

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

DESENVOLVIMENTO DE ELETRODO FGM A BASE DE Ni-ZIRCÔNIA PARA
CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

Andressa Bastos da Mota Lima

São Carlos

2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

**DESENVOLVIMENTO DE ELETRODO FGM A BASE DE Ni-ZIRCÔNIA PARA
CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO**

Andressa Bastos da Mota Lima

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência
e Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE
EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dra. Dulcina M. P. F. de Souza

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos

2007

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

L732de

Lima, Andressa Bastos da Mota.

Desenvolvimento de eletrodo FGM a base de Ni-zircônia para célula a combustível de óxido sólido / Andressa Bastos da Mota Lima. -- São Carlos : UFSCar, 2007.

99 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2007.

1. Material cerâmico. 2. Célula a combustível. 3. Cermeto. 4. Processamento cerâmico. 5. Espectroscopia da impedância. 6. Functionally Graded Materials (FGM). I. Título.

CDD: 620.14 (20ª)

DEDICATÓRIA

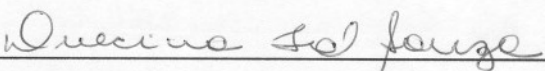
Aos meus pais, Francisco e Francisca, pelo amor e educação escolar e moral.


CURRICULUM VITAE DO CANDIDATO

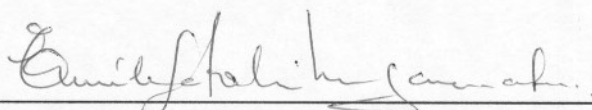
Engenheira de Materiais pela UFRN (2004).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
ANDRESSA BASTOS DA MOTA LIMA
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 01 DE MARÇO DE 2007.

BANCA EXAMINADORA:


Prof.^a. Dr.^a Dulcina Pinatti Ferreira de Souza
Orientadora
PPG-CEM


Prof. Dr. Pedro Íris Paulin Filho
UFSCAR


Profa. Dra. Emilia Satoshi Miyamaru Seo
IPEN

AGRADECIMENTOS

A Prof^a Dulcina pela oportunidade, pela orientação e dedicação a pesquisa.

Ao departamento de Engenharia de materiais e a Universidade Federal de São Carlos pela oportunidade de mestrado.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, pela organização e qualidade.

Ao LAPCEC (Laboratório de preparação e caracterização elétrica de cerâmicas) pela acolhida e disponibilidade de equipamentos. Aos colegas de laboratório pelo apoio. Em especial ao Charles pelas discussões e ao Guilherme pelo apoio na obtenção das micrografias.

A Thermo Haake pelo suporte técnico e disponibilidade constante.

A Hunstman pelo envio de material defloculante.

Ao professor Anselmo pelas discussões sobre processamento cerâmico. Aos técnicos Helena Racy e Militão pelo carinho e apoio constante no LCE.

Ao querido Marcelo Palmer pelo apoio incondicional. Aos meus queridos pais, Francisco e Francisca.

RESUMO

A busca por fontes alternativas aos combustíveis fósseis para geração de energia tem estimulado a tecnologia para a fabricação de células a combustível (CaC). Gás hidrogênio é o combustível ideal para CaC porém outros combustíveis, tais como metanol e gás natural, são testados. O material de anodo utilizado, quando se emprega hidrogênio como combustível, é o compósito Ni-8YSZ. O anodo deve atender dois requisitos: alta atividade química das reações e durabilidade. O conceito de material FGM (gradação funcional) é aplicado a eletrodo com o objetivo de aumentar a durabilidade pela compatibilização da expansão térmica do eletrólito e coletor de corrente. Nesta dissertação foram estudados eletrodos compósitos Ni-8YSZ, em eletrólitos de 8YSZ, com e sem gradiente composicional ao longo da espessura. Este trabalho foi realizado em duas etapas: desenvolvimento do processamento cerâmico e caracterização elétrica dos eletrodos. A primeira etapa consistiu no desenvolvimento de suspensões da mistura 8YSZ-NiO com características adequadas ao processo de deposição por jato de suspensão e cujo filme granular resultante fosse livre de defeitos. A segunda etapa consistiu na caracterização dos eletrodos, com e sem gradação de composição, por espectroscopia de impedância e microscopia eletrônica. Eletrodos contendo camadas $\leq 30\% \text{vol Ni}$ são ineficientes para promover as reações de anodo pois as partículas de níquel não estão percoladas.

DEVELOPMENT OF FGM ELECTRODE BASED ON Ni-ZIRCONIA FOR SOLID OXIDE FUEL CELL

ABSTRACT

The search for alternatives sources to fossil fuel has stimulated the technological development of solid oxide fuel cell. Hydrogen is the ideal fuel for this application. However, due to technical reasons, alternatives fuels to hydrogen such as methanol and natural gas has been tested. Therefore, the use of these fuels makes necessary the substitution of the anode materials that are normally used with hydrogen. The anode materials substitution must be based on the knowledge about the relationship between anode microstructure and its performance during cell operation. This knowledge makes possible introduce new materials besides new fabrication process for solid oxide fuel cell anodes. The main characteristics of anode are: high chemical activity and durability. The durability of the anode can be attained using FGM material that makes possible to match the thermal expansion of the interfaces. Ni-8YSZ cermet is normally used as anode material. In this work it was studied the cermets Ni-8YSZ as electrodes on the YSZ electrolyte. Two types of electrodes were prepared: with and without compositional gradient along the electrode thickness. This work was developed in two steps. The first one was the development of the powder 8YSZ-NiO suspension with the appropriated rheological characteristics. The second one was the electrodes characterization by impedance spectroscopy and scanning electron microscopy. It was found that electrodes containing layers with ≤ 30 vol% Ni are inefficient to promote the reactions because de Ni particles are not percolated.

PUBLICAÇÕES

Congresso Nacional

- MOTA, A. B. L; DE SOUZA, D. P. F.; Desenvolvimento de suspensão para fabricação de filme de cerâmica técnica. In: 51º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2007.

Revista Nacional

- MOTA, A. B.; DE SOUZA, D. P. F. Efeitos das variáveis de formulação de suspensões sobre o comportamento reológico e sobre a microestrutura de filmes cerâmicos NiO-YSZ. **Revista Matéria**, aceito, 2007.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pag.
BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	xi
ÍNDICE DE TABELA.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xix
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 FUNDAMENTOS GERAIS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Eficiência termodinâmica e Eficiência prática.....	6
2.2 Cogeração de energia.....	10
2.3 Perspectivas para aumentar a eficiência SOFC.....	12
2.4 Aspectos de engenharia.....	12
2.5 Função do anodo.....	19
2.6 Microestrutura do anodo.....	21
2.7 Materiais FGMs.....	24
2.8 Processos de fabricação de anodo	25
2.9 Viscosidade de suspensões cerâmicas.....	27
2.10 Modelos de empacotamento de partícula.....	29
2.11 Requisitos da suspensão para obter filmes de cerâmica técnica livre de defeitos	31
2.12 Considerações preliminares sobre p ensaio de impedância.....	33
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
3.1 Matérias primas e preparação de amostras	37
3.1.1 Matérias primas e preparação do pó de NiO.....	37
3.1.2 Preparação de mistura de pó para uso em suspensão	39
3.1.3 Preparação do veículo e da suspensão	40

3.1.4	Preparação da meia célula com eletrodos FGM e dispositivo de redução do NiO	41
3.2	Caracterização reológica das suspensões	44
3.3	Caracterização elétrica	46
3.4	Caracterização microestrutural dos eletrodos.....	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	49
4.1	desenvolvimento de suspensão.....	49
4.1.1	Caracterização das matérias primas e preparação do pó de NiO... ..	49
4.1.2	Caracterização da mistura de pós de NiO e YSZ	52
4.1.3	Desenvolvimento de veículo	55
4.1.4	defeitos típicos de superfície do anodo obtido por deposição a jato ..	64
4.1.5	Microestrutura de eletrodos com gradiente de Ni.....	68
4.2	Caracterização elétrica	75
4.2.1	Resposta do eletrólito de zirconia 8YSZ ao ensaio de espectroscopia de impedância.....	75
4.2.2	Resposta de eletrodos compósitos (Ni-8YSZ) ao ensaio de espectroscopia de impedância	77
5	CONCLUSÕES.....	93
6	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	95

ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.
Tabela 2.1 – Lista de processos pelos quais se pode produzir filme fino de eletrólito [10].....	18
Tabela 2.2 – Principais grupos de pesquisa e síntese dos processos de fabricação do sanduíche eletrólito anodo.....	26
Tabela 3.1 – Componentes empregados como veículo.....	39
Tabela 3.2 – Estrutura FGM dos eletrodos.....	42
Tabela 4.1 – Caracterização física dos pós de partida.....	50
Tabela 4.2 – Tensão superficial de líquidos em ar [38].....	56
Tabela 4.3 – Temperaturas de ebulição de diferentes álcoois [38].....	57
Tabela 4.4 – Composição final do veículo a base de álcool têrpenico.....	63
Tabela 4.5 – Condutividade do grão do eletrólito 8YSZ obtida com diferentes eletrodos	82
Tabela 4.6 – Dados do espectros a alta temperatura.....	91

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
Figura 2.1 – Esquema de funcionamento de uma célula a combustível tipo SOFC.....	5
Figura 2.2 – Curva V-I de uma célula unitária.....	8
Figura 2.3 – Comparação entre a eficiência alcançada pela máquina térmica de Carnot, ϵ_c , e a da célula eletroquímica, ϵ_{fc} e a eficiência de uma CaC com cogeração, ϵ_{total} . [13].....	11
Figura 2.4 – (A) configuração planar (B) configuração tubular[47].....	13
Figura 2.5 – (a) Micrografia de uma SOFC construída por Doshi estrutura da camada de proteção química e (b) esquema de uma SOFC construída por Steele, 19 é a placa bipolar, 3 é a coletor de corrente, 17 é o anodo, 13 é o eletrólito e 5 o catodo.....	19
Figura 2.6 – (A) Construção de anodo pela Saeki, (B) construção de anodo por Virkar.....	24
Figura 2.7 – (A) Circuito $RC_{paralelo}$ e o (B) respectivo gráfico de Nyquist; (C) dois circuitos $RC_{paralelo}$ ligados em série e o (D) respectivo gráfico de Nyquist.....	35
Figura 2.8 – Dependência da polarização total com a frequência [35].....	36
Figura 3.1 – Fluxograma de das etapas do procedimento experimental....	38
Figura 3.2 – Curva de aquecimento e resfriamento do forno para (a) queima de eletrólito (b) queima dos eletrodos	41
Figura 3.3 – (a) Esquema de deposição a jato (b) amostra para medida de impedância (c) Forno tubular vertical utilizado para redução do óxido de níquel.....	42
Figura 3.4 – Esquemas de composição e espessura das camadas de eletrodo (A) Ni-1236 (B) Ni-36 e (C) FCM.....	43
Figura 3.5 – (a) dispositivo de medida (b) gráfico de leitura.....	45
Figura 4.1 – Distribuição de tamanho de partícula do pó de (A) YSZ e	

(B) NiO.....	51
Figura 4.2 – Caracterização estrutural dos pós de (A) YSZ, (B) Sulfato de Níquel (C) Óxido de Níquel.....	52
Figura 4.3 – (A) Distribuição do tamanho de partícula para os pós iniciais e para as misturas (B) modelo de Andreasen para empacotamento de cada mistura.	54
Figura 4.4 – Valores dos parâmetros q de cada mistura.....	55
Figura 4.5 – Comportamento reológico de suspensões de polímero de diferentes pesos moleculares em álcool terpênico a concentração em massa de solvente (a) 5% e (b) 10% de PVB (% em peso e em relação à massa de solvente).....	59
Figura 4.6 – Comportamento reológico de soluções de polímeros contendo frações diferentes de (baixo-alto-Peso molecular) e com diferentes concentração total.....	61
Figura 4.7 – Curvas de defloculação das misturas de pós (A) 60NiO:40YSZ e (B) 30NiO:70YSZ.....	62
Figura 4.8 – Caracterização reologica das suspensões utilizadas para fabricação de das camadas FGM.....	64
Figura 4.9 – Defeitos observados em superfície de filmes NiO-8YSZ obtidos com (A) baixo teor de sólidos e (B) filme a verde e (C) filme queimado contendo óleo de linhaça como aditivo.....	66
Figura 4.10 – Defeitos tipo ilha observadas ao (A) e (B) MEV e (C) microscópio óptico.....	67
Figura 4.11 – aglomerados observados a diferentes aumentos	68
Figura 4.12 – Vista perpendicular ao eixo central do disco de meia célula; defeito em filme produzido com a suspensão desenvolvida nesse trabalho (A) trinca (B) aglomerado associado.....	69
Figura 4.13 – Vista perpendicular ao eixo central do disco de meia célula. Observação da ultima camada contendo 60%v de Ni para o eletrodo (A) Ni-1236 e (B) FCM.....	70
Figura 4.14 – Interface da meia célula com eletrodo Ni-1236, vista fratura (A) geral (B) primeira camada e (C) última camada	71

Figura 4.15 – Interface da meia célula 36, vista fratura (A) perfil geral (B) primeira camada (C) camada intermediaria (D) última camada.....	73
Figura 4.16 – Interface da meia célula comercial FCM, vista fratura	74
Figura 4.17 – Espectro de impedância para eletrólito de zircônia 8YSZ obtidos ao ar com eletrodos de platina (espessura eletrólito ~2 mm).....	76
Figura 4.18 – Espectros de impedância para diferentes eletrodos (A) Platina (B) FCM (C) Ni-36 (D) Ni-1236.....	79
Figura 4.19 – Ajuste de circuito equivalente ao espectro de impedância com eletrodo de platina e os respectivos parâmetros do circuito equivalente.	81
Figura 4.20 – Ângulo de depressão do 1SC (semicírculo de alta frequência) obtido com diferentes eletrodos.....	83
Figura 4.21 – Tempo de relaxação do processo de condução iônica no grão de 8YSZ pura e dopada com níquel.....	84
Figura 4.22 – Atribuições de semicírculos à resposta dos grãos de 8YSZ (I), e contornos de grão (II) tanto do eletrólito como do eletrodo (A) FCM (B) Ni-36.....	86
Figura 4.23 – Circuito equivalente Global para meia célula de eletrólito sólido (YSZ) com eletrodo composto Ni-YSZ.....	87
Figura 4.24 – Circuito equivalente para eletrodo composto Ni-YSZ, da figura 4.23 à 325°C, (A) FCM, (B) Ni-36 e (C) Ni-1236.....	88
Figura 4.25 – Espectro de impedância das meias células nas temperaturas (A) 700 °C (B) 600 °C (C) 500 °C.....	90
Figura 4.26 – Espectros de impedância da resposta de eletrodo a alta temperatura.....	92

SÍMBOLOS E ABREVIações

AFC - “alkaline fuel cell”, CaC do tipo alcalina

ASR - “area specific resistance”, resistência de área específica

CaC - célula a combustível

DTP - distribuição de tamanho de partícula.

EI - espectroscopia de impedância

FGM - “functionally graded materials”, materiais com funcionalidade gradativa

IT-SOFC - “intermediate temperature-SOFC”

L - espessura da amostra para ensaio de espectroscopia de impedância

MCFC - “molten-carbonate fuel cell”, CaC do tipo carbonato fundido

q - módulo da distribuição conforme modelo de Andreasen

PAFC - “phosphoric-acid fuel cell”, CaC do tipo ácido fosfórico

HDPE - “high density polietilene”, polietileno de alta densidade

PEMC - “polymeric-electrolyte-membrane fuel cell”, CaC do tipo membrana polimérica

RTF - região de fase tripla

SOFC - “solid oxide fuel cell”, CaC do tipo sólido óxido

SC - semicírculo do espectro de impedância

YSZ - “yttria stabilized zirconia”, zirconia estabilizada com Ítria.

%v - porcentagem em volume

1 INTRODUÇÃO

Há cerca de 170 anos atrás foi obtida pela primeira vez a conversão de energia química em energia elétrica usando-se uma rústica célula a combustível (CaC). Na célula a combustível ocorre a reação de hidrogênio (H_2) com oxigênio (O_2) com geração de água e energia. Do ponto de vista da atual economia global, resolveria os dois grandes desafios do século XXI: a geração de energia limpa e a geração do recurso mineral que mais precisamos, a água. Apesar dos benefícios ambientais associados à tecnologia de célula a combustível e a atrativa eficiência teórica de conversão, houve dificuldades para transformar o protótipo experimental em produto industrial viável comercialmente. O custo do KWh de energia produzido pelo protótipo não tinha como competir com as tecnologias de geração de energia já existentes. A primeira vez que a estrutura porosa dos eletrodos foi fabricada a um custo aceitável foi apenas há 40 anos. Desde então, ocorreram avanços nos diversos tipos de células. A primeira das aplicações foi na propulsão da nave espacial Apollo utilizando hidrogênio como combustível. Considerando que o H_2 tem pouca ocorrência na crosta terrestre, sua geração teve que ser a partir de outros combustíveis tais como álcool e hidrocarbonetos de cadeia leve, através de uma reação conhecida como Reação de Reforma. Depois da crise do petróleo no início dos anos 70, cresceu no mundo um movimento, cunhado pela General Motors, em favor de uma “economia do hidrogênio”, expressão que se refere a um sistema de energia baseado no hidrogênio, para armazenamento, distribuição e uso deste combustível. Entretanto, para aplicações comerciais a utilização direta de H_2 como combustível é inviável pois há tantas restrições tecnológicas de armazenamento quanto de custos relativos. A alternativa foi utilizar diretamente os combustíveis fósseis sobre o anodo e as reações de anodo passaram a se chamar de reforma interna. O H_2 era produzido no próprio eletrodo da célula e não mais em reformadores externos. Ocorreu que na temperatura de operação da célula, as reações de

reforma interna perdiam eficiência com o tempo de operação, devido à deposição de resíduos de carbono no anodo. Nesse estágio, o desenvolvimento de novos catalisadores e novos materiais para a célula fizeram-se necessário para tornar eficientes as novas reações de anodo.

Já há alguns tipos de células que se encontram em fase de utilização. A célula tipo AFC (alcalina) já foi comercializada, entretanto problemas como durabilidade e sensibilidade a contaminantes tornaram inviáveis sua rota tecnológica. Por outro lado, tecnologias como as das células tipo membranas poliméricas (PEMFC), as tipo óxido sólido (SOFC) e as carbonato fundido (MCFC) estão em desenvolvimento acelerado e já começam a ser comercializadas por empresas como a Ballard Power Systems, a Siemens, a Fuel Cell Energy, entre outras. No entanto, estes sistemas não são produtos comerciais, mas sim protótipos avançados. Em 2004, a Ebara Ballard, uma empresa japonesa, lançou uma célula tipo PEM para ser usada em ambiente doméstico que gera 1 kW [48].

Mas o grande desafio ainda está na minimização do custo de fabricação e espera-se que a produção em larga escala torne a tecnologia mais atrativa. Como um estágio mais avançado de desenvolvimento para produção em larga escala, há o movimento de miniaturização da CaC. Nesse sentido, há um grupo de pesquisa da Universidade de Michigan, Estados Unidos, que conseguiu desenvolver um processo onde a célula tipo PEM é construída como os circuitos integrados (miniaturas), e dessa maneira os custos de fabricação tornam-se apenas 10% do custo de uma célula produzida atualmente. O grande desafio para a comercialização de SOFC está no custo de fabricação e no aumento do tempo de vida da CaC. O baixo tempo de vida da SOFC está associado a alta temperatura de operação, cerca de 800°C. Nesse nível de temperatura há disponível energia térmica suficiente para ativar processos difusionais, com por exemplo interdifusão de íons metálicos do cermeto para a rede cristalina do eletrólito e fazer as tensões térmicas, geradas nos ciclos de resfriamento, ter valores significativos. Esses dois eventos degradam as propriedades elétricas e mecânicas da estrutura CaC.

Nesta dissertação foi desenvolvido eletrodos compósitos Ni-8YSZ, com e sem graduação de composição, depositados em eletrólitos 8YSZ com o objetivo de estudar a resposta elétrica desses eletrodos. Eletrodo Ni/YSZ com variação de composição ao longo de sua espessura é interessante para aplicações em SOFC uma vez que compatibiliza a diferença de expansão térmica entre o eletrólito e o coletor de corrente. O efeito da variação de composição sobre a polarização da microestrutura do anodo é ainda um objeto de estudo na pesquisa internacional. Para obter filme de eletrodo com distribuição de fase homogênea e livre de defeitos elegeu-se como segundo objetivo principal o desenvolvimento do processo de deposição. Foi necessário o desenvolvimento de suspensão da mistura NiO/YSZ com características reológicas adequadas ao processo de deposição a jato de suspensão. Para alcançar o segundo objetivo foi necessário: preparação do pó de NiO; preparação da mistura dos pós de NiO e YSZ e seleção adequada de solvente e aditivos.

2 FUNDAMENTOS GERAIS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Células a combustível (CaC) são sistemas eletroquímicos que transformam energia química diretamente em energia elétrica. A Figura 2.1 ilustra uma célula tipo SOFC. Como ilustra a figura, a energia elétrica gerada pela CaC é resultado da reação de redução do oxigênio no cátodo e pela oxidação de combustível como hidrogênio, metano e metanol, no anodo. A reação de oxido-redução é realizada em compartimentos separados para forçar a passagem de elétrons pelo circuito externo. A separação entre os eletrodos é feita pelo eletrólito que permite apenas a passagem do íon oxigênio gerado no catodo e dirigido para o anodo. Os mecanismos das reações envolvidas em cada compartimento são ligeiramente diferentes dependendo do tipo de eletrólito utilizado.

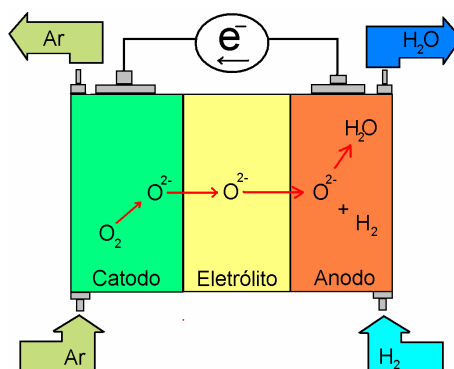


Figura 2.1 Esquema de funcionamento de uma célula a combustível tipo SOFC.

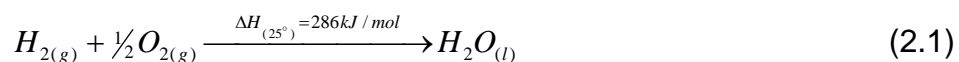
A energia elétrica é classificada entre as energias secundárias que são obtidas por transformação de fonte primária como carvão, urânio, compostos orgânicos, etc. Esta transformação quando feita diretamente não sofre as limitações da lei de Carnot e a conversão ocorre com uma maior eficiência. Isto propicia um maior valor da razão entre energia gerada e os poluentes

produzidos, até mesmo nos casos onde não é usado o hidrogênio como combustível.

Uma célula consiste de três camadas: o cátodo (reações de redução), o eletrólito (condutor das espécies reduzidas) e o anodo (reações de oxidação). As células a combustível são classificadas de acordo com o eletrólito utilizado. Os principais tipos são as de ácido fosfórico (PAFC), as de membrana de troca protônica (PEMFC), as células alcalinas (AFC), as de carbonato fundido (MCFC) e as de eletrólito sólido (SOFC) [2]. As PAFC são consideradas células de primeira geração, as MCFC da segunda e as SOFC de terceira geração.

2.1 Eficiência termodinâmica e Eficiência prática

A reação de formação de água ,



a 25°C, libera uma quantidade de calor de 286 kJ/mol que corresponde a entalpia (ΔH) da reação. No caso do sistema convencional por ciclo de Carnot, este calor é utilizado para produzir o vapor, que por sua vez movimentava turbinas e geradores. A energia química é transformada em energia elétrica via energia mecânica. A eficiência máxima alcançada por este processo é determinada pela eficiência do ciclo de Carnot, dada por [49],

$$\varepsilon_c = \frac{T_H - T_C}{T_H} \quad (2.2)$$

onde T_H é a temperatura alcançada na combustão e T_C é a temperatura do meio. Considerando-se a temperatura de operação T_H de 500 °C, a eficiência de Carnot é de 58,8%. Significa que cerca de 40% são inevitavelmente perdidas em forma de calor (entropia). No entanto, esta perda em forma de calor pode ser minimizada transformando-se a energia química diretamente em energia elétrica. Neste caso, dos 286 kJ/mol liberados pela reação (2.1) a 25 °C, 237 kJ/mol estão sujeitos a transformação e o restante 49 kJ/mol são ainda perdidos em forma de calor devido a irreversibilidade (entropia) do processo. O valor 237 kJ/mol corresponde à energia livre da reação e é totalmente

convertida em energia elétrica. A eficiência máxima alcançada é determinada pela equação [50],

$$\mathcal{E}_{GIBBS} = \frac{\Delta G_{(T)}^{\circ}}{\Delta H_{(298K)}} \quad (2.3)$$

Esta eficiência é de 83%, mostrando uma diferença significativa com relação à do sistema convencional representado pelo ciclo de Carnot (58,8%).

Sistemas eletroquímicos como pilhas e células a combustível são capazes de fazer essa transformação direta com 83% de eficiência. Os valores comentados até então são os teóricos. Na prática há limitações quanto ao próprio sistema e a eficiência apresenta valores menores. Quando a célula eletroquímica tem seus terminais em aberto o potencial exibido é o potencial ideal obtido da equação de Nernst. O potencial ideal, V_{Nernst} , gerado pela células H_2/O_2 (reação 2.1) pode ser descrito pela equação de Nernst [51] obtida em cada eletrodo:

$$V_{Nernst} = E_{O_2} - E_{H_2} = \underbrace{(E_{O_2}^{\circ} - E_{H_2}^{\circ})}_{V_{eq}^{\circ}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{H_2O}}{a_{H_2} a_{O_2}^{1/2}} \quad (2.4)$$

Onde n = coeficiente estequiométrico dos elétrons nas semi-reações

F = Constante de Faraday

a_x = Atividade química da entidade x

E_x = Potencial do eletrodo x

Quando uma corrente é gerada na célula a combustível, o potencial entre os eletrodos não é mais simplesmente o potencial calculado pela equação de Nernst [50]. A perda de desempenho deste sistema deve-se a dois fenômenos adicionais: a resistência ôhmica e a resistência de polarização. Devido a esses dois fenômenos, o potencial desenvolvido é menor que o teórico como mostra a equação 2.5.

$$V_{exp} = V_{Nernst} - \underbrace{I(R_{eletrolito} + R_{anodo} + R_{catodo})}_{\eta_R = \text{Perda ohmica}} - \underbrace{(\eta_{conc} + \eta_{tc})}_{\eta_P = \text{Polarização}} \quad (2.5)$$

Fenômeno de resistência ôhmica (η_R)

Para gerar uma corrente I na célula, o potencial termodinâmico da célula decai em um valor IR onde R representa a resistência ôhmica da célula. Como a célula unitária é um sanduíche de três camadas, anodo-eletrolito-catodo, a cada uma dessas camadas é associada uma resistência, cuja soma resulta na resistência da célula. O produto da resistência R da célula em ohms (Ω) pela corrente I em amperes (A) é dito potencial ôhmico ou queda IR da célula. A Figura 2.2, obtida usando a equação 2.5, compara o comportamento de uma célula não polarizada com um polarizada. No caso linear, célula não polarizada, vê-se o efeito da perda ôhmica e a inclinação da reta é igual a resistência total da FC. No caso não linear, célula polarizada, tem-se também o efeito da polarização. A construção da curva não linear foi feita empregando-se a modelagem da referencia 1.

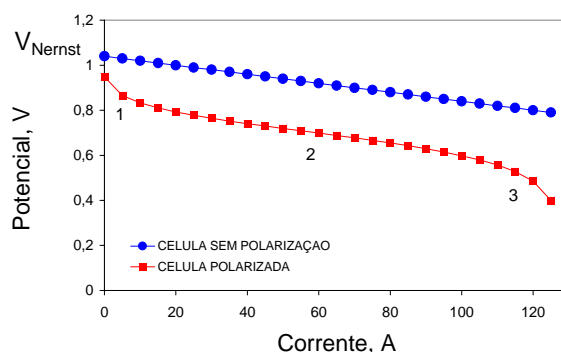


Figura 2.2 Curva V-I de uma célula unitária.

Fenômeno de Polarização (η_P)

Na Figura 2.2, o comportamento não linear é característico de uma célula polarizada. O grau de polarização é dado pelo sobrepotencial o qual é simbolizado por η_p . Note que a polarização faz com que o potencial efetivo da célula seja menor do que se existisse apenas o potencial ôhmico. Fenômeno

de polarização é convenientemente dividido em duas categorias: polarização de concentração e polarização cinética.

Polarização de concentração ocorre quando as espécies reagentes não chegam à superfície do eletrodo ou quando espécies produtos não deixam a superfície do eletrodo numa velocidade rápida o suficiente para manter o potencial na magnitude da equação $V_{exp} = V_{Nernst} - \eta_R$. Reagentes são transportados para superfície do eletrodo por três mecanismos: difusão, migração e convecção. Os produtos são removidos da superfície pelos mesmos mecanismos. A perda de potencial por concentração está relacionada com a corrente, I , da célula pela equação [1]:

$$\eta_{conc} = -B \ln \left(1 - \frac{I}{I_L} \right) \quad (2.6)$$

onde B é a constante de perda de concentração em volts e I_L é densidade de corrente (mA/cm^2) limitante na qual o potencial da célula decai rapidamente. Esse fenômeno ocorre em alta densidade de corrente, ou seja, na região 3 da curva não linear da Figura 2.2.

Já na polarização cinética a magnitude da corrente é limitada pela taxa de reação nos eletrodos, ou seja, a taxa de transferência de elétrons entre o reagente e o eletrodo. A resistência do processo de transferência de carga é proporcional ao sobrepotencial e é dada pela equação de Tafel [52] (associado a região 2 da curva não linear da Figura 2.2):

$$\eta_{tc} = A + B \log(I) \quad (2.7)$$

Efeitos cinéticos geralmente diminuem com o aumento da temperatura e diminuição da densidade de corrente.

Eficiência real da FC

A eficiência real da célula é menor do que a teórica, ε_{GIBBS} (equação 2.3). O desvio da eficiência causado pela perda de voltagem (perda ôhmica e a polarização) pode ser representada pela equação:

$$\varepsilon_V = \frac{V_{\text{exp}}}{V_{\text{Nernst}}} \quad (2.8)$$

A eficiência pode ser ainda menor devido aos seguintes fatores:

- (a) reação incompleta dos combustíveis formando intermediários
- (b) reação redox do combustível com as impurezas presentes no gás
- (c) reação direta do combustível com o oxidante devido à permeabilidade do eletrólito

O desvio da eficiência causado por estes fatores é classificado como eficiência de corrente e é dada pela equação:

$$\varepsilon_I = \frac{I_{\text{exp}}}{I_{\text{calc}}} \quad (2.9)$$

onde I_{exp} é a corrente medida e I_{calc} é a corrente calculada pela quantidade de combustível consumido. O ε_I também pode ser calculado como a fração de combustível consumida na célula. Apesar desta contribuição, a eficiência ε_I é geralmente superior a 90% quando a conversão de combustível é quase total.

