

UFMG/ ICEx/ DQ.

**Preparação e caracterização de filmes  
cerâmicos de meias-células catódicas  
para pilhas a combustível**

**Rose-Marie Belardi**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

---

ROSE-MARIE BELARDI

**Preparação e caracterização de filmes  
cerâmicos de meias-células catódicas  
para pilhas a combustível**

Tése apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do título de doutor em Química - Físico Química.

Universidade Federal de Minas Gerais  
Belo Horizonte  
2009

Este trabalho foi realizado sob a orientação da Professora **Rosana Zacarias Domingues** e co-orientação do Professor **Tulio Matencio** e foi realizado no Laboratório de Materiais e pilhas a combustível (LaMPaC) no Departamento de Química

Dedico este trabalho à minha filha Eleonor, meus pais Olga e Orlando (in  
memoriam) e minha irmã Ana Cristina.

## AGRADECIMENTOS

A minha filha, Eleonor por me dar força e incentivo para lutar e nunca desistir.

A minha mãe e minha irmã pelo o apoio, carinho e disponibilidade durante todos esses anos. Agradeço por estarem sempre presentes ao lado de Eleonor quando eu estive ausente.

A Rosana e Túlio pelo apoio, carinho, amizade, paciência, conselhos e dedicação durante estes anos de trabalho. Muito obrigado pelo o conhecimento que adquiri.

A professora Nelcy, pela amizade e disponibilidade para a realização das análises realizadas no BET.

Aos amigos “Lampaquianos” e “ex-Lampaquianos” (Cíntia, Hosane, Fernanda, Márcia, Guilherme, Rosângela, Angêla, Diana, Filipe, etc...) pela incansável ajuda, apoio e contribuições para o desenvolvimento deste trabalho, e principalmente pela a grande amizade que nasceu entre nós.

Ao Christian, Laurent, Jonathan, Cécile, Claude, Elisabeth S., Elisabeth D, César, Michel e Marc, membros do LEPMI (Laboratoire d'Électrochimie et de Physico-Chimie des Matériaux et des Interfaces) que me acolheram com muito carinho. Agradeço a todos pela amizade, disponibilidade e pelo conhecimento que me foi passado com muita paciência.

Aos alunos do LEPMI, Elisa, Daniel, Johanna, Manon, Sandra, Jean Marie e Nicholas pela amizade e solidariedade.

Ao Gregory que aceitou fazer as minhas análises de XPS e passar horas analisando os resultados.

A Irene, Juliana, Ana Maria, Garcia, pela amizade e contribuições nas análises realizadas no decorrer deste trabalho.

A Paulete, Kátia, Lílian e Humberto da Secretaria da Pós Graduação, pela atenção e disponibilidade.

A todos os amigos do Departamento de Química (alunos, funcionários e professores) pelo apoio.

A minha família pelo incentivo e por sempre acreditar em mim.

Ao CNPq e CAPES pelo apoio Financeiro.

# ÍNDICE

## **Capítulo I Introdução e objetivos**

I.1 Introdução.....	1
I.2 Objetivos do trabalho.....	2

## **Capítulo II Revisão bibliográfica.....3**

II.1 Histórico.....	3
II.2 Pilhas SOFC.ou PaCOS.....	6
II.3 Tipos de pilhas PaCOS.....	7
II.3.1 Constituintes da pilha e características.....	9
II.3.1.1 Material de eletrólito.....	9
II.3.1.2 Material de anodo.....	12
II.3.1.3 Interconectores e selantes.....	13
II.3.1.4 Materiais de catodo.....	14
II.3.1.4.1 Coeficiente de dilatação térmica.....	19
II.3.1.4.2 Célula suportada pelo eletrólito.....	20
II.3.1.4.3 Célula suportada pelo catodo.....	20
II.3.1.4.4 Célula suportada pelo anodo.....	21
II.3.1.4.5 Técnicas de elaboração dos filmes de anodo, catodo e eletrólito.....	21
II.3.1.4.6 Catodos compósitos.....	25
II.3.1.4.7 Estudos dos fenômenos eletroquímicos através da Espectroscopia de Impedância.....	27

## **Capítulo III Sínteses de materiais e descrição das principais técnicas de caracterização**

III.1.1 Rota citrato.....	30
III.1.2 Rota Pechini.....	31
III.2 Elaboração de filmes de LSM.....	32
III.2.1 Preparação das suspensões para filmes espessos depositados por “spray”.....	32
III.2.1.1 Suspensão de LSM.....	32
III.2.1.2 Suspensão compósito LSM/YSZ (50/50).....	33

III.2.1.3 Deposição das suspensões por “spray” .....	33
III.2.2 Preparação de pastas para filmes finos depositados por serigrafia.....	34
III.2.2.1 Pastas de LSM.....	34
III.2.2.2 Pastas de compósito LSM/YSZ (50/50).....	35
III.2.2.3 Deposição das pastas por serigrafia.....	35
III.3 Deposição do peróxido de hidrogênio usando amostras $\text{La}_{0,80}\text{S}_{0,20}\text{MnO}_3$ (citrato), $(\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20})_{0,95}\text{MnO}_3$ (cittrato) e $\text{La}_{0,80}\text{S}_{0,20}\text{MnO}_3$ (Pechini).....	36
III.3.1 Reagentes.....	36
III.3.2 Decomposição do peróxido de hidrogênio.....	37
III.4 Técnicas e condições de caracterizações das amostras.....	37
III.4.1 Análises térmicas.....	37
III.4.2 Análises por difração de raios X.....	38
III.4.3 Microscopia e microanálises eletrônicas.....	38
III.4.4 Microscopia ótica.....	39
III.4.5 Adsorção de gases (BET).....	40
III.4.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	41
III.4.7 Estudo reológico.....	42
II.4.8 Caracterização elétrica das amostras por espectroscopia de impedância.....	46

## **Capítulo IV Caracterizações físico-químicas de pós de LSM**

IV.1 Difração de raios X.....	54
IV.2 Resultados das análises de área superficial (B.E.T.).....	56
IV.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	57
IV.4 Propriedades catalíticas das manganitas de lantânio dopadas com estrôncio.....	58

## **Capítulo V Caracterizações físico-químicas das suspensões e pastas para deposição por spray e serigrafia**

V.1 Caracterização de suspensões para uso em “spray”.....	62
V.1.1 Resultado de análise térmicas.....	62
V.1.1.1 Suspensão de LSM.....	62

V.1.1.2 Suspensão de compósito.....	63
V.1.2 Resultados de análises microestruturais.....	64
V.1.2.1 Microscopia ótica.....	64
V.1.2.2 Análise por Microsonda.....	65
V.1.2.3 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV).....	67
V.2 Caracterização de pastas para uso em serigrafia.....	70
V.2.1 Resultados de análises térmicas.....	70
V.2.2 Resultados de análises microestruturais.....	70
V.2.2.1 Microscopia eletrônica de varredura.....	70
V.3 Conclusão .....	71

## **Capítulo VI Caracterizações elétricas das pastilhas TLSM e TCOMP.**

VI.1 Caracterização elétrica da amostra Tcomp/LSM.....	72
VI.1.2 Caracterização elétrica da amostra TLSM.....	77
VI.1.2.1 Medidas de espectroscopia de impedância em função da temperatura.....	77
VI.1.2.2 Caracterização elétrica das amostras ativadas.....	80
VI.1.2.3 Caracterização de Tcomp/LSM e TLSM em função do tempo.....	87
VI.2 Conclusão.....	91

## **Capítulo VII Estudo elétrico e reológico de meias células catódicas compósito elaboradas por serigrafia.**

VII.1 A influência do tamanho do $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ no catodo compósito.....	92
VII.1.1 Caracterização das amostras através do MEV.....	92
VII.1.2 Caracterização das amostras por Espectroscopia de Impedância.....	94
VII.1.3 Determinação da corrente de troca em Cel2 em função da pressão parcial de $\text{O}_2$ .....	104
VII.2 A influência da rota de síntese do $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ no catodo compósito.....	107
VII.2.1 Medidas de tixotropia (Reologia).....	107
VII.2.2 Caracterização das amostras através do MEV.....	111
VII.2.3 Caracterização das amostras por espectroscopia de Impedância.....	112
VII.3 Conclusão.....	114

**Capítulo VIII Estudo elétrico de uma meia célula catódica de  $(La_{0,80}Sr_{0,20})_{0,95}MnO_3$  obtida por serigrafia**

VIII.1 Estudo eletroquímico de Cel4 em função da pressão de oxigênio.....	116
VIII. 1.1 Medida de espectroscopia de Impedância a 0,0001atm.....	116
VIII.1.2 Medida de espectroscopia de Impedância a 0,001 e 0,01 atm.....	118
VIII.1.3 Medida de espectroscopia de Impedância a 0,21 e 1 atm.....	119
VIII.1.4 Caracterização elétrica das amostras ativadas a 0,21 atm.....	120
VIII.1.5 Caracterização elétrica das amostras ativadas a 0,0001atm.....	121
VIII.1.6 Caracterização elétrica das amostras ativadas a 0,01atm.....	123
VIII.2 Comparação entre o catodo depositado por spray e por serigrafia.....	124
VIII.3 Conclusão.....	126

**Capítulo IX Teste elétrico em uma célula unitária de PaCOS**

IX.1 Conclusão.....	132
---------------------	-----

**Capítulo IX Conclusões finais.....**133

**Bibliografia.....**136

**Difusão (gasosa ou iônica) em um catodo poroso.....**Anexo I

**Artigos publicados.....**Anexo II

**Participações em congressos.....**Anexo III

## LISTA DE FIGURAS

### Capítulo II

Fig. II.1 Sumário das pilhas a combustível.....	7
Fig. II.2 PaCOS com geometria tubular.....	8
Fig. II.3 PaCOS com geometria planar.....	8
Fig. II.4 PaCOS com geometria monolítica.....	9
Fig. II.5. Estrutura da perovskita $ABO_3$ .....	17
Fig. II.6 Célula suportada pelo eletrólito.....	20
Fig. II.7 Célula suportada pelo catodo.....	20
Fig. II.8 Célula suportada pelo anodo.....	21
Fig. II.9 Esquema do transporte de oxigênio nos TPB.....	23
Fig. II.10 Esquema de catodo com filmes de compósitos e LSM .....	25
Fig. II.11 Esquema de empacotamento de partículas e rede de resistências presentes no catodo compósito.....	26
Fig. II.12. Representação de um circuito em série equivalente a um diagrama de impedância com três semicírculos.....	28

### Capítulo III

Fig..III.1. Diagrama de blocos para a síntese do LSM via citrato.....	30
Fig.III.2 Diagrama de blocos da rota Pechini.....	31
Fig.III.3 Deposição por Spray (automático).....	32
Fig.III.4 Deposição por Serigrafia.....	34
Fig.III.5 Montagem para decomposição de $H_2O_2$ .....	37
Fig. III.6 Os cinco tipos de isotermas de adsorção física.....	40
Fig.III.7 Curva de fluxo para fluido com comportamento tixotrópico.....	45
Fig. III.8 Célula eletroquímica para medida de Espectroscopia de Impedância.....	46
Fig.III.9. Resposta em corrente e potencial aplicados em função do tempo.....	47
Fig.III.10 Esquema do forno de medidas elétricas no laboratório LEPMI (França).....	51
Fig.III.11 Configuração a 3 eletrodos.....	51
Fig.III.12 Configuração a 2 eletrodos.....	52

Fig.III.13 Esquema do forno de medidas elétricas no LaMPaC .....	53
--	----

## Capítulo IV

Fig.IV.1a Difrátograma da amostra $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ obtida pela rota citrato calcinada a $1200^\circ\text{C}$ .....	54
Fig. IV.1b. Difrátograma da amostra $(\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20})_{0,95}\text{MnO}_3$ obtida pela rota citrato calcinada a $1200^\circ\text{C}$ .....	55
Fig.IV.1c. Difrátograma da amostra $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ obtida pela rota Pechini calcinada a $1200^\circ\text{C}$ .....	55
Fig.IV.2 Difração de raios X do composto LSM/ YSZ 50%.....	56
Fig. IV.3. MEV do pó de LSM. a) $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ citrato- $1200^\circ\text{C}$ , b) $(\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20})_{0,95}\text{MnO}_3$ citrato- $1200^\circ\text{C}$ e c) $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ Pechini $900^\circ\text{C}$ .....	57
Fig.IV.4 Catodo constituído de uma camada funcional e uma camada coletora de corrente.....	58
Fig.IV.5 Reações de decomposição do $\text{H}_2\text{O}_2$ usando os pós $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ (citrato), $(\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20})_{0,95}\text{MnO}_3$ (citrato) e $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ (Pechini).....	60
Fig.IV.6 Constante da cinética da reação de decomposição de $\text{H}_2\text{O}_2$ em função da área superficial específica obtida por BET.....	60

## Capítulo V

Fig. V.1a Curva termogravimétrica da suspensão de LSM puro.....	63
Fig.V.1b Curva termogravimétrica da suspensão de LSM composto.....	63
Fig.V.2 Microscopia ótica das pastilhas: a) Tcomp/LSM, b) TLSM e c) Tcomp.....	64
Fig. V.3 Microsonda da amostra Tcomp/LSM. a) imagem obtida por elétrons secundários e b) imagens de composição c) distribuição do Sr, d) distribuição do Mn e e) distribuição do La.....	65
Fig.V.4 Microsonda da amostra TLSM. a) imagem obtida por elétrons secundários b) imagens de composição c) distribuição do Sr, d) distribuição do Mn e e) distribuição do La.....	66
Fig.V.5 Microsonda da amostra Tcomp. a) imagem da superfície do filme, b) distribuição do Sr, c) distribuição do Mn, d) distribuição do La, e) distribuição do Y e f) distribuição do Zr.....	66

Fig.V.6 Imagens do filme Tcomp/LSM obtidas através do MEV.....em diferentes ampliações.....	67
Fig.V.7 Imagens do filme de LSM puro obtidas pelo MEV emm diferentes ampliações.....	67
Fig.V.7c Imagem da pastilha Tcomp obtida através do MEV.....	68
Fig.V.8 Curva termogravimétrica da pasta de etilcelulose+ $\alpha$ -terpineol.....	70
Fig.V.9a Imagem de MEV da superfície de Cel1.....	70
Fig.V.9b Imagem de MEV da superfície de Cel4.....	70

## Capítulo VI

Fig VI.1 Diagramas de impedância no plano Nyquist da célula Tcomp/LSM em função da variação da temperatura sob pressão atmosférica.....	72
Fig.VI.2 Diagrama de impedância da célula Tcomp/LSM a 850°C sob pressão atmosfera.....	73
Fig.VI.3 Circuito elétrico equivalente da célula Tcomp/LSM a 850°C.....	73
Fig.VI.4. Diagramas de impedância no plano Bode da célula Tcomp/LSM em função da variação da temperatura sob pressão atmosférica.....	74
Fig.VI.5 Resistência da célula Tcomp/LSM em função da temperatura sob pressão atmosférica.....	75
Fig.VI.6 Gráfico de Arrhenius das resistências da célula Tcomp/LSM.....	76
Fig.VI.7 Diagramas de impedância no plano Nyquist da célula TLISM em função da variação da temperatura sob pressão atmosférica.....	77
Fig.VI.8 Diagramas de impedância no plano Bode da célula TLISM em função da variação da temperatura sob pressão atmosférica.....	77
Fig.VI.9 Resistência da célula TLISM em função da temperatura sob pressão atmosférica.....	78
Fig.VI.10 Diagramas de impedância no plano Nyquist da célula TLISM e Tcomp/LSM à 850°C sob pressão atmosférica.....	80
Fig.VI.11 Diagramas de impedância antes e depois da ativação catódica à 850°C.....	82
Fig.VI.12 diagramas de impedância antes e depois da ativação catódica e durante o processo de relaxação à 850°C.....	83
Fig.VI.13 diagramas de impedância depois da ativação catódica e após 9h à 850°C.....	83

