



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada À Universidade de São Paulo

**Desenvolvimento de célula a combustível de óxido sólido pelo método de
colagem de fita e co-sinterização**

LAYS NUNES RODRIGUES

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos de obtenção do Título de Mestre
em Ciências na Área de Tecnologia
Nuclear – Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Fabio Coral Fonseca

São Paulo
2022

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada À Universidade de São Paulo

Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais

**Desenvolvimento de célula a combustível de óxido sólido pelo método de
colagem de fita e co-sinterização**

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

LAYS NUNES RODRIGUES

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos de obtenção do Grau de Mestre
em Ciências na Área de Tecnologia
Nuclear – Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Fabio Coral Fonseca

São Paulo
2022

Fonte de Financiamento: CNPQ

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Como citar:

RODRIGUES, L. ***Desenvolvimento de célula a combustível de óxido sólido pelo método de colagem de fita e co-sinterização***. 2022. 118 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em:

<http://repositorio.ipen.br/> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

<p>Rodrigues, Lays Desenvolvimento de célula a combustível de óxido sólido pelo método de colagem de fita e co-sinterização / Lays Rodrigues; orientador Fabio Fonseca. -- São Paulo, 2022. 118 f.</p> <p>Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2022.</p> <p>1. Ciências dos Materiais. 2. Processamento Cerâmico. 3. Colagem de fita. 4. Célula a Combustível de Óxido Sólido. 5. Eletroquímica. I. Fonseca, Fabio, orient. II. Título.</p>

FOLHA DE APROVAÇÃO

Autor: Lays Nunes Rodrigues

Título: Desenvolvimento de célula a combustível de óxido sólido pelo método de colagem de fita e co-sinterização.

Dissertação apresentada como parte dos requisitos de obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais

Data: 27 / 04 / 2022

Banca Examinadora

Prof. Dr.: Fabio Coral Fonseca (Presidente)

Instituição: IPEN

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr.: Túlio Matencio (Avaliador)

Instituição: UFMG

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr.: Dachamir Hotza (Avaliador)

Instituição: UFSC

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr.: Daniel Z. Florio (Suplente)

Instituição: UFABC

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr.: Dolores Lazar (Suplente)

Instituição: IPEN

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr.: Fabiane de Jesus Trindade (Suplente)

Instituição: UFABC

Julgamento: Aprovado

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a todos aqueles a quem essa pesquisa possa ajudar de alguma forma.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Fabio Coral Fonseca pela confiança, paciência e orientação. O senhor é um professor brilhante, dedicado e um ótimo parceiro de trabalho. Muito obrigada professor, eu aprendi muito.

Ao CNPq, IPEN e USP pelo apoio financeiro e infraestrutura.

Aos professores do Centro de Células a Combustível e Hidrogênio (CECCO) e do Centro de Ciências dos Materiais (CCTM), que sempre estiveram dispostos em me ajudar.

Aos professores Reginaldo e Eliana Mucillo pela disponibilidade e assistência nos experimentos.

Aos pesquisadores Débora Marani e Vincenzo Esposito pelas orientações e ajuda no desenvolvimento do projeto.

As minhas amigas e parceiras de trabalho Marina e Letícia M. pelos ensinamentos, apoio e carinho. Vocês foram minhas “mamães” no laboratório e sempre farão parte da minha vida. Amo vocês, muito obrigada por tudo.

Aos meus amigos e parceiros de laboratório, em especial a Vanessa, Vivian, Tamara, Robson e Francisco, Felipe, Jéssica, Eliane, Arthur, Mariana, Raphael e Fernando, por toda a ajuda, companhia, risadas e amizade nos momentos mais difíceis. Vocês são pessoas incríveis e tornaram o trabalho muito mais agradável e empolgante, muito obrigada.

Aos meus amigos Letícia V., Rainer, Guilherme, Naylah, Ana Carolina e meu afilhado do coração Calebe pelo companheirismo e carinho que sempre me deram. Vocês são parte da minha família, eu amo vocês.

A minha mãe Solange e avós Isabel e Maria por todo o zelo, carinho e apoio que me deram. Muito obrigada por tudo, eu amo vocês.

“A vida não é fácil para nenhum de nós.
Temos que ter persistência e, acima de
tudo, confiança em nós mesmos.”

Marie Curie

RESUMO

RODRIGUES, L. Desenvolvimento de célula a combustível de óxido sólido pelo método de colagem de fita e co-sinterização. 2022. 118 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN – CNEN/SP. São Paulo.

A célula a combustível de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cell - SOFC*) é um dispositivo capaz de converter energia química em energia elétrica com elevada eficiência. Uma SOFC de última geração é constituída por dois eletrodos porosos (anodo e catodo) separados por uma camada fina de eletrólito denso. Técnicas cerâmicas tradicionais têm sido estudadas para a produção em série deste dispositivo, que possui exigências de controle e reprodutibilidade, usualmente, obtidas por técnicas físicas de deposição. A fabricação de SOFC envolve desafios de processamento cerâmico importantes para obter camadas com microestrutura controlada a um baixo custo. Neste contexto, uma forte tendência para a fabricação em escala de SOFC aponta para o uso da técnica da colagem de fita. Neste projeto foram estudados os materiais, processamento e configurações ideias para a produção de SOFC's. O foco desse projeto de mestrado é a produção de eletrólitos suporte pelo método de colagem de fita e de meias células suportadas no anodo pelo método de colagem de fitas sequencial seguida pela co-sinterização. Neste estudo, foram produzidas fitas a partir de materiais como zircônia estabilizada por ítria (YSZ) e de céria dopada com gadolínia (CGO) juntamente com a adição de óxido de níquel (NiO) às cerâmicas para a produção de meias células suportadas no anodo e de eletrólitos suporte. Para a produção das camadas de fitas foram preparadas barbotinas, utilizando-se o pó cerâmico de interesse, os agentes dispersante, ligante, plastificante, solvente e formador de poro para as camadas de anodo. Estes reagentes foram processados em moinho de bolas controlando-se o tempo e a velocidade de rotação. A barbotina foi moldada com auxílio de “doctor blade” dupla para o controle da espessura da fita verde. Análises de viscosidade foram realizadas para avaliação do comportamento reológico das barbotinas para a realização da colagem de fita. Análises termogravimétricas das fitas foram realizadas para encontrar as temperaturas de calcinação de 500°C e 800°C para eletrólitos suportes e meias células respectivamente. As análises termomecânicas, densidade hidrostática e microscopias eletrônicas de varredura auxiliaram na determinação das temperaturas de sinterização ideais para o controle da porosidade e microestrutura

das fitas, estipulando-se 1500°C para eletrólitos suporte e 1450°C para as meias células. Após o tratamento térmico às fitas foram depositados os eletrodos para a realização dos testes em célula unitária. Análises eletroquímicas sob hidrogênio das células unitárias suportadas no anodo e eletrólito foram realizadas em estações de testes de desempenho de SOFC. Os resultados preliminares indicaram que as amostras de meias células suportadas no anodo produzidas pela técnica de colagem de fita sequencial e co-sinterização tem potencial de crescimento. Ao final as amostras testadas foram fraturadas e analisadas por microscopia eletrônica de varredura, para verificar a adesão, espessura e a porosidade das camadas.

Palavras chaves: SOFC, colagem de fita, barbotina.

ABSTRACT

RODRIGUES, L. Development of a solid oxide fuel cell by the tape casting and co-sintering method. 2022. 118 p. Dissertation (Master's in Nuclear Technology - Materials) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN – CNEN/SP. São Paulo.

The solid oxide fuel cell (SOFC) is a device capable of converting chemical energy into electrical energy with high efficiency. A state-of-the-art SOFC consists of two porous electrodes (anode and cathode) separated by a thin layer of dense electrolyte. Traditional ceramic techniques have been studied for the serial production of this device, which has control and reproducibility requirements, usually obtained by physical deposition techniques. SOFC fabrication involves important ceramic processing challenges to obtain layers with controlled microstructure at a low cost. In this context, a strong trend towards scale fabrication of SOFC points to the use of the tape casting technique. In this project, the materials, processing and ideal configurations for the production of SOFC's were studied. The focus of this master's project is the production of electrolytes supported by the tape casting method and half cells supported at the anode by the sequential tape casting method followed by co-sintering. In this study, tapes were produced from materials such as yttria-stabilized zirconia (YSZ) and gadolinium-doped ceria (CGO) together with the addition of nickel oxide (NiO) to the ceramics for the production of anode supported half cells and of supporting electrolytes. Slurries were prepared for the production of the tape layers, using the ceramic powder of interest, the dispersing agents, binder, plasticizer, solvent and pore former for the anode layers. These reagents were processed in a ball mill controlling the rotation time and speed. The slurry was molded with the aid of a double "doctor blade" to control the thickness of the green tape. Viscosity analyzes were performed to evaluate the rheological behavior of the slurry for the tape casting. Thermogravimetric analyzes of the tapes were performed to find the calcination temperatures of 500°C and 800°C for supporting electrolytes and half cells respectively. Thermomechanical analysis, hydrostatic density and scanning electron microscopy helped to determine the ideal sintering temperatures to control the porosity and microstructure of the ribbons, stipulating 1500°C for support electrolytes and 1450°C for the half cells. After the thermal treatment of the strips, the electrodes were deposited to carry out the tests in a unit cell. Electrochemical analyzes under hydrogen

of the unit cells supported on the anode and electrolyte were performed in SOFC performance testing stations. Preliminary results indicated that anode-supported half-cell samples produced by the sequential tape casting and co-sintering technique have growth potential. At the end, the tested samples were fractured and analyzed by scanning electron microscopy, to verify the adhesion, thickness and porosity of the layers.

Keywords: SOFC, tape casting, slurry.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes utilizados no trabalho.....	42
Tabela 2: Reagentes e porcentagens volumétricas da barbotina de YSZ e de CGO.	45
Tabela 3: Reagentes e porcentagens volumétricas da barbotina de NiO/YSZ e de NiO/CGO.....	45
Tabela 4: Valores de densidade e área superficial dos pós cerâmicos utilizados para a produção das barbotinas de eletrólito e anodo.....	46
Tabela 5: Descrição dos 3 conjuntos de meias células produzidas com diferentes espessuras e quantidades de cada camada realizada pela técnica de colagem de fita sequencial.	51
Tabela 6: Porcentagem mássica dos reagentes utilizados nas tintas dos anodos funcionais e coletores.....	54

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema dos componentes e de funcionamento de uma SOFC.	24
Figura 2: Representação da estrutura fluorita da zircônia e/ou céria após a dopagem.	27
Figura 3: Esquema do diagrama de impedância (gráfico de Nyquist) idealizado de um policristal com três semi-círculos bem definidos.	31
Figura 4: Esquema típico da curva de polarização de uma célula a combustível. Curva de corrente versus potencial em preto e curva de corrente versus potência em vermelho.....	32
Figura 5: Representação da célula unitária suportada no eletrólito com camadas funcionais dos eletrodos.....	34
Figura 6: Esquema de célula suportada no anodo.	35
Figura 7: Esquema do processo de colagem de fita.	36
Figura 8: Fluxograma da preparação das barbotinas de eletrólitos e anodos.	48
Figura 9: Equipamentos para a colagem de fita. A) Máquina tape casting de modelo STC-14A da Hansung do laboratório de eletrocerâmicas do Centro de Ciência dos Materiais do IPEN . B) Doctor blade dupla utilizada na colagem de fitas	49
Figura 10: Imagem das fitas coladas. A) Fita de eletrólito de YSZ. B) Fita da meia célula de NiO/YSZ + YSZ.....	50
Figura 11: Exemplificação dos conjuntos de meias células produzidas pela colagem de fita sequencial com as espessuras finais pretendidas (após o tratamento térmico).	51
Figura 12: Amostras de fitas verdes de eletrólito, anodo e meia célula de YSZ cortadas com $\phi = 25$ mm.....	51
Figura 13: Esquematização das camadas produzidas para a produção da célula suportada no eletrólito de fita.	55
Figura 14: Células suportadas no eletrólito fabricadas por colagem de fita.	56
Figura 15: Esquematização das camadas produzidas para a produção da célula suportada no anodo pela colagem de fita sequencial.	56
Figura 16: Células suportadas no anodo fabricadas por colagem sequencial de fitas.	57

Figura 17: Equipamento para medidas de espectroscopia de impedância. A) Detalhe da câmara porta-amostra de 2 pontas. B) Forno e painel de controle dos gases.	58
Figura 18: A) Forno do sistema Fiaxell (à esquerda) acoplado ao sistema de controle de gases (à direita). B) Detalhe da flange Fiaxell inserida no forno de medidas e conexões do sistema de teste de células unitárias SOFC.	59
Figura 19: A) Detalhe da flange Fiaxell na montagem da célula com o feltro e o contato de ouro por cima do catodo e de níquel por baixo do anodo. B) Parte interna da flange Fiaxell com a célula montada e fechada pronta para ser inserida no forno de medida (Fig. 18).....	59
Figura 20: Curvas TGA e DTA dos pós preparados por mistura líquida dos precursores de anodos NiO/YSZ e NiO/CGO.	61
Figura 21: Difractogramas de raios X dos pós precursores de anodo NiO/YSZ e NiO/CGO calcinados.	62
Figura 22: Análise das propriedades reológicas das barbotinas de eletrólito e de anodo. A) Dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento. B) Dependência da tensão de cisalhamento com a taxa de cisalhamento.	63
Figura 23: Curvas TGA e DTA das fitas de eletrólito YSZ e CGO.....	64
Figura 24: Curvas TG e DTA das fitas de NiO/YSZ e NiO/CGO.	65
Figura 25: Análise de dilatométrica das fitas de eletrólito e de anodo de YSZ e CGO.	67
Figura 26: Dependência com a temperatura do A) percentual da densidade relativa e da B) derivada da retração linear das amostras de YSZ e de CGO.....	68
Figura 27: Dependência com a temperatura do A) percentual da densidade relativa e da B) derivada da retração linear das amostras de NiO/YSZ e de NiO/CGO com adição de grafite como formador de poros.	69
Figura 28: Dependência da densidade relativa com a temperatura de sinterização das fitas suportes de YSZ e CGO.....	70
Figura 29: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da fratura dos eletrólitos suporte de YSZ sinterizados a 1500°C por 2h. A) Magnificação de 2000x e B) Magnificação de 5000x.	71
Figura 30: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da fratura dos eletrólitos suporte de CGO sinterizados a 1500°C por 2h. A) Magnificação de 2000x e B) Magnificação de 5000x	72

Figura 31: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da fratura dos anodos A) NiO/YSZ sinterizado a 1500°C por 1h, B) NiO/CGO sinterizados a 1500°C por 1h, C) NiO/YSZ sinterizado a 1450°C por 1h, D) NiO/CGO sinterizados a 1450°C por 1h.	73
Figura 32: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da fratura dos conjuntos anodo suporte e eletrólito (meias células) sinterizadas a 1450°C por 1h. A) Meia célula de YSZ (eletrólito – 56 µm e anodo 315 µm). B) Meia célula de CGO (eletrólito – 54 µm e anodo 303 µm).	74
Figura 33: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da fratura dos conjuntos de anodo suporte e eletrólito (meias células) sinterizadas a 1450°C por 1h. A) Meia célula de YSZ (eletrólito – 25 µm e anodo 344 µm). B) Meia célula de CGO (eletrólito – 28 µm e anodo 300 µm).	75
Figura 34: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da fratura dos conjuntos de anodo suporte e eletrólito (meias células) sinterizadas a 1450°C por 1h. A) Meia célula de YSZ (eletrólito – 23 µm e anodo 428 µm). B) Meia célula de CGO (eletrólito – 27 µm e anodo 427 µm).	75
Figura 35: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da fratura das meias células suportadas no anodo sinterizadas a 1450°C por 1h. A) Interface eletrólito/anodo da meia célula de YSZ. B) Interface anodo/eletrólito da meia célula de CGO.	76
Figura 36: Diagrama de Nyquist dos eletrólitos suporte de YSZ e CGO medidos a A) 200°C e B) 300°C e C) 400 °C.	77
Figura 37: Diagrama de Nyquist dos eletrólitos suporte de YSZ e CGO em A) 500°C e B) 600 °C.	79
Figura 38: Circuito equivalente para temperaturas abaixo de 600°C.	79
Figura 39: Gráfico de Arrhenius da resistência total dos eletrólitos suporte de YSZ e CGO plotados juntos com dados obtidos da literatura.	80
Figura 40: Diagramas de espectroscopia de impedância da célula a combustível suportada no eletrólito de YSZ medido em OCV sob fluxo de ar sintético e H ₂ .	82
Figura 41: Curvas I/V e I/P da célula suportada no eletrólito YSZ operando sob fluxo de ar sintético e H ₂ .	83
Figura 42: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da célula combustível unitária de YSZ suportada no eletrólito fraturada após o teste de operação.	84

Figura 43: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da célula combustível unitária de YSZ suportada no eletrólito fraturada. A) Interface anodo/eletrólito e B) interface eletrólito/catodo.	84
Figura 44: Diagramas de espectroscopia de impedância da célula de CGO suportada no eletrólito medida em OCV sob fluxo de H ₂ e ar sintético medidos nas faixas de temperatura A) entre 500-700°C e B) entre 600-700°C.	86
Figura 45: Curvas I/V e I/P da célula suportada no eletrólito de CGO operando sob fluxo de H ₂ e ar sintético.....	87
Figura 46: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da célula a combustível unitária de CGO suportada no eletrólito fraturada após o teste.	87
Figura 47: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da célula combustível unitária de CGO suportada no eletrólito fraturada. A) Interface anodo/eletrólito e B) interface eletrólito/catodo.	88
Figura 48: Diagrama de espectroscopia de impedância da célula de YSZ suportada no anodo medidas em OCV sob fluxo de ar sintético e H ₂	89
Figura 49: Gráfico tipo Arrhenius das componentes ôhmica (serie) e de polarização da ASR da célula suportada no anodo de YSZ na faixa de temperatura 700-850°C sob fluxos de ar sintético e H ₂	89
Figura 50: Curvas I/V e I/P da célula suportada no anodo de YSZ operando sob fluxo de ar sintético e H ₂	90
Figura 51: Diagramas de espectroscopia impedância da célula de YSZ suportada no anodo medidas em OCV a 800°C em três diferentes composições de reagentes.	91
Figura 52: Curvas I/V e I/P da célula suportada no anodo de YSZ medidas em OCV a 800°C em três diferentes composições de reagentes.	92
Figura 53: Diagramas de espectroscopia de impedância da célula suportada no anodo de YSZ antes (0h) e após polarização a 0.7V (24h) em fluxos totais de ar sintético e H ₂	93
Figura 54: Curvas I/V e I/P da célula suportada no anodo de YSZ antes (0h) e após polarização a 0.7V (24h) em fluxos totais de ar sintético e H ₂	93
Figura 55: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da célula suportada no anodo de YSZ fraturada após o teste.	94

Figura 56: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da célula combustível unitária de YSZ suportada no anodo fraturada. A) Interface anodo/eletrólito e B) interface eletrólito/catodo.	95
Figura 57: Diagrama de espectroscopia de impedância da célula suportada no anodo de CGO medidas em OCV sob fluxo de ar sintético e H ₂	96
Figura 58: Gráfico tipo Arrhenius das componentes ôhmica e de polarização da célula suportada no anodo de CGO na faixa de temperatura 500-700°C sob fluxo de ar sintético e H ₂	97
Figura 59: Curvas I/V e I/P da célula suportada no anodo de CGO medidas em OCV sob fluxo de ar sintético e H ₂	97
Figura 60: Diagramas de espectroscopia impedância da célula de CGO suportada no anodo medidas em OCV a 500°C em três diferentes composições de reagentes....	98
Figura 61: Curvas I/V e I/P da célula de CGO suportada no anodo medidas em OCV a 500°C em três diferentes composições de reagentes.	99
Figura 62: Diagramas de espectroscopia de impedância da célula de CGO suportada no anodo antes (0h) e após polarização a 0.6V (24h) em fluxos totais de ar sintético e H ₂	100
Figura 63: Curvas I/V e I/P da célula de CGO suportada no anodo antes (0h) e após polarização a 0.6V (24h) em fluxos totais de ar sintético e H ₂	100
Figura 64: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da célula de CGO suportada no anodo fraturada após o teste.	101
Figura 65: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da célula combustível unitária de CGO suportada no anodo fraturada. A) Interface anodo/eletrólito e B) interface eletrólito/catodo.	102

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC Anodo Coletor
AF Anodo funcional
Ag Prata
ASR Resistência específica de área
CET Coeficiente de expansão térmica
CGO Cério dopado com gadolínio (Gandolinia-doped Cerium)
DBF Dibutilftalato
DRX Difração de raios X
DTA Análise térmica diferencial
EIS Espectroscopia de impedância
I/V Curva corrente versus potencial
I/P Curva corrente versus potência
LSCF Cobaltita de lantânio dopada com estrôncio e ferro
LSM Manganita de lantânio dopada com estrôncio
MEV Microscopia eletrônica de varredura
NiO Óxido de níquel
OCV Potencial de circuito aberto (Open Circuit Potential)
PEG Polietilenoglicol
PVB Polivinilbutiral
PVP Polivinilpirrolidona
SOFC Solid Oxide Fuel Cells
TG Análise termogravimétrica
TMA Análise termomecânica
TPB Tripla fase reacional (Triple Phase Boundary)
WDX Fluorescência de raio X
YSZ Óxido de zircônia estabilizada com óxido de ítria (Ytria-stabilized Zirconia)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	OBJETIVOS	23
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
3.1	Célula a combustível de óxido sólido (SOFC)	24
3.2	Termodinâmica da SOFC	25
3.3	Componentes e materiais da SOFC	26
3.3.1	Eletrólitos	26
3.3.2	Anodos	28
3.3.3	Catodos	29
3.4	Caracterização eletroquímica da SOFC	30
3.4.1	Espectroscopia de impedância	30
3.4.2	Curvas de polarização	31
3.5	Otimização dos eletrodos e aumento da tripla fase reacional	33
3.6	Configurações da SOFC	34
3.7	Técnicas de processamento para fabricação de SOFC	35
3.8	Colagem de Fita	36
3.9	Componentes da Barbotina	37
3.9.1	Pó cerâmico	37
3.9.2	Formador de poro	37
3.9.3	Solvente	38
3.9.4	Dispersante	38
3.8.5	Ligante	38
3.9.6	Plastificantes	39
3.10	Produção da Barbotina	39
3.11	Deposição sequencial de fitas	40
4	MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1	Materiais	42
4.2	Síntese e suspensões de componentes	43
4.2.1	Pós de NiO/YSZ e NiO/CGO	43
4.2.2	Formulação e elaboração de suspensões cerâmicas	44
4.3	Preparação das amostras por colagem de fita	48

4.4 Caracterização térmica e microestrutural das fitas	52
4.4.1 Análises térmicas.....	52
4.4.2 Tratamentos térmicos: calcinação e sinterização	52
4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura	53
4.4.4 Densidade e porosidade	53
4.5 Preparação das células unitárias e caracterização eletroquímica	53
4.5.1 Preparação das suspensões de eletrodos.....	53
4.5.2 Fabricação das células suportadas no eletrólito	54
4.5.3 Fabricação das células suportadas no anodo.....	56
4.5.4. Espectroscopia de impedância dos eletrólitos	57
4.5.5 Teste de células a combustível unitárias	58
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	61
5.1 Caracterização térmica e elemental dos pós de anodo e reologia das barbotinas.....	61
5.2 Caracterização térmica das fitas	64
5.3 Densidade e caracterização microestrutural	70
5.3.1 Eletrólitos	70
5.3.2 Anodos.....	72
5.3.3 Meias células	73
5.4 Caracterização eletroquímica dos eletrólitos suporte	76
5.5 Caracterização eletroquímica das células unitárias	81
5.5.1 Célula a combustível suportada no eletrólito de YSZ	82
5.5.2 Célula a combustível suportada no eletrólito de CGO	85
5.5.3 Célula a combustível suportada no anodo de YSZ.....	88
5.5.4 Célula suportada no anodo de CGO.....	95
6 CONCLUSÕES.....	103
7 TRABALHOS FUTUROS	105
7.1 Adição de camada funcional de anodo pela técnica de colagem de fitas sequencial	105
7.2 Adição de camadas de barreira e catalítica	105
8 PRODUÇÃO ACADEMICA DURANTE O MESTRADO.....	106
REFERÊNCIAS.....	106

1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional e o desenvolvimento tecnológico impulsionaram a Revolução Industrial, e com isso, o uso de combustíveis fósseis como uma das principais fontes de energia no século XIX [1]. Segundo dados da Agência Internacional de Energia (IEA) de 2018, os combustíveis fósseis como carvão, petróleo e gás natural ainda ocupam o primeiro lugar, com cerca de 80%, na matriz energética mundial [2].

Os combustíveis fósseis são fontes de energia não renováveis que devido a exploração intensa a sua disponibilidade se torna cada vez mais escassa. A queima dos combustíveis fósseis para a geração de energia gera gases de efeito estufa, como o dióxido de carbono (CO_2), e estudos recentes indicam que suas emissões cumulativas ao longo dos anos vêm ocasionando o aumento médio da temperatura global [1, 3].

No passado, ocorreram encontros globais como os que propuseram o Protocolo de Kyoto, o Acordo de Paris, a Conferência de Estocolmo e a Rio+20 para discutir os impactos ambientais gerados pela queima dos combustíveis fósseis e as formas de reduzir as emissões de carbono para limitar o aquecimento global. A partir dos anos 2000, pesquisadores da ONU passaram a discutir sobre as mudanças climáticas geradas pela alta emissão de gases de efeito estufa [4]. Por conta dos problemas ambientais gerados pela queima dos combustíveis fósseis, outras tecnologias capazes de gerar energia limpa, como a biomassa, a energia eólica, a solar e as células a combustível, têm sido desenvolvidas [5].

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos capazes de converter energia química diretamente em energia elétrica. A operação das células ganhou notoriedade nos últimos anos por conta de seu baixo impacto ambiental e por sua alta eficiência (60-80%) em relação aos motores a combustão [6].

As células a combustível podem operar continuamente desde que seja fornecido um combustível, usualmente o hidrogênio, e um oxidante, o oxigênio do ar atmosférico por exemplo [7]. O hidrogênio é interessante devido às emissões praticamente nulas de gases poluentes nas reações eletroquímicas durante a geração de energia, sendo considerado um vetor energético sustentável e ecologicamente correto [8].

As células a combustível são classificadas de acordo com o tipo de eletrólito utilizado e a espécie iônica por ele transportada. As células podem operar em temperaturas baixas, próximas a ambiente, como as de membrana de troca iônica (PEMFC), e em temperaturas altas ($> 500^{\circ}\text{C}$), como as células a combustível de óxidos sólidos (*Solid Oxide Fuel Cells* – SOFC) [9].

As SOFCs têm atraído grande interesse no ramo das pesquisas energéticas devido à sua elevada eficiência para a geração de energia, da rápida cinética das reações devido às altas temperaturas [10] e da ampla possibilidade de combustíveis que podem ser utilizados além do hidrogênio, como o gás natural, biometano e o etanol. Esses combustíveis são encontrados em larga escala no Brasil, o que torna o desenvolvimento de SOFC estratégico, tanto econômica quanto ambientalmente.

Apesar das suas limitações, associadas às elevadas temperaturas de funcionamento, custo e durabilidade, as SOFCs são aplicadas principalmente em sistemas estacionários modulares com potência na faixa de 1-100 kW [10]. Atualmente, as SOFCs são utilizadas em aplicações residenciais, comerciais e industriais, e pesquisas estão sendo realizadas para aplicar essas células em dispositivos portáteis e veículos. Empresas como Google, Ebay e Apple são alguns exemplos onde as SOFCs são usadas como fonte primária de energia de suas centrais de dados e a rede de distribuição se tornou a opção secundária [11]. Sendo assim, um dos desafios atuais é encontrar meios de melhor produção e operação para SOFCs, como adaptar e otimizar os processamentos e reduzir a sua temperatura de operação para garantir um bom funcionamento e uma boa eficiência do sistema [12].

Neste trabalho de mestrado, os materiais de melhor desempenho das SOFCs serão usados para a colagem de fitas de eletrólitos e anodos. O principal desenvolvimento deste trabalho é o processo de colagem sequencial de fitas de anodo e de eletrólito, seguido das etapas de secagem e de co-sinterização para a otimização da produção de SOFC suportadas no anodo. Esses métodos visam aperfeiçoar e simplificar a produção de SOFC.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho de mestrado foi desenvolver e estudar o processamento de células a combustível de óxido sólido a base de zircônia estabilizada com ítria (YSZ) e de céria dopada com gadolínia (CGO) pela técnica de colagem de fita.

As configurações de SOFC desenvolvidas foram a célula suportada no eletrólito e a célula suportada no anodo. As células suportadas no eletrólito foram fabricadas pela técnica de colagem de fita do suporte denso, com espessura típica de ~ 250 μm , seguida da deposição de suspensões dos eletrodos e sinterização. As células suportadas no anodo foram fabricadas pela técnica de colagem de fitas sequencial de meias células de eletrólito/anodo seguidas pela co-sinterização e deposição do catodo.

Este trabalho abordou o estudo de formulação das barbotinas, técnicas de processamento e de tratamento térmico. As células unitárias desenvolvidas foram submetidas a testes eletroquímicos para avaliação do desempenho eletroquímico.

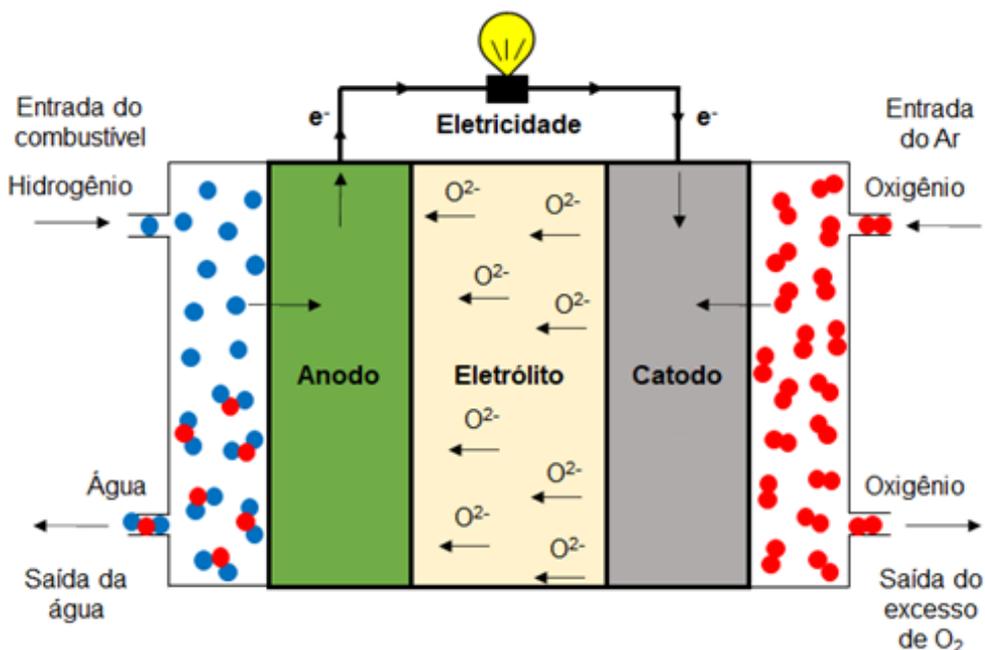
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Célula a combustível de óxido sólido (SOFC)

As SOFCs são dispositivos eletroquímicos constituídos por eletrólito e eletrodos cerâmicos. A elevada temperatura de operação (800-1000°C) dessas células favorece a cinética de reações químicas dispensando o uso de metais preciosos como eletrocatalisadores [13,14].

As células apresentam alto valor de eficiência teórica de conversão e são capazes de co-gerar eletricidade e calor [14]. Na SOFC clássica, o combustível utilizado é o hidrogênio (H_2) [13, 15]. Uma das vantagens da SOFC em relação às células de baixa temperatura é a tolerância ao monóxido de carbono (CO), que permite a flexibilização dos tipos de combustíveis utilizados [16, 17]. Na Fig. 1 é mostrado o esquema de funcionamento e os principais componentes de uma SOFC.

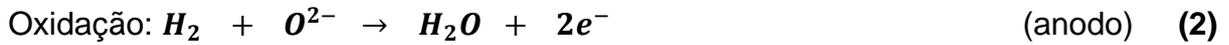
Figura 1: Esquema dos componentes e de funcionamento de uma SOFC.



Fonte: Adaptado de [18].

A conversão de energia elétrica acontece por meio de duas reações eletroquímicas, a oxidação e a redução que ocorrem no anodo e no catodo, respectivamente. A molécula de O_2 no catodo é reduzida gerando íons O^{2-} que são difundidos através do eletrólito para o anodo. Ao entrarem em contato com o anodo, os íons promovem a oxidação do combustível H_2 , gerando elétrons que circulam por

um circuito externo para realizar trabalho elétrico e liberando como produto da reação a água. As reações de uma SOFC são representadas nas Eqs. 1 - 3 [13, 19].



As reações químicas que ocorrem nas células para a geração de energia elétrica apresentam eficiência termodinâmica não limitadas pelo ciclo de Carnot, por isso atingem valor teórico de eficiência próximos a 80%, muito superior aos valores típicos das máquinas térmicas e dos motores a combustão [20].

3.2 Termodinâmica da SOFC

Durante a operação da célula ocorre a liberação de calor que é dada pela entalpia de formação e eficiência térmica do dispositivo. Ao considerar uma temperatura e pressão constante de operação da célula, pode-se determinar o trabalho elétrico máximo (W_{el}) obtido que é dado pela variação da energia livre de Gibbs (ΔG) como mostra as Eqs. 4 e 5 [21, 22].

$$W_{el} = \Delta G \quad (4)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5)$$

Na Eq. 5, o ΔH é a variação de entalpia, ΔS é a variação de entropia e T é a temperatura. A energia da reação global é definida pela variação de entalpia ΔH . Considerando um sistema ideal (sem perdas), a partir da Eq. 5 pode-se determinar a eficiência máxima de operação da célula, também conhecida como eficiência termodinâmica (Eq. 6) [21, 22].

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} \cdot 100\% \quad (6)$$

A variação de energia livre de Gibbs (ΔG) também tem relação com o potencial teórico (E^0) de uma célula a combustível, como evidência a Eq. 7 [20].

