformação de fase, condutividade

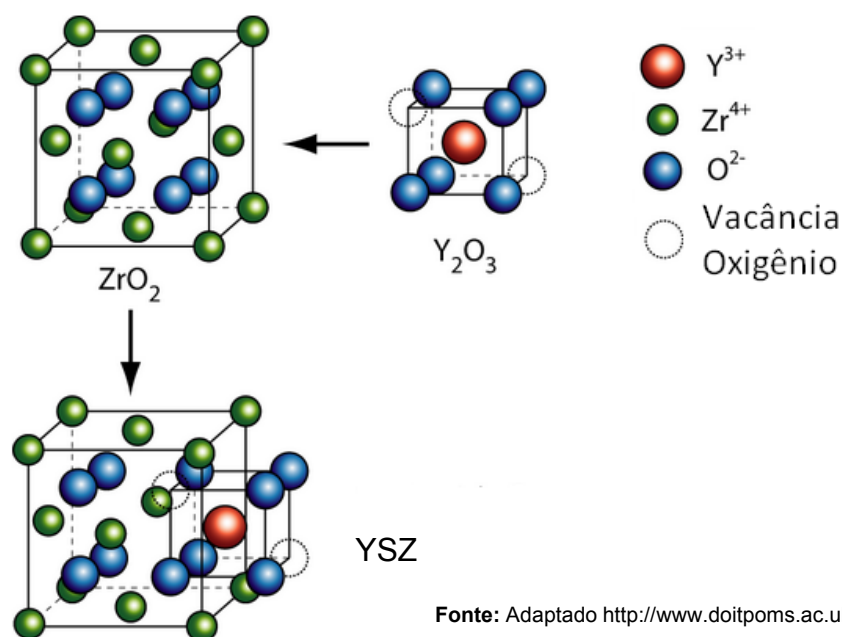
elétrica, estequiometria do oxigênio, expansão térmica, resistência mecânica e temperatura de sinterização.

O material eletrólito usado nas CaCOSTA é a zircônia estabilizada com ítria (ZrO_2/Y_2O_3 - YSZ) na fase cúbica. A zircônia apresenta estrutura cristalina tipo fluorita, que se apresenta de fórmula AB_2 . Nesta estrutura, os cátions de zircônio formam uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) e os ânions oxigênio, um retículo cristalino cúbico em posição tetraédrica com cátions de zircônio.

A ítria (Y_2O_3) é o dopante mais comum usado para estabilizar a fase cúbica da zircônia (ZrO_2) à temperatura ambiente. A ítria apresenta estrutura cristalina cúbica, onde o cátion ítrio está localizado no meio desta estrutura cúbica, com seis vértices ocupados por ânions oxigênio e dois vértices não ocupados ⁽⁴⁸⁾.

Para a formação da estrutura cristalina da YSZ, os cátions de zircônio é substituído parcialmente pelos cátions de ítrio, formando uma solução sólida substitucional. Esta estabilização é acompanhada pela formação de vacâncias, responsáveis pela mobilidade dos íons oxigênio, aumentando assim a condutividade iônica da zircônia ^(48,49).

Na Figura 3.6 está uma representação da estrutura tipo fluorita para o eletrólito YSZ.



Fonte: Adaptado http://www.doitpoms.ac.uk/tiplib/fuel-cells/sofc_electrolyte.php.

Figura 3.6 - Representação da estrutura tipo fluorita para o eletrólito YSZ.

A compatibilidade química entre LSM e YSZ é relatada no trabalho de SAHU *et al.* ⁽⁵⁰⁾. Os pós de catodo compósito de LSM/YSZ foram preparados realizando uma mistura de LSM e YSZ a razão molar de 1:1, em moinho planetário e posteriormente conformado em pastilhas cilíndricas com prensagem uniaxial. Os compósitos LSM/YSZ foram sinterizados a uma faixa de temperatura de 1000 °C a 1400 °C e tempo de 3 a 24 horas, apresentando estruturas cristalinas monoclinica para a fase LSM e cúbica para YSZ. Neste estudo, os compósitos não apresentaram a formação de fases secundárias de zirconatos de lantânio ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ - LZO) e de estrôncio (SrZrO_3 - SZO), mostrando uma boa compatibilidade química entre o LSM e YSZ. Estas fases secundárias de LZO e SZO na interface LSM/YSZ atuam como uma barreira dos íons oxigênio durante a operação da célula diminuindo a condutividade elétrica e conseqüentemente, prejudicando o desempenho da CaCOSTA e sua eficiência de conversão ^(51,52).

No trabalho relatado por KAMATA *et al.* ⁽⁵³⁾ utilizaram pós com a composição $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ e diâmetro médio igual a 0,3 μm . Neste trabalho foi preparada uma pasta contendo pós de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ e de YSZ, na relação molar de 8:2, que foi depositada sobre um dos lados do disco de eletrólito de 850 μm de diâmetro e 180 μm de espessura. Análises por difração de raios X mostraram a formação de LZO nos eletrodos. Para $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ foi confirmada a estrutura hexagonal. Verificaram que a quantidade de LZO tende a aumentar com o acréscimo da temperatura de calcinação do disco eletrólito/pasta.

As composições $\text{La}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{MnO}_3$ estudadas no trabalho de TIKHONOVICH *et al.* ⁽⁵⁴⁾, apresentaram estruturas cristalinas predominantemente tipo perovskita com distorção romboédrica.

SONG *et al.* ⁽⁴¹⁾ em seu trabalho, utilizaram a análise por espectroscopia de impedância eletroquímica, para investigar a cinética da reação eletroquímica e analisaram a microestrutura para um melhor entendimento da influência da composição sobre o desempenho eletroquímico e durabilidade dos catodos compósitos duplos. Estes catodos são constituídos de nanopartículas de LSM e YSZ sobre partículas núcleo de YSZ. Os resultados mostraram que nos catodos compósitos duplos, a variação da quantidade de nanopartículas de YSZ influencia na microestrutura em termos de formação de TPB, conectividade da

fase YSZ e na grande durabilidade térmica em desempenho eletroquímico. A porosidade apresentada para estes catodos foram de aproximadamente 40%.

O desempenho do catodo compósito de LSM/YSZ foi estudado por SUZUKI *et al.* ⁽⁴⁰⁾ em diferentes condições, medindo-se o sobrepotencial de uma célula constituída de dois catodo compósito colocados simetricamente no eletrólito e uma célula catodo compósito com Ni-YSZ como anodo, ambas sobre eletrólito de YSZ de 0,4 mm de espessura. Os resultados mostraram uma resistência específica de 0,14 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ a 800 °C, para a célula catodo compósito. Enquanto que para a célula com o catodo compósito e anodo Ni-YSZ, a resistência específica foi de 0,17 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ a 850 °C, usando hidrogênio como combustível.

KERTESZ *et al.* ⁽⁵⁵⁾ tem mostrado que o material com a composição de $\text{La}_{0,84}\text{Sr}_{0,16}\text{MnO}_3$, apresenta excelente condutividade eletrônica, boa estabilidade química e inércia com relação à estabilidade da zircônia. A análise por difração de raios X revelou que $\text{La}_{0,84}\text{Sr}_{0,16}\text{MnO}_3$ cerâmico apresenta estrutura cristalina romboédrica. Na forma de pós, este material apresenta densidade teórica igual a 6,576 g/cm^3 , enquanto que o valor experimental encontrado é 6,48 g/cm^3 . A densidade após a sinterização foi de aproximadamente 98% em relação ao valor teórico. A condutividade elétrica desta amostra é de 133 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 1000 °C.

Segundo BLOMEN e MUGERWA ⁽³⁸⁾, pelo controle cuidadoso da estequiometria e características do pó, outras propriedades tais como a temperatura de sinterização, coeficiente de expansão térmica e porosidade, podem ser otimizadas para aumentar a compatibilidade com outros componentes da CaC.

Pesquisas continuam para um melhor entendimento dos materiais catódicos e eletrólitos relacionados ao mecanismo de reação do oxigênio e a estabilidade físico, química e microestrutural na interface catodo/eletrólito das meia-células de uma CaCOSTA ^(16,56,57,58,59).

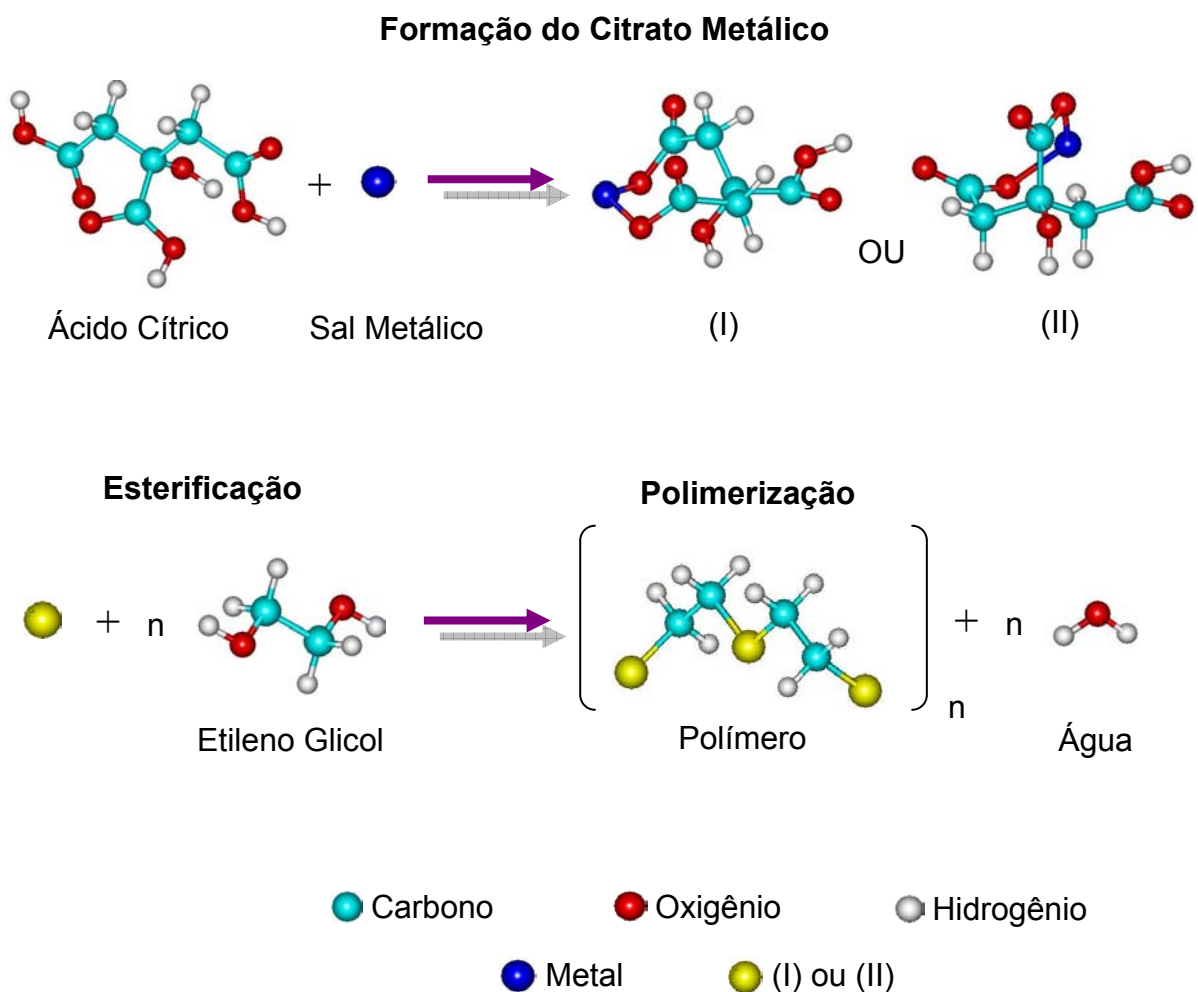
3.4. Síntese do catodo LSM e do catodo compósito LSM/YSZ

Diferentes técnicas de síntese do catodo LSM ($\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$) são encontradas na literatura, como a mistura de sólidos (óxidos), combustão, sol-gel,

colagem por gel, coprecipitação, citratos (precursores poliméricos) e outras. ^(60,61,62,63)

A técnica dos citratos foi escolhida para a síntese do catodo LSM, devido o controle da composição química, distribuição granulométrica e homogeneidade química da mistura. Esta técnica consiste na preparação de complexos entre íons metálicos com ácido orgânico polifuncional que tenha no mínimo uma função hidroxila e uma carboxila, em um meio de poliálcool, seguida de polimerização, eliminação de água por meio de aquecimento da solução, eliminação da parte orgânica e formação dos óxidos por meio de calcinação ⁽⁶³⁾.

A Figura 3.7 mostra a representação das reações químicas envolvidas na técnica dos citratos, desenvolvido por *Pechini* em 1967 ⁽⁶⁴⁾.



Fonte: GOUVEIA, D.S., 2002.

Figura 3.7 - Representação ilustrativa das reações químicas envolvidas na técnica dos citratos.

A técnica dos citratos é uma técnica química que envolve fase líquida, que mantém a homogeneidade da solução aquosa dos sais no gel e no produto óxido sólido final, podendo oferecer vantagens significantes na produção de óxidos dopados de alta homogeneidade ⁽⁶⁵⁾.

O catodo compósito LSM/YSZ pode ser obtido por diferentes rotas de síntese, como mistura de sólidos, complexo polimerizável, precursor polimérico com suspensão coloidal e outras ^(18,40,41).

A técnica de mistura de sólidos foi escolhida por apresentar baixo custo de fabricação, fácil manipulação e boa reprodutibilidade. A mistura de sólidos é uma técnica convencional cerâmica de mistura de pós, que envolve uma reação no estado sólido entre óxidos de sua composição ⁽⁶⁶⁾.

No trabalho de LAURET e HAMMOU ⁽⁶⁷⁾, a composição $\text{La}_{0,45}\text{Sr}_{0,55}\text{MnO}_3$ estudada foi sintetizada pela rota mistura de sólidos. As matérias primas foram secas a 80 °C por vários dias para evitar a hidratação e em seguida misturada em um almofariz de ágata. Após secagem e compactação a pastilha resultante foi calcinada a 1400 °C por 4 horas.

DE HAART *et al.* ⁽⁴⁴⁾ estudaram o material $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$, sintetizado pela rota de citratos e diferentes suspensões foram preparadas a partir de pós com diferentes distribuições de tamanho de partículas. Estas suspensões foram depositadas em eletrólito à base de zircônia em camadas de 2 a 10 µm de espessura.

Os pesquisadores JIANG *et al.* ⁽⁶⁸⁾ sintetizaram a composição $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ pelo método convencional de mistura de sólidos, à temperatura de calcinação de 1200 °C por 18,5 horas. A espessura do catodo sobre YSZ foi de 30-40 µm e após calcinação a 1200 °C por 2,5 horas, a porosidade apresentada foi de 30% a 40%.

Pós de LSM não estequiométrico foram processados por ZHANG *et al.* ⁽⁶⁹⁾ utilizando a técnica colagem por gel e mistura de sólidos, e calcinados a uma faixa de temperatura de 700 a 900 °C por 20 horas em ar. Pela análise por DRX, os pós obtidos pela técnica colagem por gel foram confirmadas a formação de fase de LSM a 850 °C, enquanto que para os pós preparados por mistura de sólidos a temperatura de 900 °C não foi suficiente para promover a reação no estado sólido sendo detectada uma fase não reagida de La_2O_3 , estimando que a formação completa da fase perovskita LSM seja em torno de 950 °C a 1000 °C.

Essa diferença de temperatura para a formação da fase LSM pode ser explicada pelo motivo de que as partículas precursoras estão imobilizadas e distribuídas homogeneamente na rede polimérica. A técnica colagem por gel tem um grande potencial no desenvolvimento de pós de tamanho nanométrico com significativa redução na temperatura de formação da fase e sinterização.

A técnica por combustão foi utilizada pelos pesquisadores KAKADE *et al.* ⁽⁷⁰⁾ para a síntese da composição $\text{La}_{0,84}\text{Sr}_{0,16}\text{MnO}_3$ a uma temperatura de calcinação de 1100 °C. Estudos reológicos foram feitos para uma melhor compreensão da estabilização dos pós dispersos em solventes aquosos para conformação de fitas de LSM obtidas por colagem de fita.

GHOSH *et al.* ⁽⁷¹⁾ sintetizaram o catodo $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ pela técnica de coprecipitação. Os pós de LSM foram calcinados em uma faixa de temperatura de 750 a 1400 °C, onde a formação da fase LSM completa é identificada a temperatura acima de 1000°C. Para o composto LSM sinterizado a 1400 °C com a adição de 10% em massa de formador de poros foi possível obter uma porosidade aberta de 40%. A condutividade elétrica do LSM com essas características foi de 80 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e o coeficiente de expansão térmica de 11 $\text{ppm}\cdot\text{C}^{-1}$, ambas analisadas a 1000 °C.

No trabalho relatado por SONG *et al.*, ⁽⁴¹⁾ o catodo compósito $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3/\text{ZrO}_2\text{-}8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ foi sintetizado pela técnica complexo polimerizável, cuja resina polimérica foi transformada em pós de LSM/YSZ com fases conjugadas de LSM e YSZ sobre partículas núcleo de YSZ, após calcinação a 1000 °C durante 2 horas.

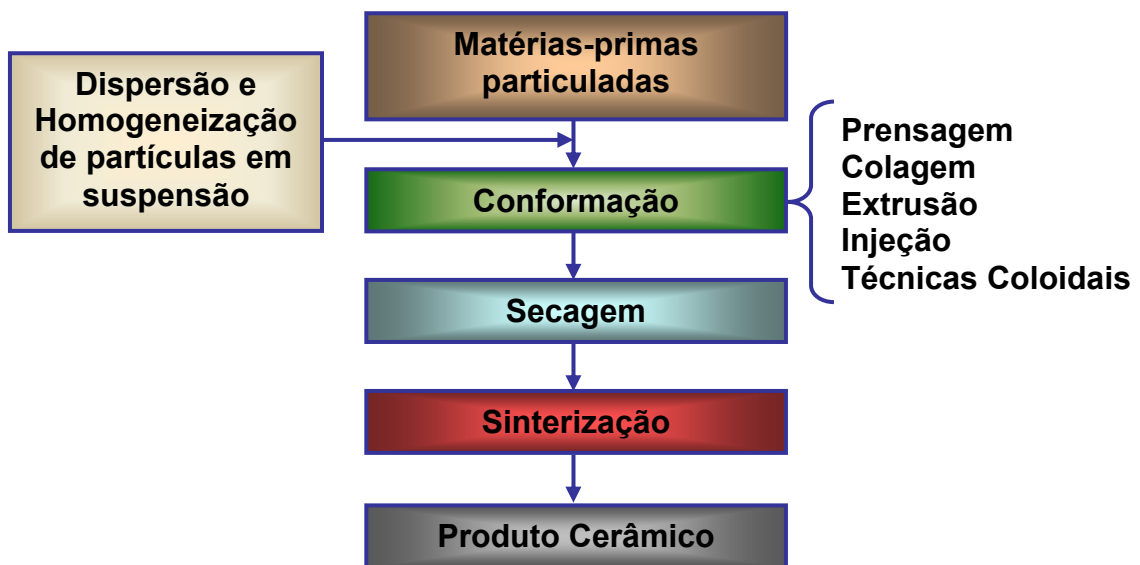
MITSUYASU *et al.* ⁽¹⁸⁾ estudaram a síntese por mistura de sólidos para obtenção do catodo compósito com composições $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ e YSZ. O pós de LSM e YSZ foram misturados em um moinho de bolas por 24 horas e aquecidas em temperaturas de 1300 °C a 1700 °C por 5 horas em ar. Após tratamento a temperatura de 1300 °C, apenas as fases de LSM e YSZ foram identificadas pela análise por DRX. Com o aumento da temperatura de sinterização para 1500 °C, as fases de alta resistividade de LZO e SZO identificadas apresentaram estrutura cristalina pirocloro cúbica e tetragonal, respectivamente.

3.5. Processamento cerâmico

Os materiais cerâmicos têm proporcionado avanços significativos em diversos setores, abrangendo áreas desde as mais tradicionais como a de revestimentos cerâmicos até indústrias de alta tecnologia nas áreas de comunicação e informática.

O processamento cerâmico é de fundamental importância, tendo como objetivo desenvolver um produto cerâmico adequado, que possibilite conferir utilidade às propriedades intrínsecas do material cerâmico ⁽⁷²⁾.

A conformação no processamento cerâmico é realizada a partir de sistemas particulados (pós), na qual o produto final é obtido por meio da movimentação e organização espacial dessas partículas. A Figura 3.8 mostra um fluxograma das principais etapas envolvidas no processamento de materiais cerâmicos ⁽⁷²⁾.



Fonte: Adaptado ref. OLIVEIRA, I.R.; STURDAT, A.R.; PILEGGI, R.G.; PANDOLFELLI, V.C., 2000.

Figura 3.8 - Fluxograma das etapas no processamento de materiais cerâmicos.

O processamento de sistemas particulados envolve vários fatores que dificultam a etapa de conformação, como por exemplo, forças de capilaridade, rugosidade, formato das partículas, forças superficiais de Van der Waals e outros. A dificuldade maior é a formação de aglomerados entre as partículas, geradas

pelas forças atrativas de Van der Waals, em decorrência da elevada área superficial por unidade de volume.

Os aglomerados entre as partículas são minimizados, adicionando as partículas em um meio líquido, formando suspensões que possibilitem a dispersão e homogeneização das partículas, dessa maneira, atenuando os efeitos prejudiciais das forças atrativas de Van der Waals durante o processamento ^(72,73).

As suspensões são utilizadas em muitos processos de conformação no processamento cerâmico, como em processos como atomização, impressão, extrusão, moldagem por injeção e outros. Estes processos de conformação apresentam velocidades de cisalhamentos diferenciados quando aplicados para se obter produtos cerâmicos com dimensões e formas geométricas das mais variadas, devido às características físicas destes materiais, bem como outros parâmetros como estabilidade das suspensões, temperatura de aplicação no processo e secagem. Na Tabela 3.1, são apresentadas as diferentes velocidade de cisalhamento típica para cada processo ^(12,74).

Tabela 3.1 - Velocidade de cisalhamento para diferentes processos de conformação.

Processo de Conformação	Velocidade de Cisalhamento (s⁻¹)
Atomização, impressão, pintura	10 ³ - 10 ⁴
Moldagem por injeção	10 ² - 10 ⁴
Extrusão	10 ² - 10 ³
Mistura, agitação e bombeamento	10 ¹ - 10 ³
Colagem em fita, imersão	10 ¹ - 10 ²
Moldagem por injeção a baixa pressão	10 ¹ - 10 ²
Colagem (filtração)	< 10 ¹

Os estudos das suspensões cerâmicas são necessários para compreender as propriedades reológicas, para que as etapas do processo tenham um controle adequado.

3.6. Reologia

A palavra reologia é de origem grega *rheos* = fluir e *logos* = estudos. A reologia é a ciência que estuda o fluxo e a deformação dos materiais quando submetidos a uma determinada tensão ou sollicitação mecânica externa.

A reologia como ciência, aborda o comportamento de fluidos homogêneos, dos quais se destacam os líquidos, suspensões de partículas e emulsões ⁽⁷²⁾.

O comportamento reológico se faz necessário estudar a concentração de sólidos, viscosidade dos diferentes tipos de fluidos, a estabilidade das suspensões, pois estes parâmetros variam para cada técnica de conformação adotada para uma determinada aplicação ⁽⁷⁴⁾.

3.7. Comportamento reológico das suspensões

3.7.1. Fluidos newtonianos

Isaac Newton verificou que há uma relação direta de proporcionalidade, para diversos fluidos, entre a taxa de cisalhamento (γ) e a tensão de cisalhamento (τ). A constante de proporcionalidade entre estas duas variáveis é conhecida como a viscosidade do fluido (η), conforme equação abaixo:

$$\eta = \tau / \gamma \quad (3.5)$$

A viscosidade pode ser considerada a principal propriedade reológica de um fluido, pois indica sua facilidade de escoar continuamente sob a ação de uma tensão de cisalhamento externa ⁽⁷²⁾.

Todos os fluidos que obedecem à equação estabelecida por Newton são denominados fluidos newtonianos, como é o caso de suspensões diluídas e grande parte dos líquidos puros (água, acetona, álcool e outros), para os quais a viscosidade é uma característica intrínseca que depende apenas da temperatura, e de forma menos significativa, da pressão ⁽⁷²⁾. A Figura 3.9 mostra a curva de um comportamento reológico newtoniano.

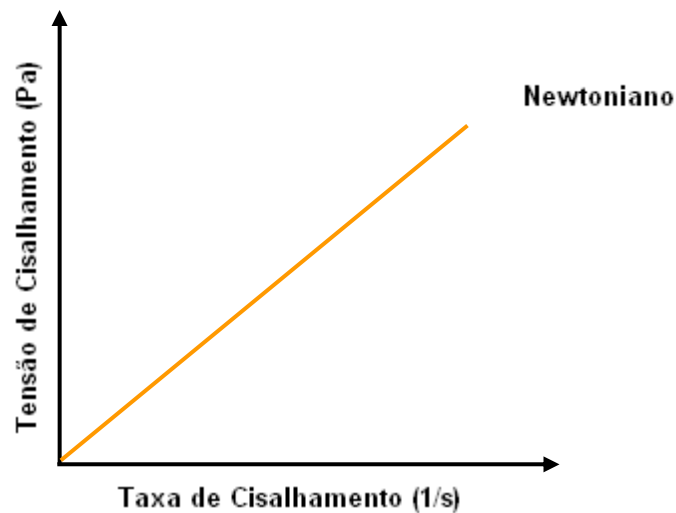


Figura 3.9 - Curva de um comportamento reológico newtoniano.

3.7.2. Fluidos não-newtonianos

Os fluidos não-newtonianos não apresentam uma relação linear entre a tensão e a taxa de cisalhamento. A viscosidade deixa de ser uma característica intrínseca do fluido e passa a depender da taxa de cisalhamento e de vários fatores, como: concentração volumétrica de sólidos, características do meio líquido, temperatura, característica física das partículas e tipo de interação entre as partículas ^(72,75).

Os fluidos não-newtonianos podem ser classificados em dois grupos, os independentes do tempo e os dependentes do tempo. Os fluidos independentes do tempo são os pseudoplásticos, dilatantes, plásticos e plásticos de *Bingham*. E os fluidos dependentes do tempo são os tixotrópicos e os reopéxicos ^(72,75).

3.7.2.1. Fluidos independentes do tempo

Os comportamentos dos fluidos independentes do tempo são apresentados na Figura 3.10.

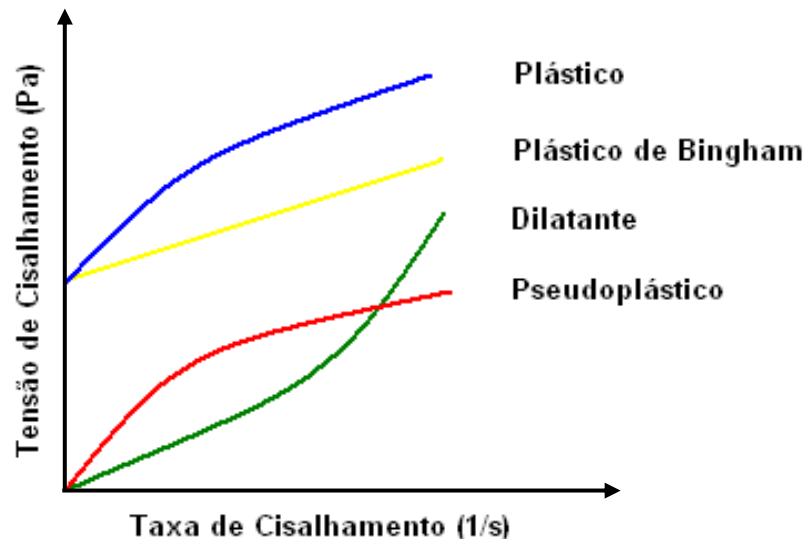


Figura 3.10 - Curvas de diferentes fluidos independentes do tempo.

- **Pseudoplástico:** o comportamento pseudoplástico é verificado quando a viscosidade do fluido diminui com o aumento da taxa e/ou da tensão de cisalhamento. Este tipo de comportamento pode ser causados por diversos fatores, dentre as quais características físicas das partículas (área superficial, formato e dimensões), o tipo de interação entre as partículas (atração ou repulsão) e a concentração, peso molecular e conformação de moléculas de dispersante presentes no meio líquido ^(72,75).
- **Dilatante:** o comportamento dilatante é caracterizado por um aumento da viscosidade do fluido à medida que se eleva a taxa e/ou da tensão de cisalhamento aplicada. Este comportamento é característico de suspensões altamente concentradas, em que as partículas encontram-se próximas entre si. Outros fatores podem ocasionar a dilatância, como a presença de partículas com elevada rugosidade superficial e formato assimétrico, o que acentua o atrito durante as colisões; e a existência de forças de repulsão entre as partículas ^(72,75).
- **Plástico:** este tipo de fluido comporta-se como sólido em condições estáticas ou de repouso e após aplicação de certa tensão de cisalhamento, começa a fluir. Após começar a fluir o comportamento pode ser newtoniano, pseudoplástico ou dilatante ^(72,75).

- **Plástico de Bingham:** este tipo de fluido exibem uma relação linear entre a tensão e a taxa de cisalhamento, apresentando como um fluido newtoniano, tendo a necessidade de atingir uma tensão inicial para que comece a fluir ^(72,75).