A eficiência real da célula é, portanto, determinada pela equação:

$$\varepsilon_{fc} = \varepsilon_{\text{GIBBS}} \times \varepsilon_V \times \varepsilon_I \quad (2.10)$$

2.2 Cogeração de energia

A princípio, a conversão eletroquímica de energia química em elétrica não é vantajosa em temperaturas superiores a 1000 K. A Figura 2.3 compara a eficiência teórica da máquina de Carnot e a da célula eletroquímica em função da temperatura de operação. Observando a equação $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ e sabendo que $\Delta H_{(T)}$ e $\Delta S_{(T)}$ variam muito pouco com a temperatura concluímos que $\Delta G_{(T)}$ diminui gradativamente com o aumento da temperatura acarretando a diminuição de ε_{fc} .

Em uma célula eletroquímica, o calor produzido pela entropia ($T\Delta S$) também pode ser reaproveitado e transformado em energia elétrica por uma máquina térmica. A eficiência desta máquina é determinada pela lei de Carnot.

A contribuição da máquina térmica na eficiência total é dada por $\varepsilon_c T \Delta S_{(T)}$. Quando o calor entrópico de uma célula eletroquímica é utilizado em um ciclo de Carnot diz-se que há Cogeração de energia.

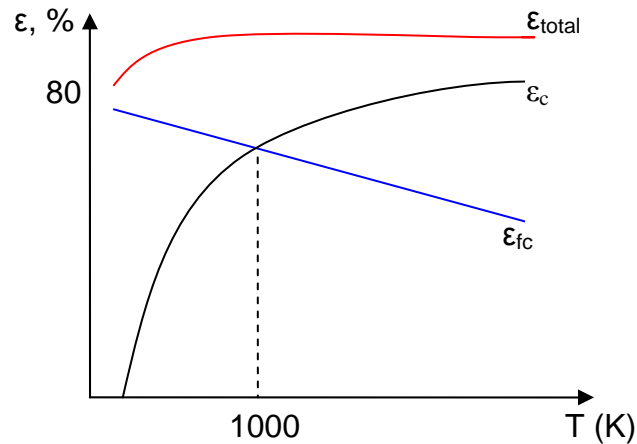


Figura 2.3 Comparação entre a eficiência alcançada pela máquina térmica de Carnot, ε_c , e a da célula eletroquímica, ε_{fc} e a eficiência de uma CaC com cogeração, ε_{total} . [13]

A eficiência total, contabilizando a cogeração, é definida, portanto como sendo,

$$\varepsilon_{total} = \frac{\varepsilon_c T |\Delta S_{(T)}^\circ| + |\Delta G_{(T)}^\circ|}{|\Delta H_{(298K)}^\circ|} \quad (2.11)$$

Substituindo-se a equação (2.3) em (2.11), obtém-se que,

$$\varepsilon_{total} = \frac{-1}{\Delta H_{(298K)}^\circ} \left(-\Delta H_{(T)}^\circ + 298 \Delta S_{(T)}^\circ \right) \quad (2.12)$$

Como ΔH e ΔS não variam muito com a temperatura, pode-se dizer que a eficiência do sistema mantém certa constância. A curva do ε_{total} na Figura 2.3 mostra que a eficiência total, considerando a cogeração, é sempre maior que a da máquina térmica. A cogeração de energia tem grande aplicação prática em estação de geração de energia estacionária e é conhecida por sua sigla em

inglês CHP “Combined Heat and Power” que quer dizer combinação de calor e energia.

2.3 Perspectivas para aumentar a eficiência SOFC

A liberdade que um tecnologista possui para aumentar a eficiência da SOFC está atrelada à interpretação da equação de eficiência prática, de quais parâmetros podem ser alterados e em que sentido esses parâmetros são alterados para que a eficiência seja aumentada. Observando as equações (2.5) e (2.10) chega-se à conclusão que uma maior eficiência da célula pode ser alcançada por meio da:

- (a) Seleção de material de eletrólito de baixa resistividade, ρ .
- (b) Diminuição da espessura do eletrólito, pois a resistência, R , depende ($R = \frac{L}{A}\rho$) da área A e da espessura L .
- (c) Considerando-se que o mecanismo de transporte iônico no eletrólito é termicamente ativado e portanto dependente da temperatura, então a resistência será menor quanto maior for a temperatura.
- (d) Microestrutura adequada dos eletrodos. Porosidade que permita o fluxo de produto às regiões ativas (RTF). Baixa resistividade da rede iônica percolada no cermeto.

2.4 Aspectos de engenharia

Sobre condições típicas de operação, uma célula unitária SOFC, produz menos de 1V. Por isso, para uma aplicação prática células unitárias são empilhadas em série para atingir a voltagem desejada. O empilhamento é promovido pelo componente, chamado de interconector, que conecta eletricamente em série o anodo de uma célula ao catodo de outra célula. O interconector é um condutor eletrônico e deve operar a alta temperatura. Entre os requisitos para o interconector estão: (a) estabilidade em atmosfera redutora e oxidante (b) estabilidade a alta temperatura. A utilização de ligas metálicas inoxidáveis é inviável devido à temperatura de operação. Portanto é utilizada

uma cerâmica condutora eletrônica tal como o Cromato de Lantânio (LaCrO_3) para o interconector. Porém esta solução ainda é problemática uma vez que o LaCrO_3 exibe diferentes coeficientes de expansão térmica em atmosfera redutora e oxidante por causa de mudanças na estequiometria da composição (óxido com deficiência ou excesso de oxigênio) [2]. O material de interconector é, ainda, alvo de extensiva investigação científica. A seleção do material de interconector utilizado irá depender da temperatura de operação e do tipo de configuração da célula. Para células que operem a temperaturas intermediárias 500-750 °C, os aços inoxidáveis satisfazem as especificações técnicas além de ser econômico, ao passo que em temperatura alta, 800-1000 °C, materiais mais caros tais como LaCrO_3 são selecionados.

Além de servir como contato elétrico entre as duas células vizinhas, o interconector tem a função de distribuir o ar para o catodo e o combustível para o anodo.

Ao conjunto de células SOFC unitária empilhadas em série é atribuído o nome de pilha SOFC. Convencionalmente, SOFC operam à temperatura de 1000 °C e pressão ambiente. Os materiais convencionais para célula SOFC são a Zircônia estabilizada com Ytria (YSZ) para o eletrólito, manganito de lantânio dopado com estrôncio (LSM) para o catodo, níquel/YSZ para anodo e Cromato de Lantânio para interconector.

As configurações da pilha SOFC podem ser dos tipos: (a) planar e (b) tubular, Figura 2.4.

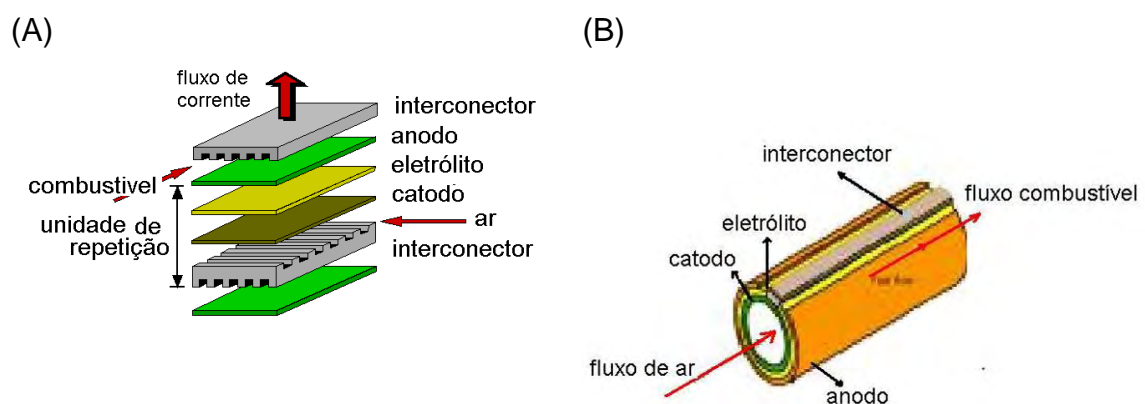


Figura 2.4: (A) configuração planar (B) configuração tubular, [47]

Há duas maneiras básicas para construção da célula SOFC [10]: suportada pelo anodo e suportada pelo eletrólito. Em uma célula suportada pelo eletrólito, o eletrólito é o suporte mecânico da estrutura da célula, com a espessura típica entre 150 e 250 μm . Em uma célula suportada pelo anodo, o anodo é a estrutura de suporte e, neste caso, o eletrólito é um filme fino (não maior do que 50 μm) formado sobre o anodo podendo este ter de 100 μm até 1 mm. Geralmente, o desiner tubular e planar são tipicamente empregados para este tipo de construção. SOFC suportado pelo anodo é o preferido pois neste caso o eletrólito pode ser produzido em espessura relativamente fina (<50 μm) e assim minimizar as perdas ôhmicas do mesmo. Há patentes que propõem outras construções. Por exemplo, a patente do Steele [3], as três camadas do CaC são de aproximadamente 20 μm cada e todo o conjunto é suportado por um substrato que pode ser tanto o interconector como um suporte metálico poroso.

A alta temperatura de operação ($\sim 1000^\circ\text{C}$) imposta para evitar a resistência excessiva do eletrólito YSZ impõe restrições ao tipo de material e requisitos de processamento para o sistema de célula a combustível. Introduz também outros problemas significativos tais como a interação entre os materiais das interfaces eletrólito/catodo e eletrólito/anodo através da ativação de processos difusionais. Entre as vantagens da redução da temperatura de operação encontra-se: maior leque de escolha de materiais, maior tempo de vida, redução das tensões térmicas e menor custo de operação. Outra importante vantagem é a possibilidade de usar metais de baixo custo, aço inoxidável, como interconectores. Há também o argumento da eficiência teórica, onde só justifica-se utilizar a CaC ao invés da maquina térmica à temperaturas menores de 1000 K, Figura 2.3. As células que operam no intervalo de temperatura de 500-750 $^\circ\text{C}$ é chamada IT-SOFC (sigla em inglês para célula SOFC de temperatura intermediaria) [4]. Então, a tendência recente no desenvolvimento da célula SOFC é a redução da temperatura de operação abaixo de 800 $^\circ\text{C}$

Há duas alternativas para reduzir a temperatura de operação da SOFC. Uma das alternativas testada foi por meio da redução da espessura do

eletrólito para minimizar as perdas ôhmicas. Células suportadas pelo anodo com filme fino de eletrólito vêm demonstrando alta performance à temperatura reduzida [5]. O outro segmento testado envolve o uso de eletrólito sólido alternativos com condutividade iônica superior ao do YSZ [10].

O eletrólito e cátodo apresentam-se como barreiras para alcançar a eficiência em temperatura de operação reduzida devido às perdas significativas de desempenho quando utilizado os materiais e configurações tradicionais. Com as células suportadas por eletrólito de YSZ a temperatura de operação requerida para ter uma condutividade iônica do YSZ que cause eficiência operacional é de 1000 °C. Por exemplo, a 1000 °C, um eletrólito YSZ exibe uma condutividade de 0,1 S/cm. Considerando isso e que o eletrólito tem espessura 150 μm e com 1 cm^2 de área, a resistência de área específica (ASR) do eletrólito é, portanto, 1,5 Ωcm^2 . Para operação eficiente, a célula deve apresentar ASR em torno de 0,15 a 0,05 Ωcm^2 . Para encontrar uma ASR de 0,05 Ωcm^2 em reduzida temperatura de operação (por exemplo, 800 °C) a espessura calculada do eletrólito YSZ é de 15 μm . Se a temperatura de operação for ainda mais reduzida (menor que 800°C), enquanto a ASR mantém-se a mesma, deve-se reduzir ainda mais a espessura do YSZ ou substituí-lo por um outro material com maior condutividade iônica.

Considerando-se que as rotas de processamento convencionais (colagem de fita por exemplo) de eletrólitos podem produzir um filme com espessura mínima de 15 μm , então para uma ASR de 0,15 Ωcm^2 teríamos as seguintes temperaturas de operação para os seguintes materiais: $T = 650^\circ\text{C}$ para SDC ($\text{Gd}_x\text{Sm}_{(1-x)}\text{O}_2$), $T = 700^\circ\text{C}$ para YSZ $\{(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}\}$, $T = 500^\circ\text{C}$ para o CGO ($\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$), $T = 400^\circ\text{C}$ para o BVC ($\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}$) e $T = 540^\circ\text{C}$ para LSGM ($\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.95}$).

Para um eletrólito alternativo em SOFC a temperatura de operação desejada determina a escolha do material de alta condutividade. Os dois parâmetros chaves para escolha do material do eletrólito são condutividade e estabilidade térmica e química. As maiores condutividades iônicas são encontradas em fluoritas, perovskitas e estruturas brownmilleritas, tais como: Bi_2O_3 , CeO_2 , LaGaO_3 . $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ -dopado. Dentre estes materiais, o Bi_2O_3 -

dopado é instável em atmosfera redutora e o $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ dopado com cobalto é condutor misto. Eletrólitos com duas camadas, CeO_2 -dopada/ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, vem sendo testado como uma alternativa para aumentar a voltagem do circuito aberto (VCA) [6]. Outro eletrólito com duas camadas foi mostrado em outra patente [7] onde uma camada de Bi_2O_3 é protegida do ambiente combustível por uma camada protetora de CeO_2 .

Para células que operam entre 550 a 700°C, a ceria-dopada com Gd (CGO) e o Galato de Lantânio (LaGaO_3) dopado com Sr, Mg (LSGM) ou Fe em adição ao Sr e Mg (LSGMFe) são boas escolhas para eletrólito devido à sua alta condutividade [4, 8, 9]. Dos materiais acima citados, CGO tem significativa condutividade eletrônica acima de 500 °C na atmosfera do combustível, conduzindo à baixa VCA e diminuição da eficiência da célula.

Entretanto, para ser um eletrólito útil, CGO deve operar a temperatura igual ou menor que 500°C ou ser modificado através de uma camada de proteção contra reduções pelo ambiente do combustível. LSGM e LSGMFe tem alta condutividade iônica mas reagem com o Ni tipicamente utilizado no anodo [10]. Além disso, ocorre perda do elemento Gálio para o ambiente do combustível e dessa maneira o desempenho da célula cai. Um eletrólito ideal é aquele que tem alta condutividade iônica como a exemplo do LSGMFe e que tenha compatibilidade química com o Ni, semelhante a do YSZ e CeO_2 , e que tenha a resistência mecânica do YSZ.

O processo de fabricação dos materiais acima citados é um fator que afeta a performance da célula. Na referencia 21 fica evidente este fato, onde o espectro de impedância mostra dependência com o processamento do anodo. Várias técnicas podem ser potencialmente aplicadas em ambas as classes de construção de célula (suportado por eletrólito e suportado por anodo) incluindo o eletrólito espesso e fino.

O termo “filme de eletrólito espesso” é usado para descrever a construção suportada por eletrólito. Colagem de fita é usada tipicamente para fabricação de membrana densa. Durante a colagem de fita, uma suspensão de partículas cerâmicas muito finas dispersa em um veículo fluido é depositada como uma fita fina sob um substrato polimérico. A fita é seca e removida do

substrato e queimada para produzir um substrato denso. Após sinterização, técnicas de deposição tais como pintura a mão, “screen-printing” ou jato de suspensão são usadas para construir o eletrodo dos dois lados. Também é possível produzir os eletrodos pelo processo de dupla colagem de fita onde um dos eletrodos é colado sobre a fita de eletrólito a verde. A colagem de fita é interessante para o caso de eletrólito YSZ, pois produz uma camada de espessura 30 μm a verde e de até 10 μm após a queima.

Desenvolvimento de célula SOFC, nos últimos cinco anos, teve foco para os eletrólitos de filme fino suportado sob um anodo espesso, pelos benefícios já comentados. Substratos de anodo espesso podem ser produzidos por técnicas convencionais tais como prensagem ou colagem de barbotina. Já os processos de fabricação usados para fazer eletrólito YSZ fino ($< 10 \mu\text{m}$), estão listados na tabela 2.1.

Outras técnicas de filme-fino investigadas para aplicação em SOFC incluem deposição eletrolítica da fase vapor, evaporação a vácuo, injeção de líquido por jato a plasma, jato de laser, deposição por jato de vapor, processo de recobrimento misto, método de sedimentação, eletrostática “spray-pirolise” (ESP) e deposição a plasma por vapor químico organometálico [10].

Atualmente, célula a combustível tipo SOFC é construída como um carro, com cada peça fabricada separadamente e depois montadas. Ou seja, cada pilha unitária é fabricada separadamente e depois montadas para formar a célula SOFC. Uma redução de custos de fabricação seria esperada caso a SOFC fosse fabricada camada por camada e só então sinterizada de maneira que ao final teríamos um número “x” de células em série. Entretanto, esta maneira de construção ainda não é bem concebida pelo seguinte fato limitante: construção da placa bipolar sobre os eletrodos. No desenvolvimento de SOFC, podemos citar o trabalho de Doshi et. Al. [11] que propuseram uma construção planar com eletrólito multicamada, configurando duas camadas intermediárias, a primeira entre o anodo e eletrólito para conferir resistência mecânica e a segunda entre o catodo e o eletrólito para funcionar como uma barreira contra interação química. O trabalho de Steele et. al. [3] propôs a pilha unitária suportada pela placa bipolar ou pelo coletor de corrente, ver Figura 2.5.

Tabela 2.1: Lista de processos pelos quais se pode produzir filme fino de eletrólito [10].

Processo	Descrição
Pirolise de jato	Uma solução contendo o pó precursor e/ou partículas com a composição final é depositado por spray sob um substrato quente (400-600°C) seguido de sinterização para densificação da camada.
Jato por Plasma	Plasma contendo partículas cerâmicas finas é projetado a alta velocidade contra um alvo sob o qual quer depositar uma fina camada.
CVD/EVD	Uma camada densa de óxido condutor iônico ou eletrônico é depositada em substrato poroso por uma deposição de vapor químico (CVD)/ deposição eletroquímica de vapor.
“Sputtering”	Uma descarga elétrica em uma atmosfera de argônio/oxigênio é utilizada para depositar material no substrato.
Revestimento rotacional	Um precursor sol-gel é aplicado sobre uma superfície em rotação. Tratamento térmico da camada depositada à temperatura relativamente baixa (~600°C) produz uma camada densa e fina (~ 0.2 – 2 μm).
Revestimento por imersão	Substrato poroso é imerso em suspensão de YSZ. A camada depositada é seca e sinterizada.
Deposição eletroforetica*	Pó de partículas YSZ são depositadas de uma suspensão sobre um eletrodo (substrato) de carga oposta quando da passagem de corrente DC. São necessários vários ciclos de deposição/queima (~ 5 μm)
Calandragem de fita	Processo de conformação plástica envolvendo a passagem de uma mistura termoplástica de polímero e pó cerâmico através de dois rolos para produzir uma folha contínua de material.

* o substrato é metálico.

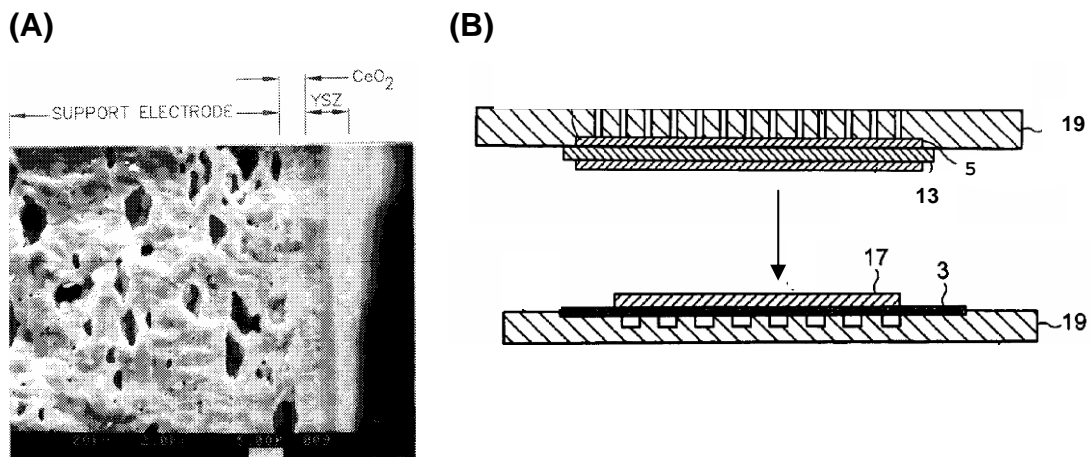
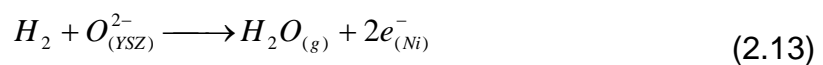


Figura 2.5: (a) Micrografia de uma SOFC construída por Doshi estrutura da camada de proteção química e (b) esquema de uma SOFC construída por Steele, 19 é a placa bipolar, 3 é a coletor de corrente, 17 é o anodo, 13 é o eletrólito e 5 o catodo.

2.5 Função do anodo

O anodo tem por função a promoção da reação de oxidação eletroquímica dos combustíveis. As reações de anodo ocorrem nas regiões de tripla fase (RTF) que consiste na região onde está em contato o gás, o condutor iônico e o condutor metálico (coletor de $e_{(Ni)}^-$). Não será discutido aqui o mecanismo de reação, mas sim as reações globais. A reação de oxidação eletroquímica do hidrogênio sobre o anodo é:



onde hidrogênio na forma de gás $H_{2(g)}$ reagem com um íon oxigênio emergido do eletrólito, $O_{(YSZ)}^{2-}$, para formar vapor de $H_2O_{(g)}$ e elétrons, $e_{(Ni)}^-$, entregues ao anodo (a parte metálica que no caso é o níquel).

Uma das vantagens significativas da alta temperatura de operação da SOFC é a habilidade de operar com combustíveis mais baratos que o hidrogênio tal como gás natural, que é constituído por uma mistura de metano com pequenas quantidades de outros hidrocarbonetos. A conversão do metano no anodo pode ocorrer por dois processos diferentes: reação de reforma

interna e oxidação eletroquímica direta. A reação de reforma interna do metano envolve a entrada do metano com vapor de água sobre o anodo, e segue as seguintes etapas:

1° etapa:

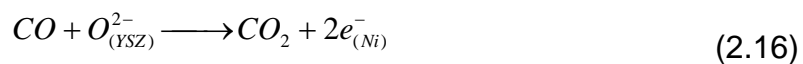


2° etapa:

- Reação de troca água gás



- Oxidação eletroquímica do CO (gás carbônico)

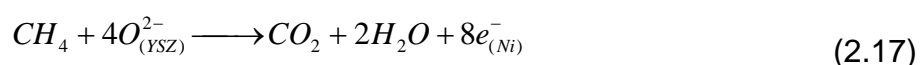


- Oxidação eletroquímica do hidrogênio (reação 2.1)

Na primeira etapa o metano é convertido a gás hidrogênio e na segunda etapa tem-se a competição entre três reações. Sendo que a reação de troca água-gás é seguida por uma terceira etapa, que é a oxidação eletroquímica do hidrogênio, reação 2.1. Vale lembrar que a reação de reforma era, a principio, realizada em compartimento separado e antecedente a pilha até que se passou a considerar o fato do metano ser convertido a hidrogênio diretamente sobre o anodo e neste caso, as reações passaram-se a chamar de reforma interna.

O níquel é um excelente catalisador para as reações de oxidação eletroquímica de hidrogênio. Já para as reações de reforma o Ni torna-se inadequado devido à deposição de carbono sobre os sítios catalíticos do Ni e fazendo com que o Ni perca a atividade catalítica. Ou seja, o Ni é melhor catalisador para as reações de pirolise do metano onde é formada grafite do que para a reação de reforma.

O caminho alternativo para a conversão do metano é a oxidação eletroquímica direta [12]



onde o metano reage com o íon oxigênio proveniente do eletrólito para formar elétrons, entregues ao níquel, mais subprodutos (água e dióxido de carbono).

Neste caso, o metano entra no anodo como gás natural enquanto no caso da reação de reforma interna os reagentes são dois, o gás natural e o vapor de água.

O Níquel pode ser um bom catalisador para as reações de oxidação direta desde que a célula unitária seja construída com uma camada de $(Y_2O_3)_{0,15}(CeO_2)_{0,85}$ entre o eletrólito e o anodo como demonstrado por Murray et. al. [5]. No trabalho de Murray, além da resistência interfacial ter sido diminuída em um fator de seis pela presença da camada interfacial de YSC, nenhuma deposição de carbono foi observada desde que mantidas determinadas pressões parciais dos gases CO e CO₂. Este trabalho demonstra para a comunidade de cientistas e engenheiros de materiais a importância de projetar-se a estrutura do anodo do ponto de vista cerâmico.

Em geral, a deposição de carbono pode ocorrer tanto pela pirólise do metano



como pela desproporcionalidade entre o monóxido de carbono e dióxido de carbono



2.6 Microestrutura do anodo

A compreensão das reações de anodo é importante para o entendimento da microestrutura desejada. Como já foi dito, a função do anodo é permitir o transporte de íons oxigênio até a RTF e a coleta de elétrons da RTF para o coletor de corrente. Ou seja, anodo tem que permitir o fornecimento do reagente $O_{(YSZ)}^{2-}$ para que as reações ocorram e a coleta de produtos $e_{(Ni)}^-$ para que as reações ocorram fora do equilíbrio. Portanto, é necessário ter uma rede tridimensional interconecta de material condutor metálico que representa o sumidouro de produtos de reação. Caso a rede metálica não esteja totalmente interconectada, diz-se que não está percolada, o anodo exibe inabilidade

catalítica. Assim, um dos primeiros requerimentos para a microestrutura do anodo é a rede metálica tridimensional percolada.

A segunda necessidade do ponto de vista da microestrutura para o desempenho das funções do anodo é a condução de íons oxigênio até a RTF. Isto significa que se deve ter uma rede tridimensional de condutor iônico que ofereça condução iônica razoável na temperatura de operação da pilha de maneira a não limitar a reação. Primdahl [24] já tinha observado que apenas os 10 μm iniciais da camada de anodo exibem uma rede YSZ com condução iônica apreciável.

A terceira necessidade é que a microestrutura dos materiais citados até agora deve ser porosa para permitir o acesso dos reagentes (combustível) à região de RTF e o escape dos produtos (outros gases) da região de RTF. A porosidade, tamanho de poros e tortuosidade são fatores que irão afetar o fluxo de gás no anodo e, portanto a taxa de reação. É necessário haver uma porosidade de 50% para não haver restrições quanto à difusão, um mecanismo de reação [24].

Para maximizar a performance do anodo é necessário mais do que só atender estas três premissas básicas. É necessário aumentar a área superficial ativa do catalisador, ou seja, aumentar a área da RTF onde as reações de eletrodo ocorrem. Em princípio, isto pode ser obtido aumentando-se os pontos de contato entre as duas redes percoladas, a rede de YSZ e a de Ni.

Levando em consideração os pontos levantados anteriormente alguns autores vêm propondo o desenvolvimento de microestruturas. Saeki [13], propôs o aumento da RTF pela dispersão do metal. Na figura 2.6(A) a dispersão do metal foi feita através da diminuição do tamanho de partícula, uma vez que, diminuindo-se o tamanho de partícula para $\frac{1}{10}$ do tamanho original, a área superficial obtida será 10 vezes maior e a extensão da RTF será 100 vezes maior. Além de aumentar a RTF com a dispersão, o mecanismo de reação dependente de difusão torna-se mais veloz uma vez que a distância de difusão é diminuída. Entretanto, a dispersão de partículas metálicas pode comprometer a premissa de percolação da rede metálica uma vez que não há contato entre as partículas. Por outro lado, se ao invés de YSZ,

um condutor misto (condutor iônico e eletrônico) for utilizado como suporte e sobre ele depositar metal sobre a forma dispersa, a formação de grande região de RTF é assegurada, sem comprometer o contato elétrico entre as partículas. O contato elétrico entre as partículas é promovido pelo suporte condutor misto. Explica-se então, a onda de artigos utilizando CeO_2 dopado como material de suporte para o anodo visto que esse material apresenta condução mista à alta temperatura [14-16].

Primdahl [24], observou uma dependência da resistência de polarização do anodo com a espessura da camada. A resistência de polarização diminui com a espessura da camada até alcançar $10 \mu\text{m}$ e a partir deste valor a resistência torna-se independente da espessura. Para espessuras menores que $10 \mu\text{m}$ o aumento da espessura faz a resistência cair uma vez que o número de RTF aumenta. Entretanto, para espessuras maiores que $10 \mu\text{m}$ a resistência torna-se independente da espessura uma vez que a rede YSZ torna-se muito resistiva a ponto de privar a reação dos reagentes e assim tornar-se uma zona sem atividade catalítica. Esse aumento de resistividade da rede YSZ pode ser devido aos seguintes motivos especulativos: aumento da resistência do contorno de grão, efeitos de constricção de corrente e efeitos estruturais. O resultado deste artigo é muito interessante do ponto de vista de proposta de estrutura de anodo. Apenas os $10 \mu\text{m}$ iniciais da camada de anodo apresentam atividade catalítica, o restante da camada atua apenas como coletor de corrente. Significa que o esforço para alcançar máxima RTF deve concentrar-se apenas nos $10 \mu\text{m}$ iniciais. E neste sentido, Virkar [17] propôs uma construção de anodo onde faz distinção entre a camada de anodo que possui atividade catalítica da que não tem, chamando-as respectivamente de intercamada anodica e camada de anodo suporte como mostra a Figura 2.6 (B).

Sem fazer alterações quanto ao material do suporte como proposto por Saeki [13], é possível alcançar uma máxima RTF tanto pela utilização de pós com baixa granulometria como pela dispersão do pó, evitando que estes pós formem aglomerados.

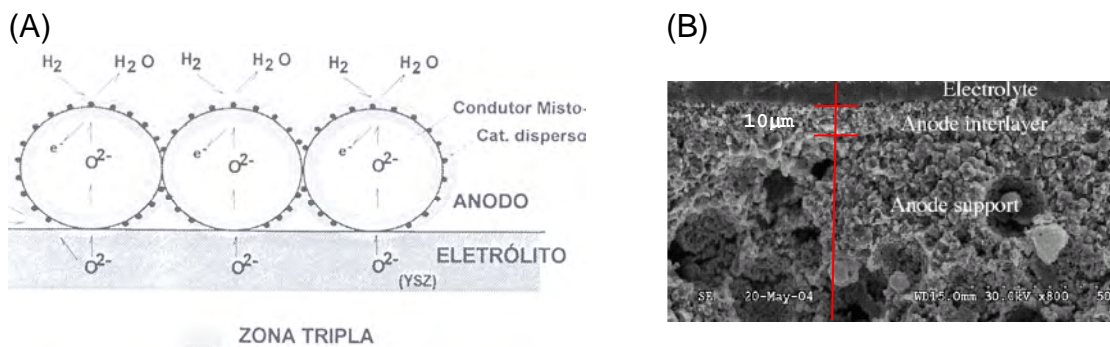


Figura 2.6: (A) Construção de anodo pela Saeki, (B) construção de anodo por Virkar.