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (7)$$

onde n é o número de elétrons envolvidos na reação, F é a constante de Faraday e E^0 (potencial teórico) representa a voltagem da célula para equilíbrio termodinâmico na ausência de um fluxo de corrente. O potencial da célula (E) é determinado pelas pressões parciais dos gases reagentes utilizados no dispositivo que pode ser obtido pela equação de Nernst (Eq. 8) [23]

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{H_2} p_{O_2}^{1/2}}{p_{H_2O}} \right) \quad (8)$$

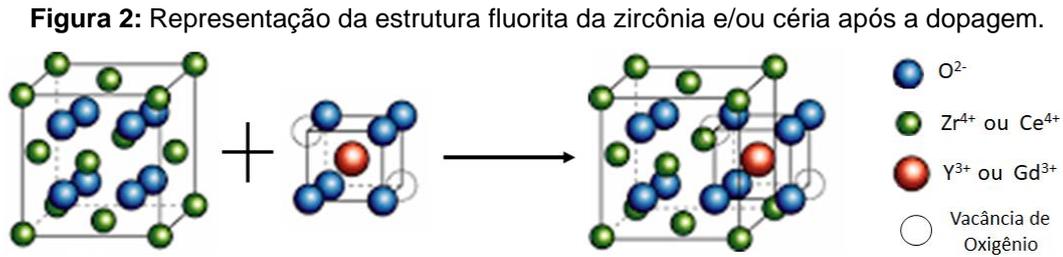
Na Eq. 8, o p_{H_2} , p_{O_2} e p_{H_2O} são as pressões parciais de H_2 , O_2 e H_2O . R é a constante ideal dos gases, T é a temperatura e F é a constante de Faraday, E é o potencial em condição não padrão e E^0 é o potencial padrão.

3.3 Componentes e materiais da SOFC

3.3.1 Eletrólitos

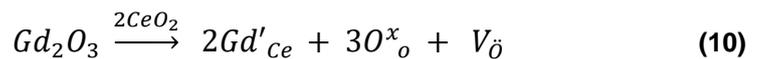
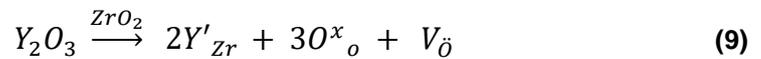
O eletrólito é o componente da célula responsável pelo transporte dos íons O^{2-} do catodo para o anodo. Os principais requisitos para o eletrólito são: apresentar alta condutividade iônica e estabilidade química, ser denso e isolante eletrônico, dispor de alta resistência mecânica e térmica [14, 24, 25].

Alguns dos materiais mais utilizados para a produção dos eletrólitos das SOFCs são os óxidos de zircônio e de cério. Ambos os óxidos podem formar estruturas cúbicas centradas, do tipo fluorita [14, 26, 26]. A estabilização ocorre devido a substituição de uma parte dos cátions de Zr^{4+} ou Ce^{4+} por cátions trivalentes como o Y^{3+} e Gd^{3+} . A diferença de carga é compensada formando as vacâncias de oxigênio que são as responsáveis pela condução iônica no sistema (Fig. 2) [14, 26, 27, 28].



Fonte: Adaptado de [27]

As equações de acordo com a notação de Kröger e Vink, mostram a compensação de carga para a zircônia (Eq. 9) e céria (Eq. 10) [14, 28].



Nas Eqs. 9 e 10, de acordo com a notação de Kröger e Vink, o Y'_{Zr} e Gd'_{Ce} representam as substituições dos íons Zr^{4+} por um íon Y^{3+} e Ce^{4+} por um íon Gd^{3+} , o O^x_o representa o ânion de oxigênio de carga nula ocupando um sítio na rede cristalina, e $V_{\ddot{O}}$ é a vacância de oxigênio para compensação de valências entre os cátions [14, 29].

A céria-dopada com gadolínia (CGO) apresenta condutividade iônica superior ao YSZ em faixa de temperatura intermediárias (~ 500°C). Entretanto, o CGO apresenta condutividade eletrônica devido à redução da Ce^{4+} para Ce^{3+} em altas temperaturas (> 500°C) e baixas pressões parciais de oxigênio (< 10⁻⁶ atm) [29, 30]. As propriedades de transporte dos óxidos à base de céria limitam seu uso como eletrólitos em SOFC a temperaturas intermediárias (500-700°C). Por outro lado, materiais à base de céria são bons candidatos para aplicações que exijam condutividade mista iônica-eletrônica como eletrodos e suporte catalítico ativo para a conversão, por exemplo, de etanol em hidrogênio [31, 32].

3.3.2 Anodos

O anodo é o eletrodo onde ocorre a oxidação do combustível. O anodo precisa ser poroso, para aumentar a superfície reativa, favorecendo a difusão do combustível e sua oxidação nos sítios ativos [26, 27].

O material de anodo mais usado é um compósito (*cermet*) caracterizado como condutor misto. Isso significa que o anodo tem duas fases: um esqueleto cerâmico responsável pela condução iônica e a uma fase condutora eletrônica [14]. A fase condutora iônica do anodo é usualmente do mesmo material do eletrólito, enquanto a fase eletrônica é um metal, tradicionalmente o Ni [14, 33]. É importante atentar-se a microestrutura do eletrodo, pois durante a operação das células pode acontecer a sinterização e aglomeração das partículas de Ni prejudicando o seu desempenho.

Os materiais precursores para a produção dos anodos são os compostos formados por óxido de níquel com YSZ (NiO/YSZ) e com CGO (NiO/CGO) [34, 34, 35]. O NiO com o YSZ e CGO são não reativos em ampla faixa de temperatura, permitindo que o NiO seja reduzido a Ni⁰ formando os compósitos de Ni/YSZ e Ni/CGO sob o fluxo de gás combustível (H₂) no início da operação da célula [36]. A condutividade elétrica do *cermet* é dependente da quantidade de metal (Ni) empregado. Na camada coletora de corrente, a porção mais externa do anodo, são empregados compósitos Ni/YSZ (ou Ni/CGO) com proporções típicas de Ni:YSZ ou Ni:CGO de 60:40 vol%. Além da fração volumétrica de Ni acima da percolação da fase metálica (acima de 30% em volume de Ni para a condutividade do *cermet*), é necessário garantir que o anodo apresente compatibilidade química e térmica com o eletrólito [36, 37].

O Ni apresenta maior coeficiente de expansão térmica que a fase cerâmica, favorecendo a formação de microtrincas e tensões internas nas interfaces das camadas componentes que podem causar fraturas na célula, por isso é aconselhável que os coeficientes de expansão térmica dos componentes sejam próximos [14, 38]. Ao adicionar uma camada intermediária de anodo com frações menores de Ni (camada funcional de anodo) pode-se minimizar os efeitos das diferenças de expansões térmicas e ainda aumentar a área da tripla fase reacional, que é o local onde estão em contato o gás, a fase condutora de elétrons e a fase condutora de íons para as reações eletroquímicas [34, 39]. Conforme o tempo de operação da célula, pode ocorrer a sinterização das partículas de Ni causando um aumento na resistência

ômica [18]. Um dos principais desafios hoje referentes ao Ni é a oxidação direta de combustíveis que levam carbono em sua composição, como gás natural ou etanol, pois acabam gerando carbono que é depositado na superfície das partículas de Ni prejudicando sua atividade catalítica [39, 40].

3.3.3 Catodos

O catodo é o eletrodo no qual se dá a redução do oxigênio, formando o íon O^{2-} conduzido pelo eletrólito. Assim como o anodo, o catodo precisa apresentar boa atividade catalítica, condutividade mista, ter alta porosidade para a difusão do gás na interface eletrodo/eletrólito para as reações na tripla fase reacional, além de compatibilidade química e térmica com o eletrólito [14, 26, 27].

As características exigidas para atuar como catodo são encontradas em compostos com a estrutura do tipo perovskita (ABO_3), que apresentam condutividade iônica em atmosferas oxidantes e redutoras [14, 27, 28]. As perovskitas mostram-se interessantes devido à possibilidade de controle das suas propriedades por meio de substituição parcial de cátions do sítio A ou B, cuja fórmula geral é $A_{1-x}A'_x B_{1-y}B'_y O_{3+\delta}$, onde δ representa o excesso ou deficiência do oxigênio. Algumas perovskitas como as manganitas de lantânio ($LaMnO_3$) e cobaltitas de lantânio ($LaCoO_3$), quando dopadas com outros metais ou alcalinos terrosos apresentam-se como potenciais catodos para as SOFCs [27, 41].

As manganitas de lantânio, $LaMnO_3$, aumentam sua condutividade eletrônica por meio da substituição do lantânio pelo estrôncio, no sítio A. Essa dopagem gera a perovskita $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (LSM), que é um dos catodos mais utilizados em SOFCs suportadas no eletrólito, atuando em temperaturas acima de $800^\circ C$ [39]. Contudo, a condutividade iônica do LSM não é suficiente para o bom desempenho do eletrodo na SOFC e, portanto, é realizado a mistura do LSM com YSZ em camadas funcionais de catodo da SOFC [42].

Para as $LaCoO_3$, quando dopadas com dois metais, estrôncio e ferro, nos sítios A e B, respectivamente, apresentam aumentos significativos na formação de vacância de oxigênio e defeitos eletrônicos em sua estrutura. A dupla dopagem gera o $La_{1-x}SrCo_{1-y}Fe_yO_3$ (LSCF), que é o catodo mais usado em SOFCs suportadas no anodo de temperatura intermediária ($600-700^\circ C$). O LSCF, diferente do LSM, apresenta condutividade mista e contribui para estender a fase tripla reacional em todo seu

comprimento, contribuindo para um melhor desempenho das SOFCs em temperaturas entre 600 e 700°C [39, 43, 44].

A condutividade iônica do LSCF é maior do que o do LSM. Entretanto, em altas temperaturas, o LSCF reage com o YSZ, formando camadas intermediárias isolantes de zirconatos, como $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ e SrZrO_3 , que diminuem o desempenho do catodo. Uma das alternativas para melhorar esse problema é depositar (no eletrólito de YSZ) uma camada de barreira de céria dopada com gadolínio (CGO) antes do LSCF ou até mesmo produzir células totalmente a base de CGO [45, 46].

3.4 Caracterização eletroquímica da SOFC

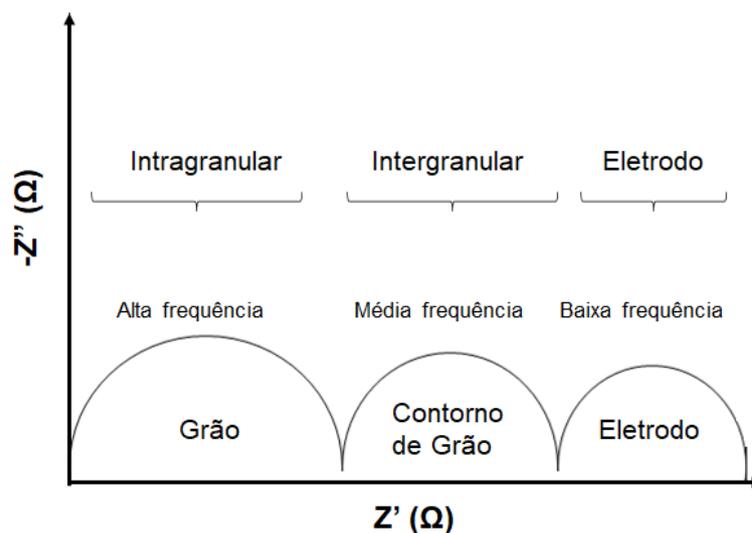
Para a caracterização eletroquímica das SOFCs são realizadas medidas de espectroscopia de impedância (EIS) e análises de voltametria.

3.4.1 Espectroscopia de impedância

A espectroscopia de impedância (EIS) é uma ferramenta poderosa para a caracterização elétrica de amostras cerâmicas. A EIS fornece valores de resistência e capacitância das amostras em amplas faixas de frequência e temperatura por meio de representações gráficas como Nyquist e Bode [47].

O diagrama de Nyquist relaciona a parte imaginária da impedância (Z'' , no eixo y, imaginário) com a real (Z' , no eixo x, real), em amplas faixas de frequência [48]. Nesse tipo de representação, quando avaliado o comportamento eletroquímico de um material policristalino, normalmente há a presença de três semicírculos, sendo um na região de alta frequência que se refere ao comportamento intragranular (bulk), o segundo na região de frequência intermediária que se refere ao comportamento intergranular (contornos de grãos e interfaces) e outro na região de baixa frequência referente aos processos de eletrodo (Fig. 3) [18, 46, 47].

Figura 3: Esquema do diagrama de impedância (gráfico de Nyquist) idealizado de um policristal com três semi-círculos bem definidos.



Fonte: Adaptado de [49].

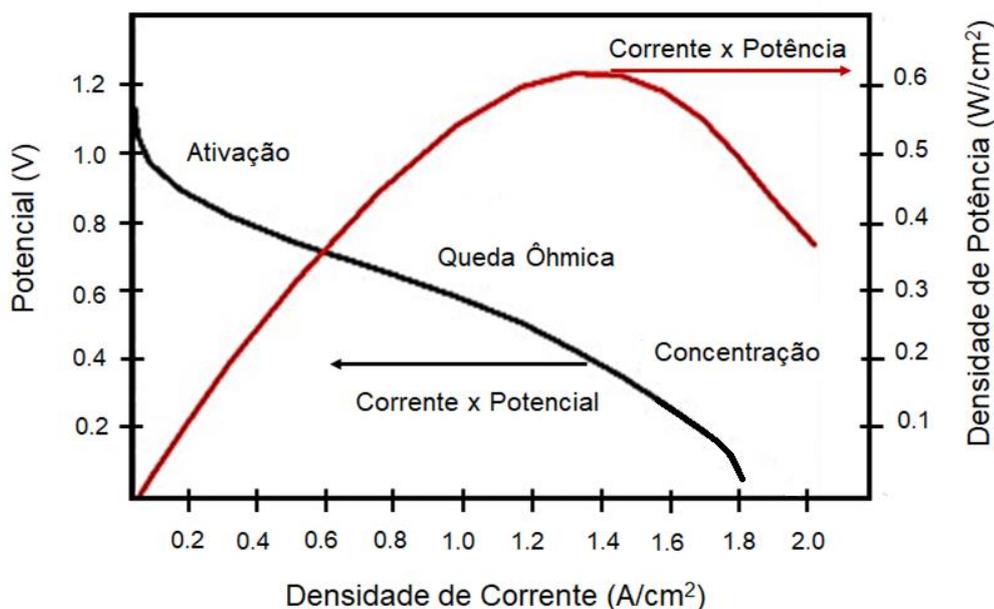
Em células unitárias do tipo SOFC os resultados de EIS, normalmente também demonstradas pelo diagrama de Nyquist, apresentam semicírculos em baixa e alta frequência. Nas medidas de EIS das células unitárias o intercepto do arco de impedância com o eixo real em altas frequências é referente a resistência ôhmica da célula, indicando a resistência do eletrólito e a interface entre o eletrólito e os eletrodos. Os semicírculos em frequências mais baixas são os relacionados aos processos de difusão gasosa, e em altas frequência há os processos de transferência dos elétrons [50]. As intersecções com o eixo real em baixas frequências referem-se à resistência total da célula [51]. Ao subtrair o valor do intercepto da região da baixa frequência pelo intercepto da alta frequência, obtém-se a resistência de polarização da célula que está relacionada aos vários processos de eletrodo como a difusão de espécies químicas e de portadores de carga nos processos que acontecem no anodo e catodo [46, 49, 50].

3.4.2 Curvas de polarização

As curvas de polarização representam as medidas de corrente/tensão (I/V) das reações eletroquímicas que ocorrem durante a operação da célula. As curvas são uns dos testes eletroquímico mais comumente aplicado para avaliação quantitativa do desempenho da SOFC e podem ser medidas periodicamente para avaliar processos de degradação das células [18]. A partir da multiplicação da corrente (ampere) e

tensão (volt) obtêm-se os dados de potência da célula (watt). Quando a corrente e a potência são normalizadas pela área do eletrodo recebem o nome de densidade de corrente e potência. As medidas são normalmente representadas por meio de gráficos de tensão e potência em função da corrente (Fig. 4).

Figura 4: Esquema típico da curva de polarização de uma célula a combustível. Curva de corrente versus potencial em preto e curva de corrente versus potência em vermelho.



Fonte: Adaptado de [52].

Avaliar o comportamento das polarizações é fundamental para o diagnóstico das células a combustível. As células estão sujeitas a perdas de potenciais em razão das perdas de polarização, também chamadas de sobrepotencial dos eletrodos. Nas células a combustível, são três tipos de polarização: por ativação, queda ôhmica e por transporte de massa, também chamada de polarização por concentração [18, 53, 54].

A polarização por ativação, ocorre na região de baixas correntes e é referente à cinética das reações que é a velocidade de transferências de carga, em especial a da redução do oxigênio no catodo. A polarização por queda ôhmica acontece em correntes médias e está relacionada às resistências ôhmicas da célula. Essa polarização é associada principalmente ao eletrólito, que é a principal resistência ôhmica da célula. Considerando que as altas temperaturas de operação favorecem as reações de troca de carga, a polarização por queda ôhmica é tipicamente o principal sobrepotencial de uma SOFC. A polarização por transporte de massa está presente

em correntes mais altas e ocorre quando os gases reagentes são consumidos pelos eletrodos mais rapidamente do que a chegada de novas moléculas reagentes e/ou a remoção dos produtos nos sítios ativos, sendo dependente da disponibilidade das pressões parciais de O₂ e H₂, da porosidade e microestrutura dos eletrodos para o transporte dos gases [13, 18, 50, 51 e 55].

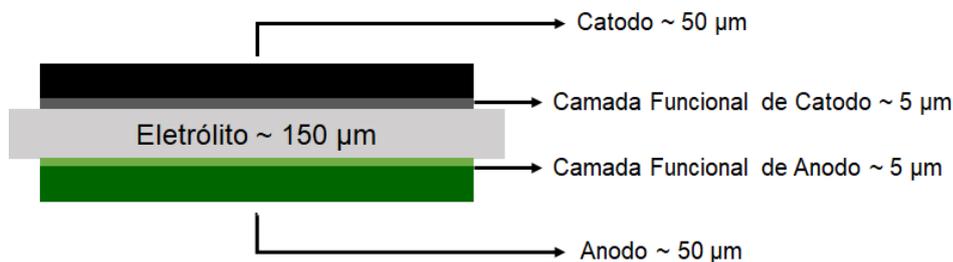
3.5 Otimização dos eletrodos e aumento da tripla fase reacional

O tamanho, a geometria e a distribuição dos tamanhos de grãos e dos poros são importantes, pois são os fatores que maximizarão a extensão e atividade da tripla fase reacional [39, 40, 56]. A porosidade dos eletrodos controla o efeito da tortuosidade, que é o caminho criado pelos poros interconectados, facilitando a permeabilização e distribuição dos gases diminuindo polarizações por concentração (Fig. 5) [34, 46, 57, 58].

É possível aumentar a tripla fase reacional por meio de camadas funcionais dos eletrodos, pois permite a condução mista eletrônica-iônica do sistema o que facilita as reações eletroquímicas. As camadas funcionais melhoram a aderência entre as camadas coletoras de corrente evitando trincas e descamação dos eletrodos, que ocorrem devido a diferença de expansão térmica entre os materiais constituintes das células [40, 44, 59, 60].

A camada funcional de anodo apresenta *cermets* de NiO/YSZ ou NiO/CGO com menores percentuais de NiO (~ 40% em volume) e com porosidade relativa menor em comparação às camadas mais externas, as chamadas camadas coletoras de corrente. As camadas de catodos funcionais mais utilizadas são a base YSZ/LSM ou CGO/LSCF, apresentando proporções de 50:50 % em volume. As camadas funcionais garantem uma interface mais gradual com o eletrólito [44, 45, 47, 48]. As espessuras dos eletrodos diferem um pouco dependendo da configuração da célula unitária. Em células suportadas no eletrólito, componente que possui a maior espessura, os anodos e catodos funcionais possuem espessuras menores em relação às camadas coletoras de corrente (Fig. 5).

Figura 5: Representação da célula unitária suportada no eletrólito com camadas funcionais dos eletrodos.



3.6 Configurações da SOFC

As SOFCs possuem dois designs mais usuais, tubulares ou planares. As células tubulares são muito empregadas em sistemas de maiores potências (100 kW), do tipo estacionário, atuando por exemplo em empresas e hospitais, mas atualmente há células microtubulares que podem ser utilizadas para aplicações portáteis. As células planares, que podem ser conectadas em série ou em paralelo, obtêm maior densidade de potência por área se comparadas as tubulares. Contudo, assim como nas tubulares as células planares apresentam problemas devido ao processamento de camadas, selagem e compatibilidade química e térmica dos materiais constituintes, podendo causar problemas de desempenho e durabilidade das células [10,13, 14, 17].

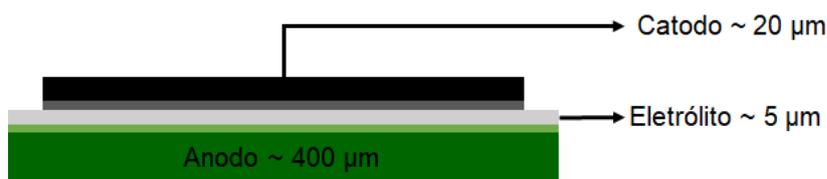
Nos designs tubular e planar, as células do tipo óxido sólido apresentam configurações diferentes referentes ao seu suporte, podendo ser suportadas no eletrólito, anodo ou catodo. Empresas como a *Fuel Cell Materials*, por exemplo, fabricam e comercializam células suportadas tanto no eletrólito quanto no anodo.

Em células suportadas no eletrólito, este componente possui a maior espessura (entre 200-500 µm) entre as camadas, e a célula apresenta maiores resistências ôhmicas, exigindo maiores temperaturas de operação, entre 800 e 1000°C. Esta tecnologia é robusta e tem sido demonstrada com sucesso em aplicações estacionárias, mas as altas temperaturas podem acelerar processos de degradação e prejudicar o desempenho e durabilidade das células [10, 14, 17, 61].

Nas células suportadas no anodo (Fig. 6), este eletrodo possui a maior espessura e fornece a sustentação mecânica do conjunto da célula unitária. Em células dessa configuração, o eletrólito possui espessura mais fina (< 10 µm), como algumas células comerciais da *Fuel Cell Materials* (≤ 5 µm). Devido a fina espessura que o eletrólito atinge e o fato de o anodo ser condutor eletrônico, essas células

possuem melhores desempenhos, inclusive em temperaturas menores do que as células suportadas no eletrólito e por isso são as mais empregadas em sistemas comerciais. As células suportadas no catodo raramente são empregadas devido ao custo ser muito mais elevado e a polarização mais pronunciada nesse eletrodo [62, 63].

Figura 6: Esquema de célula suportada no anodo.



3.7 Técnicas de processamento para fabricação de SOFC

As principais técnicas para a produção das camadas de eletrodos e eletrólitos que compõem uma célula a combustível de óxido sólido são separadas em duas principais categorias: químicas e físicas. As técnicas químicas são preferidas por apresentarem menor custo, mas exigem um grande esforço de desenvolvimento para que forneçam camadas com boas propriedades e reprodutibilidade [64, 65]. Entre as principais técnicas usadas em SOFC destacam-se a prensagem, impressão a tela (*screen printing*), revestimento por rotação (*spin-coating*), colagem por gel (*gel-casting*), colagem de barbotina (*slip casting*) e colagem de fitas (*tape casting*). Entre as técnicas físicas mais estudadas destacam-se a deposição física a vapor (*sputtering* - PVD) e a deposição a laser pulsado (*pulsed laser deposition* - PLD) [12].

A prensagem é uma técnica simples de conformação física que apesar de econômica, não é a mais usual. Os processos por *sputtering* e PLD, *screen printing* e *spin coating*, são usados para deposição de camadas finas. Com esses métodos é possível obter camadas homogêneas e de pequena espessura, da ordem de microns a nanômetros, dependendo da técnica e das características do material a ser depositado. Normalmente, as técnicas de deposição de filmes finos são mais aplicadas para a deposição de camadas de eletrodos, eletrólitos e camadas funcionais de células a combustível. O *spin-coating* é uma técnica que consiste no recobrimento a partir da ação da força centrífuga sobre a superfície de substratos rotacionados [12, 66, 67].

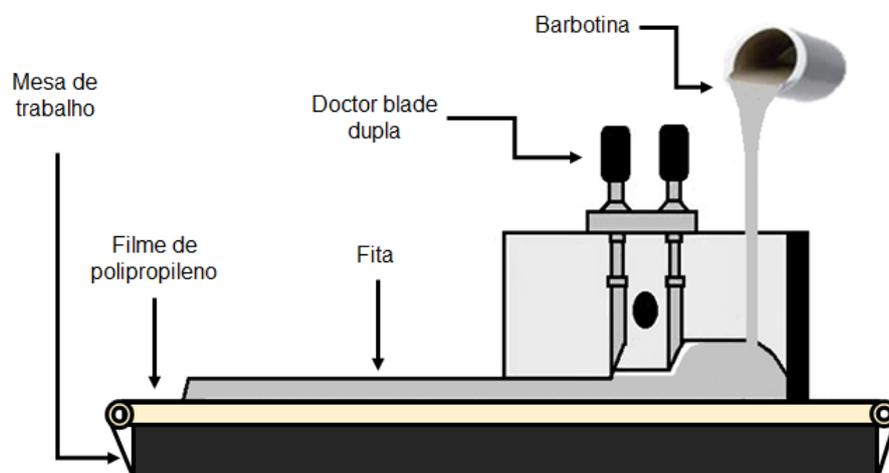
A colagem por gel, colagem de barbotinas e colagem de fitas são técnicas de conformação a partir de suspensões cerâmicas, também chamadas de barbotinas. Contudo, no processamento das SOFCs é predominante a técnica de colagem de fitas para a produção dos substratos, pois é um método de baixo custo e facilmente escalável [66]. Essa técnica permite a produção de fitas com características distintas, como um eletrólito denso ou um eletrodo poroso [12] e é o foco desse trabalho de mestrado.

3.8 Colagem de Fita

A colagem de fita é uma técnica que consiste em produzir uma suspensão cerâmica, comumente chamada de barbotina, composta por solventes, dispersantes, ligantes e plastificantes, e vertê-la sobre um substrato na forma de uma fita verde [67, 68, 69]. A técnica também oferece controle de espessura e planicidade essenciais para células a combustíveis de configuração planar por meio de lâminas niveladoras (*doctor blade*) ajustáveis com auxílio de micrômetros [68].

O equipamento utilizado para a colagem de fitas, comumente chamado de máquina *tape casting*, consiste em uma mesa de trabalho que pode ser acoplada às lâminas niveladoras. Sobre a mesa de trabalho há um sistema de esteira coletora a base de filmes de polipropileno capaz de mover-se com velocidade constante (Fig. 7). Em alguns equipamentos é possível acoplar câmaras de secagem com fluxos de ar e temperatura controlada [68, 70].

Figura 7: Esquema do processo de colagem de fita.



Fonte: Adaptado de [71].

A etapa mais crítica do processo é a produção da barbotina. As características da barbotina, como comportamento reológico, elasticidade e resistência mecânica são determinadas pelas propriedades de seus componentes e da interação entre eles [72, 73, 74].

3.9 Componentes da Barbotina

3.9.1 Pó cerâmico

O pó cerâmico é o principal componente da suspensão, pois após o tratamento térmico, é o único componente restante da fita. Como principais características o pó cerâmico deve apresentar tamanho médio de partícula (com dimensões entre 1 nanômetro a 1 micrômetro), assim como sua distribuição de tamanhos de partícula e o nível de impurezas controlados [67, 69, 72, 73].

O controle desses parâmetros é crucial, pois essas características são as responsáveis pela densificação da fita cerâmica após os tratamentos térmicos. O pó cerâmico equivale de 40 a 50 % em massa da composição da barbotina. Para que a retração da fita colada sobre o filma polimérico após a secagem não seja tão elevada, são utilizadas suspensões com elevado teor de sólidos [69, 72, 73, 75].

3.9.2 Formador de poro

Em alguns casos, como na produção de fitas porosas para eletrodos, a barbotina requer a adição formadores de poros em sua composição. Os formadores de poros são incorporados na barbotina para agir como interstícios entre as partículas. Nesse trabalho, os formadores de poro foram incorporados nas barbotinas das fitas de anodo, pois requerem porosidade aberta para facilitar a passagem dos gases [76, 77].

Os poros são consolidados após o tratamento térmico da fita para adquirir a microestrutura desejada. Substâncias orgânicas sintéticas (fibras e polímeros), substâncias orgânicas naturais (amido e celulose), líquidos (água, gel e emulsões) e outras substâncias como carbono e grafite são muito empregados como formadores de poros em barbotinas. Segundo alguns trabalhos, como o de Corbin [75], o grafite se mostrou muito eficiente como formador de poro, pois tende a formar mais porosidade aberta, devido a oxidação do grafite em temperaturas mais altas ($> 600^{\circ}\text{C}$), além de controlar melhor o efeito da tortuosidade (caminho criado pelos poros) [78]. Contudo, os poros concentram tensão em alguns pontos, o que fragilizam a cerâmica

podendo causar fraturas da peça. Por isso, o tratamento térmico com rampas de aquecimento e resfriamento lentas e bem controladas é importante para evitar defeitos estruturais nas amostras.

3.9.3 Solvente

O solvente é o responsável por dissolver o material orgânico, ele deve ser quimicamente inerte em relação ao pó cerâmico, apresentar baixo ponto de ebulição e baixa viscosidade. Com base no solvente usado para a produção da suspensão/barbotina, a colagem de fitas pode ser dividida em dois tipos: a aquosa (água) e não aquosa (solvente orgânico). Na suspensão não aquosa o etanol é um dos solventes mais empregados devido à baixa toxicidade e melhor controle do processo, especialmente durante a secagem [68, 69, 72, 73, 79, 80].

3.9.4 Dispersante

Os dispersantes têm a função de manter estável a dispersão das partículas cerâmicas. Essa interação das moléculas do dispersante com a suspensão cerâmica garantem a estabilização eletrostática evitando a aglomeração dessas partículas na suspensão cerâmica. A estabilização da suspensão permite alta concentração de sólidos e atua para melhor homogeneidade da barbotina. Os dispersantes mais empregados são os do grupo acrilato, fosfato, silicato e do grupo vinil, como o povinilpirrolidona (PVP) [69, 72, 81, 82].

3.8.5 Ligante

O ligante é um dos principais componentes na formulação da barbotina. Ele tem como objetivo aumentar a viscosidade e mudar o comportamento de escoamento newtoniano. O ligante é capaz de formar pontes orgânicas, gerando ligações fortes entre as partículas para garantir resistência mecânica, flexibilidade e tenacidade da barbotina após a evaporação do solvente [68, 69, 72, 73].

É recomendável que o ligante seja capaz de se decompor em temperaturas baixas e apresente melhor eficácia em concentrações moderadas (5-10% em massa). Os ligantes mais empregados na formulação da barbotina para a colagem de fitas são os dos grupos acrílico e vinil, como o polivinilbutiral (PVB), que é um dos mais empregados para suspensões não aquosas [68, 69, 72, 73].

3.9.6 Plastificantes

Os plastificantes garantem que os ligantes sejam devidamente dissolvidos e distribuídos na pasta cerâmica ao modificarem as propriedades viscoelásticas da interação ligante-partícula. Proporcionam flexibilidade e plasticidade na barbotina após a evaporação do solvente e são capazes de diminuir a temperatura de transição vítrea. A flexibilidade desejada da fita após a secagem deve atingir o ponto de ser dobrável sem quebrar ou rachar [69, 72, 81].

Os plastificantes mais empregados na formulação da barbotina para a colagem de fitas são os dos grupos glicóis, como o polietilenoglicol (PEG), e ftalatos, como o dibutilftalato (DBP). A adição de mais de um plastificante com diferentes pontos de ebulição é interessante para o tratamento térmico da fita, pois eles serão eliminados aos poucos em diferentes patamares de temperatura, proporcionando maior resistência a fita e prevenindo-a de trincar durante o tratamento térmico [69, 72, 81, 83].

3.10 Produção da Barbotina

Para a produção da barbotina, o pó cerâmico, solvente, dispersante, ligantes e plastificantes normalmente passam por processos de moagem até a suspensão atingir a homogeneidade e viscosidade adequada para a colagem de fitas [66, 67, 68, 69].

É importante atentar-se à ordem em que são adicionados os componentes durante a produção da barbotina. Primeiramente, os dispersantes devem ser dissolvidos no solvente para então adicioná-los ao pó cerâmico de interesse e passar pelo primeiro ciclo de moagem a fim de evitar disputa pela superfície das partículas cerâmicas, garantindo mais uniformidade na suspensão. A adição dos demais componentes da barbotina, que são o ligante e plastificantes ocorre em seguida, sendo necessário passar por novo ciclo de moagem para suas dissoluções, ajustando a densidade e viscosidade da barbotina para o processo de colagem de fita [72, 82, 83].

É recorrente a formação de espuma durante o processo de moagem da barbotina. A espuma é prejudicial pois gera bolhas de ar retidas na superfície que prejudicam o processo de colagem de fita. A fim de se evitar as bolhas é comum o uso de câmaras de desaeração a vácuo, ou peneiramento e reserva da barbotina em um dessecador por algumas horas e em alguns casos também pode-se variar a velocidade de moagem e da esteira para a colagem de fita [68, 69, 70, 72, 84].

Após a colagem, o solvente é evaporado restando um filme flexível, que é separado da superfície e pode ser enrolado, cortado, perfurado, estampado ou laminado. Posteriormente, o material passará pelo processo de calcinação para a eliminação das substâncias orgânicas e posteriormente pela sinterização para garantir a resistência mecânica e a microestrutura adequada dos materiais produzidos [67, 68, 69, 70].

3.11 Deposição sequencial de fitas

A colagem de fitas é a técnica mais utilizada para a fabricação de células do tipo SOFC, produzindo tanto eletrodos quanto eletrólitos [66]. É comum a camada do eletrodo e eletrólito serem produzidas separadamente para depois passarem pelo processo de laminação por meio de prensagem isostática térmica, o que é mais demorado e ainda capaz de danificar as fitas recém produzidas, deixando-as mais suscetíveis à quebra durante o tratamento térmico. Portanto, há fortes motivações para projetar e fabricar meias células e células unitárias a partir de métodos mais eficientes e viáveis economicamente [85, 86]. A produção de multicamadas sequenciais por colagem de fitas (*sequential tape-casting*) tem se mostrado um método eficaz no qual as camadas são coladas umas sobre as outras [87, 88].