Fig.VI.14 Circuito equivalente da célula TLSM a 850°C.....	84
Fig.VI.15 diagramas de impedância 9h depois da ativação catódica e simulação à 850°C.....	86
Fig.VI.16 Diagramas de impedância no plano Nyquist da amostra Tcomp/LSM antes e depois do tratamento térmico à 750°C.....	89
Fig.VI.17 Diagramas de impedância no plano Bode antes e depois do tratamento térmico à 750°C.....	89
Fig. VI.18 Imagem de MEV transversal da pastilha Tcomp/LSM.....	90
Fig.VI.19 Diagramas de impedância no plano Nyquist da amostra TLSM antes e depois do tratamento térmico à 750°C.....	90
Fig.VI.20 Diagramas de impedância no plano Bode da amostra TLSM antes e depois do tratamento térmico à 750°C.....	90
Fig.VI.21 Imagem de MEV transversal da pastilha TLSM.....	91

## Capítulo VII

Fig.VII.1a MEV do pó de LSM Pechini calcinado a 900°C.....	93
Fig. VII.1b MEV do pó de LSM citrato calcinado a 1200°C.....	93
Fig. VII.2a MEV da superfície da Cel1 calcinada a 1100°C.....	93
Fig.VII.2b MEV da superfície Cel2 calcinada a 1100°C.....	93
Fig. VII.3 Diagrama de impedância, no plano Bode, de Cel1 e Cel2 em pressão atmosférica, à 850°C.....	95
Fig.VII.4a Diagrama de impedância, no plano Nyquist, de Cel1 em pressão atmosférica, à 850°C.....	96
Fig.VII.4b Diagrama de impedância, no plano Nyquist, de Cel2 em pressão atmosférica, à 850°C.....	96
Fig. VII.5 Circuito equivalente para simulação dos diagramas de impedância de Cel1 e Cel2.....	96
Fig.VII.6 Diagrama de impedância, no plano Nyquist, de Cel2 antes e depois da polarização catódica em pressão atmosférica, à 850°C.....	98
Fig.VII.7 Diagrama de impedância e simulação de Cel2 antes da polarização catódica em pressão atmosférica, à 850°C.....	98
Fig.VII.8 Diagrama de impedância no plano Nyquist de Cel2 a 0,001 e 0,21 atm, à 850°C.....	99

Fig.VII.9 Diagrama de impedância no plano Bode de Cel2 a 0,001 e 0,21 atm, à 850°C.....	100
Fig. VII.10 Tipos de percolação dentro do catodo composto.....	100
Fig.VII.11 Circuito equivalente para simulação do diagramas de impedância de Cel2 a 0,001 atm a 850°C.....	102
Fig.VII.12 Gráfico de arrhenius de R2.....	103
Fig.VII.13 Gráficos teóricos da variação de $i_0$ e $R_p$ em função da pressão do gás $P_{X_2}$ .....	105
FigVII.14 Sobrepotencial de Cel2 em função da densidade de corrente e da pressão parcial de oxigênio.....	106
FigVII.15 Log $i_0$ em função de Log $PO_2$ .....	107
Fig.V.II.16. Curva de fluxo da suspensão S2.....	108
Fig.V.II.17 Curva de fluxo da suspensão S1.....	108
Fig.V.II.18. Curvas de viscosidade para as suspensões S1 e S2.....	109
Fig.VII.19a Imagem de MEV do pó LSM ( $La_{0,80}Sr_{0,20}MnO_3$ ) Pechini.....	112
Fig.VII.19b Imagem de MEV do pó $(La_{0,80}Sr_{0,20})_{0,95}MnO_3$ citrato.....	112
Fig.VII.20a Imagem de MEV de Cel2.....	112
Fig.VII.20b Imagem de MEV de Cel3.....	112
Fig.VII.21 Diagrama de impedância, no plano Nyquist, de Cel1 e Cel3 em pressão atmosférica, à 850°C.....	113
Fig.VII.22 Diagrama de impedância, no plano Bode, de Cel1 e Cel3 em pressão atmosférica, à 850°C.....	114

## Capítulo VIII

Fig.VIII.1 Diagrama de impedância de Cel4 a 600°C e 0,0001atm.....	116
Fig.VIII.2 Diagrama de impedância de Cel4 a 700°C e 0,0001atm.....	116
Fig.VIII.3 Diagrama de impedância de Cel4 a 850°C e 0,0001atm.....	117
Fig.VIII.4 Circuito equivalente para simulação dos diagramas de impedância de Cel4 a 600 e 700°C e 0,0001atm.....	117
Fig.VIII.5 Circuito equivalente para simulação dos diagramas de impedância de Cel4 a 850°C e 0,0001atm.....	117
Fig.VIII.6 Diagrama de impedância de Cel4 a 850°C a 0,001 e 0,01atm.....	118
Fig.VIII.7 Circuito equivalente para simulação dos diagramas de impedância de Cel4 a 850°C e 0,001e 0,01 atm.....	119

Fig.VIII.8 Diagrama de impedância de Cel4 a 850°C a 0,21 e 1atm.....	119
Fig.VIII.9 Circuito equivalente para simulação dos diagramas de impedância de Cel4 a 850°C e 0,21 e 1 atm.....	120
Fig.VIII.10 Diagramas de impedância antes e depois da ativação catódica e durante o processo de relaxação à 850°C.....	120
Fig.VIII.11 Circuito equivalente para simulação dos diagramas de impedância de Cel4 após ativação catódica a 850°C a 0,21 atm.....	121
Fig.VIII.12 Diagrama de impedância de Cel4 logo após a ativação catódica e simulação.....	121
Fig.VIII.13 Diagrama de impedância antes e depois da polarização catódica a 0,0001atm.....	122
Fig.VIII.14 Diagrama de impedância antes da polarização catódica e durante a relaxação a 1atm.....	122
Fig.VIII.15 Diagrama de impedância antes da polarização catódica a 0,0001atm e após ativação a 1 atm.....	123
Fig.VIII.16 Imagem de MEV da amostra Cel4 após polarizações catódicas a 0,21; 0,0001 e 1 atm.....	123
Fig.VIII.17 Diagrama de impedância antes e após da polarização catódica e após 6 h de relaxação a 0,01atm.....	124
Fig.VIII.18 Imagem de MEV amostra TLSM depositada por spray.....	124
Fig.VIII.19 Imagem de MEV amostra Cel4 depositada por serigrafia.....	124
Fig.VIII.20 Diagrama de impedância de TLSM e Cel4 a 850°C e 0,21 atm.....	125
Fig.VIII.21 Diagrama de impedância de TLSM e Cel4 no plano Bode a 850°C e 0,21 atm.....	125

## Capítulo IX

Fig.IX.1Célula unitária de PaCOS desenvolvida no laboratório LaMPaC.....	127
Fig.IX.2 Diagrama de impedância do catodo da célula unitária em função da variação da temperatura com fluxo de O <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> constante a 100mLmin <sup>-1</sup> .....	129
Fig.IX.3 Diagrama de impedância (plano Bode) do catodo da célula unitária em função da variação da temperatura com fluxo de O <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> constante a 100mLmin <sup>-1</sup> .....	128
Fig. IX.4 Diagrama de impedância do catodo da célula unitária em função da variação do fluxo de O <sub>2</sub> e fluxo constante de H <sub>2</sub> (100mLmin <sup>-1</sup> ) a 800°C.....	129

Fig.IX.5 Diagrama de impedância da célula unitária em função da variação da temperatura com fluxo de O <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> constante a 100mLmin <sup>-1</sup> .....	129
Fig.IX.6 Diagrama de impedância da célula unitária em função da variação do fluxo de O <sub>2</sub> e fluxo constante de H <sub>2</sub> (100mLmin <sup>-1</sup> ) a 800°C.....	130
Fig.IX.7 Diagrama de impedância da célula unitária em função da variação do fluxo de H <sub>2</sub> e fluxo constante de O <sub>2</sub> (100mL.min <sup>-1</sup> ) a 800°C.....	130
Fig.IX.8 Diagrama de impedância do catodo, anodo e célula inteira com fluxos de H <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> constantes (100mL.min <sup>-1</sup> ) a 800°C.....	131
Fig.IX.9 Imagem de MEV da seção catodo/ eletrólito da célula unitária PaCOS.....	132
Fig.IX.10 Densidade de potência da célula unitária.....	132

## LISTA DE TABELAS

### Capítulo II

Tabela. II.1 Principais tipos de pilhas a combustível com seus respectivos eletrólitos e aplicações.....	5
Tabela II.2 Materiais de eletrodo e seus respectivos eletrólitos e suas temperaturas de operação.....	16
Tabela II.3 Técnicas e características de deposição.....	22

### Capítulo III

Tabela III.1 Tratamento térmico dos filmes depositados por “spray”.....	33
Tabela III.2. Dimensões das pastilhas de YSZ e espessuras dos filmes depositados.....	34
Tabela III.3 Reagentes usados na elaboração dos filmes e suas procedências.....	35
Tabela III.4. Dimensões das pastilhas de YSZ e espessuras dos filmes depositados .....	36
Tabela.III.5 reagentes usados no teste de catalisadores.....	36
Tabela. III.6.Circuitos equivalentes e seus respectivos diagramas no plano Nyquist.....	49

### CAPITULO IV

Tabela IV.1 Área superficial específica dos pós de LSM obtido por BET.....	56
Tabela IV.2 Tamanho de partículas de pós de LSM determinados por MEV....	57
Tabela IV.3 Constante da cinética da reação de decomposição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em função da rota de síntese e estequiometria do catalisador.....	60

### CAPITULO V

Tabela IV.1 Valores de tamanho de grãos e de poros e porcentagem de porosidade em filmes de TLSM, Tcomp/LSM e Tcomp.....	68
--	----

## **CAPÍTULO VI**

Tabela VI.1 Valores simulados para a célula Tcomp/LSM variando a temperatura a pressão atmosférica.....	75
Tabela VI.2 Valores de energia de ativação para cada contribuição presente na célula Tcomp/LSM.....	76
Tabela VI. 3 Valores de R, T e n para TLSM em função da temperatura.....	78
Tabela VI.4 Valores de energia de ativação para cada contribuição presente na célula Tcomp/LSM.....	79
Tabela VI.5 Parâmetros simulados antes e depois da ativação catódica e durante a relaxação.....	86

## **Capitulo VII**

Tabela VII.1 Valores de tamanho de partículas e porosidade de Cel1 e Cel2..	93
Tabela VII.2 Valores dos parâmetros simulados de Cel2 em pressão atmosférica a 850°C.....	98
Tabela VII.3 Valores dos parâmetros simulados de Cel2 à 0,001 atm e 850°C.....	102
Tabela VII.4 Relação estequiométrica do La, Sr, Mn e O obtidas por XPS.....	104
TabelaVII.5 Valores calculados de $i_0$ em função da pressão parcial de oxigênio.....	107

## ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A	Área
ac	Corrente alternada
BET	Brunauer Emmett Teller
Cel1	Pastilha Tosoh + filme compósito Pechini
Cel2	Pastilha Tosoh + primeira camada de filme de compósito (LSM Pechini +YSZ) + segunda camada de filme de LSMsub puro
Cel3	Pastilha Tosoh + primeira camada de filme de compósito (LSMsub + YSZ) +segunda camada de filme de LSMsub
Cel4	Pastilha Tosoh com uma camada de filme LSMsub puro
CPE	Elemento de fase constante
D	Difusão
E	Potencial
Ea	Energia de ativação
EI	Espectroscopia de Impedância
e <sup>-</sup>	Elétron
F	Constante de Faraday
Ge	Impedância de Gerischer
i	Corrente
i <sub>0</sub>	Corrente de troca
k <sub>ad</sub>	Constante da cinética de adsorção
LSM	Manganita de lantânio dopada com estrôncio La <sub>0,80</sub> Sr <sub>0,20</sub> MnO <sub>3</sub>
LSMsub	(La <sub>0,80</sub> Sr <sub>0,20</sub> ) <sub>0,95</sub> MnO <sub>3</sub>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
η	Sobrepotencial
PaCOS	Pilhas a combustível de óxido sólido
PO <sub>2</sub>	Pressão parcial de oxigênio
R	Constante dos gases
R <sub>ohm</sub>	Resistência ôhmica
R <sub>p</sub>	Resistência de polarização
S1	Suspensão 1
S2	Suspensão 2

SOFC	Solid Oxide Fuel Cells
TPB	Ponto de contato triplo
TLSM	pastilha Tosoh com a deposição de um filme de LSM puro,
Tcomp	pastilha Tosoh com a deposição do filme de LSM compósito (LSM+YSZ)
Tcomp+LSM	pastilha Tosoh com primeira camada de filme de LSM compósito + segunda camada de filme de LSM puro
Ws	Impedância de Warburg (espessura limitada)
XPS	Espectroscopia fotoeletrônica excitados por raios X
YSZ	Zircônia estabilizada com ítria
Z	Impedância
$\sigma$	Condutividade
$\tau$	Tensão de cisalhamento
$\eta$	Viscosidade
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento
$O_{O,LSM}^X$	oxigênio no sítio oxigênio dentro do LSM com carga nula
$O_{O,YSZ}^X$	oxigênio no sítio oxigênio dentro do YSZ com carga nula
$Mn_{Mn,LSM}$	manganês no sítio do manganês dentro do LSM com carga 2+
$Mn_{Mn,LSM}^X$	manganês no sítio do manganês dentro do LSM com carga 3+
$Mn_{Mn,LSM}^X$	manganês no sítio do manganês dentro do LSM com carga 4+
$V_{O,YSZ}^{\bullet\bullet}$	lacunas de oxigênio no YSZ
$V_{O,LSM}^{\bullet\bullet}$	lacunas de oxigênio no LSM

## RESUMO

Nesta tese, duas meia células, uma contendo apenas o catodo convencional  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  (LSM) e a outra, contendo uma camada de catodo funcional (LSM + zircônia estabilizada com ítria (YSZ)) e sobre esta uma camada coletora de corrente (LSM puro) foram elaboradas por spray de suspensões. Medidas de espectroscopia de Impedância (EI) foram realizadas na primeira amostra, antes e depois da ativação catódica ( $300\text{ma}/\text{cm}^2$ ) e durante processo de relaxação á  $850\text{ }^\circ\text{C}$  ao ar. Foi observado uma diminuição drástica na resistência do eletrodo após aplicar a corrente catódica, mas após 9h a resistência voltou gradualmente ao seu valor inicial. Os diagramas resultantes foram simulados usando um elemento Gerischer associado à uma resistência e um elemento de fase constante (CPE). Esse modelo permitiu observar que somente as interfaces foram modificadas pela ativação catódica. Após este estudo, foi realizado um tratamento térmico a  $750\text{ }^\circ\text{C}$  por 3 dias nas duas amostras e foi verificado que a amostra contendo a camada funcional apresentou maior aderência ao eletrólito.

Na segunda parte da tese foi realizado um estudo elétrico por EI para observar o efeito do tamanho de grão nanométricos do  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  no catodo compósito depositado por serigrafia. O  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.20})_{0.95}\text{MnO}_3$  foi utilizado na camada coletora de corrente. O uso de partículas pequenas no catodo compósito acarreta crescimento de grão significativo na sinterização gerando problemas de homogeneidade no eletrodo e diminuindo também os pontos de contato triplo (TPB). Houve uma diminuição significativa na resistência do eletrodo quando é colocada uma camada coletora de corrente e quando o catodo é ativado com uma corrente catódica em ar á  $850\text{ }^\circ\text{C}$ . Os diagramas resultantes foram simulados usando um elemento de Warburg associado com uma resistência e um CPE, que permitiram determinar quais eram as etapas limitantes no catodo.