2.7 Materiais FGMs

“Functionally graded materials” (FGMs) são materiais compósitos onde a composição ou microestrutura locais são variadas de tal maneira que determinada propriedade local do material sofra variação [18].

Um aço com a superfície nitretada é exemplo de FGM onde a microestrutura e teor de Nitrogênio varia da superfície ao interior da peça sendo a tenacidade a fatura e dureza as propriedades que variam. Outro exemplo de FGM de alta tecnologia é a fibra óptica onde o teor de dopante é variável para que o índice de refração tenha valor decrescente do centro da fibra para a superfície externa e assim aumentar a intensidade do sinal transmitido.

No caso de desenvolvimento de eletrodo para CaC, o conceito de materiais FGM torna-se uma opção interessante na construção de eletrodo [19]. Normalmente há degradação do desempenho do anodo devido à diferença de expansão térmica do Ni e do YSZ. A degradação pode ocorrer devido à fadiga térmica, ciclos de aquecimento e resfriamento, e em decorrência das tensões térmicas. A variação do teor de níquel no compósito promove a variação na propriedade de expansão térmica (coeficiente de expansão linear) do filme cermeto. Para compatibilizar o coeficiente de expansão térmica do eletrólito (YSZ) com o do coletor de corrente (níquel) desenha-se um eletrodo FGM onde nas camadas próximas ao eletrólito há maior teor de YSZ e na camada mais externa maior teor de Ni. Entretanto, a variação do teor de níquel causa variações nas propriedades de condução elétrica e isso também deve ser levado em consideração.

2.8 Processos de fabricação de anodo

O método tradicional de fabricação de anodo na forma de cermeto de Ni-YSZ consiste em fazer mistura física do pó de NiO e YSZ em um fluido que pode ser um álcool ou glicerol, seguido de deposição sobre o eletrólito e queimar a temperatura de aproximadamente 1400°C. A segunda etapa é a redução onde o eletrodo é colocado em atmosfera redutora para que o NiO seja convertido em Ni metálico. O grupo da Dinamarca, liderado pelo pesquisador Mogensen, utiliza-se da técnica tradicional de fabricação de cermeto misturando o pó de NiO (distribuição bimodal em 0.4 e 1 μm) e YSZ (0.4 μm) em uma barbotina à base de etanol e dispersante. A barbotina é depositada sobre o eletrólito pela técnica de jato de suspensão [24]. O anodo é sintetizado e reduzido durante a etapa de aquecimento da célula até a temperatura de operação.

Outra vertente segue o método de fabricar um filme de YSZ poroso e incorpora o metal em uma segunda etapa [20]. Para o grupo da Pensilvânia, o filme YSZ poroso é fabricado a partir de fibras de zirconia pura com aproximadamente 75% de poros ou mistura dessas fibras com pó de YSZ (dopado com 8% Y_2O_3). As fibras ou mistura de pó e fibra são dispersos em glicerina e depositadas sobre eletrólito e calcinada por 2 horas a 1550 °C. Após a adição do cátodo, o anodo de YSZ poroso é impregnado com solução aquosa de $\text{Ni}(\text{NO})_3$ seguido de calcinação por 2 horas a 950 °C [20]. Após a adição de metal pode-se ainda fazer a impregnação com $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ seguida de calcinação a 500 °C com intuito de formar CeO_2 . Recentemente, grupo liderado por Gorte [21-22], vem utilizando uma dupla colagem de fita para formar primeiramente uma camada de YSZ com formadores de poro sobre a qual é depositada a segunda camada de YSZ, sem formadores de poro, para formar o eletrólito. O formador de poro utilizado são o PMMA (polimetil metacrilato) e grafite.

Na literatura é possível encontrar outros trabalhos com diferentes técnicas de deposição de camadas, entretanto pouco desses trabalhos chegaram a teste de performance com uma pilha experimental e por isso não foram citados aqui. Os principais processos estão sumarizadas na tabela 2.2.

Tabela 2.2 Principais grupos de pesquisa e síntese dos processos de fabricação do sanduíche eletrólito anodo

Referencia		[20]	[21] , [22]	[23] , [24]
Pesquisador		Gorte, 1999	Gorte, 2004	Mogensen, 2000
Eletrólito	material	YSZ _T *	YSZ _T	YSZ _T
	espessura	230 μm	60 μm	160 μm
	processamento	Colagem de fita	Dupla Colagem de fita	Colagem de fita
	Condições Sinter.	1550 °C	1550 °C	1350 °C/8h
Anodo	material	YSZ _T + YSZ _p **	YSZ _T (30%)+ PMMA ou Grafite (70%)	NiO (47Wt%) + YSZ _T
	Tamanho de partícula	-	-	NiO (0.4 μm e 1 μm na razão de volume 6:1) YSZ (0.4 μm)
	Espessura	(espesso)	600-400 μm	50 μm (após três camadas)
	processamento	Deposição c/ glicerina. Impregnação c/ Ni(NO) ₃ . Impregnação c/ Ce(NO ₃) ₃ .	Dupla colagem de fita, c/ formador de poro. Impregnação c/ Ce(NO ₃) ₃ seguido de impregnação com Cu(NO ₃) ₂	Jato de suspensão (são realizados vários ciclos, deposição de camadas e queima)
	Condições de Sinter., de calcinação	1550 °C/2h, 950 °C/2h, 900 °C	1550 °C/4h, 500 °C/2h, na temperatura de teste da célula unitária.	1100-1300 °C/8h

* YSZ_T = ZrO₂ dopado com 8% de Y₂O₃, marca Tosoh, nome comercial TZ-8Y

** YSZ_p = fibra de zirconia pura, com 75% de porosidade, marca Zircar, tipo FB

2.9 Viscosidade de suspensões cerâmicas

A avaliação da viscosidade em suspensões será discutida baseando-se em modelos para suspensões concentradas, cuja fração em volume de sólidos supera os 15% ($\varphi=0.15$). Para a viscosidade, há dois modelos que descrevem o efeito do teor de sólidos na suspensão. O modelo proposto por Mooney [25]:

$$\eta_r = \exp\left(\frac{2,5\varphi}{1-K\varphi}\right) \quad (2.20)$$

onde η_r é a viscosidade relativa dada pela divisão da viscosidade da suspensão pela viscosidade do meio; φ é a fração em volume de sólidos e K é uma constante. E o modelo proposto por Dougher-Krieger [26]:

$$\eta_r = \exp\left(1 - K\varphi\right)^{\frac{[\eta]}{K}} \quad (2.21)$$

onde $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca. O parâmetro K foi relacionado com o inverso da concentração máxima de sólidos que a suspensão pode suportar, $K=1/\varphi_{\max}$, de modo a validar tais equações, na condição de contorno onde a viscosidade é infinita, $\varphi = \varphi_{\max}$. A viscosidade infinita é alcançada na concentração máxima de sólidos (φ_{\max}) onde as partículas estão em contato uma com as outras dentro de um empacotamento e por isso são impedidas de movimentarem-se. O parâmetro φ_{\max} pode ser entendido como sendo a fração de sólidos que gera o empacotamento de esferas de mesmo tamanho em vários arranjos que vão desde o cúbico simples ($\varphi_{\max} = 0,52$) até o arranjo hexagonal compacto ($\varphi_{\max} = 0,74$). Mas tarde, outros autores, estenderam o entendimento do parâmetro φ_{\max} para empacotamento de uma distribuição contínua de tamanho de esferas seguindo os modelos de empacotamento de Andreasen e Alfred.

Por essas relações, percebe-se que a viscosidade das suspensões depende apenas de dois fatores: a concentração de sólidos (φ) e o teor máximo de partículas que o fluido pode suportar (φ_{\max}). A princípio, qualquer parâmetro que afete um desses dois fatores pode ser discutido pela medida de viscosidade. O φ_{\max} é igual ao empacotamento máximo de partículas na

suspensão e é função de fatores tais como tamanho de partícula, distribuição de tamanho de partícula, forma da partícula e rugosidade superficial da partícula [27, 31]. É possível avaliar empacotamento de partículas por meio da viscosidade desde que o sistema esteja defloculado. Quanto mais eficiente o empacotamento menor é a porosidade. Assim, para um mesmo volume de

Sistemas floculados são aqueles que apresentam flocos (agrupamento de partículas unidas por forças de Van der Waals) ao invés de partículas. Comparação entre sistemas floculados, pode ser realizado discutindo o valor de viscosidade em relação ao estado de aglomeração (número de partículas que participam de cada flóculo). Por exemplo, quando o pó previamente disperso na suspensão inicia um processo de floculação de partículas ocorre o aprisionamento de líquido nos interstícios do aglomerado fazendo com que uma menor fração de líquido fique disponível para o sistema, e como consequência, ocorre o aumento da viscosidade pelo aumento da fração de sólidos. Não é uma maneira segura discutir o estado de aglomeração pelo parâmetro $\varphi_{máx}$, em sistema floculado, pois este pode altera-se com a fração em volume de sólido como já foi observado anteriormente [28]. Além disso, não há regras claras para o empacotamento de flocos, porém sabe-se que é sempre menor do que o empacotamento de partículas esféricas devido a fatores tais como: baixo empacotamento dentro do floco e maior rugosidade superficial. Portanto, o estado de aglomeração pode ser seguramente discutido através da alteração da fração em volume de sólidos, φ .

A tixotropia é o fenômeno da dependência da viscosidade com o tempo e consiste na redução da viscosidade aparente com o tempo de aplicação de uma taxa de cisalhamento constante. Quando suspensões que apresentam comportamento “shear thinning” apresentam o comportamento tixotropico, o fenômeno de tixotropia pode ser entendido como a quebra de aglomerados fracos [29], com o tempo de aplicação da taxa de cisalhamento.

2.10 Modelos de empacotamento de partículas

Muitas cerâmicas são produzidas a partir de uma distribuição contínua de tamanho de partícula entre um valor máximo e um valor mínimo, ditos limites da distribuição. Essa situação é mais real do que assumir que as partículas são monodispersas, ou seja, o conjunto de partículas existe sobre um único valor de tamanho. A maneira como essas partículas preenchem o espaço é dita de empacotamento. O estudo teórico do empacotamento de partículas pode ser realizado por uma abordagem discreta (considerando tamanho discreto de partícula ou distribuição log normal) e por uma abordagem contínua (considerando distribuição contínua do tamanho de partícula). Os modelos que descrevem o empacotamento baseiam-se na consideração que as partículas são esferas perfeitas.

Nos modelos de empacotamento de partículas discretas, considera-se que há no mínimo dois tamanhos de partículas e que as partículas pequenas estão distribuídas nos interstícios do empacotamento das partículas grandes [30]. Nessa abordagem, o modelo de empacotamento mais consistente é o modelo de Furnas que algumas vezes é também chamado de modelo de Westman e Hugill. A equação para a curva cumulativa para o modelo de Furnas [31] é

$$\frac{CPFT}{100} = \left(\frac{D^{Log(r-Dr)} - D_S^{Log(r-Dr)}}{D_L^{Log(r-Dr)} - D_S^{Log(r-Dr)}} \right) \quad (2.22)$$

onde: CPFT = percentual acumulado menor que D

D = tamanho (diâmetro) da partícula

D_S = diâmetro da menor partícula na distribuição

D_L = diâmetro da maior partícula na distribuição

Dr = relação dos diâmetros de duas peneiras consecutivas

r = relação entre a quantidade de partículas sobre uma peneira e quantidade de partículas sobre a peneira menor mais próxima.

Nos modelos de empacotamento considerando a abordagem contínua, o modelo mais consistente foi proposto por Andreasen [32] em 1930 e é

conhecido por Modelo de Andreasen. Andreasen considerou a distribuição contínua do tamanho de partículas (diâmetros), ou seja, que em um material particulado havia a presença de todos os tamanhos de partículas em uma determinada fração. O empacotamento de partícula considera que em torno de duas partículas específicas com diâmetros muito diferentes há condições de similaridade. Isto é, a “imagem da granulação” de ambos os ambientes deve ser a mesma, como se fotografias das vizinhanças de cada uma das partículas fossem a mesma em todo o sistema de partícula. Esta condição de similaridade define a distribuição de empacotamento de partículas em termos de uma lei de potência [32]:

$$\frac{CPFT}{100} = \left(\frac{D}{D_L} \right)^q \quad (2.23)$$

onde: CPFT = percentual acumulado menor que D.

D = tamanho (diâmetro) da partícula

D_L = diâmetro da maior partícula na distribuição

q = módulo ou coeficiente da distribuição

A equação 2.23 gera uma reta ao representar-se graficamente CPFT vs. D em escala log-log., o que indica uma progressão geométrica. Dinger e Funk [33] observaram que no modelo generalizado de Furnas, a quantidade de partículas finas de diâmetros distintos formam uma progressão geométrica. Diante desta análise provaram que os modelos de Andreasen e Furnas convergem matematicamente na equação abaixo representada:

$$\frac{CPFT}{100} = \left(\frac{D^q - D_S^q}{D_L^q - D_S^q} \right) \quad (2.24)$$

onde: CPFT = percentual acumulado menor que D.

D = tamanho (diâmetro) da partícula

D_S = diâmetro da menor partícula na distribuição

D_L = diâmetro da maior partícula na distribuição

q = módulo ou coeficiente da distribuição

A equação 2.24, conhecida como modelo de Alfred, mostra que os modelos de Furnas e Andreasen podem ser encarados com duas formas distintas de se expressar uma mesma coisa.

Na experimentação de Andreasen, foi observado que o expoente q deve ter valor entre 0,33-0,5 para haver empacotamento na prática. Estudos posteriores realizados por Dinger e Funk [34] mostraram, através de simulação computacional, que o expoente $q = 0,37$ é o que propicia a máxima densidade de empacotamento.

Sobarzo et. al. [31] concluíram por experimentação que a eficiência de empacotamento resultante das diversas distribuições de máxima densidade estudadas seguem a seqüência: Alfred>Andreasen> Furnas

2.11 Requisitos da suspensão para obter filmes de cerâmica técnica livre de defeitos

Filme cerâmico granular obtido pela deposição de uma suspensão tem como geração de defeitos, o gradiente de tensão durante a secagem [37]. O valor da tensão superficial é alterado com a evaporação de solvente pois a cada valor de teor de sólidos está relacionado a um valor de tensão superficial. Na deposição o teor de sólidos da camada recém depositada é igual ao teor de sólidos da suspensão. À medida que o solvente é evaporado, o teor de sólidos aumenta até igualar-se ao valor um, situação em que o processo de secagem encerrou. Suspensões com alto teor de sólido relaciona-se a um menor volume de solvente a ser eliminado e assim à uma menor variação na tensão superficial. O fenômeno de tixotropia consiste na diminuição da viscosidade com o tempo de aplicação de uma determinada taxa de cisalhamento constante. Quando a suspensão está em repouso a viscosidade é elevada e impede a decantação das partículas enquanto que quando a suspensão é aplicada sobre o substrato a viscosidade decai devido a tensão cisalhante imposta pelo jato permitindo assim o fluxo. Efeito semelhante ocorre no caso de um comportamento “shear thinning”, onde a viscosidade decai com aumento da tensão cisalhante seguindo o comportamento não linear.

Para desenvolver suspensões com alto teor de sólido foi promovido a defloculação do pó e estabilização do estado defloculado. Suspensões com alto teor de sólidos são de difícil preparação devido à sedimentação de partículas. Com a defloculação, a velocidade de decantação diminui. A viscosidade do meio também interfere na velocidade de decantação. O aumento da viscosidade diminui a velocidade de decantação. O estado de aglomeração do pó afeta o empacotamento do filme granular gerado. O empacotamento de aglomerados é sempre menor do que o empacotamento de partículas dispersas devido à fatores tais como baixo empacotamento dentro do aglomerado e maior rugosidade superficial.

A estabilização de uma suspensão é o fenômeno de tornar estável o estado desaglomerado. Utiliza-se um aditivo chamado defloculante para promover a dispersão das partículas através de dois mecanismos básicos, impedimento estérico e impedimento eletrostático. O tipo de mecanismo de estabilização depende da natureza do defloculante, sendo normalmente os sais um tipo de defloculante por impedimento eletrostático, as moléculas orgânicas por impedimento estérico e os tensoativos por impedimento eletrostático e estérico. O teor de defloculante que promove a máxima dispersão é avaliado através de experimentos tais como coluna de sedimentação e curva de defloculação.

O fenômeno de tixotropia consiste na diminuição da viscosidade com o tempo de aplicação de uma determinada taxa de cisalhamento constante. O comportamento "shear-thinning" (comportamento não linear da viscosidade com a taxa de cisalhamento) reflete o fenômeno de tixotropia uma vez que a viscosidade decai com a taxa de cisalhamento e a taxa de cisalhamento é dependente do tempo. Desenvolvimento de suspensão com comportamento tixotrópico para filmes cerâmicos tradicionais (esmaltes) pode ser alcançado pela utilização de argila como aditivo. Além de a argila fazer parte da composição final do produto, confere a função de tixotropia na suspensão. Entretanto, suspensões de cerâmicas técnicas devem conter apenas o solvente, aditivos orgânicos que sejam eliminados durante a sinterização, e o pó de alta pureza. É vedado, o uso de contaminantes na suspensão de

cerâmica técnica, especialmente em cerâmicas eletrônicas. O solvente deve ser livre de íons em solução advindos da dissolução de sais contaminantes no solvente. Os orgânicos devem ser compostos de alta pureza e por isso são escolhidos polímeros artificialmente sintetizados. Geralmente a adição de polímero tem a propriedade (função ligante) de conferir resistência mecânica ao filme granular antes da sinterização. Entretanto, a viscosidade do solvente é aumentada pela presença de polímero em solução sendo possível obter, dependendo do nível de concentração, comportamento não linear da viscosidade com a taxa de cisalhamento. Para suspensões de cerâmica técnica, o comportamento “shear thinning” da suspensão advém do uso de polímero em solução.

O requisito necessário para gerar filme livre de defeitos, alto teor de sólido por meio da dispersão de partículas, vai de encontro com a propriedade de o anodo ser poroso para permitir o acesso de reagentes nos RTF (região de tripla fase). A dispersão de partículas conduz a um maior empacotamento do filme granular e a uma diminuição do diâmetro médio dos capilares do filme. Normalmente, para aumentar a porosidade do anodo é utilizado um formador de poro. O formador de poro é uma partícula orgânica empacotada junto com as partículas cerâmicas e extraída por dissolução ou por degradação durante a etapa de queima. A extração do formador de poro deixa uma porosidade interconectada devido aos canais formados durante a eliminação da massa dos orgânicos. A camada ativa para as reações químicas é pouco espessa em relação a toda espessura do anodo, geralmente 30-50 μm de espessura, e assim o formador de poro deve ter tamanho de partícula muito inferior à espessura da camada.

2.12 Considerações preliminares sobre o ensaio de impedância

Qualquer processo que possa ser representado por um circuito RC paralelo, Figura 2.7(A), pode ser estudado por espectroscopia de impedância (IS). Condução iônica é um exemplo de processo representado por circuito RC.

A barreira potencial que o portador de carga tem que vencer para realizar um salto dentro da rede pode ser representado pelo elemento resistor enquanto que as polarizações dos íons da rede, dipolar e eletrônica podem ser representadas pelo elemento capacitor. A condução em interfaces constituída por materiais de diferentes condutividades como, por exemplo, a interface entre grãos e contorno de grão é outro exemplo de processo representado por circuito RC paralelo. A transferência de carga entre a interface pode ser representada pelo elemento resistor enquanto o acúmulo de cargas devido à diferença da condutividade entre as interfaces pode ser representado pelo elemento capacitor. Na física clássica, um material dielétrico real é também representado por um elemento RC paralelo.

O ensaio de espectroscopia de impedância consiste em aplicar uma tensão alternada sobre o sistema em estudo e obter como resposta uma corrente no mesmo instante da aplicação da tensão. O quociente entre o potencial e a corrente é chamado de impedância. A impedância é uma grandeza imaginária e a representação gráfica em plano cartesiano da parte real e imaginária da impedância é conhecido como gráfico de Nyquist, Figura 2.7(B). No diagrama de Nyquist a frequência aumenta da direita para a esquerda.

No instante de aplicação de uma tensão sobre um circuito RC paralelo (RC_p), há uma corrente instantânea de valor máximo que no instante seguinte decai exponencialmente até zero. O tempo necessário para que ocorra esse decaimento é chamado de tempo de relaxação do circuito RC paralelo e é conhecido pela letra tau, ζ_{RC} . O tempo de relaxação é aquele necessário para polarização do material dielétrico, representado pelo elemento capacitor. No experimento de espectroscopia impedância é aplicado uma tensão alternada, em um determinado espectro de frequência. Cada frequência está relacionada a um período que é o tempo no qual a tensão aplicada oscila entre o sentido positivo e negativo. Quando o período é maior que o tempo de relaxação de um determinado processo este será detectado eletricamente. Caso o período seja menor tal processo não será estimulado e assim deixa de contribuir para o espectro de impedância. Desta maneira é possível analisar separadamente

vários processos de polarização que ocorrem em um sistema por meio do ensaio de espectroscopia de impedância. No caso de condutor iônico monocristalino, as faixas de frequência onde cada tipo de polarização associado ao elemento capacitor contribui para a impedância total é visualizado pela dependência da polarização total com a frequência da tensão AC, Figura 2.8. O elemento resistivo do condutor iônico monocristalino é associado ao salto iônico por difusão. Assim, o processo cujo tempo de relaxação que é dado por $\zeta_{RC}=RC$, deixará de contribuir para a impedância quando a frequência do ensaio for maior do que $f > 1/\zeta_{RC}$.

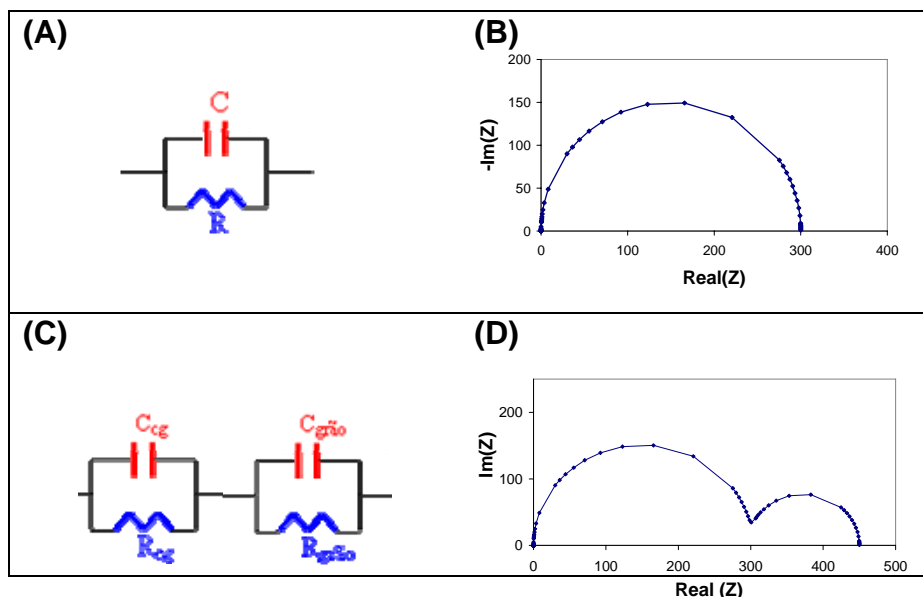


Figura 2.7 (A) Circuito RC_{paralelo} e o (B) respectivo gráfico de Nyquist; (C) dois circuitos RC_{paralelo} ligados em série e o (D) respectivo gráfico de Nyquist.

A representação da impedância de um policristal condutor iônico por meio de gráfico de Nyquist apresenta vários semicírculos cada um relacionado a um processo. A exemplificação desse fato será feito durante todo o prosseguir desse trabalho. Ver-se-á que há dois processos de condução na zirconia policristalina (sistema multiprocesso) e por isso a zirconia responde

com dois semicírculos simples, Figura 2.7(D). Esses dois processos podem ser representados por dois circuitos RC paralelos ligados em serie, Figura 2.7(C).

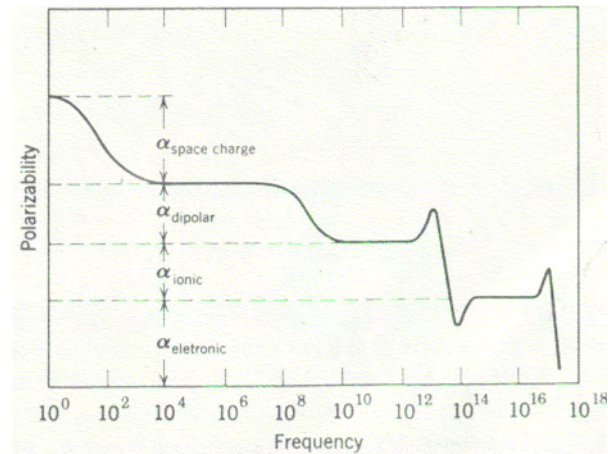


Figura 2.8 Dependência da polarização total com a frequência [35].

A tensão escolhida para o ensaio deve ser em um valor maior que a tensão necessária para ativar os processos que estão sendo analisados no ensaio de espectroscopia de impedância.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo é apresentada a metodologia adotada para preparações de pós, de suspensões, de filmes de cermeto FGM e a metodologia experimental de caracterização. As etapas que compuseram o desenvolvimento do trabalho são mostradas no fluxograma da Figura 3.1. O desenvolvimento da suspensão teve por objetivo gerar filmes livre de defeitos e de ajustar as propriedades reológica da suspensão ao processo de deposição a jato. O desenvolvimento da suspensão consumiu duas etapas deste trabalho. Na primeira etapa, houve a preparação do pó e desenvolvimento do veículo. A preparação do pó compreende o ajuste da estrutura cristalina do NiO, do tamanho de partícula do NiO, e preparar a mistura dos pós NiO e ZrO₂. O veículo é o conjunto do solvente e demais orgânicos. O desenvolvimento de veículo foi feito mediante seleção de orgânicos e medidas reológicas. Na segunda etapa, houve a mistura do veículo com a mistura de pós e a correspondente caracterização reológica.

A terceira etapa da experimentação consistiu em preparar os filmes FGM e realizar a caracterização elétrica por meio de impedância eletroquímica e a caracterização morfológica por meio da análise microestrutural.

3.1 Matérias primas e preparação de amostras

3.1.1 Matérias primas e preparação do pó de NiO

O material particulado de partida utilizado nesse trabalho foi o (Y₂O₃)_{0.8}(ZrO₂)_{0.92} (8-YSZ, Tosoh) e NiSO₄ (NGK). No cermeto o YSZ é o material condutor de íons oxigênio e o material NiSO₄ representando o pó de partida para obtenção de NiO com controle de granulometria. O sulfato de níquel foi submetido tratamento térmico de 1000°C por 5h para obtenção do óxido de níquel. O grande tempo de tratamento foi escolhido para garantir que todo o pó da batelada (~60g) preparada sofresse a decomposição. Após o

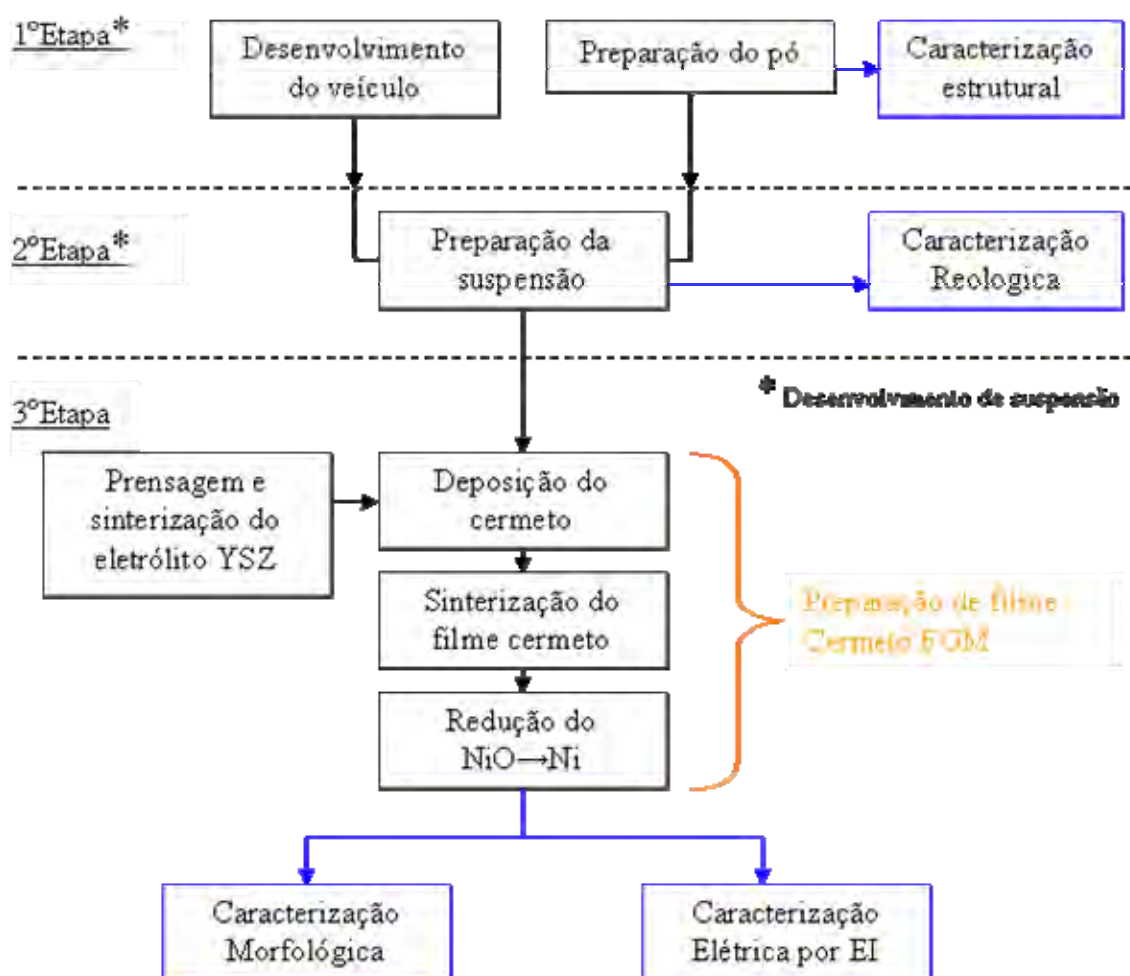


Figura 3.1 Fluxograma das etapas do procedimento experimental

tratamento térmico o pó de NiO apresentou-se agregado e por este motivo foi realizado moagem a seco para promover desaglomeração. Utilizou-se frasco de PEHD, bolas de zircônia 0,5 mm como meio de moagem e polietilenoglicol como aditivo de moagem. A relação pó massa das bolas foi de 1:10, e o tempo de moagem foi de 3 horas.