A técnica atrai grande interesse especialmente pelo fato de minimizar os custos de fabricação, permitindo que um eletrólito fino seja depositado e colado sobre um suporte anódico mais espesso em colagens sucessivas a fim de se obter uma meia-célula de SOFC. Esse processo evita a etapa de laminação de fitas preparadas separadamente destes componentes (anodo suporte e eletrólito), normalmente usada na fabricação de meias células SOFC. Outra vantagem da colagem de fitas sequencial é a melhor aderência entre as camadas de eletrodo e o eletrólito. Do ponto de vista de sua aplicação industrial, um aspecto preponderante do processo sequencial é que ele possibilita o tratamento térmico simultâneo das camadas depositadas e a co-sinterização, que é a sinterização em uma única etapa da meia célula SOFC [85, 86, 87, 89].

Os tratamentos térmicos, ou seja, as etapas de calcinação e co-sinterização simultâneas das camadas constituintes é considerado um dos desafios da produção de multicamadas para SOFCs. A técnica de colagem de fita sequencial requer o desenvolvimento de programação específica para os tratamentos térmicos. Um controle delicado dos parâmetros é necessário porque os materiais de cada camada,

apresentam propriedades termomecânicas distintas e os componentes da barbotina (solventes e aditivos orgânicos) devem ser eliminados, sem causar trincas, rachaduras e empenamento das células durante o tratamento térmico. Para evitar esses problemas e obter a estrutura desejada de cada camada, a composição da barbotina deve ser controlada e as taxas de aquecimento, resfriamento e as temperaturas de calcinação e sinterização precisam ser ajustadas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho de mestrado compreende as seguintes etapas:

- i) desenvolvimento e caracterização das barbotinas de eletrólito e de anodo;
- ii) preparação dos eletrólitos suporte de YSZ e CGO;
- iii) preparação de meias células suportadas no anodo de NiO/YSZ e NiO/CGO pela técnica de colagem de fitas sequencial;
- iv) tratamento térmico das fitas;
- v) aplicação das camadas de eletrodo nas amostras para avaliar o desempenho eletroquímico em testes das células unitárias.

Nesta seção serão apresentados os reagentes, materiais e a descrição detalhada dos procedimentos e técnicas usadas no desenvolvimento desse trabalho.

4.1 Materiais

Os reagentes que foram utilizados para a produção das barbotinas e para as tintas (suspensões) de eletrodos para a produção de células a combustível são listados na tabela 1.

Tabela 1: Reagentes utilizados no trabalho.

Reagente	Informações
Acetato de níquel tetra hidratado	(Ni(OCOCH ₃) ₂ · 4H ₂ O) - Sigma-Aldrich, 98% de pureza
Zircônia estabilizada com ítria (YSZ)	ZrO ₂ com 8mol% Y ₂ O ₃ TZ-8Y, Tosoh
Céria dopada com gadolína (CGO)	CeO ₂ com 10mol% Gd ₂ O ₃ Praxair Surface Technologies
Álcool Etílico	Synth, 99,5% de pureza
Polivinilpirrolidona	(C ₆ H ₉ NO) _n - PVP, Synth
Polivinilbutiral	(C ₈ H ₁₄ O ₂) _n - PVB, Butvar-98
Polietilenoglicol	(C _{2n} H _{4n+2} O _{n+1}) - PEG, Sigma-Aldrich
Dibutilftalato	(C ₁₆ H ₂₂ O ₄) - DBP, Sigma-Aldrich
A-Terpineol	(C ₁₀ H ₁₈ O) Sigma-Aldrich, 99% de pureza
Etilenoglicol	(C ₂ H ₆ O ₂) - Vetec, 99,8% de pureza

Manganito de lantânio dopado com estrôncio (LSM)	(La _{1-x} Sr _x MnO ₃) - Fuel Cell Materials
Cobaltita de lantânio dopada com estrôncio e ferro (LSCF)	(La _{1-x} SrCo _{1-y} Fe _y O ₃) - Fuel Cell Materials
Grafite	Micrograph, Nacional de Grafite
Veículo de Tinta	INK-Vehicle, Fuel Cell Materials

Para a produção dos compostos cerâmicos NiO/YSZ e NiO/CGO, os pós utilizados para as barbotinas e para as tintas de anodos de YSZ e CGO, foram sintetizados pela técnica de mistura líquida. Os reagentes utilizados foram o acetato de níquel II tetra hidratado e os pós-comerciais de YSZ ou de CGO em etanol [80].

Para a produção das barbotinas, além dos pós cerâmicos comerciais de YSZ, CGO e dos compósitos cerâmicos previamente preparados, também foram utilizados etanol, PVP, PVB, PEG, DBP e grafite, esse último apenas para os anodos.

Para a preparação das tintas de catodo foram utilizados o veículo de tinta comercial, à base de terpineol, e os pós comerciais de LSM, LSCF, YSZ e CGO. Para a produção da tinta dos anodos foram utilizados o solvente etanol juntamente com o terpineol, PVP, PVB, grafite e o etilenoglicol.

4.2 Síntese e suspensões de componentes

4.2.1 Pós de NiO/YSZ e NiO/CGO

Os pós de NiO/YSZ e NiO/CGO foram preparados pela técnica de mistura líquida [90]. Foram preparados pós com 40 vol.% de NiO e 60 vol.% de YSZ e CGO para as camadas dos anodos funcionais que serão utilizadas para as tintas dos eletrodos e 60 vol.% de NiO e 40 vol.% de YSZ e CGO para as camadas dos anodos coletores de corrente que serão utilizados para as tintas de eletrodos e para a produção das barbotinas de anodo.

A mistura líquida consiste na evaporação da dispersão dos pós cerâmicos comerciais, YSZ ou CGO, em uma solução de acetato de níquel em etanol. As misturas líquidas foram mantidas em chapas aquecedoras a 80°C sob vigorosa agitação (~ 900 rpm) até a evaporação por completa do composto (~ 2 horas), restando um pó esverdeado que foi desaglomerado em um almofariz de ágata.

Foram realizadas análises termogravimétricas e térmica diferencial (TGA e DTA) dos pós obtidos para a determinação da temperatura de calcinação. Para as análises

foram utilizadas rampa de aquecimento de 10°C/min até 1200°C sob fluxo de 50 mL/min de ar sintético no equipamento da Setaram LabSys. Os pós obtidos de NiO/YSZ foram calcinados a 450°C por 5 h e os de NiO/CGO foram calcinados a 650°C por 5h. A determinação do tratamento térmico será melhor discutida no tópico 5.1 dos resultados e discussões.

Após as análises e os tratamentos térmicos os pós foram novamente desaglomerados em um almofariz de ágata. Foram realizadas análises por difração de raios X na faixa angular de 20° a 90° (2θ), com passo de 0,05° e tempo de contagem de 2 s por passo, usando radiação K_α do Cu em um difratômetro de raios X Desktop MiniFlex, Rigaku. Análises de fluorescência de raios X (WDX - Rigaku) foram realizadas para avaliar a porcentagem de NiO presente nos compostos.

4.2.2 Formulação e elaboração de suspensões cerâmicas

Nesse estudo as barbotinas produzidas para as fitas de eletrólitos foram preparadas com os pós cerâmicos comerciais de YSZ e CGO (tabela 1). Para as barbotinas referentes aos anodos foram utilizados os pós resultantes da mistura líquida o NiO/YSZ e NiO/CGO com 60% em volume de NiO. As primeiras tentativas de formulações das barbotinas de eletrólitos e de anodos de YSZ e CGO foram desenvolvidas baseadas nas experiências trazidas da atual doutoranda M. Livinalli durante sua graduação na *University of St Andrews* na Escócia sob orientação do professor J. Irvine [67, 91, 92, 93]. Durante o desenvolvimento deste projeto de mestrado as formulações das barbotinas foram aperfeiçoadas por meio da compilação de pesquisas bibliográficas e do auxílio dos pesquisadores D. Marani e V. Esposito da *Technical University of Denmark* [94, 95, 96] durante sua estadia como pesquisadores visitantes no IPEN.

As barbotinas para produção das fitas de eletrólitos e anodos são compostas majoritariamente pelos pós cerâmicos de YSZ, NiO/YSZ, CGO e NiO/CGO, seguidos pelo solvente (etanol), formador de poro para os anodos e por fim os demais materiais orgânicos, que são o ligante, os plastificantes e o dispersante. As porcentagens em volume para a produção das barbotinas tanto dos eletrólitos quanto dos anodos foram adaptadas segundo as características dos pós em relação aos demais reagentes utilizados, em especial o dispersante, ligante e plastificantes. A formulação final das barbotinas de eletrólitos e anodos são mostradas nas tabelas 2 e 3.

Tabela 2: Reagentes e porcentagens volumétricas da barbotina de YSZ e de CGO.

Reagentes	vol. %	
	YSZ	CGO
Pó cerâmico YSZ ou CGO	11.12	10.89
Solvente - etanol	66.93	68.5
Dispersante - PVP	1.40	2.72
Ligante - PVB	6.46	4.72
Plastificante 1 - DBP	6.73	6.23
Plastificante 2 - PEG	7.36	6.92

Tabela 3: Reagentes e porcentagens volumétricas da barbotina de NiO/YSZ e de NiO/CGO.

Reagentes	vol. %	
	NiO/YSZ	NiO/CGO
Pó cerâmico – NiO/YSZ ou NiO/CGO	7.90	9.21
Solvente - etanol	64.21	62.16
Formador de poro - grafite	6.50	6.11
Dispersante - PVP	1.48	2.75
Ligante - PVB	6.57	7.12
Plastificante 1 - DBP	6.40	6.20
Plastificante 2 - PEG	6.95	6.46

Os pós comerciais de YSZ e CGO têm características, como a densidade, tamanho médio de partícula e área superficial, distintas (tabela 4) [97, 98]. Os pós de anodo após a calcinação da mistura líquida foram avaliados por BET para a determinação da área superficial e os valores de densidade foram certificados através de dados da literatura (tabela 4) [99, 100].

Tabela 4: Valores de densidade e área superficial dos pós cerâmicos utilizados para a produção das barbotinas de eletrólito e anodo.

Pós cerâmicos	Densidade g/cm ³	Área de superfície	Tamanho médio de
		m ² /g	partícula µm
YSZ Tosoh	5.90	16.0	0.04
CGO - Praxair	7.20	7.1	0.4
NiO/YSZ	5.85	23.7	-
NiO/CGO	7.04	19.2	-

Segundo a tabela 4, é possível observar que os pós comerciais de YSZ e CGO apresentam maiores valores de densidade e menores valores de área superficial. Os pós de anodos obtidos das misturas líquidas apresentam valores menores de densidade e maiores de área superficial. Quanto maior a densidade e área superficial dos pós cerâmicos são necessários maiores teores de dispersantes na produção das barbotinas [101]. O CGO apresenta menor área superficial que o YSZ, contudo sua densidade e tamanho médio de partícula é mais elevada, dificultando a dispersão da suspensão. Durante o período de formulação das barbotinas, foi observado que o pó de CGO aglomerava suas partículas mais facilmente que o de YSZ, prejudicando a homogeneidade da suspensão; portanto, optou-se por aumentar a quantidade do PVP para os eletrólitos e anodos a base de CGO.

As propriedades mecânicas das fitas como a resistência e flexibilidade são fortemente influenciadas pela concentração dos agentes orgânicos ligante, dispersante e plastificante [102]. O aumento do teor do ligante PVB nos anodos é devido ao maior volume de sólidos na composição da barbotina por conta da adição do grafite como formador de poro. Nos testes iniciais de formulação foi observado que as fitas produzidas provenientes de suspensões com maiores teores de ligante apresentavam maior densidade a verde, deixando as fitas um pouco mais resistentes para a etapa seguinte de tratamento térmico.

Foi observado que a temperatura da sala de colagem de fitas influenciava na secagem da barbotina. Quando a temperatura ambiente estava próxima a ~30°C a taxa de evaporação do solvente da superfície da fita era mais rápida do que sua taxa de difusão, criando rachaduras e descamação na superfície da fitas. Estes defeitos foram associados à alta taxa de remoção do solvente e foram minimizados

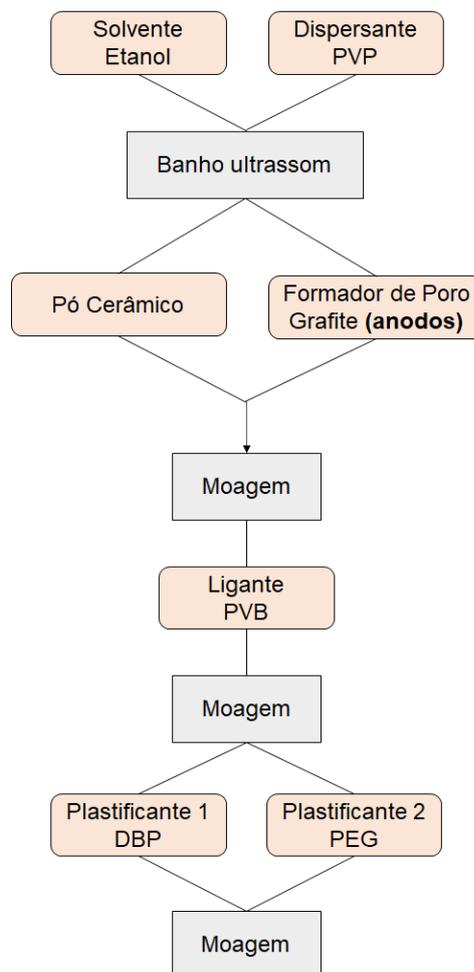
aumentando-se as quantidades de ligante e plastificantes utilizados, como listado nas tabelas 2 e 3.

Com o aumento da quantidade de ligante e plastificantes observou-se que as barbotinas referentes aos anodos se apresentaram mais viscosas (mais resistentes ao escoamento) do que as barbotinas referentes ao eletrólito. Isso também ocorreu devido a maior carga de sólidos das barbotinas do anodos por conta da adição do grafite (formador de poros) em sua composição. Com as formulações das tabelas 2 e 3, foi observado que a velocidade de rotação da máquina tape casting de 10 rpm (~ 5 cm/s) para a realização da colagem de fitas deixou a suspensão mais fluída facilitando o processo da colagem e quando a rotação cessou a suspensão voltou a enrijecer até evaporação do etanol e secagem da barbotina.

Para a produção das barbotinas, na primeira etapa fez-se a dissolução em banho ultrassom o dispersante polivinilpirrolidona (PVP) em solvente (etanol), em seguida foi adicionado o pó cerâmico e o grafite (para as camadas de anodo). A suspensão foi moída por 24h em um moinho de bolas com rotação de 100 rpm (Fig. 8). Os meios de moagem utilizados foram bolas de silicato de zircônio com diâmetro de 10 mm.

Após o primeiro ciclo de moagem de 24 horas à suspensão adicionou-se o ligante polivinilbutiral (PVB), seguido por um ciclo de moagem mais curto, entre 4 e 5 h. Após a segunda etapa do ciclo de moagem, adicionou-se à suspensão os dois agentes plastificantes, polietilenoglicol (PEG) e dibutilftalato (DBP), seguidos por outro ciclo de moagem com duração entre 1 h e 2 h (Fig. 8). Nesta etapa fizeram-se as análises de viscosidade para verificar o escoamento da barbotina e em seguida realizou-se o processo de colagem de fitas. As análises de viscosidades foram realizadas com o viscosímetro rotacional tipo Brookfield HAAKE de modelo Viscotester LCP, com haste N° R7, utilizada para viscosidades altas e intermediárias. As medidas foram realizadas a 25°C e com velocidades na faixa de 200 a 0.5 rpm.

Figura 8: Fluxograma da preparação das barbotinas de eletrólitos e anodos.

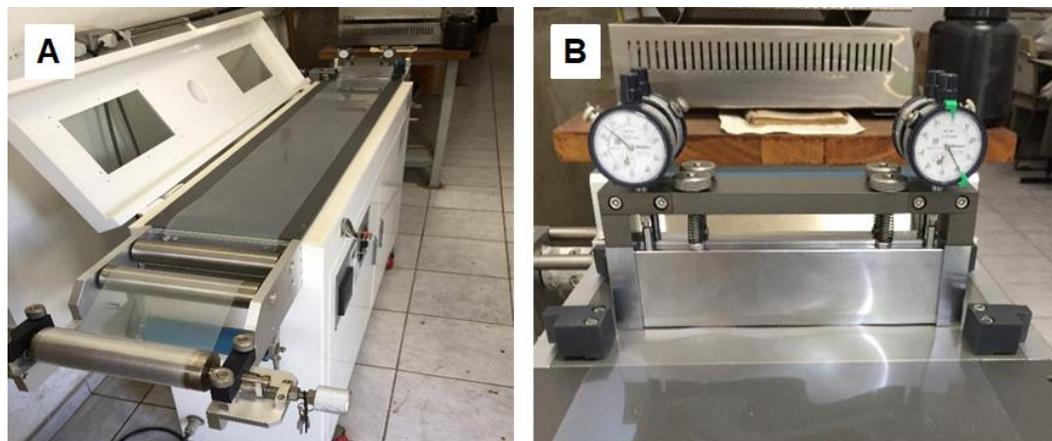


Em suspensões aquosas é comum a adição do ligante e plastificantes simultaneamente, pois os plastificantes ajudam na sua dissolução. Contudo, este trabalho utilizou o etanol como solvente, facilitando a dissolução do ligante que foi realizada antes da adição dos plastificantes.

4.3 Preparação das amostras por colagem de fita

A colagem de fita foi realizada em uma máquina STC-14A da Hansung (Fig. 9 A) com uma doctor blade dupla (MTC 02A) que contém duas lâminas niveladoras (Fig. 9 B) ajustáveis por micrômetros que equivalem a espessura do filme verde, de acordo com a espessura final das fitas pretendidas.

Figura 9: Equipamentos para a colagem de fita. A) Máquina tape casting de modelo *STC-14A* da *Hansung* do laboratório de eletrocerâmicas do Centro de Ciência dos Materiais do IPEN . B) Doctor blade dupla utilizada na colagem de fitas



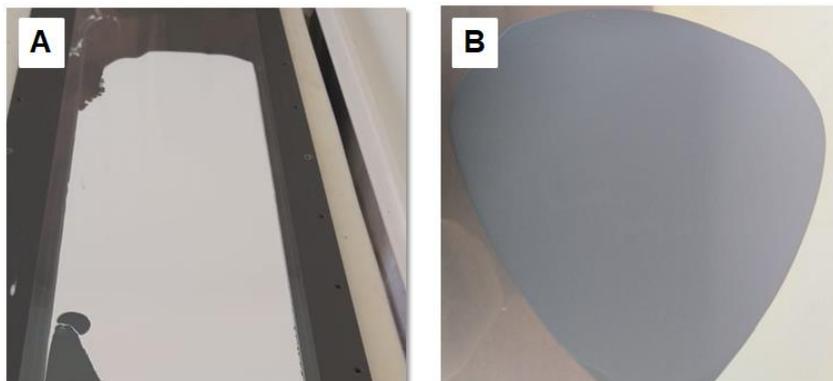
Para a produção das fitas, as barbotinas foram depositadas no filme de polipropileno e suas espessuras foram niveladas pela doctor blade dupla. Devido ao solvente utilizado (etanol), que evapora mais facilmente que a água, as fitas foram deixadas secar naturalmente à temperatura ambiente. É importante ressaltar que foi utilizado velocidade de 5 cm/s para a colagem das fitas na máquina tape casting.

Foi verificado para os eletrólitos e anodos que a espessura da fita seca cai para praticamente a metade da espessura utilizada pela doctor blade. Após a sinterização das fitas foi avaliado diminuição de ~30% de sua espessura a verde. É importante ressaltar que a doctor blade utilizada possui erro de 10 μm , tornando mais difícil a reprodutibilidade de camadas mais finas que 20 μm .

Foram depositadas uma única camada de fita para os suportes de eletrólitos de YSZ e CGO, utilizando abertura de ~ 600 μm na doctor blade. Após a secagem das barbotinas de eletrólito a fita gerada da colagem adquiriu por volta de 300 μm de espessura a verde (Fig. 11 A).

Para a produção das meias células suportadas no anodo foram realizadas primeiro a colagem de uma fina camada do eletrólito, deixada secar e em seguida depositada de 3-4 camadas sequenciais de anodo, com pausa entre cada deposição para a secagem da camada anterior (Fig. 11B). Para as meias células foram realizados vários testes variando-se a espessura das camadas de eletrólito e anodo.

Figura 10: Imagem das fitas coladas. A) Fita de eletrólito de YSZ. B) Fita da meia célula de NiO/YSZ + YSZ.



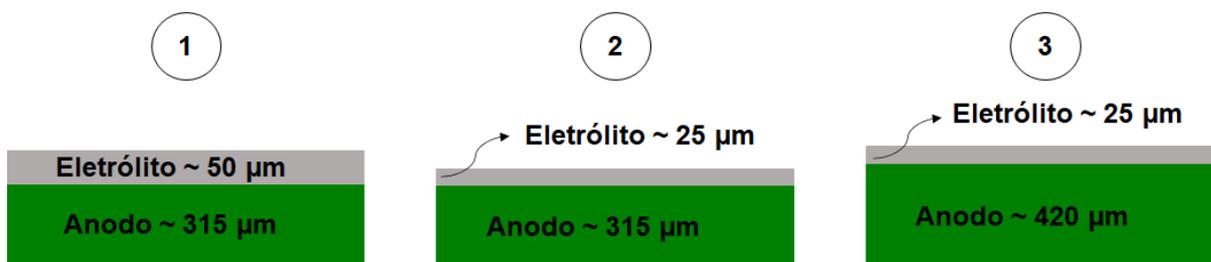
Foram escolhidos para apresentar neste trabalho três conjuntos de espessuras (eletrólito + anodo) de meias células produzidas que obtiveram maior taxa de reprodutibilidade após os tratamentos térmicos ($\geq 30\%$) (tabela 5). Para a camada do eletrólito, nos conjuntos 2 e 3 foi fixada abertura de $\sim 70 \mu\text{m}$ da doctor blade, e para o conjunto 1 a abertura foi $\sim 140 \mu\text{m}$. A abertura da doctor blade para a colagem das fitas de anodos permaneceu em $300 \mu\text{m}$ para cada camada em todos os conjuntos testados. Para a colagem da meia célula eletrólito/anodo realizou-se primeiro a colagem de fita do eletrólito e após sua secagem foram coladas por cima as camadas de fita de anodo e deixadas secar a temperatura ambiente. Para o anodo atingir maior espessura e ficar mais resistente foram realizadas de 3 a 4 deposições desse eletrodo para a produção das meias células suportadas no anodo a base de YSZ e CGO. Assim como para a colagem sequencial da fita de eletrólito/anodo em cada deposição das camadas de anodo era necessário esperar secar a fita anterior para colar a outra em sequência. No conjunto 1 e 2 foram feitas três deposições sequenciais de anodo. No conjunto 3 foram realizadas 4 deposições sequenciais de anodo.

Tabela 5: Descrição dos 3 conjuntos de meias células produzidas com diferentes espessuras e quantidades de cada camada realizada pela técnica de colagem de fita sequencial.

Conjuntos	Camada	Nº de Camadas	Abertura doctor blade	Espessura verde	Espessura final pretendida
1	Eletrólito	1 camada	140 µm	70 µm	50 µm
	Anodo	3 camadas	300 µm	450 µm	315 µm
2	Eletrólito	1 camada	70 µm	35 µm	25 µm
	Anodo	3 camadas	300 µm	450 µm	315 µm
3	Eletrólito	1 camada	70 µm	35 µm	25 µm
	Anodo	4 camadas	300 µm	600 µm	420 µm

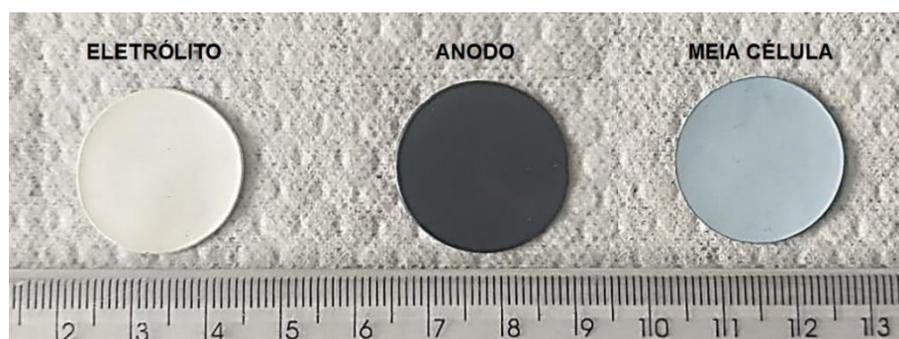
O procedimento visou preparar três conjuntos de meia células SOFC com as seguintes espessuras finais aproximadas: 1) 50 µm de eletrólito e 315 µm de anodo, 2) 25 µm de eletrólito e 315 µm de anodo e 3) 25 µm de eletrólito e 420 µm de anodo (Fig. 11).

Figura 11: Exemplificação dos conjuntos de meias células produzidas pela colagem de fita sequencial com as espessuras finais pretendidas (após o tratamento térmico).



Após a secagem das fitas, as amostras foram cortadas por um molde de aço com diâmetro $\phi = 25$ mm (Fig. 12) para iniciar os tratamentos térmicos.

Figura 12: Amostras de fitas verdes de eletrólito, anodo e meia célula de YSZ cortadas com $\phi = 25$ mm.



4.4 Caracterização térmica e microestrutural das fitas

4.4.1 Análises térmicas

A caracterização das propriedades térmicas das fitas foi realizada por meio das análises termogravimétrica (TGA), térmica diferencial (DTA) e termomecânica (TMA), nos equipamentos da Setaram LabSys, para encontrar as temperaturas de calcinação e de sinterização otimizadas.

A TGA monitora a variação de massa em função do aumento controlado da temperatura. A DTA revela os processos endotérmicos (absorção de calor) e exotérmicos (liberação de calor) que ocorrem, sendo representados por picos de mínimo e máximo, respectivamente. A TMA indica as mudanças dimensionais, expansão e ou retração, do material em função da temperatura [66].

Para as análises de TGA e DTA, o comportamento térmico foi avaliado entre a temperatura ambiente e 1200°C. Para as análises de TMA, o comportamento de expansão e retração foi avaliado entre a temperatura ambiente e 1400°C. Todas as análises térmicas foram realizadas com taxa de aquecimento de 10°C/min e resfriamento de 20°C/min, sob fluxo de ar sintético de 50 mL/min.

4.4.2 Tratamentos térmicos: calcinação e sinterização

O tratamento térmico das cerâmicas é importante para produzir peças resistentes e com propriedades adequadas. A etapa da calcinação é a responsável por remover eventuais impurezas e os componentes orgânicos das amostras, garantindo as reações necessárias para formar os óxidos com estruturas cristalinas bem definidas. A etapa da sinterização é na qual ocorrem os mecanismos de transporte de massa e formação de ligações fortes entre as partículas, que são responsáveis pelo crescimento do tamanho de grão, remoção da porosidade e retração do material para promover a densificação do corpo cerâmico proporcionando maior resistência mecânica à amostra [66, 103]. Para os tratamentos térmicos de calcinação e sinterização foram utilizadas placas de alumina como suporte. O tratamento térmico estabelecido será discutido na seção 5.4, 5.5 e 5.6 dos resultados e discussões.

4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura

A microestrutura dos substratos foi analisada por meio de análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para se avaliar a porosidade e a adesão das camadas. As imagens obtidas nesse trabalho foram da seção transversal das amostras fraturadas, sendo fixadas com uma fita de carbono de revestimento duplo (Ted Pella, 8 mm W x 20 mL). As análises MEV foram realizadas nos microscópios TM3000 Hitachi e Philips XL30.

4.4.4 Densidade e porosidade

A densidade relativa (ρ) e a porosidade (PA) aparente das fitas cerâmicas produzidas foram determinadas pela técnica de imersão baseada no princípio de Arquimedes, embasado na norma ASTM C 373-88, usando as Eqs. 11 e 12, respectivamente [104]. Inicialmente, é medido o peso seco das amostras e as amostras são imersas em água destilada em ebulição por 2 h. Após atingirem a temperatura ambiente são feitas medidas do peso submerso e do peso úmido em uma balança analítica hidrostática.

$$\rho = \frac{(\text{massa seca})}{(\text{massa úmida} - \text{massa submersa})} \cdot \rho_{\text{água}} \quad (11)$$

$$PA = \frac{(\text{massa úmida} - \text{massa seca})}{(\text{massa úmida} - \text{massa submersa})} \cdot 100\% \quad (12)$$

Na Eq. 11, a densidade relativa (ρ) é calculada dividindo a massa seca pela subtração entre a massa úmida e submersa multiplicada pela densidade da água na temperatura ambiente. Na Eq. 12, a porosidade aparente (P) é calculada pelo resultado da subtração da massa úmida pela seca dividido pelo resultado da subtração da massa úmida pela submersa, multiplicado por 100%.

4.5 Preparação das células unitárias e caracterização eletroquímica

4.5.1 Preparação das suspensões de eletrodos

As formulações das suspensões de anodos funcionais e coletores foram baseadas e aperfeiçoadas em estudos prévios [31, 105]. Para a produção das tintas das camadas do anodo funcional e do anodo coletor de corrente de YSZ/NiO e CGO/NiO foram utilizados os pós resultantes da mistura líquida juntamente com o

terpineol, PVP, PVB e etilenoglicol e esferas de moagem de silicato de zircônio com 4 mm de diâmetro. As suspensões de anodos foram homogeneizadas em moinho de bolas a 100 rpm por 24 horas. As formulações mostradas na tabela 6 foram utilizadas para YSZ e CGO nas mesmas proporções.

Tabela 6: Porcentagem mássica dos reagentes utilizados nas tintas dos anodos funcionais e coletores.

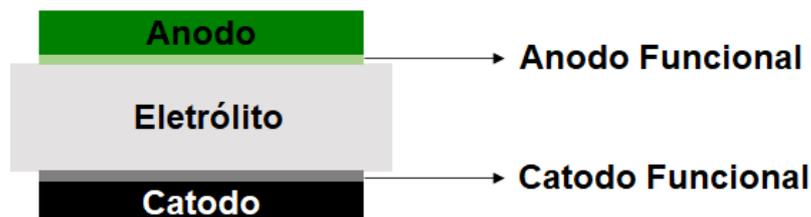
Reagentes	massa %	
	Funcional	Coletor
YSZ/NiO	30.6	27
Solvente - etanol	30	30
Ligante 1 - Terpineol	27	27
Formador de poro - grafite	5.4	9
Plastificante - Etilenoglicol	4	4
Ligante 2 - PVB	2	2
Dispersante - PVP	1	1

Nesse trabalho foram utilizados pós de catodos comerciais de LSM, para as células à base de YSZ, e de LSCF para as células à base de CGO. Similarmente aos anodos, foram produzidas as camadas funcional e coletora de corrente dos catodos. Para produzir as suspensões dos catodos coletores e funcionais de LSM e LSCF, foram utilizados 45% em massa do pó de catodo para 65% em massa do solvente comercial à base de terpineol. O catodo funcional é composto por uma mistura de 50% em volume dos pós de catodo e de eletrólito. As suspensões de catodo foram homogeneizadas em um moinho do tipo planetário com três ciclos de 700 rpm com 5 min de duração cada ciclo com pausa entre cada um de 15 min com esferas de moagem de alumina de 2 mm de diâmetro.

4.5.2 Fabricação das células suportadas no eletrólito

As células unitárias suportadas no eletrólito são compostas por 5 camadas: (1) catodo, (2) catodo funcional com 50% em massa do eletrólito e os outros 50% em massa do catodo, (3) eletrólito (YSZ ou CGO); (4) anodo funcional com 40% em volume de NiO para 60% em volume de eletrólito e (5) anodo coletor com 60% em volume de NiO para 40% em volume do eletrólito (Fig. 13).

Figura 13: Esquemática das camadas produzidas para a produção da célula suportada no eletrólito de fita.



Após a produção das suspensões, uma camada de anodo funcional foi depositada sobre o eletrólito, por spin coating, a 6000 rpm por 5 s, e seca sob lâmpada incandescente de 200W a uma distância de 20 cm. Em seguida, camadas de anodo coletor foram depositadas seguindo o mesmo procedimento, com secagem entre cada deposição, até se obter a massa desejada de ~200 mg, o que equivale a 10 a 12 deposições. O conjunto eletrólito/anodo foi calcinado a 500°C/1h e então sinterizado a 1400°C/1 h com rampa de aquecimento de 2°C/min e resfriamento de 5°C/min.

Após a deposição e queima do anodo foram realizadas as deposições das camadas de catodo de LSM (ou LSCF) sobre a face oposta do eletrólito. As deposições foram realizadas pelo método de spin coating, seguindo a mesma velocidade de rotação utilizada nos anodos. Foram realizadas 14 deposições até se obter a massa desejada de ~150 mg, com etapas de secagem a temperatura ambiente, com calcinação intermediária 500°C/1h após cada série de 7 deposições.

As células unitárias catodo/eletrólito/anodo foram sinterizadas a 1150 °C por 1 h para as células com catodo à base de LSM e a 1050°C por 1h para as células com LSCF. Foram utilizadas rampas de aquecimento de 0,5°C/min e de resfriamento de 2°C/min. As células unitárias produzidas (Fig. 14) foram observadas no microscópio ótico (Nikon SMZ645) para se verificar a possíveis trincas ou delaminações das camadas após tratamentos térmicos.

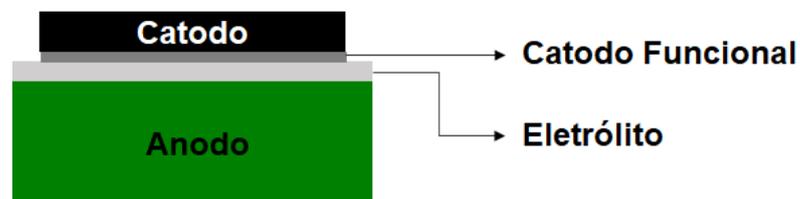
Figura 14: Células suportadas no eletrólito fabricadas por colagem de fita.



4.5.3 Fabricação das células suportadas no anodo

Para a produção das células suportadas no anodo, devem ser depositados nas meias células obtidas por colagem sequencial de fitas o catodo e catodo funcional à base de LSM ou de LSCF para as células à base de YSZ ou de CGO, respectivamente (Fig. 15). Foram usados os mesmos catodos depositados nas células suportadas no eletrólito.

Figura 15: Esquemática das camadas produzidas para a produção da célula suportada no anodo pela colagem de fita sequencial.



Diferentemente das células suportadas no eletrólito, as meias células suportadas no anodo são mais frágeis devido à porosidade da camada de anodo suporte. Então optou-se por depositar por spray as camadas de catodo. No total foram necessárias 16 etapas de deposição das camadas catódicas (~200 mg). Utilizou-se procedimento de secagem à temperatura ambiente e de calcinação a 500°C/1h após as 8 primeiras deposições sob rampa de aquecimento lenta (0.5°C/min) para evitar delaminações do catodo. Ao final das deposições a sinterização do catodo seguiu os parâmetros utilizados para as células suportadas no eletrólito.