Neste trabalho, também realizou-se uma correlação entre o estudo reológico, o MEV e a EI. A reologia trás informações importantes sobre a estabilidade e a dispersão de partículas das suspensões usadas na serigrafia.

No final deste trabalho foi realizado medidas de impedância sobre uma célula unitária PaCOS desenvolvida no LaMPaC.

## ABSTRACT

In this thesis, two half cells were prepared by spray, the first one is constituted by a  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  (LSM) cathode layer and the second constituted by a functional cathode film (LSM + yttria stabilized zirconia (YSZ), and a collecting current layer (LSM)) on it. The electric study has been realized by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) on the first sample before and after a cathodic current load ( $300 \text{ mA/cm}^2$ ) and during the relaxation process in air at  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ . A drastic decrease of the electrode resistance was noticed just after applying the cathodic current, but after 9 h the polarization resistance gradually enhanced until it almost reached the initial value. The resulting diagrams have been fitted using a Gerischer associated with a resistor and constant phase elements (CPE). This simple method has permitted us to observe that only the electrode interfaces are modified by a cathodic activation. After annealing both samples at  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  for 3 days, it was noticed that the sample with the functional cathode layer presented better electrolyte adherence.

In the second part of the study, the effect of nanosized particles of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  (LSM) on a screen printed composite film has been studied by Spectroscopy Impedance (EIS). The  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{MnO}_3$  was used as current collector layer. The use of smaller LSM particles in the composite electrodes leads to extensive grains growth and consequently reduces the triple phase boundary (TPB) and also engenders non homogeneity inside the electrode. It was noticed a drastic decrease of the electrode resistance with the presence of a current collector layer and also after applying a cathodic current in air at  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ . The resulting diagrams have been fitted using Warburg impedance associated with a resistor and CPE elements. This method has permitted to determinate the limiting steps in the cathode.

In this work, it was also made a correlation between rheology study, SEM and impedance spectroscopy. The rheological parameter can give important information about the stability and dispersion of the screen printing suspension.

At the end of this study, an electrolyte supported unit SOFC cell, developed in the LaMPaC laboratory, has been tested by EIS.

### CAPÍTULO I INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

#### I.1 INTRODUÇÃO

As pilhas a combustível de óxido sólido, doravante denominadas PACOS, são dispositivos promissores na geração de energia elétrica. Vários países, como USA, Japão, Alemanha, França, Coréia vêm desenvolvendo trabalhos com verbas governamentais visando a elaboração dos seus componentes e a fabricação de protótipos.

No Brasil, esforços semelhantes têm sido feitos principalmente pelos Ministérios de Minas e Tecnologia e o de Ciência e Tecnologia. Apoios financeiros oriundos destes órgãos têm contribuído para a intensificação e coordenação de pesquisas na área principalmente nos últimos 5 anos.

Além destes esforços a CEMIG, Companhia de Energia de Minas Gerais através da ANEEL, tem participado efetivamente deste suporte financeiro e desde 2004 vem custeando pesquisas desenvolvidas no Laboratório de Materiais e Pilhas a Combustível da Universidade Federal de Minas Gerais, LaMPaC, buscando a geração de protótipos.

A tese de doutorado aqui apresentada se enquadra dentro desta área de pesquisa e teve apoio múltiplo dos órgãos citados acima. O trabalho aqui desenvolvido versou sobre a elaboração e o estudo elétrico de materiais e filmes catódicos, um dos componentes essenciais do protótipo. O catodo, assim como o eletrólito e o anodo constituem o coração do dispositivo e estão sendo feitos de forma coordenada e integrada no LaMPaC .

As rotas de sínteses utilizadas para a elaboração do catodo foram inicialmente baseadas em trabalhos descritos na literatura e algumas inovações foram feitas a fim de adequar os materiais, na forma de pó, suspensões e filmes obtidos, às nossas necessidades. O estudo do comportamento elétrico dos filmes de meia célula e de pilhas completas foi realizado utilizando a técnica de Espectroscopia de Impedância, bastante adequada para avaliar o desempenho dos componentes isoladamente e da pilha como um todo. Neste trabalho, os diagramas de impedância, resultantes das medidas elétricas, foram simulados a partir de circuitos elétricos equivalentes para determinar os fenômenos físicos associados à redução do

## **CAPÍTULO I INTRODUÇÃO E OBJETIVOS**

---

oxigênio, etapa limitante no desempenho catódico. As simulações permitem obter os valores dos elementos dos circuitos elétricos e a variação destes valores, sob diferentes condições de temperatura, pressão e sob influência de uma corrente elétrica, permitem descrever e entender o comportamento do catodo, contribuindo para a sua otimização. Estudos completos, como os executados neste trabalho, são inéditos e os tipos de simulações descritas não são relatados na literatura.

### **I.2 OBJETIVOS DO TRABALHO**

O objetivo geral da tese foi simular os diagramas de impedância obtidos usando circuitos equivalentes. O acompanhamento da variação dos valores dos parâmetros de simulação permitiu determinar e entender os fenômenos de redução do oxigênio que ocorrem nos catodos baseados em manganitas de estrôncio e lantânio, LSM, tanto quando usados sozinhos como em catodos compósitos constituídos de LSM e de zirconia (YSZ). O LSM é um material que se caracteriza por uma elevada condutividade eletrônica, mas baixa condutividade iônica. A introdução da YSZ, condutora iônica, confere ao catodo compósito um misto de condutividades iônica e eletrônica e aumenta significativamente o desempenho destes catodos.

Para realizar este estudo foi preciso:

- Obter e caracterizar materiais de catodo, na forma de pós e filmes depositados pelas técnicas de aerografia e serigrafia, com propriedades microestruturais e elétricas compatíveis com o uso em PaCOS.
- Determinar a rota de síntese adequada para o LSM usado na composição do catodo compósito.
- Estudar a influência do catodo compósito no desempenho elétrico da meia célula.
- Elaborar uma célula unitária utilizando o catodo otimizado juntamente com o anodo e eletrólito desenvolvidos pelo os outros membro do LaMPaC (Laboratório de Materiais de Pilhas a Combustível) visando a fabricação de um protótipo.

### CAPÍTULO II REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### II.1 Histórico

A primeira pilha a combustível foi elaborada em 1839 por Sir William Robert Grove. O seu experimento se baseou no fato em que aplicando um potencial na água, esta se dissociava formando hidrogênio e oxigênio. Grove tentou a experiência inversa: combinar oxigênio e hidrogênio com objetivo de obter como produtos finais água e eletricidade. Nessa experiência, ele usou eletrodos de platina porosos e ácido sulfúrico como eletrólito, porém, no decorrer dos anos esta técnica ficou esquecida e somente em 1889 L. Mond e C. Langer retomaram as pesquisas e introduziram catalisadores de platina e aperfeiçoaram o eletrólito.

Em 1921, E. Baur descobriu a importância da cinética e construiu a primeira pilha funcionando a altas temperaturas (1000 °C).

No início do século XX varias melhorias foram realizadas no eletrólito, introduzindo novos materiais, como os carbonatos fundidos, óxidos sólidos, ácidos fosfóricos que são as bases dos diferentes tipos de pilhas existentes hoje em dia (COMPSON, 2007).

Hoje em dia existe um forte interesse em desenvolver pilhas a combustível, um dos fatores determinantes para essa evolução é ambiental e está relacionada com a necessidade de reduzir a emissão de gases responsáveis pelo efeito estufa, de produzir energia limpa gerando menos danos ao meio ambiente, como também diminuir a poluição sonora. A União Européia se comprometeu em reduzir a emissão de gases, responsáveis pelo efeito estufa, de 8 % até 2012 em relação a 1990 (<http://www.annso.freesurf.fr>).

Um outro fator está relacionado com as reservas limitadas de energia fóssil (petróleo, gás natural e carvão) e com as incertezas ligadas ao seu armazenamento.

E por fim, o aumento da população nos países em desenvolvimento está acarretando, há longo, tempo um aumento significativo da demanda de energia.

## CAPÍTULO II REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

Em 1973, quando houve a crise do petróleo apareceu pela primeira vez a importância da independência energética que levou à aceleração das pesquisas neste campo nos EUA, na Europa e no Japão. As pesquisas realizadas neste período permitiram o desenvolvimento dos diferentes componentes da pilha, eletrólito, eletrodos, como também de todos os periféricos: compressores, sistemas de estocagem, distribuição e produção de hidrogênio.

Nesta época, o custo das pilhas era muito elevado, o seu tempo de vida era baixo e o seu volume e peso eram muito elevados para serem inseridos em automóveis. Esses fatores foram responsáveis pelo desaceleramento das pesquisas que foram retomadas posteriormente nos anos 90 devido a problemas ambientais como, por exemplo, o efeito estufa.

Os cortes de energia elétrica que ocorreram na Itália, em Londres e nos EUA em 2003 colocaram em evidência a fragilidade dos sistemas elétricos e da produção centralizada e a necessidade de uma produção de energia descentralizada.

Hoje em dia no mercado, existem cinco grandes tipos de pilha que são as Alcalinas (AFC), as de membranas (PEMFC), as de ácido fosfórico (PAFC), de carbonatos fundidos (MCFC) e as de óxidos sólidos (PaCOS), como mostra a tabela II.1. A definição da temperatura de utilização destas pilhas está diretamente relacionada com o tipo de eletrólito usado. Desta forma, os eletrólitos líquidos permitem temperaturas de utilização mais baixas uma vez que altos valores de condutividade iônica são geralmente alcançados em tais temperaturas. No caso da pilha de óxidos sólidos, PaCOS (Solid Oxide Fuel Cells - SOFC), o eletrólito, YSZ, possui condutividade iônica suficiente para permitir o bom desempenho da pilha em temperaturas elevadas. (DRESSELHAUS, THOMAS, 2001, <http://www.cea.fr/fr/Publications/clefs44/clefs4453.html>).

As pilhas a combustível apresentam eficiência em potência muito maior que os sistemas convencionais e utilizam como combustível o hidrogênio.

## CAPÍTULO II REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tabela II.1 Principais tipos de pilhas a combustível com seus respectivos eletrólitos e aplicações.

<b>Tipo de pilha</b>	<b>Eletrólito (espécie transportadora e estado físico)</b>	<b>Temperatura de operação / °C</b>	<b>Aplicações</b>
<b>Alcalina (AFC)</b>	KOH (OH <sup>-</sup> ) (líquido)	60 - 90	- espaçonaves - Aplicações militares
<b>Membrana polimérica (PEMFC)</b>	Polímero: Nafion <sup>®</sup> (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ) (sólido)	80 - 90	- veículos automotores e catalisador - Espaçonaves - Mobilidade
<b>Ácido fosfórico (PAFC)</b>	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ) (líquido)	160 - 200	- unidades estacionárias - unidades estacionárias (100 kW a alguns MW) - Cogeração - eletricidade / calor
<b>Carbonato fundido (MCFC)</b>	Carbonatos fundidos (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ) (líquido)	650 – 700	- Unidades estacionárias de algumas centenas de kW - Cogeração eletricidade / calor
<b>Óxido sólido (PaCOS)</b>	ZrO <sub>2</sub> (O <sup>2-</sup> ) (sólido)	800-900	- Unidades estacionárias de 10 a algumas centenas de kW - Cogeração eletricidade / calor

### II.2 Pilhas PaCOS

As pilhas PaCOS (Pilha a Combustível de Óxido sólido) são também chamadas de pilhas de altas temperaturas como as MCFC. A diferença entre as PaCOS e as MCFC é que as PaCOS apresentam uma faixa maior de aplicação, como aplicações em unidade estacionária doméstica, cogeração, produção centralizada de eletricidade e como unidade de potencia auxiliar em automóveis. As SOFC possuem um rendimento elétrico elevado (50 a 70%), baixa sensibilidade em relação ao combustível, por exemplo, o monóxido de carbono (CO) pode ser usado diretamente como combustível. A PaCOS é também a pilha a combustível que tolera o uso de combustíveis com maiores concentrações de enxofre.

Os metais nobres dos eletrodos serão substituídos por materiais mais baratos e o calor gerado é aproveitado.

O sumário dos diferentes tipos de pilhas a combustível, Fig.II.1, permite a visualização da reação de oxidação que ocorre no anodo com a liberação de elétrons podendo ser representado pelas equações Eq.II.1 e Eq.II.2:



ou



Estes elétrons se deslocam por um circuito externo até chegar no catodo onde ocorre a reação de redução representada pelas equações Eq.II.3 e Eq.II.4:



Os produtos finais de reação de oxidação e redução podem gerar H<sub>2</sub>O ou CO<sub>2</sub>, além do calor. Estes produtos são formados no anodo para PaCOS, AFC e MCFC e no catodo para PAFC e PEMFC (STEELE, HEIZEL, 2001).

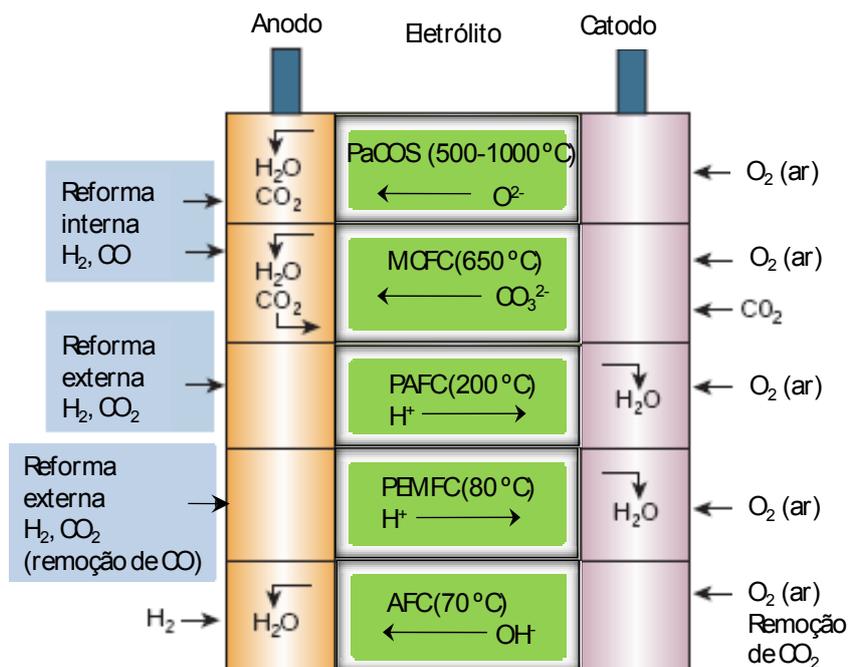


Fig.II.1: Sumário das pilhas a combustível (STEELE, HEIZEL, 2001).

### II.3 Tipos de pilhas PaCOS

Como o enfoque do nosso trabalho está relacionado com as pilhas do tipo PaCOS, a seguir serão apresentados mais detalhes sobre essas pilhas.

As PaCOS são divididas em três grandes grupos de acordo com a sua geometria.

A primeira geometria é do tipo cilíndrica e foi desenvolvida pelo grupo Westinghouse que atualmente trabalha junto a Siemens. Esta geometria consiste em um tubo que serve de suporte para o catodo, que se localiza no centro, e para o eletrólito e o anodo ambos localizados na parte exterior recobrendo o catodo formando camadas concêntricas, Fig.II.2.

O ar passa no interior do tubo suporte de catodo e zircônia (poroso) e o combustível passa na parte externa (anodo). A figura Fig.II.2 mostra os tubos dispostos paralelamente e conectados por placas de níquel.

A geometria tubular da Siemens Westinghouse ainda permanece sendo o sistema mais desenvolvido podendo gerar potências de 25 kW até 200kW (WINCEWICZ et al., 2005).