O pó dos materiais empregados nessa dissertação foi caracterizado estruturalmente por Difração de Raios-X (DRX Siemens, $\lambda = 1,54\text{\AA}$) e caracterizado quanto ao tamanho de partícula pela técnica de sedimentação utilizando Horiba. O pó utilizado nos ensaios de difração de raios x foi colocado sobre o porta-amostra de maneira a não orientar as partículas. O pó para análise de tamanho de partícula foi primeiramente disperso em álcool

isopropílico e a suspensão submetida a ultra-som por 1 min; foi adicionado uma gota de defloculante (fosfato ester) e a suspensão mantida sob agitação magnética; a suspensão foi submetida por uma segunda vez ao ultra-som por 1min seguida de agitação magnética até que a temperatura alcance os 30 °C que é a temperatura escolhida para o ensaio. O becker contendo a amostra sob agitação magnética foi colocado em uma bacia com água para aumentar a velocidade de resfriamento e logo que alcançasse os 30 °C foi levado imediatamente ao porta amostra para medida no equipamento.

Os materiais, empregados como veículo, foram selecionados em função de parâmetros (tensão superficial, pressão de vapor etc) que serão discutidos no capítulo posterior. Após a seleção baseada em fundamentos teóricos, os materiais empregados na suspensão foram os listados na Tabela 3.1. Utilizou-se o polímero, função ligante, com três diferentes faixas de distribuição de pesos moleculares.

Tabela 3.1 Componentes empregados como veículo

Função na suspensão	Componente	Fornecedor
Solvente	Álcool terpênico	Campestre
Ligante	Polivinil Butirol, PVB (a) 70×10^3 - 100×10^3 (b) 90×10^3 - 120×10^3 (c) 170×10^3 - 250×10^3 ,	Aldrich Aldrich MONSANTO
Dispersante	2-etilhexanol fosfato, PE	Hunstman
Plastificante	Butilftalato de benzila, BBP	Aldrich

3.1.2 Preparação da mistura de pó para uso em suspensão

O NiO obtido após a calcinação do sulfato apresentou elevado grau de agregação que foi reduzido através de moagem a seco. Essa moagem foi realizada antes de misturá-lo ao YSZ. A moagem foi realizada em jarro de HDPE (polietileno de alta densidade) de 120 mL com relação bolas/massa de pó igual a 10:1, e com esferas de zirconia como meio de moagem. A moagem

a seco foi conduzido com o adição de etilenoglicol ao meio de moagem contida dentro do jarro antes de acionar-se o pó. Esse procedimento garante o recobrimento das bolas de moagem com o etilenoglicol e impede que o pó se aglomere sobre a esfera de zircônia devido atração eletrostática do pó com a superfície da esfera. Antes da adição do pó ao jarro de moagem, o pó foi moído em almofariz e em seguida selecionado por uma peneira com malha que permite a passagem de partículas de diâmetro inferior a 650 μm . A moagem foi realizada por 3 horas sob uma determinada rotação.

A mistura dos pó NiO e YSZ foi realizada de acordo com o seguinte procedimento: (a) pesagem dos pós em separado sendo que a porcentagem da fração em massa NiO/YSZ foi calculada considerando que a fração em volume Ni/YSZ após a redução do NiO fosse igual a 10/90, 20/80, 30/70, 60/40; (b) mistura dos pós manualmente e (c) mistura a seco em moinho de bolas por 3 horas. A mistura foi realizada nas mesmas condições da moagem para redução do tamanho de partícula do NiO, porém, nenhuma alteração significativa da distribuição do tamanho de partículas do pó de NiO e YSZ ocorreu.

3.1.3 Preparação do Veículo e da suspensão

O veículo foi preparado dissolvendo-se o PVB (5-10% em peso de solvente) em álcool sob agitação magnética por 12 horas. Após a dissolução do polímero, foi adicionado o plastificante (PPB em 4%) e o defloculante (PE em 0,7% ou 1,2%). Ambos já estavam na forma de solução e foram adicionados diretamente sobre a solução polimérica.

A suspensão foi preparada adicionando-se 60% em massa da mistura NiO-YSZ ao veículo dentro de um jarro de HDPE e com bolas de zircônia. Deixou-se no moinho de bolas por 1,5 horas para ocorrer à dispersão das partículas por mecanismo de quebra mecânica dos aglomerados e estabilização do estado desaglomerado por meio do impedimento estérico das moléculas de defloculante adsorvidas na superfície das partículas. Os mecanismos de estabilização de suspensão estão devidamente descritos na referencia [36]. O fosfato ester é uma molécula ativa (tensoativo) cuja parte polar (região que contém o elemento fósforo) adsorve-se sobre a superfície da

partícula impedido a aproximação entre partículas devido ao impedimento estérico imposta pela longa região não polar da molécula.

A suspensão do eletrodo comercial da empresa FCM (Fuel Cell Materials) foi preparada utilizando veículo comercial.

3.1.4 Preparação da meia célula com eletrodos FGM e dispositivo de redução do NiO

O procedimento aqui descrito refere-se à terceira etapa do fluxograma da Figura 3.1. O termo meia célula é empregado no sentido de que os dois eletrodos são idênticos. O eletrólito de YSZ é preparado por prensagem uniaxial de pó de YSZ granulado com 2% em peso de PVB. Todas as porcentagens expressas nesse trabalho serão porcentagens em peso. Caso seja porcentagem em volume, virá com a indicação %v. As pastilhas YSZ com 13.6 mm de diâmetro foram sinterizadas ao ar seguindo o programa de queima da Figura 3.2(A).

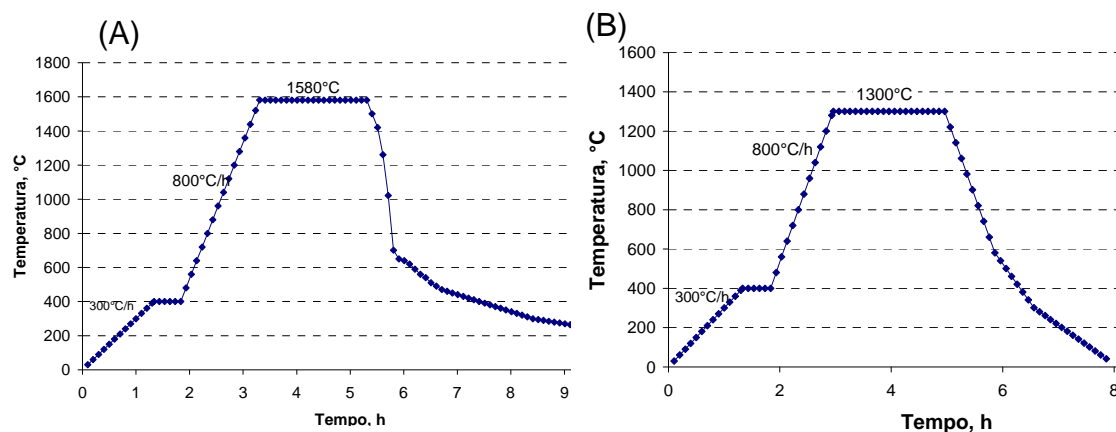


Figura 3.2: Curvas de aquecimento e resfriamento do forno para (A) queima de eletrólito (B) queima dos eletrodos

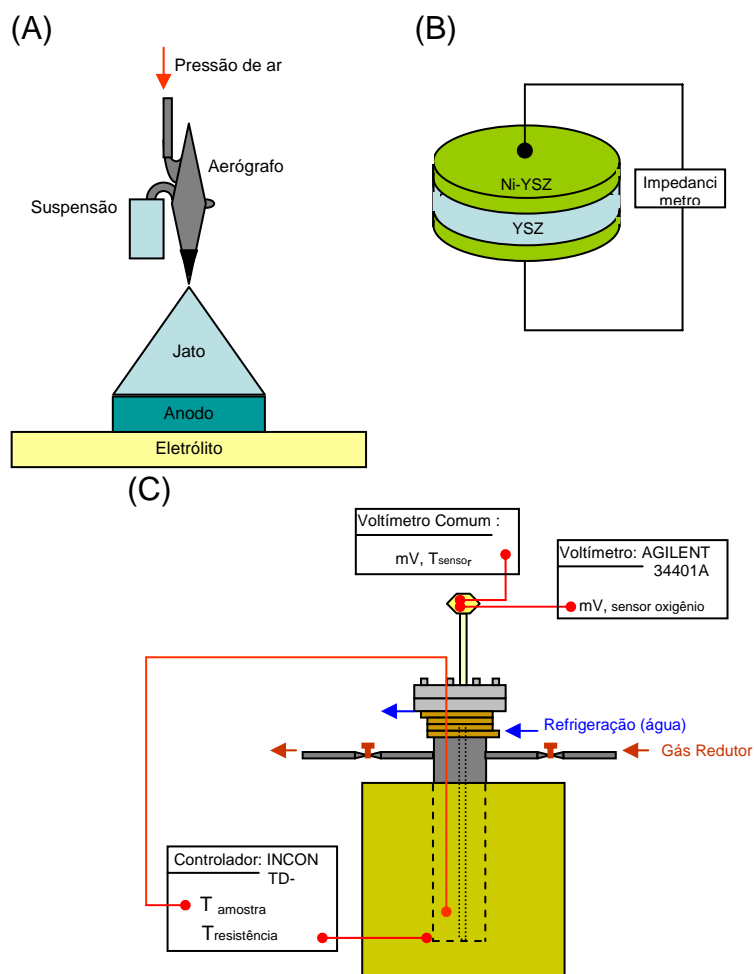


Figura 3.3 (A) Esquema de deposição a jato (B) amostra para medida de impedância (C) Forno tubular vertical utilizado para redução do óxido de níquel

Tabela 3.2 Estrutura FGM dos eletrodos

amostra	Composição da n ^o essima camada (% volume) do eletrodo			
	1 ^o e 2 ^o	3 ^o e 4 ^o	5 ^o e 6 ^o	7 ^o e 8 ^o
Ni-1236	90YSZ-10Ni	80YSZ-20Ni	70YSZ-30Ni	40YSZ-60Ni
Ni-36	70YSZ-30Ni	70YSZ-30Ni	40YSZ-60Ni	40YSZ-60Ni
FCM	40YSZ-60Ni	40YSZ-60Ni	40YSZ-60Ni	40YSZ-60Ni

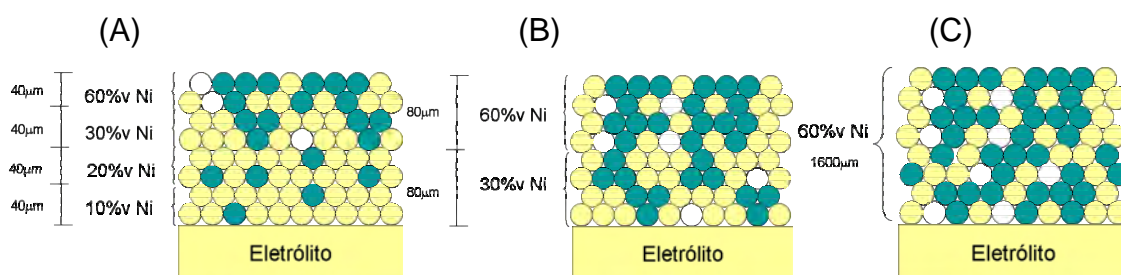


Figura 3.4 Esquemas de composição e espessura das camadas de eletrodo (A) Ni-1236 (B) Ni-36 e (C) FCM

A deposição do eletrodo de cermeto sob o eletrólito foi feita com jato de suspensão, Figura 3.3(A), utilizando-se aerógrafo de ar comprimido. Foi empregado ataque vertical do jato ao substrato, como esquematizado na Figura 3.3(A). Foi empregado 50 Psi de ar comprimido para gerar o jato, uma distância de 15 cm entre o bico e o alvo e jateamento estático. Foram depositadas oito camadas de cermeto em ambos os lados do eletrólito. A estrutura do eletrodo FGM em oito camadas está sumarizada na Tabela 3.2. Em experimentos anteriores, foi estabelecido que o completo recobrimento da superfície era alcançado com duas camadas. Como em uma das estruturas FGM propostas havia quatro composições distintas ficou estabelecido a necessidade de eletrodo pintado em oito camadas. A outra estrutura FGM e o eletrodo comercial FCM também foram fabricadas com oito camadas para garantir que todos os eletrodos tivessem a mesma espessura média, eliminando assim o fator espessura como uma variável na análise do espectro de impedância. A formação do eletrodo ocorre pela deposição a jato da suspensão e posterior secagem de cada camada em estufa a 100 °C. A aplicação das camadas foi realizada em intervalos de tempo para que a camada anterior esteja completamente seca. As meias células foram submetidas à queima a 1300°C seguindo a curva de aquecimento e resfriamento do forno da Figura 3.2 (B). O patamar de queima a 400 °C foi assim selecionado, pois a temperatura de decomposição do ligante (PVB) ocorre sobre a faixa de 350-450 °C com maior perda de massa a 400 °C. Durante o patamar de 1300 °C ocorre a sinterização das partículas do cermeto. Ocorre a formação de pescoço entre as partículas e áreas isoladas de densificação, restando assim grande porosidade

residual. Ocorre também a aderência do filme cermeto ao eletrólito de YSZ pois na interface cermeto/eletrólito há o movimento de massa das partículas, por difusão, em direção ao eletrólito no sentido de diminuir a área de eletrólito e superfície de partícula exposta ao ar. Após a aplicação das oito camadas e sinterização a espessura média dos eletrodos com as oito camadas foi de 250 μm . A medida da espessura dos eletrodos foi realizada pela diferença de espessura do eletrólito e da meia célula utilizando-se um micrômetro.

Após a queima dos eletrodos, o óxido de níquel foi reduzido a níquel metálico utilizando-se forno tubular, Figura 3.3(C), com fluxo de gás redutor. O ambiente redutor foi criado pelo fluxo de gás redutor (4% H_2 - 96% Ar) e a pressão parcial de oxigênio foi monitorada por meio de um sensor de zirconia. As meias células foram aquecidas até a temperatura de redução. A redução foi realizada a 800°C. Depois de atingida a temperatura de redução, a pressão parcial de oxigênio foi reduzida para 10^{-20} atm. As amostras foram mantidas por 15 min na temperatura de redução e após esse tempo foram resfriadas junto com o forno sob atmosfera redutora de 10^{-20} atm.

3.2 Caracterização reológica das suspensões

As medidas reológicas foram realizadas utilizando-se viscosímetro computadorizado HAAKE VT-550, sensor PK-100. O volume de suspensão utilizado em cada medida foi de 1,5 mL. A caracterização reológica consiste em obter o perfil da viscosidade em função da taxa de cisalhamento.

O dispositivo de medida tem a configuração placa-cone, Figura 3.5(A), onde o cone aplica uma velocidade de cisalhamento sobre o fluido e a tensão imposta pelo fluido é detectada pelo sensor e com o valor desses dois parâmetros a viscosidade é calculada. A medida reológica seguiu o seguinte programa de medição, Figura 3.5(B): curva de fluxo ascendente (aplicação de taxa de cisalhamento de 0 a 3000 s^{-1}), patamar de 30 s à taxa de cisalhamento de 3000 s^{-1} seguida de curva descendente (taxa de cisalhamento de 3000 a 0 s^{-1}). O comportamento “shear thinning” é caracterizado pela queda não linear da viscosidade com a taxa de cisalhamento. A tixotropia pode ser avaliada pela área de histerese entre as curvas ascendente e descendente. Este procedimento

não mede um valor absoluto de tixotropia, mas sim um valor que serve para comparar o grau de tixotropia entre amostras, desde que tenham sido medidas sob as mesmas condições.

O estado de aglomeração das partículas na suspensão afeta a viscosidade no sentido que o estado desaglomerado caracteriza-se por baixa viscosidade. O teor ideal de dispersante em suspensões com alto teor de sólidos pode ser avaliado por meio de uma curva de defloculação. A curva de defloculação consiste em obter graficamente a variação da viscosidade de uma suspensão com a concentração de dispersante sendo o ponto de menor viscosidade o ponto ideal de dispersante. A curva de defloculação é válida para uma suspensão com valor fixo de teor de sólidos e de composição de mistura de pós distintos.

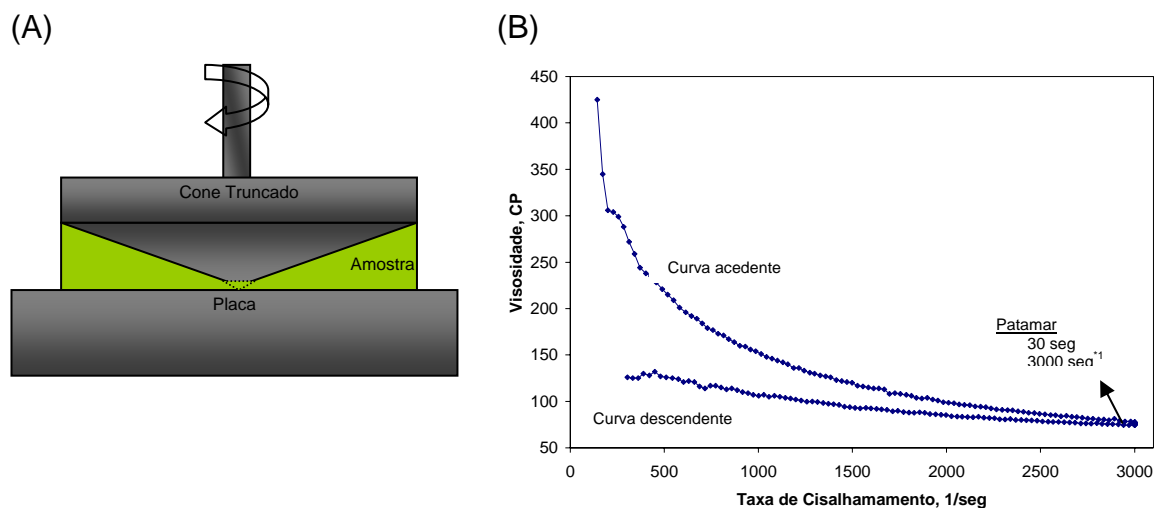


Figura 3.5: (A) dispositivo de medida (B) gráfico de leitura

A curva de defloculação consiste da representação gráfica da viscosidade mínima da suspensão versus o teor de defloculante. O procedimento adotado para obter a curva de defloculação foi o seguinte: em um frasco de HDPE contendo o meio de moagem e o veículo foi adicionado o pó da mistura NiO/YSZ; a mistura ficou no moinho vibratório por 0,5 hora; gotas de dispersante (defloculante) foi adicionado ao frasco e a massa de dispersante adicionada foi medida por meio de uma balança zerada contendo o

frasco; após cada adição de dispersante a suspensão ficou no moinho por 0,5 hora e imediatamente após a viscosidade da suspensão foi medida; o valor em massa de suspensão utilizada em cada medida foi descontado do valor de suspensão contida dentro do jarro de maneira que a relação de dispersante/pó calculada para cada ponto do gráfico não tivesse o valor maior que o real.

3.3 Caracterização elétrica

A caracterização elétrica das amostras foi realizada por espectroscopia de impedância (EI) utilizando-se os equipamentos do modelo Sorlatron Analytical 1260 e modelo HP4192A. O equipamento Sorlatron permite a investigação em baixa frequência (na faixa de 10MHz a 0,01Hz) enquanto o equipamento HP permite a investigação em uma faixa mais restrita de frequência entre 13MHz a 5Hz. Os espectros obtidos pelo equipamento HP podem ter um circuito equivalente ajustado ao seu perfil por meio de métodos não lineares de ajuste. Esse ajuste é feito utilizando o programa computacional SPECT. O estudo da impedância dos eletrodos foi conduzido sob condições experimentais em baixas frequências e altas temperaturas, e em atmosfera redutora. As medidas foram conduzidas em nível de tensão AC de 500mV. Entretanto para avaliação da dependência de determinado semicírculo do espectro de impedância com o nível de tensão, foi selecionados outros níveis de valores a citar, 50mV, 600mV, 700mV e 800mV. O forno utilizado para a medida de impedância é o mesmo da Figura 3.4. O ambiente redutor dentro do forno foi criado pelo fluxo da mistura (4% H₂ – 96% Ar), e a pressão parcial de oxigênio foi mantida a 10⁻²⁰ atm por meio do controle do fluxo durante todo o ensaio.

3.4 Caracterização microestrutural dos eletrodos

A microestrutura dos eletrodos foi caracterizada por microscopia óptica (Olympus BX60M) e por microscopia eletrônica de varredura, MEV, (Zeiss DSM 940^a e Philips XL-30FEG). As amostras para MEV foram fraturadas,

fixadas no porta amostra com cola polimérica, e os contatos elétricos entre a superfície de observação e o porta amostra feito por deposição de tinta de platina usando-se pincel. A fratura ocorreu pela existência de entalhe induzido na amostra. O entalhe foi criado usando-se disco de diamante. O porta amostras foi revestido com filme fino de ouro utilizando-se a técnica de *sputtering*.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo é apresentado os resultados do desenvolvimento de eletrodos compósitos Ni-8YSZ visando a utilização em anodo em CaC. Este ítem será dividido em duas partes seguindo a ordem cronológica do desenrolar do trabalho: desenvolvimento da suspensão e caracterização elétrica e morfológica dos eletrodos obtidos a partir da deposição das suspensões em eletrólitos 8YSZ.

4.1 Desenvolvimento de suspensão

Suspensões da mistura dos pós de YSZ/NiO para fabricação de filme cerâmico técnico (FCT) livre de defeitos que funcione como anodo SOFC foi desenvolvido nessa etapa. Os requisitos para fabricação de suspensão de FCT são os mesmos para fabricação de filmes tradicionais (revestimento): alto teor de sólidos e comportamento reológico tixotrópico da suspensão. Muitos tipos de defeitos em filmes são criados devido ao gradiente de tensão superficial durante a secagem [37]. No filme produzido nesse trabalho a porosidade é totalmente conferida pelo empacotamento de partícula e pela porosidade gerada durante a redução do óxido de níquel. A redução de óxido de níquel cúbico a níquel metálico sofre uma redução teórica de volume da rede cristalina igual a 40%.

4.1.1 Caracterizações das matérias primas e preparação do pó de NiO

A caracterização estrutural do pó de partida está apresentada na Figura 4.1. Os resultados da caracterização física dos pós é apresentada pela Tabela 4.1. O espectro de difração da zircônia dopada (YSZ) apresenta apenas os picos da estrutura cúbica, Figura 4.1 (A). O sulfato de níquel fornecido pela NGK é composto de parte amorfa e parte cristalina, sendo a cristalinidade atribuída à fase sulfato de Níquel, NiSO₄, Figura 4.1(B), identificado como sendo o pico mais intenso do espectro de raios X. A

temperatura de decomposição do sulfato de níquel em atmosfera ambiente é de 848°C [38] e por isso o tratamento térmico selecionado para conversão de sulfato de níquel a óxido de níquel foi de 1000°C por 5 h. Observou-se uma perda ao fogo de 42% em massa sendo que a perda ao fogo deve ser igual a 50% quando tem-se NiSO₄ puro. Essa diferença de perda ao fogo é uma evidencia de que há uma pequena porcentagem em torno de 10% que não é sulfato de níquel. A presença dessa outra fase cristalina está confirmada pelo espectro de difração de raios X com sendo o segundo e terceiro picos atribuídos à outros compostos de enxofre e níquel tal como o NiS₂ e Ni₇S₆. A fase cristalina obtida do tratamento térmico do NiSO₄ foi NiO romboédrico, Figura 4.1(C).

O NiO obtido após a calcinação do sulfato apresentou elevado grau de agregação que foi reduzido através de moagem a seco. Após a moagem, a distribuição de tamanho de partícula do NiO é apresentada pela Figura 4.2 (B).

Tabela 4.1: Caracterização física dos pós de partida

	Sulfato de Níquel	NiO	YSZ
Densidade, g/cm ³	2,8419*	7,0483*	5,90
Área superficial específica, m ² /g	-	-	10,87
Temperatura de fusão, °C	848**	1984	2700

* medida em picnômetro a gás

** temperatura de decomposição em handbook [38]

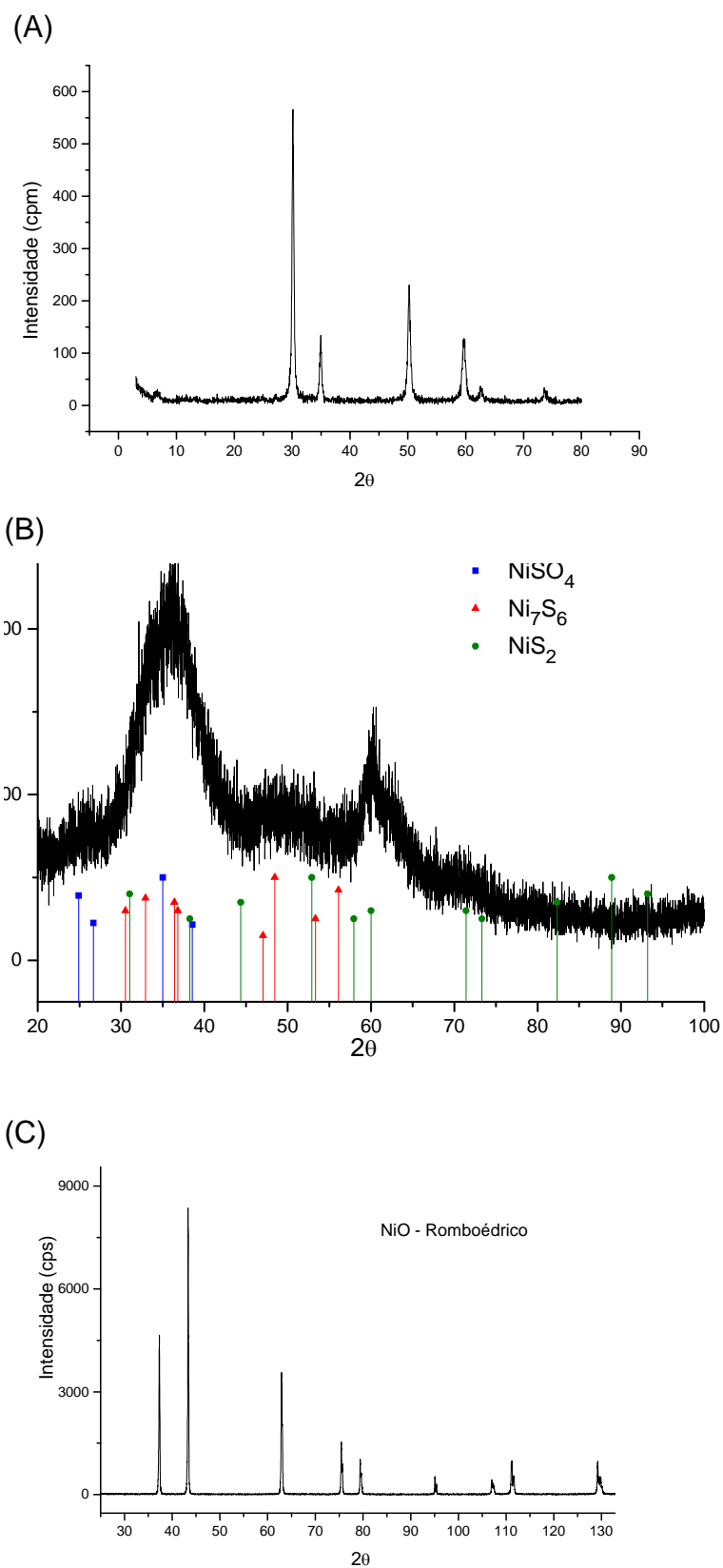


Figura 4.1: Caracterização estrutural dos pós de (A) YSZ, (B) Sulfato de Níquel (C) Óxido de Níquel;

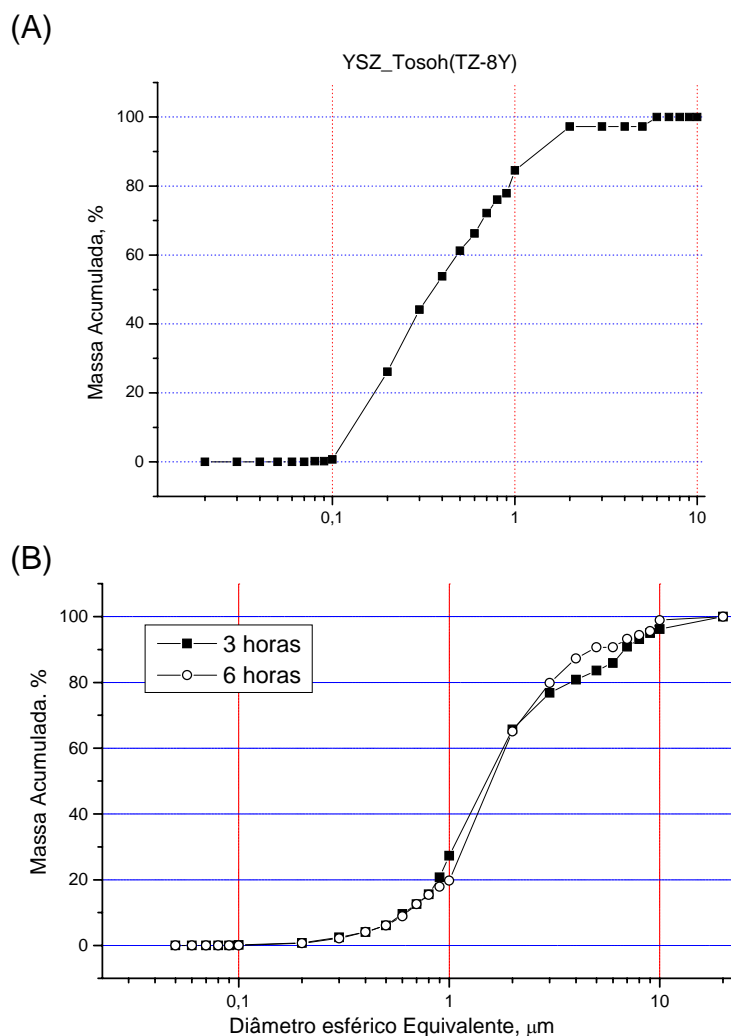


Figura 4.2: Distribuição de tamanho de partícula do pó de (A) YSZ e (B) NiO

4.1.2 Caracterização da mistura de pós de NiO e YSZ: empacotamento de partículas

A mistura foi realizada nas mesmas condições da moagem a seco para redução do tamanho de partícula do NiO, porém, nenhuma alteração significativa da distribuição do tamanho de partículas do pó de NiO e YSZ ocorre. O pó de NiO moído a seco por 3 e 6 horas apresentaram DTP (distribuição de tamanho de partícula) semelhantes, Figura 4.2(B), ou seja, apresentou DTP independente de grandes tempos de moagem. O NiO

previamente moído por 3h para ajuste de tamanho de partícula foi moído por mais 3h no processo de mistura totalizando 6h de moagem. Por isso, nenhuma alteração ocorre da DTP do NiO no processo de mistura. Como a dureza do YSZ é maior que a do NiO espera-se que o YSZ também não apresenta alterações na DTP durante a mistura a seco.