Figura 16: Células suportadas no anodo fabricadas por colagem sequencial de fitas.

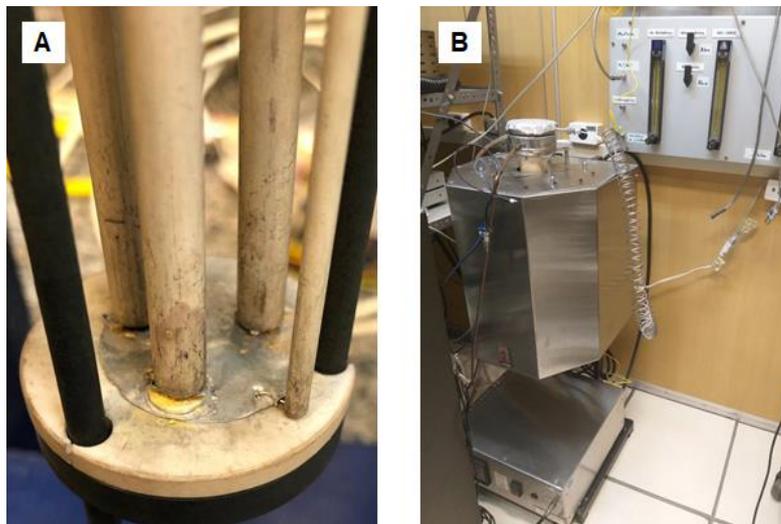


4.5.4. Espectroscopia de impedância dos eletrólitos

Para as análises de espectroscopia de impedância (EIS) dos eletrólitos de YSZ e CGO foram utilizados os contatos elétricos de prata (Ag). Sobre as faces opostas de amostras cilíndricas sinterizadas, cortadas das fitas de eletrólito, foi depositada uma camada de tinta de prata e, após a secagem a temperatura ambiente, a amostra foi tratada termicamente a 600°C por 1 h em um forno tubular para cura dos contatos.

As propriedades elétricas dos eletrólitos de YSZ e CGO foram avaliadas em um sistema construído no IPEN para medidas elétricas pelo método de duas pontas (Fig. 17 A). Este sistema consiste em um forno resistivo vertical (Maitec INTI), com atmosfera controlada, acoplado em uma câmara porta amostras com capilares de alumina, termopar tipo K e fios de platina. Junto ao sistema há um painel de controle dos gases com fluxímetros manuais (Fig. 17 B).

Figura 17: Equipamento para medidas de espectroscopia de impedância. A) Detalhe da câmara porta-amostra de 2 pontas. B) Forno e painel de controle dos gases.

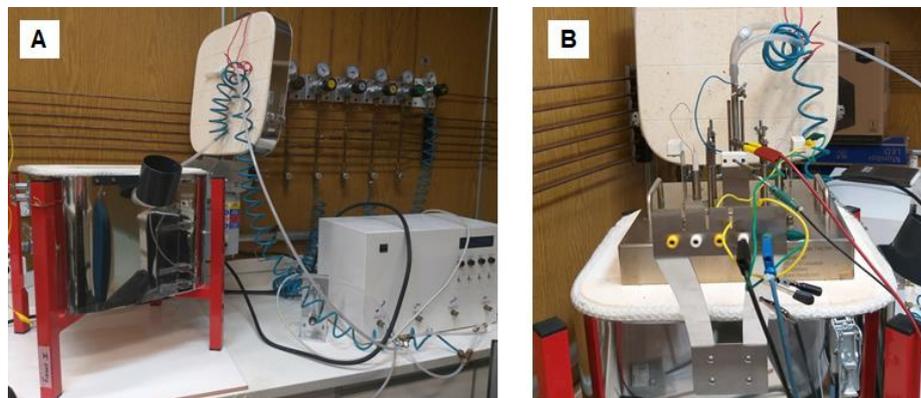


As medidas de EIS foram realizadas com o auxílio de um analisador de frequências Novocontrol Technologies Alpha A, na faixa de frequência de 10 MHz a 0.1 Hz e com amplitude ac de 100 mV. A temperatura foi controlada pelo termopar do tipo K da câmara porta-amostra posicionado próximo às três amostras medidas sequencialmente. A força eletromotriz do termopar é monitorada com um multímetro digital Keithley DM2000 e corrigida por um termômetro que mede a temperatura ambiente na junção do termopar. As medidas foram realizadas por um software desenvolvido pela plataforma Labview. As análises foram realizadas na faixa de temperatura de 200°C a 600°C sob fluxo de 50 mL/min de ar sintético.

4.5.5 Teste de células a combustível unitárias

O desempenho das células fabricadas por colagem de fita foi avaliado utilizando um sistema de testes da Fiaxell SOFC Technologies (Fig. 18 A) conectado a um sistema de controle de gases e um potenciostato Parstat 3000A-DX para as medidas eletroquímicas.

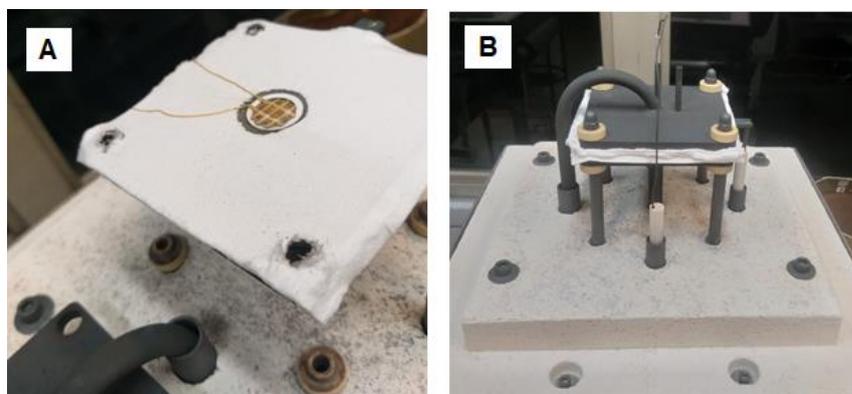
Figura 18: A) Forno do sistema Fiaxell (à esquerda) acoplado ao sistema de controle de gases (à direita). B) Detalhe da flange Fiaxell inserida no forno de medidas e conexões do sistema de teste de células unitárias SOFC.



A estação de teste Fiaxell é composta por um sistema chamado de “flange aberta” onde a amostra é colocada (Fig. 18 B). A flange é acoplada em um forno (Kittec). A flange de inconel contém 4 tubos de alumina encaixados com 4 molas externas que garantem uma pressão constante e controlada sobre a célula durante todo o experimento (Fig. 18 A e B).

Feltros cerâmicos são usados para a separação dos fluxos de hidrogênio e de ar ao redor da célula. Contato de ouro e espumas de níquel foram utilizados para auxiliar na coleta de corrente no catodo e anodo respectivamente (Fig. 19 A e B).

Figura 19: A) Detalhe da flange Fiaxell na montagem da célula com o feltro e o contato de ouro por cima do catodo e de níquel por baixo do anodo. B) Parte interna da flange Fiaxell com a célula montada e fechada pronta para ser inserida no forno de medida (Fig. 18).



As propriedades eletroquímicas das células unitárias foram obtidas na faixa de temperatura entre 500 e 900 °C, dependendo do material e configuração da célula. O

monitoramento da temperatura foi feito por meio de multímetro digital Keithley que mede a força eletromotriz do termopar.

Os gases usados para os testes de células unitárias foram hidrogênio puro, ar sintético e nitrogênio. Estes gases foram controlados nos testes de células unitárias por meio de um sistema construído contendo controladores de fluxo mássico (MKS) para cada gás, com interface digital com um microcomputador por meio da plataforma LabView. Os fluxos dos gases foram calibrados por um fluxímetro digital da Agilent.

Para os testes utilizou-se rampa de aquecimento de 5°C/min até a temperatura desejada sob fluxo de N₂ a 100 mL/min apenas do lado do anodo. Ao estabilizar no patamar da temperatura escolhida foram iniciados a adição dos gases reagentes. Foram adicionados gradualmente o ar sintético no catodo e N₂ no anodo, até atingirem os fluxos de 200 mL/min cada. Em seguida, o fluxo de N₂ foi gradualmente substituído pelo H₂ no anodo. Quando atingido 100% (200 mL/min) de H₂ as células foram deixadas por 1 hora para a redução do anodo. Após a estabilização dos fluxos e da temperatura, são realizados os testes de desempenho eletroquímico na faixa de temperatura estabelecida.

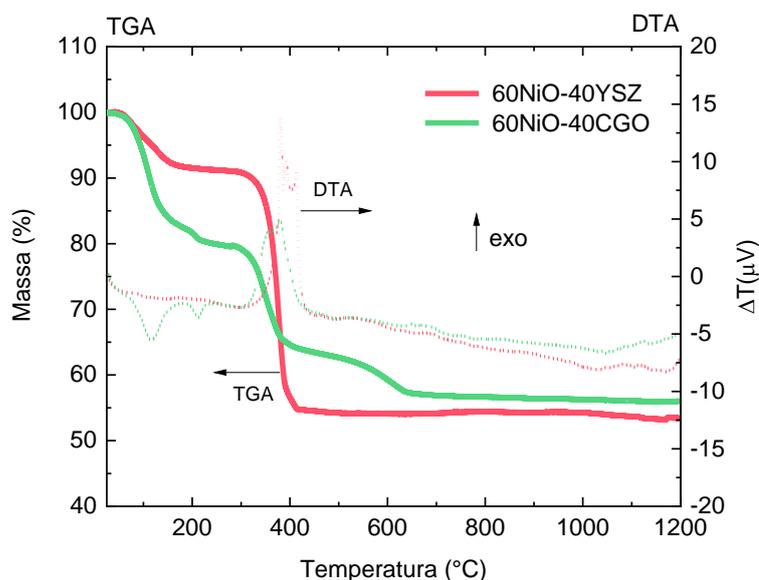
A caracterização eletroquímica das células unitárias suportadas no eletrólito e anodo foram realizadas por meio de medidas de curva de polarização corrente-tensão (I/V) e corrente-potência (I/P), e de medidas de espectroscopia de impedância (EIS) em potencial aberto (OCV) das células unitárias em ampla faixa de frequência (10⁶ Hz – 0.5 Hz) com amplitude de 100 mV.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização térmica e elemental dos pós de anodo e reologia das barbotinas

Foram realizadas análises térmicas termogravimétrica e diferencial simultâneas (TG/DTA) (Fig. 20), sob fluxo de ar sintético, dos pós dos compósitos de anodos coletores de NiO/YSZ e NiO/CGO obtidos por mistura líquida para a determinação das temperaturas de calcinação. Esses compósitos foram utilizados para a produção das barbotinas para as fitas de anodos das meias células suportadas no anodo.

Figura 20: Curvas TGA e DTA dos pós preparados por mistura líquida dos precursores de anodos NiO/YSZ e NiO/CGO.



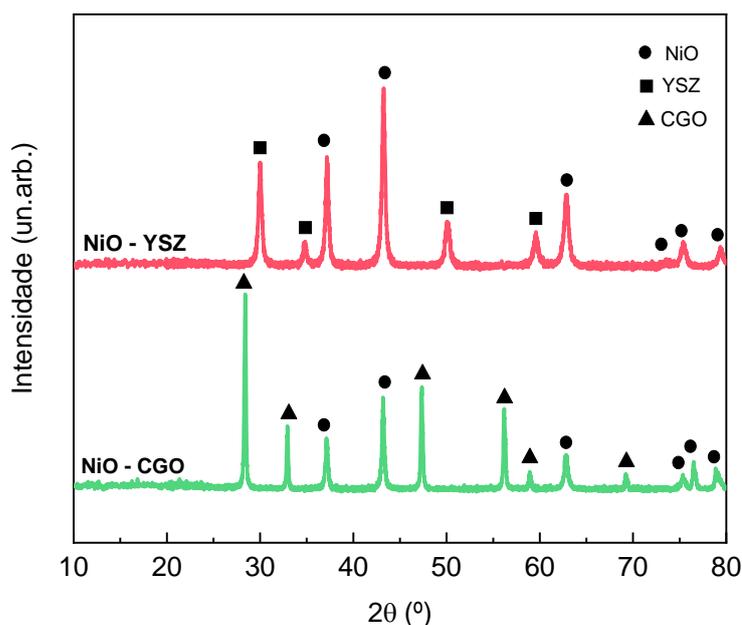
Foram verificadas nas curvas TGA (Fig. 20) que há perdas de massa na faixa de 70-200°C de ~ 8% e 19.5% para NiO/YSZ e NiO/CGO, respectivamente. Em ~70°C ocorreu a perda de água de cristalização referente ao acetato de níquel tetrahidratado.

Um segundo evento ocorreu a ~400°C, correspondendo a uma perda de massa de 45% para o NiO/YSZ e de 35% para NiO/CGO. O NiO/CGO exibe perda de massa de 8% na faixa de temperatura de 400°C a 650°C, totalizando 43% de perda de massa total. A curva de DTA para ambos os pós compósitos apresentou um pico intenso exotérmico em temperaturas entre 350°C e 450°C referentes à oxidação do acetato de níquel, decompondo-o em ácido acético, CO₂, NiO e em menores quantidades o hidróxido de níquel II (Ni(OH)₂). O NiO é majoritariamente formado entre 400-600°C.

O $\text{Ni}(\text{OH})_2$, em menor fração quando é formado, pode se decompor em NiO em temperaturas acima de 600°C [106].

As curvas de TGA e DTA mostram-se praticamente estáveis a partir de 430°C e de 630°C para o NiO/YSZ e para o NiO/CGO, respectivamente. Baseado nos dados de TG/DTA e em acordo com estudos prévios do grupo de pesquisa do IPEN a calcinação do NiO/YSZ obtido por meio do método da mistura líquida foi calcinado em 450°C por 5 horas [90, 105]. No caso do NiO/CGO, o evento de perda de massa em temperaturas acima 600°C , provavelmente devido a formação de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, determinou a temperatura de calcinação em 650°C por 5 horas. Após a calcinação os pós de NiO/YSZ (450°C) e os de NiO/CGO (650°C) foram analisados por difração de raios X, como mostrado na Fig. 21.

Figura 21: Difratogramas de raios X dos pós precursores de anodo NiO/YSZ e NiO/CGO calcinados.



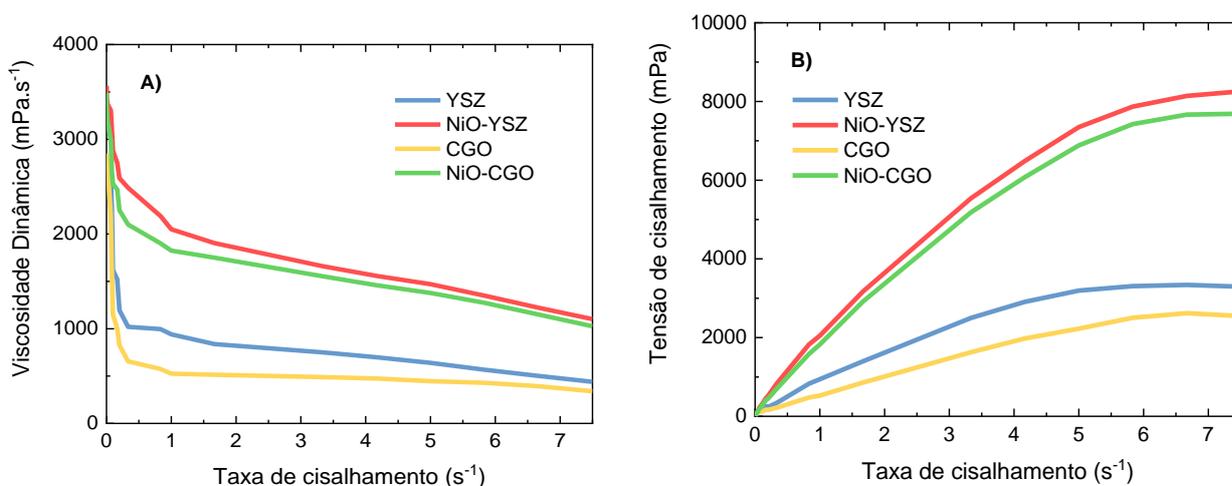
Os resultados de DRX mostram os picos correspondentes às fases cúbicas de YSZ, CGO e NiO bem definidas. As fases cristalinas referentes aos difratogramas foram identificadas de acordo com as fichas JCPDS n° 47-1049 para a fase cúbica do NiO, a ficha JCPDS n° 30-1468 para a fase cúbica do YSZ e a ficha JCPDS 34-0394 para a fase cúbica do CGO.

Foram realizadas análises de fluorescência de raios X (WDX) dos compósitos após a calcinação. O *cermet* NiO/YSZ, apresentou 58% (m/m) de NiO e 3.3% (m/m) de Y_2O_3 e 38.7 (m/m) de ZrO_2 . O *cermet* NiO/CGO, apresentou 64.5% (m/m) de NiO

e 3.4% (m/m) de Gd_2O_3 e 32.1 (m/m) de CeO_2 . A porcentagem em volume de NiO ficou entre 59-64% para os pós precursores de anodo de NiO/YSZ e NiO/CGO. Esses pós resultantes da mistura líquida foram utilizados para a produção das barbotinas de anodo.

Para produção das barbotinas, como explicado no item 4.2.2 da dissertação, foram utilizados os agentes orgânicos PVP, PVB, DBP, PEG, etanol e mais o grafite (para os anodos). Durante a formulação das barbotinas observou-se maior facilidade de escoamento da suspensão e melhor dispersão para a realização da colagem de fitas quando se aumentava o teor dos agentes ligante e plastificantes. As análises da viscosidade das barbotinas (Fig. 22 A e B) mostram o comportamento obtido na formulação final confeccionada de acordo com o item 4.2 da dissertação.

Figura 22: Análise das propriedades reológicas das barbotinas de eletrólito e de anodo. A) Dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento. B) Dependência da tensão de cisalhamento com a taxa de cisalhamento.



Na Fig. 22 A é possível observar que próximo ao estado de repouso a viscosidade dinâmica das barbotinas referentes aos eletrólitos e anodos atingiram valores elevados, sendo ~ 2800 mPa para os eletrólitos e 3500 mPa para os anodos. A viscosidade atingiu valores mais altos, acima de 3000 mPa, nas barbotinas dos anodos, pois possuem maiores teores de sólidos (pela adição do grafite) e de ligante em sua composição.

A análise da Fig. 22 A, mostrou que a viscosidade dinâmica diminui com o aumento da taxa de cisalhamento. O gráfico da Fig. 22 B evidenciou que a relação entre a taxa (gradiente de velocidade) e tensão de cisalhamento (força aplicada pela

área) não é constante. Tal comportamento classifica a barbotina como um fluido não newtoniano com comportamento pseudoplástico [73, 107].

As barbotinas contêm o agente dispersante PVP que auxiliou na desaglomeração das partículas em altas taxas de cisalhamento favorecendo seu alinhamento e diminuindo a viscosidade conforme a colagem de fita. O ligante PVB e os plastificantes PEG e DBP elevaram a viscosidade no estado de repouso além de proporcionarem elasticidade à fita, reforçando o comportamento pseudoplástico. Quando a barbotina passou pela doctor blade a área de deslocamento das partículas aumentou conforme a velocidade de rotação para a deposição e colagem de fita, o que diminuiu a viscosidade em altas taxas de cisalhamento. Após a deposição da suspensão a viscosidade aumentou novamente, mantendo a superfície do filme nivelada conforme a evaporação do solvente etanol.

5.2 Caracterização térmica das fitas

As fitas de eletrólitos e anodos de YSZ e CGO recém coladas apresentaram comportamento térmico semelhante. A Fig. 23 e 24 mostram as curvas TGA e DTA, dos eletrólitos e anodos, respectivamente.

Figura 23: Curvas TGA e DTA das fitas de eletrólito YSZ e CGO.

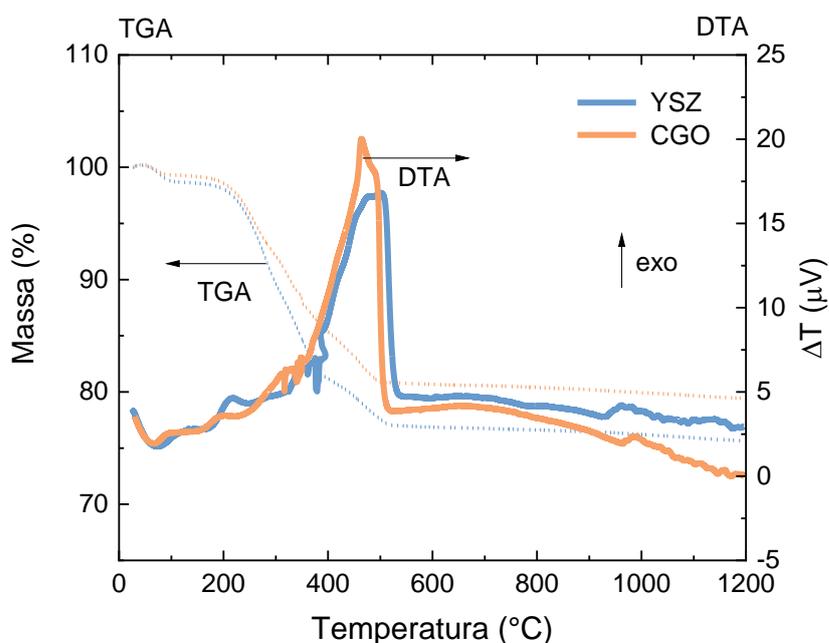
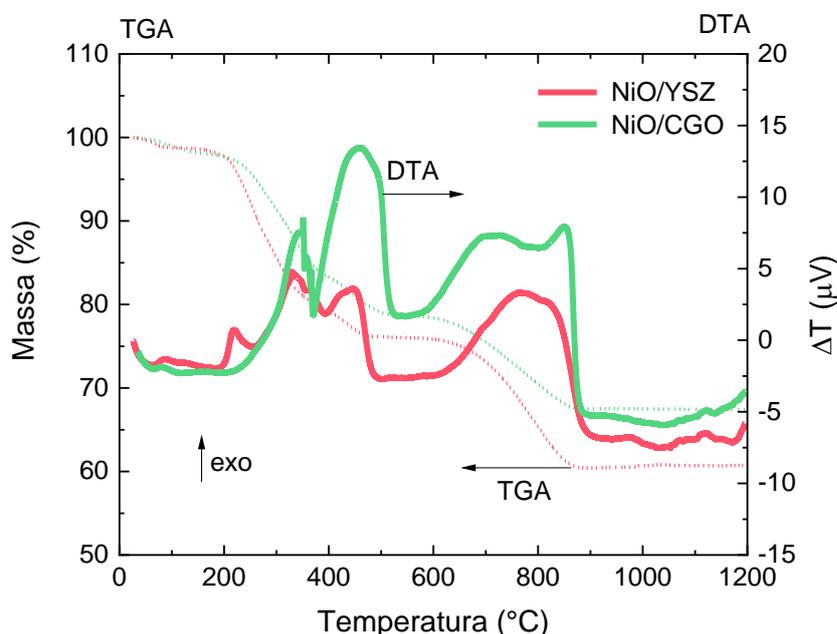


Figura 24: Curvas TG e DTA das fitas de NiO/YSZ e NiO/CGO.



Nas Figs. 23 e 24 pode-se observar que a curva TGA mostra perdas de massa totais de 23% para o YSZ, 20% para o CGO, 41% para o NiO/YSZ e 34% para o NiO/CGO. Observou-se maior perda de massa para os anodos devido ao formador de poros (grafite) que equivale ~10 % em massa nas fitas de anodos e que é eliminado próximo a 900°C.

As curvas TGA mostram pequenas perdas de massa de 1,2% para o YSZ, 0,7% para o CGO, 2,5% para o NiO/YSZ e 3% para o NiO/CGO entre 60°C e 90°C, provavelmente devida à desidratação do material. Entre 180-380°C, a Fig. 24 mostra outra perda de massa de ~18%. Para ambos os eletrólitos YSZ e CGO, que são referentes à decomposição dos orgânicos DBP e PVB. O ligante PVB é um dos polímeros com maior porcentagem em massa na barbotina, sua decomposição se dá em duas etapas, sendo a primeira na faixa de 200 - 300°C, na qual ocorre a evaporação e degradação dos grupos hidroxilas do polímero. Na segunda etapa, entre 300 e 500°C, ocorre a decomposição do butiral, principal cadeia do polímero PVB [108, 109, 110]. O DBP é um dos plastificantes utilizados na barbotina e sua decomposição é entre 240 e 280°C [111]. A Fig. 23 mostra que há um evento de perda de massa entre 380-500°C, totalizando 23% para YSZ e 20% para o CGO. Esse evento é observado na Fig. 24 para os anodos com as perdas de 25% para o NiO/YSZ e 23% para o NiO/CGO. Ainda na faixa de temperatura entre 300 e 500 °C as perdas

de massa são referentes à segunda etapa da decomposição do ligante PVB, à decomposição do dispersante PVP entre 400-500°C e a decomposição do segundo plastificante, o PEG, a ~ 400°C [87, 112, 113].

Diferentemente dos eletrólitos, os anodos apresentam perda de massa entre 600-900°C totalizando 41% para o NiO/YSZ e 34% para o NiO/CGO (Fig. 24). Essa perda de massa é devida à eliminação do grafite, utilizado como formador de poro. Na barbotina, o grafite ao passar pelo tratamento térmico é eliminado gerando espaços vazios que serão necessários para a difusão dos gases.

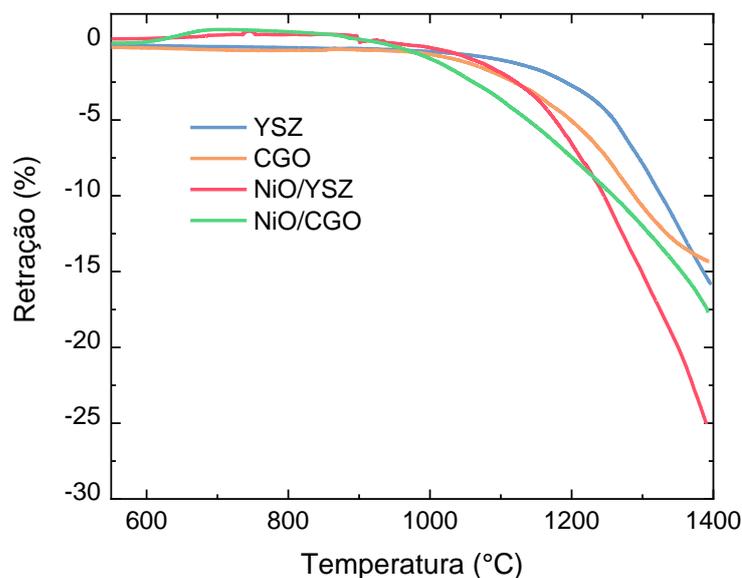
Nas curvas de DTA dos eletrólitos e dos anodos é notável a presença de um pico exotérmico referente a combustão da matéria orgânica que começam a partir de aproximadamente 300°C e termina em 500°C. Na DTA o pico fica mais intenso, na faixa de temperatura de 300 a 450°C devido aos plastificantes PEG e DBP, o dispersante PVP e especialmente ao ligante PVB. Na Fig. 24, o pico exotérmico na faixa de 600-900°C é devido a combustão do grafite.

Segundo as análises termogravimétrica e térmica diferencial, os eletrólitos não apresentam perda de massa sob aquecimento a partir de ~ 475°C e os anodos a partir de 900°C. Portanto, a temperatura de calcinação determinada para os eletrólitos suporte foi de 500°C por 1 hora, enquanto para as meias células foi de 800°C por 1 hora. Para os anodos escolheu-se temperatura menor de 900°C porque uma alta temperatura de calcinação pode promover a pré-sinterização com formação de aglomerados duros que podem prejudicar a densificação dos eletrólitos na sinterização.

Em razão da fragilidade das fitas de eletrólito suporte e das meias células, optou-se por realizar a etapa da calcinação e sinterização juntas sob taxa de aquecimento e resfriamento lenta para a remoção de todos os orgânicos da fita, permitindo que o material adquira boa resistência mecânica para a etapa de sinterização, evitando o surgimento de trincas e outros defeitos estruturais.

Para a realização das análises de dilatométrica as fitas de anodo e de eletrólito foram previamente calcinadas. A calcinação para os eletrólitos foi realizada a 500°C e para os anodos a 800°C, ambas por 1 hora. A Fig. 25 mostra a retração linear em função da temperatura.

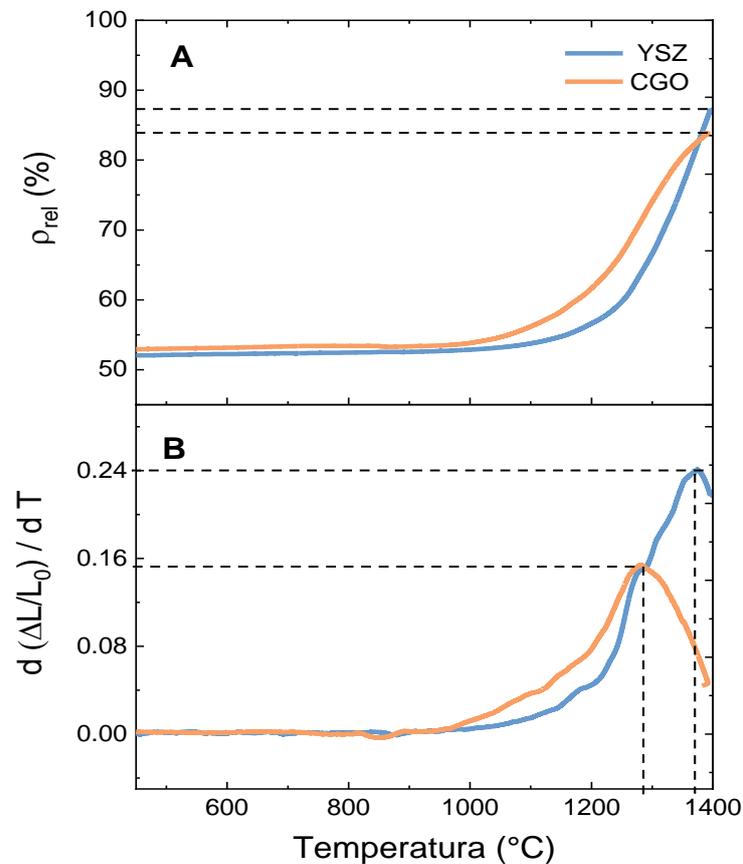
Figura 25: Análise de dilatométrica das fitas de eletrólito e de anodo de YSZ e CGO.



A Fig. 25 indica que a retração linear das fitas de eletrólito se inicia a $\sim 1100^{\circ}\text{C}$, atingindo o valor máximo de 16% para o YSZ e 14% para o CGO a 1400°C . Nos anodos a retração começa a partir de 1000°C atingindo 25% para o NiO/YSZ e 18% para o NiO/CGO a 1400°C . Pode-se observar que as fitas à base de CGO têm retração total próximas, enquanto as fitas de YSZ e YSZ/NiO apresentaram diferença de 9% de retração total. As fitas de eletrólitos e anodos não atingiram estabilidade até 1400°C , indicando que o processo de sinterização não atingiu seu estágio final nessa temperatura.

A partir dos valores de retração das análises de TMA foram confeccionados gráficos (Figs. 26 e 27) da dependência do percentual da densidade relativa e da derivada da retração do material com a temperatura.

Figura 26: Dependência com a temperatura do A) percentual da densidade relativa e da B) derivada da retração linear das amostras de YSZ e de CGO.

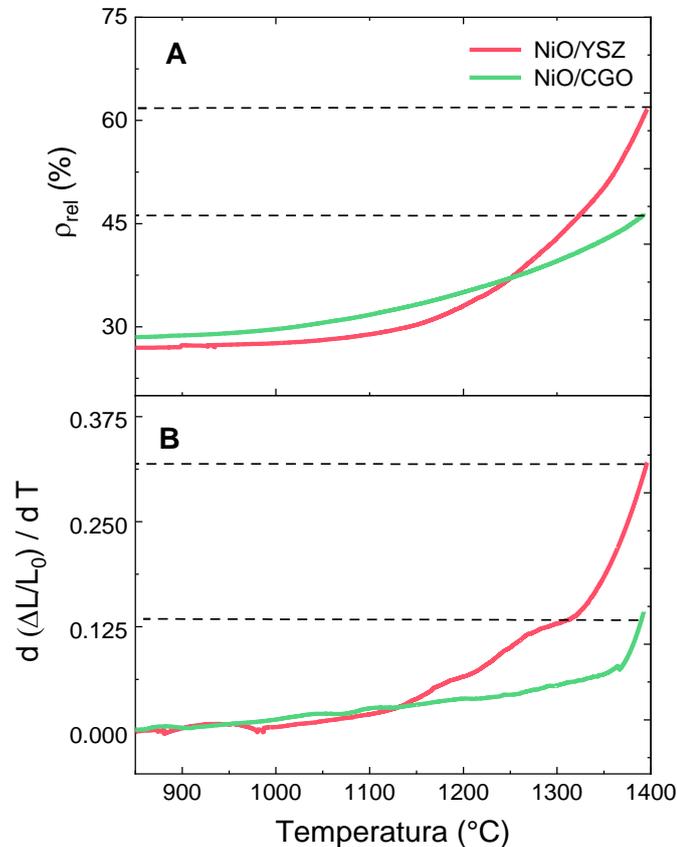


Na Fig. 26 A a densidade relativa ao final da análise foi de 87% para o YSZ e 83% para o CGO. Na parte B da Fig. 26 a curva da derivada do YSZ mostra que a retração se inicia em ~1100°C, atingindo sua maior taxa de retração a 1375°C. A derivada da retração para o CGO mostra que a maior taxa de retração é a 1280°C.

A densidade relativa para o YSZ e CGO não atingiram valores acima de 90% para atuarem como eletrólitos de uma SOFC. Portanto para garantir microestrutura densa, adequada para atuarem como eletrólitos em uma SOFC, o YSZ e o CGO devem ser submetidos a temperaturas acima de 1400°C para a densificação.

A Fig. 27 exhibe o percentual de densificação relativa e a derivada da retração em função da temperatura dos compósitos NiO/YSZ e NiO/CGO. Os valores de densidade relativa foram calculados em relação a densidade teórica e fração volumétrica relativa do NiO/YSZ e do NiO/CGO. A adição de grafite como formador de poros diminui a densificação dos anodos em relação aos eletrólitos.

Figura 27: Dependência com a temperatura do A) percentual da densidade relativa e da B) derivada da retração linear das amostras de NiO/YSZ e de NiO/CGO com adição de grafite como formador de poros.