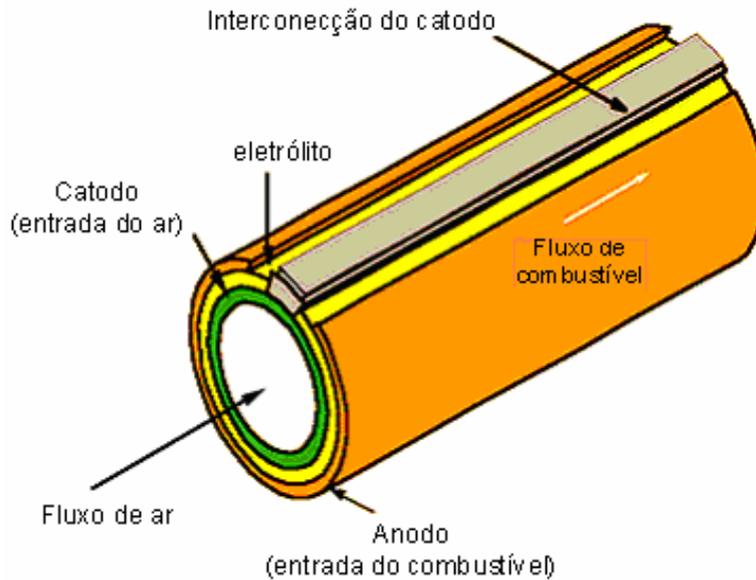


Fig.II.2: PaCOS com geometria tubular.

A geometria plana foi desenvolvida por empresas como a Siemens e obtiveram estruturas mais compactas e muito mais simples. A célula unitária é constituída por eletrodos que recobrem o eletrólito e cada eletrodo esta ligado entre eles por placas bipolares e separados uns dos outros por juntas impermeáveis, Fig.II.3.

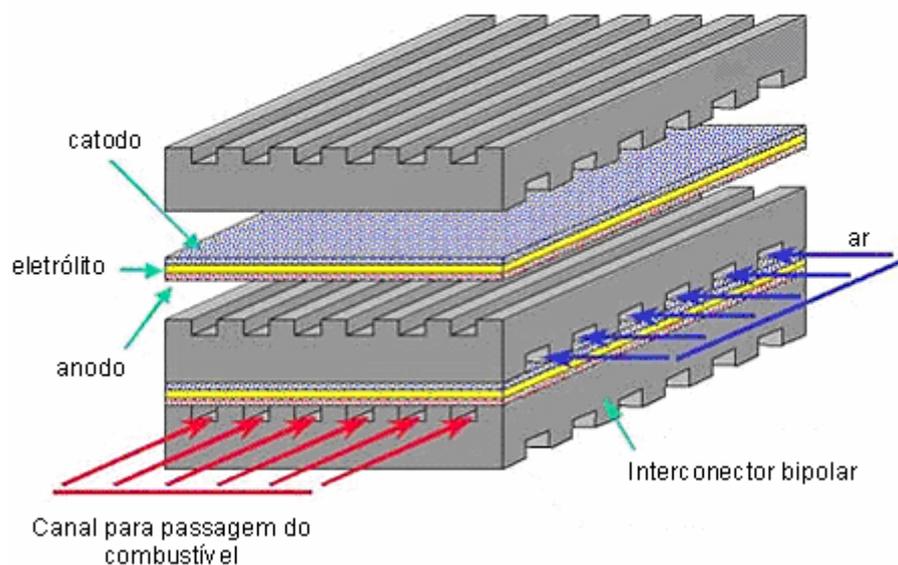


Fig.II.3: PaCOS com geometria planar.

## CAPÍTULO II REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

A geometria da Sulzer Hexis que fabrica pilhas planas e circulares, porém de pequena potência, Fig.II.4.

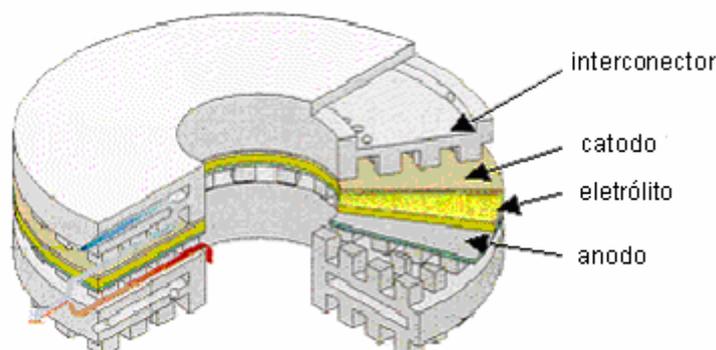


Fig.II.4: PaCOS com geometria monolítica.

A geometria monolítica é a mais recente e desenvolvida por Argonne National Laboratory. O ânodo e o cátodo são constituídos por camadas onduladas separados por juntas impermeáveis e o eletrólito. O fluxo de comburente e combustível pode ser paralelo ou cruzado. Em relação à geometria tubular, esta geometria permite obter maiores densidades de potência.

### II.3.1 Constituintes da pilha e suas características

#### II.3.1.1 Materiais de eletrólito

Os eletrólitos sólidos são compostos que apresentam condutividade iônica em uma faixa de temperatura e de pressão de acordo com os elementos que os compõem.

Idealmente, um eletrólito sólido é um condutor iônico e isolante eletrônico, e ele deve desempenhar três funções primordiais:

- separar os reagentes.
- bloquear toda corrente eletrônica para que não flua internamente, sendo forçada a fluir em um circuito externo.
- promover a condução de portadores de cargas iônicas, fornecendo uma corrente iônica interna.

## CAPÍTULO II REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

- A condutividade dos eletrólitos usados em pilhas a combustível deve ser exclusivamente iônica e devem apresentar as seguintes propriedades por trabalharem em altas temperaturas:
- alta condutividade iônica (maior que  $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$  a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ ),
- estabilidade de fase desde a temperatura ambiente até aproximadamente  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  (temperatura de funcionamento da pilha),
- expansão térmica compatível com os demais componentes da célula,
- compatibilidade química com materiais de eletrodos e de interconexão, e com o oxigênio e o material combustível,
- impermeabilidade a gases,
- mecanicamente resistentes.

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

- 1- estrutura fluorita (a base de zircônia, de céria ou  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ),
- 2- estrutura tipo fluorita (compostos pirocloro:  $\text{TR}_2\text{B}_2\text{O}_7$ , onde TR e um metal terra rara e Be um cation),
- 3- estruturas de fases do tipo Aurivillius ( $\text{BMVO}_x$ , onde B e um cátion, ex: Bi e M um cátion Cu ou Ti),
- 4- estrutura tipo perovskita, com formula geral  $\text{ABO}_3$  (A, B: cátions), por exemplo, titanato de cálcio dopado com alumínio ( $\text{CaTi}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$ ) e galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$  LSGM) (de FLORIO, 2004).

A zircônia estabilizada com ítria (8%) (YSZ) é o eletrólito mais usado até no momento em temperaturas altas. A incorporação da ítria, na rede cristalina da zircônia, gera lacunas de oxigênio em concentrações proporcionais ao teor de ítria, esta reação pode ser descrita pela equação Eq.II.5 de defeitos de Kröger e Vink. A presença dessas lacunas no material de eletrólito torna a estrutura cúbica estável.



## CAPÍTULO II REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

onde para cada mol de dopante ( $Y_2O_3$ ) é criada uma lacuna de oxigênio duplamente ionizada ( $V_o^{\cdot\cdot}$ ) (KRÖGER, VINK, 1956).

A zircônia estabilizada com ítria tem uma condutividade iônica elevada a temperaturas acima de 800 °C. Para a zircônia estabilizada com ítria ter uma condutividade adequada em temperaturas de funcionamento abaixo de 800 °C, esta deve estar sob forma de membrana fina (espessura menor que 20  $\mu m$ ) desta forma o material apresenta menor resistência ôhmica.

A zircônia estabilizada com ítria também deve ser quimicamente inerte aos gases reagentes e à maioria dos materiais de eletrodos. Em contato com materiais de eletrodo contendo La, em temperaturas acima de 1200 °C, pode ocorrer à formação da fase  $La_2Zr_2O_7$  com estrutura pirocloro na interface eletrólito e eletrodo. Esta fase é isolante e bloqueia a migração dos íons  $O_2^-$  através da interface (BRANT, 2000).

Existem outros materiais cerâmicos que apresentam condutividade iônica maior que a zircônia estabilizada com ítria, como a zircônia estabilizada com escândio ( $Sc_2O_3$ ) porém, esta apresenta um envelhecimento térmico acelerado tendo como conseqüência a redução da condutividade iônica em altas temperaturas. Este material poderia ser utilizado em temperaturas intermediárias porém, a pureza e a disponibilidade do óxido de escândio são fatores que limitam sua utilização (WINCEWICZ, 2005).

Os eletrólitos a base de óxido de bismuto apresentam as maiores condutividade iônica já conhecidas até o momento ( $2,3 S.cm^{-1}$  a 800 °C), entretanto a temperatura ambiente a fase  $\alpha-Bi_2O_3$  apresenta estrutura monoclinica com vacâncias de oxigênio ordenadas, durante o aquecimento (ao atingir 730 °C) ocorre uma transição de fase  $\alpha \rightarrow \delta$  do tipo ordem desordem e um aumento de três ordens de grandeza na condutividade iônica. O grande problema apresentado por essas cerâmicas é a degradação térmica acelerada a 600 °C por causa da transformação de fase que dá origem a uma estrutura romboédrica contendo vacâncias de oxigênio ordenadas o que traz como conseqüência uma redução drástica na condutividade iônica. Os eletrólitos a base de  $Bi_2O_3$  também apresentam redução na atmosfera do anodo de uma

## CAPÍTULO II REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

pilha a combustível de óxido sólido o que desestimula o seu uso neste tipo de aplicação (HIRANO et al., 2003).

Além da zircônia-escândia e das cerâmicas a base de bismuto, os condutores iônicos a base de céria gadolínio (CGO) apresentam condutividade iônica muito superior à da zircônia estabilizada com ítria. Os eletrólitos a base de céria sofrem redução em atmosfera redutora (lado do anodo) tornando-se condutores mistos e, conseqüentemente gerando curto circuito interno na pilha e diminuindo a eficiência do sistema (TSOGA et al., 1999).

Apesar da zircônia estabilizada com ítria não apresentar a maior condutividade iônica dentre os demais materiais cerâmicos, atualmente ela permanece o eletrólito mais usado por se adequar mais nos pré-requisitos de eletrólito (WINCEWICZ, 2005).

### II.3.1.2 Materiais de anodo

As principais funções do anodo são

- gerar sítios para reações eletroquímicas catalíticas de oxidação do gás combustível com os íons provenientes do eletrólito,
- promover a difusão do gás combustível para os sítios reativos da interface eletrodo/eletrólito e a remoção dos produtos secundários,
- transportar para o interconector (circuito externo) os elétrons que são gerados.

As reações eletroquímicas do anodo ocorrem na fase tripla de contato (anodo, gás e eletrólito), esses sítios são os principais responsáveis pela a polarização do anodo. A distribuição de tamanhos e a geometria dos grãos e dos poros são de grande relevância para maximizar a quantidade de fase tripla e a permeação do gás combustível e assim evitar as polarizações por concentração (resistência associada à difusão dentro do material) (HAILE, 2003).

O anodo da pilha a combustível fica exposto a uma atmosfera redutora podendo conter  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$  ou  $H_2O$  e dependendo do combustível utilizado ele pode ficar em contato com hidrocarbonetos ou compostos contendo enxofre, por isso a escolha dos materiais que constituem o anodo é diretamente relacionados com o combustível usado.

## CAPÍTULO II REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

Por isso o material de anodo precisa ter as seguintes características:

- boa estabilidade física e química para manter uma integridade estrutural na faixa de temperatura de funcionamento da pilha,
- compatibilidade química com os demais materiais adjacentes para não ocorrer interdifusão dos elementos constituintes ou formação de camadas de produtos de reação podendo interferir no desempenho global da pilha,
- compatibilidade do coeficiente de expansão térmica com os demais materiais para minimizar tensões durante as variações de temperatura,
- alta condutividade eletrônica e iônica,
- atividade catalítica para a oxidação do combustível (SINGHAL, KENDALL, 2003).

Os materiais mais usados desde 1970 são os compósitos cerâmicos a base de níquel e zircônia ( $ZrO_2$ : 8 mol%  $Y_2O_3$ -Ni). O níquel é utilizado porque possui boas propriedades elétricas, mecânicas e catalíticas além de ser de baixo custo (SPACIL, 1970).

Vários trabalhos de pesquisa estão sendo desenvolvidos para resolver os problemas de limitações do compósito Ni-YSZ. O objetivo dos trabalhos é desenvolver materiais alternativos que possam ser usados em temperaturas intermediárias e serem menos sensíveis ao enxofre e a deposição de carbono na superfície do metal provenientes de combustíveis hidrocarbonetos.

O cobre por ter alta condutividade eletrônica e baixa atividade catalítica é um forte candidato para a substituição do níquel, porém sua baixa atividade catalítica para oxidação de combustíveis hidrocarbonetos e os baixos pontos de fusão do cobre e dos óxidos de cobre limitam o desempenho da pilha em temperaturas intermediárias (GORTE, et al., 2003).

Apesar de já ter desenvolvido anodos com atividade catalítica para a oxidação direta de hidrocarbonetos em pilhas a combustível, nenhum deles ainda conseguiu atingir o desempenho do Ni-YSZ operando com hidrogênio.

### II.3.1.3 Interconectores e selantes

Em pilhas a combustível de óxido sólido (planar e tubular) o interconector precisa desempenhar três funções importantes:

## CAPÍTULO II REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

-criar uma barreira física separando o catodo da atmosfera redutora do anodo,

-evitar o contato do anodo com a atmosfera oxidante do catodo,

-distribuir os fluxos dos gases nas superfícies dos eletrodos.

O interconector deve apresentar alta condutividade elétrica para não aumentar as perdas por queda ôhmica, pois a densidade de potencia do empilhamento deve ser compatível com a da célula unitária. O interconector também precisa ter estabilidade química, em relação aos materiais adjacentes (anodo e catodo), estabilidade micro estrutural na faixa de temperatura de trabalho da pilha e em ambientes redutores e oxidantes evitando a modificação da densidade do material e a combinação direta do oxigênio e hidrogênio. A dilatação do material em altas temperaturas e um outro fator importante, esse deve ser compatível com os materiais adjacentes.

Outra propriedade importante do interconector é a alta condutividade térmica que permite que o calor gerado no catodo seja conduzido no anodo facilitando a reação endotérmica de reforma. O material deve ser de fácil elaboração e de baixo custo para a comercialização definitiva das pilhas a combustível. As ligas metálicas a base de cromo e aço inoxidáveis ferriticos com recobrimento de óxidos condutores eletrônicos estão sendo utilizados em PaCOS operando em temperaturas intermediárias (SINGHAL, KENDALL, ,2003).

### **II.3.1.4 Materiais de catodo.**

O catodo de uma PaCOS está entre o eletrólito e o ar e suas principais funções são catalisar a reação de redução do oxigênio e conduzir os elétrons do circuito externo ate os sítios de reação.

Os fatores importantes para a escolha do material de catodo são:

- estabilidade química frente aos outros componentes da célula e da atmosfera extremamente oxidante em seu redor,
- estabilidade de fase e estabilidade micro estrutural durante o funcionamento da pilha,
- baixa pressão de vapor para minimizar as perdas por volatilização,
- microestrutura estável e porosa durante todo o funcionamento da pilha,

## CAPÍTULO II REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

- compatibilidade do seu coeficiente de dilatação com o dos outros componentes para assegurar melhor contato entre as partes da pilha e evitar a quebra dos materiais durante a expansão,
- alta condutividade mista ( $\sigma$  eletrônica +  $\sigma$  iônica).
- elevada atividade catalítica para dissociação e redução de  $O_2$ ,
- baixo custo,
- facilidade para elaborar filmes finos com microestrutura desejada e boa aderência nos outros componentes da célula.