O pó de YSZ e NiO tiveram a distribuição de partícula medidas antes de serem misturados. Entretanto, a distribuição de tamanho de partícula (DTP) das mistura não pode ser avaliada utilizando a técnica de sedimentação pois na lei de Stokes é considerado apenas partículas de um único tipo de material. Assim, a DTP das misturas foi calculada como uma composição das duas distribuições medidas, a do YSZ e a do NiO, antes da mistura. Para efeito desses cálculos, consideraram-se as frações em massa de cada mistura. Esse método de calcular a DTP das misturas YSZ/NiO poderia incorrer em erro caso a distribuição individuais dos matérias YSZ e NiO alterassem-se durante a moagem a seco de homogeneização. Mas isso não ocorre como foi constatado na etapa experimental. A DTP medida para o YSZ e NiO e as DTP calculadas para as mistura podem ser vistas na Figura 4.3(A). O empacotamento de partículas de YSZ e NiO em cada composição do eletrodo FGM pode ser avaliada por meio da DTP de cada mistura.

O empacotamento das partículas depende da distribuição do tamanho de partículas. As DTP das mistura demonstraram estar bem ajustadas ao Modelo de Andreasen, descrito pela equação 2.23. A equação 2.23 gera uma reta quando se representa graficamente CPFT versus D , em escala log-log, onde o expoente q é igual à inclinação da reta. O expoente q é conhecido como modulo da distribuição. O valor do expoente q é obtido pela regressão linear dos pontos do gráfico pelo método dos mínimos quadrados. Na experimentação de Andreasen, foi observado que o expoente q deve ter valor entre 0,33-0,5 para haver empacotamento na prática. Estudos posteriores realizados por Dinger e Funk [34] mostraram, através de simulação computacional, que o expoente $q = 0,37$ é o que propicia a máxima densidade de empacotamento. Quanto maior o valor do expoente em relação a $q = 0,37$

menor é o número de partículas que podem empacotar-se nos interstícios das partículas mais largas.

A representação da DTP de cada mistura pelo modelo de Andreasen pode ser visualizada na Figura 4.3(B). Cada conjunto de pontos teve uma equação de reta ajustada por método dos mínimos quadrados, e os valores da inclinação (q) assim obtidos estão expostos na Figura 4.4. O empacotamento de partículas pode se avaliado por meio do expoente q obtido para cada mistura.

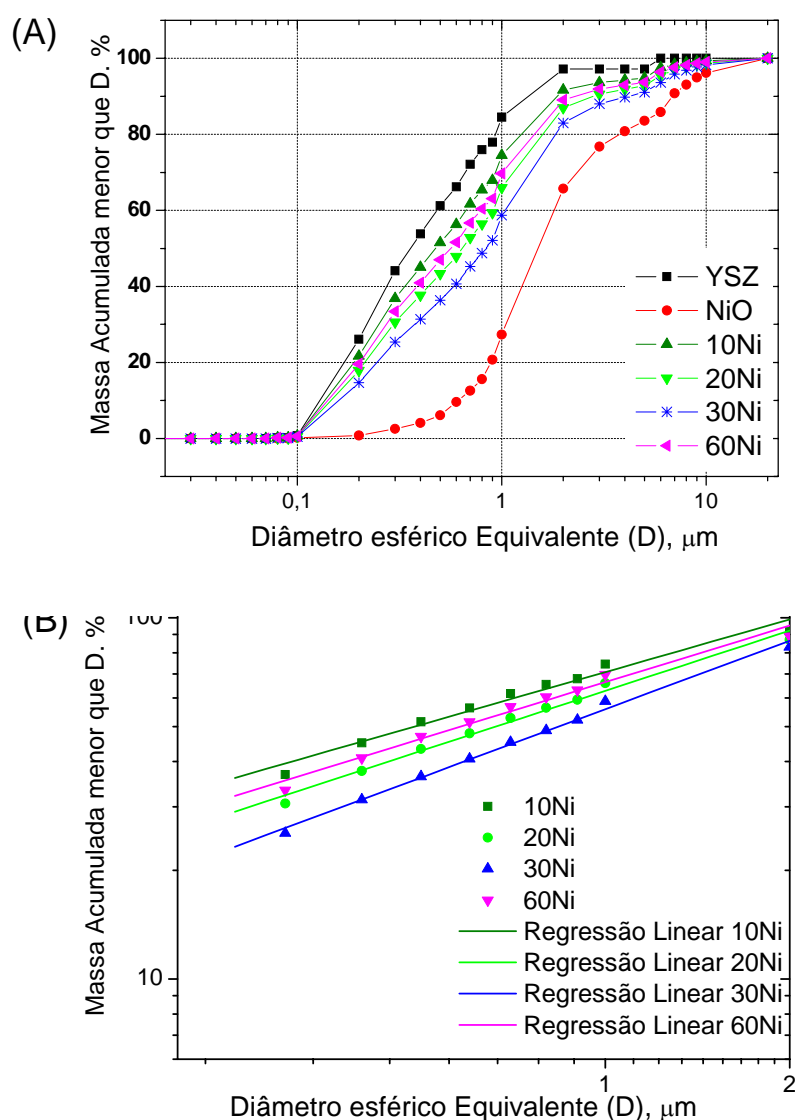


Figura 4.3: (A) Distribuição do tamanho de partícula para os pós iniciais e para as misturas (B) modelo de Andreasen para cada mistura.

Todas as misturas de pós YSZ/NiO possuem valores distantes do $q = 0,37$, o que caracteriza o máximo empacotamento. A mistura com 30%v Ni apresenta valor “ q ” muito maior que 0.37 ,e portanto, espera-se uma maior porosidade para o filme formado por essa mistura do que para as demais. Esta discussão é válida somente se as duas fases (NiO e YSZ) mantiverem-se defloculadas na mistura.

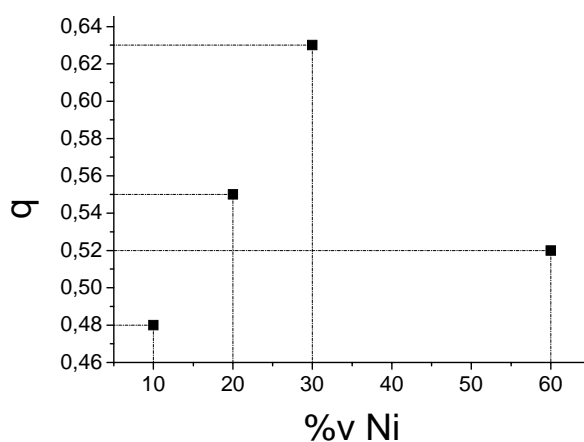


Figura 4.4: Valores dos parâmetros q de cada mistura.

4.1.3 Desenvolvimento de veículo

As características de uma suspensão de pó são determinadas basicamente pelo veículo, pela concentração de sólidos e defloculação das partículas. Ao conjunto de características que o meio de dispersão deve possuir tal como tipo de solvente, tipos e teor de aditivos é atribuído o nome de veículo. O veículo no qual a mistura de pós YSZ/NiO será disperso foi desenvolvido em duas etapas: (a) seleção de solvente e (b) seleção da concentração e tipos de aditivos, isto é, ligante, defloculante e plastificante

Seleção de solvente

As principais questões relacionadas ao solvente é a velocidade de evaporação (volatilidade) e tensão superficial. Alta taxa de secagem é desejável pois permite um rápido processamento. Por outro lado é indesejável pois pode permitir a secagem da suspensão ainda no vaso de processamento tornando-a inadequada para uso. A tensão superficial do solvente exerce regras sobre os defeitos gerados durante a secagem do filme. Durante a secagem, a quantidade de solvente é cada vez menor até formar um filme sobre as partículas. Esse filme tem uma maior curvatura entre as partículas. A região de curvatura está associada à uma força compressiva entre as partículas devido a diferença de pressão entre superfícies curvas. Quanto maior a curvatura maior é a força para modificar o empacotamento das partículas. A curvatura é dependente da tensão superficial do líquido. Quanto maior a tensão superficial maior a curvatura e portanto a força compressiva entre partículas. Observando a Tabela 4.2, vê-se que a água é o solvente com maior tensão superficial e por isso é uma escolha descartada de solvente. Já os solventes orgânicos de maneira geral têm uma menor tensão superficial destacando-se a função orgânica álcool.

Tabela 4.2: Tensão superficial de líquidos em ar [38]

Função Orgânica	Composto	Tensão Superficial, mN/m (25°C)
Álcool	A. Metílico	22,07
	A. Etílico	21,97
	A. Isopropílico	20,93
	Etileno Glicol	47,99
Hidrocarboneto	Xileno	29,76
Cetona	2-Propanona	23,46
Ester	Acetato de n-butila	23,06
Água *	Água *	71,99

* composto inorgânico

A seleção do solvente orgânico é um compromisso entre solubilidade do polímero e volatilidade. A função orgânica álcool foi selecionada como solvente

por atuar como bom solvente para o Polivinil butirol (PVB) com diferentes pesos moleculares. Além disso, em relação aos demais compostos orgânicos, o álcool é o menos agressivo a saúde humana e cujos voláteis exercem menor impacto ambiental. Dentro da função álcool deve-se escolher aquele com baixa pressão de vapor para atender o requisito da suspensão não secar antes do processo de deposição.

Dados de pressão de vapor não foram encontrados na literatura, somente as temperaturas de ebulição. Entretanto, a pressão de vapor está diretamente relacionada com a temperatura de ebulição e a análise da volatilidade será feita por observação de dados de temperatura de ebulição na Tabela 4.3. Dentre os álcoois da tabela, o mais interessante são os glicóis e o álcool Terpênico pois são os relacionados a uma menor maior volatilidade. O álcool Terpênico foi selecionado pois é obtido de fonte renovável, e este é um critério de seleção relacionado à preocupação ambiental. Quanto ao comportamento reológico o álcool Terpênico é um fluido newtoniano com viscosidade igual a 5,83 cP.

Por fim, o solvente orgânico selecionado é de alta pureza. O processo de obtenção do álcool terpênico é livre de contaminantes tipo íons e sais dissolvidos. Há outro ponto contra a utilização de água como solvente: em água a maioria dos sais tem alto K_{ps} , constante de solubilidade. Mesmo água bidestilada possui sais em pequenas concentrações. Seria necessário o uso de osmose reversa para livrar a água de qualquer íon em solução.

Tabela 4.3: Temperaturas de ebulição de diferentes álcoois [38]

Compostos	Temperatura de Ebulição (°C)
Álcool Metílico	65
Álcool Etílico	78,5
Álcool Isopropílico	82,4
Etileno Glicol	198
Propilenoglicol	189
Álcool Terpênico	220

Seleção da concentração e tipo de Polímero

Em trabalho anterior no mesmo grupo de pesquisa [39], foi verificada a necessidade de usar-se polímero (PVB) na formulação da suspensão para gerar filmes livres de defeitos e para conferir maior resistência mecânica ao filme cerâmico granular final. É dito filme cerâmico granular pois o filme após secagem não é denso e constitui-se de empacotamento de partículas ou grânulos. O uso de polímero solúvel no solvente selecionado permite que durante a eliminação de solvente na secagem do filme cerâmico, a viscosidade da solução de polímero eleve-se bruscamente mudando sua consistência de solução para gel. A alta viscosidade da solução de polímero que envolve as partículas impede a formação de defeitos de secagem pois quaisquer forças de constrição sobre o filme são absorvidas como deformação viscoelástica pela solução de polímero. Após a completa eliminação de solvente ficam na camada depositada as partículas empacotadas e o filme polimérico entre elas.

O polímero PVB (polivinil butirol) foi escolhido por ser amplamente utilizado com a função ligante por ceramistas e por ser solúvel em solvente orgânico entre eles o álcool.

O uso de ligante em formulação de suspensão tem como razão principal a formação de filme livre de defeitos, entretanto a concentração utilizada afeta o comportamento reológico do meio. A definição da concentração pode ser feita tendo como base à massa de pó ou a massa de solvente. Ceramistas, tradicionalmente, consideram a concentração de polímero em relação à massa do pó. Assim, o teor de polímero na formulação irá depender do teor de sólidos na suspensão. Caso o teor de sólidos seja alterado o teor de polímero também será e as características reológicas serão completamente diferentes, não só por causa do teor de sólidos mas por causa do teor de polímero. O efeito do teor de polímero sobre a viscosidade da suspensão deve ser considerado.

O efeito da concentração de polímero pode ser visualizado comparando-se os comportamentos reológico entre as Figuras 4.5 (A) e (B). A concentração de polímero está diretamente correlacionada com a viscosidade, quanto maior a concentração, maior a viscosidade. A viscosidade do PVB com menor peso

molecular, o PVB(70-100), está compreendida entre 250-230 cP na concentração de 5% enquanto na concentração de 10% eleva-se para 2000-1000 cP.

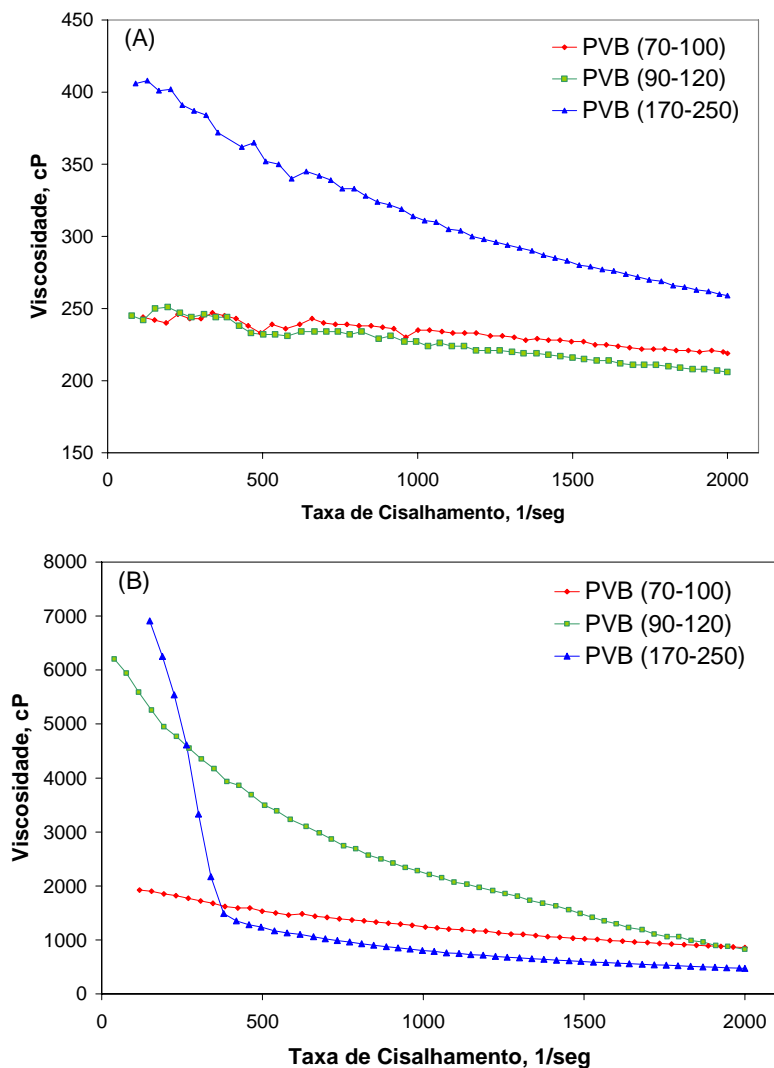


Figura 4.5: Comportamento reológico de suspensões de polímero de diferentes pesos moleculares em álcool terpênico a concentração em massa de solvente (a) 5% e (b) 10% de PVB (% em peso e em relação à massa de solvente)

Outro efeito importante relacionado à concentração é o desenvolvimento de comportamento “shear thinning”. O PVB de médio peso molecular, PVB(90-120), apresenta comportamento linear da viscosidade com a taxa de cisalhamento com de concentração de 5% , Figura 4.5(A), enquanto que com de 10% apresenta um comportamento não-linear, Figura 4.5(B). O surgimento

do comportamento não linear em suspensões concentradas de polímeros é explicado pela Teoria de Eyring [40] onde é considerado haver aumento da barreira potencial ao salto dos segmentos da cadeia no sentido oposto a da direção de aplicação da tensão cisalhante, e diminuição da barreira no sentido a favor da tensão.

O aumento do peso molecular está relacionado a uma maior tendência ao comportamento não-linear. Em um mesmo nível de concentração a não-linearidade é mais pronunciada em polímeros de alto peso molecular.

O aumento da concentração de polímero e do peso molecular do polímero aumenta a tendência ao comportamento não-linear. O comportamento não-linear é interessante do ponto de vista de processamento. Quando a suspensão está em repouso a viscosidade é alta impedindo assim a decantação de partículas. Quando a suspensão é depositada, uma taxa de cisalhamento é imposta, pois uma força é exercida sobre a suspensão para movê-la. Com o aumento da taxa de cisalhamento a viscosidade da suspensão decai, e assim facilitando o fluxo.

Experimentalmente, foi determinado que viscosidade não deve superar os 1300 cP para que o veículo gere suspensões com viscosidade que fluam durante o processo de deposição. Para alcançar tal viscosidade, mistura de PVB de baixo (PVB-70-100) e alto (PVB-170-250) peso molecular foi realizada. As misturas de polímeros foram feitas variando-se a concentração total de polímero e a proporção entre eles. O comportamento reológico dessas misturas está na Figura 4.6. Foi possível obter pronunciado comportamento não linear a baixas concentrações de polímero. Quando se aumenta a fração de polímero de alto peso molecular é necessária uma menor concentração total de polímero para obter não linearidade reológica, como é visto comparando-se a curva 8%(90:10) com a 6%(45:55). O veículo final utilizou concentração total de 6% de polímero e uma proporção de 50:50 entre polímero de baixo e alto peso molecular.

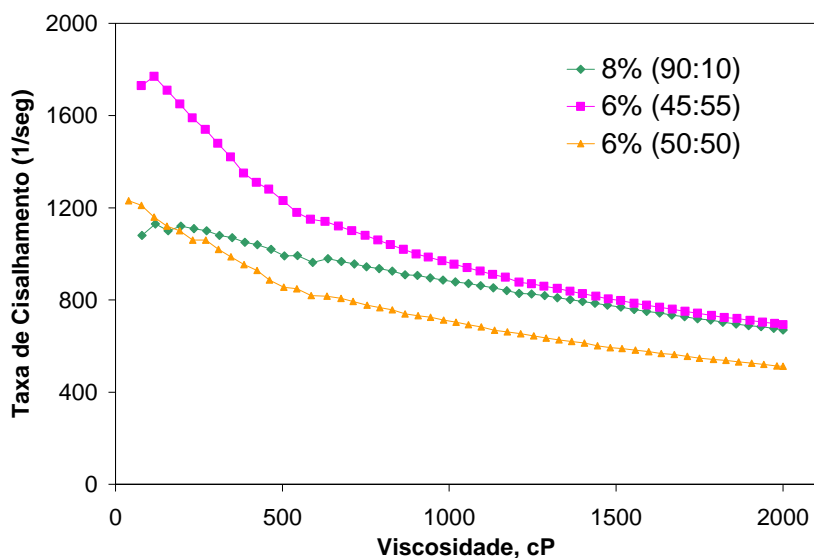


Figura 4.6: Comportamento reológico de soluções de polímeros contendo frações diferentes de (baixo:alto-Peso molecular) e com diferentes concentração total.

Seleção do teor de defloculante

A dispersão das partículas é promovida pelo aditivo conhecido como dispersante ou defloculante. Selecionou-se o fosfato ester como defloculante, pois foi encontrado na literatura comparações entre vários tipos de dispersante sendo o Fosfato Ester o que exerce maior dispersão [41-42]. A concentração ideal de defloculante foi avaliada por meio de curvas de defloculação.

O experimento de curva de defloculação foi realizado para duas mistura: 60NiO:40YSZ e 30NiO:70YSZ. As curvas de defloculação podem ser vistas na Figura 4.7. A concentração de defloculante foi calculada considerando-se a massa de pó utilizada. No experimento foi utilizado suspensões com 60% de teor de pó em peso e utilizando o teor de polímero definido na etapa anterior. A concentração de defloculante ideal para a mistura 60NiO:40YSZ é de 0,7% da massa de pó, ponto de mínima viscosidade na curva de defloculação. A mistura 30NiO:70YSZ mostrou uma queda da viscosidade até o teor de 3,30% em peso. A partir desse teor, a viscosidade permanece constante, sendo aquele valor considerado ideal para a mistura de pós 30NiO-70YSZ.

A mistura com maior teor de YSZ (30NiO:70YSZ) requereu uma maior quantidade de defloculante muito provavelmente devido às diferenças de área superficial entre o pó de NiO e o de YSZ.

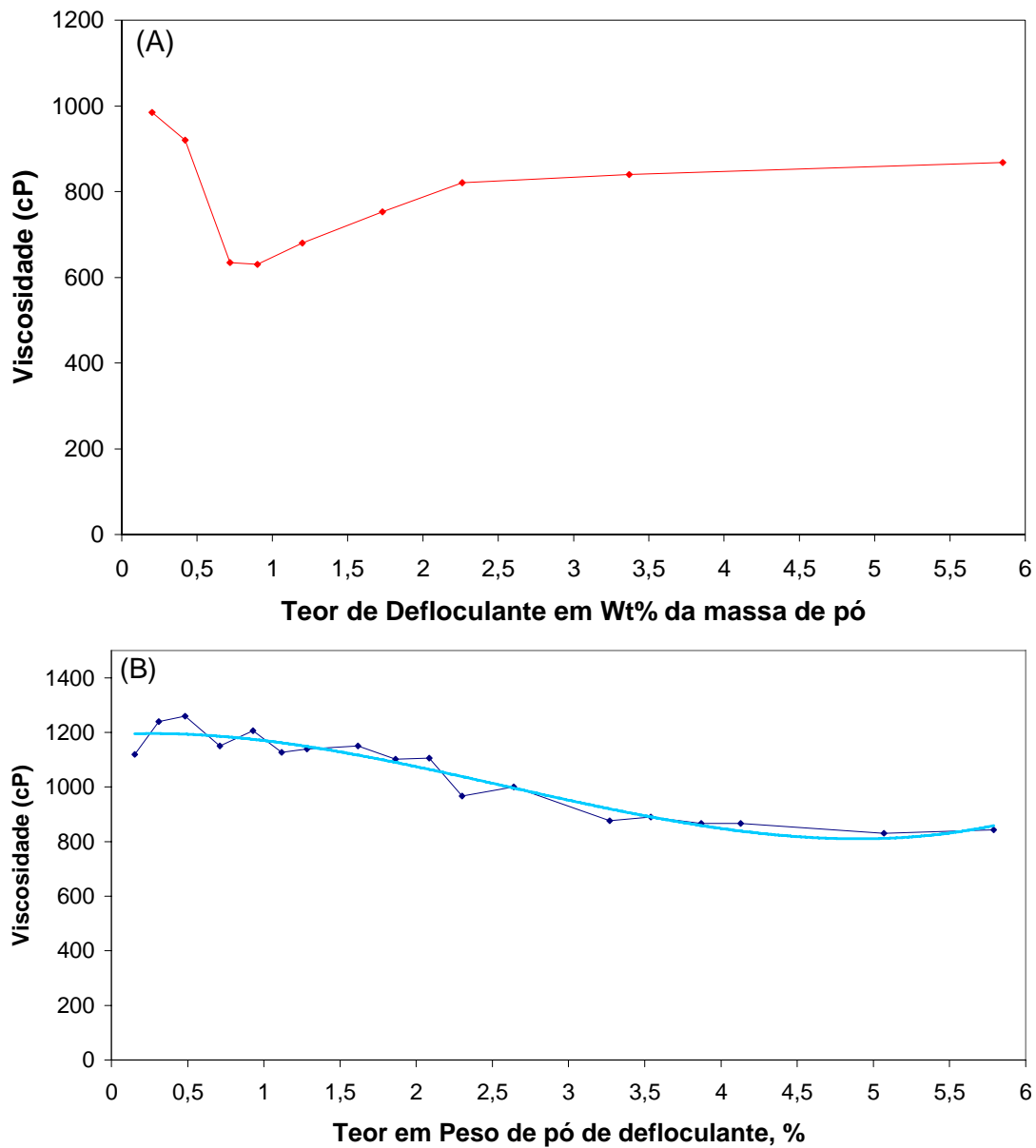


Figura 4.7: Curvas de deflocação das misturas de pós (A) 60NiO:40YSZ e (B) 30NiO:70YSZ

Composição final do veículo

Para completar a composição do veículo utilizado nessa dissertação foi adicionado plastificante à solução de polímero previamente preparada. O plastificante exerce a função de abaixar a T_g do polímero. Isso significa que o plastificante altera o comportamento mecânico do filme polimérico após secagem, diminuindo sua rigidez, ou seja, aumentando sua plasticidade. Escolheu-se um plastificante compatível com o PVB. O plastificante (BBP) exerce a função de plastificante para o PVB na proporção de 1:1, [43]. Assim, o teor de plastificante é dependente do teor de sólidos. Para um teor de sólidos de 60% a relação de PVB/pó é de 4%. O teor de plastificante foi selecionado como sendo 4% do teor de pó (mistura de pó). A composição final do veículo é mostrada na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Composição final do veículo a base de álcool têrpenico

Componente	Função	Mistura	
		60NiO:40YSZ	30NiO:70YSZ, 20NiO:80YSZ, 10NiO:90YSZ
A. Terpênico	solvente	90%	90%
PVB-(70-100)	Ligante	3%	3%
PVB-(170-250)	Ligante	3%	3%
BBP	Plastificante	4%	4%
PE	Dispersante	0.7%pó	3,30%pó

Caracterização das suspensões finais das misturas de pós

Foram preparadas suspensões com 60% de teor de sólidos e com viscosidades inferiores a 850 cP à 2000 s^{-1} . O comportamento reológico das suspensões estão apresentados na Figura 4.8. Todas apresentaram comportamento não linear do tipo “shear thinning”. A leitura da viscosidade a alta taxa de cisalhamento, 2000 s^{-1} , é chamada de viscosidade mínima

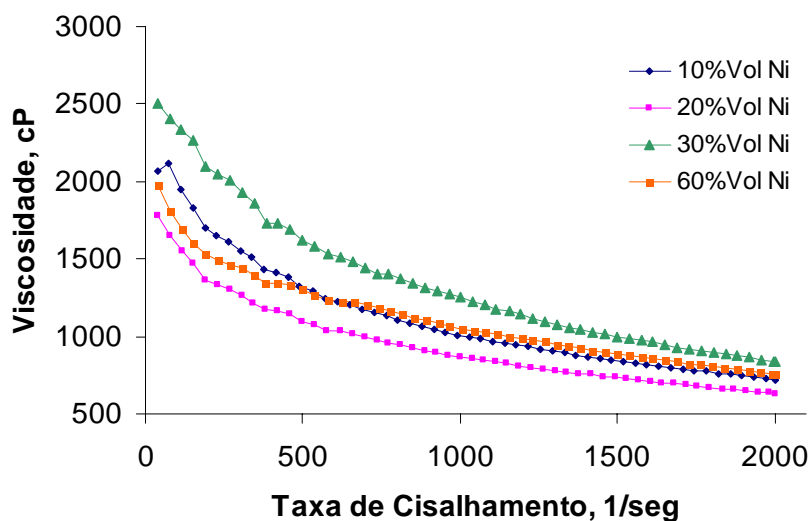


Figura 4.8: Caracterização reológica das suspensões utilizadas para fabricação de das camadas FGM

O Modelo de Mooney e Dougher-Krieger prevêem que a concentração máxima de sólidos ($\varphi_{máx}$) afeta a viscosidade da suspensão. No experimento aqui realizado, o parâmetro “ q ” afeta a viscosidade no sentido de que menores valores de “ q ” implicam em maior empacotamento e por isso a concentração máxima de sólidos ($\varphi_{máx}$) é maior. O fato da suspensão com 30%v de NiO ter o maior valor de viscosidade é devido ao baixo empacotamento de partículas dentro da suspensão como previsto pelo alto coeficiente q para essa composição de mistura.

4.1.4 Defeitos típicos de superfície do anodo obtido por deposição a jato

Avaliação do efeito da variação de composição entre as camadas do eletrodos sobre o desempenho elétrico, que é objeto de estudo dessa dissertação, deve ser realizada em amostras com anodos homogêneos e igualmente reproduzíveis. Caso contrário, o efeito do gradiente de concentração do níquel sobre o desempenho elétrico poderia ser confundido com o efeito dos defeitos físicos do filme.

Experimentos exploratórios realizados no início da execução dessa dissertação demonstraram que suspensões inadequadamente preparadas geram filmes cerâmicos com diversos tipos de defeitos. As Figuras 4.9 a 4.11 apresentam defeitos de superfície observados no MEV e no microscópio óptico da superfície de filmes NiO-8YSZ preliminarmente preparados e queimados ao ar. As fotos da Figura 4.9, obtidas por microscopia ótica de superfícies não queimadas, mostram: (A) - trincas de secagem, (B) segregação de orgânicos durante a secagem devido seleção errada dos mesmos, (C) segregação das fases NiO (verde) e 8YSZ (branco), detectadas após a queima dos filmes, como consequência da separação de orgânicos. No caso específico da Figura 4.9(B), o defeito relacionou-se a seleção errada de óleo de linhaça na formulação como aditivo orgânico de secagem [39]. Suspensão sem presença de dispersante conduz a filmes de baixo empacotamento que, após queima, apresentam defeitos tipo formação de ilha, Figura 4.10 sendo (A) e (B) obtido por MEV e (C) por microscopia ótica. Outras imagens obtidas por microscopia eletrônica da mesma superfície mostrada na Figura 4.10 são novamente apresentadas na Figura 4.11, porém em maior aumento para ser observados nítidos aglomerados advindos da presença de flocos na suspensão.