Na Fig. 27 A o percentual de densidade relativa ao final da análise foi de ~ 60% para o NiO/YSZ e 45% para o NiO/CGO. Na parte B a derivada da retração do NiO/YSZ mostra retração da fita de NiO/YSZ a partir de 1150°C. Para o NiO/CGO a derivada indica que a retração da fita foi menor, assim como a sua densificação, enquanto o NiO/YSZ mostrou maior tendência a retração e densificação em temperaturas acima de 1200°C.

Tanto os anodos quanto os eletrólitos indicaram maiores taxas de retração nos intervalos de 1200 – 1400°C. A densificação dos eletrólitos passa a ser o parâmetro determinante para a sinterização, sendo assim as células unitárias deverão ser sinterizadas em temperaturas acima de 1400°C

As taxas de aquecimento e resfriamento da sinterização são parâmetros importantes, pois os materiais possuem diferentes coeficientes de expansão térmica podendo causar defeitos estruturais, além dos anodos apresentarem poros que geram certa fragilidade. Foi estabelecido que as fitas de eletrólitos suportes e meias células

passassem pela etapa de calcinação e sinterização em uma mesma programação em razão da fragilidade dos materiais. Para os eletrólitos a rampa de aquecimento foi de 0.5°C/min e resfriamento 1°C/min e para as meias células o aquecimento foi de 0.3°C/min e de resfriamento 0.5°C/min.

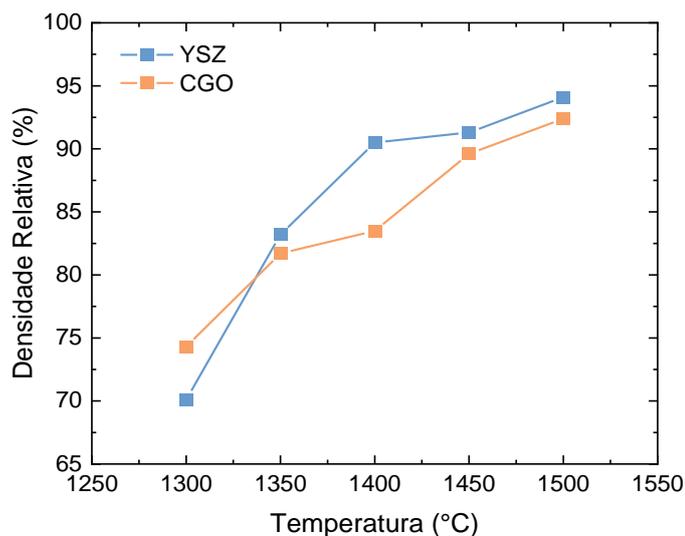
5.3 Densidade e caracterização microestrutural

5.3.1 Eletrólitos

O eletrólito deve atingir densificação acima de 92% para atuar em uma SOFC. As análises de dilatométrica mostraram que a 1400°C os eletrólitos não atingiram a densidade necessária. Portanto, foram realizados experimentos de sinterização seguidos por medidas de densidade das amostras de YSZ e CGO pelo método de Arquimedes.

As fitas de eletrólito suporte foram calcinadas a 500°C por 1 hora e sinterizadas a diferentes temperaturas para a avaliação da densidade relativa. Segundo os dados dos fabricantes, a densidade teórica do YSZ é 5,9 g/cm³, e a do CGO é 7,2 g/cm³ [93, 114]. A Fig. 28 mostra a dependência da densidade relativa com a temperatura de sinterização das fitas de eletrólito.

Figura 28: Dependência da densidade relativa com a temperatura de sinterização das fitas suportes de YSZ e CGO.



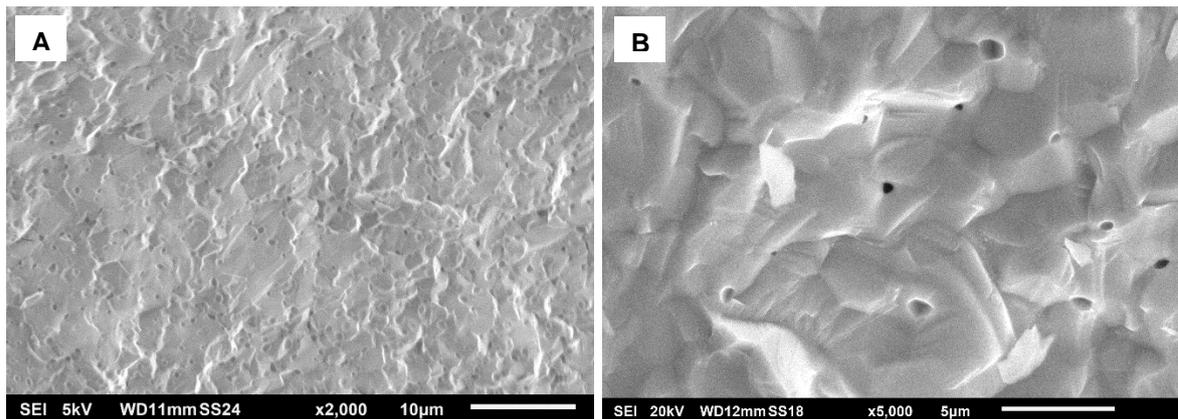
Pode-se observar que a densidade relativa dos eletrólitos aumentou com o aumento da temperatura de sinterização, atingindo em 1500°C ~ 94% e 92% da densidade teórica para o YSZ e o CGO, respectivamente. É importante ressaltar que

antes dos tratamentos térmicos de calcinação e sinterização as fitas tinham espessura média de 365 μm e ao final da sinterização na temperatura de 1500°C, as fitas de eletrólito retraíram ~30% para 250 μm de espessura final.

Portanto, para se garantir a densificação dos eletrólitos para os testes de célula a combustível foi adotado sinterização a 1500°C por 2 horas. As densidades relativa para as fitas de YSZ e CGO aumentaram em relação as fitas sinterizadas por 1 hora, atingindo valores de 5,61 g/cm^3 para o YSZ e 6,70 g/cm^3 para o CGO. Estes valores correspondem a densidade relativa de 95% para o YSZ e 93% para o CGO.

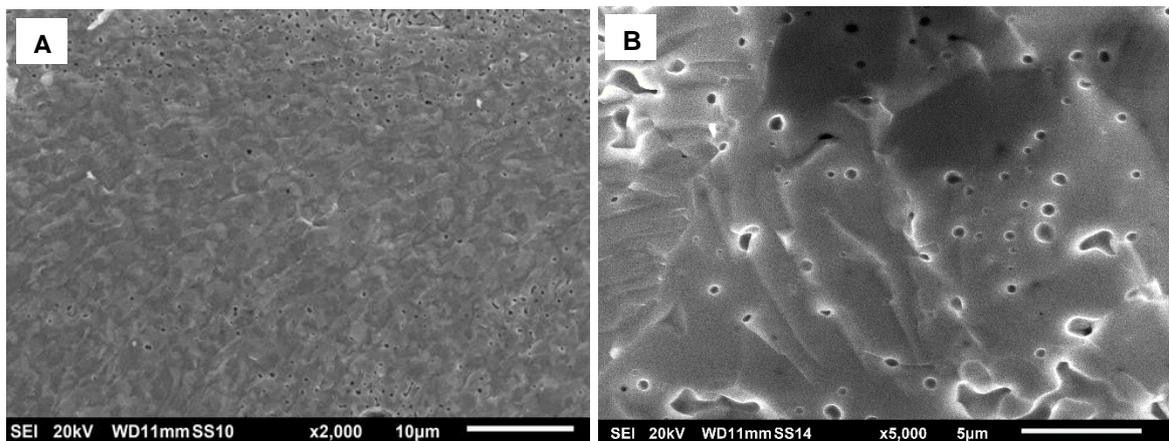
As fitas de eletrólito de YSZ e CGO sinterizadas a 1500°C por 2 horas foram analisadas por meio de imagens de microscopia eletrônica de varredura de superfície fraturada (Figs. 29 e 30 A e B).

Figura 29: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da fratura dos eletrólitos suporte de YSZ sinterizados a 1500°C por 2h. A) Magnificação de 2000x e B) Magnificação de 5000x.



A Fig. 29 mostrou que a fita sinterizada de YSZ é densa, sem porosidade aberta, mas há pequena fração de poros fechados com tamanho médio de $\sim 0.6 \pm 0.3 \mu\text{m}$ localizados em pontos triplos e distribuídos por toda a superfície de fratura.

Figura 30: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da fratura dos eletrólitos suporte de CGO sinterizados a 1500°C por 2h. A) Magnificação de 2000x e B) Magnificação de 5000x .



A Fig. 30 mostrou que a fita sinterizada de CGO apresentou elevada densidade, com porosidade aberta residual concentrada próxima às superfícies da fita e poros fechados com tamanho médio de $0.75 \pm 0.3 \mu\text{m}$ distribuídos no volume da superfície.

5.3.2 Anodos

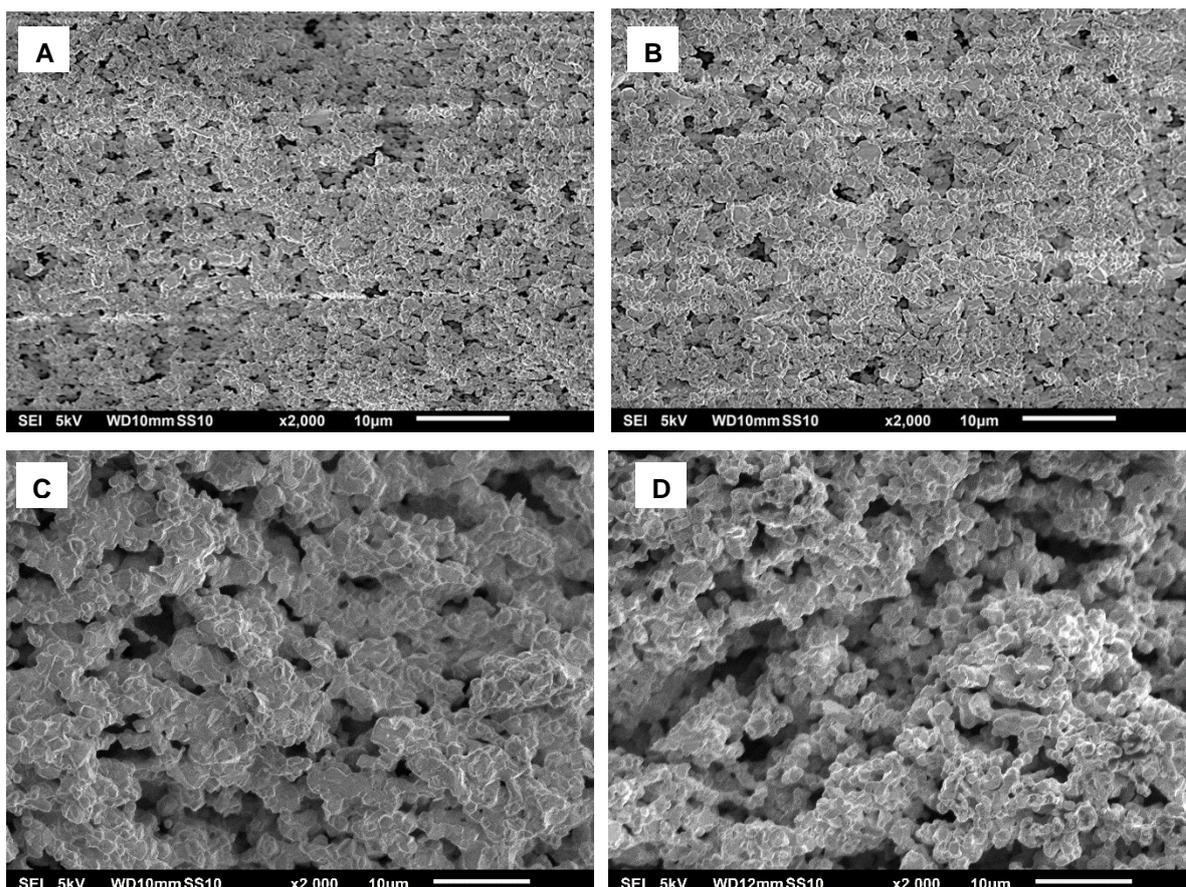
A fabricação de conjuntos anodo suporte/eletrólito, para as meias células suportadas no anodo, requer uma única etapa de sinterização (co-sinterização), que resulte em microestruturas adequadas para ambas as camadas de anodo e de eletrólito. Os eletrólitos finos devem atingir densidades relativa $> 92\%$ e os anodos precisam ser porosos (30-40 vol.%) para o transporte de massa das reações eletroquímicas. Nesse contexto, as fitas de anodo foram estudadas em diferentes condições de sinterização.

Como os eletrólitos suporte atingiram elevada densidade relativa a 1500°C, as fitas de anodos foram inicialmente sinterizadas na mesma temperatura para a avaliação de suas porosidades relativas. É importante ressaltar que os anodos suporte e meias células foram calcinados a 800°C, previamente a sinterização.

As fitas de anodos suporte (isoladas) sinterizadas a 1500°C por 1 hora obtiveram porosidade relativa de 24% e 30% para os anodos de NiO/YSZ e NiO/CGO, respectivamente. Contudo, são valores de porosidade considerados um pouco abaixo do ideal para o anodo de SOFC [115]. Portanto realizou-se outro tratamento das fitas de anodo, dessa vez reduzindo a temperatura para 1450°C por 1 hora. Como esperado, o percentual de porosidade relativa dos anodos em 1450°C aumentou para 32% para o NiO/YSZ e 38% para o NiO/CGO. Para avaliar a distribuição da

porosidade aberta nas fitas de anodos de NiO/YSZ e NiO/CGO sinterizados a 1500°C e 1450°C por 1 hora foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura de suas fraturas transversais (Fig. 31).

Figura 31: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da fratura dos anodos A) NiO/YSZ sinterizado a 1500°C por 1h, B) NiO/CGO sinterizados a 1500°C por 1h, C) NiO/YSZ sinterizado a 1450°C por 1h, D) NiO/CGO sinterizados a 1450°C por 1h.



A Fig. 31 (C e D) mostrou que os anodos sinterizados a 1450°C estavam com maior porosidade aberta se comparadas aos sinterizados a 1500°C (Fig. 31 A e B). A fita de NiO/CGO apresentou maior porosidade aberta do que a fita de NiO/YSZ. A maior densidade relativa do anodo à base de YSZ é coerente com as análises de dilatométrica (Figs. 27 A e B) que mostraram maior retração das fitas de NiO/YSZ do que as fitas de NiO/CGO.

5.3.3 Meias células

As fitas de meias células obtidas pela colagem de fitas sequencial foram submetidas a calcinação a 800°C por 1 hora e sinterização a 1450°C por 1 hora para

avaliação da microestrutura e aderência das camadas de eletrólito e anodo. A análise microestrutural por meio de imagens de microscopia eletrônica de varredura das superfícies fraturadas das meias células são mostradas nas Figs. 32, 33, 34 e 35.

Foram testadas várias espessuras de camadas de eletrólito e de anodo para a fabricação das meias células de YSZ e CGO pela colagem de fita sequencial. Foram produzidos três conjuntos de espessuras para se estudar a fabricação de amostras íntegras, sem defeitos aparentes como trincas e delaminação das camadas, após a etapa de co-sinterização. O primeiro conjunto anodo suporte/eletrólito foi produzido para obter cerca de 50 μm para o eletrólito e 315 μm para o anodo suporte (Fig. 32 A e B). O segundo conjunto foi com espessura de 25 μm do eletrólito e 315 μm do anodo (Fig. 33 A e B). O terceiro conjunto foi com espessura de 25 μm para o eletrólito e 420 μm do anodo (Fig. 34 A e B). Contabilizando-se os vários lotes de cada conjunto anodo suporte/eletrólito sinterizados foi possível estimar um maior índice de obtenção de amostras íntegras do conjunto 3, no qual cerca de 60% das amostras produzidas em cada lote não apresentaram trincas. Portanto, meias células com diâmetro inicial de 25 mm e espessura de anodo suporte de 400 μm e eletrólito de 25 μm foi o escolhido para a realização dos testes em células unitárias.

Figura 32: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da fratura dos conjuntos anodo suporte e eletrólito (meias células) sinterizadas a 1450°C por 1h. A) Meia célula de YSZ (eletrólito – 56 μm e anodo 315 μm). B) Meia célula de CGO (eletrólito – 54 μm e anodo 303 μm).

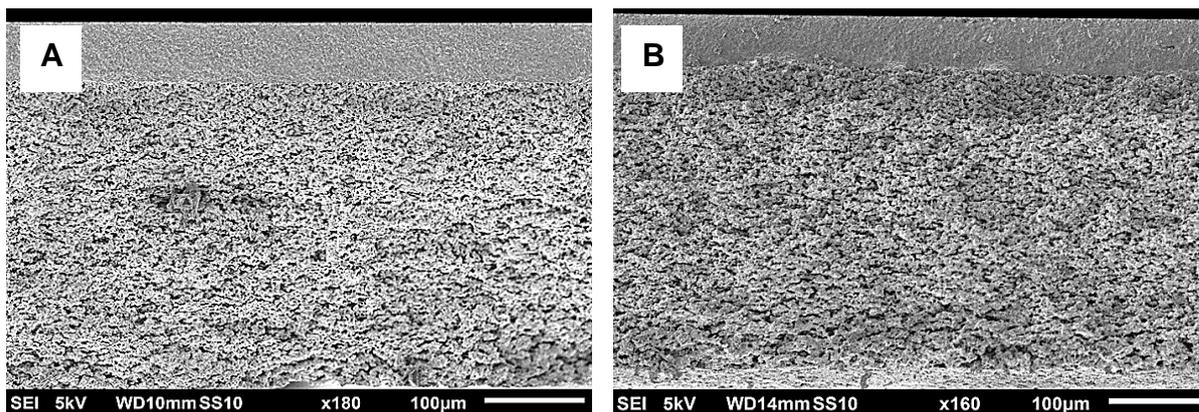
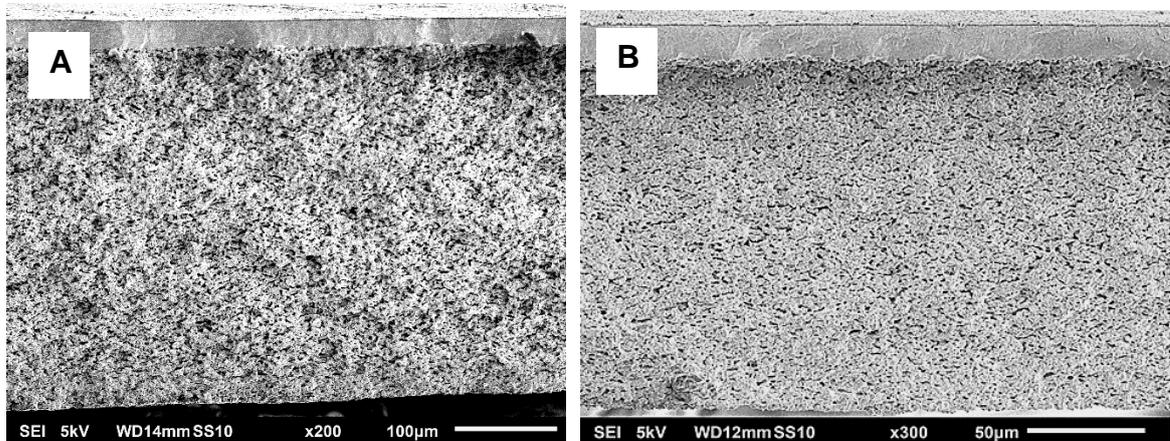
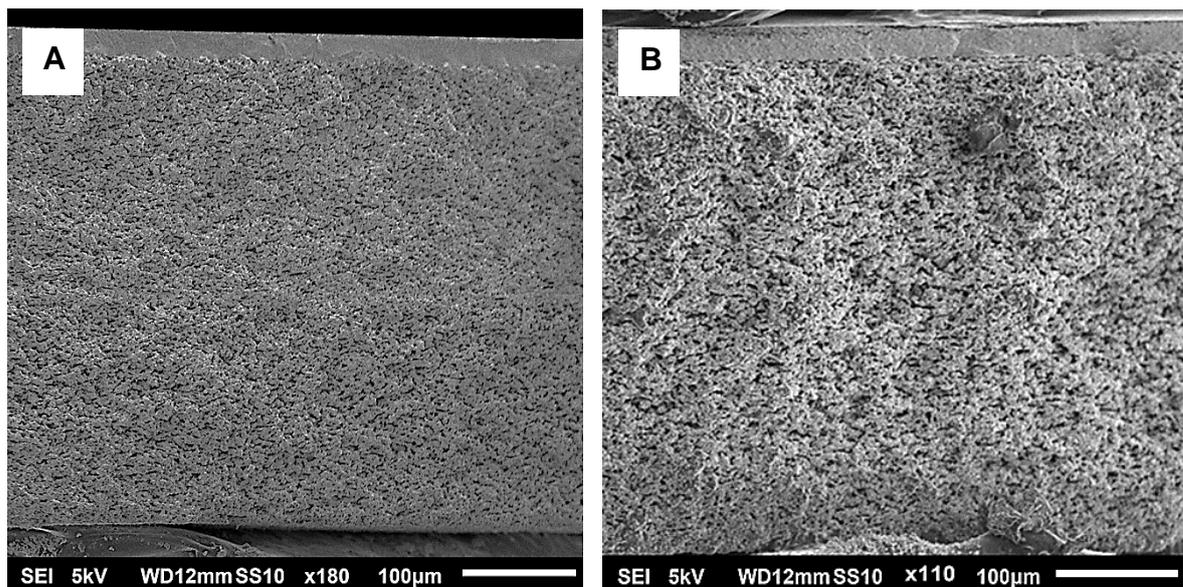


Figura 33: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da fratura dos conjuntos de anodo suporte e eletrólito (meias células) sinterizadas a 1450°C por 1h. A) Meia célula de YSZ (eletrólito – 25 µm e anodo 344 µm). B) Meia célula de CGO (eletrólito – 28 µm e anodo 300 µm).



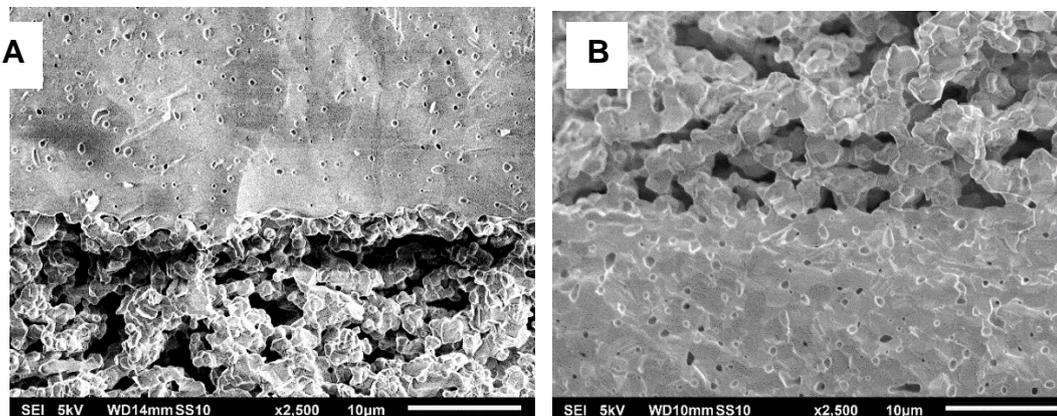
Observou-se que entre os conjuntos 1 e 2 (Figs. 32 e 33) o primeiro mostrou menor tendência a trincas. Sendo assim, determinou-se que quanto maior a espessura do suporte de anodo mais resistentes as meias células ficaram para a etapa de co-sinterização.

Figura 34: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da fratura dos conjuntos de anodo suporte e eletrólito (meias células) sinterizadas a 1450°C por 1h. A) Meia célula de YSZ (eletrólito – 23 µm e anodo 428 µm). B) Meia célula de CGO (eletrólito – 27 µm e anodo 427 µm).



A imagem 35 A e B mostra a interface entre o eletrólito e o anodo suporte das meia células de YSZ (Fig. 34 A) e de CGO (Fig. 34 B), respectivamente.

Figura 35: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da fratura das meias células suportadas no anodo sinterizadas a 1450°C por 1h. A) Interface eletrólito/anodo da meia célula de YSZ. B) Interface anodo/eletrólito da meia célula de CGO.



A Fig. 35 mostrou que as meias células possuíam boa homogeneidade das camadas e boa aderência, sem delaminações ou trincas evidentes no suporte do anodo ou na interface entre essas camadas. A porosidade dos anodos foi satisfatória, confirmando as medidas de densidade relativa da fita do anodo isolada (Fig. 31 C e D), e os eletrólitos apresentaram microestrutura densa com poros fechados com tamanho de $0.52 \pm 0.15 \mu\text{m}$ em sua extensão.

Segundo as análises feitas no software ImageJ os eletrólitos das meias células tiveram densidade relativa de 94% para o YSZ e de 92% para o CGO quando sinterizados a 1450°C/1h. Nas fitas de eletrólito suporte, que possuíam espessura entre 200-300 μm , os eletrólitos obtiveram 91% de densificação para o YSZ e 89% para o CGO quando sinterizados a 1450°C/1h. É interessante notar que as densidades relativa dos eletrólitos finos, suportados no anodo, atingiram maiores densidades relativas se comparadas às fitas isoladas de eletrólitos suporte sinterizadas a 1450°C por 1 hora. Esta diferença de densificação pode estar relacionada com a menor espessura do eletrólito e com o fato do suporte de anodo também retrair durante a sinterização.

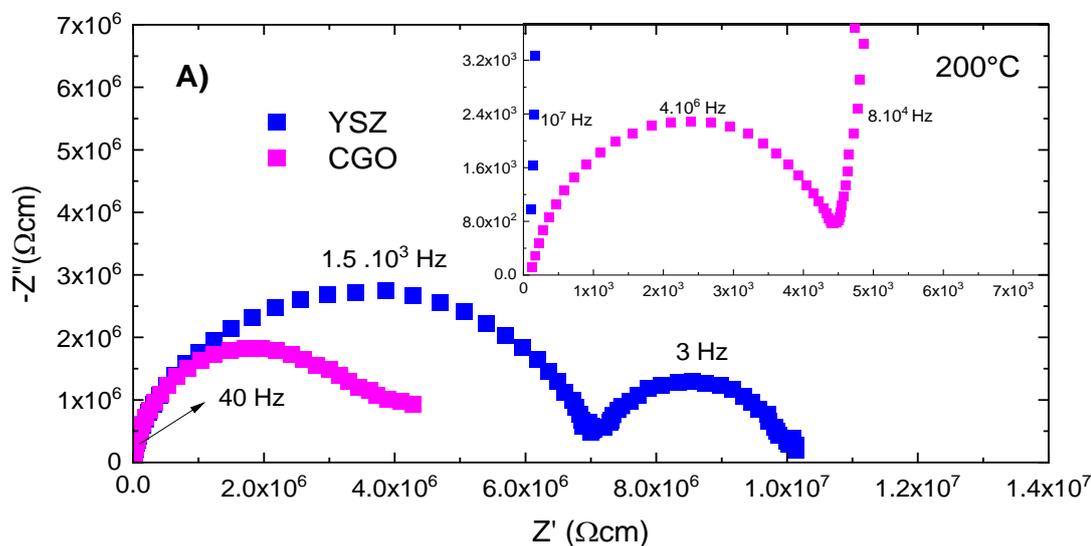
5.4 Caracterização eletroquímica dos eletrólitos suporte

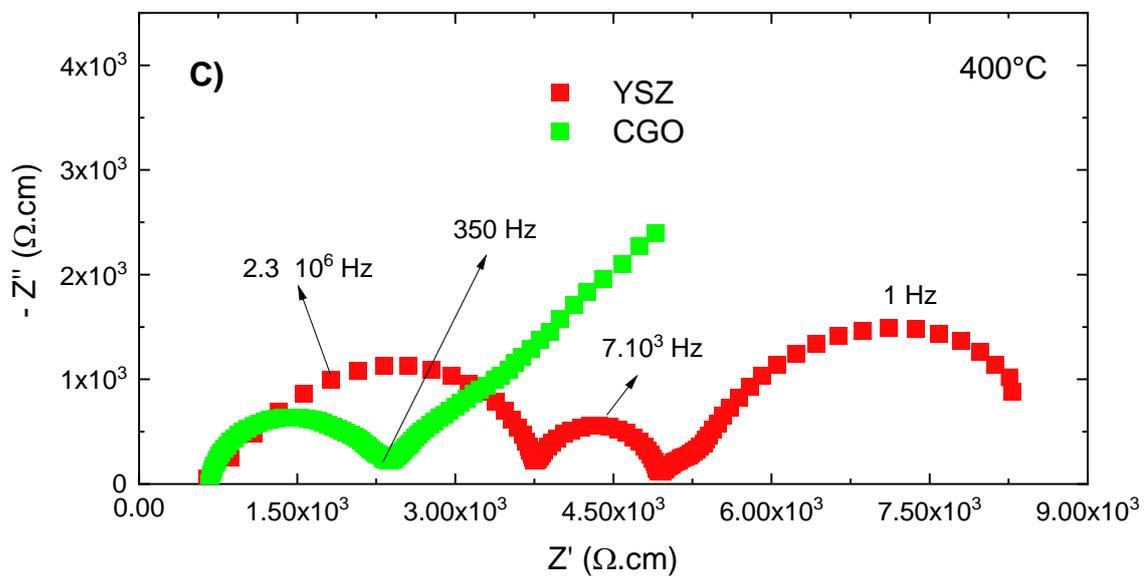
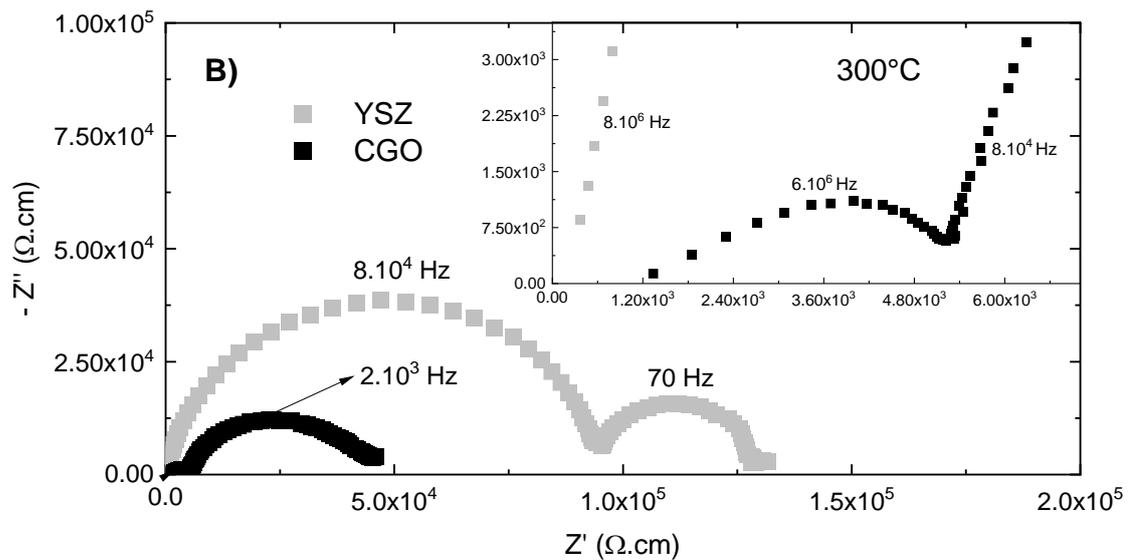
Nesse trabalho de mestrado foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância dos eletrólitos suportes de YSZ e CGO produzidos por colagem de fitas. Foram cortadas amostras de 25 mm de diâmetro das fitas de eletrólito suporte de YSZ

e CGO. Ambas as amostras foram sinterizadas a 1500°C por 2 horas. Após a sinterização o YSZ obteve espessura 327 µm e diâmetro 17,5 mm, e o CGO obteve espessura 370 µm e diâmetro 18 mm. Foram confeccionadas amostras mais espessas de fitas de eletrólito para que não quebrassem durante a montagem no sistema de medida de espectroscopia de impedância. A tinta de prata, eletrodo utilizado, foi depositada nas fitas de YSZ e CGO.

As Figs. 36 A, B e C mostraram os diagramas de Nyquist obtidos em 200°C, 300°C e 400°C. Observou-se que o YSZ exibiu dois semicírculos em 200°C e 300 °C (Fig. 36 A e B) na faixa de frequência analisada, os quais são referentes ao grão e contorno de grão convoluídos em altas frequências (10^4 a 10^3 Hz) e aos eletrodos ($\sim 10^2$ Hz). A 400°C (Fig. 36 C) o YSZ o diagrama de impedância define três semicírculos: um de alta frequência referente ao grão, um de frequência intermediária ($\sim 10^3$ Hz) referente às contribuições dos contornos de grão e o de frequência baixa dos eletrodos. No diagrama de impedância do CGO medido a 200°C o semicírculo de alta frequência (10^6 Hz) refere-se ao grão, e uma contribuição mais pronunciada em frequência menores contém as contribuições de contorno de grão e de eletrodo na porção de mais baixas frequência, respectivamente. Com aumento da temperatura de medida o semicírculo de alta frequência é abatido por contribuições indutivas espúrias e no dado medido a 400°C (Fig. 36 C) a contribuição do grão não é mais visível e o semicírculo de frequência intermediária é referente aos contornos de grão, seguido da contribuição eletródicas em menores frequências (< 350 Hz).