3.7.2.2. Fluidos dependentes do tempo

As suspensões cujas características reológicas variam a viscosidade em função do tempo com a deformação do fluido a velocidade constante, são os chamados fluidos tixotrópicos e reopéxicos ^(72,75). Os comportamentos dos fluidos dependentes do tempo são apresentados na Figura 3.11.

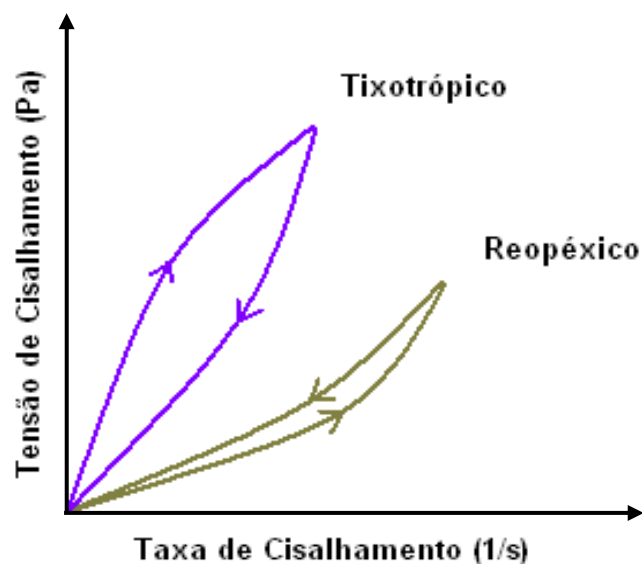


Figura 3.11 - Curvas de diferentes fluidos dependentes do tempo.

- **Tixotrópico:** neste fluido ocorre o fenômeno de tixotropia, que consiste da redução da viscosidade em função do tempo em suspensões submetidas a uma taxa ou tensão de cisalhamento constante. Este comportamento é freqüentemente observado em suspensões contendo aglomerados fracos de partículas. A tixotropia ocorre em suspensões, cujo processo de formação e destruição dos aglomerados fracos é lento, o que o torna dependente não só da condição de cisalhamento como também do tempo a uma determinada taxa de solicitação fixa. O comportamento tixotrópico tem origem quando tais

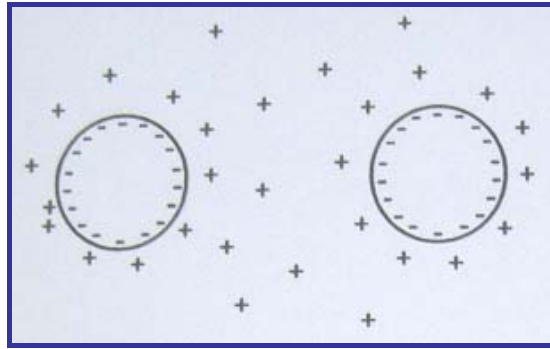
suspensões são mantidas a baixas taxas de cisalhamento por um longo período e, em seguida, são submetidas a taxas superiores em um intervalo relativamente curto de tempo.

- **Reopéxico:** neste fluido ocorre o fenômeno de reopexia, que é caracterizado pelo aumento da viscosidade em função do tempo em suspensões submetidas a uma taxa ou tensão de cisalhamento constante. A reopexia é considerada um fenômeno inverso da tixotropia e é normalmente observada em suspensões contendo aglomerados fracos ou partículas assimétricas. As suspensões contendo aglomerados fracos são primeiramente mantidas em intenso cisalhamento por um longo intervalo e, em seguida, submetidas a baixas taxas em um período relativamente curto de tempo. Nesta suspensão, uma parcela das partículas submetidas à baixa taxa de cisalhamento se une gradativamente para a formação de novos aglomerados, que aumentam a viscosidade da suspensão em função do tempo. Com a semelhança deste com o comportamento tixotrópico, em alguns casos, a reopexia é chamada de tixotropia negativa.

3.8. Estabilização das suspensões

A eliminação dos aglomerados de partículas pode resultar em uma série de benefícios com relação tanto à reologia das suspensões como às características de corpos conformados e sinterizados. Para se obter suspensões dispersas, as forças repulsivas entre as partículas devem exceder as forças atrativas. As forças de repulsão podem se originar basicamente de três mecanismos de estabilização: eletrostática, estérica e eletroestérica ⁽⁷²⁾.

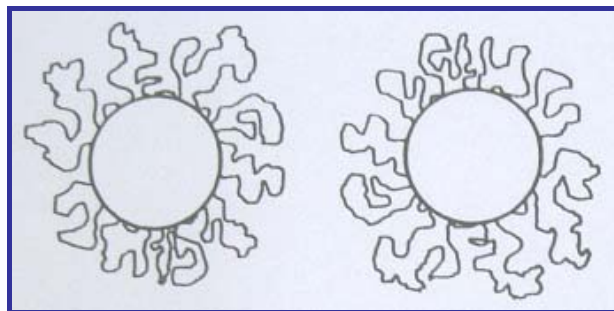
Na estabilização eletrostática, as forças de repulsão se originam do desenvolvimento de cargas elétricas na partícula em decorrência da interação da sua superfície com o meio líquido, como mostrado na Figura 3.12.



Fonte: OLIVEIRA, I.R.; STURDAT, A.R.; PILEGGI, R.G.; PANDOLFELLI, V.C.; 2000.

Figura 3.12 - Estabilização eletrostática.

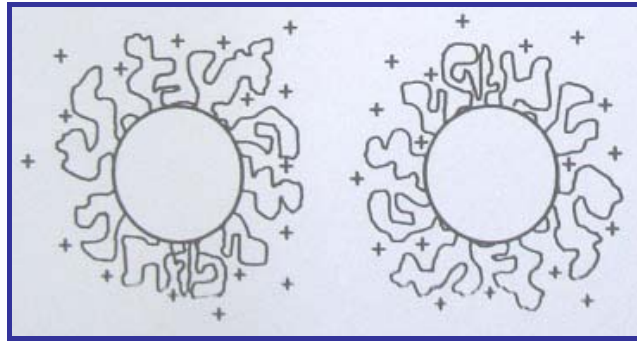
Na estabilização estérica, as forças de repulsão se originam da adsorção superficial de polímeros de cadeias longas que dificultam a aproximação das partículas por impedimento mecânico, como mostrado na Figura 3.13.



Fonte: OLIVEIRA, I.R.; STURDAT, A.R.; PILEGGI, R.G.; PANDOLFELLI, V.C., 2000.

Figura 3.13 - Estabilização estérica.

Na estabilização eletroestérica, as forças de repulsão se originam da adsorção específica de moléculas com grupos ionizáveis ou polieletrólitos na superfície das partículas, no qual os íons provenientes da dissociação desses grupos ionizáveis somam uma barreira eletrostática ao efeito estérico, como mostrado na Figura 3.14.



Fonte: OLIVEIRA, I.R.; STURDAT, A.R.; PILEGGI, R.G.; PANDOLFELLI, V.C., 2000.

Figura 3.14 - Estabilização eletroestérica.

Estes mecanismos de estabilização das suspensões alteram a interface partícula/líquido do sistema, promovendo a dispersão da suspensão.

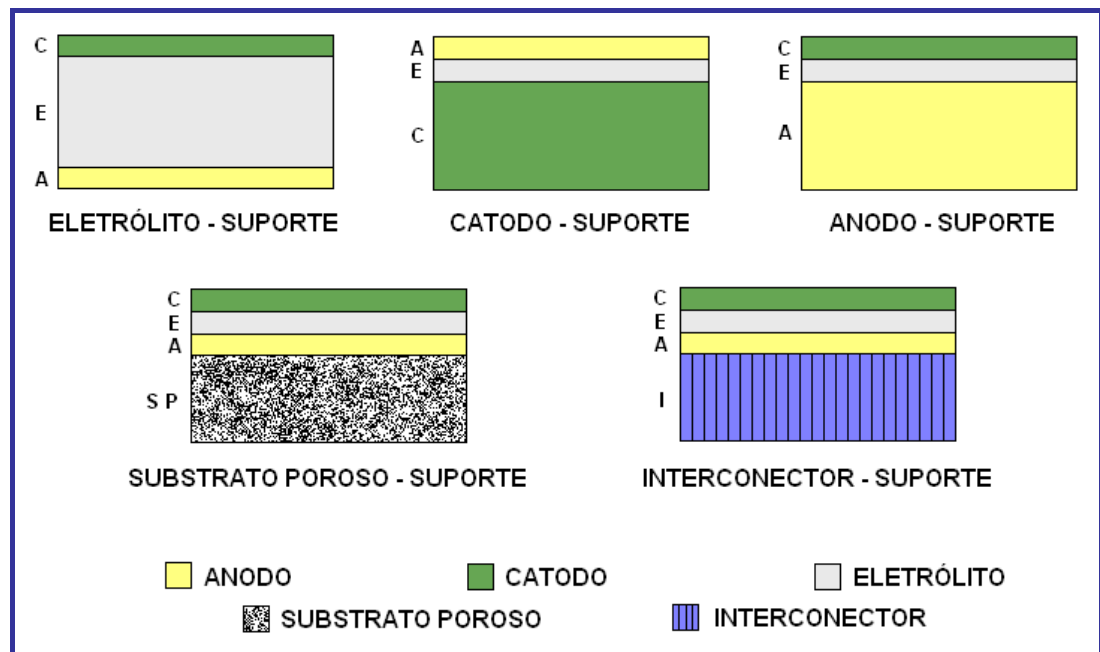
3.9. Técnicas de processamento

No processamento de deposição é necessário conhecer quais técnicas são adequadas para aplicação nas diferentes configurações da célula unitária para deposição na forma de filmes e na preparação de substratos. As configurações da célula unitária são muitas vezes classificadas como configuração auto-suporte, nas quais o catodo, o eletrólito, ou o anodo é um componente estrutural do módulo; ou configuração suporte externo, cujas camadas finas de catodo, eletrólito e anodo são suportadas sobre o interconector ou em um substrato poroso, como mostra a Figura 3.15 ^(21,30).

As técnicas de processamento para preparação e deposição para formação de substratos e filmes finos e espessos dos componentes cerâmicos das CaCOSTA, depende do projeto da CaC, com espessuras usualmente na faixa de 50 a 1000 μm e 5 a 250 μm para substratos e filmes, respectivamente.

As técnicas existentes e utilizadas são recobrimento por imersão (*dip coating*), moldagem a seco (*dry pressing*), deposição eletroquímica a vapor (*electrochemical vapor deposition - EVD*), eletroforese (*electrophoresis*), impressão sobre tela (*screen printing*), recobrimento por rotação (*spin coating*), recobrimento por nebulização (*spray coating*), spray pirólise (*spray pyrolysis*), plasma (*sputtering*), moldagem por extrusão (*extrusion molding*), calandragem de

fita (*tape calandring*), colagem de fita (*tape casting*), pulverização de pó úmido (*wet powder spraying*) e outras ^(21,76,77,78).



Fonte: Adaptado ref. MINH, N.Q., 2004.

Figura 3.15 - Configurações da célula unitária.

DARBANDI *et al.* ⁽⁴⁵⁾ utilizaram a técnica de recobrimento por rotação para a deposição dos filmes finos de catodo LSM e catodo composto GDC (céria dopada com gadolínia) sobre substrato de YSZ de espessura 200 μm .

Os pesquisadores LIANG *et al.* ⁽⁷⁹⁾ estudaram o catodo composto LSM/YSZ, cuja técnica de deposição utilizada foi impressão sobre tela sobre eletrólito suporte de YSZ e sinterizada a 1200 $^{\circ}\text{C}$ em ar durante 2 horas.

Segundo o trabalho de SONG *et al.* ⁽⁴¹⁾, o filme de catodo composto LSM/YSZ possui uma área de 1,4 cm^2 com espessura de 25 a 30 μm . O filme de LSM/YSZ sinterizado a 1100 $^{\circ}\text{C}$ por 4 horas foi depositado sobre disco de YSZ de diâmetro de 20 mm e espessura de 0,5 mm e sinterizado a 1400 $^{\circ}\text{C}$ por 4 horas. A técnica de conformação utilizada para a formação do filme cerâmico foi impressão sobre tela.

O trabalho apresentado pelos pesquisadores HOLTAPPELS e BAGGER ⁽⁸⁰⁾ está relacionado com multicamadas de catodos. Esta multicamadas são fabricadas com composição gradual de $(\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15})_{0,9}\text{MnO}_3$ (LSM), 3% mol

de ítria (YSZ) e $\text{La}_{0,84}\text{Sr}_{0,16}\text{CoO}_3$ (LSCo), estabelecendo uma variação nas camadas consistindo de LSM/YSZ e LSM/LSCo. As multicamadas foram depositadas por pintura à pistola (spray) sobre folhas de substrato de YSZ a 8% mol de ítria e sinterizada a 1100 °C por 2 horas.

O catodo suporte tubular de composição $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ tem sido fabricado pela técnica de extrusão, segundo os autores SAHU *et al.* ⁽⁸¹⁾. Este catodo foi obtido por meio de uma solução aquosa contendo pós LSM, plastificante polietileno glicol (PEG), formador de poros grafite e ligante álcool polivinílico (PVA). O catodo LSM extrudado foi sinterizado a 1400 °C por 3 horas com um patamar intermediário a 800 °C por 1 hora. O catodo poroso tubular LSM de espessura 2 mm foi imerso em uma suspensão estável, contendo nanopós YSZ e ligante polivinil butiral, para formação do filme YSZ, após sinterização a 1400 °C. A técnica de conformação utilizada foi recobrimento por imersão. O catodo LSM apresentou 2 mm de espessura com porosidade de aproximadamente 37% e condutividade de 79 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 1000 °C; e o filme YSZ apresentou uma espessura de 30 μm e aparentemente denso.

O eletrólito YSZ tem sido estudado por HAN *et al.* ⁽³⁷⁾ em diferentes condições de processamento como técnicas de conformação de filmes de YSZ e o método de sinterização para serem utilizados em eletrodo suporte. As técnicas utilizadas foram colagem de fita, calandragem de fita e colagem por gel. Estes autores concluíram que para utilizar o eletrólito YSZ sobre eletrodo suporte é necessário que este apresente tamanho de grãos submicrométricos, alta condutividade iônica e baixa temperatura de sinterização.

No trabalho de HANSCH *et al.* ⁽⁸²⁾, eletrólitos de YSZ foram sintetizados pela técnica derivada da sol-gel, produzindo pós de tamanhos reduzidos, o que permite reduzir a espessura do eletrólito, a resistência ôhmica e a temperatura de sinterização para estes componentes. A pasta foi depositada em substrato de anodo YSZ/Ni, que consiste de uma mistura de pós com sol de YSZ, aditivos de terpineol com etileno celulose e ligante orgânico. A técnica de deposição utilizada foi impressão sobre tela.

SUZUKI *et al.* ⁽⁴⁰⁾ utilizaram a técnica de impressão sobre tela para depositar o material catodo composto LSM/YSZ e o anodo YSZ/Ni em cada lado do substrato eletrólito YSZ planar com 0,4 mm de espessura e posterior

sinterização a 1400 °C por 1 hora. Esta célula foi fabricada para estudo do desempenho do catodo composto LSM/YSZ.

Segundo os pesquisadores SCHÜLER *et al.* ⁽⁷⁷⁾, filmes finos e densos de eletrólitos YSZ são confeccionados utilizando a técnica de pulverização de pó úmido. As suspensões homogêneas foram preparadas utilizando pós com 12% em massa de YSZ, polietilenoimina (PEI) como dispersante, etilcelulose como ligante e etanol como solvente. Esta técnica com suspensões otimizadas em concentração de sólidos e viscosidade permitiu obter filmes de YSZ com 5 µm de espessura, sinterizado a 1400 °C por 1 hora, sobre anodo suporte poroso.

As técnicas mais utilizadas na literatura são calandragem de fita para substratos e impressão sobre tela para filmes em CaCOSTA planares ⁽⁷⁸⁾.

A fabricação e processamento de materiais e componentes têm alcançado uma transformação, nas quais as tecnologias com um saber potencial são orientações preferenciais para produção em massa e redução de custos.

3.9.1. Pulverização de pó úmido (*wet powder spraying*)

A técnica de conformação pulverização de pó úmido ⁽⁸³⁾ é uma técnica fácil e de baixo custo para superfícies planas e tridimensionais. Esta técnica consiste no uso de uma suspensão composta de particulados (pós), solventes e aditivos, que é pulverizado pelo bocal do aerógrafo. A espessura da camada é controlada pela quantidade do material pulverizado com passos intermediários de secagem. A espessura obtida por esta técnica pode variar entre 5 e 100 µm.

Os parâmetros do aerógrafo que afetam o resultado para a formação da camada sobre o substrato são a pressão, a distância, o tipo do bico, a viscosidade, a fração de sólidos da suspensão e a distribuição granulométrica dos pós. Os passos de secagem intermediários para obter camadas mais espessas são necessários para evitar a quebra durante a secagem. As vantagens são o baixo custo de fabricação e a flexibilidade de obter camadas com espessuras variadas ^(77,83).

As limitações desta técnica são o *overspray*, que é a quantidade de suspensão que é pulverizado para fora do substrato, podendo ser reciclado; e a formação da névoa de suspensão, que necessita ser extraído por sucção.

O aerógrafo é alimentado com ar comprimido e suspensão. A suspensão é colocada no recipiente (copo) acoplado ao aerógrafo. Este recipiente para a suspensão é diferente nos vários modelos de aerógrafos, podendo ser removível ou fixo, lateral ou acoplado na parte superior do aerógrafo. A posição dos copos de suspensão determina se o aerógrafo é alimentado pela suspensão através de sucção (copo abaixo do bico) ou por gravidade (copo acima do bico)⁽⁸⁴⁾.

Quando o ar se mistura à suspensão é formado um jato único e homogêneo expelido pelo bico do aerógrafo como uma névoa que deve ser direcionada ao substrato a ser pulverizado.

A Figura 3.16 mostra um aerógrafo automatizado alimentado pela suspensão por sucção e um aerógrafo manual alimentado pela suspensão por gravidade, utilizados pela técnica de conformação pulverização de pó úmido.



Fonte: <http://www.fz-juelich.de>.

Aerógrafo automático



Fonte: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Aerografia>.

Aerógrafo manual

Figura 3.16 - Aerógrafos automático e manual, utilizados pela técnica de pulverização de pó úmido.

O aerógrafo manual pode ser de ação simples ou dupla ação. No aerógrafo de ação simples, o único movimento possível no gatilho é apertá-lo para baixo, liberando um jato de suspensão de espessura pré-determinada, não permitindo o controle de tamanho do jato da suspensão. E no aerógrafo de dupla ação, o gatilho possui duas funções distintas: primeiro, quando pressionado para

baixo o gatilho abre a válvula que libera a entrada de ar comprimido e segundo, à medida que se puxa o gatilho para trás (mantendo pressionado) é acionado o mecanismo que libera a saída da suspensão (quanto mais para trás se posiciona o gatilho, maior é o jato da suspensão) ⁽⁸⁴⁾.

A Figura 3.17 mostra uma esquematização do aerógrafo de ação simples e de dupla ação.



Aerógrafo Ação Simples



Fonte: <http://www.aerografia.com.br>.

Aerógrafo Dupla Ação

Figura 3.17 - Esquematização do aerógrafo de ação simples e de dupla ação.

A técnica de pulverização de pó úmido é de grande potencial, pois permite altas taxas de deposição, baixo custo de investimento para o equipamento e um aumento de escala de tamanho laboratorial para industrial.

Na aplicação com o aerógrafo, parâmetros como velocidade, pressão, distância do substrato e abertura do bocal são importantes, bem como uma suspensão estável. Na Tabela 3.2 são fornecidos parâmetros típicos utilizada pela técnica pulverização de pó úmido para suspensão e aerógrafo em estruturas porosas ⁽⁷⁷⁾.

Tabela 3.2 - Parâmetros típicos utilizados pela técnica pulverização de pó úmido.

SUSPENSÃO	
Teor de sólidos	10 a 70 %
Viscosidade	< 10 m Pas (cerâmica), < 20 mPas (metal)
Tamanho de partículas	0,5 até 50 μm
AERÓGRAFO	
Distância do substrato	150 até 250 mm
Pressão	0,5 até 2,5 bar
Velocidade	2500 a 9000 mm/min
Tamanho do bocal (diâmetro)	acerca de 2 mm

A técnica de conformação utilizada neste trabalho é a pulverização de pó úmido utilizando um aerógrafo de dupla ação, alimentado com suspensão por gravidade. Os catodos a serem depositados serão o LSM e o LSM/YSZ sobre substratos de YSZ comercial, apresentando uma configuração eletrólito-suporte das meia-células catodo/eletrólito.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. REAGENTES UTILIZADOS

Os reagentes utilizados para a síntese e processamento dos materiais das meia-células catodo/eletrólito são:

- Zircônia estabilizada com ítria (*Tosoh*);
- Nitrato de lantânio hexahidratado (*Aldrich*);
- Nitrato de estrôncio (*Aldrich*);
- Nitrato de manganês tetra hidratado (*Aldrich*);
- Ácido cítrico (*Merck*);
- Etileno glicol (*Merck*);
- Álcool etílico (Casa Americana)
- Polietilenoimina (*Aldrich*) e
- Etilcelulose (*Aldrich*).

4.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.2.1. Preparação do substrato eletrólito YSZ

Para a preparação dos substratos eletrólito sólido, foram utilizados pós de zircônia estabilizada com 8% mol de ítria (*Tosoh Corporation, Tokyo, Japan*). Estes pós de YSZ foram conformados em pastilhas de aproximadamente 15 mm de diâmetro e 1 mm de espessura, utilizando uma prensa hidráulica a pressão uniaxial de 72 MPa.

As pastilhas foram sinterizadas com taxa de aquecimento de 10°C/min até 800 °C e 5 °C/min até 1500 °C por 1 hora ⁽¹⁰⁾, obtendo-se pastilhas densas, sólidas e mecanicamente resistentes, com dimensão de aproximadamente 11 mm de diâmetro e 0,7 mm de espessura. Após a sinterização, determinaram-se as densidades pelo método hidrostático, utilizando como instrumento de medida, uma balança hidrostática.

No preparo para a deposição das camadas LSM e de LSM/YSZ, as superfícies das pastilhas cilíndricas de YSZ sinterizadas foram lixadas, utilizando lixa de carbeto de silício de granulometria 320 mesh, e posterior etapa de lavagem com álcool etílico em ultra-som para a limpeza da superfície. Este tratamento superficial no substrato acarretou em ranhuras, para uma melhor aderência das camadas depositadas para formação dos filmes finos de LSM e de LSM/YSZ, como observado nas micrografias das superfícies de YSZ sinterizadas, antes e depois de lixada, na Figura 4.1.

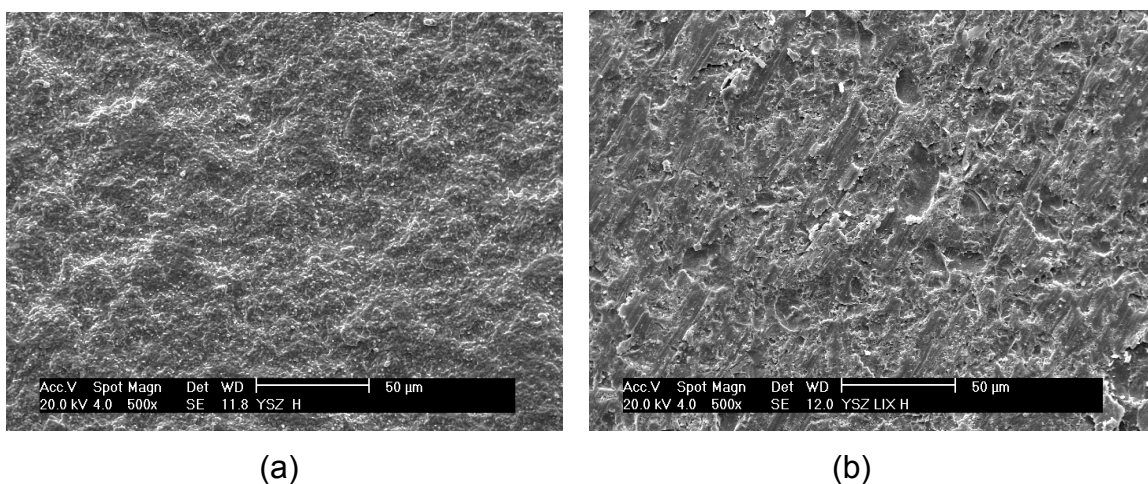


Figura 4.1 - Superfícies da YSZ antes (a) e depois (b) de lixada.

4.2.2. Preparação dos pós de catodo LSM e catodo composto LSM/YSZ

Os pós de manganito de lantânio dopado com 15% mol de estrôncio ($\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ - LSM) foram sintetizados por meio da técnica dos citratos, que consiste na imobilização dos íons metálicos em uma rede polimérica ⁽²⁹⁾.

O nitrato de lantânio - $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nitrato de estrôncio - $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ e nitrato de manganês - $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, nas proporções requeridas, são dissolvidos individualmente em água destilada. Estas soluções são misturadas e mantidas sob agitação e aquecimento a 60 °C. A solução de ácido cítrico - $\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3$ mais etileno glicol - $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ preparada na proporção 60:40 em peso é adicionada a solução dos nitratos para uma homogeneização das soluções e aquecidas à temperatura entre 80 e 110 °C. O nitrato na forma de NO_2 é inicialmente evaporado, ocorrendo uma poliesterificação, fixando e

distribuindo os cátions ao longo da cadeia orgânica e obtendo-se uma resina de cor marrom como observado na Figura 4.2.

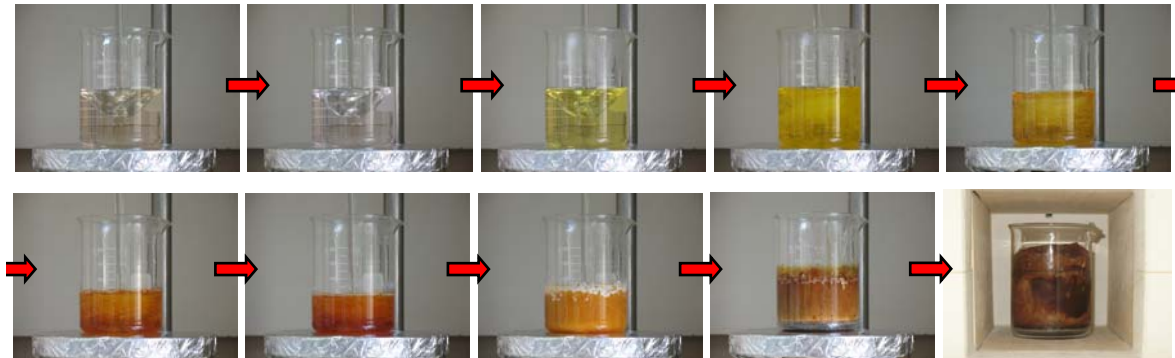


Figura 4.2 - Seqüência ilustrativa da síntese do LSM pela técnica dos citratos, observando a mudança de coloração no decorrer da síntese até a obtenção de um material resinoso.

A etapa seguinte consistiu na evaporação do nitrato residual e a de transformação da resina em pó de LSM, pré-calcinando o material resinoso à temperatura de 300 °C por 4 horas. Posteriormente os pós de LSM foram desaglomerados e homogeneizados em um almofariz de ágata, e calcinados em diferentes temperaturas a 700, 900 e 1100 °C ao ar por 4 horas para uma síntese completa da reação e eliminação do carbono residual. A Figura 4.3 é ilustrada as etapas de pré-calцинаção da resina, desaglomeração, homogeneização e calcinação para a formação do material sintetizado de LSM.



Figura 4.3 - Seqüência ilustrativa das etapas de pré-calцинаção da resina, desaglomeração, homogeneização e calcinação para a formação do material sintetizado de LSM.

A Figura 4.4 apresenta o fluxograma da metodologia para a síntese de pós de LSM.

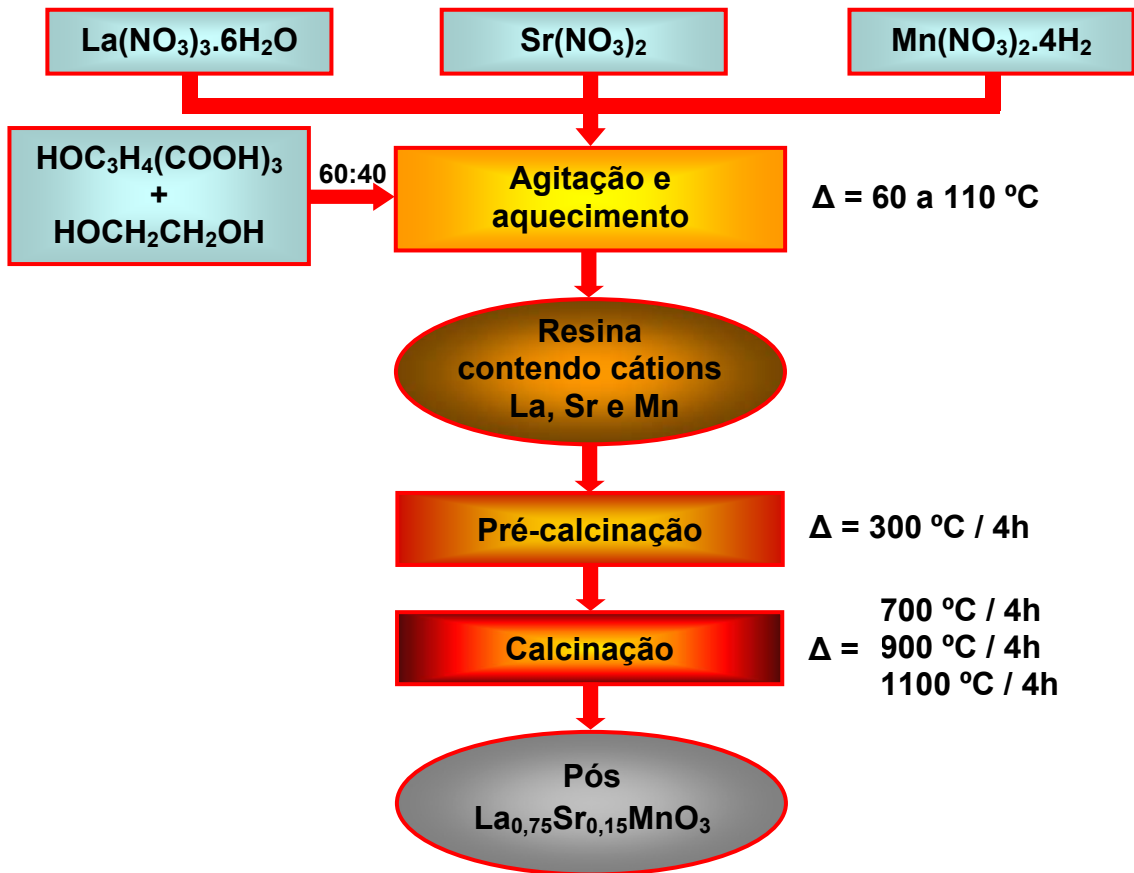


Figura 4.4 - Fluxograma da metodologia para síntese de pós de LSM.