Os materiais mais usados de maior desempenho e que não reagem com o eletrólito são os metais como a platina, ouro, prata, etc. Porém a platina e o ouro possuem um custo muito elevado para serem usados em células industriais, e a prata e o cobre possuem pressão de vapor muito elevada dificultando os seus usos em altas temperaturas. Então nesses últimos anos as pesquisas se direcionaram para o estudo de eletrodos a base de óxidos semicondutores que apresentam uma condutividade eletrônica e iônica. Esses óxidos além de apresentarem uma alta condutividade, possuem um custo moderado e suas propriedades térmicas podem ser controladas pela adição de dopantes adequados. (Brant, 2000; KOZHUKHAROV et al., 2002; de FLORIO et al., 2004)

Os óxidos do tipo perovskita possuem fórmula geral  $A_{1-x}B_xMnO_3$  onde o B é um elemento alcalino terroso. Esses óxidos, que apresentam propriedades eletrocatalíticas, eram usados unicamente como catalisadores para a decomposição de poluentes do tipo  $N_2O$ , NO e propeno entre outros. Este material preenche a maior parte dos requisitos para sua utilização como catodos em PaCOS operando em altas temperaturas (SKINNER, 2001).

A série de óxido mais estudada compreende o sistema  $La_{1-x}Sr_xMO_3$  onde M = Cr, Mn, Fe e Co. De todas as perovskitas as cobaltitas de lantânio apresentam maior desempenho, porém o seu coeficiente de expansão térmica aumenta muito com a quantidade de Co e o alto valor de coeficiente de expansão térmica ( $19 \times 10^{-6} K^{-1}$  para o  $La_{0,80}Sr_{0,20}Mn_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ ) inviabiliza a utilização deste material, nesta composição em PaCOS. Com o aumento da quantidade de Co no LSM, ocorre a formação em grande quantidade de

## CAPÍTULO II REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  e  $\text{SrZrO}_3$  em temperaturas maiores de 800 °C limitando à vida útil da pilha (HAMMOUCHE, 1989; TAI et al. 1995; D.Z. de FLORIO et al., 2004).

Os materiais mais usados atualmente como eletrodo são as manganitas de lantânio dopadas com estrôncio (LSM), as ferritas de lantânio dopadas com estrôncio (LSF) e as ferritas de lantânio e cobalto dopadas com estrôncio (LSCF). Os materiais mais usados estão descritos na tabela II.2.

Tabela II.2 Materiais de eletrodo e seus respectivos eletrólitos e suas temperaturas de operação (de Florio et al., 2004)

<b>Fórmula do material</b>	<b>Composição do catodo</b>	<b>Eletrólito</b>	<b>Temperatura de funcionamento /°C</b>
<b>LSM</b>	$\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$	YSZ	800 - 1000
<b>LSF</b>	$\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{FeO}_3$ $\text{La}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{FeO}_3$	GDC	750 – 900
<b>LSCF</b>	$(\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20})(\text{Fe}_{0,80}\text{Co}_{0,20})\text{O}_3$	GDC	700 – 750

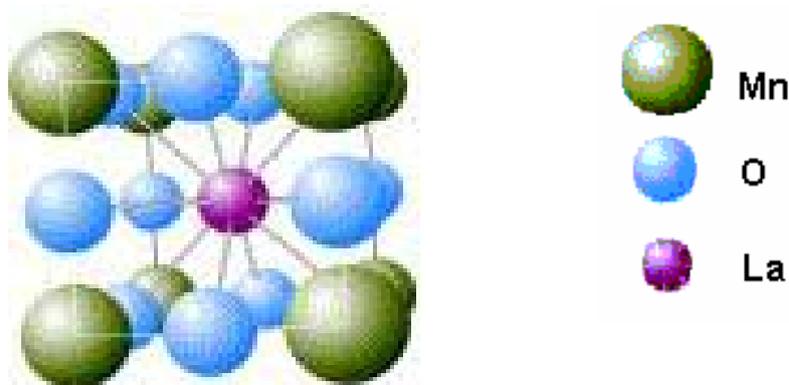
Um dos materiais que mais se adequou, às exigências citadas acima para material de catodo, foi à série de soluções sólidas de manganitas dopadas com estrôncio de fórmula molecular  $\text{La}_{x-1}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  que pertencem à família das perovskitas.

As manganitas de lantânio dopadas com estrôncio pertencem a classe das perovskitas de fórmula geral  $\text{ABO}_3$ . No sítio A está localizado um elemento terra rara, neste caso o La ou Sr. O metal de transição Mn se situa no sítio B. A maior parte dos óxidos dessa família se cristaliza numa estrutura ideal cúbica.

O lantânio, de maior tamanho, possui coordenação dodecaédrica se ligando aos oxigênios da rede sendo substituído durante a dopagem da perovskita. O manganês, de menor tamanho, possui coordenação octaédrica e no processo de dopagem ele dá origem ao par  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  (LEE, 1997)

## CAPÍTULO II REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

conforme será discutido posteriormente. A estrutura perovskita é mostrada na Fig.II.5.



A estabilidade da estrutura perovskita depende dos octaedros MO<sub>6</sub> que estão contidos nela. Para isso o raio de M não pode ultrapassar 0,51 Å e o elemento A precisa ser um cátion grande o suficiente para poder estabilizar a rede. Durante o processo de dopagem a estrutura pode sofrer distorções em sua rede cristalina. (LEE, 1997).

A estrutura cristalina é uma função da composição (substituição nos sítios A e B) e estequiometria do oxigênio, a qual é influenciada pela temperatura e pressão parcial do oxigênio. As manganitas de lantânio dopadas parcialmente por estrôncio são romboédricas em temperatura ambiente, enquanto que a estrutura cristalina do LaMnO<sub>3</sub> é ortorrômbica.

A transição da estrutura romboédrica para estrutura tetragonal e até mesmo cúbica pode ocorrer dependendo das quantidades substituídas nos sítios A e da temperatura. Existem perovskitas com outras simetrias, como a tetragonal, a monoclinica e a triclinica, porém são casos muito raros (KUO et al., 1990).

O LSM é estável quando em contato com um eletrólito de YSZ nas temperaturas de funcionamento da pilha, entretanto em temperaturas mais elevadas (1250-1350 °C) forma-se uma camada intermediária da fase pirocloro La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> e/ou SrZrO<sub>3</sub>, esta fase diminui o desempenho do catodo, uma vez que o pirocloro tem uma condutividade bem menor que o LSM (CHERVIN et al., 2005). Substituições de pequenas quantidades de Sr nos sítios A

## CAPÍTULO II REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

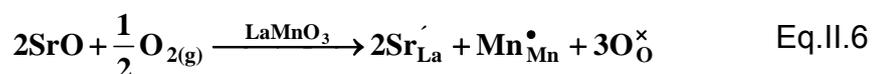
---

acarretam uma maior estabilidade do material em relação ao eletrólito YSZ diminuindo o risco de formar  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ .

À medida que a quantidade de Sr aumenta em relação ao La, a fase  $\text{SrZrO}_3$  tende a se formar. A condutividade desses pirocloros é varias ordens de grandeza menor que a do eletrodo e do eletrólito o que leva a um aumento significativo na resistividade do sistema.

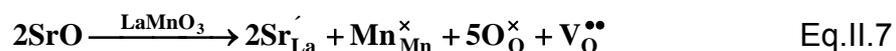
Quando o LSM é preparado com um pequeno excesso de La no sitio A ocorre à formação do pirocloro como também provoca instabilidade no material durante a sua armazenagem a temperatura ambiente. Como o  $\text{La}_2\text{O}_3$  e higroscópico, forma-se hidróxido de lantânio, e este facilmente com o  $\text{CO}_2$  formando carbonato de lantânio. O excesso de La também dificulta a adesão entre o eletrodo e o eletrólito (de FLORIO, 2004).

Durante a dopagem da manganita de lantânio pelo estrôncio, isto é a substituição do  $\text{La}^{3+}$  pelo  $\text{Sr}^{2+}$  no sítio A, pode ocorrer a mudança do estado de valência de uma parte dos íons de manganês para compensar as cargas, Eq.II.6.



Durante este processo é gerado o par redox  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ , responsável pela condutividade elétrica do material catódico.

Por outro lado, se a valência do  $\text{Mn}^{3+}$  não é alterada, lacunas de oxigênio são geradas no material, Eq. II.7.



As lacunas de oxigênio são responsáveis pela condutividade iônica que é complementar á condutividade elétrica, e pela atividade catalítica do material de acordo com VOORHOEVE (1975).

A condutividade iônica ocorre devido ao movimento dos íons oxigênio através da rede cristalina. Esse movimento é proveniente de saltos dos íons oxigênio termicamente ativados que se deslocam de um lado da rede do cristal para o lado da rede na direção do campo elétrico. A condutividade iônica é exponencialmente proporcional à temperatura.

## CAPÍTULO II REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

As manganitas de lantânio são semicondutores intrínsecos do tipo  $p$  e sua condutividade elétrica pode ser aumentada pela dopagem tanto dos sítios A quanto dos sítios B. As propriedades elétricas dos compostos  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  (LSM) são determinadas pela estrutura cristalina e pela sua composição química.

Um outro ponto importante para que um material seja utilizado como eletrodo é que além de ter as propriedades citadas anteriormente, seu coeficiente de dilatação térmica deve ser próximo ao do eletrólito para evitar a destruição ou descolamento dos eletrodos durante o aquecimento da pilha (PATRAKEEV et al., 2005).

### II.3.1.4.1 Coeficiente de dilatação térmica

As manganitas pouco dopadas apresentam um coeficiente de dilatação térmica próxima a da YSZ ao contrário das fortemente dopadas que têm o seu coeficiente de dilatação térmica bem afastado do da YSZ. Em temperaturas em torno de 800 °C, que é a faixa de funcionamento das pilhas, é observado um desvio maior dos coeficientes para todas as manganitas principalmente as fortemente dopadas.

Para minimizar os problemas de superfícies de contato na realização de eletrodos de grandes superfícies usam-se eletrodos em camada fina e porosa.

Dentre todos os materiais usados para eletrodos, as manganitas de lantânio apresentam coeficiente de dilatação térmica mais próxima YSZ do que os outros materiais da mesma família (JIANG, 2003).

O objetivo da diminuição da temperatura de funcionamento das PaCOS de 1000 °C para 750-850 °C, é diminuir os custos de produção e funcionamento da pilha. De fato, em baixas temperaturas é possível utilizar interconectores metálicos ao invés de interconectores cerâmicos, que são mais caros e mais frágeis. A redução da temperatura de operação das PaCOS permite reduzir a quantidade de selantes, diminuindo os riscos de corrosão dos materiais aumentando a vida útil da pilha (HAANAPPEL et al., 2005; VAN HERLE, et al., 2001; DESEURE, et al., 2005; YAMAHARA et al., 2005; SUZUKI, et al., 2005). Para aperfeiçoar o desempenho em baixas temperaturas, varias modificações são realizadas, como por exemplo, a

## CAPÍTULO II REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

diminuição da espessura do eletrólito (de  $\sim 150\text{-}250\ \mu\text{m}$  em  $t > 800\ ^\circ\text{C}$  para  $\sim 1\ \mu\text{m}$  em  $t < 800\ ^\circ\text{C}$ ) para este continuar tendo uma condutividade iônica alta nesta nova faixa de temperatura e não prejudicar o desempenho total da pilha (TSAI et al., 1997).

O cátodo também passa a ser elaborado sob forma de filmes espessos pois sua espessura é superior a  $1\ \mu\text{m}$  (WINCEWICZ et al., 2005).

### II.3.1.4.2 Célula suportada pelo eletrólito

Este tipo de célula, Fig.II.6, suportada a partir do eletrólito apresenta uma estrutura relativamente forte e resistente com menor risco de se quebrar durante a reoxidação do anodo e redução do catodo.

A grande desvantagem dessa pilha é a alta resistividade do eletrólito e a necessidade de operação em altas temperaturas para compensar este efeito.

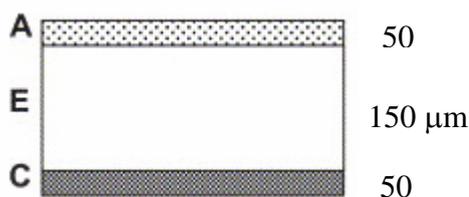


Fig.II.6 Célula suportada pelo eletrólito.

### II.3.1.4.3 Célula suportada pelo catodo

A grande vantagem desse tipo de célula, Fig.II.7, é a possibilidade de operação em baixas temperaturas devido à espessura fina do eletrólito.

A desvantagem desta montagem é a diminuição do desempenho do catodo decorrente da limitação do transporte de massa dentro do material devido à sua espessura extensa.

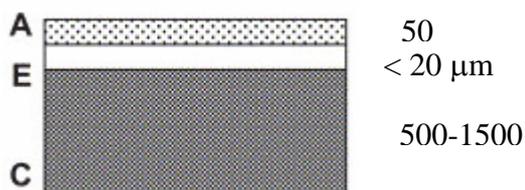


Fig.II.7 Célula suportada pelo catodo.

## CAPÍTULO II REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

### II.3.1.4.4 Célula suportada pelo anodo

As vantagens dessa configuração, mais usada atualmente, são a alta condutividade do anodo e a possibilidade da pilha operar em temperaturas mais baixas. Apesar do anodo se reoxidar e ter o transporte de massa limitando o desempenho do anodo devido a sua espessura, este tipo de célula, Fig.II.8, apresenta melhores resultados que as citadas anteriormente (SINGHAL, KENDALL,2003 ;MINH, 2004).



Fig.II.8 Célula suportada pelo anodo.

### II.3.1.4.5 Técnicas de elaboração dos filmes de anodo, catodo e eletrólito

Para cada parte da célula existem várias maneiras de elaboração de filmes dependendo de cada tipo de célula citadas anteriormente.

Para a elaboração dos filmes do eletrólito e catodos, as técnicas usadas em comum são:

- Deposição eletroforética,
- Serigrafia,
- Sol gel,
- Aerografia de barbotina,
- Aerografia de plasma á vácuo ou térmico.

Além desses métodos de deposição de filmes podem ser feitos também no eletrólito Aerografia de pirólise e a deposição a laser de pulso.

No anodo as técnicas mais usadas são o Tape Casting e o Slip Casting (YOON et al.,2002; KARAKOUSSIS et al. 2001; PEHNT, 2003; WINCEWICZ et al., 2005).

Essas técnicas se diferenciam entre elas em diferentes aspectos, tais como: temperatura de deposição, precursores e reactantes, cinética de deposição, custo e desempenho em grande escala (CASSIR et al., 2001).

## CAPÍTULO II REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As técnicas de deposição e suas características estão resumidas na tabela II.3.

Tabela II.3 Técnicas e características de deposição de filmes catódicos

Técnicas	Velocidade de deposição	Características
Aerografia de plasma á vácuo ou térmico	1-10 $\mu\text{m.h}^{-1}$	Camadas delgadas com alta qualidade, alto custo. (WILL et al., 2000; CHOUR et al., 1997)
Serigrafia	5 $\text{cm.s}^{-1}$	2 $\mu\text{m}$ (165 mesh screen) A espessura depende a velocidade de deposição e do mesh screen
Aerografia de barbotina	-----	-----
Aerografia de pirólise	5-60 $\mu\text{m.h}^{-1}$	Alto controle da velocidade de deposição, recobrimento de áreas extensas, custo econômico. (WILL et al., 2000)
Sol gel	$\sim 0,8 \mu\text{m} / \text{cada etapa}$	Camadas finas < 1 $\mu\text{m}$ , necessidade de tratamento térmico, aparecimento de trincas, econômico (NAGAMOTO, et al., 1999).
Tape Casting	-----	Deposição em áreas extensas, filmes com baixa densidade, necessidade de ser prensado isostaticamente (CHEN, et al., 1999).
Deposição eletroforética	1 $\text{mm.min}^{-1}$	Alta velocidade de deposição, produção em massa (BASU, et al., 1999).