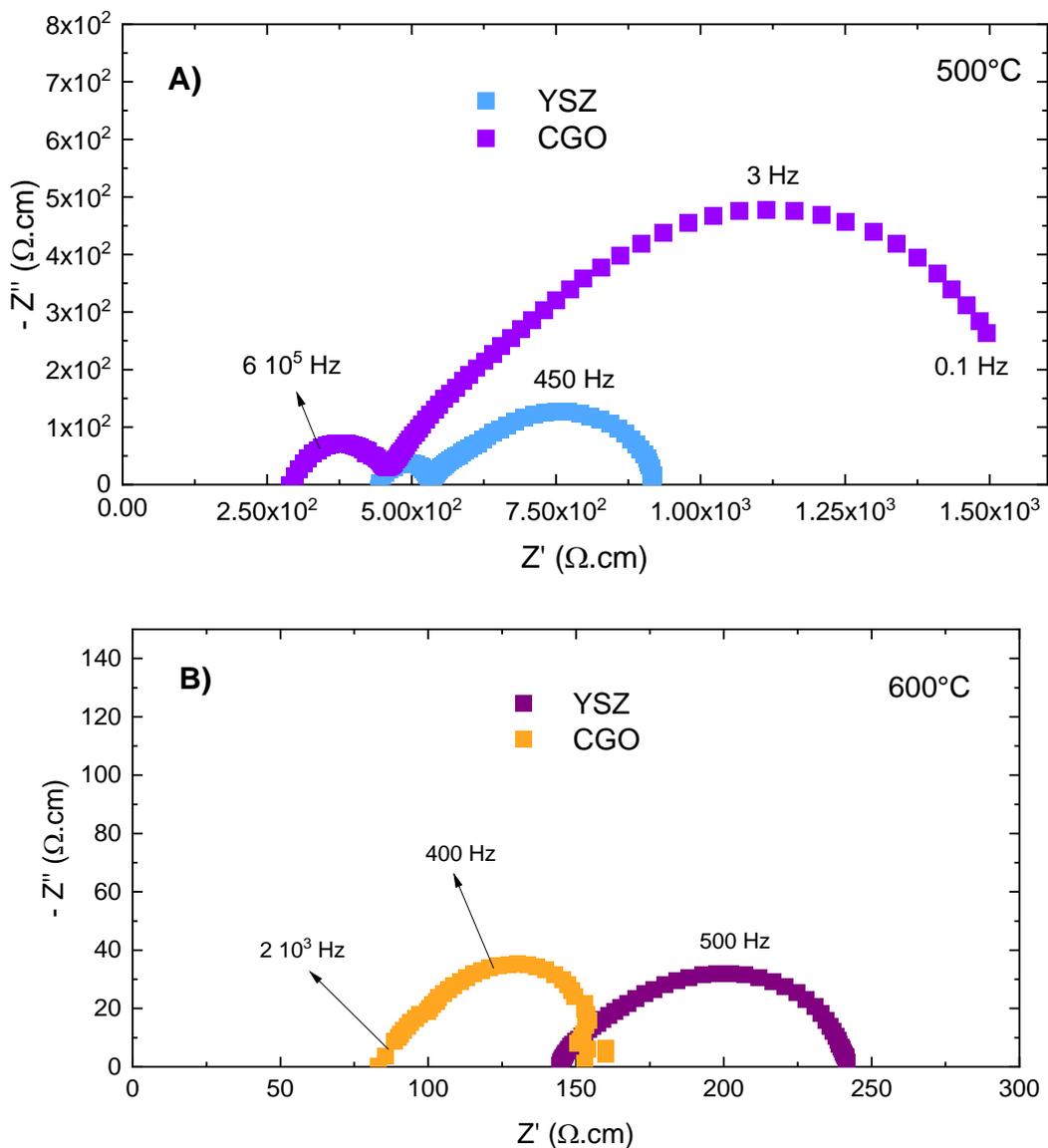
Figura 36: Diagrama de Nyquist dos eletrólitos suporte de YSZ e CGO medidos a A) 200°C e B) 300°C e C) 400 °C.





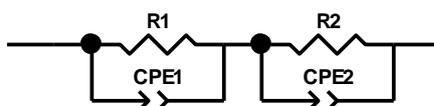
A 500°C (Fig. 37 A) observou-se que o YSZ e CGO apresentaram um semicírculo deprimido na região de frequência 10^5 Hz relativo ao comportamento intragranular e uma componente maior na em frequências mais baixas, que corresponde às reações de eletrodo. A 600°C (Fig. 37 B) os dados de impedância revelam apenas as contribuições de eletrodo e apenas a resistência total dc da amostra pode ser estimada.

Figura 37: Diagrama de Nyquist dos eletrólitos suporte de YSZ e CGO em A) 500°C e B) 600 °C.



Os gráficos de Nyquist gerados na faixa de temperatura de 200 a 500°C foram ajustados usando o circuito equivalente da Fig. 38 e o programa ZView.

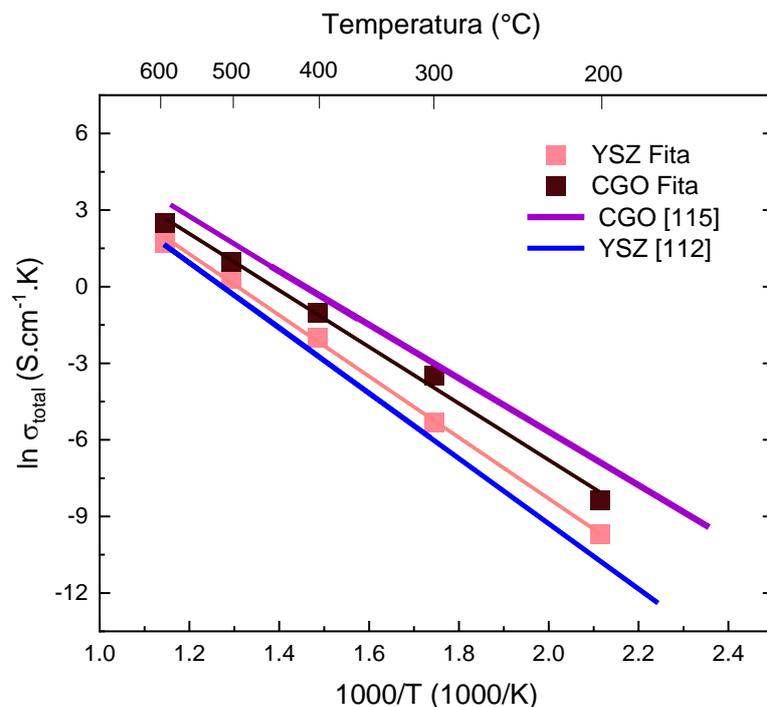
Figura 38: Circuito equivalente para temperaturas abaixo de 600°C.



Fonte: Programa Z-View.

No circuito equivalente da Fig. 38 a combinação do elemento de fase constante CPE1 e a resistência R1 referem-se ao comportamento intragranular (grão), enquanto o CPE2 e R2 referem-se aos processos intergranulares (contorno de grão). Nesta análise não são consideradas as componentes do diagrama referentes aos eletrodos. A resistência elétrica total é a soma das resistências do grão e contorno de grão da amostra (R1+R2). Com os valores de resistências pode-se determinar a energia de ativação fazendo a relação da condutividade com a temperatura seguindo a equação de Arrhenius [116]. Para a determinação do gráfico de Arrhenius (Fig. 39) foram realizados ajustes dos semicírculos, utilizando os circuitos equivalente da Fig. 38.

Figura 39: Gráfico de Arrhenius da resistência total dos eletrólitos suporte de YSZ e CGO plotados juntos com dados obtidos da literatura.



Fonte: Adaptado de [112] e [115]

A partir da inclinação da reta do gráfico de Arrhenius pode-se determinar a energia de ativação de cada amostra [108] (tabela 6).

Tabela 6: Valores obtidos da energia de ativação das fitas de eletrólito suporte de YSZ e CGO e valores obtidos na literatura.

Material	Energia de ativação (eV)
YSZ Fita	1.05
YSZ Literatura [112]	1.10
CGO Fita	0.92
CGO Literatura [115]	0.92

A energia de ativação é associada à condutividade iônica do material, pois corresponde à energia mínima necessária para iniciar o processo de transporte dos íons [108]. O CGO é um eletrólito sólido, apresentando condução iônica em baixas temperaturas (<600°C) e com o aumento da temperatura o CGO assume propriedades de condutor misto iônico-eletrônico. Dessa forma, o uso do CGO como eletrólito é restrito a temperaturas abaixo de 600°C [117].

As fitas apresentaram valores próximos de energia de ativação de amostras comparadas com a literatura, assim como seus valores de condutividade iônica [118, 119, 120, 121, 122, 123]. O CGO apresentou menor densificação que o YSZ e segundo as imagens de microscopia eletrônica de varredura das fraturas das fitas de CGO suporte uma fração de porosidade aberta residual pode ter ocasionado na redução de condutividade iônica do sistema e maior condutividade eletrônica se comparado a valores da literatura.

5.5 Caracterização eletroquímica das células unitárias

Foram realizados testes eletroquímicos das células a combustível unitárias de YSZ e de CGO suportadas no eletrólito e no anodo fabricadas por colagem de fita. A caracterização eletroquímica das células envolve medida do potencial de circuito aberto (OCV), medidas de espectroscopia de impedância (EIS) e de curvas corrente – tensão (I/V) em temperaturas de operação selecionadas.

A OCV foi monitorada até atingir a estabilidade do potencial durante a redução. Essa medida é a principal indicação de estanqueidade do eletrólito, ou seja, uma OCV próxima aos valores teóricos (~1.1 V) indica que o eletrólito é estanque. Com potencial estável foram realizadas medidas de EIS e curvas I/V das células na faixa de temperatura entre 500°C e 900°C. Ao final das medidas eletroquímicas para

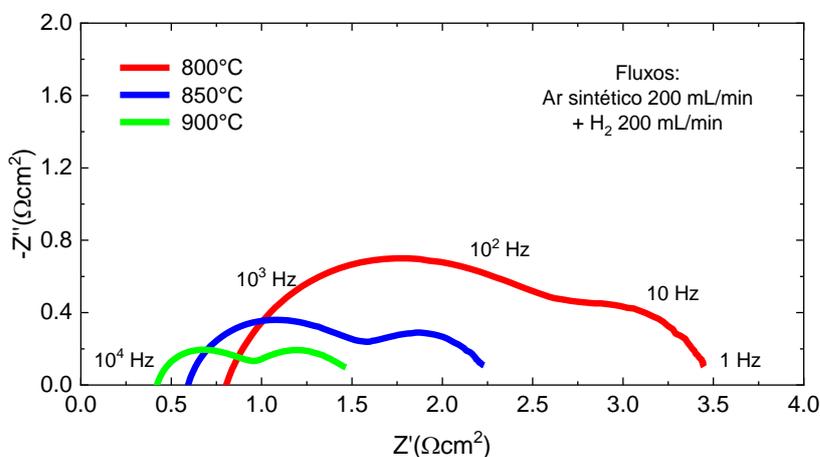
preservar as amostras, utilizou-se rampa de resfriamento de 5°C/min até 200°C sob fluxo de N₂ de 100 mL/min no lado do anodo, a fim de se evitar sua oxidação.

5.5.1 Célula a combustível suportada no eletrólito de YSZ

A célula suportada no eletrólito de YSZ possui camadas de anodo e catodo funcionais e coletores. Nessa configuração, os anodos de NiO/YSZ foram sinterizados a 1400°C e os catodos à base de LSM sinterizados a 1150°C. Para a célula suportada no eletrólito de YSZ foram escolhidas as temperaturas 900, 850 e 800°C para a operação e avaliação de desempenho.

Após a redução do anodo e a estabilização da temperatura com a adição dos gases reagentes, H₂ no anodo e ar sintético no catodo, com fluxos de 200 mL/min cada, a OCV estabilizou atingindo o potencial de 1,1V, próximo ao valor teórico de Nernst. Assim, foram realizadas as medidas de espectroscopia de impedância (EIS) (Fig. 40) em circuito aberto (OCV).

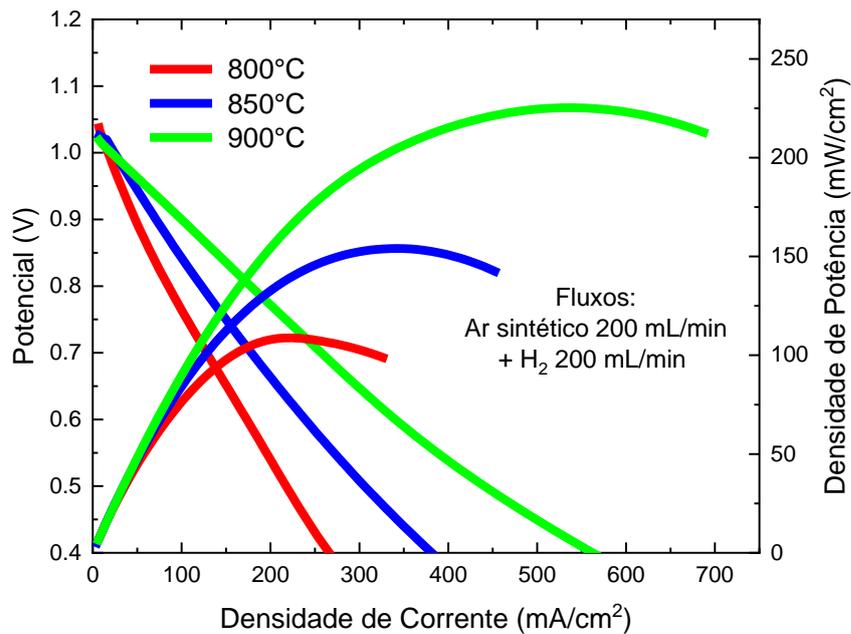
Figura 40: Diagramas de espectroscopia de impedância da célula a combustível suportada no eletrólito de YSZ medido em OCV sob fluxo de ar sintético e H₂.



De acordo com os dados de EIS da Fig. 40 observou-se que as resistências ôhmicas e de polarização da célula diminuíram com o aumento da temperatura, atingindo a 900°C resistência ôhmica 0.43 Ωcm² de e resistência de polarização 1.07 Ωcm². Nos diagramas de EIS notaram-se dois semicírculos, sendo o primeiro na região de maiores frequências e o segundo em baixa frequência. Em 800°C e 850°C o primeiro semicírculo na região de alta frequência, usualmente atribuído aos processos de transferência de carga, apresentou maior contribuição da resistência da

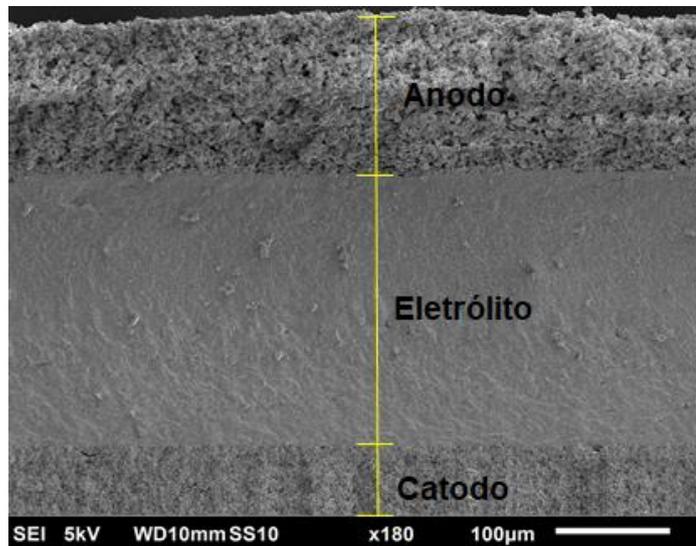
célula que o segundo em baixa frequência, referente aos processos de difusão de gás [50, 51]. Após as medidas de EIS foram obtidas as curvas de corrente - tensão (curva I/V) e corrente - potência (curva I/P) (Fig. 41).

Figura 41: Curvas I/V e I/P da célula suportada no eletrólito YSZ operando sob fluxo de ar sintético e H₂.



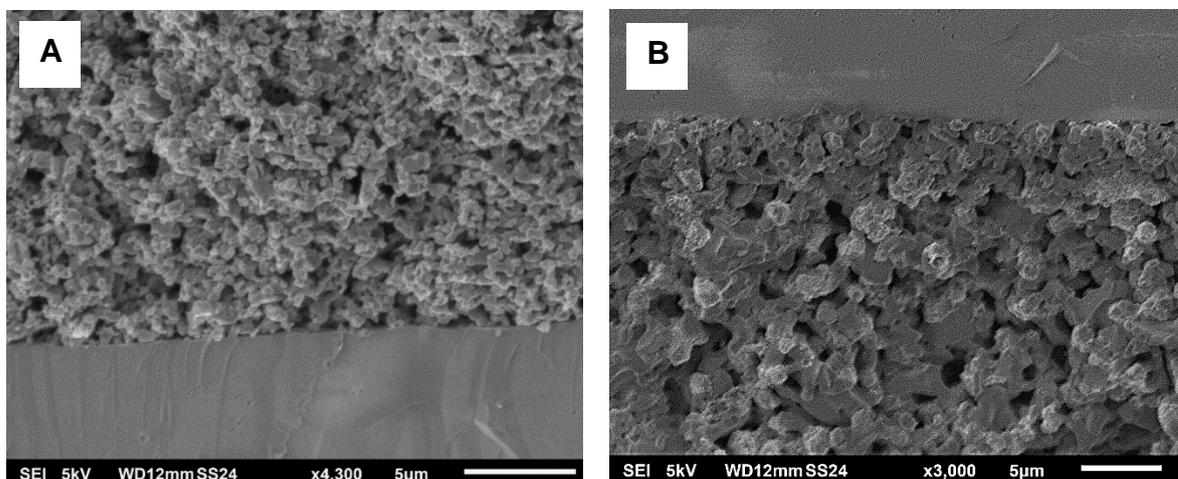
Observou-se na Fig. 41 que a corrente elétrica e a potência aumentaram com o aumento da temperatura. Como o esperado, em 900°C a célula suportada no eletrólito de YSZ alcançou os maiores valores de corrente (~345 mA/cm²) e densidade de potência (~60 mW/cm²) no potencial de 0.6 V. Após os testes eletroquímicos foi realizada a fratura da amostra para analisá-la no MEV afim de se observar a microestrutura das camadas dos eletrodos e do eletrólito (Figs. 42 e 43 A e B).

Figura 42: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da célula combustível unitária de YSZ suportada no eletrólito fraturada após o teste de operação.



A Fig. 42 mostra espessuras do eletrólito de 238 µm, anodo 150 µm e catodo 90 µm. O eletrólito mostrou-se denso e sem defeitos em sua extensão. A Fig. 43 A mostra a interface entre o anodo e o eletrólito e a Fig. 43 B mostra a interface entre o catodo e eletrólito de ambos os eletrodos. Ao fraturar a célula, observou-se que o catodo delaminou em algumas regiões, indicando baixa adesão com o eletrólito após o teste que pode ser relacionada com as componentes de resistência de polarização.

Figura 43: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da célula combustível unitária de YSZ suportada no eletrólito fraturada. A) Interface anodo/eletrólito e B) interface eletrólito/catodo.

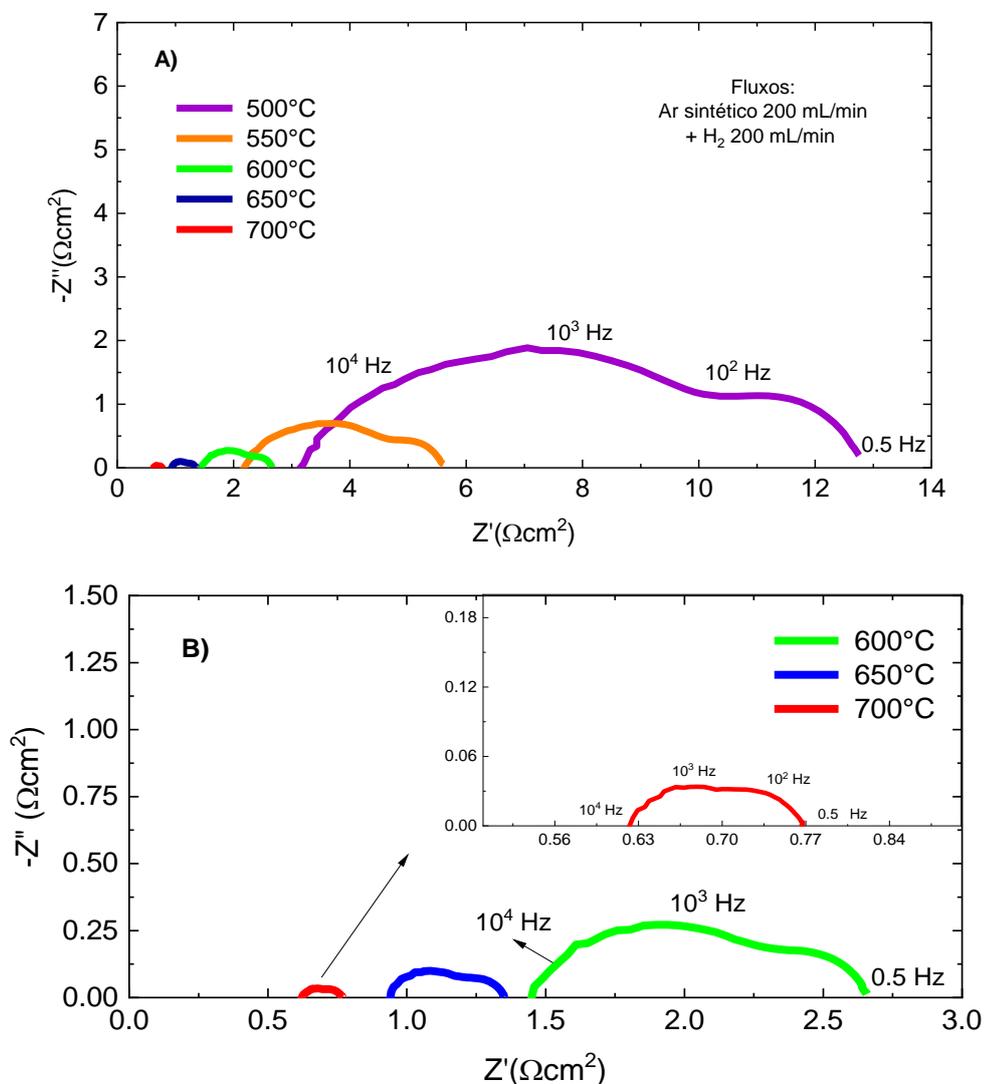


5.5.2 Célula a combustível suportada no eletrólito de CGO

A célula suportada no eletrólito de CGO possui anodo (funcional e coletor de corrente) à base de NiO/CGO, sinterizado a 1400°C. O catodo funcional à base de CGO:LSCF 50:50% em volume e o coletor a base de LSCF foram sinterizados a 1050°C. Para a célula suportada no eletrólito de CGO foram escolhidas as temperaturas 700, 650, 600, 550 e 500°C para a operação e avaliação de desempenho eletroquímico. Foram escolhidas temperaturas menores devido ao fato de o CGO apresentar condutividade mista. Diferentemente de células a combustível usando condutores puramente iônicos como a YSZ, a célula de CGO exibe uma diminuição progressiva da OCV em relação ao valor teórico (1.1 V) com o aumento da condutividade eletrônica da CGO causada pelo aumento da temperatura de operação [124, 125].

A célula de CGO foi reduzida por 1 hora a 700°C sob fluxos de 200 mL/min de ar sintético no catodo e de H₂ no anodo. Após a redução do anodo, a OCV estabilizou em ~0.85 V a 700°C. A OCV aumentou com a diminuição da temperatura, de acordo com a diminuição da componente eletrônica da condutividade da CGO, de 0.85 V a 700°C para 0.97 V a 500°C, de maneira similar a estudos relatados de células a combustível com eletrólito de CGO [124, 125]. O Após a estabilização da OCV foram realizadas as medidas de EIS (Figs. 44 A e B) da célula suportada no eletrólito de CGO medidas em OCV com fluxos de H₂ e ar sintético na faixa de temperatura estabelecida (500-700°C).

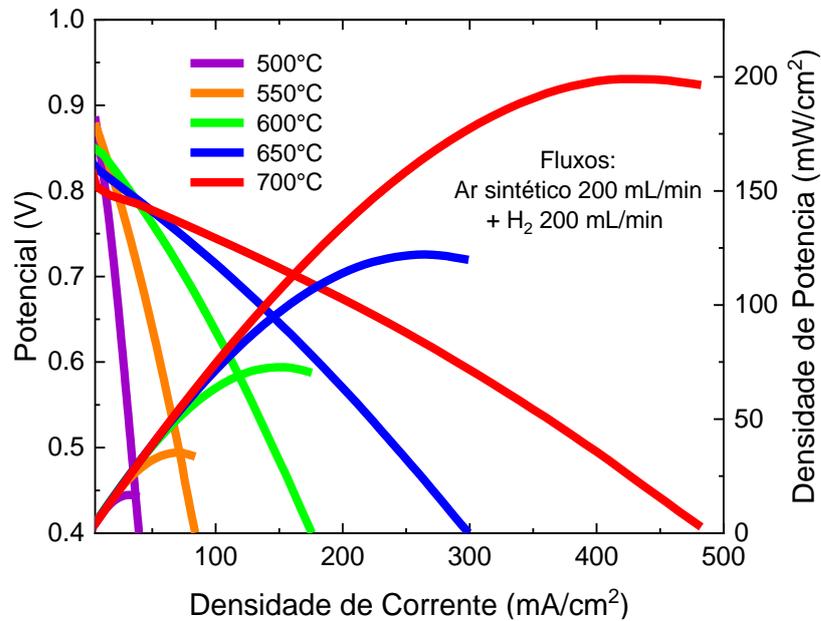
Figura 44: Diagramas de espectroscopia de impedância da célula de CGO suportada no eletrólito medida em OCV sob fluxo de H₂ e ar sintético medidos nas faixas de temperatura A) entre 500-700°C e B) entre 600-700°C.



Na análise de EIS (Fig. 44) observou-se na faixa de temperaturas entre 500°C – 700°C a presença de dois semicírculos na faixa de frequência analisada (10⁴ Hz – 0.5 Hz). Assim como na célula de YSZ suportada no eletrólito, o semicírculo em alta frequência apresenta a maior contribuição da resistência total da célula. As resistências ôhmicas e de polarização da célula diminuíram com o aumento da temperatura. A 700°C a célula apresentou 0,62 Ωcm² de resistência ôhmica e 0,15 Ωcm² de polarização. Na Fig. 45 são apresentadas as curvas I/V e I/P obtidas na célula de CGO suportada no eletrólito com fluxos totais de H₂ e ar sintético de 200

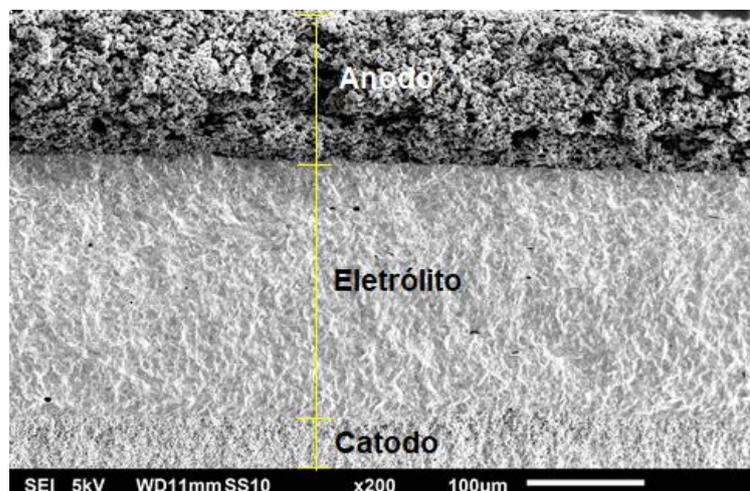
mL/min. Assim como na célula de YSZ suportada no eletrólito observou-se que a corrente e densidade de potência aumentaram com o aumento da temperatura.

Figura 45: Curvas I/V e I/P da célula suportada no eletrólito de CGO operando sob fluxo de H₂ e ar sintético.



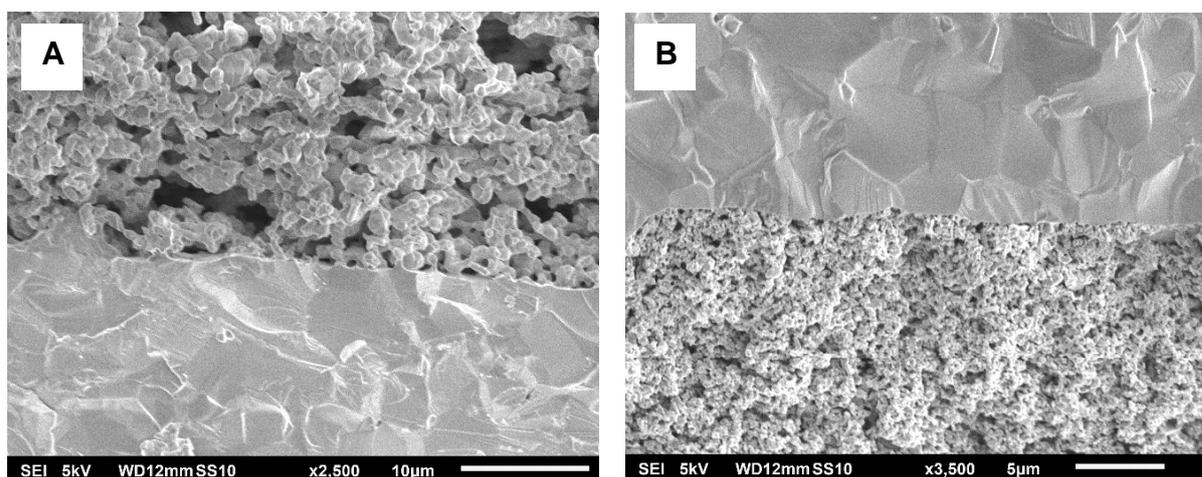
Em 700°C, a maior temperatura de operação, a célula suportada no eletrólito de CGO exibiu 275 mA/cm² e ~160 mW/cm² a 0.6 V. A Fig. 46 mostra a célula suportada no eletrólito de CGO com três camadas correspondendo ao anodo, eletrólito e ao catodo. O eletrólito com espessura ~ 213 µm apresentou poros fechados isolados. O anodo ~ 138 µm teve maior porosidade aberta que o catodo de ~ 80 µm.

Figura 46: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da célula a combustível unitária de CGO suportada no eletrólito fraturada após o teste.



Na Fig. 47 A e B são mostradas as interfaces entre anodo/eletrólito e catodo/eletrólito da célula CGO respectivamente.

Figura 47: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da célula combustível unitária de CGO suportada no eletrólito fraturada. A) Interface anodo/eletrólito e B) interface eletrólito/catodo.

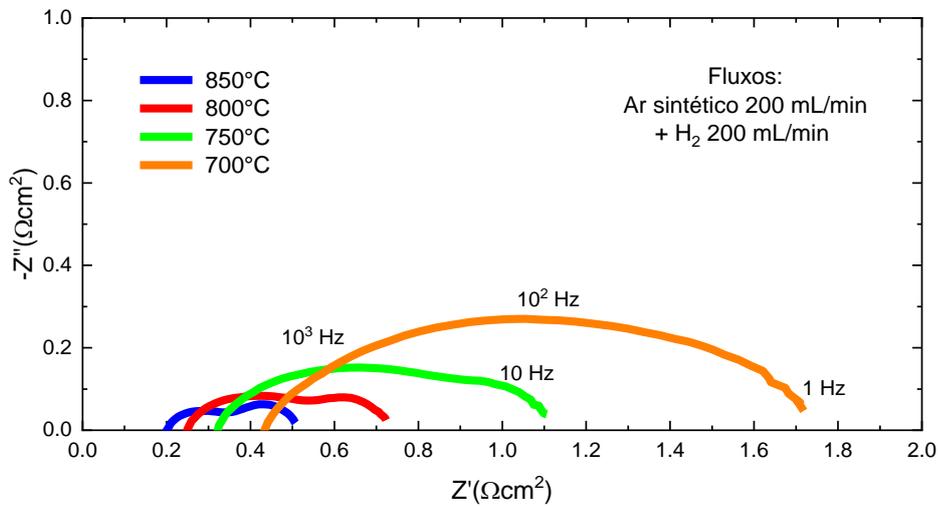


5.5.3 Célula a combustível suportada no anodo de YSZ

A célula suportada no anodo de YSZ foi medida nas temperaturas 700, 750, 800 e 850°C para caracterização eletroquímica [126]. Observou-se que a OCV levou cerca de 1 hora para estabilizar em 850°C devido ao maior volume do suporte da célula de NiO/YSZ que fora reduzido. A OCV foi de 0.96V a 850°C e diminuindo a temperatura para 700 a OCV aumentou para 0,99V.

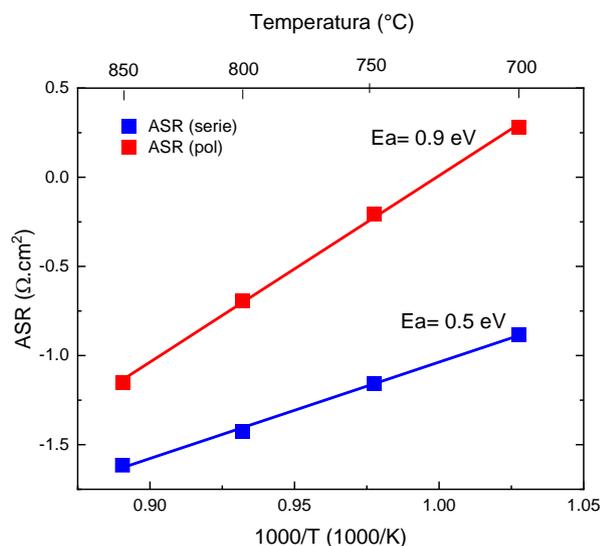
Em seguida, foram realizadas as medidas de impedância (EIS) (Fig. 48) da célula suportada no anodo de YSZ. Na análise de EIS a 700°C há apenas um semicírculo na faixa de frequência analisada ($10^6 - 0.5\text{Hz}$). Nas temperaturas 750 e 800°C nota-se dois semicírculos sendo a componente da região de alta frequência mais resistiva que a componente de menor frequência. Aumentando a temperatura para 850°C, o semicírculo da alta frequência se tornou menor que o de baixa frequência, a resistência ôhmica obtida foi de $0.2 \Omega\text{cm}^2$ e a de polarização foi $0.3 \Omega\text{cm}^2$.

Figura 48: Diagrama de espectroscopia de impedância da célula de YSZ suportada no anodo medidas em OCV sob fluxo de ar sintético e H₂.