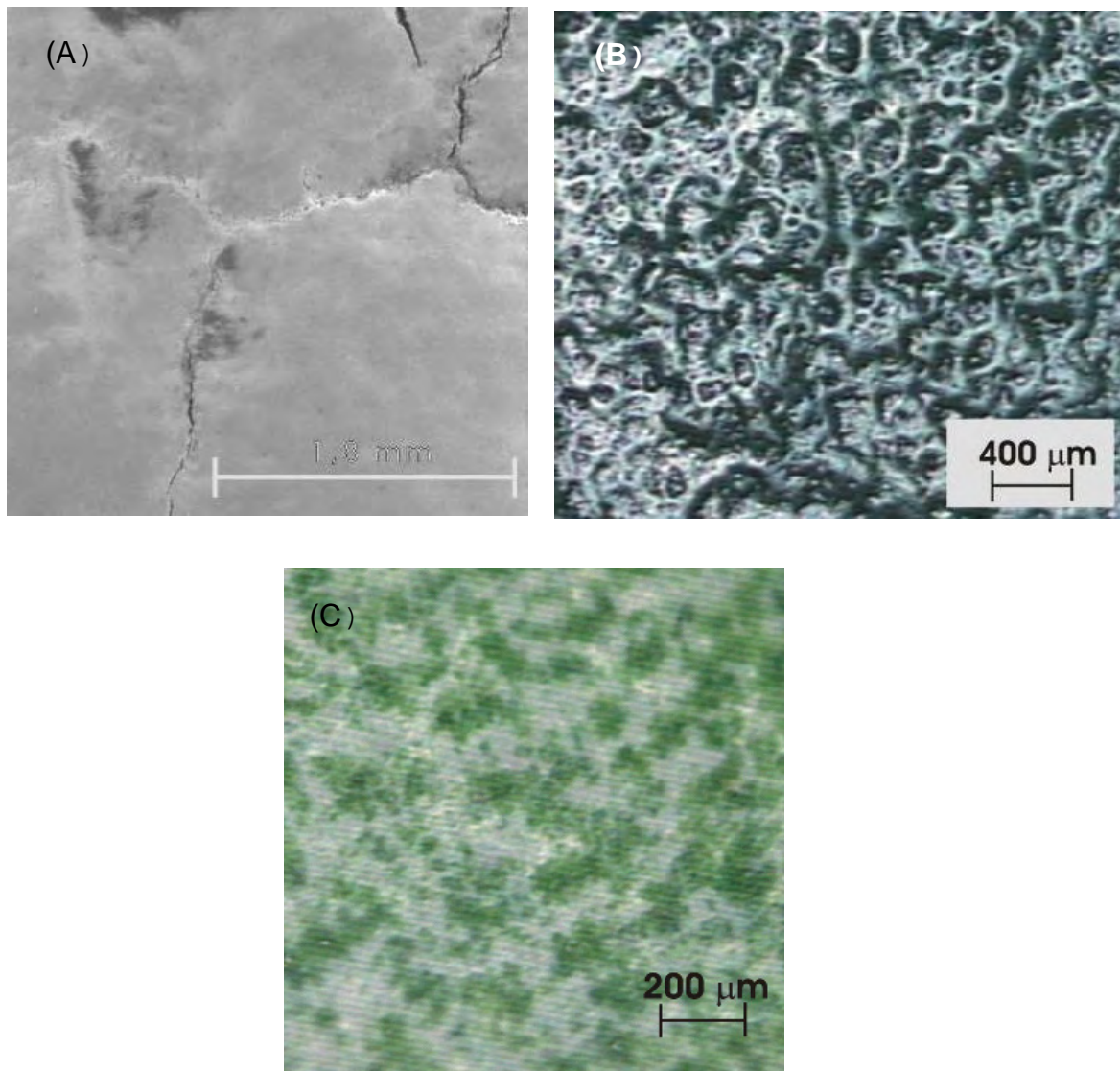


Figura 4.9: Defeitos observados em superfície de filmes NiO-8YSZ devido à (A) baixo teor de sólidos; (B) segregação de aditivo Óleo de linhaça no filme a verde; e (C) segregação de fase no filme queimado

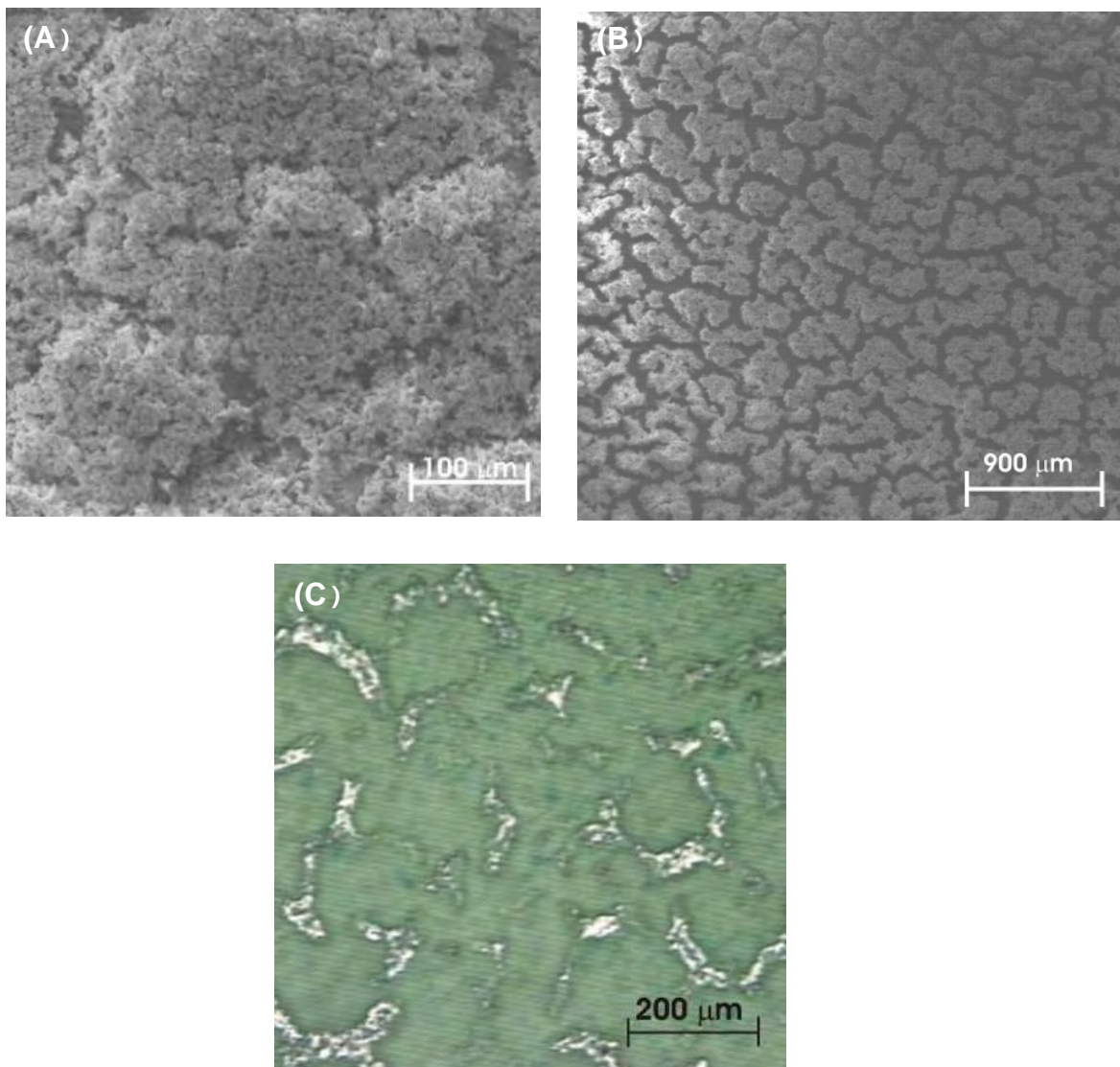


Figura 4.10: Defeitos tipo ilha observadas no MEV (A) e (B) e no microscópio óptico (C).

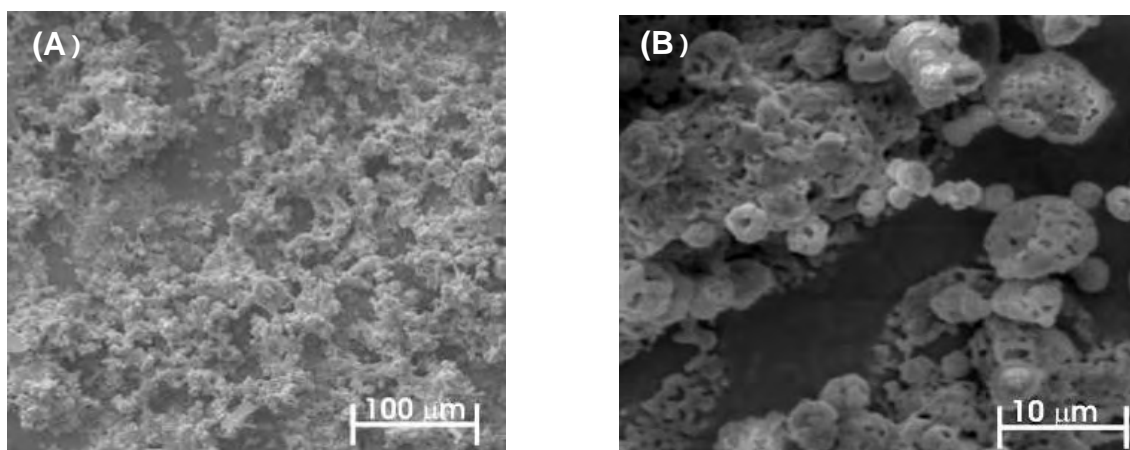


Figura 4.11: Aglomerados observados a diferentes aumentos

4.1.5 Microestrutura de Eletrodos com gradiente de Ni

Os eletrodos apresentados a partir deste item são aqueles construídos conforme a Tabela 3.2. As amostras foram sinterizadas ao ar em temperatura de 1300 °C e submetidas a tratamentos térmicos em atmosfera de pressão parcial de oxigênio de 10^{-20} atm como descrito no item 3.

Os filmes produzidos a partir das suspensões desenvolvidas neste trabalho estavam livres de defeitos com exceção de algumas trincas de secagem como mostrado na Figura 4.12(A), que estão sempre associadas à presença de partículas grosseiras ou aglomerados, Figura 4.12(B). A trinca inicia-se na região contendo o aglomerado devido a contrações diferentes da camada densa e do aglomerado e propaga-se até perder energia.

Comparando-se a microestrutura dos filmes preparados a partir das suspensões desenvolvidas nessa dissertação com as microestruturas preliminares a esse trabalho, Figura 4.9, observa-se a evidente melhoria quanto recobrimento da superfície, ausência de defeito devido flocculação da suspensão e segregação de fases. O filme produzido à partir da suspensão desenvolvida demonstrou ser de alto empacotamento, Figura 4.13(A). Micrografias da última camada depositada, a camada de composição 60%vNi, revela que há crescimento de grão maior para a eletrodo comercial FCM do que o eletrodo produzido nesse trabalho, comparação entre Figura 4.13 (A) e (B).

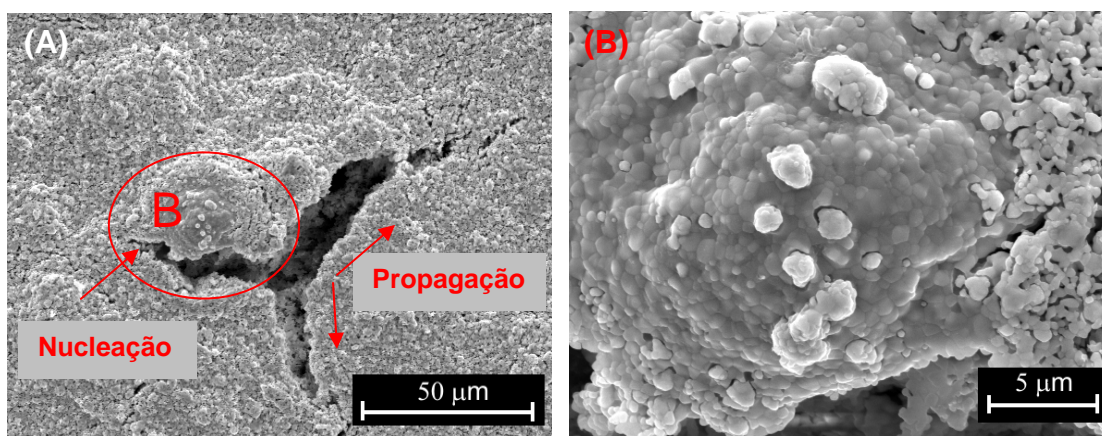


Figura 4.12: Superfície do disco de meia célula; defeito em filme produzido com a suspensão desenvolvida (A) trinca (B) aglomerado associado.

Variações microestruturais foram observadas no perfil do eletrodo. O perfil do eletrodo Ni-1236 está exposto na Figura 4.14. A primeira camada de eletrodo, região (B) pobre em Níquel (10%v de Ni), apresenta alto empacotamento de partículas e apenas a rede de grãos de zircônia é observada. As micrografias com sinal BSE (“back scattered electrons”), sinal utilizado para obter contraste devido à diferença de fases, não demonstrou diferença de contraste adequado para identificação das partículas ou/e grãos de zircônia e níquel. Entretanto sabe-se que partículas de níquel metálico e não percoladas apresentam-se perfeitamente esféricas, como as observadas na Figura 4.14(B). Por outro lado partículas de níquel percoladas aglomeram-se formando os grãos grandes observados na Figura 4.13(A). Ainda no perfil da Figura 4.14(A), a camada aproximadamente 40 μm distante da interface com o eletrólito, lado esquerdo da foto, apresenta uma maior porosidade e trata-se da camada com 20%v de Ni. Essa maior porosidade está em acordo com os dados de empacotamento teórico das misturas de pó onde o empacotamento da composição 20%v Ni ($q=0.55$) é menor que o da composição 10%v Ni ($q=0.48$), como mostra a Figura 4.4.

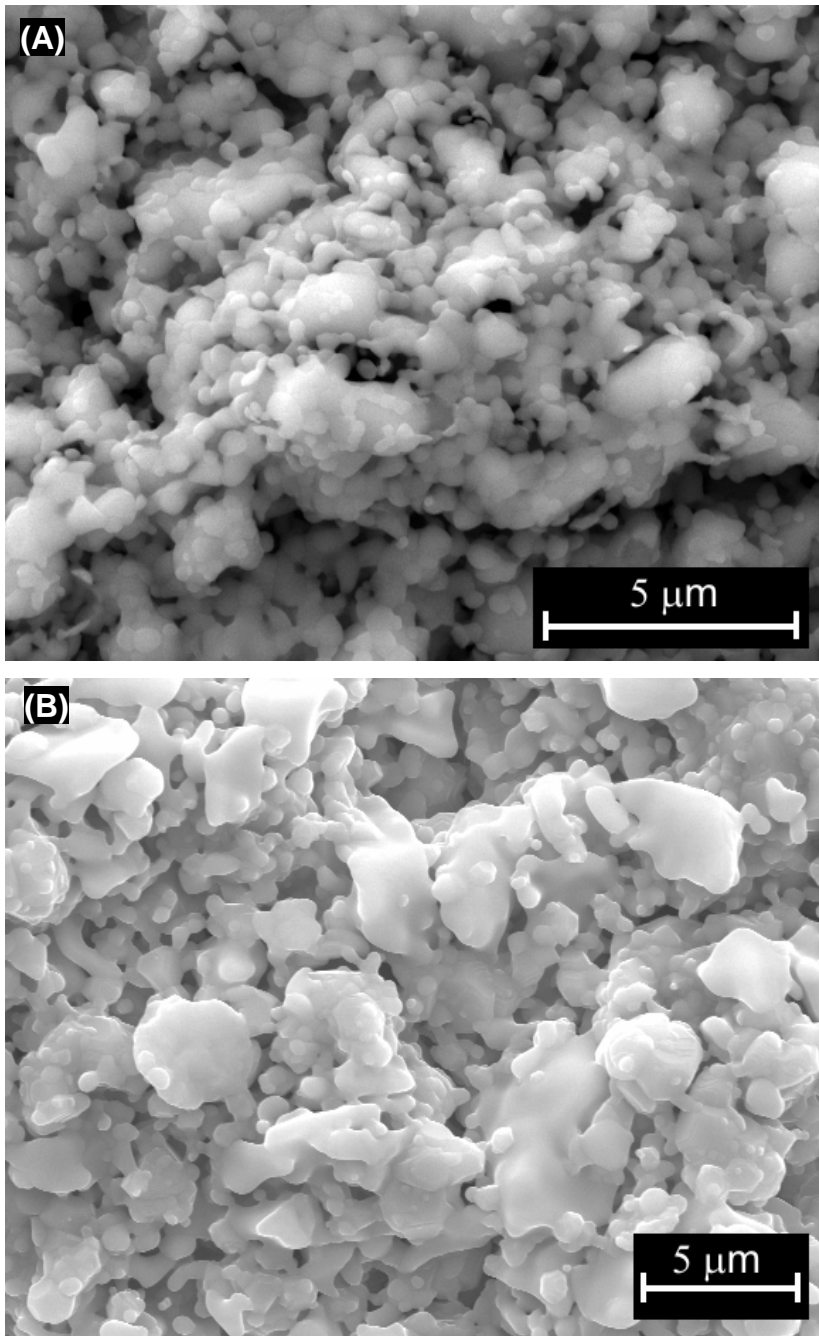


Figura 4.13: Superfície do disco de meia célula. Observação da última camada contendo 60%v de Ni para o eletrodo (A) Ni-1236 e (B) FCM

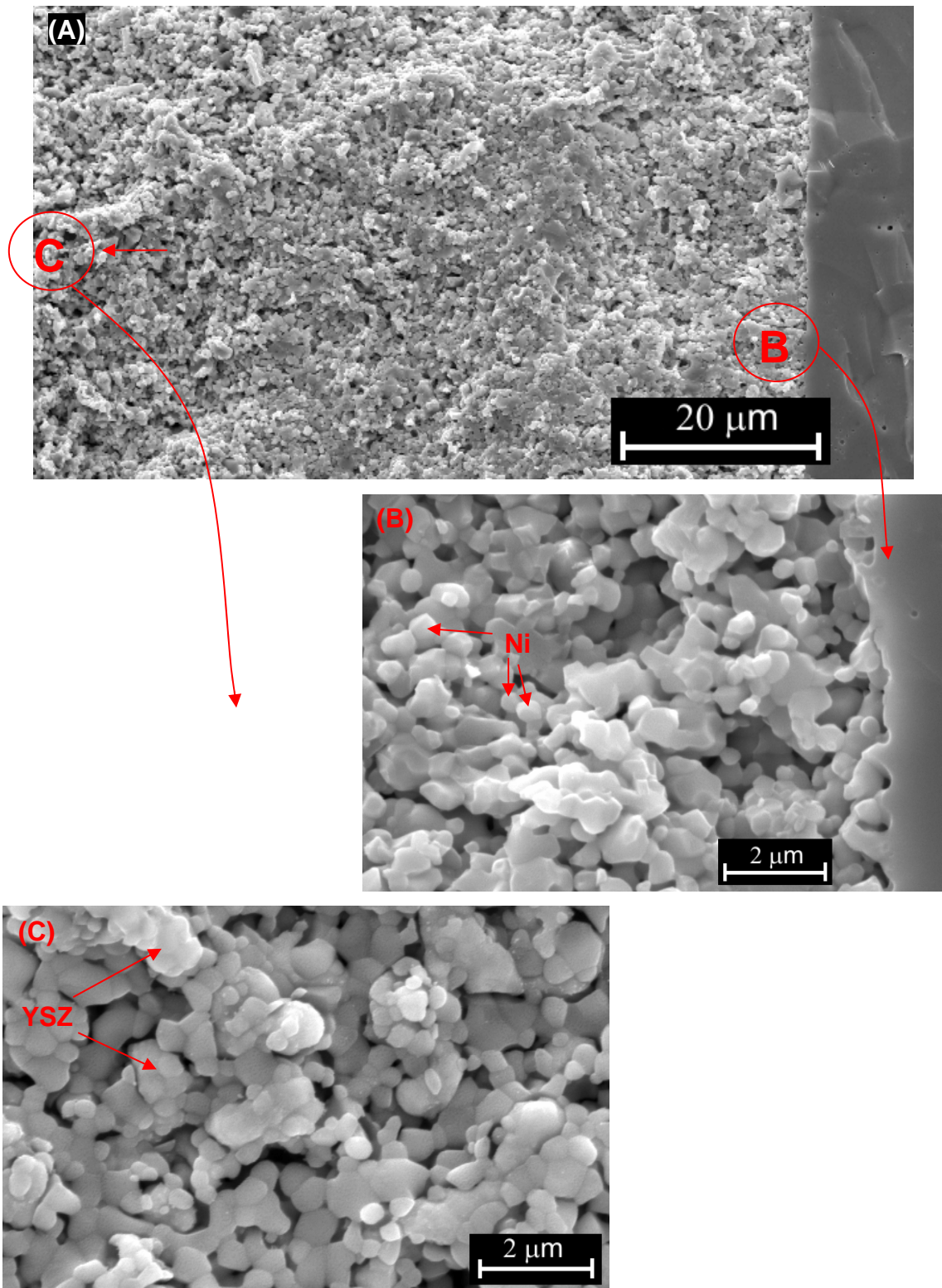


Figura 4.14: Interface da meia célula com eletrodo Ni-1236, vista fratura (A) geral (B) primeira camada e (C) última camada.

No perfil microestrutural do eletrodo Ni-36, Figura 4.15(A), a primeira camada de eletrodo com 30%v Ni apresentou uma rede de zirconia percolada porém proveniente de partículas com baixo empacotamento, Figura 4.15(B), quando comparada com o empacotamento da camada 10%v Ni do eletrodo Ni-1236, Figura 4.14(B). Essa diferença de empacotamento da rede de zirconia pode refletir em um comportamento elétrico distinto da condução de contorno de grão uma vez que a polarização total do contorno de grão irá depender de fatores tal como a área total de contorno de grão. Ainda na primeira camada de 30%v Ni, Figura 4.15(B) observa-se o crescimento da partícula de Níquel, fato este um indicativo de que as partículas de NiO inicialmente percoladas no filme podem ter perdido a percolação devido a aglomeração durante a redução $\text{NiO} \rightarrow \text{Ni}$ à 800°C. A última camada rica em níquel (60%v Ni) também apresentou aglomeração das partículas de níquel após a redução. O empacotamento das misturas de composições 30 e 60%v Ni não podem ser discutidas em termos do modulo de empacotamento de Andreasen (q) pois o empacotamento das partículas de Ni metálico dentro da rede de níquel é diferente do empacotamento do NiO dentro da rede de partículas de NiO. O empacotamento de ambas composições é menor que as composições 10 e 20%v Ni como conclusão de observações microestruturais entre as Figuras 4.14 e 4.15. Por fim, a interface entre a camada 30 e 60%v Ni, Figura 4.15(D), revela as diferenças da rede de níquel metálico dentro dessas duas composições. Na composição 60%v Ni observa-se regiões contendo partículas grosseiras de níquel, como apontado na Figura 4.15 (B).

O perfil da camada de eletrodo comercial FCM é apresentado na Figura 4.16. O eletrodo FCM apresenta uma única composição ao longo de todo perfil, a composição 60%v Ni. Esse eletrodo apresenta grãos de níquel aproximadamente de 10 μm em sua maior dimensão, o que é superior ao grão de mesma mistura de composição (60%v Ni) desenvolvido nesse trabalho que apresenta 2 μm , Figura 4.15(D). Observa-se também que o contato da região da interface eletrodo/eletrólito é pobre. E que são as partículas de zircônia a responsáveis pelo contato.

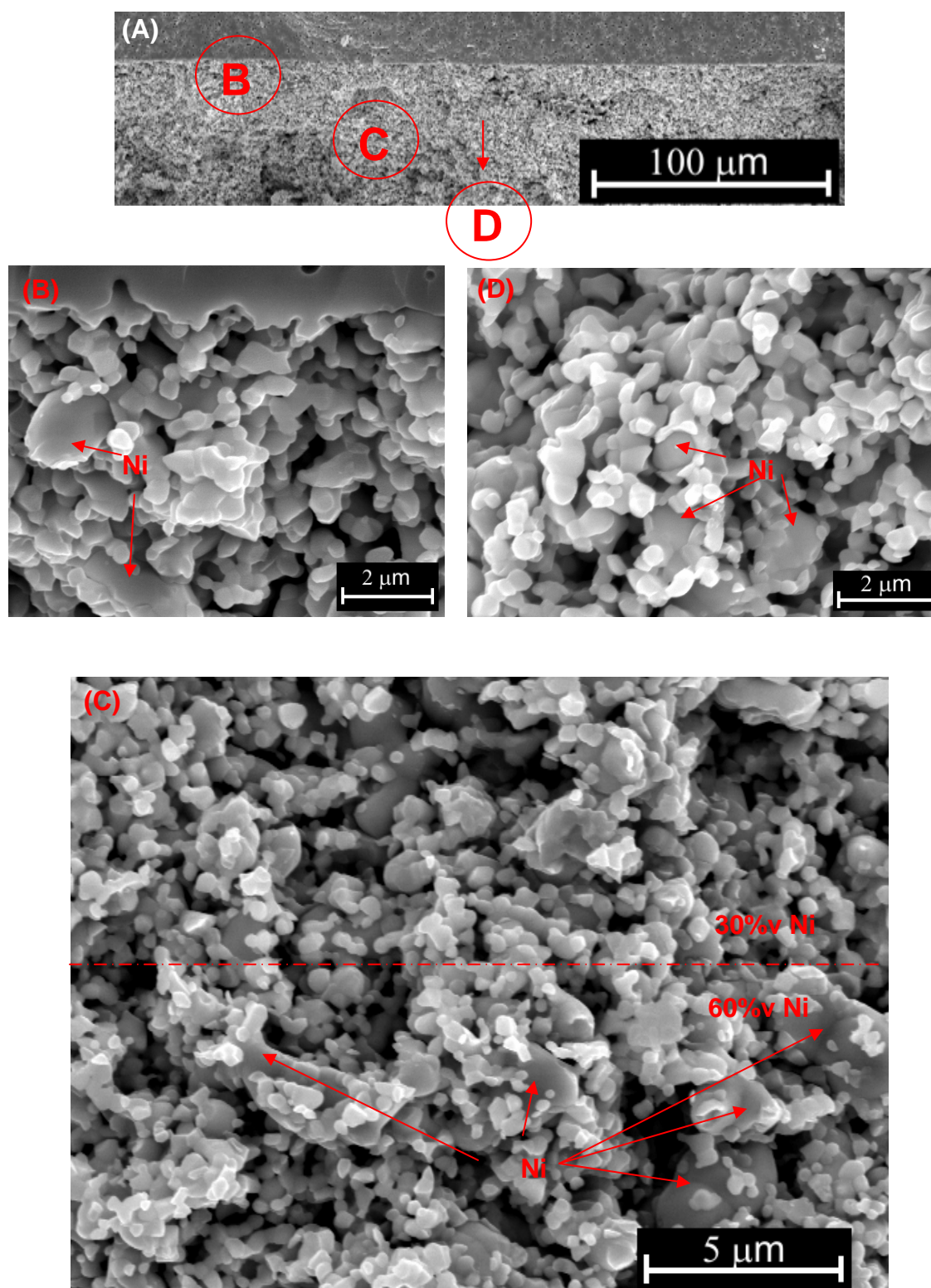


Figura 4.15: Interface da meia célula 36, vista fratura (A) perfil geral (B) primeira camada (C) camada intermediária (D) última camada.

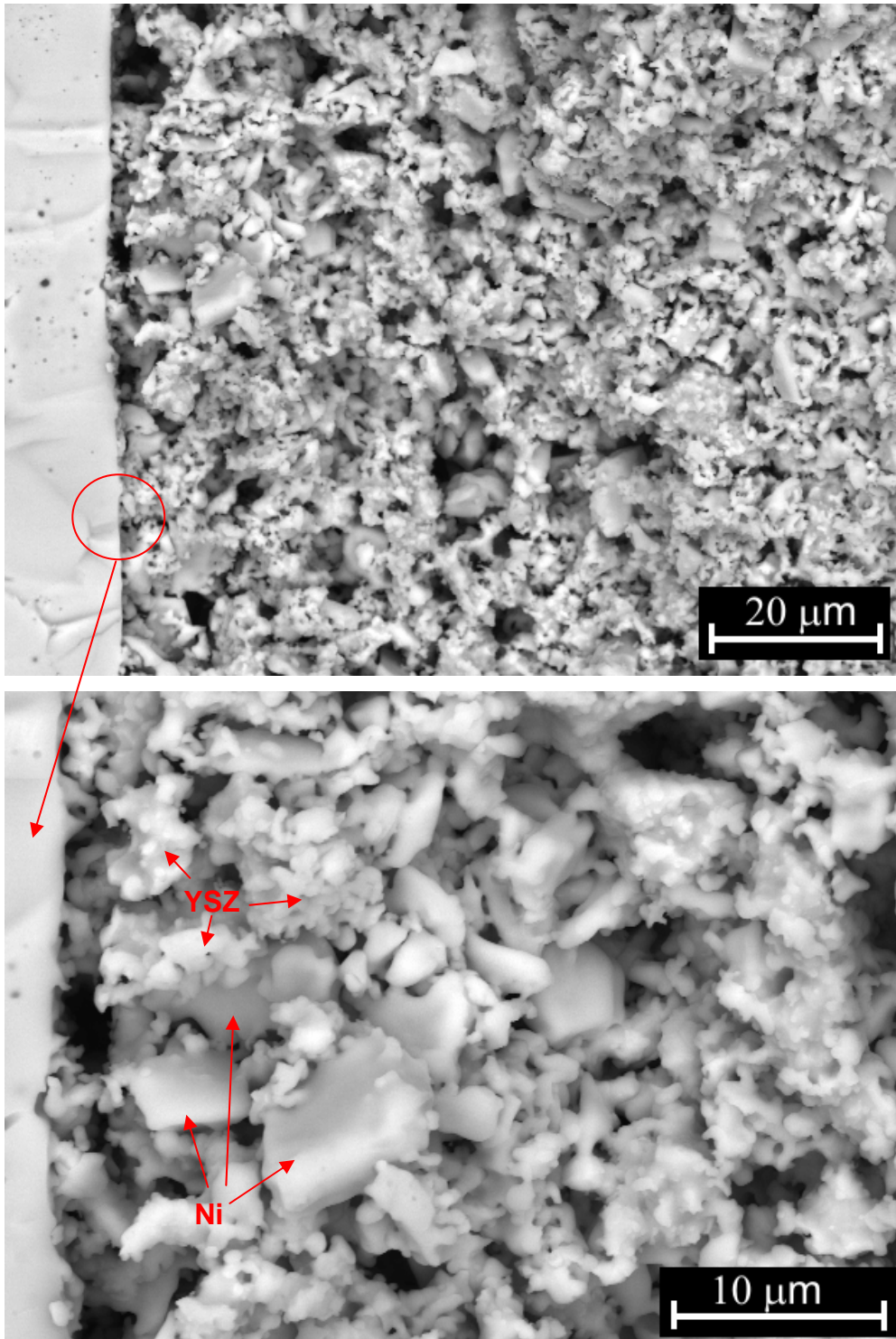


Figura 4.16: Interface da meia célula preparada com material comercial FCM, vista fratura

4.2 Caracterização elétrica

4.2.1 Resposta do eletrólito de zircônia 8YSZ ao ensaio de espectroscopia de impedância

A Figura 4.17 mostra os espectros de impedância da zircônia estabilizada com 8% mol Y_2O_3 (8YSZ) obtidos ao ar com eletrodos de platina em diversas temperaturas na faixa de frequência 13MHz a 5Hz.

A primeira observação é quanto à descrição geral dos espectros de impedância na faixa de frequência analisada. Os espectros obtidos em temperaturas inferiores a 500 °C são formados por dois semicírculos e uma reta com inclinação de 45 °. Bauerle [44] dedicou um trabalho sobre o estudo de eletrólito sólido por espectroscopia de impedância onde identificou três processos: (I) condução iônica do grão (II) condução no contorno de grão e (III) polarização de eletrodo. A condução do grão relaciona-se ao primeiro semicírculo, o de alta frequência, enquanto a polarização do contorno de grão relaciona-se com segundo semicírculo. O semicírculo do grão ocorre à frequência maior do que a do contorno porque a capacitância do grão está relacionada à polarização iônica e dipolar enquanto a do contorno de grão está relacionada à polarização por carga espacial. O último fenômeno, descrito pela reta com inclinação de 45 °, ocorre na região de baixa frequência e é atribuído à transferência de carga na interface eletrodo-eletrólito e é conhecido como Impedância de Warburg [45]. Nos espectros obtidos em $T \geq 500$ °C o eletrodo é visualizado também como um semicírculo, que a 500 °C ainda está incompleto, que se completa em temperaturas mais elevadas. Isso significa que em $T \geq 500$ °C ocorre a predominância de processos distintos que em $T < 500$ °C.