A polarização catódica que ocorre entre o LSM e YSZ é o principal fator que afeta negativamente o desempenho da pilha, e para reduzir o sobrepotencial no cátodo é preciso modificar a estrutura na interface do LSM e do YSZ para aumentar a concentração de TPB (ponto de contato triplo). O TPB, Fig.II.9, é a região de contato entre o oxigênio gasoso, o catodo (LSM) e o eletrólito (YSZ), nesta região ocorre a redução e a adsorção do oxigênio para que este possa se difundir através do eletrólito (HORITA et al., 2002; BARBUCCI et al., 2002; BARBUCCI et al., 2005; BARBUCCI et al., 2006; DESSEURE et al., 2005; SRDIĆ et al., 2005, DENG et al. 2005, JUNG et al. 2006, CHEN et al., 2003; ZHEN et al, 2006). Os mecanismos de transporte e redução do oxigênio nesta região são importantes e devem ser elucidados para diminuir o sobrepotencial no cátodo e obter um melhor desempenho da pilha.

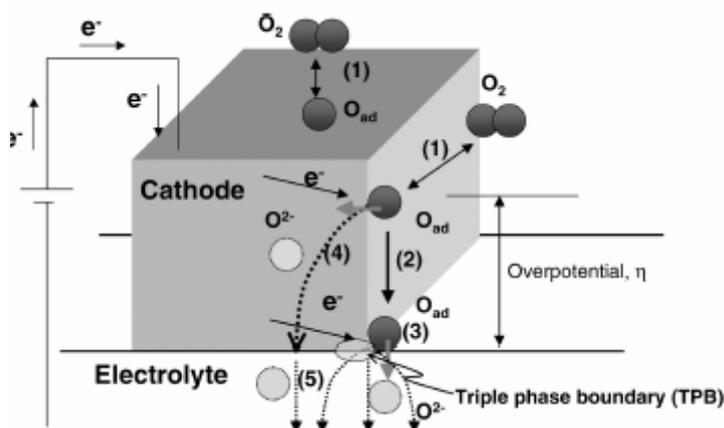


Fig.II.9 Esquema do transporte de oxigênio nos TPB: (1) dissociação e adsorção do oxigênio na superfície do catodo; (2) difusão superficial e adsorção do oxigênio; (3) incorporação e adsorção do oxigênio através dos TPB; (4) difusão do oxigênio no catodo através do bulk; (5) transferência do íon oxigênio na interface catodo/ eletrólito (HORITA et al., 2002).

Vários grupos no mundo (Itália, França e Japão) estão se dedicando ao estudo da interface catodo/ eletrólito, estes estudos são feitos utilizando a Espectroscopia de Impedância (BARBUCCI et al., 2005; BARBUCCI et al.,

## CAPÍTULO II REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

2006; PETITJEAN et al., 2005; KIM, 2001, LEE et al, no prelo, La O' et al., 2007), este método é uma ferramenta poderosa que permite visualizar através de diagramas os processos eletroquímicos que ocorrem nesta região, desta forma torna se possível determinar a(s) etapa(s) limitante(s) para poder serem remediadas.

Outros grupos fazem o mesmo estudo através de programas de simulação, esta ferramenta lhes permite determinar quais são as melhores condições microestruturais do catodo e da interface (DESSEURE et al., 2005; DESSEURE et al., 2005; DENG et al. 2005, DESEURE et al., 2007, DESEURE et al. 2007).

Hoje em dia, os grupos que trabalham com a Espectroscopia de Impedância estão aplicando corrente no catodo para que ele fique ativado e apresente valores de condutividade mais elevados. CHEN et al. (2005) mediu uma resistência de  $3,38 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$  para uma semi-célula (LSM/ YSZ) sem ativação e  $0,72 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$  para uma semi-célula ativada com uma corrente de  $300 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  por 120 min.

O decréscimo da resistência ocorreu devido às mudanças microestruturais e morfológicas durante a ativação. De fato foi observado que a porosidade na interface LSM/ YSZ permaneceu idêntica, porém os aglomerados de partículas se separaram formando pequenas esferas separadas após a passagem da corrente.

A diminuição da resistência é devida ao aumento da concentração de TPB na interface favorecendo a redução do oxigênio.

Os grupos que trabalham com simulações, conseguiram determinar e otimizar os parâmetros importantes para a elaboração de catodos. Os parâmetros definidos foram:

- o diâmetro dos poros no filme de LSM deve ser ~ de  $0,3 \mu\text{m}$  para não haver limitação por difusão de gás,
- os tamanhos de grãos devem estar na faixa de  $0,2 \mu\text{m} < x < 0,7 \mu\text{m}$ ,
- quanto menor o diâmetro do grão melhor o desempenho do eletrodo devido ao aumento dos TPB (DESSEURE et al., 2005).

## CAPÍTULO II REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

### II.3.1.4.6 Catodos compósitos

Há alguns anos, para melhorar o desempenho da pilha, foram elaborados os eletrodos compósitos que são formados por mistura de LSM e YSZ. Estes compósitos substituem o LSM puro na interface eletrodo/ eletrólito.

Uma grande vantagem desses compósitos em relação ao LSM puro é que eles oferecem uma maior quantidade de TPB melhorando o desempenho do catodo.

Os compósitos também apresentam uma boa aderência entre eletrólito/eletrodo, diminuindo o risco de fissuras e quebras do material.

(KIM et al, 2001; YAMAHARA et al., 2005; YANG et al., 2003; BARBUCCI et al., 2006; WANG et al., 1998).

KENJO et al. (1992) observaram que a resistência de polarização diminui com o aumento da proporção YSZ/ LSM (em peso). OSTERGARD et al. (1995), relataram que adicionando YSZ acima de 40%, em peso, há uma melhora no desempenho do catodo por causa da boa adesão compósito/eletrólito como também um aumento na concentração dos TPB nesta região.

De acordo com WANG et al. (1998), a adição de YSZ no LSM acelera as etapas limitantes de adsorção dissociativa e transferência do oxigênio no LSM puro devido ao aumento da área de TPB.

Hoje em dia, as células são constituídas por camadas de filmes de compósitos e LSM acima do eletrólito, como ilustrado na Fig.II.10.

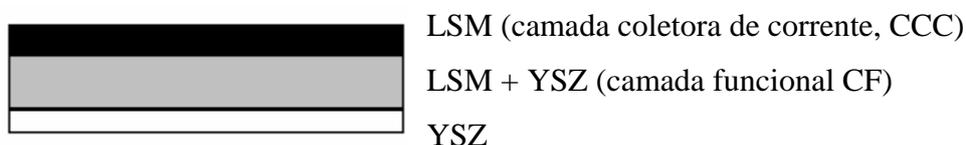


Fig.II.10 Esquema de catodo com filmes de compósitos e LSM.

De acordo com HAANAPPEL et al. (2005), a razão entre o LSM e YSZ do compósito na camada funcional (CF), o tamanho de grão na camada funcional (CF) e na camada coletora de corrente (CCC) são parâmetros importantes e que afetam diretamente a densidade de potencia da pilha. Eles concluíram que a proporção de 50/50 (YSZ/LSM) gera uma maior área de

## CAPÍTULO II REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

pontos de contato triplo (TPB) desde que os póis de LSM e de YSZ tenham o mesmo tamanho. Foi também constatado que os tamanhos de grãos maiores na CCC (26  $\mu\text{m}$ ) e menores na CF (0,9  $\mu\text{m}$ ) melhoraram o desempenho da célula assim como a espessuras dessas camadas. Para este grupo a espessura da CF deve ser de 10  $\mu\text{m}$ , acima deste valor o desempenho eletroquímico pode ser prejudicado por aumentar o caminho de difusão do gás.

A espessura da CCC deve estar na faixa de 45 a 50  $\mu\text{m}$ , abaixo deste valor não é possível afirmar que a corrente foi coletada na interface toda.

Para otimizar o eletrodo é preciso diminuir as perdas de sobrepotencial que são decorrentes dos seguintes fatores (SCHNEIDER et al. 2006) :

- perda de corrente interna,
- perda em transporte de massa,
- perda ôhmica ou resistiva,
- perda de ativação ou transferência de carga.

A condutividade efetiva do eletrodo depende da condutividade intrínseca das partículas sólidas, Fig.II.11, da resistência de transferência de carga, da geometria da zona de contato e da microestrutura de empacotamento.

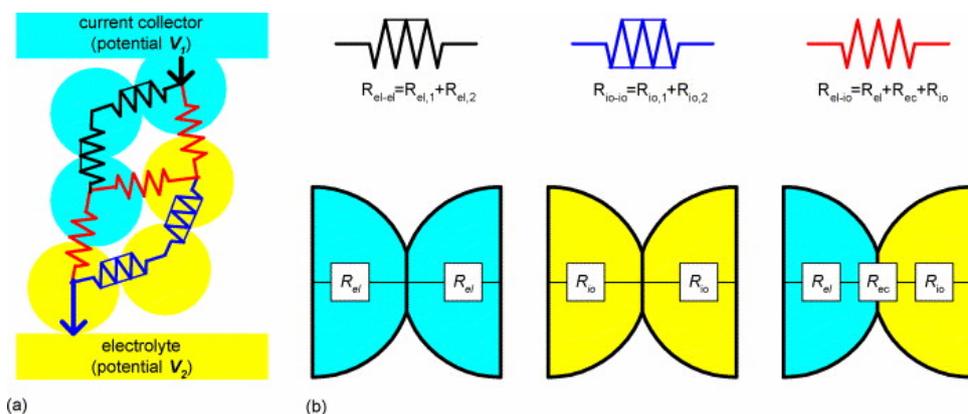


Fig.II.11 Esquema de empacotamento de partículas e rede de resistências presentes no catodo composto. (b) Três tipos de resistência: eletrônica  $R_{el-el}$  e iônica  $R_{io-io}$  (para partículas do mesmo tipo), resistência  $R_{el-io}$  no TPB correspondendo á resistência de transferência de carga ( $R_{ec}$ ) (SCHNEIDER et al. 2006).

A espessura da camada funcional do catodo depende diretamente da sua resistência intrínseca e da sua composição, quanto mais espesso maior a soma das resistências  $R_{el-el}$ ,  $R_{io-io}$  e  $R_{el-io}$  por esta razão o catodo compósito, também chamado de camada funcional, não pode ser muito espesso.

### **II.3.1.4.7 Estudos dos fenômenos eletroquímicos através da Espectroscopia de Impedância.**

As medidas de impedância são realizadas numa faixa de frequência que varia de  $10^{-3}$  a  $10^{+5}$  Hz onde é possível visualizar os processos eletroquímicos que ocorrem no catodo.

O diagrama característico obtido pela impedância é constituído de 2 a 3 semicírculos dependendo das condições nas quais as medidas elétricas foram realizadas. No caso de 2 semicírculos, estes estão localizados em alta e baixa frequências e para o diagrama com 3 semicírculos, estes estão localizados em alta, média e baixa frequência. O estudo da interpretação destes diagramas permite entender os processos que ocorrem dentro do catodo como também na interface eletrólito/ catodo permitindo a otimização do material de eletrólito.

Nos anos 90, WANG et al. (1998) decidiram realizar um estudo para tentar desvendar o mecanismo de redução do oxigênio no LSM compósito. O estudo consistia em medir a impedância variando a concentração parcial do oxigênio e o teor de YSZ nos compósitos e observar os efeitos nos semicírculos dos diagramas obtidos. Neste estudo, o autor obteve 2 semicírculos, o primeiro semicírculo situado em altas frequências independe da pressão do oxigênio ao contrário do segundo semicírculo situado em baixas frequências. A resistência do primeiro permanece igual e a do segundo tende a diminuir com o aumento da concentração do gás oxigênio. A partir desse resultado e do valor da energia de ativação do processo ( $\sim 1.0$  eV) foi possível concluir que o primeiro semicírculo está relacionado à transferência do íon oxigênio da interface do compósito para o eletrólito. Neste estudo foi também observado o desaparecimento do segundo semicírculo com o aumento do teor de YSZ no compósito.

## CAPÍTULO II REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para WANG et al. (1998), o desaparecimento do segundo semicírculo ocorre porque a velocidade de reação desta etapa (semi círculo 2) é muito rápida não sendo mais a etapa limitante do processo.

A diminuição da resistência do primeiro semicírculo acontece decorrente do aumento de TPB na interface compósito/ eletrólito acelerando a reação de transferência do íon oxigênio.

O segundo semicírculo, que se encontra em baixas frequências, cuja a resistência varia com a concentração parcial do oxigênio, está associado, neste caso, a adsorção dissociativa do oxigênio ( $O_2$ ) ou a dissociação do  $O_2^{2-}$  para  $O^-$  que é uma etapa limitante.

KIM et al., (2001) também realizaram um estudo elétrico por impedância no catodo compósito, no qual foi observado o aparecimento de um terceiro semicírculo situado em baixas frequências em baixas concentrações de oxigênio ( $< 0,2$  atm).

Estes três semicírculos são representados por um circuito elétrico em série constituído por três elementos de fase constante em paralelo com uma resistência, Fig.II.12.

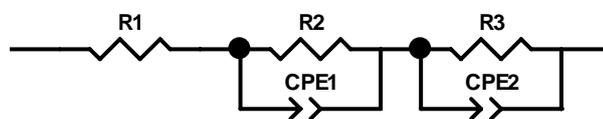


Fig.II.12. Representação de um circuito em série equivalente a um diagrama de impedância com três semicírculos.

KIM et al., (2001) sugeriram que o semicírculo em altas frequências está relacionado ao transporte do íon oxigênio do TPB para YSZ do eletrólito pois ele independe da concentração parcial do oxigênio ( $P_{O_2}$ ). Neste caso, concluiu-se que nem o oxigênio molecular e nem o oxigênio atômico estão envolvidos nesta etapa.

Em altas frequências é também observado uma diminuição do semicírculo quando aumenta a concentração do YSZ no compósito obtendo um mínimo em 40% em massa de YSZ.

Semicírculos adicionais são obtidos em altas frequências quando ocorrem imperfeições no contato do eletrodo. (KIM et al., 2001)

## CAPÍTULO II REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

Em frequências intermediárias, o semicírculo foi atribuído à dissociação do oxigênio e difusão do  $O^-$  ao longo da superfície do LSM (CHEN et al., 2003; KIM et al., 2001). Este semicírculo tende a diminuir quando é aplicado um potencial catódico, porém sua resistência tende a aumentar com o passar do tempo, levando este grupo a concluir que as lacunas de oxigênio formadas durante a polarização são removidas durante a reação de troca de oxigênio entre as moléculas de oxigênio e a superfície do LSM (KIM et al., 2001; WANG, JIANG, 2006).

Em baixas frequências, é observada uma grande dependência da resistência do terceiro semicírculo com a variação da pressão parcial do oxigênio mostrando que esta etapa está relacionada com a difusão das moléculas de oxigênio nos poros do eletrodo (KIM et al., 2001, KIM et al., 2005, JIANG, 2008).

### CAPÍTULO III SÍNTESES DE MATERIAIS E DESCRIÇÃO DAS PRINCIPAIS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Neste capítulo estão descritas as rotas usadas na preparação das amostras assim como as principais técnicas usadas nas caracterizações físico - químicas, morfológicas e elétricas dos materiais elaborados no trabalho. Uma breve introdução aos princípios de cada técnica é igualmente fornecida.