A mistura de pós de $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ e $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ (LSM/YSZ) foram preparadas pela técnica de mistura de sólidos ⁽³⁹⁾, obtidos pela mistura dos pós de LSM (sintetizado pela técnica dos citratos) com pós de YSZ (*Tosoh Corporation, Tokyo, Japan*). A mistura dos pós cerâmicos ocorreu em um moinho atritor por 4 horas em meio orgânico (álcool isopropílico) nas seguintes proporções mássicas de 50% LSM e 50% YSZ e posterior secagem a temperatura de 60 °C ⁽⁴⁰⁾. A Figura 4.5 apresenta o fluxograma da metodologia para a síntese de pós de LSM/YSZ.

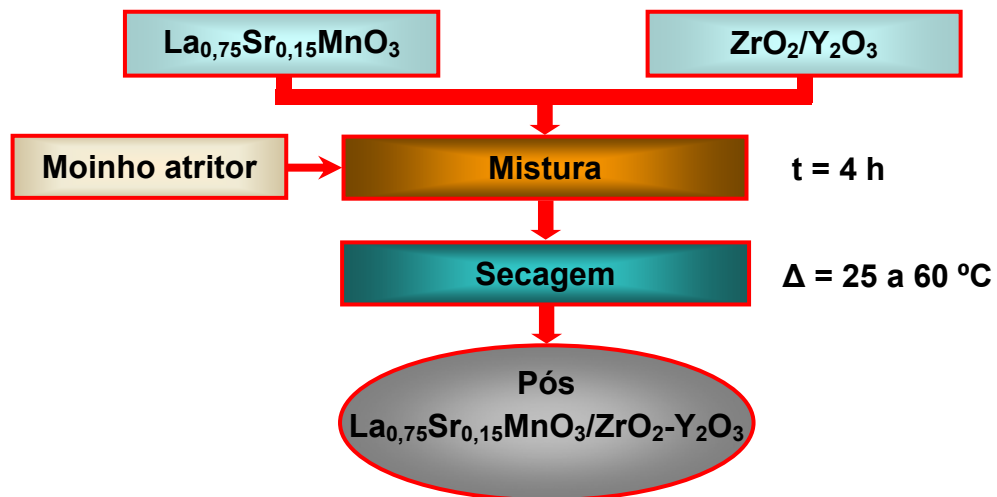


Figura 4.5 - Fluxograma da metodologia para o preparo de pós de LSM/YSZ.

Os pós de LSM/YSZ obtidos pela técnica de mistura de sólidos são mostrados na Figura 4.6. Os pós de LSM/YSZ apresentam partículas finas e de cor acinzentada, devido à cor dos pós de LSM ser preto e a dos pós de YSZ ser branca, indicando visualmente a obtenção do composto LSM/YSZ.



Figura 4.6 - Pós do composto LSM/YSZ obtido pela técnica de mistura de sólidos.

4.2.3. Condições experimentais para a preparação das suspensões de catodo LSM e catodo composto LSM/YSZ

O solvente utilizado para preparação de suspensões foi álcool etílico, devido à rápida secagem durante as deposições em várias camadas até a formação da espessura. O ligante utilizado foi etilcelulose (EC), de modo a aumentar a resistência dos filmes, evitando possíveis trincas durante secagem e sinterização. O dispersante utilizado foi polietilenoimina (PEI), para uma dispersão

dos pós de LSM nas suspensões orgânicas ^(41,42,43). As suspensões orgânicas foram conformadas pela técnica pulverização de pó úmido, utilizando um aerógrafo manual.

Os aditivos adicionados foram escolhidos de acordo com a literatura para este tipo de técnica de conformação para suspensões orgânicas.

A quantidade adequada de percentagem em massa para o PEI foi determinada pela técnica de separação de misturas por decantação, variando a concentração de PEI em suspensões de LSM, EC e álcool etílico. As suspensões com diferentes concentrações de PEI foram mantidas em repouso por vários dias, e na seqüência observadas a olho nu, como mostra a Figura 4.7. As concentrações percentuais de PEI foram variadas de 0,4% a 3,2%, conforme mencionadas na Figura 4.7. Em tais amostras pode-se observar as partículas em suspensões e a seleção da concentração de PEI se deu para amostra que apresentou maior estabilidade das partículas dispersas nas suspensões em função do tempo e com melhor distribuição homogênea das mesmas. Portanto, a amostra escolhida foi aquela com concentração de 0,8% em massa de PEI.

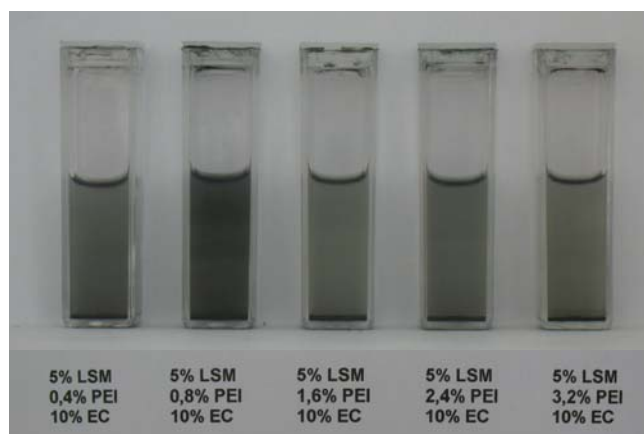


Figura 4.7 - Estabilidade da variação de concentração percentual em massa de PEI observadas pela técnica de decantação.

A concentração de EC foi estabelecida com base nos dados da literatura ^(85,86), pois a concentração de 10 % em massa de ligante de EC foi suficiente para evitar trincas durante a secagem e sinterização. Suspensões sem o ligante EC e com excesso de ligante (50 % em massa de EC) também foram avaliadas experimentalmente; sendo que, nas deposições das suspensões sem o

ligante ocorreu o aparecimento de trincas nos filmes formados após a secagem; conseqüentemente, prejudicando a etapa de sinterização. As suspensões com o excesso de ligante (50% em massa), não houve aparecimento de trincas tanto na secagem dos filmes depositados como na etapa de sinterização, não sendo necessário adicioná-lo em excesso, pois verificou-se que a concentração de 10% em massa de EC é a percentagem adequada na preparação de suspensões.

Para a determinação da concentração de sólidos nas suspensões, foram preparadas suspensões variando a concentração de sólidos a 5%, 10% e 20% em massa de LSM. Neste ensaio, as suspensões continham 0,8% de polietilenoimina (PEI), 10% de etilcelulose (EC) e álcool etílico. A suspensão com 10% de concentração de sólidos foi a adequada, pois a suspensão com 5% de concentração de sólidos apresentou um filme com espessura mais fina para o mesmo número de deposições para formação do filme cerâmico de LSM, como pode ser observado por microscopia eletrônica de varredura da seção transversal das camadas de LSM (Figura 4.8). Para a suspensão com 20% de concentração de sólidos, não foi possível finalizar a aplicação das camadas, pois ocorreu entupimento na saída do bocal do aerógrafo, desta forma, impossibilitando a escolha desta concentração para a obtenção de espessura desejada de filmes de LSM.

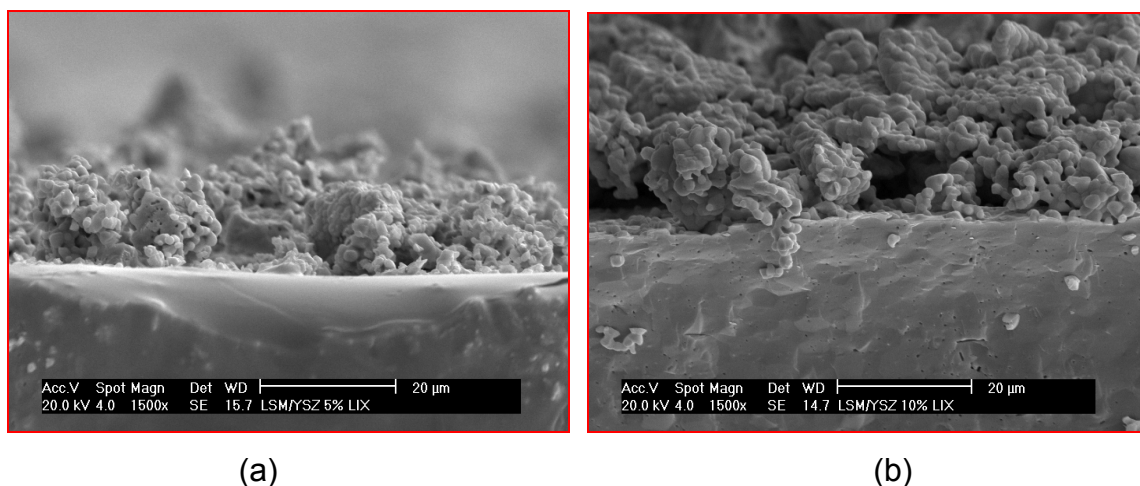


Figura 4.8 - Micrografias das seções transversais obtidas por MEV dos filmes de LSM preparadas com suspensões orgânicas a 5% de concentração de sólidos (a) e a 10% de concentração de sólidos (b).

Para preparação das meia-células, verificou-se que a presença do dispersante PEI não era perceptível a olho nu como mostra o experimento por decantação das suspensões sem e com o dispersante PEI, na Figura 4.9. Ambas as suspensões observadas visualmente apresentaram o mesmo comportamento, ou seja, apresentaram de forma semelhante as partículas dispersas nas suspensões e com a mesma distribuição das partículas. Neste sentido afim de minimizar os custos envolvidos na etapa de processamento optou-se em eliminar a adição do dispersante PEI para a confecção das meia-células catodo/eletrólito.



Figura 4.9 - Estabilidade das suspensões sem e com o dispersante PEI observadas pela técnica de decantação.

Por fim, as suspensões de LSM e LSM/YSZ foram otimizadas para o estudo das meia-células catodo/eletrólito com a composição de 10% de concentração de sólidos (LSM e/ou LSM/YSZ), 10% de etilcelulose e álcool etílico. Para a preparação destas suspensões orgânicas, os valores de percentagem de concentração de sólidos é em relação ao solvente álcool etílico e a percentagem de etilcelulose é em relação a concentração de sólidos.

Inicialmente os pós foram adicionados ao solvente, e então o ligante adicionado. A suspensão foi misturada com uma baqueta de vidro com o auxílio de um ultra-som. Após dissolver todo o ligante, a suspensão foi homogeneizada utilizando um homogeneizador (*IKA*), durante 30 s a uma velocidade de 7000 rpm. Assim, a suspensão foi preparada para ser utilizada no aerógrafo.

4.2.4. Conformação pela técnica pulverização de pó úmido

No presente trabalho, para a conformação de suspensões orgânicas pela técnica pulverização de pó úmido foi utilizado um aerógrafo manual de dupla ação (Lince, modelo AL3), cuja pulverização é realizada com alimentação da suspensão por gravidade e compressor de ar (Schulz, modelo Twister).

O equipamento aerógrafo possui um diagrama da seção transversal, conforme observado na Figura 4.10. As suspensões foram pulverizadas alimentando-as até um bocal com abertura de 2 mm de diâmetro, a uma distância do substrato de 200 mm e injetando uma pressão do ar comprimido de 100.000 Pa.

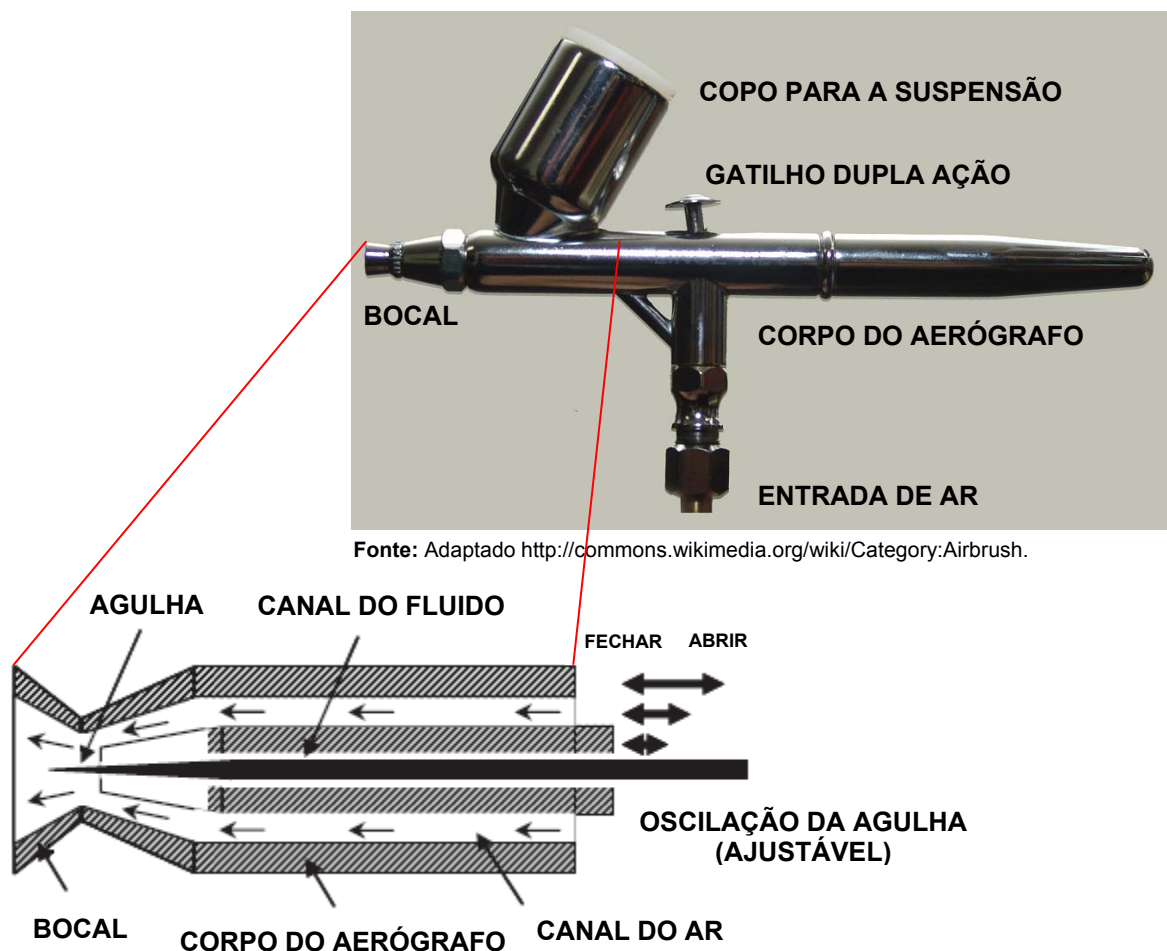
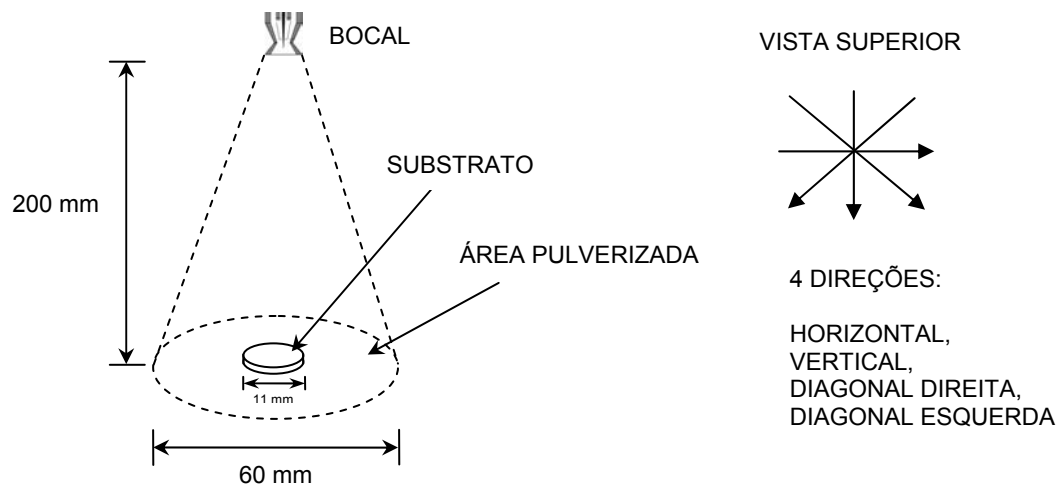


Figura 4.10 - Equipamento aerógrafo e um diagrama da seção transversal.

Durante a aplicação da suspensão sobre o substrato, o aerógrafo foi posicionado horizontalmente com o bocal voltado para baixo, a distância entre o bocal e o substrato de aproximadamente 200 mm. A distância foi também um dos parâmetros investigado experimentalmente, visto que é importante a obtenção com espessura desejada de filme, sem muita perda da suspensão e melhor distribuição da névoa constituída de suspensão e ar.

Para a formação do filme cerâmico de LSM/YSZ foram estabelecidas deposições de 2 camadas, enquanto que para o filme LSM foram depositadas 15 camadas. Cada camada foi conformada realizando a deposição em 4 direções diferentes do aerógrafo em relação ao plano (horizontal, vertical, diagonais direita e esquerda) com etapas intermediárias de secagem, afim de obter a espessura desejada na faixa de micrômetros.

Na Figura 4.11 é apresentada uma esquematização da distância entre o bocal do aerógrafo e o substrato e as diferentes direções aplicadas para a formação de cada camada.



FONTE: Adaptado ref. OISHI, N.; YOO, Y.; DAVIDSON, I., 2007.

Figura 4.11 - Esquematização da distância entre o bocal e o substrato e as direções estabelecidas para a formação de cada camada.

Duas meia-células foram preparadas, uma contendo o substrato YSZ com filme fino de catodo LSM, e outra contendo o substrato YSZ com filmes finos de catodo composto LSM/YSZ e catodo LSM. Os filmes finos formados foram submetidos à secagem e à sinterização com taxa de aquecimento 3 °C/min até 500 °C e 5°C/min até 1200 °C por 2 horas.

A Figura 4.12 estão apresentadas as etapas envolvidas no processamento cerâmico para a conformação das meia-células.

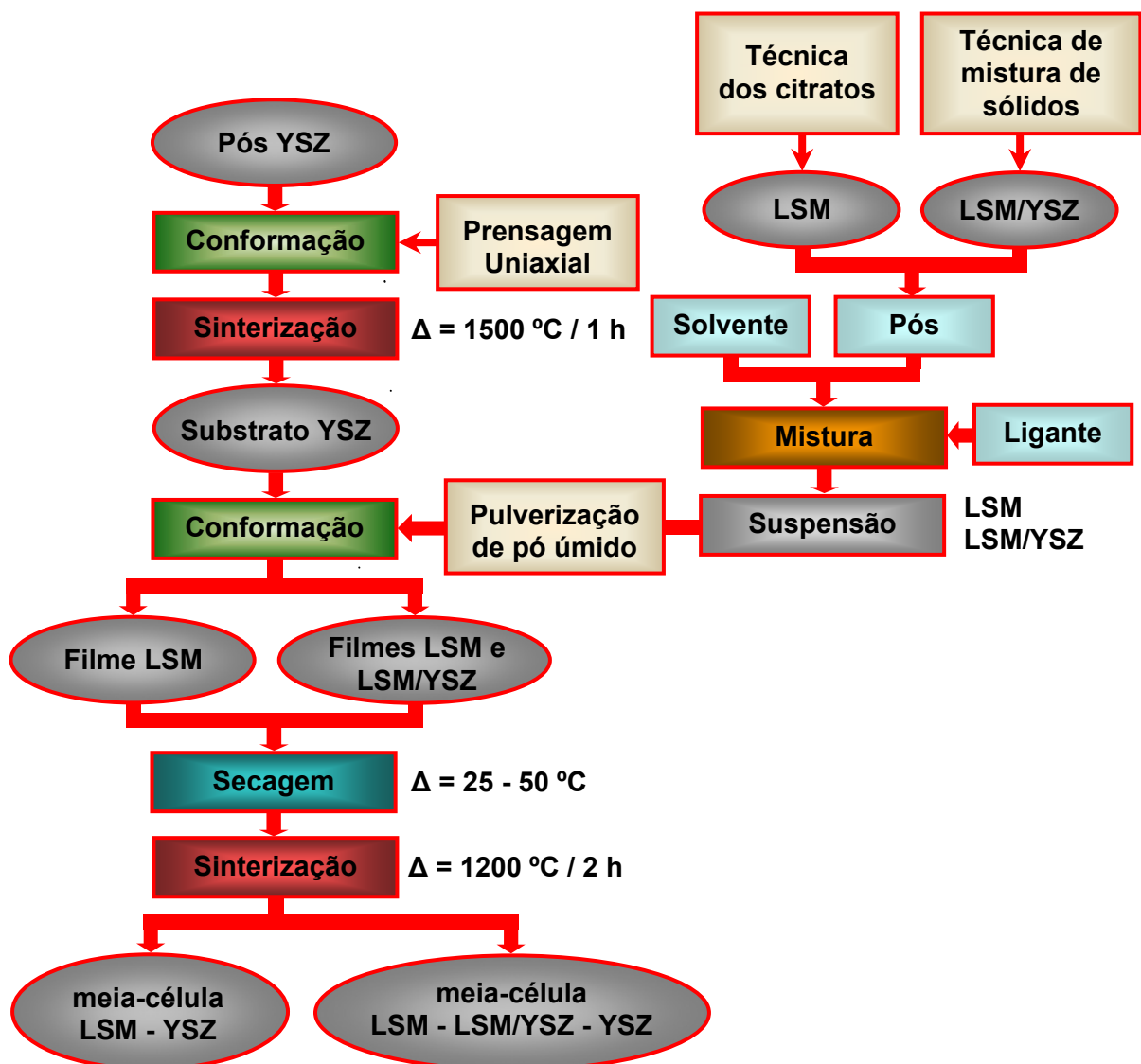


Figura 4.12 - Etapas envolvidas no processamento cerâmico das meia-células de LSM - YSZ e LSM - LSM/YSZ - YSZ.

As superfícies dos filmes de LSM e LSM/YSZ sobre substrato de YSZ e a seção transversal da meia-célula LSM - LSM/YSZ - YSZ são observadas na Figura 4.13.

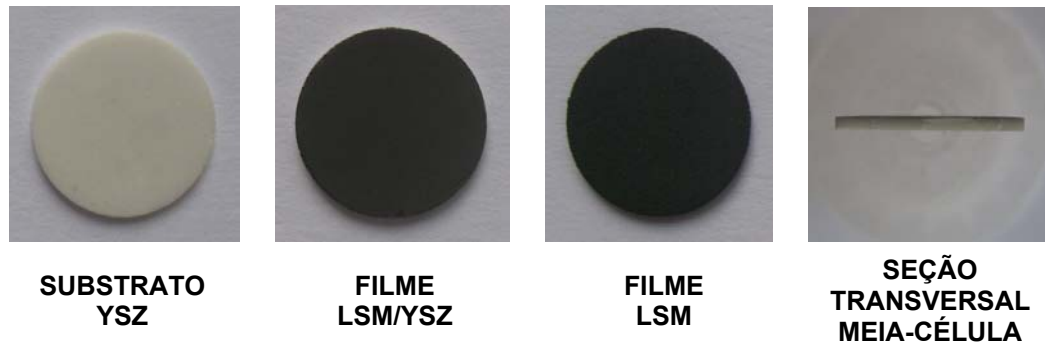


Figura 4.13 - Superfícies dos filmes e substrato e seção transversal da meia-célula LSM - LSM/YSZ - YSZ.

Os pós sintetizados foram caracterizados, empregando-se as seguintes técnicas: análises termogravimétrica e térmica diferencial, cromatografia de absorção gasosa, fluorescência de raios X por energia dispersiva, granulometria por espalhamento de feixe de laser utilizando o *software ZetaPlus Particle Sizing*, adsorção gasosa - BET, picnometria por gás hélio, dilatométrica, difratometria de raios X com refinamento pelo método de Rietveld e microscopia eletrônica de varredura.

As suspensões foram caracterizadas por reometria e os filmes a verde por análise termogravimétrica e difratometria de raios X.

As meia-células foram caracterizadas por difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva de raios X e espectroscopia de impedância eletroquímica.

4.2.5. Preparação da célula unitária catodo LSM / eletrólito YSZ / anodo de platina e eletrodo de referência de platina para caracterização eletroquímica

As células unitárias confeccionadas para a caracterização eletroquímica do catodo LSM e do catodo LSM + catodo composto LSM/YSZ pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, apresentaram uma área

geométrica de $0,35 \text{ cm}^2$ de catodo e anodo, tendo como substrato o eletrólito de YSZ.

O procedimento da deposição dos catodos foi conforme mencionado anteriormente e a deposição do anodo de platina foi realizada manualmente, utilizando uma pasta de platina. O eletrodo de referência foi confeccionado com fios de platina e pasta de platina ao redor da célula unitária.

A célula unitária com o eletrodo de referência de platina é ilustrada na Figura 4.14.

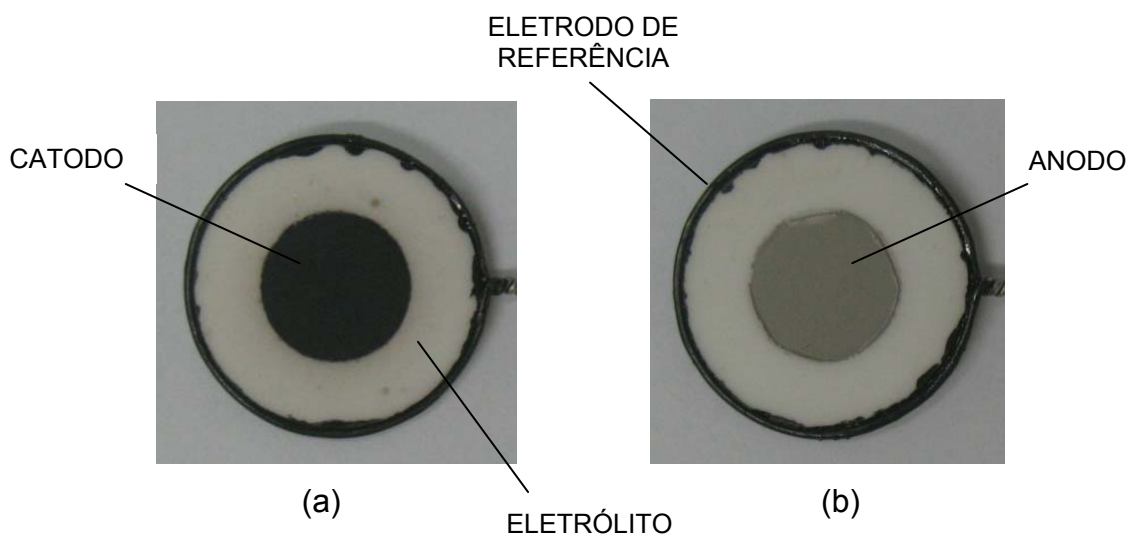


Figura 4.14 - Célula unitária no lado catódico (a) e no lado anódico (b) com eletrodo de referência de platina.

4.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A caracterização dos pós sintetizados, das suspensões e das meia-células sinterizadas foram realizadas por diversas técnicas de análise. São apresentadas a seguir as técnicas e as condições de análise utilizadas neste trabalho.

➤ **Análise Térmica Diferencial (ATD) e Análise Termogravimétrica (ATG)**

As análises térmicas diferenciais (ATD) são utilizadas para acompanhar as transformações químicas e físicas que ocorrem em uma amostra com o aumento de temperatura. Por esta técnica foi possível verificar a

temperatura em que ocorreram fenômenos como: transformações de estrutura, reações que envolvem liberação ou absorção de energia contida nestas reações químicas, transformações de fase, mudanças de estado, desprendimento de gases e aparecimento de fases líquidas. Esta técnica consiste em aquecer um material juntamente com esse padrão, a uma taxa constante, registrando-se pequenas variações de energia medidas por termopares entre este e a amostra analisada, em função das variações de temperatura ⁽⁸⁷⁾. Na análise térmica diferencial (ATD) é observada uma diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência, ocasionadas por reações endotérmicas e exotérmicas conseqüentes da variação de temperatura ⁽⁸⁸⁾.