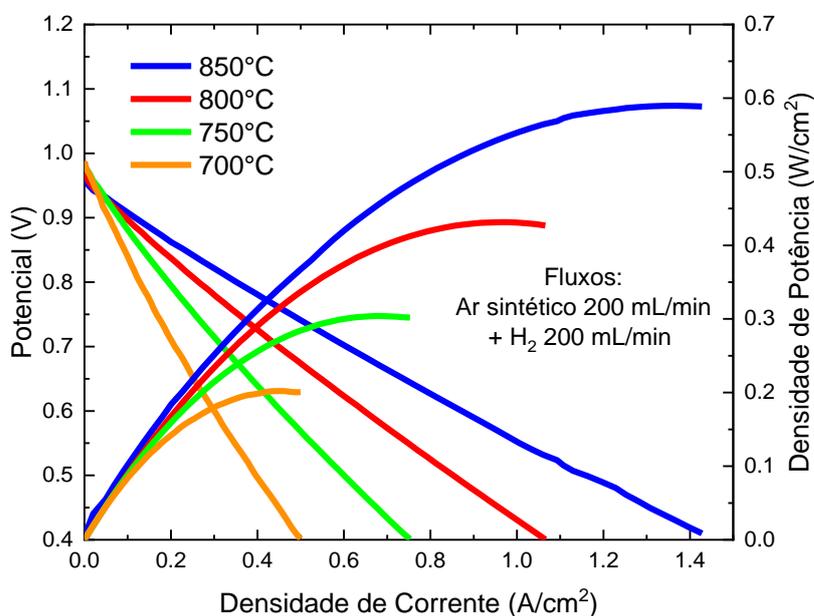
A Fig. 48, mostra a diminuição das resistências ôhmicas e de polarização das células com o aumento da temperatura. A partir dos dados de EIS da célula pôde-se separar o eletrodo e as contribuições eletródicas da resistência específica de área (ASR). A Fig. 49 mostra o gráfico da relação das componentes da resistência específica de área (ASR) com o inverso da temperatura. Notou-se que a ASR de polarização é a que possui maior contribuição da resistência total da célula, indicando que as camadas eletródicas devem ser otimizadas para se obter melhor desempenho.

Figura 49: Gráfico tipo Arrhenius das componentes ôhmica (serie) e de polarização da ASR da célula suportada no anodo de YSZ na faixa de temperatura 700-850°C sob fluxos de ar sintético e H₂.



As curvas I/V e I/P (Fig. 50), como observado nas amostras anteriores mostraram que a densidade de corrente e densidade de potência aumentaram com o aumento da temperatura. Em 850°C a célula suportada no anodo de YSZ alcançou valores de corrente ($\sim 0.87 \text{ A/cm}^2$) e densidade de potência ($\sim 0.52 \text{ W/cm}^2$) a 0.6V. Estes valores estão próximos aos valores de células de alto desempenho usando catodos à base de LSM e indicam o potencial da técnica de colagem de fitas sequencial para a fabricação de células a combustível de óxidos sólidos. [85, 127, 128].

Figura 50: Curvas I/V e I/P da célula suportada no anodo de YSZ operando sob fluxo de ar sintético e H_2 .



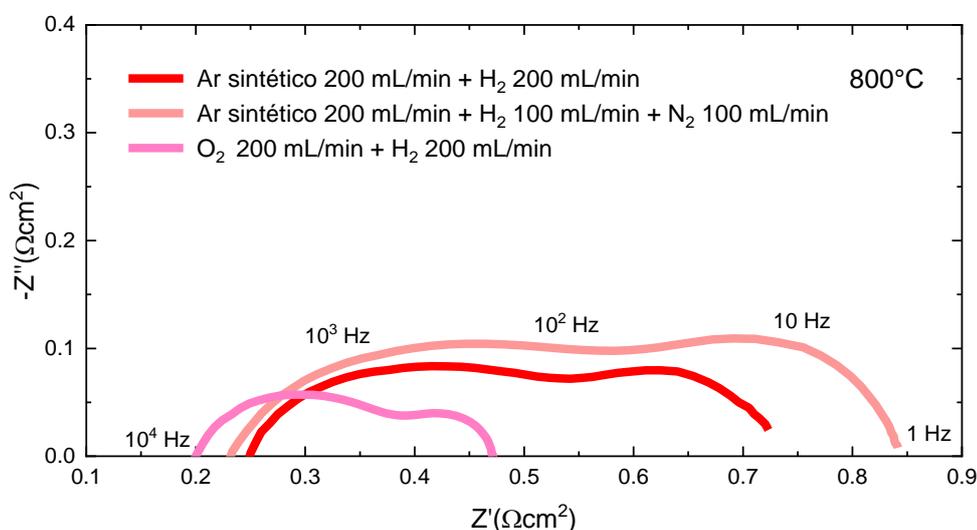
Visto que a resistência de polarização apresentaram maior contribuição para a resistência total da célula, estima-se que os eletrodos possam ser otimizados em relação à porosidade, espessura e interface com o eletrólito, visando melhorar o desempenho da célula a combustível. Portanto, no intuito de se verificar as contribuições do anodo e do catodo na polarização da célula de YSZ suportada no anodo foi avaliado qual o efeito no desempenho eletroquímico da célula causado pela diluição dos gases reagentes. Mantendo o fluxo total em 200 ml/min foram trocados, no anodo, o H_2 100% por H_2 50%, diluído em N_2 com fluxo de 100 mL/min cada, e a mudança de ar sintético (21% de O_2) por O_2 100% no catodo (Fig. 51 e 52).

Nas medidas de espectroscopia de impedância (Fig. 51) observou-se que com a diluição do H_2 com N_2 no anodo principalmente a componente (semicírculo) de baixa

frequência da resistência polarização aumentou mais significativamente. No entanto, com o combustível diluído observou-se que o semicírculo de alta frequência continuou exibindo a maior contribuição à resistência de polarização da célula.

Entretanto, a mudança mais significativa foi a troca do ar para oxigênio no catodo que diminuiu significativamente os semicírculos de alta e de baixa frequência, acompanhada uma pequena diminuição da componente ôhmica

Figura 51: Diagramas de espectroscopia impedância da célula de YSZ suportada no anodo medidas em OCV a 800°C em três diferentes composições de reagentes.

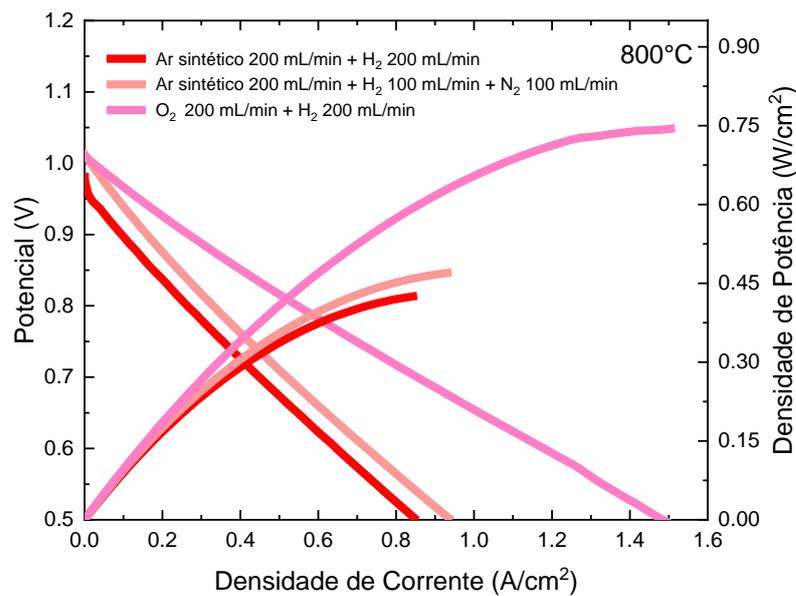


Estudos prévios mostraram que as componentes de baixa e alta frequência da resistência de polarização de células a combustível são afetadas pela pressão parcial dos reagentes p_{O_2} e p_{H_2} [129, 130]. A diminuição do semicírculo da alta frequência com os reagentes H_2 e O_2 indica que houve melhora em processos eletródicos associados a estas frequências, como a transferência de carga dos elétrons nas interfaces entre o eletrólito e o eletrodo [131]. A diminuição do semicírculo da baixa frequência indica usualmente melhora na difusão gasosa/mássica nos eletrodos. Quando trocado o ar sintético pelo oxigênio, aumentando a p_{O_2} do sistema, a maior disponibilidade de oxigênio no sistema favorece reações eletroquímicas mais rápidas, que resulta em melhor desempenho da célula.

A dependência da resistência de polarização da célula suportada no anodo de YSZ com os gases reagentes indica que a interface mais crítica é a do catodo/eletrólito com a variação mais significativa da polarização com as variações de p_{O_2} .

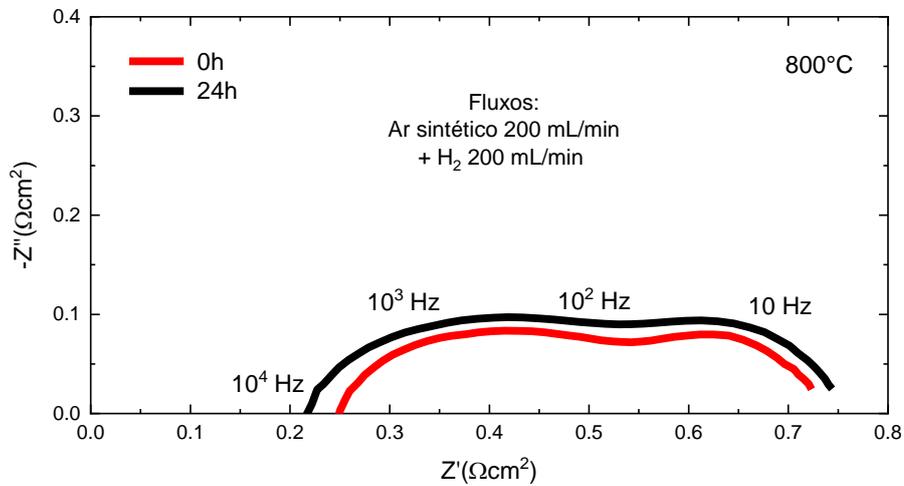
Na Fig. 52 as densidades de corrente e de potência aumentaram cerca de 40% dos seus valores em ar sintético quando medidas sob oxigênio. No fluxo diluído de H₂ com N₂ (50:50) a corrente apresentou leve aumento de 10% do seu valor inicial com H₂ e ar sintético.

Figura 52: Curvas I/V e I/P da célula suportada no anodo de YSZ medidas em OCV a 800°C em três diferentes composições de reagentes.



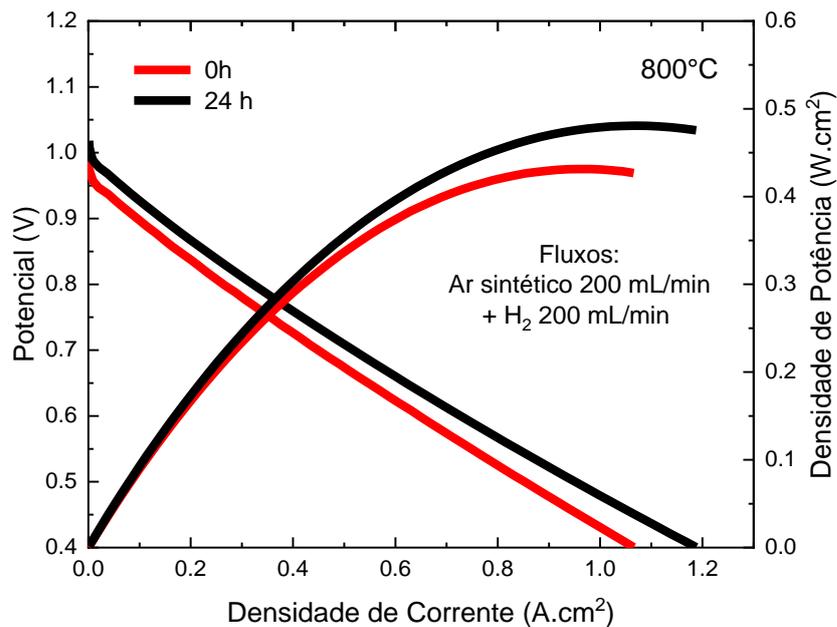
Após a caracterização eletroquímica inicial a célula suportada no anodo foi polarizada a 0.7 V por 24 horas a 800°C, com fluxos de 100 mL/min de H₂ + 100 mL/min de N₂ no anodo e 200 mL/min de ar no catodo, para um teste potenciométrico de estabilidade de curta duração. Durante as 24 horas do teste de durabilidade, a OCV e a corrente produzida não apresentaram variações significativas em operação com H₂. Após o teste de estabilidade sob polarização, foram realizadas medidas de impedância (Fig. 53) e de curvas I/V (Fig. 54).

Figura 53: Diagramas de espectroscopia de impedância da célula suportada no anodo de YSZ antes (0h) e após polarização a 0.7V (24h) em fluxos totais de ar sintético e H₂.



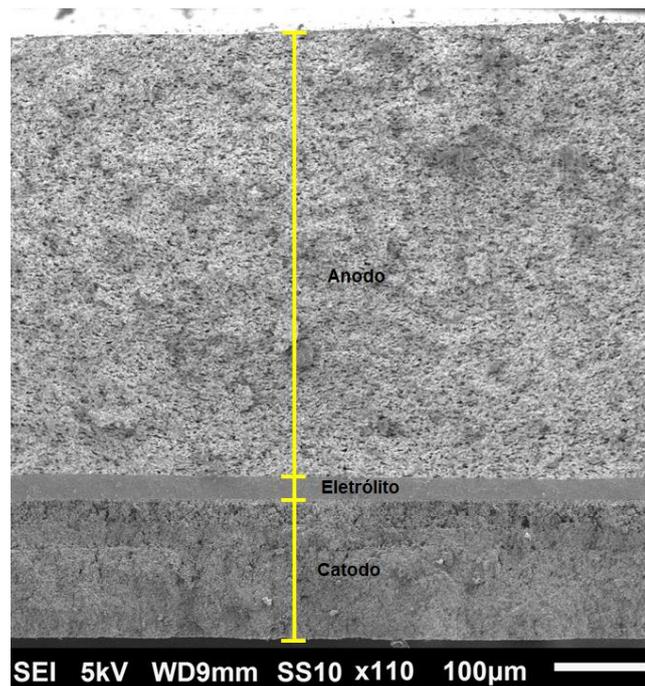
De acordo com a análise de impedância (Fig. 53) observou-se que a resistência ôhmica diminuiu (~12%) e a de polarização aumentou (~9%) em relação aos valores iniciais. Segundo as curvas I/V da Fig. 54 a célula após a polarização apresentou aumento de ~12% de corrente e potência, atingindo ~ 0.71 A/cm² de corrente e 0.43 W/cm² no potencial de 0.6V.

Figura 54: Curvas I/V e I/P da célula suportada no anodo de YSZ antes (0h) e após polarização a 0.7V (24h) em fluxos totais de ar sintético e H₂.



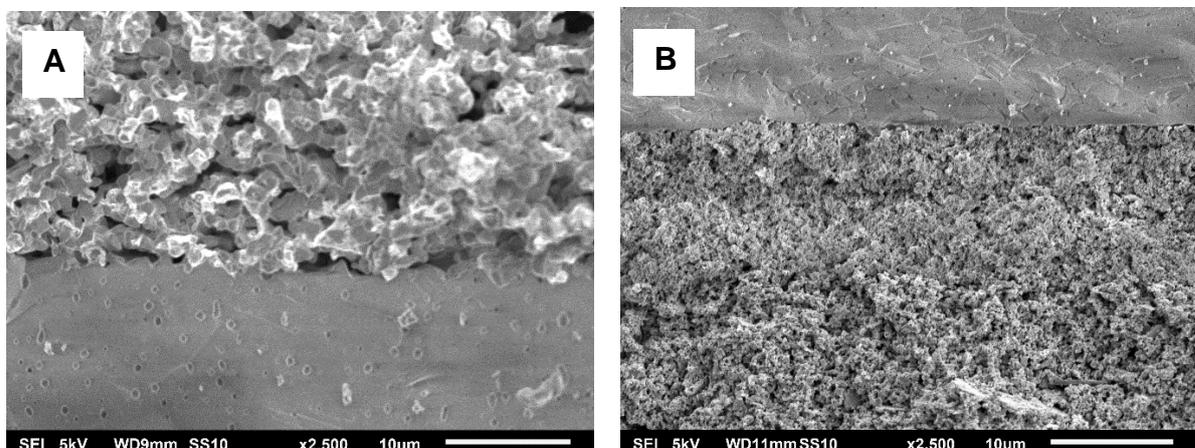
A célula de YSZ suportada no eletrólito foi fraturada para avaliar a microestrutura da seção transversal, (Fig. 55 e 56 A e B). Na Fig. 68 é possível observar a que a célula possuía espessuras de eletrólito, anodo e de catodo de 24 μm , 467 μm e 149 μm , respectivamente.

Figura 55: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da célula suportada no anodo de YSZ fraturada após o teste.



A Fig. 56 A mostra a interface entre o anodo e o eletrólito e a Fig. 58 B mostra a interface entre o catodo e eletrólito. Para se avaliar as propriedades microestruturais do catodo para sua otimização, são necessárias análises mais detalhadas. Entretanto, um primeiro parâmetro é diminuir sua espessura para cerca de 60 μm , que é um valor mais próximo ao usado em células deste tipo.

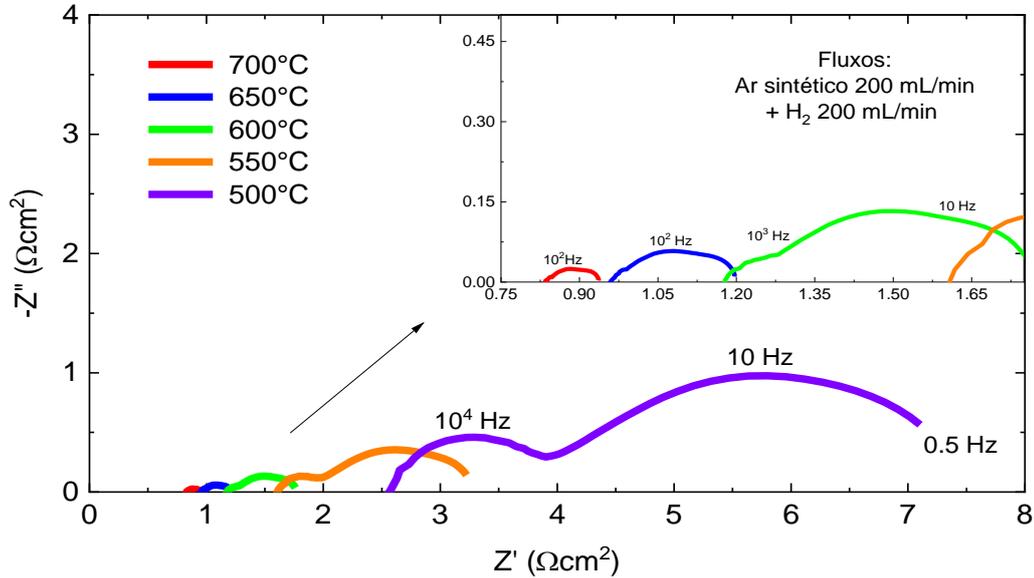
Figura 56: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da célula combustível unitária de YSZ suportada no anodo fraturada. A) Interface anodo/eletrólito e B) interface eletrólito/catodo.



5.5.4 Célula suportada no anodo de CGO

Foram escolhidas as mesmas temperaturas de operação da célula de CGO suportada no eletrólito para a amostra suportada no anodo (700- 500°C). Com a estabilização da OCV em 0.85V a 700°C após a redução do anodo iniciaram-se as medidas eletroquímicas. A OCV variou de 0.85V em 700°C para 0.97V em 500°C, seguindo comportamento similar ao observado na célula de CGO suportada no eletrólito. Esta é uma indicação e que o eletrólito fino de CGO produzido por colagem de fita sequencial é estanque aos gases reagentes. As análises de EIS (Fig. 57) da célula foram realizadas em OCV com H₂ e ar sintético na faixa de temperatura estabelecida.

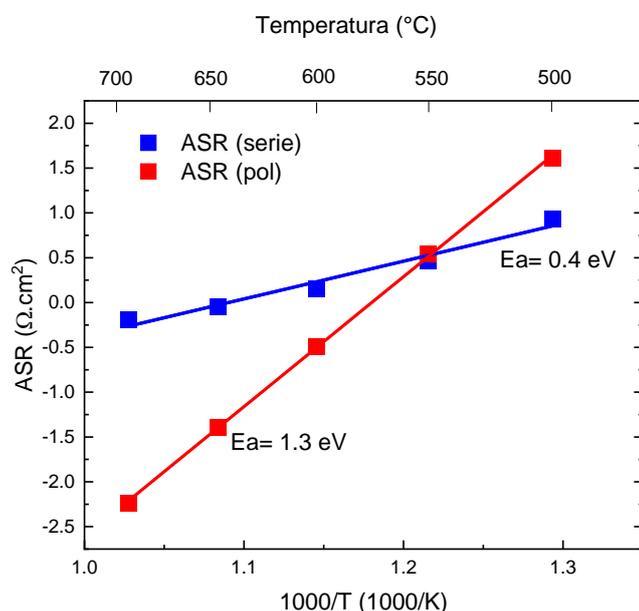
Figura 57: Diagrama de espectroscopia de impedância da célula suportada no anodo de CGO medidas em OCV sob fluxo de ar sintético e H₂.



As resistências ôhmica e de polarização diminuíram com o aumento da temperatura. Diferentemente das outras células testadas a Fig. 57 mostra dois semicírculos, com um semicírculo menor na região de alta frequência e outro mais resistivo em mais baixas frequências. O semicírculo em baixa frequência, referente à difusão de massa, apresenta a maior contribuição para a resistência total da célula, como ocorre usualmente nas células suportadas no anodo [132]. Entretanto, os valores de resistência ôhmica da célula suportada no anodo foram maiores do que a da célula suportada no eletrólito. A 700°C a resistência ôhmica era de 0.83 Ωcm^2 e a de polarização de 0.12 Ωcm^2 . Os valores de resistência ôhmica podem conter além da resistência do eletrólito contribuições de componentes ôhmicas referentes aos eletrodos e suas interfaces com o eletrólito.

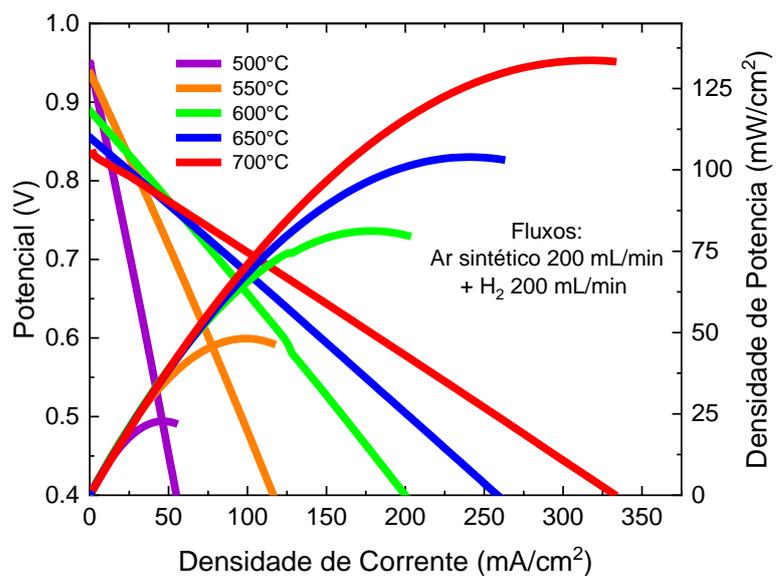
A Fig. 58 mostra que a componente ôhmica da ASR da célula suportada no anodo de CGO possuiu a maior contribuição para a resistência total da célula em temperaturas acima de 600°C. Este comportamento pode ser relacionado com a condutividade mista do CGO. Em temperaturas < 600°C a ASR referente à componente de polarização mostrou maior contribuição, o que pode indicar problemas com os eletrodos produzidos.

Figura 58: Gráfico tipo Arrhenius das componentes ôhmica e de polarização da célula suportada no anodo de CGO na faixa de temperatura 500-700°C sob fluxo de ar sintético e H₂



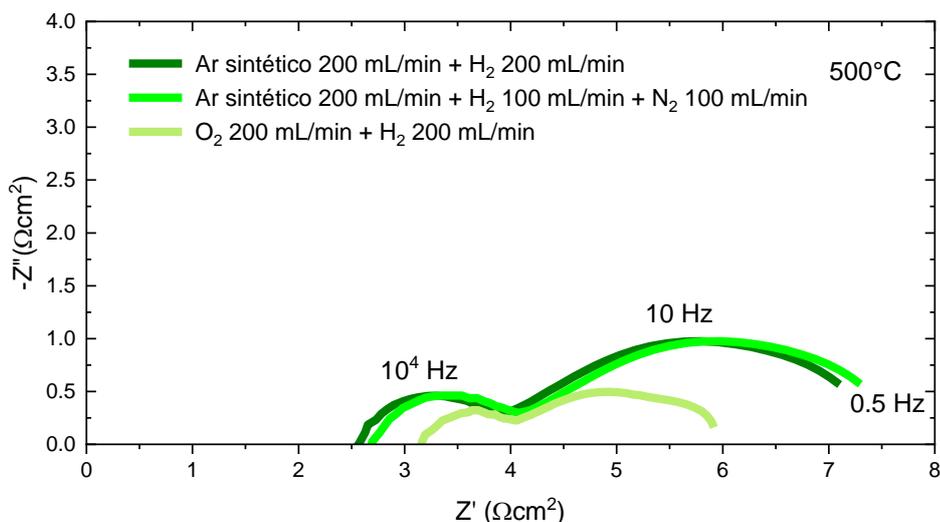
As análises das curvas I/V e I/P da Fig. 59 mostram que os valores de corrente e potência obtidos para a célula de CGO suportada no anodo são menores do que os obtidos na célula suportada no eletrólito. Em 700°C a célula apresentou 186 mA/cm² e 110 mW/cm² no potencial 0.6V.

Figura 59: Curvas I/V e I/P da célula suportada no anodo de CGO medidas em OCV sob fluxo de ar sintético e H₂.



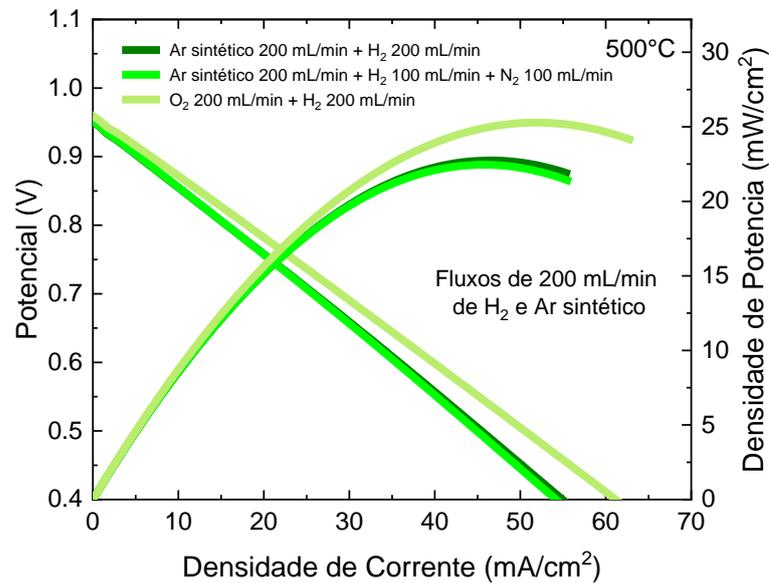
Foram realizadas medidas de EIS e de curvas I/V e I/P com variações de pO_2 e pH_2 de maneira análoga ao realizado na célula suportada no anodo de YSZ, para se avaliar qual eletrodo tem contribuições mais significantes para a polarização da célula. A Fig. 60 mostra as medidas de EIS em OCV a 500°C realizadas variando-se a pO_2 e pH_2 do sistema.

Figura 60: Diagramas de espectroscopia impedância da célula de CGO suportada no anodo medidas em OCV a 500°C em três diferentes composições de reagentes.



A Fig. 60 mostra que a variação de pH_2 do sistema não resultou em alteração significativa da polarização da célula. Por outro lado, o aumento de pO_2 aumentou cerca de 30% a resistência ôhmica se comparado com o seu valor medido em ar sintético. Porém, embora a resistência ôhmica tenha aumentado, as componentes de polarização, tanto de baixa quanto de alta frequência, diminuíram mais pronunciadamente, diminuindo consideravelmente a resistência de polarização da célula.

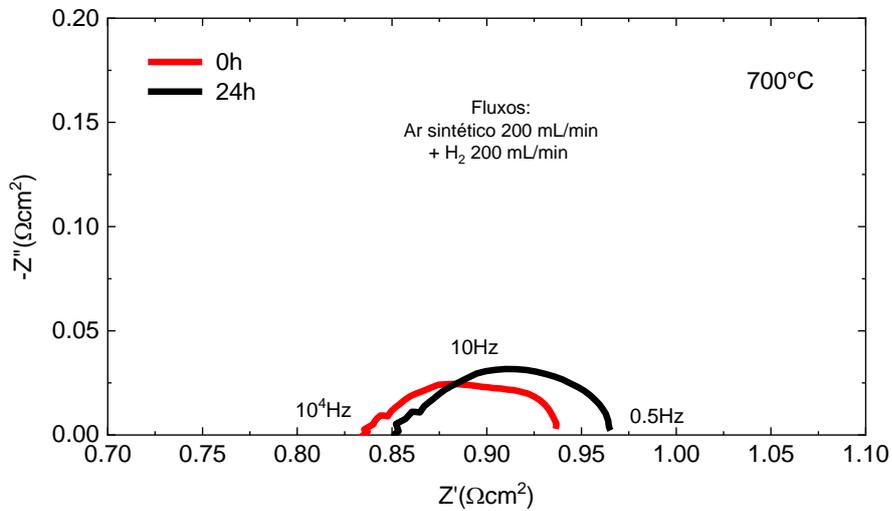
Figura 61: Curvas I/V e I/P da célula de CGO suportada no anodo medidas em OCV a 500°C em três diferentes composições de reagentes.



A Fig. 61 mostra as curvas I/V e I/P da célula com a variação de p_{H_2} e de p_{O_2} . Observou-se que com o aumento de p_{O_2} houve aumento de 15% da corrente e potência da célula, enquanto a diminuição da p_{H_2} não indicaram mudanças. Segundo esses resultados acredita-se que a interface mais crítica é a do catodo devido a diferença mais significativa referente às polarização com a variação de p_{O_2} , assim como observada na célula de YSZ suportada no anodo.

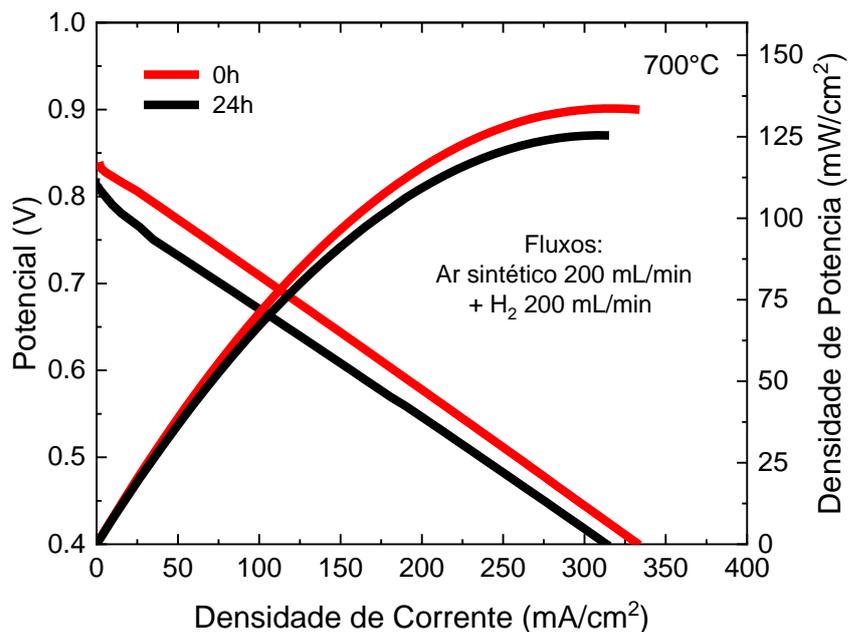
A célula de CGO suportada no anodo foi polarizada a 0,6V por 24 horas a 700°C com H_2 diluído em N_2 , com fluxos de 100 mL/min cada. A OCV e a corrente não apresentaram queda sob operação em H_2 . Após a polarização da célula foram realizadas novamente as medidas de impedância (Fig. 62) e as curvas I/V e I/P (Fig. 63).

Figura 62: Diagramas de espectroscopia de impedância da célula de CGO suportada no anodo antes (0h) e após polarização a 0.6V (24h) em fluxos totais de ar sintético e H₂.



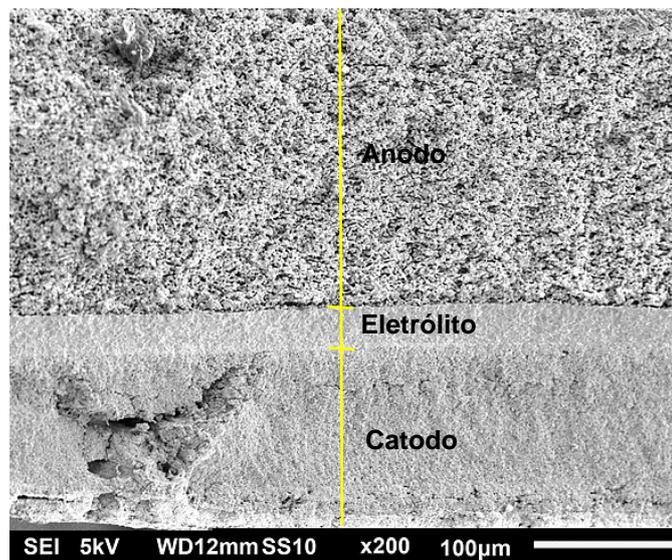
Após a polarização notou-se que a resistência ôhmica aumentou ~3% e a resistência de polarização aumentou cerca de 8% (Fig. 62). O aumento da resistência de polarização se refletiu nas medidas de curva I/V, pois a corrente e a potência da célula tiveram quedas significativas, diminuindo ~ 6% em relação ao valor inicial (Fig. 63).

Figura 63: Curvas I/V e I/P da célula de CGO suportada no anodo antes (0h) e após polarização a 0.6V (24h) em fluxos totais de ar sintético e H₂.