#### III.1.1 Rota citrato (CHOI, 2000)

Foi preparada uma solução aquosa contendo os sais dos íons La, Sr e Mn na proporção de 8: 2: 10 e outra solução de ácido cítrico na proporção molar de 1,2 vezes o conteúdo do lantânio e em seguida misturou-se as duas soluções. A solução resultante foi deixada em agitação constante na temperatura ambiente por um período de três horas. A temperatura foi elevada para cerca de 70 °C sob agitação até a formação de uma resina amarelada que foi seca na estufa por mais cinco horas a 200 °C até formar um pó marrom. Em seguida foi feita a calcinação a 1200 °C durante 4 horas.

O diagrama de blocos para esta síntese é mostrado na Fig.III.1.

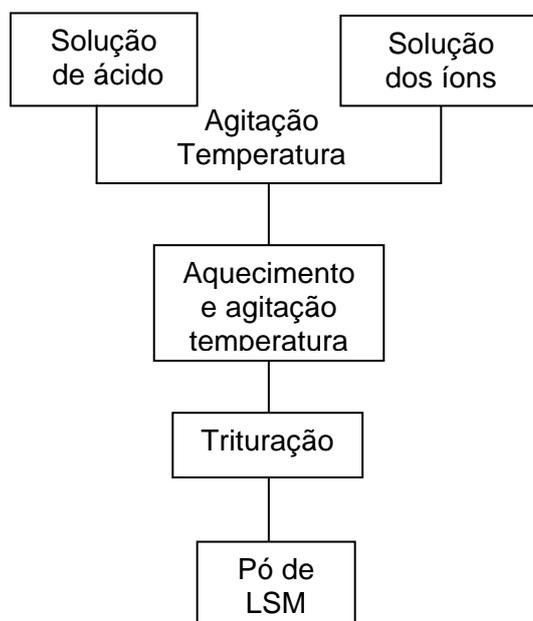


Figura.III.1. Diagrama de blocos para a síntese do LSM via citrato (CHOI, 2000).

## CAPÍTULO III PARTE EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE ANÁLISE

### III.1.2 Rota Pechini (CHOI, 2000)

Foi preparada uma solução de 150 mmol de ácido cítrico em água a 60 °C. Em seguida, foram adicionados nesta solução os sais de lantânio (2 mmol), estrôncio (0.5 mmol) e manganês (2 mmol) com agitação constante. Após 2 horas de agitação adicionou-se etilenoglicol (400 mmol) e elevou-se a temperatura para 90 °C para remover a água e acelerar a poliesterificação entre o ácido cítrico e o etilenoglicol. A agitação e o aquecimento foram mantidos por 5 horas até formação de uma resina transparente marrom. Após este processo, a amostra foi parcialmente seca na estufa para a remoção do ácido cítrico, em seguida, esta foi levada ao forno a 450 °C durante 2 horas até obtenção de um pó preto.

Este pó preto que é chamado de pó precursor do LSM foi calcinado a 900 °C por 8 horas com velocidade de aquecimento do forno de 10 °C / min. O procedimento desta síntese está representada pelo diagrama de blocos da Fig.III.2.

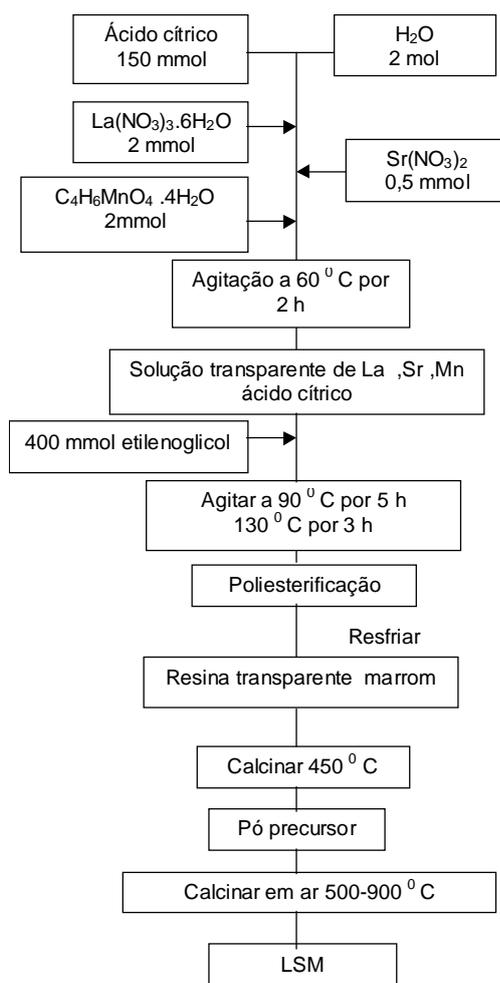


Fig. III.2 Diagrama de blocos da rota Pechini.

### III.2 ELABORAÇÃO DE FILMES DE LSM

As suspensões e pastas de  $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$  (LSM),  $(\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20})_{0,95}\text{MnO}_3$  (LSMsub) e compósitos formado por zirconia estabilizada com ítria (YSZ) e LSM ou LSMsub na proporção (50/50) foram preparadas conforme procedimento a seguir.

#### III.2.1 PREPARAÇÃO DAS SUSPENSÕES PARA FILMES ESPESSOS DEPOSITADOS POR “SPRAY”



Fig.III.3 Deposição por “Spray” (automático).

##### III.2.1.1 SUSPENSÃO DE LSM

As suspensões são uma mistura estável de um pó cerâmico com componentes orgânicos que são dispersantes, ligantes surfactantes e solventes, porém estes componentes orgânicos não reagem com o material cerâmico.

Neste caso, o pó de LSM (30% em massa) foi colocado dentro de um recipiente em teflon e acrescentou-se 1,5% (em massa) de óleo de peixe Menhaden q.s.p. de etilenoglicol. A mistura foi colocada em um moinho de bolas e foi homogeneizada com bolas de moagem de zircônia durante 24 horas.

Posteriormente, foi adicionado 1% (massa) de ligante polimetilmetacrilato (PMMA) e em seguida a suspensão foi misturada novamente no moinho de bolas durante 24 horas.

Os resíduos sólidos da suspensão foram separados usando uma peneira granulométrica de mesh igual á 0,044 mm.

## CAPÍTULO III PARTE EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE ANÁLISE

### III.2.1.2 SUSPENSÃO COMPÓSITO LSM/YSZ (50/50)

O pó de YSZ obtido por via oxalato,, segundo um processo já utilizado no LaMPaC ( ) , com composição de 92% mol de  $ZrO_2$  e 8% de  $Y_2O_3$  foi colocado dentro de um recipiente em teflon com óleo de peixe (1,5%) e foi processado no moinho de bolas durante 24 horas.

Em seguida, foi acrescentado o pó de LSM e a suspensão voltou a ser misturada por mais 24 horas. Posteriormente, 1% do ligante PMMA foi adicionado e a mistura foi homogeneizada no moinho de bolas por mais 24 horas.

A suspensão foi passada na mesma peneira utilizada no processo anterior.

### III.2.1.3 DEPOSIÇÃO DAS SUSPENSÕES POR “SPRAY”

Os filmes de LSM e compósito foram depositados sobre pastilhas comercial Tosoh por “Spray”.

A primeira camada depositada foi extremamente fina, 10  $\mu m$ , pois ela serve como suporte para que os outros filmes, depositados posteriormente, possam aderir à pastilha de YSZ. A primeira camada foi seca a 100 °C, na mufla, durante 10 minutos. Outras 3 camadas mais espessas foram depositadas e entre cada deposição o filme foi seco na mufla por aproximadamente 10 minutos.

Em seguida, os filmes foram sinterizados a 1150 °C por 6 horas seguindo o tratamento térmico descrito na Tabela III.1 com uma taxa de aquecimento de 2 °C/min. As espessuras das pastilhas de YSZ e dos filmes de LSM depositados estão informadas Tabela III.2

Tabela III.1 Tratamento térmico dos filmes depositados por “Spray”.

Temperatura / °C	Tempo / horas
100-250	+12: 30
250-250	*2:00
250-500	+9:00
500-500	*3:00
500-800	+10:00
800-800	*6:00
800-1150	+6:00

+ Tempo de subida da temperatura

\* Tempo de permanência

## CAPÍTULO III PARTE EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE ANÁLISE

Tabela III.2. Dimensões das pastilhas de YSZ e espessuras dos filmes depositados.

	TLSM	Tcomp	Tcomp/LSM
Diâmetro da pastilha / mm	19,08 ± 0,03	18,86 ± 0,02	18,86 ± 0,02
Espessura do filme compósito / μm	-----	-----	33,02 ± 0,01
Espessura do filme LSM / μm	97,87 ± 0,01	97,01 ± 0,02	61,21 ± 0,01

As siglas utilizadas neste trabalho são definidas da seguinte forma: LSM pó do  $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ .

TLSM corresponde à pastilha Tosoh com a deposição de um filme de LSM puro,

Tcomp corresponde à pastilha Tosoh com a deposição do filme de LSM compósito (LSM+YSZ) e

Tcomp+LSM corresponde à pastilha Tosoh com uma primeira camada de filme de compósito e sobre este está depositado o filme de LSM puro.

### III.2.2 PREPARAÇÃO DE PASTAS PARA FILMES FINOS DEPOSITADOS POR SERIGRAFIA

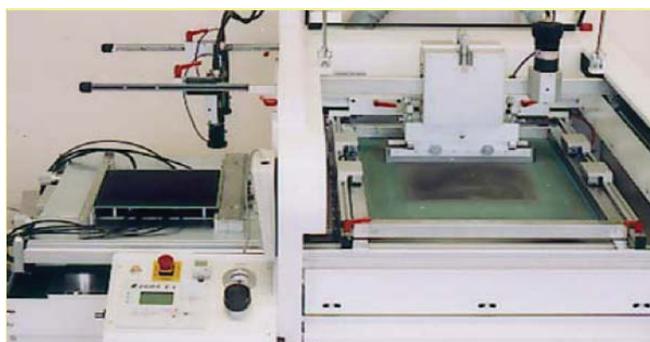


Fig.III.4 Deposição por Serigrafia.

#### III.2.2.1 PASTAS DE LSM

Em um gral de ágata foram colocados 96% em massa de  $\alpha$ -terpineol e 4% em massa de etilcelulose, ambos foram triturados até obter uma solução incolor viscosa e homogênea. Em seguida, foi acrescentado 26% em massa do pó de LSMsub e a nova mistura foi colocada dentro de um recipiente em teflon e agitada durante 4 horas no moinho de bolas.

## CAPÍTULO III PARTE EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE ANÁLISE

### III.2.2.2 PASTAS DE COMPÓSITO LSM/YSZ (50/50)

Duas pastas de compósito foram elaboradas, uma com o pó LSMsub e outra com o LSM Pechini. O pó de YSZ foi misturado ao pó de LSMsub ou LSM Pechini na proporção de 50/50 em massa e foi agitado no moinho de bolas durante 1 hora, em seguida o pó compósito foi misturado ao veículo ( $\alpha$ -terpineol + etilcelulose) conforme o procedimento citado acima para a pasta de LSM. Os reagentes que foram utilizados para a síntese dos materiais estão na Tabela III.3.

Tabela III.3 Reagentes usados na elaboração das suspensões e das pastas.

Reagentes	Marca	Fórmula	Teor / %
Óleo de peixe Fish oil from Mehaden	Sigma	_____	_____
etilenoglicol	Sinth	HOCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> OH	99%
Polimetilmetacrilato (PMMA) Decadienne crosspolymer	ISP Technology INC	-((CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )(CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )) <sub>n</sub>	_____
PVA (álcool polivinílico)	Aldrich	(CH <sub>2</sub> CH(OH)) <sub>n</sub> 89.000-98.000	99% hidrolizado
Etilcelulose	Acros Organics	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O	-----
$\alpha$ -terpineol	Acros Organics	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>5</sub>	99%

### III.2.2.3 DEPOSIÇÃO DAS PASTAS POR SERIGRAFIA

Os filmes de LSM e compósito foram depositados sobre pastilhas Tosoh por serigrafia usando uma tela de mesh 150. Entre cada deposição de filmes, a amostra foi levada ao forno a 100 °C durante 10 minutos. Após obter a espessura do filme desejado, a verde, a amostra foi sinterizada à 1150 °C durante 2 h com taxa de aquecimento de 10 °C/ min. As dimensões das amostras estão na Tabela III.4.

### CAPÍTULO III PARTE EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE ANÁLISE

Tabela III.4. Dimensões das pastilhas de YSZ e espessuras dos filmes depositados.

	Cel1	Cel2	Cel3	Cel4
Diâmetro do filme / mm	16,01± 0,02	16,01± 0,02	16,01± 0,02	16,01± 0,02
Espessura do filme compósito / µm	44,13± 0,01	20,02± 0,02	20,04± 0,02	-----
Espessura do filme LSM / µm	-----	28,92± 0,02	20,04± 0,02	40,07± 0,02

As siglas utilizadas foram definidas da seguinte forma:

Cel1 corresponde à pastilha Tosoh com a deposição de um filme compósito Pechini, Cel2 corresponde à pastilha Tosoh com uma primeira camada de filme de compósito (LSM Pechini +YSZ) e sobre este está depositado o filme de LSMsub puro.

Cel3 corresponde à pastilha Tosoh com uma primeira camada de filme de compósito (LSMsub + YSZ) e sobre este está depositado o filme de LSMsub.

Cel4 corresponde à pastilha Tosoh com uma camada de filme LSMsub puro.

#### III.3 Decomposição do peróxido de hidrogênio usando amostras $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ (citrato), $(\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20})_{0,95}\text{MnO}_3$ (citrato) e $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ (Pechini) como catalisadores

##### III.3.1 Reagentes

Tabela.III.5 reagentes usados no teste de catalisadores.

Reagente	Marca	Fórmula	Teor / %
Peróxido de hidrogênio	Synth	$\text{H}_2\text{O}_2$	29,0
Água destilada	_____	$\text{H}_2\text{O}$	_____

## CAPÍTULO III PARTE EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE ANÁLISE

### III.3.2 Decomposição do peróxido de hidrogênio (MAGALHÃES, 2008)

10 mg de catalisador foram colocados em um balão volumétrico como mostra a Fig.III.5 no qual foram adicionados 10 mL de água destilada e 2 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A partir deste momento foi medido o volume de O<sub>2</sub> produzido e liberado a partir da reação de decomposição a cada minuto usando o deslocamento do volume de O<sub>2</sub> para determinar a cinética do catalisador conforme a equação Eq.III.1. O teste foi feito sob agitação constante e temperatura ambiente durante 25 minutos.

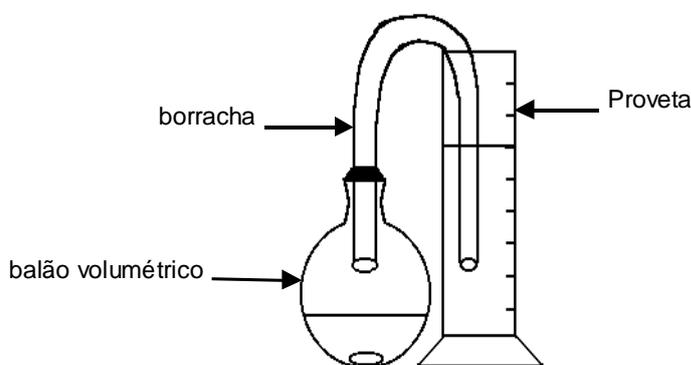


Fig.III.5 Montagem para decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

## III.4 TÉCNICAS E CONDIÇÕES DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

### III.4.1 Análises térmicas (SPEYER, 1994).

O efeito do calor pode resultar em vários fatores e provocar variações nas propriedades químicas e físicas de uma amostra, como transições de fases (fusão, ebulição, sublimação) ou reações de desidratação, dissociação, de decomposição, etc.