Na análise termogravimétrica (ATG) é verificada a variação de perda ou ganho de massa de uma substância em função da temperatura, decorrentes de processos de oxidação, redução e outros ⁽⁸⁸⁾.

As duas análises podem ser realizadas simultaneamente no mesmo equipamento, com ou sem controle de atmosfera. O gráfico obtido registra as variações de energia (ATD) e de massa (ATG), com a temperatura e a velocidade de aquecimento. As transformações endotérmicas ou exotérmicas são registradas como deflexões em sentidos opostos na curva. Sendo por exemplo, caracterizadas como endotérmicas, as reações de decomposição, dissociação gasosa e outras; e exotérmicas, as oxidações, cristalizações, algumas transformações cristalinas e outras ⁽⁸⁷⁾.

As análises termogravimétrica e térmica diferencial da resina LSM foi obtida em um equipamento marca *Setaram Instrumentation*, modelo *Labsys S60/51935*. O material de referência utilizado é alumina, com velocidade de aquecimento de 10 °C/min, a temperatura de até 1200 °C e fluxo de ar sintético.

As análises termogravimétrica e térmica diferencial dos filmes de LSM e LSM/YSZ a verde foram feitas num equipamento marca *Netzsch*, modelo *STA 409C*. O material de referência utilizado é alumina, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, a temperatura de até 1200 °C sob fluxo de ar sintético.

➤ **Absorção Gasosa (LECO)**

Na análise por absorção gasosa, o teor de carbono residual nos materiais é determinado utilizando-se o princípio analítico de absorção da radiação infravermelha. Este princípio ocorre em duas etapas, onde ocorre à extração dos gases do material sob atmosfera de oxigênio, na forma de CO e CO₂ em forno de radiofrequência, e a identificação analítica destes gases em uma célula de infravermelho (detector). Nos materiais analisados são utilizados aceleradores para auxiliar a combustão no forno de indução, diminuindo o ponto de fusão. O teor de carbono é analisado na faixa de ppm, tendo um limite mínimo de detecção de 0,5 ppm e desvio padrão de 10 % ^(89,90).

Os teores de carbono residuais dos pós das amostras LSM 700, LSM 900 e LSM 1100 foram obtidos em um cromatógrafo marca *LECO*, modelo *CS 400*. O cadinho utilizado para queima do material é alumina e o acelerador fundente é uma mistura de tungstênio/estanho.

➤ **Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX-EDS)**

O espectrômetro de fluorescência de raios X (FRX) utiliza sinais de raios X (feixe primário) para excitar um material desconhecido. Os elementos individuais presentes no material emitem seus raios X característicos (fluorescentes), que são detectados pelo equipamento e determinados qualitativamente e quantitativamente os elementos presentes no material.

A FRX por energia dispersiva, conhecida como EDS, mostra que os raios X são detectados através de um detector (semicondutor), o qual permite análises simultâneas multi-elementar, possibilitando uma análise extremamente rápida, mesmo na faixa de ppm. As análises ao ar são possíveis, devido à pequena distância entre o material e o detector, e desta forma, a grande maioria dos materiais pode ser medida sem a necessidade de vácuo ^(91,92).

As composições químicas dos pós de LSM 700, LSM 900, LSM 1100 e LSM/YSZ foram obtidas em um espectrômetro marca *Shimadzu*, modelo *EDX 900HS*. As amostras foram condicionadas em porta amostra de teflon e polipropileno sob atmosfera a vácuo.

➤ Espalhamento de Feixe de Laser (Zetâmetro)

A análise granulométrica por espalhamento laser permite determinar a distribuição dos diâmetros médios de partículas utilizando os fenômenos de difração e a de difusão de um feixe de laser ao atravessar o meio onde se encontram as partículas em suspensão ⁽⁹³⁾. O laser apresenta uma potência de 15 mW, possibilitando tempo de medidas tipicamente de 1 a 2 minutos ⁽⁹⁴⁾.

A distribuição dos diâmetros médios das partículas das amostras LSM 700, LSM 900, LSM 1100 e LSM/YSZ foram obtidos em um analisador de potencial zeta (zetâmetro) marca *Brookhaven*, modelo *ZetaPALS (Phase Analysis Light Scattering)*. As suspensões orgânicas diluídas na faixa de 0,0001% a 1% em volume a temperatura ambiente foram dispersas em ultra-som e analisadas utilizando o *software Mas Option/ZetaPlus Particle Sizing*.

➤ Área de superfície específica (BET)

A medida da área de superfície específica de um sólido, teoria proposta por BRUNAUER, EMMETT, TELLER ⁽⁹⁵⁾, conhecida como *BET*, descreve a adsorção física dos gases em superfícies sólidas. As forças ativas na condensação das moléculas de gases já adsorvidas em uma camada são as responsáveis pela energia de ligação entre as múltiplas camadas adsorvidas. O aumento da adsorção física dos gases nos sólidos ocorre com a diminuição da temperatura e com o aumento da pressão. As amostras são aquecidas para eliminação da umidade e posteriormente resfriadas, e alimentadas pelo gás a ser adsorvido a uma temperatura fixa e pressão parcial variável. Os dados das curvas de adsorção são tratados e analisados para a determinação da área de superfície específica ^(96,97).

A partir do valor da área de superfície específica obtido é possível a determinação do tamanho médio das partículas do material utilizando a equação 4.1 ⁽⁹⁸⁾ que considera a morfologia das partículas esféricas.

$$D = 6 / (\rho \cdot S) \quad (4.1)$$

Onde:

D = diâmetro médio da partícula (μm);

ρ = densidade teórica do material (g/cm^3);

S = área específica da partícula (m^2/g).

As áreas de superfície específica para os pós LSM 700, LSM 900, LSM 1100 e LSM/YSZ foram obtidas em um equipamento marca *Micromeritics*, modelo *ASAP 2010*. As amostras de aproximadamente 1,0 g foram aquecidas à temperatura de 300 °C para eliminação da umidade e utilizado nitrogênio como gás de adsorção.

➤ **Picnometria por Gás Hélio**

A análise por picnometria por gás hélio consiste na obtenção do volume de um sólido pela redução do fluxo de gás em uma câmara de medida, causada pela presença de um sólido. O gás hélio penetra nas superfícies irregulares e nos poros, onde o volume obtido e massa determinada permitem o cálculo da densidade real de um sólido ⁽⁹⁹⁾.

As densidades reais determinados por picnometria por gás hélio, para os pós LSM 700, LSM 900, LSM 1100 e LSM/YSZ foram obtidas em um picnômetro marca *Micromeritics*, modelo *1330*.

➤ **Método Hidrostático: Princípio de Arquimedes**

O princípio de Arquimedes afirma que um corpo imerso em um fluido sofre a ação de duas forças, peso e empuxo, cuja intensidade do empuxo é igual e contrária ao peso do fluido deslocado pelo corpo ⁽¹⁰⁰⁾. Por este método, o material sinterizado é imerso em um líquido fervente durante um tempo suficiente para que o mesmo penetre nas superfícies irregulares e regiões em espaços abertos, como poros abertos. O cálculo da densidade hidrostática do material é obtido pela equação 4.2.

$$\rho_H = (M_s \cdot \rho_L) / (M_u - M_i) \quad (4.2)$$

Onde:

ρ_H = densidade do material (g/cm^3);

M_s = massa seca (g);

ρ_L = densidade do líquido na temperatura medida (g/cm^3);

M_u = massa úmida (g);

M_i = massa imersa (g).

As densidades hidrostáticas aparentes das cerâmicas de YSZ foram obtidas em uma balança marca *Mettler Toledo*, modelo *AG 204* com precisão de 10^{-4} g. As amostras foram colocadas em água destilada em ebulição durante 2 horas; e resfriadas a temperatura ambiente. Na seqüência, foram feitas as medidas das massas úmida e imersa; e da temperatura da água destilada. A medida da massa seca é realizada após a secagem na estufa a $100\text{ }^\circ\text{C}$ e resfriadas em um dessecador.

➤ **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) / Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (EDS)**

O princípio de funcionamento do microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste na emissão de um feixe de elétrons entre o catodo e o anodo, provocando uma diferença de potencial (0,5 a 30 kV), que permite a aceleração dos elétrons e aquecimento do filamento. O catodo do filamento do microscópio atrai fortemente os elétrons gerados e resultando numa aceleração destes. A correção do percurso dos feixes de elétrons é realizada pelas lentes condensadoras e “varrem” a superfície da amostra contida em uma câmara sob vácuo. A interação dos feixes de elétrons com a superfície do material promovem a emissão de elétrons secundários, retroespalhados, *Auger*, catodoluminescência, raios X característicos e fótons. Os elétrons secundários e os retroespalhados são os sinais mais utilizados para a formação de imagem no microscópio eletrônico de varredura ^(101,102). O MEV é um equipamento capaz de produzir imagens de alta resolução, da ordem de até 300.000 vezes e permite a obtenção de resultados tanto estruturais como químicos.

A espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) consiste na emissão de feixe de elétrons incidente sobre uma amostra, os elétrons mais

externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-x. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar e identificar quais os elementos químicos estão presentes no momento que amostra está sendo observado. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição em amostras de tamanhos muito reduzidos ($< 5 \mu\text{m}$), permitindo uma análise quase que pontual. A EDS, além da imediata identificação dos elementos químicos presentes, permite o mapeamento da distribuição de elementos químicos na amostra, gerando mapas composicionais de elementos desejados ⁽¹⁰³⁾.

As imagens observadas dos pós LSM 700, LSM 900, LSM 1100 e LSM/YSZ, e das meia-células LSM - YSZ e LSM - LSM/YSZ - YSZ foram obtidas pelo microscópio marca *Philips*, modelo *XL 30*. Na preparação das amostras para o MEV, os pós e as meia-células foram depositados sobre as portas amostras de alumínio.

Nos pós, inicialmente foi feita uma dispersão do material em acetona utilizando um ultra-som. Uma pequena alíquota foi retirada da suspensão e depositada sobre as portas amostras. Após a secagem da suspensão sobre o porta amostra, foi aplicado um recobrimento de ouro por *sputtering* e levado ao MEV para observação do tamanho e a forma das partículas e/ou aglomerados.

Para a avaliação das superfícies e da seção transversal fraturadas, as meia-células foram fixas com fita adesiva e com cola de prata na porta amostra e levadas ao MEV/EDS para observação quanto à porosidade, espessura e identificação dos elementos químicos presentes.

As meia-células fraturadas foram também embutidas em resina, desbastadas em lixas de carvão de silício, polidas com pastas de diamante de granulometria 6 e 1 μm . Após o polimento foram tratadas termicamente e observadas em um MEV para avaliação da homogeneidade, porosidade e tamanho médio de grãos.

O recobrimento com ouro pela técnica de *sputtering* em plasma de argônio foi também utilizado para todas as amostras analisadas no MEV e

recobrimento com carbono para as amostras analisadas por EDS, evitando interferência durante a identificação dos elementos químicos.

➤ **Difratometria de Raios X (DRX) e Refinamento pelo Método de Rietveld**

Na análise por difratometria de raios X (DRX) são possíveis as identificações e as quantificações das fases cristalinas, as verificações das estruturas cristalinas, dos parâmetros de rede das celas unitárias de soluções sólidas e determinação do tamanho médio de cristalito do material. Esta técnica detecta o feixe de raios X difratado após a incidência sobre o material. No reticulado cristalino, onde os átomos estão regularmente espaçados e a radiação incidente tendo o comprimento de onda da ordem destes espaços, ocorrerá a difração desta radiação. O feixe difratado pelos átomos no reticulado cristalino, nos planos cristalográficos deve seguir a Lei de *Bragg*, que é representado pela equação 4.3 ^(88,104).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (4.3)$$

Onde:

n = número inteiro de comprimento de onda;

λ = comprimento de onda da radiação incidente;

d = distância interplanar entre dois planos adjacentes;

θ = ângulo de incidência da radiação.

Os difratogramas dos pós LSM 700, LSM 900, LSM 1100 e LSM/YSZ, e das meia-células LSM - YSZ e LSM - LSM/YSZ - YSZ foram obtidos num difratômetro marca *Rigaku*, modelo *Multiflex* e *DMAX2000*. As amostras na forma de pó e de pastilha de meia-célula sinterizada foram analisadas utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$, na faixa angular de 2θ de 20° a 120° e passo de varredura de $0,02^\circ$ para os pós, e faixa angular de 2θ de 20° a 80° e passo de varredura de $0,02^\circ$ para as meia-células.

O método de Rietveld é uma técnica de refinamento que consiste em realizar ajuste em um padrão de difração da amostra a ser obtida em um processo de varredura passo a passo. O refinamento é simultâneo com os fatores instrumentais e os parâmetros estruturais característicos como parâmetros de

rede, posições atômicas, tamanho de cristalito e outros ^(105,106). O refinamento pelo método de Rietveld foi utilizado para os pós LSM 700, LSM 900, LSM 1100 e LSM/YSZ.

O programa utilizado para o refinamento foi o GSAS (*General Structure Analysis System*) e para a identificação das fases presentes e suas respectivas estruturas foram utilizados os bancos de dados ICSD-2005 (*Inorganic Crystal Structure Database*) e o PDF2-2003 (*Powder Diffraction File*).

➤ Dilatometria

Na dilatometria são medidas as variações das dimensões (expansão e retração) de uma amostra em função da temperatura. O aumento da amplitude vibracional entre os átomos da amostra na temperatura medida faz com que ocorram estas variações das dimensões, na qual é determinada pela força de ligação e pelo arranjo atômico do material ⁽¹⁰⁷⁾.

As análises dilatométricas foram realizadas para as amostras LSM 700, LSM 900, LSM 1100, LSM/YSZ e YSZ em um dilatômetro marca *Setaram Instrumentation*, modelo *Labsys S60/51935*. As amostras foram confeccionadas na forma de cilindros por prensagem uniaxial, com dimensões de 5 mm de diâmetro por 5 mm de comprimento e analisadas com velocidade de aquecimento de 5 °C/min, a temperatura de até 1350 °C, a fluxo de ar sintético e velocidade de resfriamento de 20 °C/min.

➤ Reometria

Na análise por reometria foi possível estudar o comportamento reológico das suspensões em reômetros rotativos, que podem operar nos modos de velocidade e tensão controlada ^(12,108).

As medidas das suspensões são analisadas em um sensor duplo cone, que abrange uma grande variação na taxa de cisalhamento, entre 0,006 a 9000 s⁻¹ e valores de viscosidade na faixa de 1 a 50000 m Pa.s ^(12,108).

As curvas de viscosidade e de fluxo das suspensões LSM 1100 e LSM/YSZ YSZ foram obtidos no reômetro marca *HAAKE*, modelo *RS600*. As suspensões de LSM e LSM/YSZ foram caracterizadas no modo de velocidade

controlada, com velocidade de cisalhamento de 0 a 1000 s⁻¹, mantendo a uma temperatura constante de 25 °C.

➤ **Espectroscopia de Impedância eletroquímica (EIE)**

A análise por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) consiste em uma aplicação de um potencial alternado de baixa amplitude (2 a 10 mV) entre dois pólos constituído no material e a corrente que passa através dela é medida. A magnitude da corrente resultante e a variação no ângulo de fase Φ (ângulo dos vetores de impedância) são medidas em função da frequência, que pode variar de 10⁻² a 10⁶ Hz, dependendo do material ^(33,109).

A impedância é expressa em termos de magnitude (Z_0) e um ângulo de fase (Φ), a qual em função da frequência angular (Z_w) pode ser representada em termos de coordenada cartesianas conforme a equação abaixo.

$$Z_{(w)} = \text{Re}Z + j \text{Im}Z \quad (4.4)$$

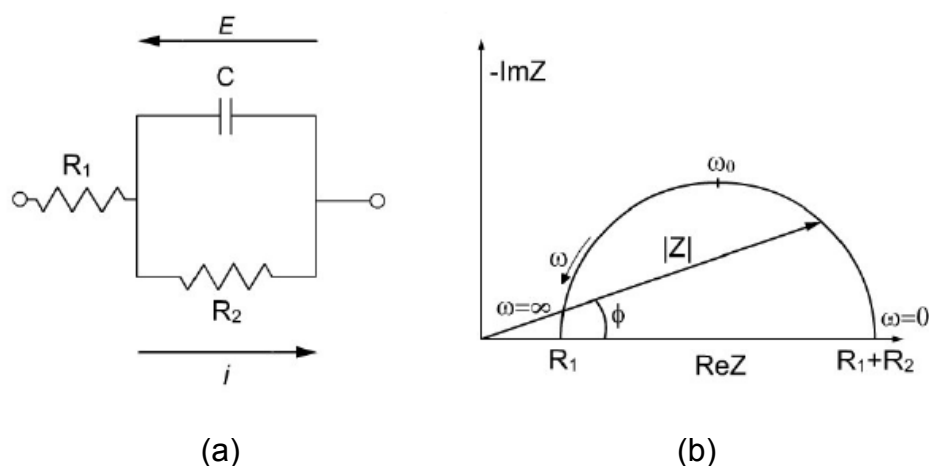
Onde:

$\text{Re}Z (Z'')$ = parte real da impedância;

$\text{Im}Z (Z')$ = parte imaginária da impedância.

Na EIE, um diagrama de impedância consiste na representação da parte imaginária Z'' em função da parte real Z' , conhecido como Diagrama de Nyquist. Neste diagrama, o eixo y é negativo e cada ponto no gráfico é a impedância a uma dada frequência. No gráfico, os valores de frequências de baixa para as mais altas vão da direita para a esquerda.

Na Figura 4.15 é apresentada um exemplo de um circuito elétrico com seu diagrama de Nyquist, de um resistor R_1 em série com um capacitor C em paralelo com um resistor R_2 .



FONTE: PEREIRA, T.J. 2007.

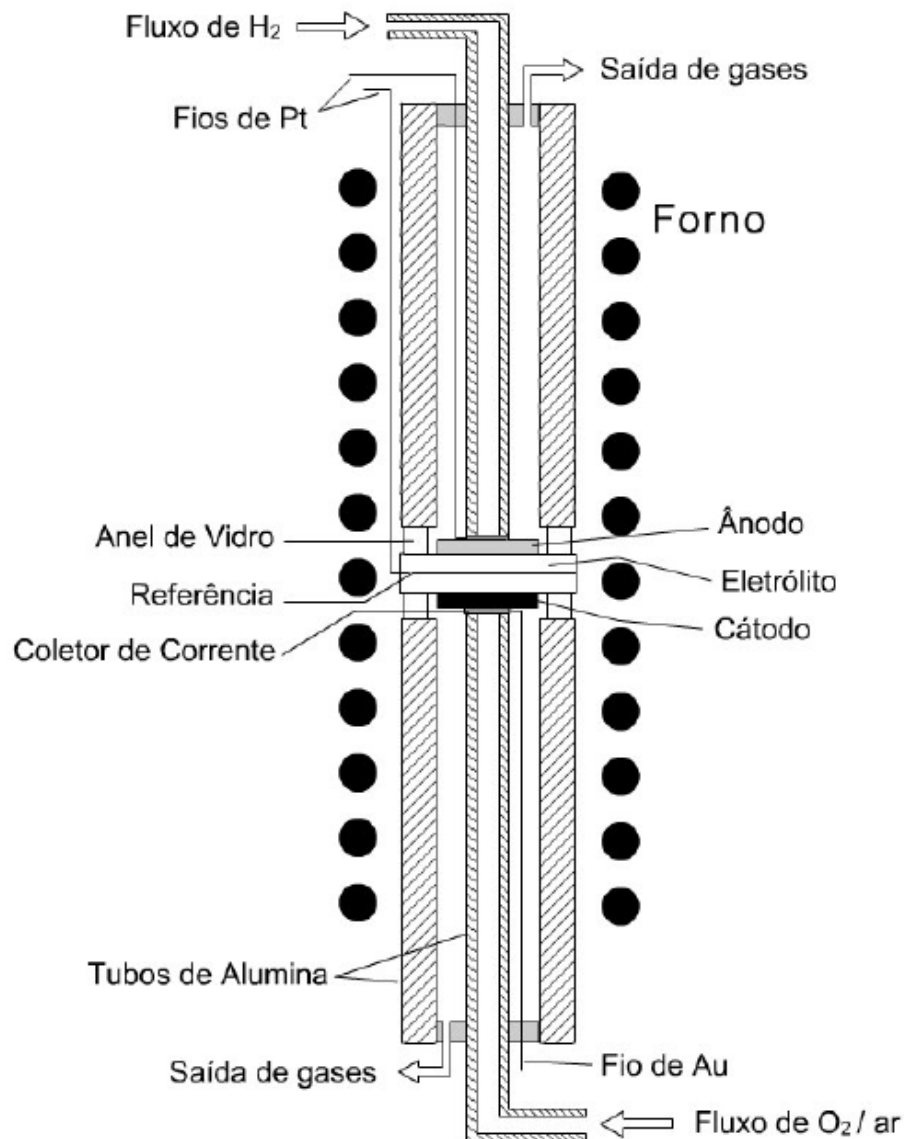
Figura 4.15 - Representação de um circuito elétrico (a) e o diagrama de Nyquist (b) correspondente.

As medidas eletroquímicas das células unitárias foram realizadas em um sistema construído no Laboratório do Departamento de Química e Bioquímica do Instituto de Biociências da UNESP/Botucatu, conforme Figura 4.16.

O sistema é composto por um forno cilíndrico bipartido de parede dupla em aço de 20 cm de diâmetro e 30 cm de comprimento com resistências Kanthal DS de 1,2 mm de diâmetro espiraladas e embutidas numa luva refratária marca Minerfund⁽³³⁾.

O controle de temperatura foi feito por um controlador marca *Flyever*, modelo *FE50RP* com *relay* de estado sólido *RSDA/25A/660VLDC* da marca *Eurotherm*.

O fluxo dos gases foram controlados a $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ por um controlador de vazão de gás marca *MKS*, com auxílio de válvulas de agulha marca Parker e um bolhometro.



FONTE: PEREIRA, T.J. 2007.

Figura 4.16 - Representação esquemática do sistema para caracterização eletroquímica das células unitárias.

Para a vedação na célula unitária nos compartimentos do catodo e do anodo, foram colocados em cada face, anéis de vidro Pyrex (selante) com um diâmetro igual ao dos tubos de alumina e da célula unitária. A célula unitária com os selantes vítreos foram colocadas entre os tubos de alumina de igual diâmetro, na qual existe no interior destes tubos, os tubos de alumina da condução dos gases com os contato elétrico.

O eletrodo de referência de platina ficou em contato com o ar, sendo todos os potenciais expressos em relação ao eletrodo de referência de ar. O contato elétrico da célula unitária com a interface de medidas (potenciostato/galvanostato *Radiometer Copenhagen PGZ 301 Voltab*) foi feito por fios de ouro no eletrodo de trabalho (catodo) e fios de platina no contra-eletrodo (anodo).

A caracterização eletroquímica da RRO foi realizada mediante levantamento de curvas de polarização e impedância eletroquímica na temperatura de 1000 °C. As medidas de polarização foram feitas no intervalo entre o potencial de circuito aberto (OCP) e -700 mV, em relação ao eletrodo de referência de ar, com um passo de 15 mV. Os dados de corrente a cada potencial foram registrados após um período de espera de 20 segundos para a estabilização. As medidas entre OCP e -700 mV foram repetidas até não observar mais variações na corrente. As medidas de impedância foram feitas no intervalo de frequência de 10^5 a 10^{-1} Hz nos potenciais utilizados nas medidas de polarização. Aplicou-se um sinal senoidal de amplitude de 10 mV sobre o potencial aplicado com um tempo de integração de 1 segundo. Adotou-se a estabilização por 120 segundos como critério de estabilidade.

Os dados da espectroscopia de impedância foram utilizados tanto para fazer a correção de queda ôhmica dos dados de polarização bem como para investigar os parâmetros que contribuem para a resistência interna da célula no lado catódico correspondente ao matéria estudo de LSM e LSM/YSZ.

O programa *Zview* foi utilizado para a determinação das grandezas dos componentes resistivos e capacitivos, e para o ajuste (*fitting*) do espectro do circuito elétrico equivalente proposto com o espectro obtido experimentalmente, fornecendo valores característicos mais adequados.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. ESTUDOS DE SÍNTESE

5.1.1. Decomposição dos Precursores

Para as análises termogravimétrica (ATG) e térmica diferencial (ATD), utilizou-se a resina (gel polimérico) da síntese do LSM previamente seca a 90 °C. Em tais análises, as temperaturas utilizadas foram até 1200 °C, cujos resultados obtidos são observados na Figura 5.1.

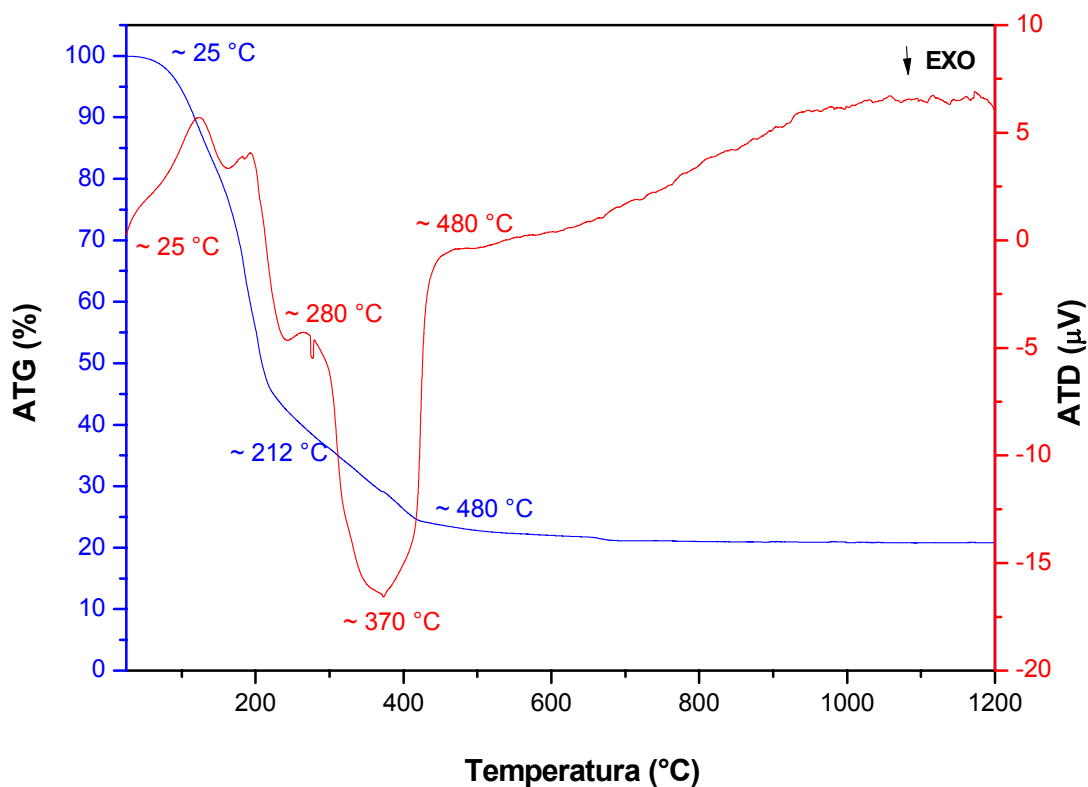


Figura 5.1 - Curvas da ATG e ATD da resina de LSM.

Na curva da ATG, verifica-se que na faixa de temperatura de ~ 25 a ~ 212 °C, uma perda acentuada de 51,7% de massa constituída de água livre e início da liberação de íons NO_2^- . Na faixa de temperatura de ~ 212 a ~ 480 °C, uma perda de massa 25,2 % em massa constituída da liberação de íons NO_2^- e de carbono na forma de CO_2 . A partir de 480 °C o composto mostrou-se estável.

As perdas de massas totalizam em torno de 76,9% em massa na faixa de ~ 25 a ~ 480 °C, que correspondem essencialmente em perda de materiais orgânicos e de íons NO_2^- . Segundo PARK *et al* ⁽¹¹⁰⁾, a liberação da água residual ocorre à temperatura aproximadamente de 127 °C e que a maior perda de massa ocorreu a 216 °C devido ao início da reação de combustão e seqüencialmente nas temperaturas de 297 e 524 °C, relacionada à queima do excesso de etilenoglicol e de outros precursores orgânicos.

Na curva da ATD, na faixa de temperatura de ~ 25 a ~ 280 °C ocorre à variação de energia liberada, devida à vaporização dos nitratos provenientes dos precursores, à combustão da matéria orgânica e à liberação do gás CO_2 . Conseqüentemente, na faixa de temperatura de ~ 280 a ~ 480 °C ocorre a formação da fase manganita ⁽⁶⁵⁾, com a cristalização do material na temperatura de ~ 370 °C, apresentado como pico exotérmico mais intenso na curva de ATD.

Com base nos resultados obtidos das análises térmicas desse material, definiu-se a temperatura de 300 °C para a calcinação da resina contendo os precursores de nitratos.

5.1.2. Caracterização dos Pós

➤ Teor de Carbono Residual

Realizou-se a análise do teor de carbono pela técnica de cromatografia de absorção gasosa devido aos compostos orgânicos presentes no ácido cítrico e etileno glicol, utilizados como reagentes na síntese dos pós de LSM. Na Tabela 5.1 estão apresentadas as percentagens de carbono residual nos compostos de LSM em diferentes temperaturas de calcinação a 700, 900 e 1100 °C por 4 horas, nomeados respectivamente de LSM 700, LSM 900 e LSM 1100.