Outra observação com relação aos espectros da Figura 4.17 é quanto ao deslocamento do espectro para a esquerda com o aumento da temperatura revelando os processos que possuem alto tempo de relaxação ou baixa frequência. Com o aumento da temperatura o tempo de relaxação de processo termicamente ativado torna-se menor e por isso os processos que ocorrem em baixa frequência são observados em ensaios com temperaturas maiores. Em ensaio com intervalo de frequência fixo ocorre o deslocamento para esquerda do semicírculo relativo ao eletrodo quando se aumenta a temperatura.

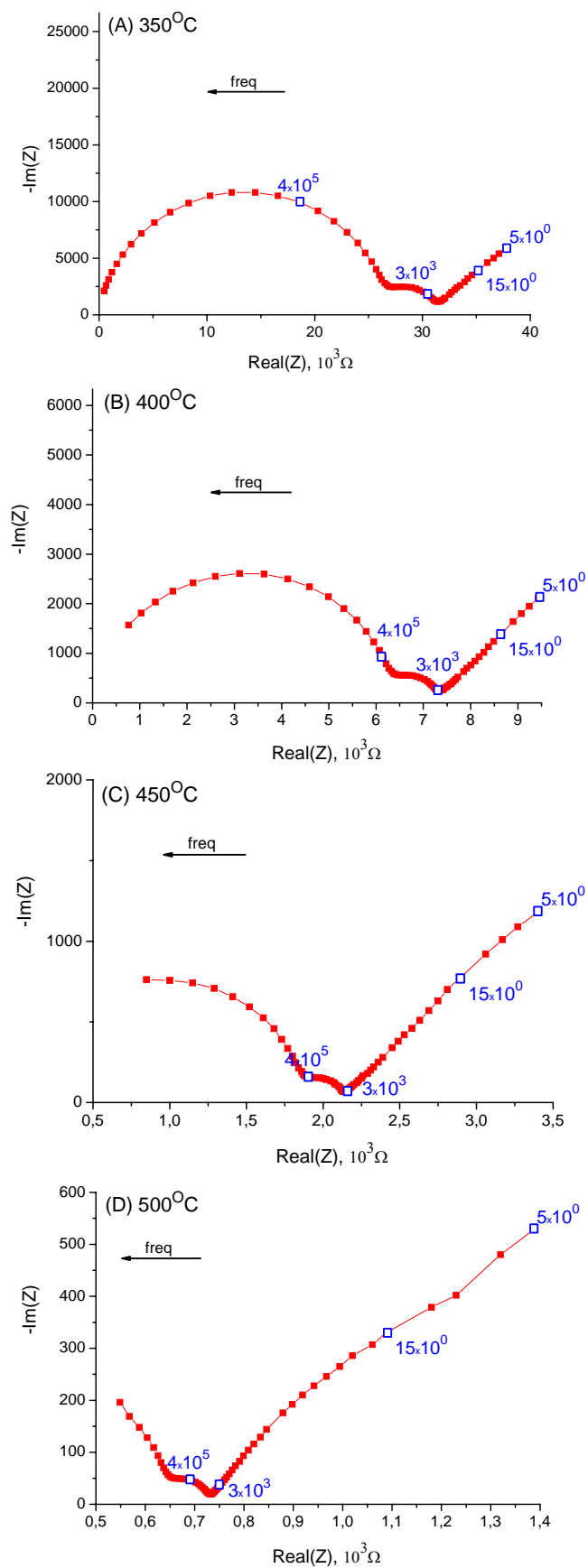


Figura 4.17: Espectro de impedância para eletrólito de zircônia 8YSZ obtidos ao ar com eletrodos de platina (espessura eletrólito ~2 mm).

Pela mesma razão os semicírculos relativos ao grão e contorno de grão deslocam-se para frequências mais altas até desaparecerem do intervalo de frequência fixo como ilustra claramente a seqüência de espectro mostrado na Figura 4.17.

4.2.2 Resposta de eletrodos compósitos (Ni-8YSZ) ao ensaio de espectroscopia de impedância

Considerações da configuração da amostras

O fato das amostras preparadas para esse ensaio ter as duas faces pintadas com o mesmo tipo de eletrodo compósito, chamadas meia células ou células simétricas, e não com um contra eletrodo de outro material, garante que o espectro de impedância da amostra em larga faixa de frequência será formado por: fenômenos relacionados ao eletrólito, abordado no item anterior, e os relacionados ao eletrodo compósito. Elimina-se assim a presença de fenômenos adicionais provenientes do contra eletrodo de material diferente. Uma vez identificado nos espectros de impedância os semicírculos relacionados aos processos que ocorrem no eletrólito, os semicírculos relacionados aos processos do eletrodo ficam seguramente identificados. Outro ponto a ser observado é que, além dos dois eletrodos serem idênticos, durante a medida eles permanecem no mesmo compartimento com atmosfera redutora cuja função é não permitir a oxidação do níquel metálico. Na literatura, o estudo da impedância do anodo é feito em uma configuração diferente. Gorte et. all. [46] utilizaram a própria CaC com contra eletrodo, no caso o catodo, sendo um compósito de YSZ e LSM ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$). Na configuração utilizada por Gorte, o anodo e o contra eletrodo são colocados em compartimentos separados sob atmosferas diferentes, combustível e ar respectivamente. Nesse caso, o espectro terá contribuição dos dois tipos de eletrodo. Além disso, as respostas dos diferentes eletrodos possuem contribuição dos processos eletroquímicos da oxidação dos combustíveis sobre o anodo e de redução de oxigênio sobre o catodo. Por isso no trabalho de Gorte os espectros de impedância dos

eletrodos sofrem variação com o tipo de combustível utilizado. Em contra partida, a configuração utilizada nesta dissertação, dois eletrodos idênticos e sobre mesma atmosfera, apresentam espectros de impedância que permitiram interpretação sobre a microestrutura do eletrodo.

Espectroscopia Impedância em temperaturas inferiores a 500 °C

Ensaio de espectroscopia de impedância foram realizados em temperaturas inferiores a 500 °C utilizando o equipamento HP4192A com o objetivo de avaliar o desempenho dos vários tipos de eletrodos na caracterização do eletrólito de zircônia 8YSZ. A Figura 4.18 mostra os espectros obtidos a 325 °C, em atmosfera redutora, com eletrodos de Pt, eletrodos compósitos FCM, Ni-36 e Ni-1236, sendo os dois últimos com característica FGM como já descrito anteriormente. As frequências marcadas nos espectros foram obtidas da tabela dos dados experimentais.

Para cada espectro cabem as seguintes observações:

- **com eletrodo de Pt:** este espectro, já comentado no item 4.2.1, é composto por dois semicírculos, devidos ao grão e contorno de grão, e a impedância de Warburg devido à interface eletrólito-eletrodo.

- **com eletrodo FCM:** é um espectro cujas principais diferenças em relação ao obtido com eletrodo de Pt são:

i. o pico de alta frequência apresenta maior ângulo de depressão,
ii. o pico característico do contorno de grão não é nitidamente observado,

iii. apresenta um pico no intervalo de frequência onde foi detectado a Impedância de Warburg.

- **com eletrodo Ni-36:** é um espectro semelhante ao obtido com eletrodo FCM porém:

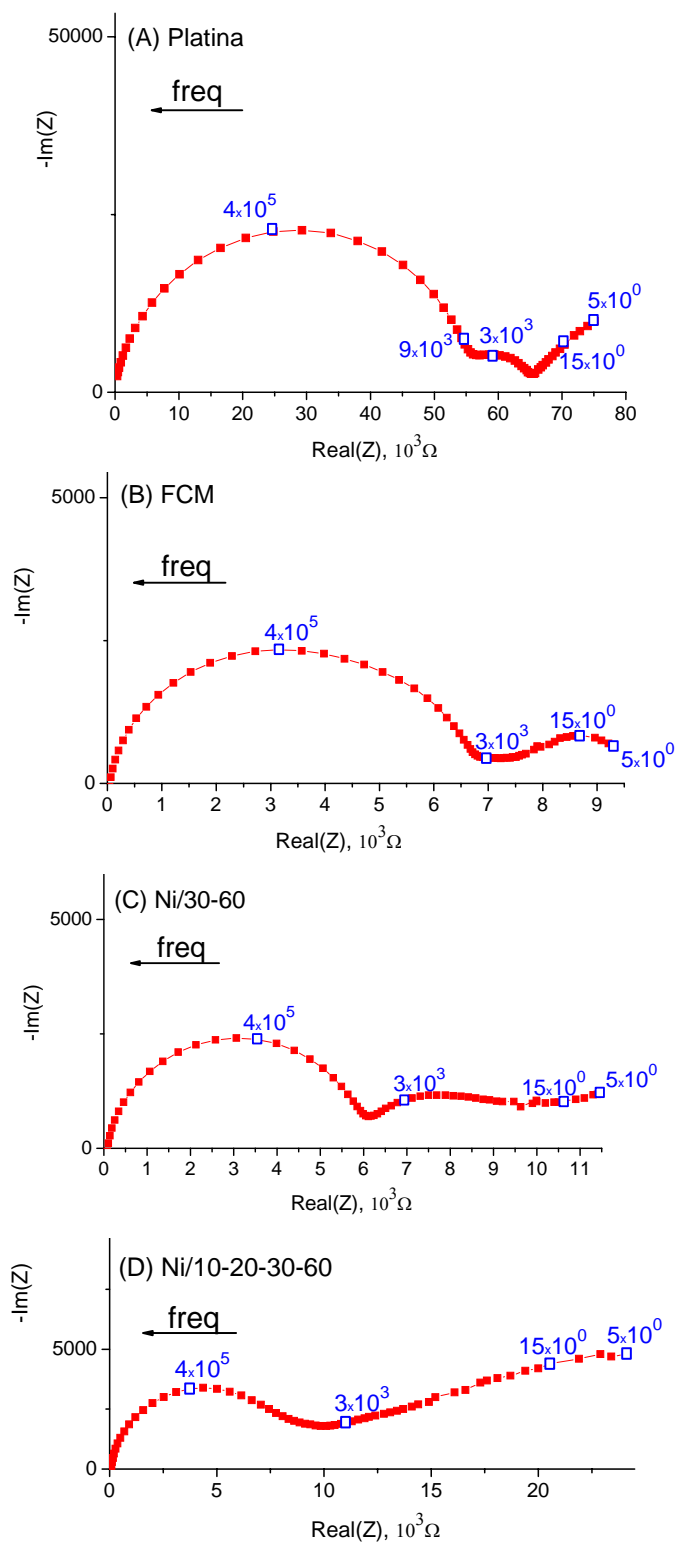


Figura 4.18: Espectros de impedância a 325 °C para diferentes eletrodos (A) Platina (B) FCM (C) Ni-36 (D) Ni-1236

i. o semicírculo de alta frequência apresenta menor ângulo de depressão e à direita deste semicírculo é observado claramente a faixa de frequência em que processos adicionais ocorrem quando se usa eletrodo compósito Ni-8YSZ comparado com eletrodo de Pt,

ii. o pico característico do contorno de grão não é nitidamente observado,

iii. na região de baixa frequência é observado um semicírculo incompleto, com elevado ângulo de rebaixamento, porém bem definido.

- **com eletrodo Ni-1236:** é um espectro diferente dos outros obtidos com eletrodos compósitos pois:

i. o semicírculo de alta frequência aparenta não sofrer deformação devido à superposição de semicírculos,

ii. o semicírculo relativo ao contorno de grão do eletrólito não é observado nitidamente

iii. na região de mais baixa frequência não é detectado nitidamente a presença de semicírculo mas, aparentemente existem vários semicírculos nesta faixa de frequência.

Baseando nas observações acima, os espectros foram analisados por partes da seguinte maneira:

Análise do espectro com eletrodo de Pt: por se tratar de um espectro relativamente simples que apresenta as respostas do grão e contorno de grão do eletrólito e do eletrodo bem definidas, este espectro foi analisado utilizando programa computacional SPECT. Nesta análise são obtidos os valores dos elementos que compõe cada circuito como mostra a Figura 4.19. Dentre todos os parâmetros, destacamos neste momento apenas as frequências de máximo dos semicírculos relativos ao circuito RC N° 1 (relativo ao grão) e circuito RC N° 2 (relativo ao contorno de grão) cujos valores são $3,38 \times 10^5$ e $2,97 \times 10^3$ Hz, respectivamente, que são parâmetros importantes para a continuidade da análise.

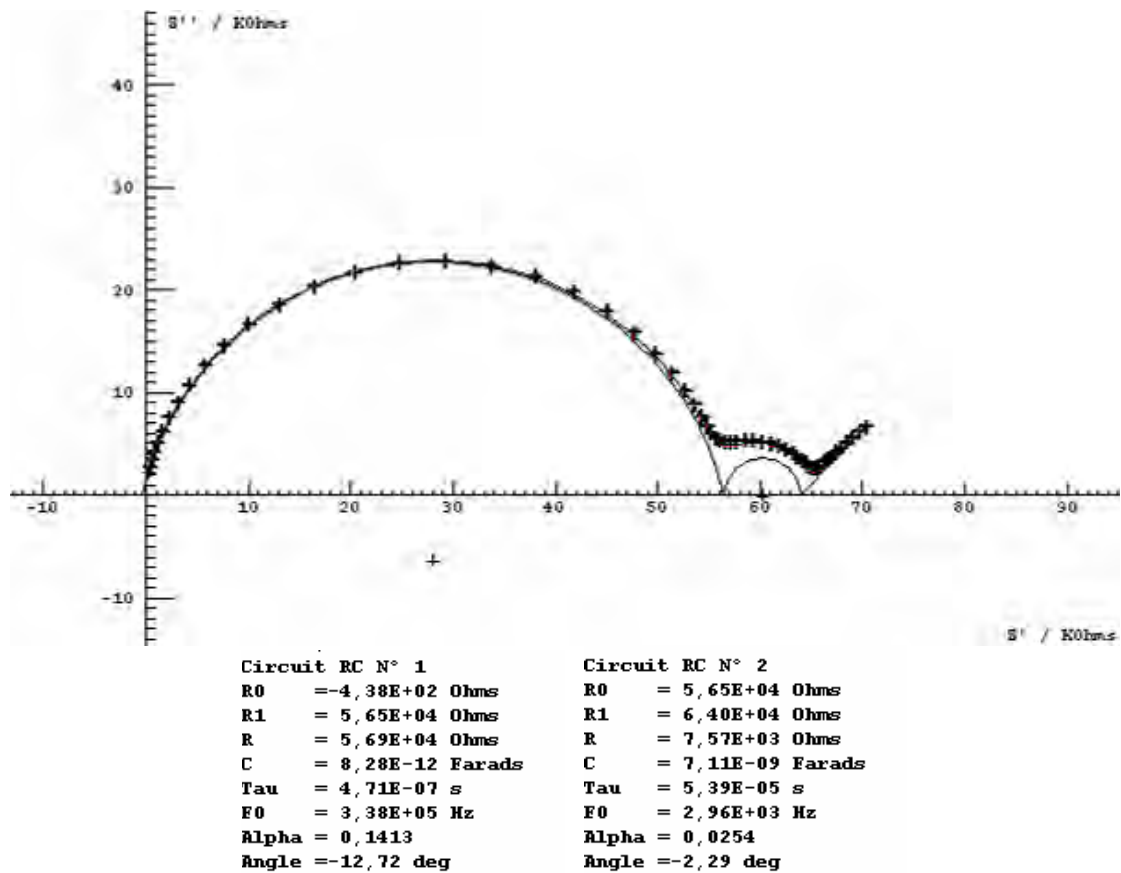


Figura 4.19: Ajuste de circuito equivalente ao espectro de impedância com eletrodo de platina e os respectivos parâmetros do circuito equivalente.

Análise da região de alta frequência de todos os espectros da Figura 4.18:

baseando na análise mostrada anteriormente, pontos de frequência menores que 3×10^5 Hz foram eliminados e os pontos restantes foram analisados com programa computacional SPECT. Neste procedimento é garantido que os pontos restantes analisados são exclusivamente devidos ao grão do eletrólito. Desta forma foi determinada a resistência do grão do eletrólito obtida com cada tipo de eletrodo. Considerando o fator geométrico de cada amostra a condutividade do grão do eletrólito foi calculada pela relação $\sigma = L/RA$ onde L e A são a espessura e área do eletrólito, respectivamente, e R a resistência do grão. A Tabela 4.5 mostra os valores obtidos a 300 e 355 °C onde é observada perfeita concordância entre os valores obtidos com diferentes eletrodos. Ou

seja, a diferença entre esses valores é pequena, podendo ser considerada como a variância associado ao sistema de medida e de análise. Este resultado certifica a qualidade elétrica dos eletrodos.

Tabela 4.5: Condutividade do grão do eletrólito 8YSZ obtida com diferentes eletrodos

Tipo de eletrodo	Condutividade do grão a 300 °C (Scm^{-1}) x 10^6	Condutividade do grão a 355 °C (Scm^{-1}) x 10^5
Pt	5,2	3,2
FCM	6,0	3,8
36	4,5	3,2
1236	5,0	3,8

Análise do grau de rebaixamento do semicírculo de alta frequência de todos os espectros da Figura 4.18: Nesta análise foi quantificado o grau de perturbação que o semicírculo de alta frequência sofreu devido a influência do tipo de eletrodo. O procedimento adotado foi: eliminar os pontos obtidos em frequência inferior a 5×10^4 Hz eliminando assim a resposta do contorno de grão do eletrólito. Importante esclarecer que o eletrodo de Pt está sendo tomado como referência. Os pontos restantes foram analisados com o programa SPECT e obtidos os valores dos elementos do circuito equivalente como já exemplificado na Figura 4.19. Na análise em curso, o valor importante é o do parâmetro Ângulo que significa o quanto o centro do semicírculo está deslocado do eixo real. A Figura 4.20 compara os valores obtidos a 325 °C onde é observado que o espectro obtido com o eletrodo Ni-1236 apresentou mesmo ângulo de rebaixamento que com eletrodo de Pt enquanto que o eletrodo FCM apresentou o maior rebaixamento seguido do eletrodo Ni-36.

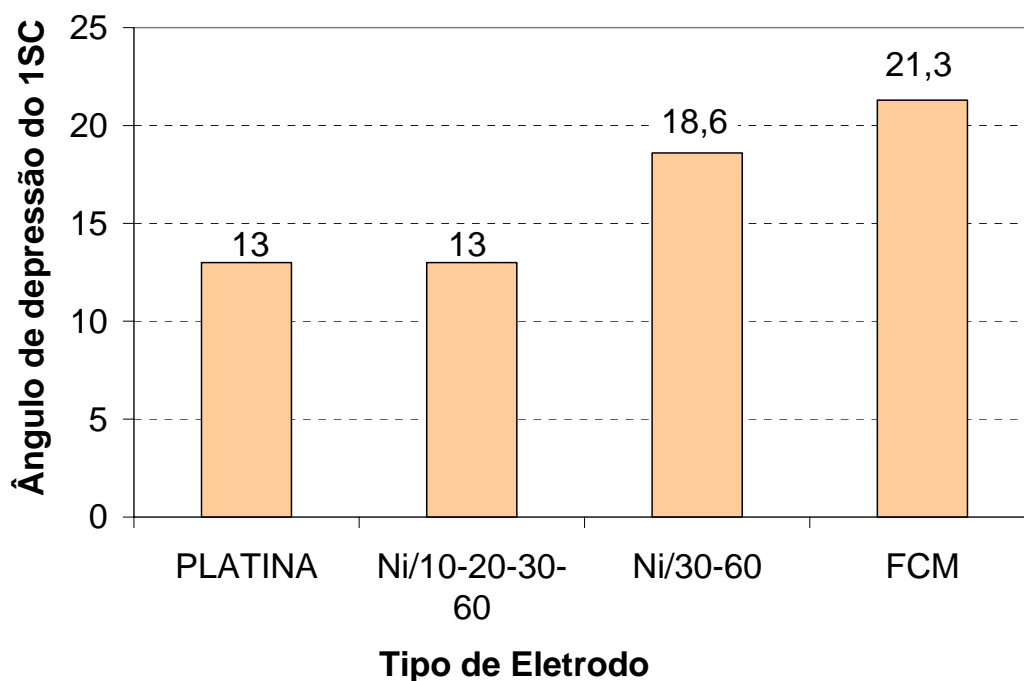


Figura 4.20: Ângulo de depressão do 1SC (semicírculo de alta frequência) obtido com diferentes eletrodos

Elevado ângulo de rebaixamento significa que mais de um semicírculo compõem o semicírculo obtido experimentalmente. Como o semicírculo em análise está na faixa de frequência onde ocorre a resposta do grão da zircônia, o semicírculo adicional responsável pelo rebaixamento nos espectros com eletrodos FCM e Ni-36 é devido ao grão de zircônia presente no eletrodo. Como o eletrodo FCM contribuiu de forma mais intensa para o rebaixamento do semicírculo e o eletrodo Ni-1236 não promoveu nenhum rebaixamento, pode-se concluir que preferencialmente os grãos de zircônia da camada 60%v Ni contribuem para o fenômeno de rebaixamento. Essa conclusão baseada na comparação do espectro com a espessura das camadas de eletrodo pode ser compreendida com a ajuda do esquema da Figura 3.4. Essa figura mostra que os eletrodos compósitos possuem a mesma espessura total porém com diferentes espessuras da camada 60%v Ni. Como o eletrodo Ni-1236 possui uma fina camada 60%v Ni a quantidade de grãos que irão perturbar o pico de alta frequência é muito menor que no eletrodo FCM e, portanto não foram

detectados no ensaio. A espessura da camada 60%v Ni do eletrodo Ni-36 é o dobro da do eletrodo Ni-1236.

A conclusão anterior de que o alargamento do pico de alta frequência está associado ao grãos de 8YSZ da camada 60%v Ni é certificada por dados de espectroscopia de impedância de YSZ dopada com diferentes teores de Ni obtidos em trabalho anterior do grupo de pesquisa [47]. Análise dos espectros de impedância do trabalho em referência mostra que o tempo de relaxação do processo de condução no grão é maior em 8YSZ dopada com Ni do que na 8YSZ pura. A Figura 4.21 compara os valores dos tempos de relaxação da condução do grão obtidos a 325 °C com zircônia dopada contendo de 1 a 2% das posições do Zr substituídas por Ni.

Como a camada 60 %v. Ni o elevado teor de Ni garante a existência de um maior número de pontos de contato entre a rede de YSZ e de Ni e assim é o processo de difusão de Ni para a rede de YSZ é privilegiado nessa composição. Portanto a condução do grão da YSZ da camada 60%v Ni é distinta da demais camadas Esses grãos dopados irão contribuir para o alargamento do semicírculo de alta frequência exatamente na região determinada experimentalmente nesta dissertação, isto é, à direita do primeiro semicírculo.

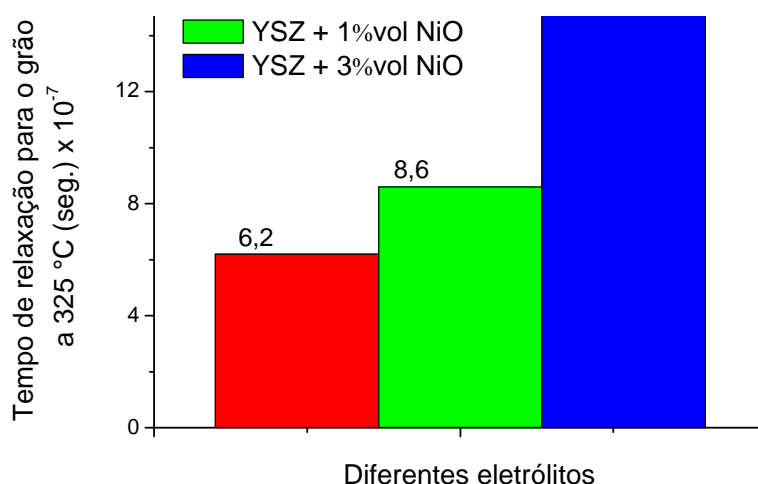


Figura 4.21: Tempo de relaxação do processo de condução iônica no grão de 8YSZ pura e dopada com níquel.

Análise da região de baixa frequência dos espectros da Figura 4.18:

Conforme já abordado anteriormente, cada eletrodo forneceu comportamento distinto. Através de comparação entre os espectros e a constituição das camadas dos eletrodos a seguinte interpretação pode ser feita na Figura 4.18:

- (B) o pico de baixa frequência, 15Hz, observado com eletrodo FGM é devido ao contorno de grão entre grãos de zircônia presentes no eletrodo compósito (somente camadas 60%v Ni);
- (C) com eletrodo Ni-36 a região de baixa frequência, entre é devida aos contornos de grãos da camada 30%v Ni e da camada 60%v Ni (dois semicírculos de processos distintos porém com tempo de relaxação próximos);
- (D) com o eletrodo 1236 esta região contém contribuições dos contornos de grãos de zircônia das camadas 10%v Ni, 20%v Ni, 30%v Ni e 60%v Ni (quatro semicírculos de processos distintos porém com tempo de relaxação próximos). A Figura 4.22 mostra os mesmos espectros da Figura 4.18 acrescidos de semicírculos traçados manualmente.

Neste ponto da discussão pode surgir a seguinte dúvida em relação à interpretação dos espectros de impedância: por que os contornos de grãos de 8YSZ das camadas 10, 20, e 30%v Ni são visualizados e o mesmo não ocorre para os grãos? A resposta para esta questão é a seguinte: a maioria dos grãos das camadas 10, 20 e 30%v Ni são iguais aos grãos de YSZ do eletrólito e respondem exatamente na mesma faixa frequência e resulta em uma baixa dispersão do tempo de relaxação. Ao passo que os contornos de grão de cada camada possuem uma resposta característica devido à diferença atribuída à:

- Composição do contorno (relacionado ao teor de Ni)
- Morfologia resultante da sinterização

Como conclusão de todas as observações anteriores foi proposto um circuito equivalente global na Figura 4.23 para descrever o comportamento de uma meia célula de YSZ com eletrodo compósito e com eletrodo compósito com característica funcional (FGM). A representação dos arcos da Figura 4.22 em termos de circuito equivalente é mostrada na Figura 4.24.