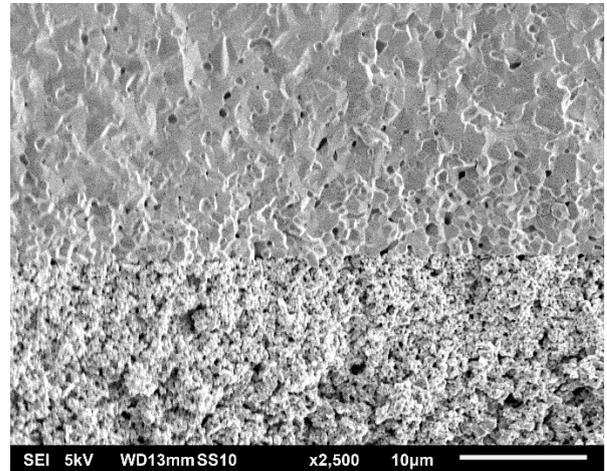
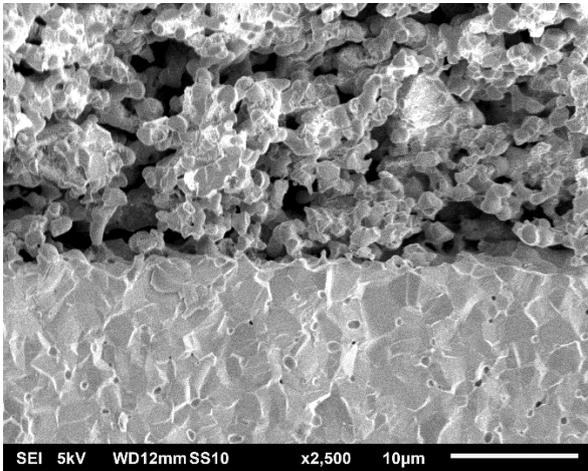
A célula foi resfriada sob N₂ e fraturada para observar o estado das camadas de eletrodo e de eletrólito. A Fig. 64 mostra as três camadas constituintes da célula. As espessuras do anodo, eletrólito e catodo foram 420 µm, 28 µm e ~150 µm, respectivamente.

Figura 64: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da célula de CGO suportada no anodo fraturada após o teste.



Observou-se na Fig. 64 que o catodo da célula apresenta trincas. A Fig. 65 A mostra a interface entre o eletrólito e anodo e a B entre o eletrólito e catodo. Pôde-se observar que o eletrólito apresentou poros fechados nas interfaces com os eletrodos. Ambos os eletrodos apresentaram porosidade aberta, porém o catodo apresentou delaminação, indicando má aderência, sendo isso possivelmente um dos principais fatores pela baixa eficiência da célula de CGO suportada no anodo.

Figura 65: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da célula combustível unitária de CGO suportada no anodo fraturada. A) Interface anodo/eletrólito e B) interface eletrólito/catodo.



6 CONCLUSÕES

Neste trabalho de mestrado foi realizado o estudo e desenvolvimento das barbotinas para a realização de colagem de fita para fabricação de células a combustível de óxidos sólidos. As barbotinas foram usadas para colagem de fitas dos eletrólitos à base de zircônia e de céria, e de anodos compósitos destes eletrólitos com Ni.

A formulação das barbotinas teve como parâmetros a densidade e a área superficial dos pós cerâmicos usados. A análise reológica das barbotinas indicou propriedades de fluido não newtoniano de comportamento pseudoplástico, permitindo que a colagem pudesse ser realizada sem ocasionar defeitos nas fitas após a secagem.

A partir da colagem de fitas foram confeccionados dois tipos de configurações de células, a suportada no eletrólito e no anodo. As fitas de eletrólito suporte possuíam em média 250 μm de espessura após a sinterização a 1500°C por 2 horas. As fitas de meias células confeccionadas possuíam em média 25 ou 50 μm de espessura para os eletrólitos e anodos suporte de 300 – 450 μm de espessura. As análises de termogravimetria e dilatométrica, evidenciaram as temperaturas adequadas para a calcinação e sinterização dos eletrólitos suporte e das meias células suportadas no anodo, garantindo que as camadas obtivessem boas características para o desenvolvimento de células a combustível cerâmicas. Estudos de otimização das temperaturas de calcinação e de co-sinterização por meio de análises térmicas e microestruturais determinaram as temperaturas de calcinação 500°C e 800°C para os eletrólitos suporte e meias células, respectivamente. De acordo com as análises de dilatométrica, de densidade relativa e de microscopia eletrônica de varredura de superfícies fraturadas das amostras determinou-se a temperatura de sinterização de 1500°C por 2 horas para os eletrólitos suporte, obtendo densificação acima de 92% tanto para o YSZ quanto o CGO. No caso das células suportadas no anodo, estipulou-se co-sinterização a 1450°C por 1 hora, obtendo porosidade aberta entre 30-40% para o NiO/YSZ e NiO/CGO e densificação acima de 90% para os eletrólitos.

A confecção de células a combustíveis de óxidos sólidos pelo método de colagem de fitas foi estudada. As células produzidas apresentaram valores de OCV próximos ao potencial de Nernst, (1,1V) em temperaturas acima de 500°C, indicando a estanqueidade aos gases reagentes e a ausência de defeitos. As células de CGO

apresentaram OCV dependente da temperatura de medida em acordo com as propriedades de condutor misto iônico-eletrônico desse material. Os testes eletroquímicos indicaram que as células à base de YSZ obtiveram melhor desempenho. As análises eletroquímicas indicaram que os eletrodos necessitam de otimização microestrutural e medidas realizadas com diferentes pressões parciais dos gases reagentes revelaram a necessidade de otimizar, principalmente os catodos como indicado pela diminuição acentuada da resistência de polarização de células medidas aumentando-se a pO_2 . A célula de YSZ suportada no anodo atingiu desempenho próximo ao estado da arte com valores próximos a 1 A/cm^2 a 850°C .

O desenvolvimento realizado neste trabalho de mestrado aponta para o potencial da técnica de colagem de fita sequencial para produção de células a combustível de óxidos sólidos.

7 TRABALHOS FUTUROS

7.1 Adição de camada funcional de anodo pela técnica de colagem de fitas sequencial

Nas células suportadas no eletrólito foram desenvolvidas e depositadas nos eletrólitos suporte suspensões de anodo funcional. Nas células suportadas no anodo tanto de YSZ quanto de CGO é importante a adição de uma fina camada (~5 um) do anodo funcional a fim de auxiliar a aderência entre as camadas, aumentar a resistência mecânica da célula e aumentar a tripla fase reacional para facilitar as reações eletroquímicas.

7.2 Adição de camadas de barreira e catalítica

As células suportadas no anodo de NiO/YSZ apresentaram melhores resultados se comparados aos das células de CGO. É possível a adição de camadas de barreira entre o eletrólito de YSZ e o catodo de LSCF para as nas células de óxido sólido suportadas no anodo de NiO/YSZ para aprimorar seu desempenho, visto que o LSCF apresenta melhor desempenho que o LSM.

Além da camada de barreira de CGO, também é interessante a adição de camadas catalíticas no anodo visando à reforma de combustíveis como etanol, metanol e metano antes do seu contato direto com o anodo NiO/YSZ, evitando o depósito de carbono na superfície do Ni que acaba degradando e prejudicando o desempenho da célula.

8 PRODUÇÃO ACADÊMICA DURANTE O MESTRADO

Machado, M. F. S.; Moraes, Leticia P. R.; **Nunes, L.**; Fonseca, F. C. Effect of iron doping nano-GDC synthesized via low temperature heterogeneous precipitation. In: 7th International Congress on Ceramics, 2018, Foz do Iguaçu.

Moraes, Leticia P. R.; Marani, D.; Esposito, V.; Machado, M. F. S.; **Nunes, L.**; Sun, Z.; Fonseca, F. C. Bottom-up and top-down approaches to the synthesis of 2D gadolinium-doped cerium oxide (CGO) at low temperature. 7th International Congress on Ceramics, 2018. Foz do Iguaçu.

Esposito, Vincenzo; Kabir, Ahsanul; Rosa, Massimo; Van Nong, Ngo; Rodrigues, Thenner S.; **Rodrigues, Lays N.**; Machado, Marina F. S.; Moraes, Leticia P. R.; Marani, Debora; Fonseca, Fabio Coral. Tuning diffusion paths in shaped ceria nanocrystals. CRYSTENGCOMM, v. 21, n. 27, p. 4025–4029, 2019.

Machado, Marina; Moraes, Leticia P. R.; **Rodrigues, Lays Nunes**; Tabanez, Miguel; Ferrazoli, Marcela; Fonseca, Fabio C. Evaluation of Fe-Doped CGO Electrolyte for Application in IT-SOFCs. ECS TRANSACTIONS, v. 91, p. 1209- 1216, 2019.

Machado, Marina; Moraes, Leticia P. R.; **Rodrigues, Lays**; Rodrigues, Thenner; Fonseca, Fabio C. Lowering the Sintering Temperature of a SOFC by Morphology Control of the Electrolyte Powder. ECS TRANSACTIONS, v. 91, p. 1193-1199, 2019.

L. N. Rodrigues ; M. Machado , L. P. R. Moraes , R. L. Grosso , F. N. Tabuti e F. C. Fonseca. Célula a combustível de óxido sólido suportada no anodo: pelo método de colagem de fita e co-sinterização. 64º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2020. Águas de Lindóia, SP.

V. B. Vilela, V. V. Thyssen, **L. N. Rodrigues**, and F. C. Fonseca. Enhancing the Catalytic Activity of Lanthanum-Ceria Fluorite for Methane Conversion in SOFC. 17th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-XVII), 2021. Digital meeting.

L. N. Rodrigues, M. Machado, L. P. R. Moraes, V. V. Thyssen, and F. C. Fonseca. Development of Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cell by Co-Tape Casting and Co-Sintering. 17th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-XVII), 2021. Digital meeting.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- [1] STEFFEN, Will *et al*, The Anthropocene: conceptual and historical perspectives, **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 369, n. 1938, p. 842–867, 2011.
- [2] **Global Energy & CO2 Status Report 2019 – Analysis**, IEA.
- [3] MIKHAYLOV, Alexey *et al*, Global climate change and greenhouse effect, **Entrepreneurship and Sustainability Issues**, v. 7, p. 2897–2913, 2020.
- [4] ODUMUNC 2014 - Issue Brief for the World Conference Revisiting the Kyoto Protocol: Reducing CO2 to Prevent Climate Change Disasters, p. 9, 2014.
- [5] GIELEN, Dolf *et al*, The role of renewable energy in the global energy transformation, **Energy Strategy Reviews**, v. 24, p. 38–50, 2019.
- [6] CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U., Fuel Cells – Fundamentals and Applications, **Fuel Cells**, v. 1, n. 1, p. 5–39, 2001.
- [7] O'HAYRE, Ryan *et al*, **Fuel Cell Fundamentals**, [s.l.]: John Wiley & Sons, 2016.
- [8] STAFFELL, Iain *et al*, The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system, **Energy & Environmental Science**, v. 12, n. 2, p. 463–491, 2019.
- [9] AMADO, Roberto Salgado *et al*, Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações, **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 189–197, 2007.
- [10] SINGHAL, S. C.; KENDALL, K., **High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications**, [s.l.: s.n., s.d.].
- [11] eBay turns on first fuel cell powered data centre, has Bloom tech, **Fuel Cells Bulletin**, v. 2013, n. 10, p. 3–4, 2013.
- [12] MAHMUD, L.S.; MUCHTAR, A.; SOMALU, M.R., Challenges in fabricating planar solid oxide fuel cells: A review, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 72, p. 105–116, 2017.
- [13] SINGHAL; KENDALL, **High-temperature Solid Oxide Fuel Cells**.
- [14] MINH, Nguyen Q., Ceramic Fuel Cells, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 76, n. 3, p. 563–588, 1993.
- [15] FLORIO, Daniel Z. de *et al*, Direcionamentos da tecnologia industrial de células a combustível de óxidos sólidos, **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1339–1346, 2007.

-
- [16] VAN HERLE, Jan; MEMBREZ, Yves; BUCHELI, Olivier, Biogas as a fuel source for SOFC co-generators, **Journal of Power Sources**, v. 127, n. 1–2, p. 300–312, 2004.
- [17] PRODRONIDIS, George N.; COUTELIERIS, Frank A., Solid Oxide Fuel Cell systems for electricity generation: An optimization prospect, **Renewable Energy**, v. 146, p. 38–43, 2020.
- [18] TARÔCO, Hosane Aparecida *et al*, Montagem e caracterização elétrica de pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS), **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1297–1305, 2009.
- [19] GUAITOLINI, Stefani Vanussi Melo *et al*, A review of fuel cell and energy cogeneration technologies, *in*: **2018 9th International Renewable Energy Congress (IREC)**, Hammamet: IEEE, 2018, p. 1–6.
- [20] GUPTA, Nidhi; YADAV, Gagan Deep, Solid Oxide Fuel Cell: A Review, v. 03, n. 06, p. 7, .
- [21] LARMINIE, James; DICKS, Andrew, **Fuel Cell Systems Explained: Larminie/Fuel Cell Systems Explained**, West Sussex, England: John Wiley & Sons, Ltd.,, 2003.
- [22] O'HAYRE *et al*, **Fuel Cell Fundamentals**.
- [23] MÖBIUS, Hans-Heinrich, On the history of solid electrolyte fuel cells, **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 1, n. 1, p. 2–16, 1997.
- [24] HUI, Shiqiang (Rob) *et al*, A brief review of the ionic conductivity enhancement for selected oxide electrolytes, **Journal of Power Sources**, v. 172, n. 2, p. 493–502, 2007.
- [25] HUSSAIN, Saddam; YANGPING, Li, Review of solid oxide fuel cell materials: cathode, anode, and electrolyte, **Energy Transitions**, v. 4, n. 2, p. 113–126, 2020.
- [26] MINH, N. Q.; TAKAHASHI, T, **Science and Technology of Ceramic Fuel Cells**, [s.l.]: ELSEVIER Science, 2011.
- [27] University of Cambridge. - Dissemination of IT for the Promotion of Materials Science. Electrolyte, disponível em: <https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/sofc_electrolyte.php>. acesso em: 19 dez. 2021.

-
- [28] ROCHA, R. A.; MUCCILLO, E. N. S., Efeito da temperatura de calcinação e do teor de dopante nas propriedades físicas da céria-gadolínia preparada pela complexação de cátions com ácido cítrico, *Cerâmica*, v. 47, n. 304, p. 219–224, 2001.
- [29] ATKINSON, A. *et al*, Advanced anodes for high-temperature fuel cells, **Nature Materials**, v. 3, n. 1, p. 17–27, 2004.
- [30] STEELE, B, Appraisal of $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{O}_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C, **Solid State Ionics**, v. 129, n. 1–4, p. 95–110, 2000.
- [31] NOBREGA, S.D. *et al*, Gradual Internal Reforming of Ethanol in Solid Oxide Fuel cells, **Energy Procedia**, v. 28, p. 28–36, 2012.
- [32] AUGUSTO, Bruno L. *et al*, Nickel/gadolinium-doped ceria anode for direct ethanol solid oxide fuel cell, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 21, p. 11196–11209, 2014.
- [33] MAHATO, Neelima *et al*, Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review, **Progress in Materials Science**, v. 72, p. 141–337, 2015.
- [34] JIANG, San Ping; CHAN, Siew Hwa, A review of anode materials development in solid oxide fuel cells, **Journal of Materials Science**, v. 39, n. 14, p. 4405–4439, 2004.
- [35] SCIAZKO, Anna *et al*, Multiscale microstructural evolutions of nickel-gadolinium doped ceria in solid oxide fuel cell anode, **Journal of Power Sources**, v. 478, p. 228710, 2020.
- [36] NASCIMENTO, A. C.; MOHALLEM, N. D. S., Materiais usados na constituição dos principais componentes de células a combustível de óxido sólido, **Cerâmica**, v. 55, n. 333, p. 46–52, 2009.
- [37] TALEBI, Tahereh *et al*, Investigation on microstructures of NiO–YSZ composite and Ni–YSZ cermet for SOFCs, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 17, p. 9440–9447, 2010.
- [38] ZHU, W.Z; DEEVI, S.C, A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells, **Materials Science and Engineering: A**, v. 362, n. 1–2, p. 228–239, 2003.
- [39] SHEARING, P R; BRETT, D J L; BRANDON, N P, Towards intelligent engineering of SOFC electrodes: a review of advanced microstructural characterisation techniques, **International Materials Reviews**, v. 55, n. 6, p. 347–363, 2010.
- [40] ATKINSON *et al*, Advanced anodes for high-temperature fuel cells.

-
- [41] JUN, Areum *et al*, Perovskite as a Cathode Material: A Review of its Role in Solid-Oxide Fuel Cell Technology, **ChemElectroChem**, v. 3, n. 4, p. 511–530, 2016.
- [42] MOREL, B. *et al*, Catalytic activity and performance of LSM cathode materials in single chamber SOFC, **Applied Catalysis A: General**, v. 323, p. 181–187, 2007.
- [43] WANG, W; MOGENSEN, M, High-performance lanthanum-ferrite-based cathode for SOFC, **Solid State Ionics**, v. 176, n. 5–6, p. 457–462, 2005.
- [44] DE PÁDUA LIMA FERNANDES, Antônio *et al*, Influence of cathode functional layer composition on electrochemical performance of solid oxide fuel cells, **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 20, n. 9, p. 2575–2580, 2016.
- [45] CHERVIN, C, Chemical degradation of La_{1-x}Sr_xMnO₃/Y₂O₃-stabilized ZrO₂ composite cathodes in the presence of current collector pastes, **Solid State Ionics**, v. 176, n. 1–2, p. 17–23, 2005.
- [46] STAMBOULI, A. Boudghene, Fuel cells: The expectations for an environmental-friendly and sustainable source of energy, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 9, p. 4507–4520, 2011.
- [47] NECHACHE, A.; CASSIR, M.; RINGUEDÉ, A., Solid oxide electrolysis cell analysis by means of electrochemical impedance spectroscopy: A review, **Journal of Power Sources**, v. 258, p. 164–181, 2014.
- [48] IRVINE, John T. S.; SINCLAIR, Derek C.; WEST, Anthony R., Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy, **Advanced Materials**, v. 2, n. 3, p. 132–138, 1990.
- [49] GROSSO, Robson Lopes, **Densificação e condutividade elétrica da Zircônia-Escândia-Céria**, Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.
- [50] HUANG, Qiu-An *et al*, A review of AC impedance modeling and validation in SOFC diagnosis, **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 28, p. 8144–8164, 2007.
- [51] BARELLI, L.; BARLUZZI, E.; BIDINI, G., Diagnosis methodology and technique for solid oxide fuel cells: A review, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 12, p. 5060–5074, 2013.
- [52] SHRI PRAKASH, B.; SENTHIL KUMAR, S.; ARUNA, S.T., Properties and development of Ni/YSZ as an anode material in solid oxide fuel cell: A review, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 36, p. 149–179, 2014.

-
- [53] PATCHARAVORACHOT, Yaneeporn; ARPORNWICHANOP, Amornchai; CHUACHUENSUK, Anon, Electrochemical study of a planar solid oxide fuel cell: Role of support structures, **Journal of Power Sources**, v. 177, n. 2, p. 254–261, 2008.
- [54] DANILOV, Valery A.; TADE, Moses O., A new technique of estimating anodic and cathodic charge transfer coefficients from SOFC polarization curves, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 16, p. 6876–6881, 2009.
- [55] VIRKAR, A, The role of electrode microstructure on activation and concentration polarizations in solid oxide fuel cells, **Solid State Ionics**, v. 131, n. 1–2, p. 189–198, 2000.
- [56] KONG, Wei *et al*, A Theoretical Model for the Triple Phase Boundary of Solid Oxide Fuel Cell Electrospun Electrodes, **Applied Sciences**, v. 9, n. 3, p. 493, 2019.
- [57] MUKHOPADHYAY, Madhumita *et al*, In-situ patterned intra-anode triple phase boundary in SOFC electroless anode: An enhancement of electrochemical performance, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 13, p. 7677–7682, 2011.
- [58] LI, Yihong; GEMMEN, Randall; LIU, Xingbo, Oxygen reduction and transportation mechanisms in solid oxide fuel cell cathodes, **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 11, p. 3345–3358, 2010.
- [59] HAANAPPEL, V.A.C. *et al*, Optimisation of processing and microstructural parameters of LSM cathodes to improve the electrochemical performance of anode-supported SOFCs, **Journal of Power Sources**, v. 141, n. 2, p. 216–226, 2005.
- [60] CHEN, Xi *et al*, Improvement of output performance of solid oxide fuel cell by optimizing the active anode functional layer, **Electrochimica Acta**, v. 298, p. 112–120, 2019.
- [61] CHELMEHSARA, Milad Ebadi; MAHMOUDIMEHR, Javad, Techno-economic comparison of anode-supported, cathode-supported, and electrolyte-supported SOFCs, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 32, p. 15521–15530, 2018.
- [62] RUSSNER, N. *et al*, Multiphysical modelling of planar solid oxide fuel cell stack layers, **Journal of Power Sources**, v. 451, p. 227552, 2020.

-
- [63] WANG, Zhenrong *et al*, A study of multilayer tape casting method for anode-supported planar type solid oxide fuel cells (SOFCs), **Journal of Alloys and Compounds**, v. 437, n. 1–2, p. 264–268, 2007.
- [64] KERN, Werner; SCHUEGRAF, Klaus K., 1 - Deposition Technologies and Applications: Introduction and Overview, *in*: SESHAN, Krisna (Org.), **Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques (Second Edition)**, Norwich, NY: William Andrew Publishing, 2001, p. 11–43.
- [65] D.L. Smith. Thin-film deposition: Principles & Practice, McGraw-Hill Professional, 1995, ISBN 0-07-058502-4pdf.
- [66] BAHARUDDIN, Nurul Akidah *et al*, Fabrication Methods for Planar Solid Oxide Fuel Cells: A Review, **Advanced Materials Research**, v. 662, p. 396–401, 2013.
- [67] HEDAYAT, Nader; DU, Yanhai; ILKHANI, Hoda, Review on fabrication techniques for porous electrodes of solid oxide fuel cells by sacrificial template methods, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 77, p. 1221–1239, 2017.
- [68] JONES, F. G. E.; IRVINE, J. T. S., Preparation of thin films using the tape-casting process for use in the solid oxide fuel cell, **Ionics**, v. 8, n. 5–6, p. 339–343, 2002.
- [69] HOTZA, Dachamir, Artigo revisão: colagem de folhas cerâmicas, **Cerâmica**, v. 43, n. 283–284, p. 159–166, 1997.
- [70] NISHIHORA, Rafael Kenji *et al*, Manufacturing porous ceramic materials by tape casting—A review, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 4, p. 988–1001, 2018.
- [71] GURAUSKIS, J.; SÁNCHEZ-HERENCIA, A.J.; BAUDÍN, C., Joining green ceramic tapes made from water-based slurries by applying low pressures at ambient temperature, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, n. 15, p. 3403–3411, 2005.
- [72] REN, Luchao; LUO, Xianfu; ZHOU, Hongqing, The tape casting process for manufacturing low-temperature co-fired ceramic green sheets: A review, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 101, n. 9, p. 3874–3889, 2018.
- [73] JABBARI, M. *et al*, Ceramic tape casting: A review of current methods and trends with emphasis on rheological behaviour and flow analysis, **Materials Science and Engineering: B**, v. 212, p. 39–61, 2016.

-
- [74] TERPSTRA, R. A.; PEX, P. P. A. C.; DE VRIES, A. H. (Orgs.), **Ceramic Processing**, Dordrecht: Springer Netherlands, 1995.
- [75] MISTLER, Richard E.; TWINAME, Eric R., **Tape Casting: Theory and Practice**, Illustrated edição. Westerville, OH: Wiley-American Ceramic Society, 2000.
- [76] SARIKAYA, Ayhan; DOGAN, Fatih, Effect of various pore formers on the microstructural development of tape-cast porous ceramics, **Ceramics International**, v. 39, n. 1, p. 403–413, 2013.
- [77] CORBIN, Stephen F.; APTÉ, Prasad S., Engineered Porosity via Tape Casting, Lamination and the Percolation of Pyrolyzable Particulates, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 7, p. 1693–1701, 1999.
- [78] SANSON, A.; PINASCO, P.; RONCARI, E., Influence of pore formers on slurry composition and microstructure of tape cast supporting anodes for SOFCs, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 6, p. 1221–1226, 2008.
- [79] REED, James Stalford; **Principles of ceramics processing**, 2nd ed. New York: Wiley, 1995.
- [80] MICHÁLEK, Martin *et al*, Comparison of aqueous and non-aqueous tape casting of fully stabilized ZrO₂ suspensions, **Powder Technology**, v. 274, p. 276–283, 2015.
- [81] ROOSEN, Andreas, Tape Casting, *in*: RIEDEL, Ralf; CHEN, I-Wei (Orgs.), **Ceramics Science and Technology**, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012, p. 39–62.
- [82] XIAO, Chunxia *et al*, Effect of Polyvinylpyrrolidone on Rheology of Aqueous SiC Suspensions Stabilized with Polyacrylic Acid, **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 32, n. 8, p. 1145–1150, 2011.
- [83] FOGHMOES, S. *et al*, Novel ceramic processing method for substitution of toxic plasticizers, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 14, p. 3441–3449, 2016.
- [84] DIAS, Thiago; SOUZA, Dulcina P. F. de, Placas cerâmicas obtidas por colagem de fita, **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 13, n. 3, p. 448–461, 2008.
- [85] CHEN, Xiaoyang *et al*, Electrochemical property of multi-layer anode supported solid oxide fuel cell fabricated through sequential tape-casting and co-firing, **Journal of Materials Science & Technology**, v. 35, n. 4, p. 695–701, 2019.

-
- [86] SHEN, Zheming *et al*, Co-sintering anode and Y₂O₃ stabilized ZrO₂ thin electrolyte film for solid oxide fuel cell fabricated by co-tape casting, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 13, p. 10337–10345, 2012.
- [87] MENZLER, N. H. *et al*, Sequential Tape Casting of Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells, **Fuel Cells**, v. 14, n. 1, p. 96–106, 2014.
- [88] WANG *et al*, A study of multilayer tape casting method for anode-supported planar type solid oxide fuel cells (SOFCs).
- [89] LIU, Mingfei; LIU, Ying, Multilayer tape casting of large-scale anode-supported thin-film electrolyte solid oxide fuel cells, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 31, p. 16976–16982, 2019.
- [90] ESPOSITO, V. *et al*, Electrical properties of YSZ/NiO composites prepared by a liquid mixture technique, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, n. 12, p. 2637–2641, 2005.
- [91] NI, C. S. *et al*, Fabrication and characterisation of a large-area solid oxide fuel cell based on dual tape cast YSZ electrode skeleton supported YSZ electrolytes with vanadate and ferrite perovskite-impregnated anodes and cathodes, **J. Mater. Chem. A**, v. 2, n. 45, p. 19150–19155, 2014.
- [92] CASSIDY, Mark *et al*, Thick Film Processing Challenges in the Realisation of a Co-Fired Solid Oxide Fuel Cell Roll, *in*: , [s.l.: s.n.], 2014, p. 98–104.
- [93] CASSIDY, Mark *et al*, Development of Tailored Porous Microstructures for Infiltrated Catalyst Electrodes by Aqueous Tape Casting Methods, **ECS Transactions**, v. 68, n. 1, p. 2047–2056, 2015.
- [94] MARANI, Debora *et al*, Enhanced densification of thin tape cast Ceria-Gadolinium Oxide (CGO) layers by rheological optimization of slurries, **Ceramics International**, v. 43, n. 7, p. 5647–5653, 2017.
- [95] TEOCOLI, Francesca *et al*, Effect of spherical porosity on co-fired dense/porous zirconia bi-layers cambering, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 1, p. 173–179, 2018.
- [96] RAEDER, H. *et al*, Tape casting of zirconia for ion conducting membranes: A study of dispersants, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 13, n. 6, p. 485–491, 1994.

-
- [97] SOMAN, Ajith Kumar; KUPPUSAMI, P.; RABEL, Arul Maximus, Electrical Conductivity of NiO-Gadolinia Doped Ceria Anode Material for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells, **Nano Hybrids and Composites**, v. 17, p. 224–236, 2017.
- [98] **Ceramic Materials - Zirconia** | <https://www.tosoheurope.com>, disponível em: <<https://www.tosoheurope.com/our-products/ceramic-materials>>. acesso em: 13 dez. 2021.
- [99] HE, Rujie *et al*, Microstructure and Cell Performance of NiO-YSZ Composite Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells Using Graphite as Anode Pore-Former: Effects of Graphite Particle Size and HNO₃ Treatment, **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 12, n. 4, p. 823–829, 2015.
- [100] SOMAN; KUPPUSAMI; RABEL, Electrical Conductivity of NiO-Gadolinia Doped Ceria Anode Material for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells.
- [101] SHANEFIELD, D.J., Tape Casting, *in*: **Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials**, [s.l.]: Elsevier, 1991, p. 469–472.
- [102] DESCAMPS, M. *et al*, Tape-casting: Relationship between organic constituents and the physical and mechanical properties of tapes, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 15, n. 4, p. 357–362, 1995.
- [103] EXNER, Hans Eckart, **Principles of Single Phase Sintering**, [s.l.]: Freund Publishing House, 1979.
- [104] C08 COMMITTEE, **Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water**, [s.l.]: ASTM International, [s.d.].
- [105] NOBREGA, Shayenne Diniz da *et al*, Optimization of spin-coated electrodes for electrolyte-supported solid oxide fuel cells, **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22, n. 1, 2017.
- [106] ANDRADE, Tamara Maria de *et al*, Compreendendo as propriedades (estrutural, espectroscópica, colorimétrica e térmica) de sais de níquel, **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 23, n. 1, 2018.
- [107] MORENO, Verônica; AGUILAR, J.L.; HOTZA, Dachamir, 8YSZ Tapes Produced by Aqueous Tape Casting, **Materials Science Forum**, v. 727–728, p. 752–757, 2012.

-
- [108] ZANJANIJAM, Ali Reza; HAKIM, Shokoufeh; AZIZI, Hamed, Rheological, mechanical and thermal properties of the PA/PVB blends and their nanocomposites: Structure-property relationships, **Polymer Testing**, v. 66, p. 48–63, 2018.
- [109] FU, Zongwen; ROOSEN, Andreas, Shrinkage of Tape Cast Products During Binder Burnout, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 98, n. 1, p. 20–29, 2015.
- [110] DHALIWAL, A.K.; HAY, J.N., The characterization of polyvinyl butyral by thermal analysis, **Thermochimica Acta**, v. 391, n. 1–2, p. 245–255, 2002.
- [111] SALAM, Loey A.; MATTHEWS, Richard D.; ROBERTSON, Hugh, Pyrolysis of poly-methyl methacrylate (PMMA) binder in thermoelectric green tapes made by the tape casting method, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, n. 3, p. 335–345, 2000.
- [112] VRANDEČIĆ, Nataša Stipanelov *et al*, Kinetic analysis of thermal degradation of poly(ethylene glycol) and poly(ethylene oxide)s of different molecular weight, **Thermochimica Acta**, v. 498, n. 1–2, p. 71–80, 2010.
- [113] LORÍA-BASTARRACHEA, M. I. *et al*, A TG/FTIR study on the thermal degradation of poly(vinyl pyrrolidone), **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 104, n. 2, p. 737–742, 2011.
- [114] CHENG, Shiyang *et al*, Ionic/Electronic Conductivity, Thermal/Chemical Expansion and Oxygen Permeation in Pr and Gd Co-Doped Ceria Pr x Gd 0.1 Ce 0.9-x O 1.95-δ, **Journal of The Electrochemical Society**, v. 164, n. 13, p. F1354–F1367, 2017.
- [115] ZHANG, Xiaoqiang *et al*, Parametric study for electrode microstructure influence on SOFC performance, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 75, p. 37440–37459, 2021.
- [116] MENZINGER, M.; WOLFGANG, R., The Meaning and Use of the Arrhenius Activation Energy, **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 8, n. 6, p. 438–444, 1969.
- [117] PARK, Sang-Hyun; YOO, Han-Il, Thermoelectric behavior of a mixed ionic electronic conductor, Ce 1-x Gd x O 2-x/2-δ, **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 11, n. 2, p. 391–401, 2009.

-
- [118] GIBSON, Iain R.; IRVINE, John T. S., Study of the order–disorder transition in yttria-stabilised zirconia by neutron diffraction, **J. Mater. Chem.**, v. 6, n. 5, p. 895–898, 1996.
- [119] AHAMER, C. *et al*, Revisiting the Temperature Dependent Ionic Conductivity of Yttria Stabilized Zirconia (YSZ), **Journal of The Electrochemical Society**, v. 164, n. 7, p. F790–F803, 2017.
- [120] GRILO, João P.F. *et al*, Electronic conductivity in Gd-doped ceria with salt additions, **Electrochimica Acta**, v. 318, p. 977–988, 2019.
- [121] MEHRANJANI, A.S. *et al*, Low-temperature co-sintering for fabrication of zirconia/ceria bi-layer electrolyte via tape casting using a Fe₂O₃ sintering aid, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, n. 13, p. 3981–3993, 2017.
- [122] SU, Qing *et al*, Vertically aligned nanocomposite electrolytes with superior out-of-plane ionic conductivity for solid oxide fuel cells, **Journal of Power Sources**, v. 242, p. 455–463, 2013.
- [123] WACHSMAN, Eric D.; LEE, Kang Taek, Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells, **Science**, v. 334, n. 6058, p. 935–939, 2011.
- [124] LEAH, R.T.; BRANDON, N.P.; AGUIAR, P., Modelling of cells, stacks and systems based around metal-supported planar IT-SOFC cells with CGO electrolytes operating at 500–600°C, **Journal of Power Sources**, v. 145, n. 2, p. 336–352, 2005.
- [125] JOO, J; CHOI, G, Open-circuit voltage of ceria-based thin film SOFC supported on nano-porous alumina, **Solid State Ionics**, v. 178, n. 29–30, p. 1602–1607, 2007.
- [126] YAKABE, H. *et al*, Evaluation of the residual stress for anode-supported SOFCs, **Journal of Power Sources**, v. 135, n. 1–2, p. 9–16, 2004.
- [127] SCHAFBAUER, Wolfgang; MENZLER, Norbert H.; BUCHKREMER, Hans P., Tape Casting of Anode Supports for Solid Oxide Fuel Cells at Forschungszentrum Jülich, **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 11, n. 1, p. 125–135, 2014.
- [128] LE, Shiru *et al*, Fabrication and evaluation of anode and thin Y₂O₃-stabilized ZrO₂ film by co-tape casting and co-firing technique, **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 9, p. 2644–2648, 2010.

-
- [129] HANDAL, Hala T. *et al*, Evaluation of MIEC Ce 0.8 Y 0.1 Mn 0.1 O 2- δ Anode in Electrolyte-Supported SOFC, **Journal of The Electrochemical Society**, v. 163, n. 11, p. F3091–F3098, 2016.
- [130] HJELM, Johan *et al*, Electrochemical Characterization of Planar Anode Supported SOFC with Strontium-Doped Lanthanum Cobalt Oxide Cathodes, **ECS Transactions**, v. 13, n. 26, p. 285–299, 2008.
- [131] KNIBBE, Ruth *et al*, Durability of Solid Oxide Cells, **Green**, v. 1, n. 2, 2011.
- [132] LENG, Y, Performance evaluation of anode-supported solid oxide fuel cells with thin film YSZ electrolyte, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 29, n. 10, p. 1025–1033, 2004.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.