Os resultados de determinação do teor de carbono apresentados nesta análise, mostram que quanto maior a temperatura de calcinação, menor é a quantidade de carbono. Nas amostras LSM 900 e LSM 1100 não houve uma grande diferença na quantidade de carbono residual.

Tabela 5.1 - Carbono residual presente nos compostos LSM.

Composto	Carbono (%)
LSM 700	$0,1440 \pm 0,0001$
LSM 900	$0,0102 \pm 0,0001$
LSM 1100	$0,0094 \pm 0,0001$

Na Figura 5.2 é ilustrada pós de LSM calcinados a diferentes temperaturas, apresentando volume diferenciado, para mesma quantidade em massa.

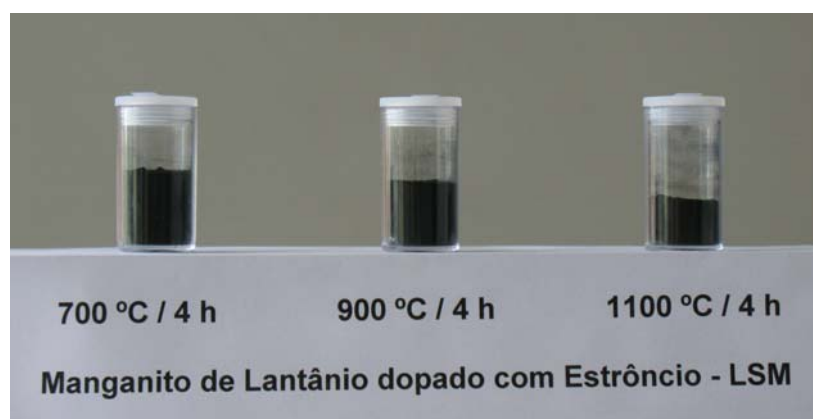


Figura 5.2 - Compostos de LSM a diferentes temperaturas de calcinação.

As percentagens de carbono nestas temperaturas de calcinação estudadas estão abaixo da temperatura de 1200 °C por 4 horas, utilizado por BAYTHOUN e SALE ⁽⁶⁵⁾, que é de 0,20 % em massa. Estes autores concluíram que para a remoção do carbono no produto são necessárias temperaturas superiores a 1000 °C, pois em temperaturas mais baixas de calcinação, observa-se a presença de carbono na forma de carbonatos ou carbono livre resultante da decomposição do citrato.

➤ **Composição Química do Pó Obtido**

Para a determinação da composição química dos pós de $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ (LSM) obtida pela técnica dos citratos e para a quantificação da porcentagem em massa de cada composição para a formação do compósito $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (LSM/YSZ), utilizou-se a técnica de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX-EDS). Os resultados desta técnica apresentaram teores dos elementos do material em porcentagem massa, na seqüência, transformados em porcentagem molar para as composições nominais de LSM. Na Tabela 5.2 são apresentados os valores obtidos pela análise de FRX-EDS determinados qualitativamente e quantitativamente os elementos presentes no material, e as composições químicas formadas após os cálculos, denominadas de composições reais (sintetizadas).

Tabela 5.2 - Valores obtidos dos elementos pela análise de FRX-EDS.

Composição Nominal	Elementos (% massa)	Composição Real
$\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ (LSM 700)	La = $45,20 \pm 0,09$ Sr = $7,42 \pm 0,01$ MnO ₃ = $47,38 \pm 0,09$	$\text{La}_{0,79}\text{Sr}_{0,21}\text{MnO}_3$
$\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ (LSM 900)	La = $45,30 \pm 0,09$ Sr = $7,49 \pm 0,01$ MnO ₃ = $47,21 \pm 0,09$	$\text{La}_{0,79}\text{Sr}_{0,21}\text{MnO}_3$
$\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ (LSM 1100)	La = $43,30 \pm 0,08$ Sr = $7,58 \pm 0,01$ MnO ₃ = $49,12 \pm 0,09$	$\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$
50% massa de $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ / 50% massa de $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (LSM/YSZ)	La = $18,09 \pm 0,09$ Sr = $2,70 \pm 0,01$ MnO ₃ = $19,15 \pm 0,08$ ZrO ₂ = $51,73 \pm 0,05$ Y ₂ O ₃ = $8,33 \pm 0,02$	40% massa de $\text{La}_{0,81}\text{Sr}_{0,19}\text{MnO}_3$ / 60% massa de ZrO ₂ -Y ₂ O ₃

As composições químicas sintetizadas de LSM apresentaram concentrações molares praticamente iguais para diferentes temperaturas de calcinação, mostrando que a composição química não varia com o aumento de temperatura. Em relação à composição nominal com a composição real, as concentrações molares estão bastante próximas para todos os elementos constituintes. A composição real de LSM/YSZ apresentou uma quantidade de percentagem em massa do composto LSM menor do que foi adicionado na composição nominal, pelo motivo de que após a mistura no moinho atritor, algumas partículas de LSM permaneceram no fundo do pote de mistura, mesmo após a retirada completa da mistura no pote por meio de um pincel. Tal procedimento acarretou na obtenção de um compósito com proporções mássicas de 40% LSM e 60% YSZ, utilizado na preparação das suspensões.

A partir de dados obtidos por difração de raios X dos pós de LSM e LSM/YSZ apresentados posteriormente, com o refinamento pelo método de Rietveld foi possível determinar a composição química presente em cada fase e a quantificação do compósito LSM/YSZ, como é mostrado na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Composição química obtidos pelo método de Rietveld.

Composto	Composição química - Rietveld
LSM 700	$\text{La}_{0,82}\text{Sr}_{0,18}\text{MnO}_3$
LSM 900	$\text{La}_{0,82}\text{Sr}_{0,18}\text{MnO}_3$
LSM 1100	$\text{La}_{0,83}\text{Sr}_{0,17}\text{MnO}_3$
LSM/YSZ	41% massa de $\text{La}_{0,83}\text{Sr}_{0,17}\text{MnO}_3$ / 59% massa de $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$

As composições químicas obtidas com o refinamento pelo método de Rietveld mostraram-se estar mais próximos da composição nominal que aos obtidos pela técnica de FRX-EDS.

➤ Diâmetro Médio Equivalente de Aglomerados

Para a determinação do tamanho de partículas, realizou-se a análise granulométrica por espalhamento de feixe de laser, utilizando o *software ZetaPlus Particle Sizing* no zetâmetro. Os diâmetros médios das partículas dos pós de LSM e LSM/YSZ obtidos estão apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 - Diâmetros médios das partículas dos compostos LSM e LSM/YSZ.

Composto	Diâmetro Médio (μm)
LSM 700	$0,339 \pm 0,005$
LSM 900	$0,407 \pm 0,006$
LSM 1100	$0,463 \pm 0,007$
LSM/YSZ	$0,375 \pm 0,004$

Os resultados obtidos mostram um aumento no diâmetro médio das partículas, conforme há um aumento na temperatura de calcinação nos compostos de LSM. O diâmetro médio das partículas de LSM/YSZ apresentou ser maior para o composto LSM 700 e menor para os compostos LSM 900 e LSM 1100, devido o compósito LSM/YSZ apresentar YSZ na sua composição. Segundo o trabalho de DING *et al* ⁽⁸⁶⁾, o diâmetro médio da YSZ é de $0,2 \mu\text{m}$, o mesmo material adquirido pela empresa *Tosoh Corporation*. E todos o valores de diâmetros médios dos LSM estão no intervalo de $0,3$ a $0,6 \mu\text{m}$, cuja faixa de diâmetros médios comercializada no mercado internacional e nacional para fabricação de catodo das CaCOS, obtida pela empresa *Fuel Cell Materials* ⁽¹¹¹⁾.

➤ Área de Superfície Específica e a Densidade dos Pós

Os valores das áreas de superfícies específicas obtidos pela técnica de adsorção gasosa - *BET*, dos compostos LSM e LSM/YSZ estão apresentados na Tabela 5.5. Nota-se que o tamanho da área de superfície específica é maior para o LSM calcinado a $700 \text{ }^\circ\text{C}$; e este tamanho, diminui conforme o aumento da temperatura de calcinação. O valor da área de superfície específica de LSM/YSZ apresenta próximo com o LSM 900. Estes resultados podem ser comprovados

pelos diâmetros médios das partículas, pois quanto menor o tamanho de partícula, maior é a área superficial específica.

Tabela 5.5 - Áreas de superfícies específicas dos compostos LSM e LSM/YSZ.

Composto	Área de Superfície Específica (m²/g)
LSM 700	14,47 ± 0,11
LSM 900	6,65 ± 0,06
LSM 1100	1,35 ± 0,01
LSM/YSZ	6,87 ± 0,04

O cálculo de diâmetro médio de partículas (D) foi possível utilizando os valores de área de superfície específica (S), apresentados na Tabela 5.4 com os valores da densidade teórica (ρ) obtido por refinamento pelo método de Rietveld. Os resultados estão apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 - Diâmetro médio de partículas dos compostos LSM e LSM/YSZ.

Composto	ρ_{Rietveld} (g/cm³)	D (μm)
LSM 700	6,501	0,063
LSM 900	6,450	0,140
LSM 1100	6,349	0,697
LSM/YSZ	6,163*	0,142

*densidade média do composto LSM 1100 e YSZ

Os valores de diâmetro médio de partículas para a amostra LSM 700, LSM 900 e LSM/YSZ apresentaram ser menor que para amostra LSM 1100. Os valores estão abaixo se comparado à análise granulométrica por espalhamento de feixe de laser para a amostras LSM 700, LSM 900 e LSM/YSZ, mostrando que esta é medida o diâmetro médio equivalente de aglomerados. Para amostra LSM 1100, isso não ocorreu, devido a amostra apresentar uma baixa área de superfície específica.

Na análise de picnometria por gás hélio, foram obtidas as densidades reais dos compostos LSM 700, LSM 900, LSM 1100 e LSM/YSZ, apresentados na Tabela 5.7. As diferenças entre os valores das densidades reais entre os compostos de LSM não são significativas, verificando que estas densidades podem ser comprovadas com as densidades obtidas pelo refinamento de Rietveld dos pós de LSM e LSM/YSZ. As densidades entre as duas técnicas apresentaram a mesma ordem de grandeza para os pós analisados.

A densidade real do compósito LSM/YSZ apresentou um valor intermediário em relação aos compostos de LSM e YSZ, pois a densidade real da YSZ é de 5,89 g/cm³.

Tabela 5.7 - Densidades reais dos compostos LSM e LSM/YSZ.

Composto	Densidade Real (g/cm³)
LSM 700	6,420 ± 0,006
LSM 900	6,490 ± 0,005
LSM 1100	6,480 ± 0,006
LSM/YSZ	6,140 ± 0,003

➤ **Morfologia dos Pós**

Na análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) são observadas a morfologia das partículas dos pós LSM 700, LSM 900 e LSM 1100. A Figura 5.3 apresenta as micrografias dos pós de LSM calcinados a diferentes temperaturas e do pó compósito LSM/YSZ.

Para os compostos LSM 700 e LSM 900, observou-se que os tamanhos das partículas apresentam morfologias mais homogêneas do que para o composto LSM 1100, pois nesta última, as partículas apresentaram-se aglomeradas e pré-sinterizadas.

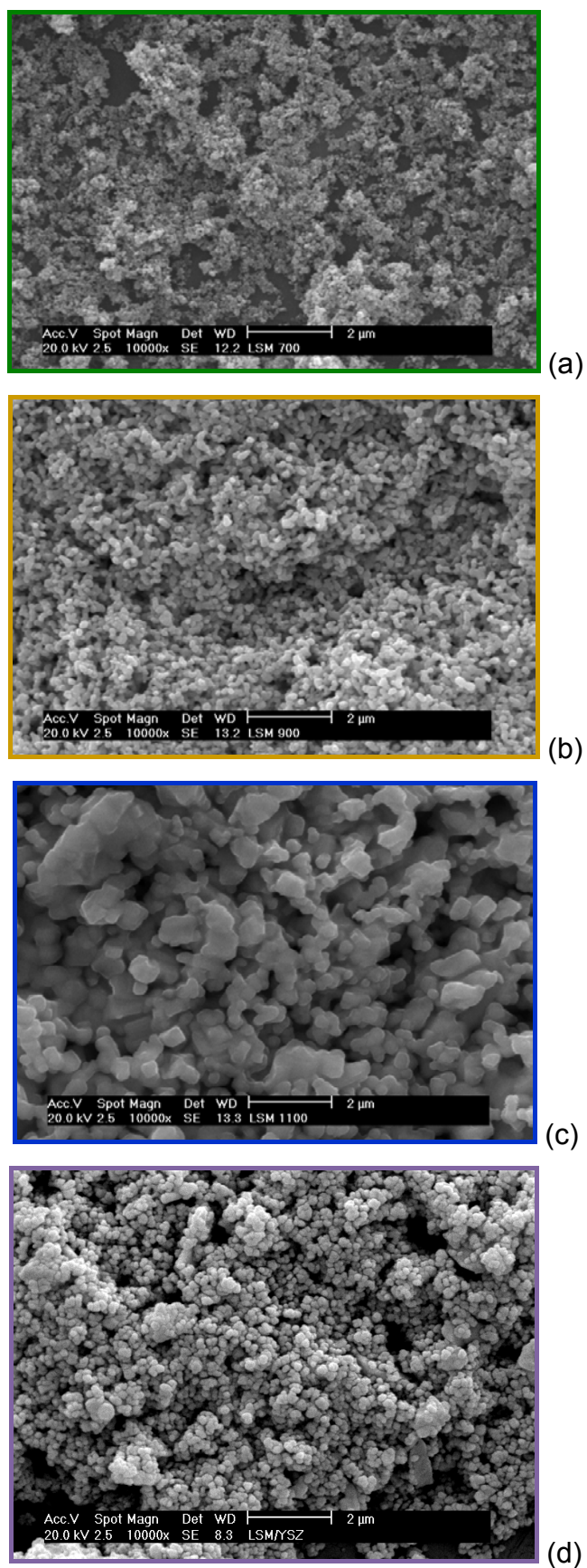


Figura 5.3 - Micrografias dos pós LSM 700(a), LSM 900(b), LSM 1100(c) e LSM/YSZ(d), obtidas por MEV.

Nas micrografias dos compostos de LSM e LSM/YSZ, pode-se observar que os pós se encontram na forma de aglomerados e os tamanhos das partículas são inferiores a 1 μm . Esses resultados estão de acordo com os resultados de tamanho médio de partículas e área superficial específica. As morfologias dos pós observadas nas micrografias são semelhantes para os compostos de LSM obtidas nos trabalhos de GAUDON *et al*⁽⁶²⁾ e KAKADE *et al*⁽⁷⁰⁾, que sintetizaram LSM pelas técnicas sol-gel e combustão, respectivamente; e para as micrografias do compósito LSM/YSZ obtida no trabalho de RODRIGUES⁽¹¹²⁾, pela técnica de mistura de sólidos.

➤ Estruturas Cristalinas dos Pós

Por difratometria de raios X (DRX) foi verificada a presença de única fase com os picos característicos dos compostos LSM e duas fases com os picos característicos do compósito LSM/YSZ.

Os difratogramas de raios X com o refinamento pelo método de Rietveld dos compostos de LSM 700 (Figura 5.4), LSM 900 (Figura 5.5), LSM 1100 (Figura 5.6) e LSM/YSZ (Figura 5.7), mostraram que houve a formação da fase completa. O refinamento pelo método de Rietveld foi possível determinar a estrutura cristalina com seus respectivos grupo espacial, parâmetros de rede e volume da célula dos compostos de LSM 700 (Tabela 5.8), LSM 900 (Tabela 5.9), LSM 1100 (Tabela 5.10) e LSM/YSZ (Tabela 5.11).

O refinamento pelo método de Rietveld dos difratogramas de raios X mostrou-se que os indicadores estatísticos da qualidade do ajuste matemático (χ^2) com valores entre 1,3 e 1,7 estão dentro dos valores aceitáveis (valores mais próximos de 1,0). E para outro indicador estatístico da qualidade $R(F^2)$, apresentou valores baixos na faixa de 0,04 a 0,12, mostrando um refinamento de boa qualidade^(105,106,113).

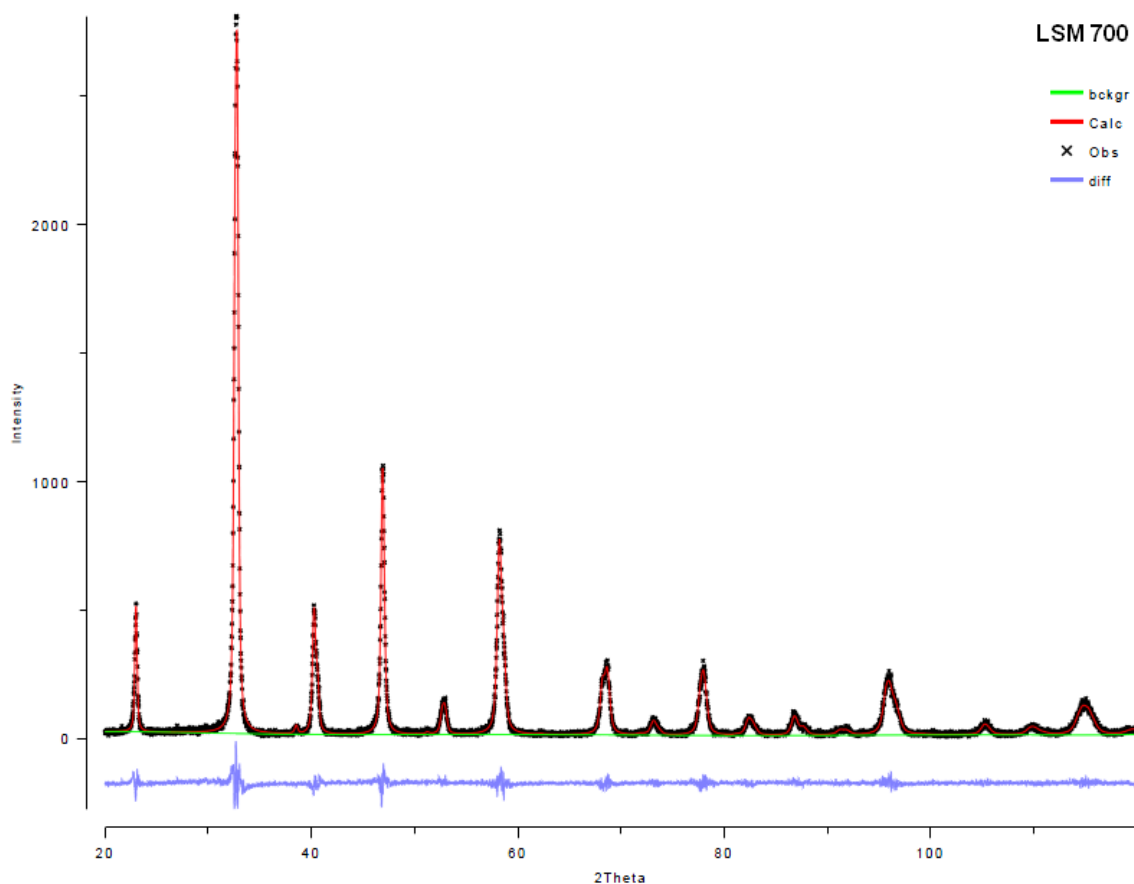


Figura 5.4 - Difratoograma dos pós de LSM 700 obtidas por DRX e refinadas pelo método de Rietveld.

Tabela 5.8 - Estrutura cristalina, grupo espacial, parâmetros de rede e volume da célula unitária do composto LSM 700 obtidos pelo método de Rietveld.

LSM 700	
Estrutura cristalina	hexagonal
Grupo espacial	R-3cH
Parâmetros de rede	a = b = 5,5033 Å e c = 13,3590 Å
Volume da célula unitária	350,40 Å ³
Indicadores estatísticos da qualidade	$\chi^2 = 1,38$ e $R(F^2) = 0,04$

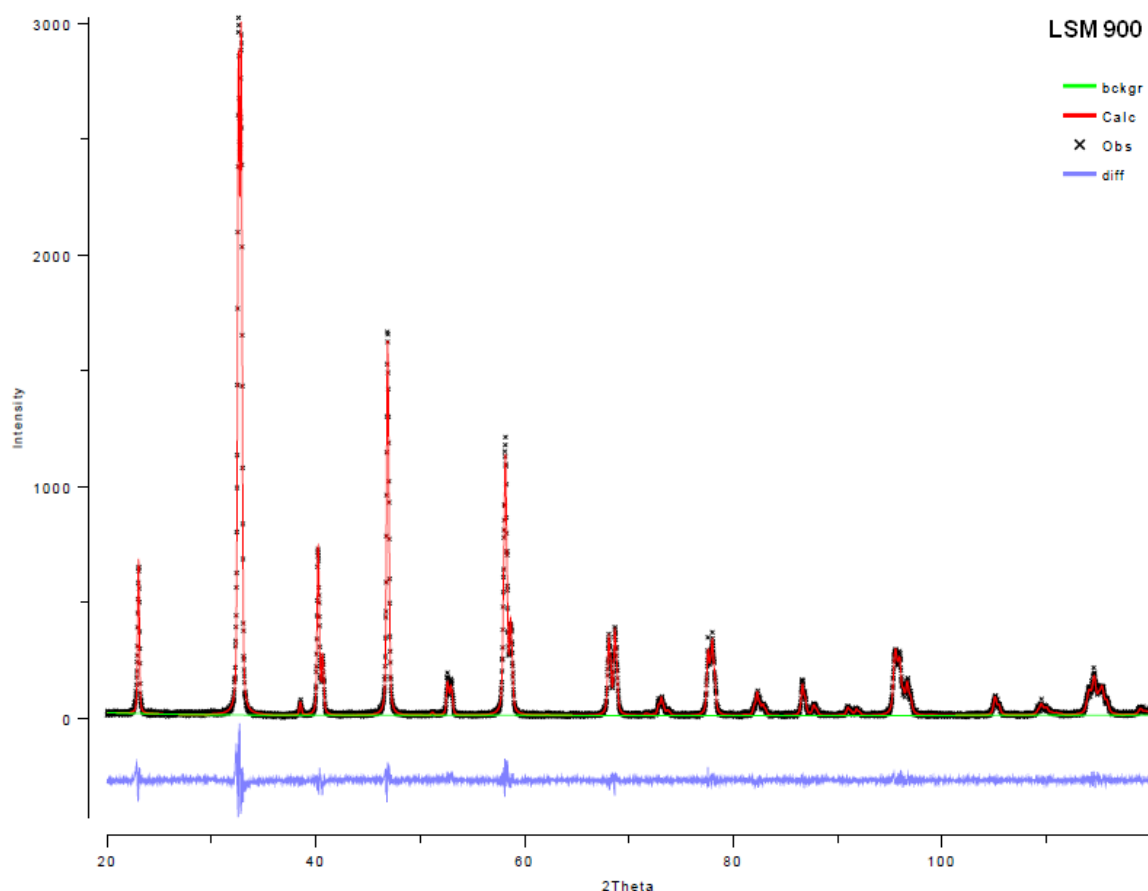


Figura 5.5 - Difratoograma dos pós de LSM 900 obtidas por DRX e refinadas pelo método de Rietveld.

Tabela 5.9 - Estrutura cristalina, grupo espacial, parâmetros de rede e volume da célula unitária do composto LSM 900 obtidos pelo método de Rietveld.

LSM 900	
Estrutura cristalina	hexagonal
Grupo espacial	R-3cH
Parâmetros de rede	$a = b = 5,5125 \text{ \AA}$ e $c = 13,3512 \text{ \AA}$
Volume da célula unitária	$351,36 \text{ \AA}^3$
Indicadores estatísticos da qualidade	$\chi^2 = 1,48$ e $R(F^2) = 0,04$

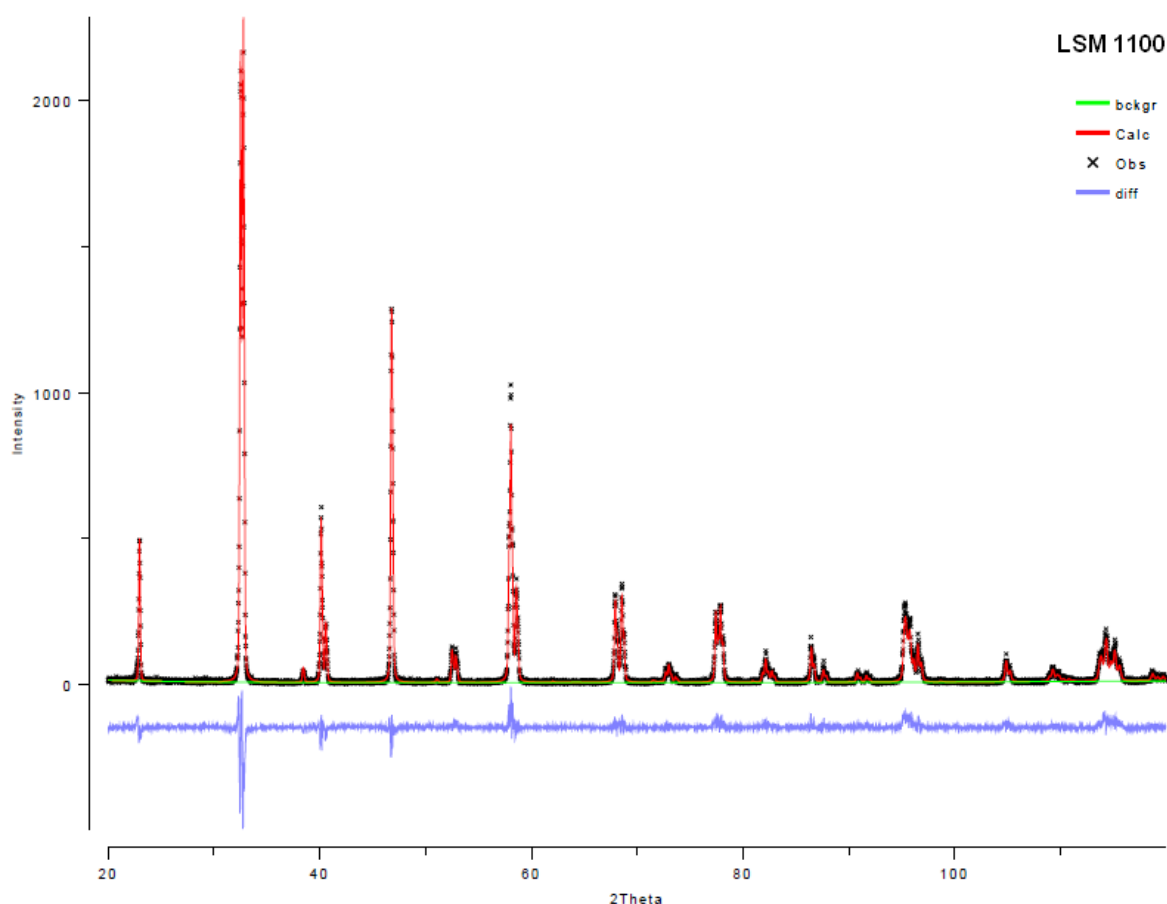


Figura 5.6 - Difratoograma dos pós de LSM 1100 obtidas por DRX e refinadas pelo método de Rietveld.

Tabela 5.10 - Estrutura cristalina, grupo espacial, parâmetros de rede e volume da célula unitária do composto LSM 1100 obtidos pelo método de Rietveld.

LSM 1100	
Estrutura cristalina	hexagonal
Grupo espacial	R-3cH
Parâmetros de rede	a = b = 5,5212 Å e c = 13,3633 Å
Volume da célula unitária	352,79 Å ³
Indicadores estatísticos da qualidade	$\chi^2 = 1,68$ e $R(F^2) = 0,12$

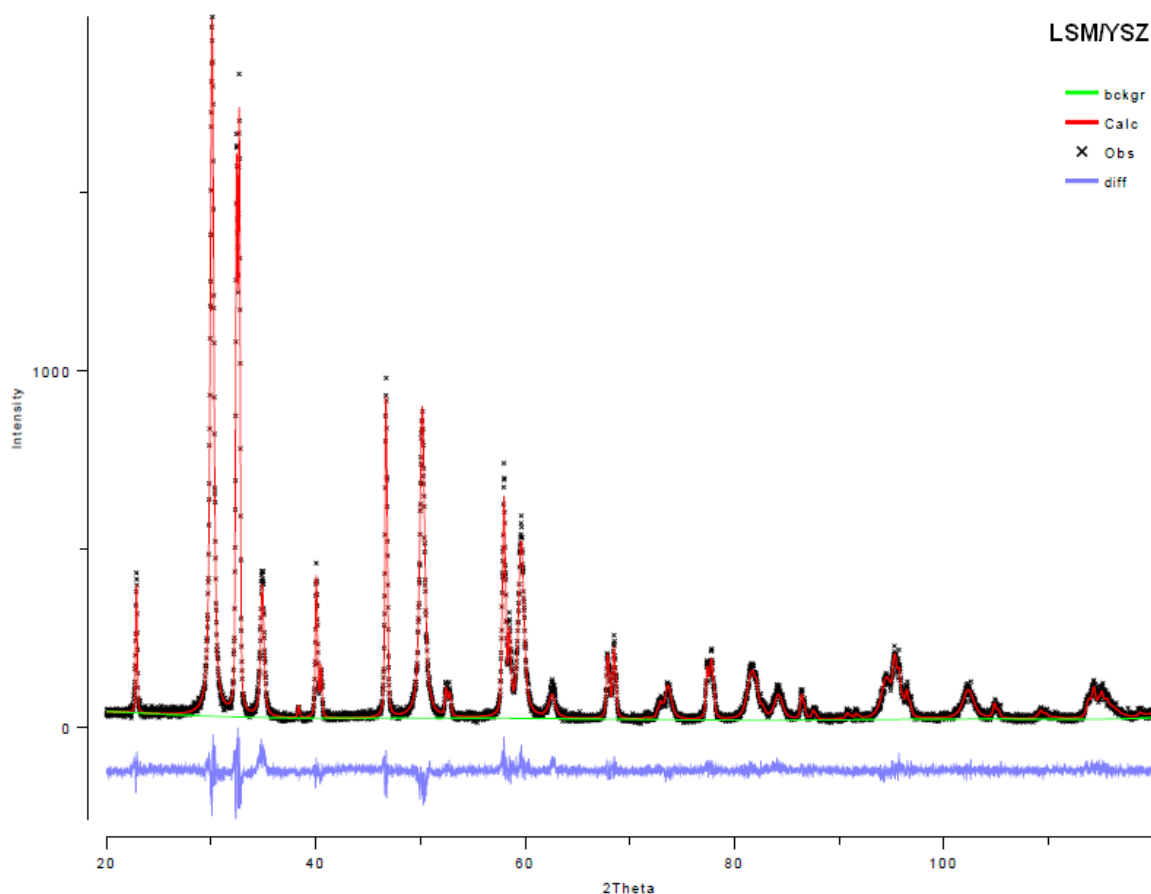


Figura 5.7 - Difratoograma dos pós de LSM/YSZ obtidas por DRX e refinadas pelo método de Rietveld.