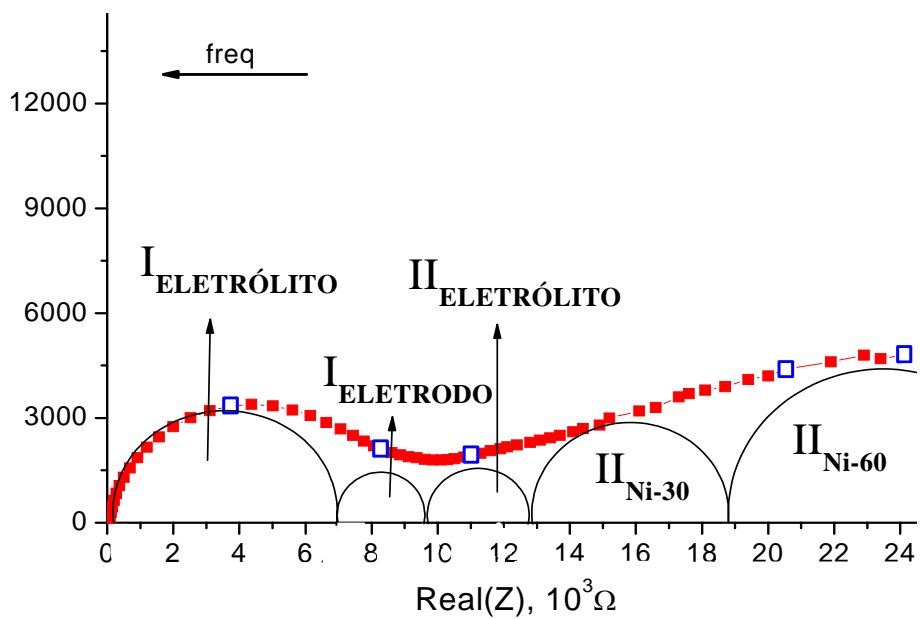
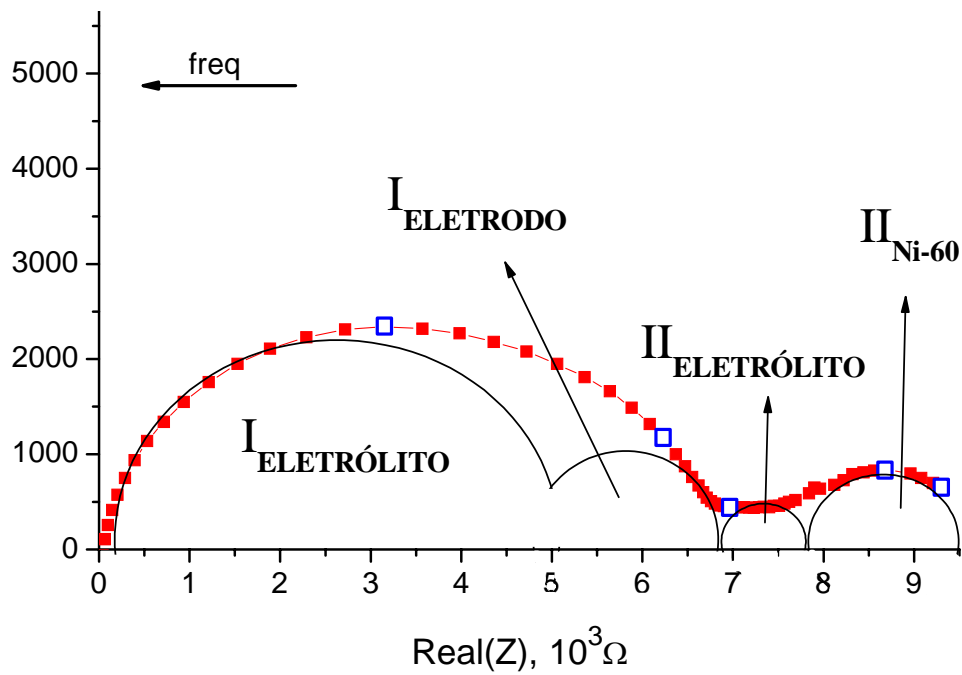


Figura 4.22: Atribuições de semicírculos à resposta dos grãos de 8YSZ (I), e contornos de grão (II) tanto do eletrólito como do eletrodo (A) FCM (B) Ni-36

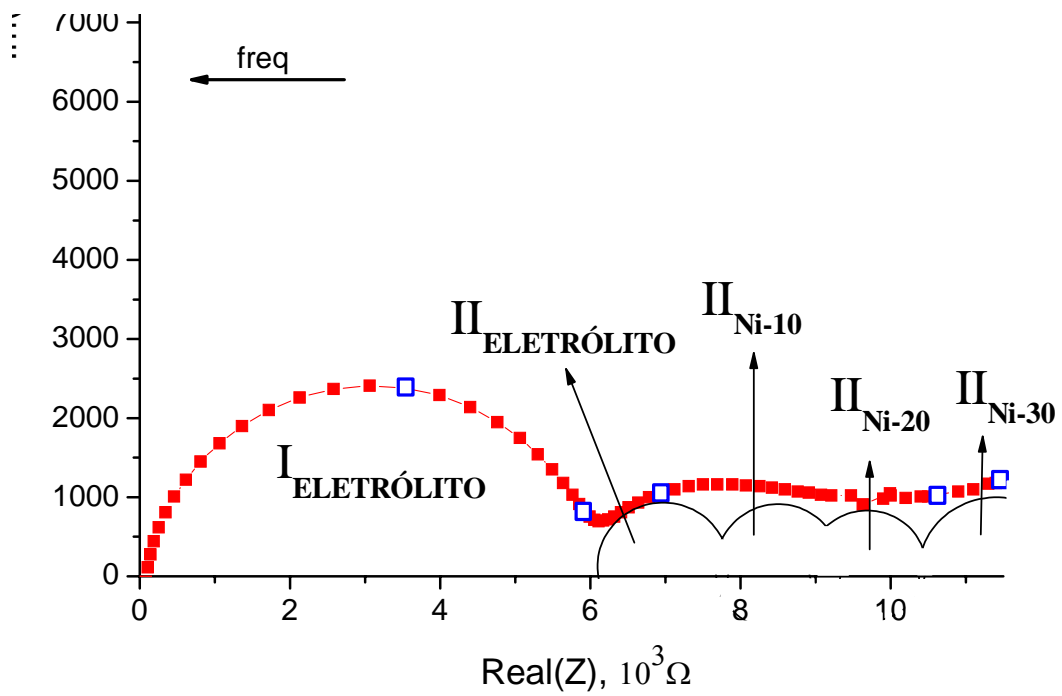


Figura 4.22(cont.): (C) Ni-1236

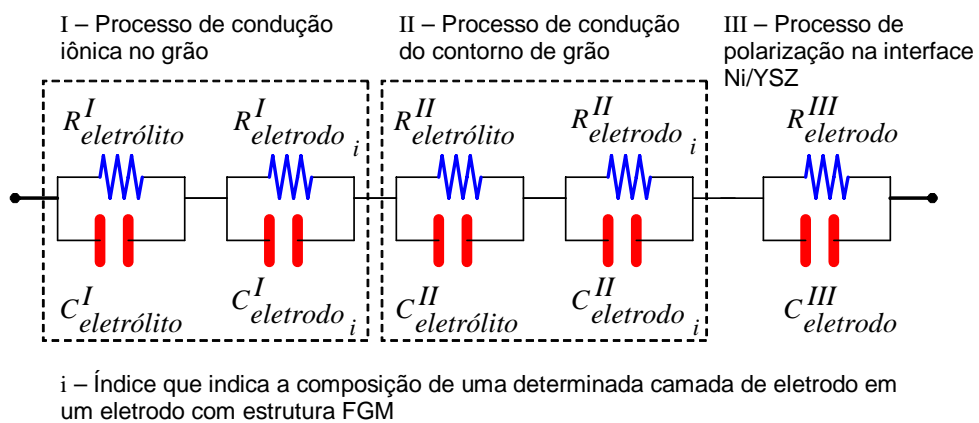
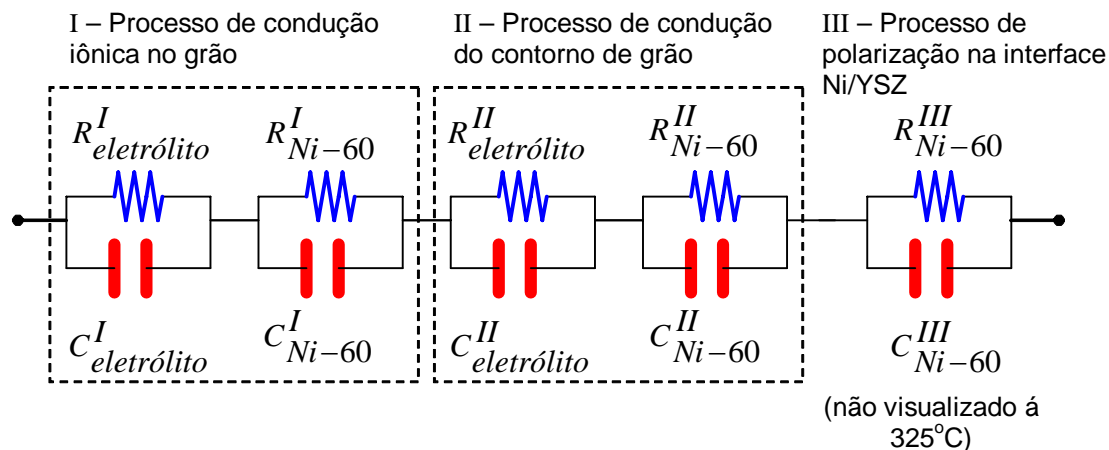
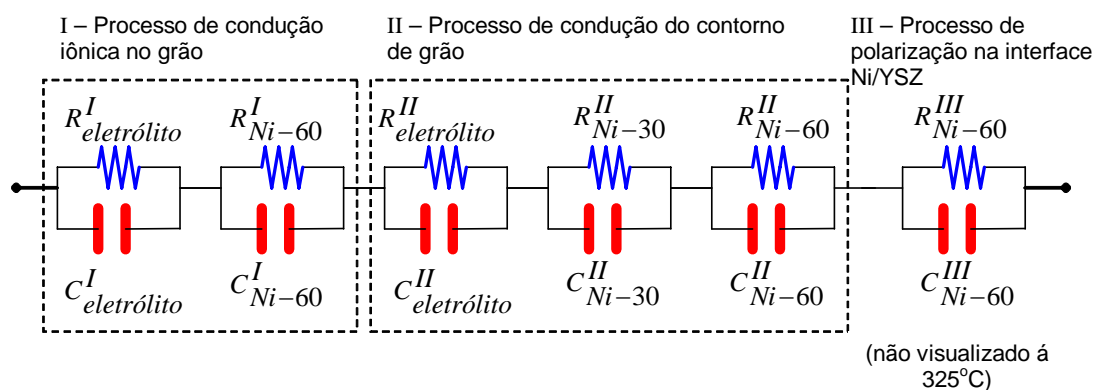


Figura 4.23: Circuito equivalente Global para meia célula de eletrólito sólido (YSZ) com eletrodo composto Ni-YSZ

(A) FCM



(B) Ni-36



(B) Ni-1236

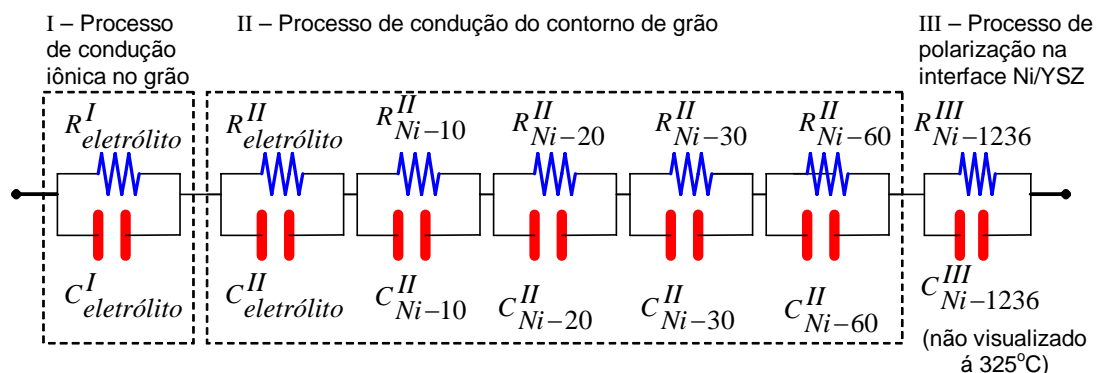


Figura 4.24: Circuito equivalente para eletrodo composto Ni-YSZ, da figura 4.23 à 325°C, (A) FCM, (B) Ni-36 e (C) Ni-1236

Portanto, esses resultados indicam que os contornos grãos de zircônia (8YSZ) em camadas com diferentes teores de Ni apresentam diferentes comportamentos elétricos.

Espectroscopia Impedância em temperatura superior a 500 °C: Os espectros obtidos a alta temperatura para os eletrodos com propriedade funcional estão na Figura 4.25. O semicírculo da esquerda, devido à sua faixa de frequência (10KHz a 100Hz), é atribuído ao contorno de grão da zircônia do eletrodo ($R_{eletrodo_i}^{II}$, $C_{eletrodo_i}^{II}$) o da direita à interface 8YSZ-Ni ($R_{eletrodo}^{III}$, $C_{eletrodo}^{III}$). O semi-círculo da esquerda é dito II e o da direita dito III.

Considerando-se os espectros obtidos a alta temperatura é definida que: a resistência total da célula ($R_{eletrodo}^{III}$) é o valor no qual o último semicírculo (III) toca no eixo real; e a resistência total para a condução iônica no eletrólito e no eletrodo ($R_{eletrodo}^{II}$) é igual ao valor no qual o semicírculo II toca o eixo real.

Como as meias células, preparadas nessa dissertação, possuem a mesma espessura de eletrólito as diferenças no valor das resistências, resistência total da meia célula e a resistência total a condução iônica, podem ser atribuídos diretamente ao tipo de eletrodo.

Os espectros das meias células com os eletrodos FGM a diferentes temperaturas estão na Figura 4.25. As informações de resistência total de meia célula e resistência iônica total estão sumarizadas na Tabela 4.6. O eletrodo Ni-1236 torna a condução iônica total da meia célula maior e por essa razão a resistência total da meia célula é menor. Entretanto, a 700 °C, a condução iônica total de ambos os eletrodos são idênticas.

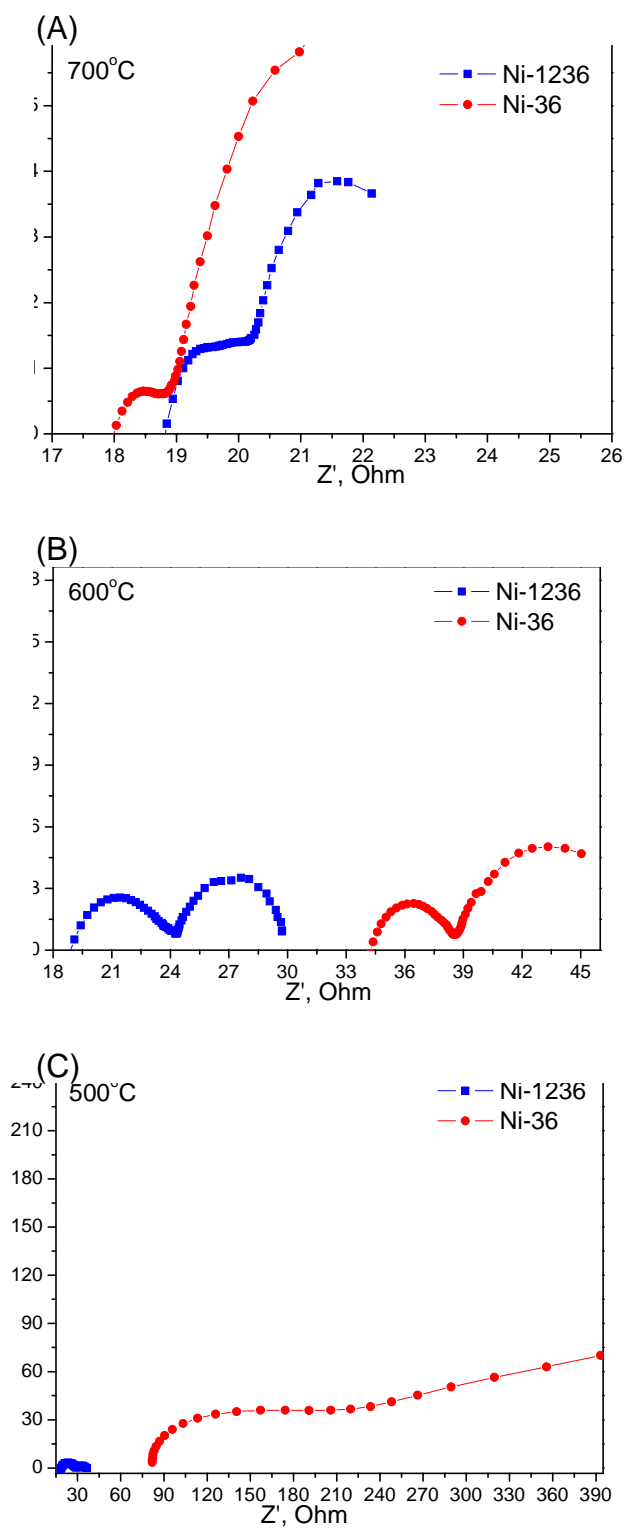


Figura 4.25: Espectro de impedância das meias células nas temperaturas (A) 700 °C, (B) 600 °C e (C) 500 °C.

Uma célula CaC opera normalmente a 500-800 °C dependendo do tipo e espessura do eletrólito. Em temperatura de operação inferior a 700 °C o eletrodo com estrutura Ni-1236 apresenta uma maior condução iônica. Este resultado ocorre pois as primeiras camadas do eletrodo é rica em zircônia percolada. Em temperatura igual a 700 °C ambos os eletrodos FGM apresentam a mesma condução iônica de eletrodo. Temperatura esta onde a condução da rede iônica de ambas as estruturas igualam-se. Entretanto, a condução eletrônica para qualquer temperatura, só ocorre em composições de eletrodo maiores que 30%vol de Ni. Em composições iguais ou inferiores a esta, a rede de níquel metálico não se encontra percolada. Para o desempenho eletroquímico adequado em relação às reações de anodo é necessário ter as duas redes (iônica e eletrônica) percoladas, o que é alcançado em composições de eletrodo maior do que 30%vol de Ni.

Tabela 4.6: Dados do espectros a alta temperatura

Amostra	Espessura, L		Temperatura °C	Resistência, Ω	
	L _{Eletrólito} (mm)	L _{Eletrodo} (μm)		Total da meia célula	R _{II} eletrodo
Ni-36	1,04	240	500	>390	220
			600	>45	38
			700	>21	19
Ni-1236	1,09	270	500	37	28
			600	30	24
			700	>22	20

Amostras com eletrodos FCM e Ni-36 foram submetidas ao ensaio de espectroscopia de impedância em temperatura superior a 500 °C. Acima desta temperatura o eletrólito apresenta impedância muito baixa de modo que em frequência superior a 10⁴ Hz é visualizado apenas a indutância do sistema de medida. Portanto, nesta faixa de temperatura a faixa de frequência utilizada foi 10⁴ a 10⁻¹ Hz utilizando equipamento Solartron. A Figura 4.25 compara os espectros obtidos onde são observados dois fenômenos distintos que, nas duas amostras, iniciam praticamente na mesma frequência.

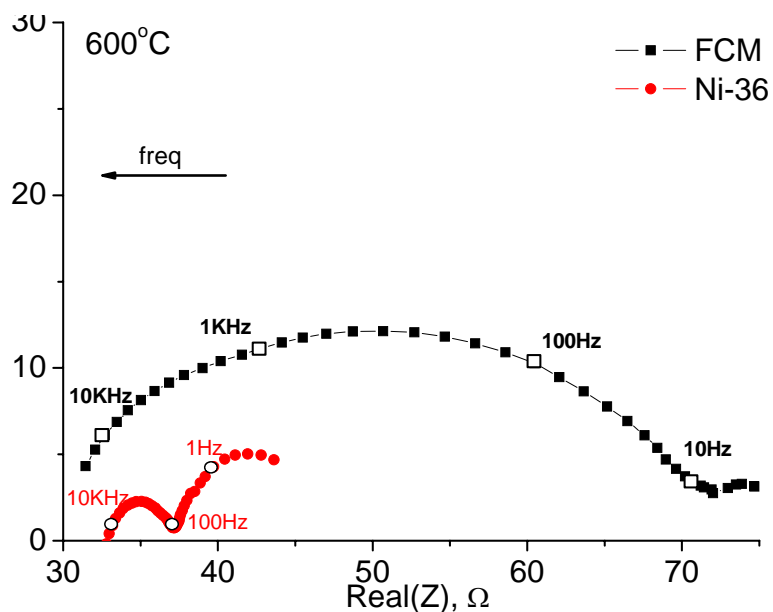


Figura 4.26: Espectros de impedância da resposta de eletrodo a alta temperatura

O semicírculo da esquerda (III) com eletrodo FCM apresenta elevado ângulo de depressão enquanto que com o eletrodo Ni-36 inexistente o rebaixamento deste pico. Considerando que nesta faixa de frequência inexistente outros processos que poderiam contribuir para o achatamento do semicírculo pode-se supor que este comportamento é devido dispersão do tempo de relaxação do contorno de grão entre grãos de 8YSZ do eletrodo devido heterogeneidade composicional. Esta heterogeneidade pode ser devida a aditivos inorgânicos, geralmente fritas, utilizados na fabricação de tintas para eletrodos como é bem conhecido com as tintas de platina. Como no eletrodo Ni-36, preparado nesta dissertação, não foi utilizado nenhum tipo de aditivo inorgânico, os contornos de grão dos grãos de 8YSZ são bastante homogêneos e, por consequência, o semicírculo praticamente não apresenta rebaixamento

5 CONCLUSÕES

O desenvolvimento de suspensões compreende o controle da DTP do pó e a dispersão dessa distribuição no veículo. Considera-se como veículo o meio solvente contendo os aditivos da suspensão. A DTP controla o empacotamento das partículas responsáveis pelas duas redes distintas que devem estar percoladas no filme final quando em quantidades apropriadas: a rede metálica e a rede condutora iônica. A dispersão de partículas na suspensão garante que o empacotamento de partículas aproxime-se do valor teórico calculado. A dispersão de partícula é necessária para obtenção de filmes livres de defeitos tipo trincas, formação de ilhas e baixo recobrimento da superfície. O comportamento não linear da viscosidade com a taxa de cisalhamento do veículo é importante para garantir a produção de suspensões de alto teor de sólidos que é outro requisito para síntese de filmes livre de defeitos.

Do ponto de vista de processamento, o veículo deve possuir a seleção correta de aditivos. As principais características do solvente são a pressão de vapor e a tensão superficial. As principais características do ligante para o filme PVB é ser solúvel no solvente e possuir adequado comportamento reológico da respectiva solução. O ligante é um polímero e o efeito de soluções de polímero sobre o comportamento reológico deve ser considerado. Soluções de ligante contendo alto teor de ligante (maior que 10% em peso de solvente) ou com ligante de alto peso molecular (número de meros por macromolécula na faixa de 170×10^3 - 250×10^3) apresentou comportamento tixotrópico. Combinação de ligante de alto e baixo peso molecular (50:50) apresentou comportamento tixotrópico com viscosidade máxima em valor próximo a 1300 cP, valor adequado ao processo de deposição a jato, com uma concentração total de ligante (6% em peso de solvente) menor do que o caso de não combinação. A suspensão final teve um teor de sólidos de 60% em massa. A composição do veículo foi: 3% PVB 70-100, 3% PVB 170-250, 4% BBP (plastificante) e 0,7 PE(defloculante) para mistura 60NiO:40YSZ e 3,30% PE para as demais misturas de pós.

As suspensões desenvolvidas nesse trabalho garantiu a geração de filmes de eletrodo com boa adesão ao eletrólito. O empacotamento de partículas/grãos demonstrou acompanhar o módulo de empacotamento, q , para as composições 10 e 20%v Ni. As composição com teor maior igual a 30%v Ni apresenta crescimento da partícula de níquel em relação ao respectivo NiO. Pela teoria da percolação, a composição 30%v Ni é a menor composição de Ni onde é possível ter a rede metálica percolada. Portanto a composição 30%v de Ni apresenta rede metálica despercolada devido ao crescimento de partícula do níquel metálico. A microestrutura da composição 30%v Ni e 60%v Ni são distintas entre si, pois na de maior teor de níquel os veios da rede metálica são de maiores dimensões.

O espectro de impedância dos eletrodos com função FGM demonstra dependência da microestrutura e composição do eletrodo. O efeito do eletrodo FGM sobre a impedância pode ser observado nos espectros de impedância a baixa temperatura. Diferenças de composição entre as camadas conduzem a diferentes microestruturas da rede de condução iônica e isso conduz ao surgimento de semicírculos adicionais ao do eletrólito referentes à condução de contorno de grão da rede iônica do eletrodo. O espectro de eletrodo com quatro diferentes níveis de composições, eletrodo com 10, 20, 30 e 60%v Ni, apresentou semicírculos adicionais referentes à condução do contorno de zircônia das camadas 10 e 20%v Ni. O espectro de impedância do eletrodo de composição 60%v Ni, apresentou um semicírculo adicional de condução de grão dentro da zircônia do eletrodo devido à dopagem de zircônia com íons de níquel. A resistência iônica total da célula observada nos espectros de impedância a alta temperatura ($T > 500^{\circ}\text{C}$) são idênticas para células com eletrodo Ni-36 e Ni-1236 a temperatura de 700°C .

Resumindo, os resultados apresentados nesta dissertação permitem estabelecer uma clara correlação entre microestruturas de eletrodos compósitos Ni-8YSZ, com e sem gradiente composicional, com os espectros de impedância obtidos em baixa ($T < 500^{\circ}\text{C}$) e alta temperatura ($T > 500^{\circ}\text{C}$).

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MOHAMED, I.; JENKINS, N. Proton exchange membrane (PEM) fuel cell stack configuration using genetic algorithms. **Journal of Power Sources**, v.131, p.142–146, 2004.
- [2] STEELE, B. C. H.; BRANDON, N. P.; SKINNER, S.. Recent advances in materials for fuel cells. **Annu. Rev. Mater. Res.**, v. 33, p. 183-213, 2003.
- [3] STEELE, B.C.H. et al.; Fuel Cells, **US 6,794,075-B2**, 21-setembro, 2004.
- [4] STEELE, B. C. H.; HEINZEL, A..Materials for fuel-cell technologies. **Nature**, v. 414, p. 345-352, 2001.
- [5] MURRAY, E.P.; TSAI, T.; BARNETT, S.A. A direct-methane fuel cell with a ceria-based anodo. **Nature**, v. 400, p. 649-651, 1999.
- [6] MIYASHITA, T. et al. Solid-electrolyte fuel cell, **US 5,731,097**, 24-março, 1998.
- [7] WACHSMAN, et. al. Stable high conductivity functionally gradient compositionally layered solid state electrolytes and membranes, **US 5,725,965**, 10-março, 1998.
- [8] LEWIS, G.S. et. al. Effect of Co addition on the lattice parameter, electrical conductivity and sintering of gadolinia-doped ceria. **Solid state Ionics**, v. 152-153, p. 567-573, 2002.
- [9] ISHIHARA, T. et. al. High oxide ion conductivity in Fe and Mg doped LaGaO₃ as the electrolyte of solid oxide fuel cells. **Solid State Ionics**, v. 177, p. 2053-2057, 2006.
- [10] DOSHI, R.; et. al. Development of solid-oxide fuel cells that operate at 500°C. **Journal Electrochem. Soc.**, v. 146, n. 4, p. 1273-1278, 1999.
- [11] DOSHI, R. et. al.. Integrated SOFC. **US 6,558,831 B1**, 6-maio, 2003.
- [12] PARK, S.; VOHS, J.M.; GORTE, R.J.. Direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell. **Nature**, v. 404, p. 265-267, 2000.
- [13] SAEKI, M. J. Desenvolvimento de eletrodos tipo reforma-interna para célula combustível de eletrólito sólido operando em médias temperaturas, 28/10/1993. 237 p. **tese de doutorado – USP – IQSC**, São Carlos, 1993.

- [14] STEELE, B. C. H. Running on natural gas. **Nature**, v. 400, p. 619-620, 1999.
- [15] MARINA, O.A.; MOGENSEN, M. High-temperature conversion of methane on a composite gadolinia-doped ceria-gold electrode. **Applied Catalysis A: General**, v. 189, p. 117-126, 1999.
- [16] PRIMDAHL, S.; MOGENSEN, M.. Mixed conductor anodes Ni as electrocatalyst for hydrogen conversion. **Solid State Ionics**, v. 152-153, p. 597-608, 2002.
- [17] VIRKAR, A. V.; ZHAO, F.. Dependence of polarization in anode-supported solid oxide fuel cells on various cell parameters. **Journal of Power Sources**, v. 141, p. 79-95, 2005
- [18] NEUBRAND, A; RODEL, J.. Gradient materials: an overview of a novel concept. **Zeitschrift fur Metallkunde**, v. 88, n. 5, p. 358-371, 1997
- [19] MULLER, E. et al.. Functionally graded materials for sensor and energy applications. **Materials Science and Engineering**, v. A362, p. 17-39, 2003.
- [20] GORTE, R. J., et. al.. A novel method for preparing anode cermets for solid oxide fuel cells. **Journal Electrochem. Soc.**, v.147, n. 11, p. 4019-4022, 1999.
- [21] GORTE, R. J.; VOHS, J.M.; MCINTOSH, S.. Recent development on anodes for direct fuel utilization in SOFC, **Solid State Ionics**. v. 175, p. 1-6, 2004.
- [22] PARK, S.;GORTE, R. J. ; VOHS, J.M.. Tape casting fuel cells for the direct oxidation of hydrocarbons. **Journal Electrochem. Soc.**, v.148, n. 5, p. A443-A447, 2001.
- [23] MOGENSEN, M.; PRIMDAHL, S.; SORENSEN, B. F.. Effect of nickel oxide/yttria-stabilized zirconia anode precursor sintering temperature on the properties of solid oxide fuel cells. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 3, p. 489-489, 2000.
- [24] MOGENSEN, M.; PRIMDAHL, S.; BROWN, M.. Structure/performance relations for Ni/yttria-stabilized zirconia anodes for solid oxide fuel cells. **Journal Electrochem. Soc.**, v. 174, n. 2, p. 475-485, 2000.

- [25] MOONEY, M.. The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles. **Journal Colloid Science**, v. 6, p. 162-170, 1957.
- [26] STEINS, H.N.. Rheological behavior of suspensions. In: CHEREMISINOFF, N. P.. **Encyclopedia of Fluid Mechanics**. Houston-USA: v. 5, chapter 1, 1986.
- [27] PILEGGI, R.G.; PANDOLFELLI, V.C.; STUDART, A.R. et. al. Dispersão e empacotamento de partículas. São Paulo: Fazendo arte, 2000.
- [28] MOONEY, M.; HERMONAT, W. A.. Effect of swelling or of an adsorbed layer on the viscosity of a suspension of spherical particles. **Journal of Colloid Science**, v. 10, n. 1, p. 1221-122, Jan. 1955.
- [29] STUDART, A.R.; AMSTAD, E.; ANTONI, M. et al. Rheology of concentrated suspensions containing weakly attractive alumina nanoparticles. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 8, p. 2118-2425, mar. 2006.
- [30] ZHENG, J.; JOHNSON, P. F.; REED, J. S.. Improved equation of the continuous particle size distribution for dense packing. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, n. 5, p.1392-1398,1990.
- [31] SOBARZO, P. M. P.; RESENDE, W. S.; KAZIMOTO, T. Efeito das distribuições granulométricas de máxima densidade nas características de concretos refratários. **Cerâmica**, v. 31, n. 185, p. 89-98, 1985.
- [32] ANDREASEN, A. H. M. Ueber die beziehung zwischen kornabstufung und zwischenraum in produkten aus losen körnern (mit einigen experimenten), **Colloid & Polymer Science**, v. 50, n. 3, p. 217-228, 1930.
- [33] FUNK, J.E.; DINGER, D. R. Particle packing part III – discrete vesus continuous particles sizes. **Interceram.**, v. 41, n .5, p. 332-334, 1992.
- [34] FUNK, J.E.; DINGER, D. R. Particle packing part IV – computer modelling of particle packing phenomena. **Interceram.**, v. 42, n. 3, p. 150-152, 1993.
- [35] KINGERY, W.D. Introduction to ceramics, 1.ed, p. 923, 1960.
- [36] SHAW, D. J. Introduction to colloid and surface chemistry. London: Butterworths, 1966.
- [37] REED, J. S. Vapor deposition, Printing, and coating process. In:____. **Principles of ceramics processing**. New York: John wiley & sons, 2.ed., chapter 28, 1995.

- [38] WEAST, R. C. Handbook of chemistry and physics. Cleveland: CRC Press, 1983.
- [39] MOTA, A. B. L.; de SOUZA, D. P. F. Effect of variables formulation of slurry over reologic behavior and microstructure. **Revista Matéria**, aceito, fev. 2007.
- [40] FREDERICK, R. E., Rheology – Theory and applications, v. 1, p. 467-492, Academic Press Inc., New York, 1956.
- [41] NATARAJAN, R. et al. Dispersion and rheological studies of Y-PSZ tape casting slurry. **Bull. Mater. Sci.**, v. 28, n. 2, p. 103-108, 2005.
- [42] MANGELS, J.A., MESSING, G.L., Advances in ceramics – Forming of ceramics, v.9, p. 164-183.
- [43] SOLUTIA, Butvar, Pub. No. 2008084D, disponível em: <http://www.mema.ucl.ac.be/~vl/bac0607/documents/fsab1503-annexe-pvb-2.pdf> acesso em maio 2005.
- [44] BAUERLE, J. E. Study of electrolyte polarization by a complex admittance method. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 30, p. 2657-2670, 1969.
- [45] BONANOS, N.; STEELE, B. C. H.; BUTLER, E. P. Applicatins of impedance spectroscopy. In: MacDONALD, J. R. **Impedance spectroscopy: emphasizing solid materials and systems**. USA: John&Sons, 1^{ed.}, Chapter 4, 1987.
- [46] GORTE, R. J.; VOHS, J.M.; McINTOSH, S. Impedance Spectroscopy for the Characterization of Cu-Ceria-YSZ Anodes for SOFCs. **Journal Electrochem. Soc.**, v.150, n. 10, p.A1305-A1312, 2003
- [47] SILVA, C. L. Anodos compósitos para célula a combustível tipo SOFC e sua interação com o eletrólito, UFScar, São Carlos, 2005.
- [48] EBARA CORPORATION, News release, 27 abril de 2004, disponível em: <http://www.ebara.co.jp/en/> acesso em julho de 2006.
- [49] SONNTAG, R. E.; BORGNAKKE, C. Introdução à termodinâmica para engenharia. Rio de Janeiro: LCT, 2003.
- [50] VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H. A. Handbook of fuel cells: Fundamentals technology and Applications: Fundamentals and survey of systems. England: John Wiley&Sons, v. 1, 2003.

[51] ATKINS, P. W. Physical Chemistry. New York : Oxford University Press, 3^oed., 1986.

[52] VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H. A. Handbook of fuel cells: Fundamentals technology and Applications: Fuel cell technology and applications. England: John Wiley&Sons, part 2, v. 4, 2003.