Tabela 5.11 - Estrutura cristalina, grupo espacial, parâmetros de rede e volume da célula unitária do composto LSM/YSZ obtidos pelo método de Rietveld.

LSM/YSZ		
	Fase LSM	Fase YSZ
Estrutura cristalina	hexagonal	cúbica
Grupo espacial	R-3cH	Fm-3m
Parâmetros de rede	a = b = 5,5182 Å c = 13,3631 Å	a = 5,1410 Å
Volume da célula unitária	352,40 Å ³	135,88 Å ³
Indicadores estatísticos da qualidade	$\chi^2 = 1,37$ e $R(F^2) = 0,05$	

As análises de diâmetro médio de partícula, área superficial específica e as micrografias, conclui-se que os pós de LSM 700 e LSM 900 são mais reativos quimicamente do que os pós de LSM 1100, pois apresenta um maior diâmetro médio de partícula e uma menor área superficial específica.

➤ Dilatometria

A análise de dilatometria foi realizada para os compostos LSM, LSM/YSZ e YSZ, mostrando as curvas de retração linear na Figura 5.8 e taxa de retração linear na Figura 5.9, com taxa de aquecimento de 5°C/min até 1350 °C em atmosfera de ar sintético.

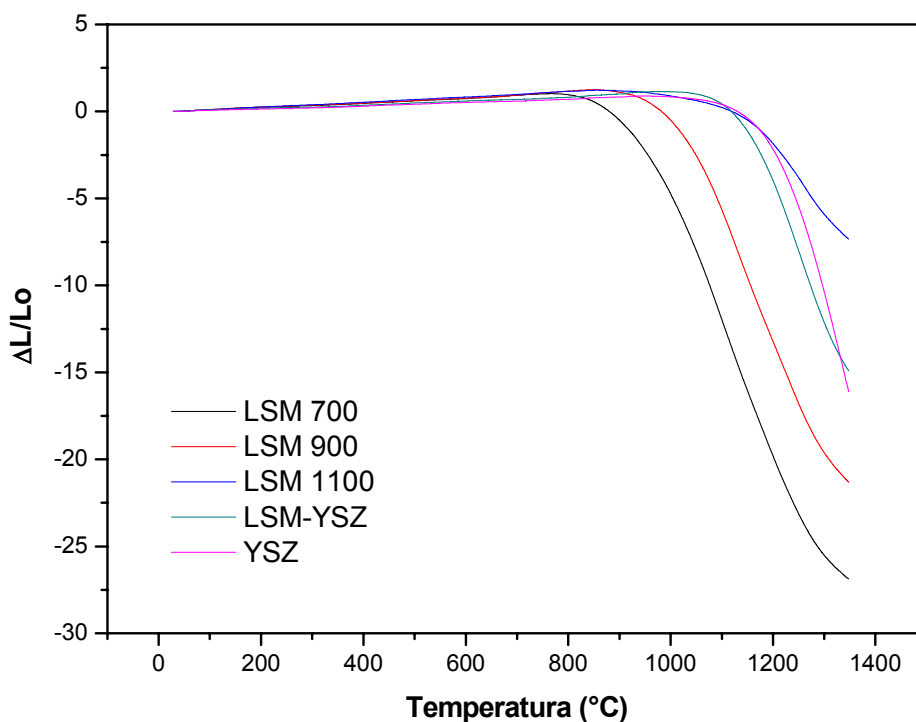


Figura 5.8 - Curvas de retração linear em função da temperatura de sinterização dos compostos LSM, LSM/YSZ e YSZ.

Verifica-se que o início da retração do LSM 700, LSM 900, LSM 1100, LSM/YSZ e YSZ ocorrem aproximadamente a temperaturas de 800 °C, 900 °C, 1000 °C, 1050 °C e 1100 °C, respectivamente, observadas na Figura 5.8.

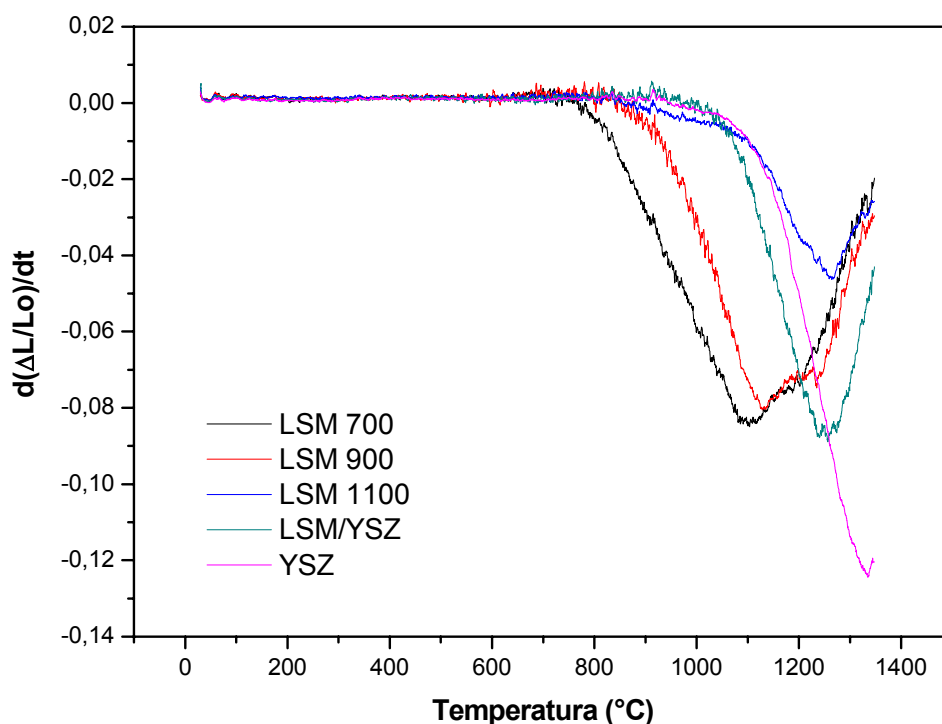


Figura 5.9 - Curvas de taxa de retração linear em função da temperatura de sinterização dos compostos LSM, LSM/YSZ e YSZ.

Para as amostras LSM 700, LSM 900, LSM 1100, LSM/YSZ e YSZ, a taxa máxima de retração linear ocorre a temperaturas de 1100 °C, 1130 °C, 1270 °C, 1260 °C e 1330 °C, respectivamente, observadas na Figura 5.9. Em ambos os gráficos não foram possíveis a visualização da densificação máxima dos compostos, pois a temperatura de operação utilizada no dilatômetro foi possível um aquecimento de até 1350 °C, limitado pelo equipamento.

A temperatura de sinterização dos substratos de YSZ foi de 1500 °C por 1 hora, confirmando que a está temperatura ocorre a densificação, pois a máxima taxa de retração ocorreu à temperatura de 1330 °C, observado na Figura 5.9.

A temperatura de sinterização escolhida para os filmes foi de 1200 °C por 2 horas, pelo motivo de que a esta temperatura não há formação de fases secundárias como apresentados nos trabalhos de CORTÉS-ESCOBEDO *et al*⁽¹⁶⁾, PIAO *et al*⁽⁸⁵⁾ e RODRIGUES⁽¹¹²⁾. A temperatura de 1200 °C para a formação de filmes finos porosos de LSM será possível apenas para os compostos LSM 1100 e LSM/YSZ, pois é observado na Figura 5.9, que os compostos LSM 700 e LSM

900 apresentam temperaturas de taxa de retração máxima abaixo da temperatura de 1200 °C, produzindo filmes com alta densificação, confirmadas por apresentar pós com características mais reativas. E para os compostos de LSM 1100 e LSM/YSZ, são observados que os filmes serão menos densos e apresentarão porosidades, característico para o catodo, confirmadas por apresentar maiores temperaturas de taxa máxima de retração que a temperatura de sinterização de 1200 °C.

Para fabricação das meia-células LSM - YSZ e LSM - LSM/YSZ - YSZ, o pós utilizados foi identificado como LSM 1100, renomeado para LSM e para o catodo compósito, o LSM/YSZ.

5.2. Estudo das Suspensões

➤ Viscosidade

As suspensões orgânicas de LSM e LSM/YSZ foram caracterizadas quanto à viscosidade e comportamento reológico. Nestas análises, as suspensões foram avaliadas em relação à técnica de conformação a ser aplicada para a formação dos filmes finos.

A Figura 5.10 mostram curvas de viscosidades para suspensões orgânicas de LSM e LSM/YSZ contendo concentração a 10% em massa de sólidos com 10% em massa de ligante etilcelulose. O comportamento da suspensão de LSM apresenta valores mais baixos de viscosidade do que àqueles obtidos para a suspensão de LSM/YSZ, ou seja, valores de viscosidades para a suspensão de LSM são menores em determinadas taxas de cisalhamento, se comparados à suspensão de LSM/YSZ. Ambas as suspensões apresentam decréscimos nos valores de viscosidade à medida que a taxa de cisalhamento aumenta.

A Figura 5.11 apresentam curvas de fluxos para suspensões de LSM e LSM/YSZ. Estas curvas apresentam um comportamento reológico pseudoplástico, pois é caracterizado por uma diminuição da viscosidade do fluido à medida que se aumenta a taxa e/ou da tensão de cisalhamento aplicada ^(72,74,75).

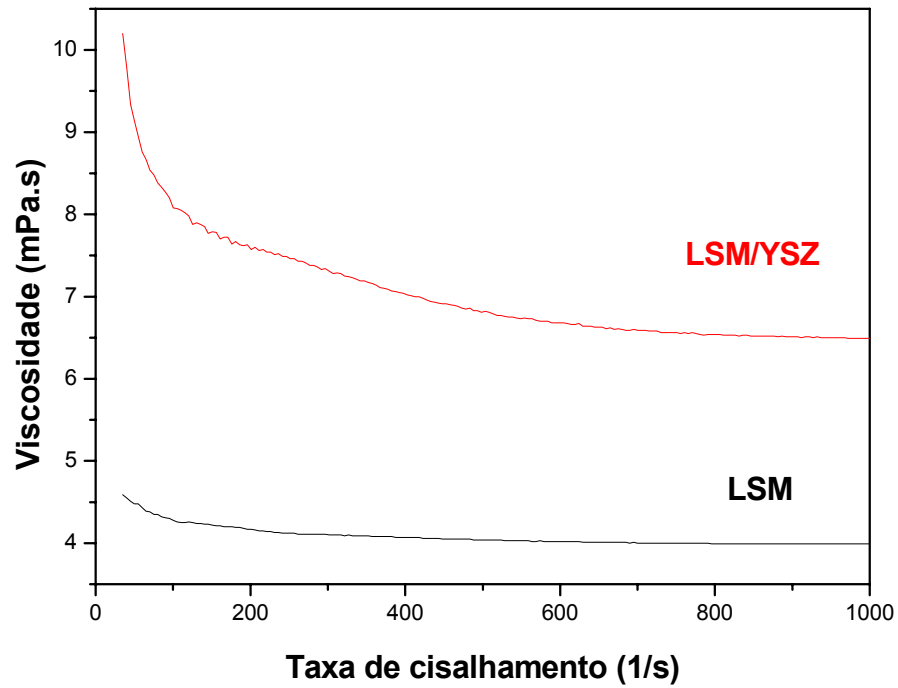


Figura 5.10 - Curvas de viscosidades das suspensões orgânicas de LSM e LSM/YSZ.

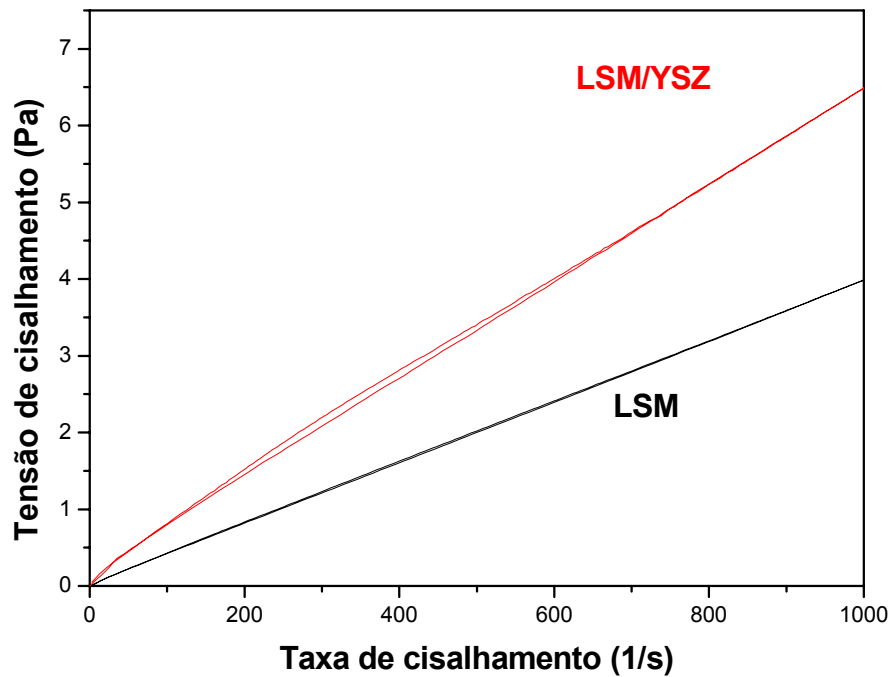


Figura 5.11 - Curvas de fluxos das suspensões orgânicas de LSM e LSM/YSZ.

As suspensões de LSM e LSM/YSZ mostram adequadas para serem utilizadas com aerógrafo pela técnica de pulverização de pó úmido, pois é aconselhável utilizar viscosidade menor que 10 mPa.s a alta taxa de cisalhamento, indicado para materiais cerâmicos utilizado por esta técnica ⁽⁷⁷⁾.

➤ **Decomposição dos orgânicos dos filmes a verde**

As suspensões orgânicas de LSM e LSM/YSZ foram depositadas sobre substrato YSZ para a formação dos filmes a verde. Os filmes a verde de LSM (Figura 5.12) e LSM/YSZ (Figura 5.13) foram caracterizadas utilizando análise termogravimétrica (ATG).

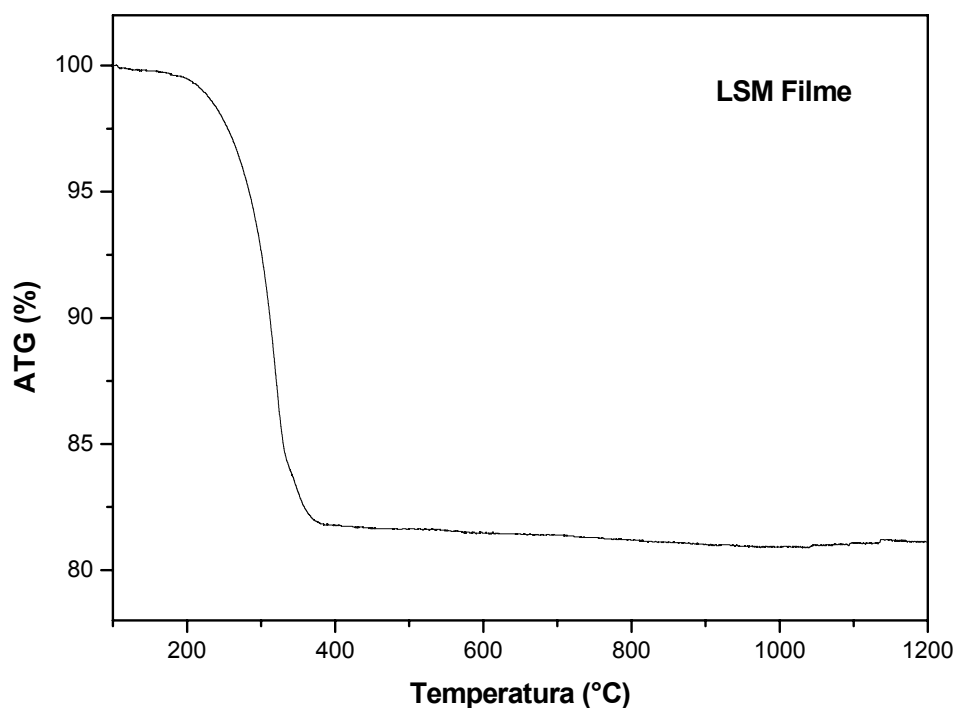


Figura 5.12 - Curva da ATG do filme a verde de LSM.

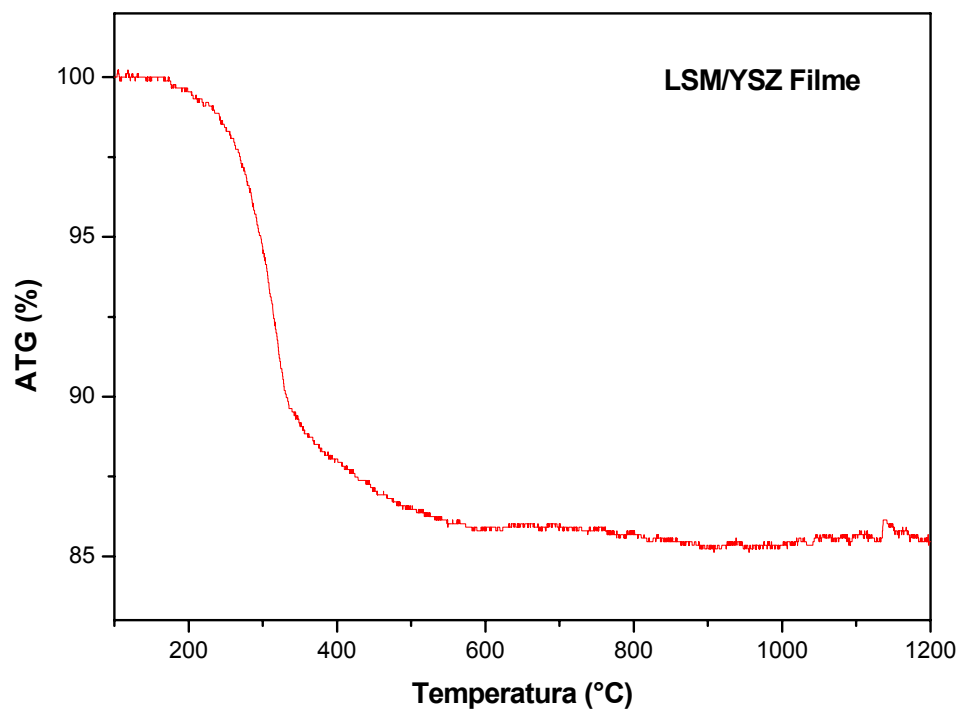


Figura 5.13 - Curva da ATG do filme a verde de LSM/YSZ.

As curvas de ATG mostram uma perda de massa devido ao aditivo ligante adicionado no preparo das suspensões para formação do filmes finos. A perda de massa do filme de LSM foi de 18,2%, enquanto que para o filme de LSM/YSZ apresentou uma menor perda de massa, que corresponde cerca de 13,5%. A perda de massa do filme de LSM ocorreu em um intervalo de temperatura de 150 °C a 370 °C e para o filme de YSZ/LSM ocorreu no intervalo de 170 °C a 500 °C.

A interação do ligante com as pós de LSM (Figura 5.14) e LSM/YSZ (Figura 5.15) são observadas nas superfícies do filme a verde obtida por MEV.

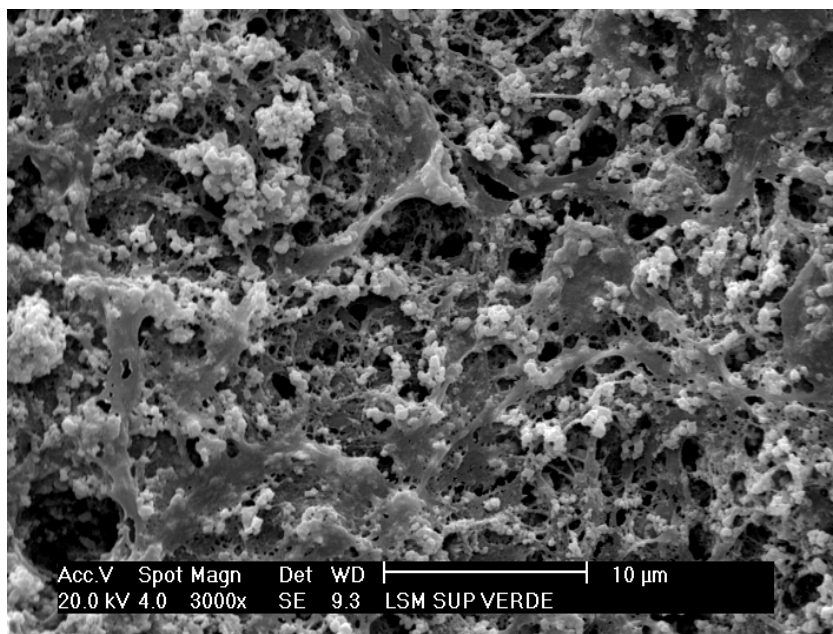


Figura 5.14 - Superfície do filme a verde de LSM.

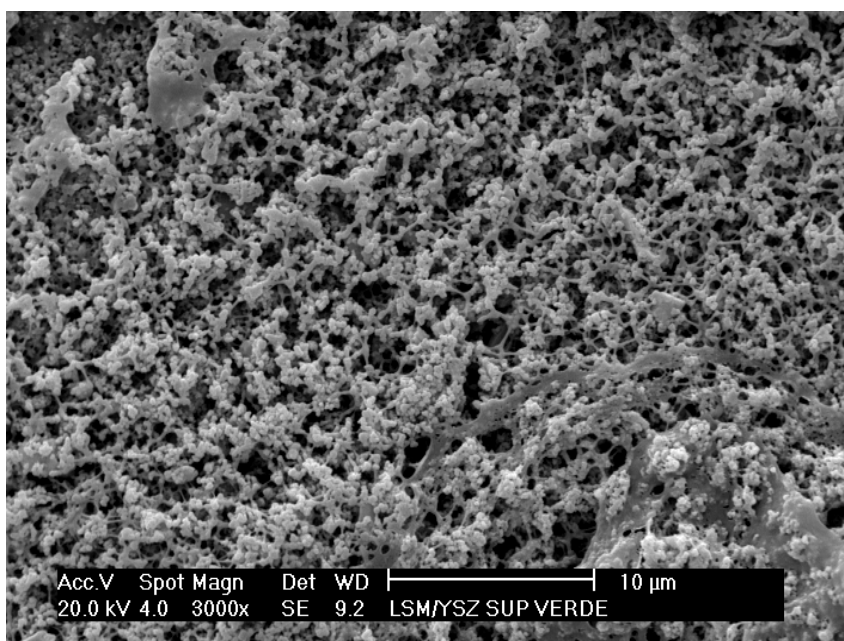


Figura 5.15 - Superfície do filme a verde de LSM/YSZ.

Durante a queima do ligante procurou-se evitar a formação de trincas nos filmes após a sinterização, resultado da evolução dos gases, assim foi estabelecido uma baixa taxa de aquecimento durante a perda de massa no intervalo de temperatura apresentados nas curvas de ATG. A taxa de aquecimento definida foi de 3 °C/min até 500 °C e 5 °C/min até a temperatura de sinterização de 1200 °C por 2 horas. Esta taxa de aquecimento foi utilizado no

trabalho de HART *et al*⁽¹¹⁴⁾ e a temperatura e tempo de sinterização foi relatado no trabalho de PIAO *et al*⁽⁸⁵⁾, otimizando em ambos os trabalhos com a técnica de conformação de filme impressão sobre tela.

5.3. Estudo das Meia-Células

➤ Densidade aparente do substrato YSZ

Para os substratos de YSZ sinterizados antes da deposição dos filmes de LSM e LSM/YSZ, a densidade aparente foram analisadas pelo método hidrostático. O valor da densificação da YSZ foi calculada por meio da razão da densidade hidrostática pela densidade teórica, apresentando um valor de 98,9%. Os substratos mostraram-se densos, sendo confirmada por MEV a densificação dos substratos de YSZ.

➤ Estruturas cristalinas

O substrato de YSZ conformado por prensa uniaxial e os filmes cerâmicos de LSM/YSZ e LSM, conformados pela técnica pulverização de pó úmido, das meia-células LSM - YSZ e LSM - LSM/YSZ - YSZ foram caracterizados por DRX após sinterização de 1200 °C por 2 horas, com taxa de aquecimento de 3 °C/min até 500 °C e 5 °C/min até a temperatura de sinterização.

Os difratogramas de raios X do substrato YSZ (Figura 5.16), do filme LSM sobre o substrato YSZ (Figura 5.17), do filme LSM/YSZ sobre o substrato YSZ (Figura 5.18), do filme LSM sobre o filme LSM/YSZ e o substrato YSZ (Figura 5.19) são apresentados.

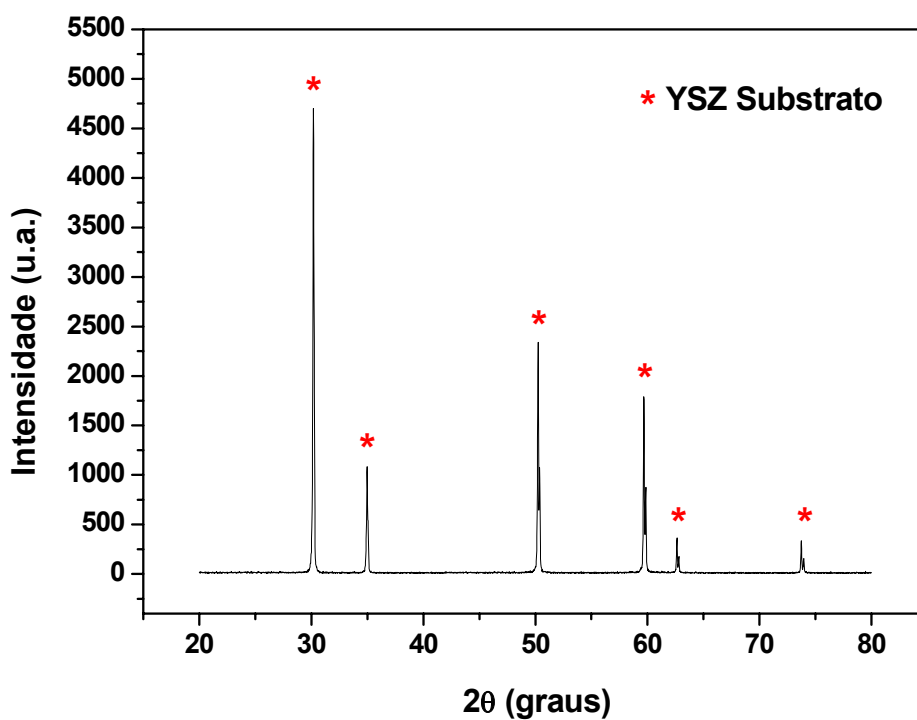


Figura 5.16 - Difratoograma de raios X do substrato YSZ.

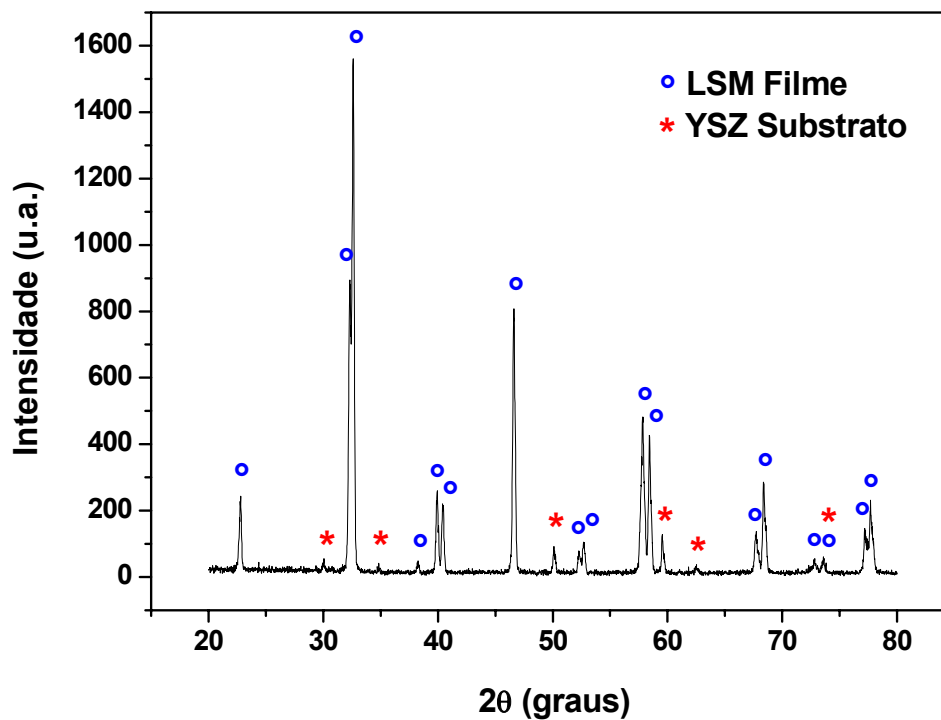


Figura 5.17 - Difratoograma de raios X do filme LSM sobre o substrato YSZ.

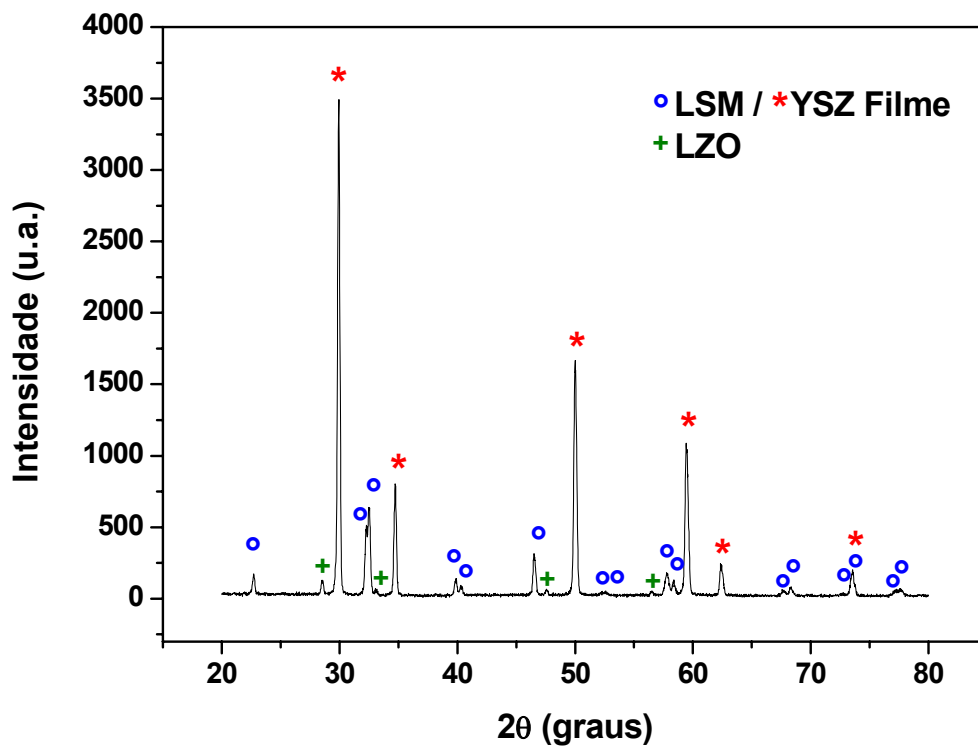


Figura 5.18 - Difratoograma de raios X do filme LSM/YSZ sobre o substrato YSZ.

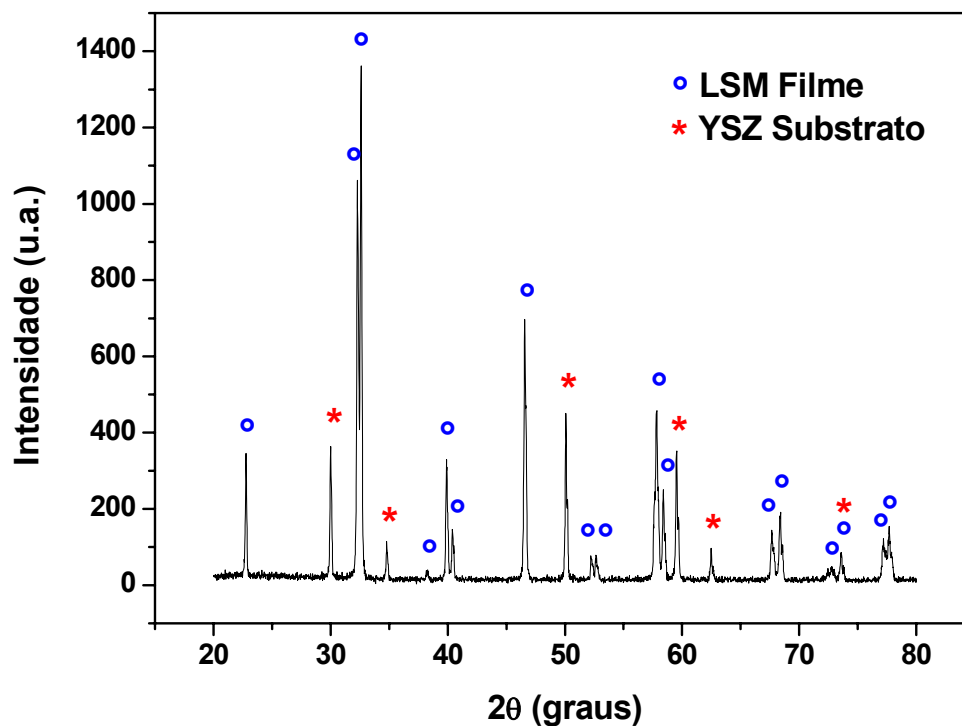


Figura 5.19 - Difratoograma de raio X do filme LSM sobre o filme LSM/YSZ e o substrato YSZ.

A presença da única fase YSZ de estrutura cristalina cúbica foi confirmada no substrato YSZ, conforme observada na Figura 5.16.

Na Figura 5.17 é identificada a presença da fase LSM confirmada para o filme LSM. A fase YSZ se deve ao substrato YSZ, pois o filme de LSM ser pouco espesso, o feixe de raio X analisou também o substrato.

As fases LSM e YSZ foram confirmadas para o filme LSM/YSZ sobre o substrato YSZ, mostrando que a intensidade é maior para a fase YSZ, devido à interferência do substrato YSZ, e um indício da formação da fase LZO ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ - zirconato de lantânio) são observadas na Figura 5.18. A fase secundária LZO, embora seja de intensidade menor, também foi observada por NAIR *et al* ⁽¹¹⁵⁾, no estudo de sinterização do zirconato de lantânio.

Na Figura 5.19, o difratograma mostra a formação de duas fases, uma fase LSM de interesse e outra de YSZ. A presença de YSZ se deve ao fato do filme de LSM estar sobre o filme LSM/YSZ e o substrato YSZ.

A presença da fase secundária no difratograma do filme de LSM/YSZ foi eliminada, de modo que a taxa de aquecimento foi alterada para 2 °C/min, mantendo a temperatura de sinterização de 1200 °C por 2 horas. O difratograma sem a fase secundária no filme de LSM/YSZ pode ser observada na Figura 5.20.

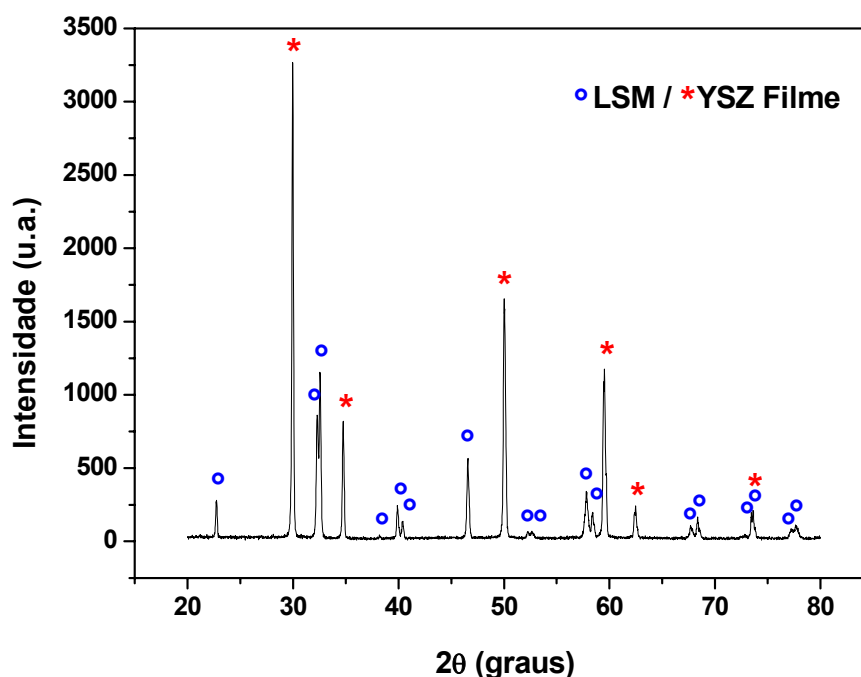


Figura 5.20 - Difratograma de raios X do filme LSM/YSZ sobre o substrato YSZ, sem a presença da fase secundária.

As estruturas cristalinas dos filmes de fase LSM é hexagonal e para a fase YSZ é cúbica, conforme o banco de dados *JCPDS* N°89-648 e *JCPDS* N°81-1551, respectivamente.

➤ Morfologia e Elementos Químicos

As micrografias observadas por MEV mostram a seção transversal das meia-células LSM - YSZ (Figura 5.21) e LSM - LSM/YSZ - YSZ (Figura 5.22) sinterizadas e fraturadas, com seus respectivos picos característicos de cada filme e substrato obtidos por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS).

Uma análise qualitativa da meia-célula permitiu verificar que o substrato YSZ observado por MEV é denso, suficiente para ser utilizado como eletrólito sólido, e os filmes finos de LSM e LSM/YSZ apresentaram-se porosos com boa aderência entre o catodo e o eletrólito. A morfologia dos filmes cerâmicos de LSM e LSM/YSZ é semelhante aquela observada por PIAO *et al* ⁽⁸⁵⁾, cujos filmes foram conformados pela técnica impressão sobre tela.

A porosidade dos filmes de LSM estimada é de aproximadamente 22% e para os filmes de LSM/YSZ é de aproximadamente 31%.

Os picos característicos dos filmes de LSM e LSM/YSZ e substrato de YSZ, obtidos por EDS, confirmam os elementos químicos presentes.

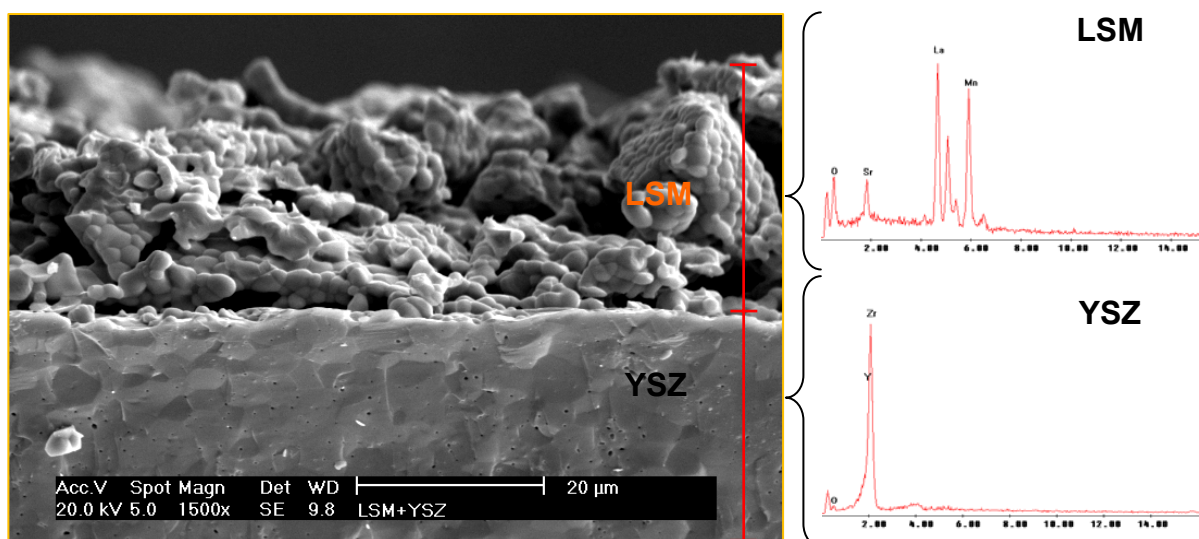


Figura 5.21 - Micrografia da seção transversal da meia-célula LSM - YSZ.

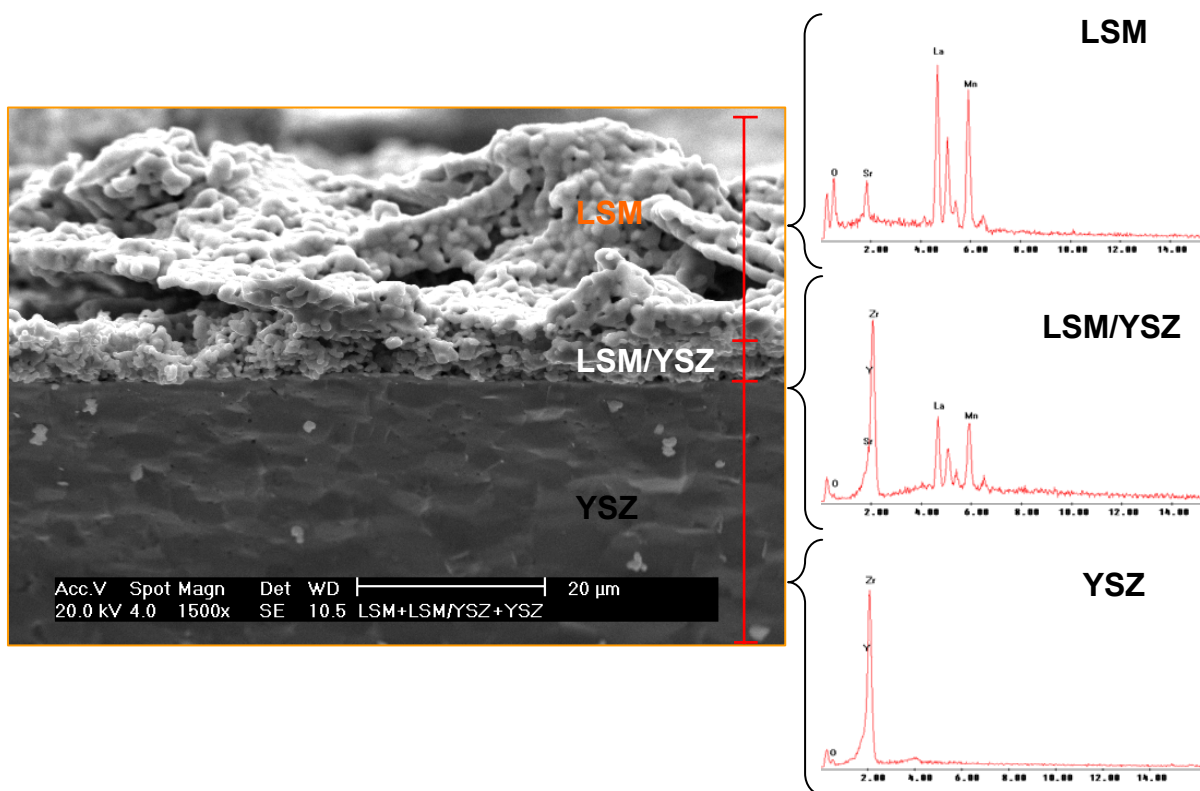


Figura 5.22 - Micrografia da seção transversal da meia-célula
LSM - LSM/YSZ - YSZ.

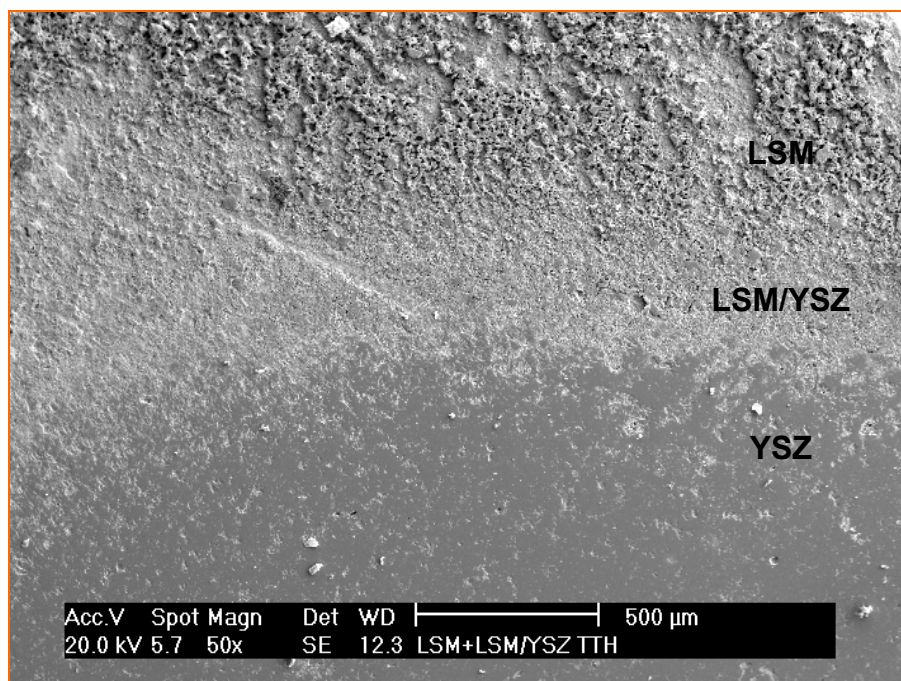
Os filmes cerâmicos de LSM e LSM/YSZ apresentaram uma espessura de aproximadamente 30 µm e 4 µm, respectivamente. Para o filme cerâmico de LSM/YSZ foram depositadas 2 camadas para formação do filme fino, enquanto que para o filme LSM foram depositadas 15 camadas. Cada camada foi conformada realizando a deposição em 4 direções diferentes (horizontal, vertical, diagonais direita e esquerda) com etapas intermediárias de secagem de 30 segundos ao ar, afim de obter a espessura desejada.

➤ Tamanho Médio de Grãos dos filmes de LSM e LSM/YSZ

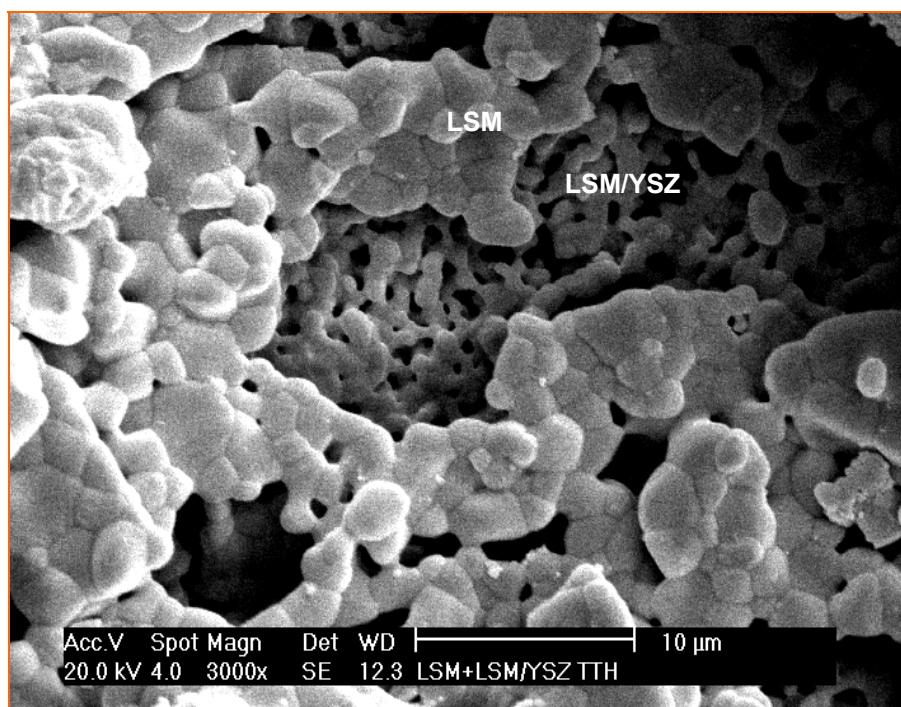
A micrografia da superfície de fratura polida e tratada termicamente da meia-célula LSM - LSM/YSZ - YSZ, revelam tamanho de grãos maiores para o filme LSM do que para o filme LSM/YSZ.

O filme de LSM/YSZ apresenta uma porosidade mais homogênea se comparada ao filme de LSM. Na Figura 5.23 são apresentadas as micrografias

observadas por MEV dos filmes da superfície de fratura polida e tratada termicamente.



(a)



(b)

Figura 5.23 - Micrografias da superfície de fratura polida e tratada termicamente.

A micrografia da Figura 5.23(a) mostra a porosidade da meia-célula LSM + LSM/YSZ + YSZ, evidenciando um gradiente do mais poroso para o menos poroso, ou seja, do eletrólito YSZ para o catodo LSM. O uso do aerógrafo é adequado para conformação de filmes finos de catodo e de catodo compósito, pois mostra efetiva aderência dos mesmos no eletrólito, como mostra a Figura 5.23(a). Esta meia-célula foi preparada de forma em que a partir da superfície do filme LSM, fosse possível a observação das camadas inferiores a ela, ou seja, o filme LSM/YSZ e o substrato YSZ. A micrografia apresentada na Figura 5.23(a) confirma os diferentes aspectos morfológicos do substrato denso e dos filmes porosos.

A micrografia da Figura 5.23(b) é observada a superfície tratada termicamente dos filmes de LSM e LSM/YSZ, confirmando a presença de porosidade e a diferença de tamanho de grãos. Os tamanhos de grãos são maiores para os filmes de LSM de do que para o filme de LSM/YSZ.

➤ Caracterização eletroquímica

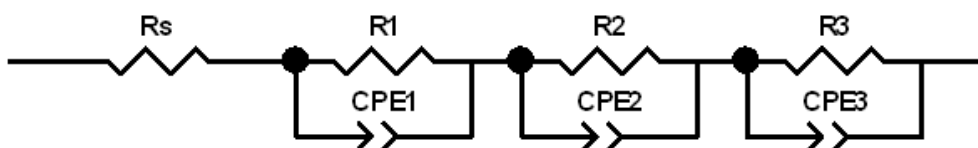
Na caracterização eletroquímica foram avaliados o catodo LSM (LSM) e o catodo LSM + catodo compósito LSM/YSZ (LSM+LSM/YSZ) no desempenho eletródico na reação de redução do oxigênio (RRO). O desempenho dos catodos LSM e LSM+LSM/YSZ pode ser compreendido com os dados para a obtenção das curvas de polarização e espectros de impedância para os sistemas $H_{2(g)} | Pt | YSZ | LSM | O_{2(g)}$ e $H_{2(g)} | Pt | YSZ | LSM+LSM/YSZ | O_{2(g)}$. As medidas foram obtidas na temperatura de 1000 °C a mesma temperatura de operação de uma CaCOS, alimentado com ar sintético.

O desempenho eletródico dos catodos LSM e LSM+LSM/YSZ é apresentado por meio das curvas de polarização corrigida com queda ôhmica, ou seja, os componentes resistivos (resistências do eletrólito, eletrodo, interfaces e contatos elétricos) são eliminados, proporcionando informações mais específicas sobre a influência das outras polarizações decorrente no eletrodo.

A cinética em baixas densidades de corrente é determinada pela polarização por ativação determinada pela atividade da reação e as altas densidades de corrente, a polarização por concentração, devido à insuficiência das espécies reagentes no eletrodo.

Para a obtenção destas curvas corrigidas, os valores de R_s são identificados, relacionado aos componentes resistivos, nas medidas de impedância para os mesmos potenciais medidos na curva de polarização.

Nas medidas de impedância, os espectros obtidos experimentalmente são ajustados (*fitting*) ao espectro do circuito elétrico equivalente e assim, identificado o valor de R_s para cada potencial ⁽³³⁾. Este circuito equivalente é apresentado na Figura 5.24.



Onde:

R = Resistor

CPE = Elemento de fase constante, semelhante a um capacitor

Figura 5.24 - Circuito equivalente utilizado no ajuste dos espectros experimentais de impedância.

A escolha deste circuito elétrico se deve a um melhor ajuste para com os dados experimentais dos espectros de impedância, apresentando erro percentual médio de 2% para os valores de R_s .

As curvas de polarização sem e com correção de queda ôhmica para os catodos LSM (Figura 5.25) e LSM+LSM/YSZ (Figura 5.26) são apresentadas no gráfico potencial em função da densidade de corrente, a temperatura de 1000 °C e ar sintético.

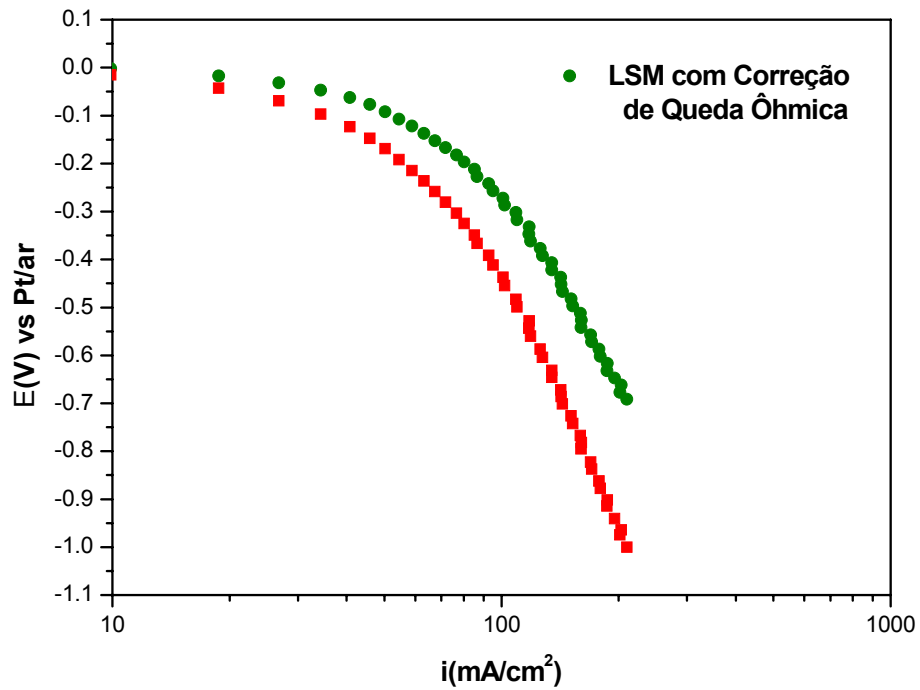


Figura 5.25 - Curvas de polarização com correção de queda ôhmica, da RRO no catodo LSM sobre eletrólito YSZ.

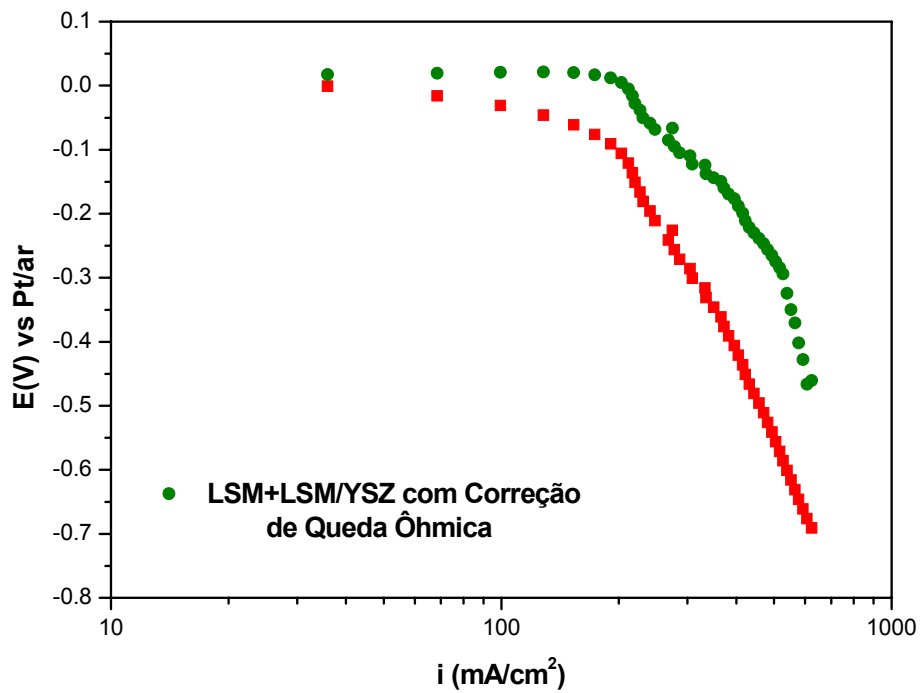


Figura 5.26 - Curvas de polarização com correção de queda ôhmica, da RRO no catodo LSM+LSM/YSZ sobre eletrólito YSZ.

As curvas de polarização dos catodos LSM e LSM+LSM/YSZ mostram uma diferença entre as curvas sem e com correção de queda ôhmica, indicando que as resistências correspondentes a polarização por queda ôhmica foi subtraída. Observou-se que para um determinado valor de potencial, a densidade de corrente é maior para a curva de polarização com correção de queda ôhmica, identificando a importância quanto à correção das curvas de polarização.

Na Figura 5.27 são apresentadas as curvas de polarização com correção de queda ôhmica dos catodos LSM e LSM+LSM/YSZ.

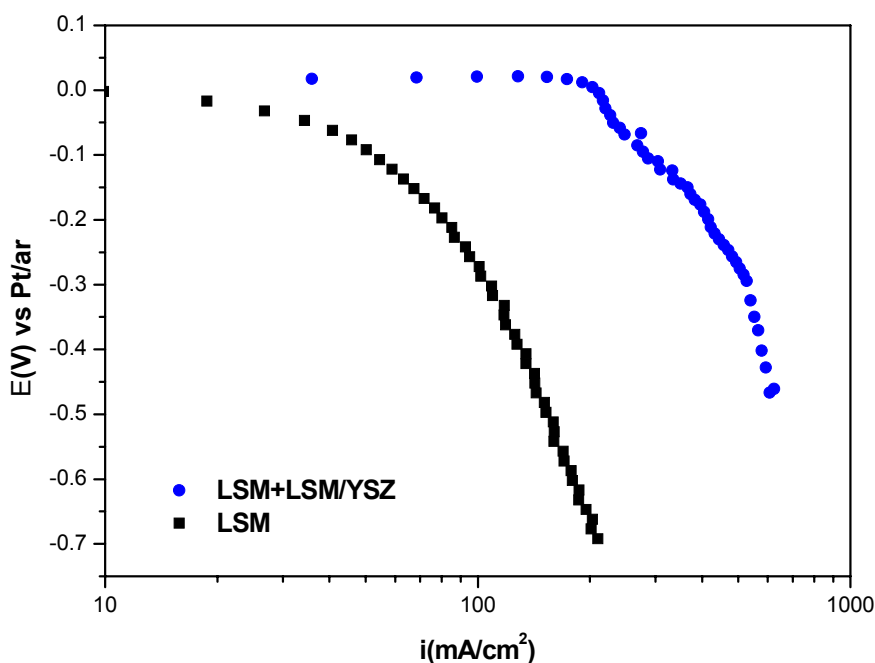


Figura 5.27 - Curvas de polarização com correção de queda ôhmica, da RRO nos eletrodos LSM e LSM+LSM/YSZ.

A cinética do catodo LSM+LSM/YSZ em relação ao catodo LSM, mostra que abaixo de 170 mA/cm^2 de densidade de corrente, o potencial desvia pouco em relação ao potencial de circuito aberto (OCP), favorecendo o desempenho da RRO.

O desempenho do catodo melhorou devido ao transporte mais rápido de cargas na interface do catodo com o eletrólito, que por sua vez melhora os

processos controlados pela transferência de cargas do eletrodo. Este desempenho se deve ao catodo composto LSM/YSZ, que aumentou a TPB para a RRO.

UCHIDA *et al.* ⁽¹¹⁶⁾, demonstraram que a polarização pode ser diminuída aumentando a condutividade iônica do eletrólito ou introduzindo finas camadas de condutores mistos entre um eletrólito convencional e eletrodo.

No trabalho de KENJO *et al.* ⁽¹¹⁷⁾, o eletrodo confeccionado com a adição de YSZ ao manganito de lantânio, melhorou a condutividade, diminuindo a polarização do material, e prevenindo a formação da fase resistiva de LZO.

Na curva de polarização corrigida, pode-se observar que a um potencial de -0,3V, o catodo LSM+LSM/YSZ apresenta uma densidade de corrente de 500 mA/cm², um valor 5 vezes maior em comparação ao catodo LSM, mostrando que este catodo composto é necessário para um melhor desempenho do eletrodo.

A porosidade é distribuída mais homoganeamente no filme de LSM/YSZ do catodo LSM+LSM/YSZ, se comparado ao filme de LSM, confirmado por MEV. A porosidade é uma característica importante, a qual contribui para a diminuição da polarização por concentração.

No ajuste dos espectros de impedância no intervalo de potencial de 0 mV a -700mV, foram obtidos valores de resistência máximos e mínimos correspondente a temperatura de 1000 °C. O catodo LSM, realmente apresentou uma faixa de resistência de 1,314 a 1,669 Ω.cm², maiores que para o catodo LSM+LSM/YSZ que foi de 0,376 a 0,579 Ω.cm².

6. CONCLUSÕES

Os pós de LSM podem ser sintetizados pela técnica dos citratos e os pós de LSM/YSZ pela técnica de mistura de sólidos, com a formação de fase única de estrutura cristalina hexagonal (LSM) e cúbica (YSZ), e com composições reais aproximadas as composições nominais, confirmadas por FRX e DRX com o refinamento pelo método de Rietveld.

As condições de calcinação adotadas em diferentes temperaturas (700, 900 e 1100 °C) para os pós de LSM foram adequadas para remoção do carbono residual de forma gradativa, ou seja, maior a temperatura de calcinação, menor o teor de carbono.

As micrografias dos pós LSM 700, LSM 900 e LSM/YSZ mostram que as partículas estão na forma de aglomerados e os pós LSM 1100 aglomeradas e pré-sinterizadas, com os tamanhos inferiores a 1 µm. Tais resultados foram confirmados com os obtidos para os diâmetros médios das partículas e áreas superficiais específicas.

O preparo das suspensões de LSM e LSM/YSZ foi adequado para conformação de filmes finos pela técnica de pulverização de pó úmido, sobre substrato de YSZ conformados por prensagem uniaxial.

Os difratogramas dos filmes de LSM e LSM/YSZ, e do substrato YSZ confirmam a presença das fases formadas de estrutura cristalina hexagonal (LSM) e cúbica (YSZ).

As micrografias obtidas por MEV confirmam aos filmes LSM e LSM/YSZ, microestruturas porosas; e o substrato YSZ, microestrutura densa. A porosidade para os filmes de LSM e LSM/YSZ foi de 22% e 31%, respectivamente e a densificação para o substrato foi de 98,9%. Os elementos químicos presentes nas meia-células foram confirmadas por EDS.

A micrografia da superfície de fratura polida e tratada termicamente da meia-célula LSM - LSM/YSZ - YSZ, revelaram tamanho de grãos maiores para o filme LSM do que para o filme LSM/YSZ.

As curvas de polarização da reação de redução do oxigênio indica que o catodo LSM+LSM/YSZ (meia-célula LSM - LSM/YSZ - YSZ) mostrou um desempenho eletródico melhor se comparado com o catodo LSM (meia-célula LSM - YSZ).

A conformação por pulverização de pó úmido é uma técnica de baixo custo de fabricação e mostra flexibilidade em obter camadas com espessuras variadas. Esta técnica mostrou ser possível, a fabricação de filmes finos porosos de LSM e LSM/YSZ aderentes sobre substratos densos de YSZ, para o estudo das meia-células catodo/eletrólito na fabricação das CaCOS.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos nesta tese, são sugeridos os seguintes trabalhos:

- Estudar o processamento e caracterização das meia-células anodo/eletrólito pela mesma técnica utilizada neste trabalho para uma posterior estudo de células unitárias catodo/eletrólito/anodo;
- Caracterizar eletricamente as células unitárias catodo/eletrólito/anodo, otimizando as propriedades microestruturais para uma melhor condutividade elétrica;
- Estudar as propriedades mecânicas das células unitárias catodo/eletrólito/anodo, fundamentalmente na engenharia do empilhamento das células a combustível de óxido sólido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) ANDRADE, T. Inovação Tecnológica e Meio Ambiente: a construção de novos enfoques. *Revista Ambiente & Sociedade*. 2004. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/asoc/v7n1/23538.pdf>>. Acesso em: 20 out 2009.
- (2) ALBADÓ, R. *Célula Combustível a Hidrogênio: Fonte de Energia da Nova Era*. São Paulo: Artiliber Editora Ltda, 2004.
- (3) MINH, N.Q. Ceramic Fuel Cells. *J. Am. Ceram Soc.*, v.76, n.3, p.563-588, 1993.
- (4) FULLER, T.F. Is a Fuel Cell in Your Future?. *Electrochem. Soc. Interface*, v.6, n.3, p.26-32, 1997.
- (5) KARAKOUSSIS, V.; BRANDON, N.P.; LEACH, M.; VAN DER VORST, R. The environmental impact of manufacturing planar and tubular solid oxide fuel cells. *J. Power Sources*. v.101, p.10-26, 2001.
- (6) MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA. Fundo Setorial de Energia. Secretaria Técnica. *Programa Brasileiro de Células a Combustível: proposta para o programa*. Brasília, DF: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos - CGEE, 2002.
- (7) RISO ENERGY REPORT 1. *New and emerging technologies - options for the future*. Riso National Laboratory. October 2002. (Riso-R-1351).
- (8) IVERS-TIFFÉE, E.; WEBER, A. HERBSTTRITT, D. Materials and technologies for SOFC-components. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.21, p.1805-1811, 2001.
- (9) YAMAMOTO, O. Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects. *Electrochim. Acta.*, v.45, n.15-16, p.2423-2435, 2000.
- (10) RICCI LAZAR, D. R. *Avaliação da Influência de Elementos de Terras Raras Pesadas na Microestrutura e nas Propriedades Mecânicas e Elétricas de Cerâmicas de Zircônia-Ítria*. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Tese de doutorado, 2002.
- (11) USSUI, V. *Preparação e Caracterização de Cerâmicas de ZrO₂-Y₂O₃-TiO₂ para Aplicações em Células a Combustível do Tipo Óxido Sólido*. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Tese de doutorado, 2003.
- (12) SETZ, L. F. G. *Processamento Coloidal de Cromito de Lantânio*. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Tese de doutorado, 2009.

-
- (13) CHIBA, R. *Obtenção e Caracterização de Manganito de Lantânio dopado com Estrôncio para Aplicação em Células a Combustível de Óxido Sólido*. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Dissertação de mestrado, 2005.
- (14) EG & G Services; Parsons, Inc.; *Science Applications Corporation Fuel cell Handbook*. Morgantown, W. Va.: U.S. department of Energy, 2000.
- (15) SINGHAL, S.C. Advances in solid fuel cell technology. *Solid State Ion.*, v.135, p.305-313, 2000.
- (16) CORTÉS-ESCOBEDO, C.A.; MUÑOZ-SALDAÑA, J.; BOLARÍN-MIRÓ, A.M.; SÁNCHEZ-DE JESÚS, F. Determination of strontium and lanthanum zirconates in YPSZ-LSM mixtures for SOFC. *J. Power Sources*, v.180, p.209-214, 2008.
- (17) JIANG, S.P., ZHANG, J.; FOGER, K. Chemical interactions between 3 mol% yttria-zirconia and Sr-doped lanthanum manganite. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.23, p.1865-1873, 2003.
- (18) MITSUYASU, H., EGUCHI, K.; ARAI, H. Microscopic analysis of lanthanum strontion manganite/yttria-stabilized zirconia interface. *Solid State Ion.*, v.100, p.11-15, 1997.
- (19) JORGENSEN, M.J., PRIMDAHL, S., BAGGER, C.; MOGENSEN, M. Effect of sintering temperature on microstructure and performance of LSM-YSZ composite cathodes. *Solid State Ion.*, v.139, p.1-11, 2001.
- (20) SINGHAL, S.C.; KENDALL, K. *High temperature solid oxide fuel cell: fundamentals, design and applications*. Elsevier. 2003.
- (21) MINH, N.Q. Solid oxide fuel cell technology - features and applications. *Solid State Ion.*, v.174, p.271-277, 2004.
- (22) KORDESCH, K.; SIMADER, G. *Fuel Cells and Their Applications*. Weinheim, New York, Basil, Cambridge, Tokyo: VCH. 1996.
- (23) JORGENSEN, M. J. Lanthanum Manganate Based Cathodes For solid Oxide Fuel Cell. *Material Research Department*. July 2001. (Riso-R-1242).
- (24) WENDT, H.; LINARDI, M.; ARICÓ, E.M. Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. *Quím. Nova*, v.25, n.3, p.470-476, 2002.
- (25) GEIGER, S. Fuel Cells in Brazil - A survey of current developments. *Fuel Cell Today*, 26 março 2003.
- (26) GOMES NETO, E.H. *Hidrogênio, evoluir sem poluir: a era do hidrogênio, das energias renováveis e das células a combustível*. Curitiba: BRASIL H2 FUEL CELL ENERGY, 2005.

- (27) BAUR, E.; PREIS, H.Z. Über Brennstoff-Ketten mit Festleitern. *Z. Elektrochem.*, v. 43, p. 727-732, 1937 *apud* HEUVELN, F.H.van. *Characterisation of porous cathodes for application in solid oxide fuel cells*. Tese (Doutorado). Proefschrift Technische Universiteit Twente, Holanda. 1997.
- (28) SMITHSONIAN INSTITUTION - COLLECTING THE HISTORY OF FUEL CELLS. Disponível em: <<http://fuelcells.si.edu/basics.htm>>. Acesso em: 26 jan. 2005.
- (29) BHATTACHARYYA, D.; RENGASWAMY, R. A Review of solid oxide fuel cell (SOFC) Dynamic Models. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.48, p.6068-6086, 2009.
- (30) BADWAL, S.P.S.; FOGER, K. Materials for solid oxide fuel cells. *Mater. Forum*, v.21, p.187-224, 1997.
- (31) TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. *Eletroquímica: princípios e aplicações*. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2005.
- (32) SERRA, E.T.; FURTADO, J.G.M.; SOARES, G.F.W.; NETO, A.C. *Células a combustível: uma alternativa para geração de energia e sua inserção no mercado brasileiro*. Rio de Janeiro: CEPEL – Centro de Pesquisas de Energia Elétrica, 2005.
- (33) PEREIRA, T.J. *Síntese e caracterização de cátodos de perovskitas $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{\gamma}Co_{\gamma-1}O_{3-\delta}$, para células a combustível de eletrólito sólido (SOFC) operando em temperaturas intermediárias*, Universidade Estadual Paulista, Dissertação de mestrado, 2007.
- (34) CRAWLEY, G. *Solid Oxide Fuel Cells - Opening doors to fuel cell commercialisation*. *Fuel Cell Today*, janeiro de 2007.
- (35) FUEL CELLS. Disponível em <http://www.fuelcells.org>.
- (36) ADAMSON, K-A. Small Stationary Survey 2009. *Fuel Cell Today*, março de 2009.
- (37) HAN, M.; TANG, X.; YIN, H.; PENG, S. Fabrication, microstructure and properties of a YSZ electrolyte for SOFCs. *J. Power Sources*, v.165, p.757-763, 2007.
- (38) BLOMEN, J.M.J.; MUGERWA, M.N. *Fuel cell systems*. New York: Plenum Press, 1993.
- (39) BADWAL, S.P.S. Stability of solid oxide fuel cell components. *Solid State Ion.*, v.143, p.39-46, 2001.
- (40) SUZUKI, T; AWANO, M.; JASINSKI, P.; PETROVSKY, V.; ANDERSON, H.U. Composite (La, Sr)MnO₃ - YSZ cathode for SOFC. *Solid State Ion.*, v.177, p.2071-2074, 2006.

-
- (41) SONG, H.S.; LEE, S.; HYUN, S.H.; KIM, J.; MOON, J. Compositional influence of LSM-YSZ composite cathodes on improved performance and durability of solid oxide fuel cells. *J. Power Sources*, v.187, p.25-31, 2009.
- (42) RICOULT, M.B. Interface chemistry in LSM-YSZ composite SOFC cathodes. *Solid State Ion.*, v.177, p.2195-2200, 2006.
- (43) JIANG, Y.; WANG, S.; ZHANG, Y.; YAN, J.; LI, W. Electrochemical reduction of oxygen on a strontium doped lanthanum manganite electrode. *Solid State Ion.*, v.110, p.111-119, 1998.
- (44) DE HAART, L.G.J.; DE VRIES, K.J. Evaluation of porous ceramic cathode layers for solid oxide fuel cells. *Mat. Res. Bull.*, v.26, p.507-517, 1991.
- (45) DARBANDI, J.A; ENZ, T.; HAHN, HORST. Synthesis and characterization of nanoparticulates films for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Solid State Ion.*, v.180, p.424-430, 2009.
- (46) DENG, X.; PETRIC, A. Geometrical modeling of the triple-phase-boundary in solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, v.140, p.297-303, 2005.
- (47) CHIANG, Y.; III, D.P.B.; KINGERY, W.D. *Physical ceramics*. EUA: John Wiley & Sons, 1997.
- (48) Disponível em: <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/sofc_electrolyte.php>. Acesso em: 28 jan. 2009.
- (49) POMFRET, M.B.; STOLTZ, C.; VARUGHESE, B.; WALKER, R.A. Structural and compositional characterization of yttria-stabilized zirconia: evidence of surface-stabilized, low-valence metal species. *Anal. Chem.*, v.77, n.6, p.1791-1795, 2005.
- (50) SAHU, A.K.; GHOSH, A.; SURI, A.K.; SENGUPTA, P.; BHANUMURTHY, K. Studies on chemical compatibility of lanthanum strontium manganite with yttria-stabilized zircônia. *Mater. Lett.*, v.58, p.3332-3336, 2004.
- (51) NIELSEN, J.; JACOBSEN, T. SOFC cathode/YSZ – non-stationary TPB effects. *Solid State Ion.*, v.179, p.1314-1319, 2008.
- (52) YANG, C-C.T.; WEI, W-C. J.; ROOSEN, A. Reaction kinetics and mechanisms between $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$ and 8 mol% yttria-stabilized zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.87, n.6, p. 1110-1116, 2004.
- (53) KAMATA, H.; HOSAKA, A.; MIZUSAKI, J.; TAGAWA, H. High temperature electrocatalytic properties of the SOFC air electrode $\text{L}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$. *Solid State Ion.*, v.106, p.237-245, 1998.
- (54) TIKHONOVICH, V.N.; KHARTON, V.V.; NAUMOVICH, E.N.; SAVITSKY, A.A. Surface modification of $\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_3$ electrodes. *Solid State Ion.*, v.106, p.197-206, 1998.

- (55) KERTESZ, M.; RIESS, I.; TANHAUSER, D.S. Structure and electrical conductivity of $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_3$. *J. Solid State Chem.*, v.42, p.125-129, 1982.
- (56) JIANG, S.P. A comparison of O_2 reduction reactions on porous $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ and $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{MnO}_3$ electrodes. *Solid State Ion.*, v.146, p.1-22, 2002.
- (57) POULSEN, F.W. Defect chemistry modeling of oxygen-stoichiometry, vacancy concentrations, and conductivity of $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_y\text{MnO}_{3\pm\delta}$. *Solid State Ion.*, v.129, p.145-162, 2000.
- (58) RICOULT, M.B. SOFC - A playground for solid state chemistry. *Solid State Sci.*, v.10, p.670-688, 2008.
- (59) CO, A.C.; BIRSS, V.I. Mechanistic analysis of the oxygen reduction reaction at $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ cathodes in solid oxide fuel cells. *J. Phys. Chem. B.*, v.110, n.23, p.11299-11309, 2006.
- (60) IOROI, T.; HARA, T.; UCHIMOTO, Y.; OGUMI, Z.; TAKEHARA, Z. Preparation of perovskite-type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ films by vapor-phase processes and their electrochemical properties. *J. Electrochem. Soc.*, v.145, n.6, p.1999-2004, 1998.
- (61) ARUNA, S.T.; MUTHURAMAN, M.; KASHINARH, P.C. Combustion synthesis and properties of strontium substituted lanthanum manganites $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$). *J. Mater. Chem.*, v.7, n.12, p.2499-2503, 1997.
- (62) GAUDON, M.; LABERTY-ROBERT, C.; ANSART, F.; STEVENS, P.; ROUSSET, A. Preparation and characterization of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.6$) powder by sol-gel processing. *Solid State Sci.*, v.4, p.125-133, 2002.
- (63) LESSING, P.A. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. *Ceram. Bull.*, v.68, n.5, p.1002-1007, 1989.
- (64) PECHINI, M.P. *Method of preparing lead and alkaline-earth titanates and niobates and coating method using the same to form capacitors*. US Patent no 3.330.697, 1967.
- (65) BAYTHOUN, M.S.G.; SALE, F.R. Production of strontium-substituted lanthanum manganite perovskite powder by the amorphous citrate process. *J. Mater. Sci.*, v.17, p.2757-2769, 1982.
- (66) TIETZ, F.; DIAS, F.J.; SIMWONIS, D.; STOVER, D. Evaluation of commercial nickel oxide powders for components in solid oxide fuel cells. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.20, p.1023-1034, 2000.
- (67) LAURET, H.; HAMMOU, A. Localization of oxygen cathodic reduction zone at lanthanum manganite/zirconia interface. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.16, p.447-451, 1996.

- (68) JIANG, Y.; WANG, S.; ZHANG, Y.; YAN, J.; LI, W. Kinetic study of the formation of oxygen vacancy on lanthanum manganite electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, v.145, n.2, p.373-378, 1998.
- (69) ZHANG, L.; ZHANG, Y.; ZHEN, Y.D.; JIANG,S.P. Lanthanum strontium manganite powders synthesized by gel-casting for solid oxide fuel cell cathode materials. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.90, p.1406-1411, 2007.
- (70) KAKADE, M. B.; RAMANATHAN, S.; DE, P. K. Combustion synthesis, powder treatment, dispersion and tape casting of lanthanum strontium manganite. *Br. Ceram. Trans.*, v.102, n.5, p.211-215, 2003.
- (71) GHOSH, A.; SAHU, A.K.; GULNAR, A.K.; SURI, A.K. Synthesis and characterization of lanthanum strontium managanite. *Scr. Mater.*, v.52, p.1305-1309, 2005.
- (72) OLIVEIRA, I.R., STURDAT, A.R., PILEGGI, R.G., PANDOLFELLI, V.C. *Dispersão e Empacotamento de partículas: princípios e aplicações em processamento cerâmico*. Fazendo Arte Editorial. 2000.
- (73) HUNTER, R.J. *Foundations of colloid science*. Vol.1. Oxford: Clarendon Press. 1987.
- (74) BOTELLA, R.M. *Reologia de suspensiones cerámicas*. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2005.
- (75) BRASEQ. Disponível em: <<http://www.braseq.com.br>>. Acesso em: 26 out. 2007.
- (76) WILL, J.; MITTERDORFER, C.; PEREDNIS, D.; GAUCKLER, L.J. Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells. *Solid state Ion.*, v.131, p.79-96, 2000.
- (77) SCHÜLLER, E.; VABEN, R.; STOVER, D. Thin electrolyte for SOFC via wet powder spraying (WPS). *Adv. Eng. Mater.*, v.4, n.9, 2002.
- (78) TIETZ, F.; BUCHKREMER, H.P.; STÖVER, D. Components manufacturing for solid oxide fuel cells. *Solid State Ion.*, v.152-153, p.373-381, 2002.
- (79) LIANG, F.; CHEN, J.; JIANG,S.P.; CHI, B.; PU, J.; JIAN, L. High performance solid oxide fuel cells with electrocatalytically enhanced (La, Sr)MnO₃ cathodes. *Electrochem. Commun.*, v.11, p.1048-1051, 2009.
- (80) HOLTAPPELS, P.; BAGGER, C. Fabrication and performance of advanced multi-layer SOFC cathodes. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.22, p.41-48, 2002.
- (81) SAHU, A.K.; GHOSH, A.; SURI, A.K. Characterization of porous lanthanum strontium manganite (LSM) and development of yttria stabilized zirconia (YSZ) coating. *Ceram. Int.*, v.35, p.2493-2497, 2009.

- (82) HANSCH, R.; CHOWDHURY, M.R.R.; MENZLER, N.H. Screen printing of sol-gel-derived electrolytes for solid oxide fuel cell (SOFC) application. *Ceram. Int.*, v.35, p.803-811, 2009.
- (83) FORSCHUNGSZENTRUM JULICH. Disponível em: <<http://www.fz-juelich.de>>. Acesso em: 4 nov. 2009.
- (84) AEROGRAFIA. Disponível em: <<http://www.aerografia.com.br>>. Acesso em: 11 jul. 2009.
- (85) PIAO, J.; SUN, K.; ZHANG, N.; XU, S. A study of process parameters of LSM and LSM-YSZ composite cathode films prepared by screen-printing. *J. Power Sources*, v.175, n.1, p.288-295, 2008.
- (86) DING, J.; LIU, J.; YUAN, W.; ZHANG, Y. Slip casting combined with colloidal spray coating in fabrication of tubular anode-supported solid oxide fuel cells. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.28, p.3113-3117, 2008.
- (87) NAVARRO, J.M.F. *El vidrio, consejo superior de invest. científicas*. Fundacion Centro Nacional Del Vidrio. Taravilla, Madrid, Espanha, p.667, 1991.
- (88) WEST, A.R. *Solid state chemistry and its applications*. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- (89) LECO CS400. CARBON AND SULFUR DETERMINATION. Disponível em: <<http://www.leco.com>>. Acesso em: 8 dez. 2009.
- (90) PRADO, T.C.; MOURA, S.C.; SASSINE, A.; LÉO, V.M.; BUSTILLOS, J.O.V. Metrologia aplicada nas análises de carbono e enxofre em aços de interesse nuclear. In: III CONGRESSO LATINO AMERICANO DE METROLOGIA, 30 setembro a 3 outubro, 2002, Curitiba. *Anais...Paraná*.
- (91) SHIMADZU. ESPECTRÔMETRO DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA. Disponível em: <<http://www.shimadzu.com.br>>. Acesso em: 27 abr. 2009.
- (92) EWING, G.W. *Métodos instrumentais de análise química*. São Paulo: Edgard Blucher, v.1, 1972.
- (93) ALLEN, T. *Particle size measurement*. London: Chapman & Hall, 1968.
- (94) BROOKHAVEN INSTRUMENTS CORPORATION. *Instruction Manual for BI-MAS - Multi angle Sizing Option on the ZetaPlus*. 1995.
- (95) BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, v.60, p.309-319, 1938.
- (96) WEBB, P.A.; ORR, C. *Analytical methods in fine particle technology*. USA: Micromeritics Instrument Corporation, 1997.

- (97) ALLEN, T. *Surface area and pore size determination, particle size measurement*. London: Chapman & Hall, v.2, 1997.
- (98) RICCI, D.R.; AMBRÓZIO FILHO, F. Caracterização de pós utilizando-se métodos de determinação de tamanho médio de partículas. *Cerâmica*, v.30, n.180, p.337-346, 1984.
- (99) Instruction Manual *Multivolume Pycnometer Micromeritics 1305*. 1987.
- (100) REED, J.S. *Principles of ceramics processing*. New York: John Wiley & Sons, e. 2, 1995.
- (101) GOLDSTEIN, J.I. *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. New York: Plenum Press, e. 2, 1992.
- (102) KESTENBACH, H.J. *Microscopia eletrônica: Transmissão e Varredura*. Trd. BOTTA FILHO, W.J. São Paulo: Associação Brasileira de Metais, 1989.
- (103) Disponível em: <<http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm>>. Acesso em: 22 ago. 2009.
- (104) CULLITY, B.D. *Elements of x-ray diffraction*. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, e. 2, 1978.
- (105) MARTINEZ, L.G. *Estudo da estrutura cristalina do composto supercondutor $Hg_{1-x}Re_xBa_2Ca_2Cu_3O_{8+d}$ - (Hg,Re)-1223*. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Tese de doutorado, 2005.
- (106) CORRÊA, H.P.S. *Análise do $LaCrO_3$ dopados com Sr e Co, preparado via reação de combustão, utilizando difração de raios X com aplicação do método de Rietveld*. Universidade Estadual Paulista, Tese de doutorado, 2007.
- (107) ACCHAR, W. *Materiais cerâmicos - caracterização e aplicações*. Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2006.
- (108) SCHRAMM, G.; MOTHÉ, C.G.; CORREIA, D.Z.; PETRI, H.M.; GONÇALVES, M.; CARESTIATO, T. *Reologia e Reometria - fundamentos teóricos e práticos*. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2006.
- (109) MACDONALD, J.R.; BARSOUKOV, E. *Impedance Spectroscopy - theory, experiment, and applications*. New Jersey: Wiley Interscience, 2005.
- (110) PARK, H.B.; HONG, Y.S.; KIM, S.J. Sintering of $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ powders prepared by combustion of polymeric precursor. *J. Mater. Sci. Lett.* v.16, p.1782-1785, 1997.
- (111) FUEL CELL MATERIALS. Disponível em: <<http://www.fuelcellmaterials.com>>. Acesso em: 8 abr. 2009.

- (112) RODRIGUES, R.A. *Estudo da formação de fases secundárias no compósito LSM/YSZ*. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Dissertação de mestrado, 2007.
- (113) FANCIO, E. *Aplicação do método de Rietveld para análise quantitativa das fases dos polimorfos da zircônia por difração de raios X*. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Dissertação de mestrado, 1999.
- (114) HART, N.T.; BRANDON, N.P.; DAY, M.J.;SHEMILT, J.E. Functionally graded cathodes for solid oxide fuel cells. *J. Mater. Sci.*, v.36, p.1077-1085, 2001.
- (115) NAIR, J.; NAIR, P.; DOESBURG, G.B.M.; VAN OMMEN, J.G.; ROSS, J.R.; BURGGRAAF, A.J.; MIZUKAMI, F. Sintering of lanthanum zirconate. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.82, n.8, p.2066-2072, 1999.
- (116) UCHIDA, H.; SUZUKI, H.; WATANABE, M. High performance electrode for medium-temperature solid oxide fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*, v.145, p. 615, 1998.
- (117) KENJO, T.; NISHIYA, M., LaMnO₃ air cathodes containing ZrO₂ electrolyte for high temperature solid oxide fuel cells. *Solid State Ion.*, v.57, p.295-302, 1992.