Em análise térmica, as variações de massa são medidas através da técnica conhecida como Termogravimetria (TG) enquanto as medidas de variações de energia formam as bases de técnicas de Análise Térmica Diferencial (DTA) e da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Estas técnicas são as mais utilizadas em análise térmica. A análise por TG informa se a amostra está perdendo massa e

## CAPÍTULO III PARTE EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE ANÁLISE

---

o valor desta perda; o DTA ou DSC nos informa se a reação é exotérmica (liberação de calor) ou endotérmica (absorção de calor). Frequentemente, a DSC é capaz de nos fornecer a quantidade de calor envolvido em uma reação.

As análises foram realizadas em um equipamento Simultaneous Thermal Analysis – STA 409 EP Netzsch no Departamento de Química. Para a análise de amostras contendo nitrato usou-se o DGA Shimadzu Thermal Analysis 50H. A massa inicial das amostras foi em torno de 10 mg colocadas em cadinhos de alumina e analisadas numa faixa de temperatura de 25 °C a 900 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sem preparação prévia das amostras.

### III.4.2 Análises por difração de raios X (CULLITY, 1978)

Essa técnica foi utilizada na identificação das fases cristalográficas obtidas após a síntese dos pó de LSM, visando identificar o produto final e os subprodutos, caso presentes.

O equipamento utilizado foi um difratômetro RIGAKU, modelo Geigerflex-3034, radiação  $\text{CuK}\alpha$ , com tubo de cobre, tensão de 40 kV, corrente 30 mA cuja constante de tempo é igual a 1.0 s e a velocidade do goniômetro para o método de rotina é de  $4^\circ / 2\theta / \text{min}$ , e para a determinação de tamanho de grão a velocidade é de  $1^\circ / 2\theta / \text{min}$ . As amostras foram analisadas utilizando Si como padrão interno. As análises de difração de raios X foram realizadas no Departamento de Química (UFMG).

Todas as amostras foram previamente pulverizadas em grau de ágata, em seguida foram espalhadas homogeneamente sobre uma lâmina de vidro usando álcool etílico como dispersante.

### III.4.3 Microscopia e microanálises eletrônicas (MANNHEIMER, 2002)

Essas análises foram realizadas nos filmes de  $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$  (TLSM), compósitos LSM+YSZ (50%) (Tcomp), Tcom/LSM, Cel1, Cel2, Cel3 e Cel4 e nos pó de LSM preparados via citrato e Pechini. Para a realização dessas análises, os pó dos LSM foram pulverizados e colocados sobre pastilhas de latão com o auxílio

## CAPÍTULO III PARTE EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE ANÁLISE

---

de uma fita de carbono dupla face. Em seguida, foi depositada uma camada de ouro sobre a superfície das amostras (pós e filmes). Uma tinta de carbono foi depositada no porta amostras, ao lado da amostra para evitar a repulsão entre os feixes de elétrons do aparelho e os provenientes da superfície do porta amostra. As imagens da microscopia eletrônica de varredura foram obtidas via elétrons secundários.

As análises morfológicas das amostras de LSM foram realizadas em um equipamento JEOL JXA- 8900RL e as imagens foram tratadas com auxílio do programa Quantikov ([www.geocities.com/quantikov](http://www.geocities.com/quantikov)) para determinação dos tamanhos de grãos, de poros como também a porosidade superficial dos filmes.

Para se obter informações sobre a composição e a homogeneidade das amostras foram realizadas as análises de microsonda em um equipamento JEOL JSM-840 A com um detector WDS / EDS. Sobre a superfície das amostras foi depositada uma camada de carbono via evaporação a vácuo. Os espectros foram obtidos com o auxílio do espectrômetro de energia dispersiva (EDS) que analisa os raios X gerados na amostra, característicos dos elementos que compõem o material analisado.

As imagens de distribuição de raios X foram feitas usando a linha  $K\alpha$  para o elemento Mn e a linha  $L\alpha$  para os elementos La, Sr, Y e Zr.

As imagens de MEV e EDS foram realizadas no Departamento de Física (UFMG).

### III.4.4 Microscopia ótica

A microscopia ótica foi utilizada para analisar áreas grandes, esta técnica é de utilização simples, rápida, e não dispendiosa. A faixa útil de aumento do equipamento esta entre 1 e 1500 vezes tendo uma profundidade de foco de 1  $\mu\text{m}$ .

A resolução do microscópio ótico é determinada pelo comprimento de onda da luz visível (4000-8000 Å), esta faixa relativamente alta, permite observar grande parte dos defeitos cristalitos, tais como contornos de grãos, contornos de subgrãos e também constituintes microestruturais maiores que 0,5  $\mu\text{m}$ .

### III.4.5 Adsorção de gases (BET) (VIEIRA, 2000).

A medida da quantidade de gás  $N_2$  adsorvido na superfície das amostras permite determinar dentre outros parâmetros, a área superficial específica e a porosidade, fatores importantes para o estudo elétrico que está relacionado com os pontos de contato triplo relatados na introdução.

A determinação da área total da amostra é obtida através da área ocupada pelo número de moléculas ou átomos de um gás, geralmente o nitrogênio, para formar a monocamada no material.

As medidas de área superficial específica e parâmetro C foram baseadas no princípio de Brunauer- Emmett- Teller (BET) e as análises de tamanho de poros e volume total de poros foram obtidas pelo método Barret, Joyner e Halenda (BJH) (VIEIRA, 2000).

O gráfico da relação do volume de gás absorvido (V) em função da pressão relativa ( $P/P_0$ ) a temperatura constante, chamado de isoterma de adsorção, permite obter informações sobre a área e a porosidade do material em estudo. Pela classificação BET, as isotermas podem ser agrupadas em 5 tipos como mostra a figura Fig.III.6 (VIEIRA, 2000).

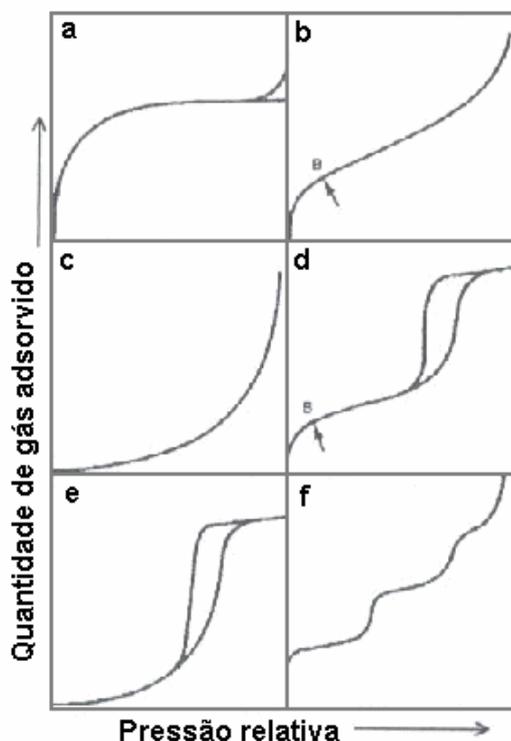


Figura III.6 Os cinco tipos de isotermas de adsorção física.

## CAPÍTULO III PARTE EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE ANÁLISE

---

Devido ao seu formato cada isoterma corresponde a um tipo de material e porosidade.

Isotermas a: Características de materiais microporosos, os quais apresentam um aumento rápido da quantidade adsorvida à medida que se aumenta a pressão do gás.

Isotermas b e c: Características de materiais não porosos ou macroporosos.

Isotermas d: Características de materiais mesoporosos.

Isotermas e: Características dos materiais micro ou mesoporosos.

Isotermas f: Isoterma ainda em estudo, mas já reconhecida pela IUPAC.

A técnica de adsorção de gases permite avaliar a porosidade, a área superficial e o tamanho dos poros a partir de isotermas com histerese. As histereses são formadas através das curvas de adsorção e dessorção e ocorrem devido às diferenças existentes entre a quantidade de gás adsorvida e dessorvida dentro dos poros do material numa pressão relativa durante a análise. A partir da isoterma de dessorção é possível estimar os formatos e tamanhos dos poros (DINIZ, 2003).

A determinação da área superficial específica e da porosidade das amostras foi feita no equipamento Autosorb - Quantachrome NOVA 1200, que é composto de um sistema de adsorção automatizado que fornece dados de equilíbrio de adsorção e dessorção. As amostras foram degasificadas por 2 h a 200 °C antes de cada análise. O erro estimado do equipamento é de 5%.

As amostras de BET foram realizadas no Departamento de Química (UFMG).

### **III.4.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)** (MONTEMOR, 2002)

Nesta técnica é aplicado um feixe de fótons acelerados, com uma dada energia, sobre a superfície de um material. Os átomos que estão presentes na amostra são ionizados devido à liberação de um dos elétrons (mais comumente chamado de fotoelétrons) de um dos níveis de energia mais elevada. Neste caso, o átomo se torna muito instável e ocorre então a transferência de um elétron de um nível de energia inferior para a lacuna deixada inicialmente pelo fotoelétron liberado.

Durante o processo, há também a liberação de um fóton de energia  $h\nu$  ou um elétron Auger. Os fotoelétrons que deixaram o átomo possuem energia cinética ( $E_c$ ) dada por:

$$E_c = h\nu - E_b + \phi$$

Eq. III.4

Onde  $h\nu$  é a energia dos fótons constituintes do feixe incidente,  $E_b$  é a energia de ligação do elétron ao átomo e  $\phi$  é a função de trabalho do espectrômetro.

Conhecendo o valor da energia do feixe de fótons incidentes, como também a função trabalho do espectrômetro é possível associar a energia cinética do fotoelétron liberado com a energia de ligação do orbital atômico ou molecular do qual o elétron se origina. Este dado é característico para cada um dos átomos da Tabela Periódica, desta forma é possível determinar qual elemento está presente na superfície do material.

O processo de relaxação no XPS envolve apenas dois elétrons, o que limita a detecção até o átomo de hélio ( $Z=2$ ). O uso desta técnica não permite a detecção do hidrogênio.

As medidas de XPS foram realizadas no LEPMI (INPG) em um espectrômetro Cameca equipado com uma radiação de raios X com fonte de  $MgK\alpha$  (450W).

### III.4.7 Estudo Reológico

A reologia descreve a deformação de um corpo sob a influência de tensões. Estes corpos podem ser sólidos, líquidos ou gases (SCHRAMM, 2006).

- Sólidos ideais se deformam elasticamente. A energia requerida para a deformação é completamente recuperada quando a tensão é removida.
- Fluidos ideais, tais como líquidos e gases, deformam-se irreversivelmente, eles fluem. A energia requerida para a deformação é dissipada sob a forma de calor e não pode ser recuperada pela remoção da tensão.

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

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

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

Eq. III.5

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

Tensão de cisalhamento

Quando uma força  $F$  aplicada tangencialmente a uma área  $A$ , correspondente à interface entre a placa superior e o líquido abaixo, um fluxo é gerado na camada líquida.

$$\tau = \frac{F}{A} = \left[ \frac{N}{m^2} \right] = [Pa] \quad \text{Eq.III.6}$$

Taxa de cisalhamento

A tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) conduz o líquido para perfil de fluxo especial. No fluxo laminar, uma camada infinitamente fina de líquido desliza sobre a outra e o gradiente de velocidade ( $V$ ) na amostra é chamado de taxa de cisalhamento e é definido como uma diferencial.

$$\dot{\gamma} = \frac{dV}{dy} = \left[ \frac{m/s}{m} \right] = [s^{-1}] \quad \text{Eq.III.7}$$

No caso das duas placas paralelas com gradiente de velocidade linear, a equação se reduz a:

$$\dot{\gamma} = \frac{V_{\max}}{y} \quad \text{Eq.III.8}$$

onde  $V_{\max}$  corresponde à velocidade máxima do fluxo.

Comportamentos reológicos mais comuns

### Fluídos Newtonianos

Newton assumiu que o gráfico equivalente a Eq.III.5 para um líquido ideal seria uma linha reta, com início na origem da curva de fluxo, e que esta reta subiria com uma inclinação de ângulo  $\alpha$ . Qualquer ponto desta reta define pares de valores para  $\tau$  e  $\dot{\gamma}$ . Dividindo um pelo outro, obtém-se o valor de  $\eta$ . Esse valor também pode ser definido como a tangente do ângulo de inclinação  $\alpha$  da curva de fluxo.

## CAPÍTULO III PARTE EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE ANÁLISE

---

Devido ao fato de a curva de fluxo para um líquido ideal ser uma reta, a razão de todos os pares de valores de  $\tau$  e  $\dot{\gamma}$  pertencentes a essa reta é constante. Isto significa que a viscosidade não é afetada por mudanças na taxa de cisalhamento. Todos os líquidos para os quais essa afirmativa seja verdadeira são chamados de líquidos newtonianos.

### Fluídos não-Newtonianos

Todos os outros líquidos que não exibem esse comportamento de fluxo ideal são chamados de líquidos não-newtonianos. Os comportamentos de fluxo de fluídos não-newtonianos podem se dividir entre os independentes do tempo e os dependentes do tempo. Diversos modelos matemáticos podem ser utilizados para a representação das curvas de fluxo de fluidos não-newtonianos. Alguns deles serão mostrados a seguir.

### Comportamentos independentes do tempo

#### Fluidos pseudoplásticos

São fluidos que apresentam uma diminuição drástica na viscosidade quando a taxa de cisalhamento passa de níveis baixos para níveis mais altos. Diversas substâncias como emulsões, suspensões ou dispersões pertencem a esse grupo.

Algumas substâncias que apresentam comportamento pseudoplástico podem necessitar de uma tensão inicial para escoarem, ou seja, apresentam limite de escoamento. Estas substâncias podem ser representadas por diversos modelos, entre eles:

- Plástico de Bingham

no qual  $\tau = \tau^0 + \eta \cdot \dot{\gamma}$  Eq.III.9

- Herschel-Bulkley

no qual  $\tau = \tau^0 + K \cdot \dot{\gamma}^n$  Eq.III.10

- Equação de Casson

no qual  $\tau^{0.5} = \tau^{o0.5} + K \cdot \dot{\gamma}^{0.5}$  Eq.III.11

### Definição Viscoelasticidade

Viscosidade e elasticidade são duas possibilidades de resposta dos materiais à tensão a que são submetidos.

### Comportamentos dependentes do tempo (Tixotropia e anti-tixotropia)

A tixotropia é a diminuição da viscosidade, ao longo do tempo, sob tensão de cisalhamento ou taxa de cisalhamento constante seguida por um gradual aumento de viscosidade quando o cisalhamento é removido” (BARNES, 1989). Este fenômeno ocorre, principalmente, devido a interações moleculares dependentes do tempo. Tais interações criam uma estrutura tridimensional em rede freqüentemente chamada de gel. Em comparação com as forças intermoleculares, essas interações são relativamente fracas e se rompem facilmente quando a dispersão é submetida ao cisalhamento por um longo período de tempo. Quando uma reticulação é rompida, a viscosidade cai com o tempo de cisalhamento até que assintoticamente atinja o nível mais baixo possível para uma determinada taxa de cisalhamento. Um líquido tixotrópico é definido pelo seu potencial de ter uma estrutura de gel reversível, sempre que a substância for mantida em repouso por um longo período de tempo.

Na curva de fluxo, Fig.III.7 , tem-se uma área de histerese A entre as duas curvas, a qual define a magnitude da propriedade chamada tixotropia.

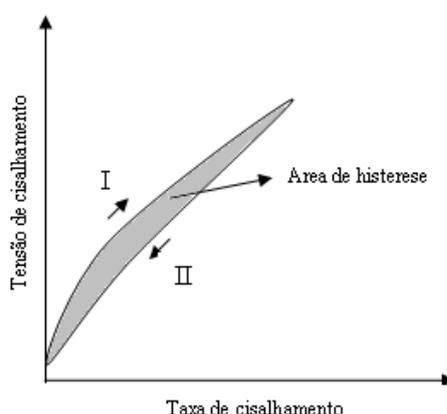


Fig.III.7 Curva de fluxo para fluido com comportamento tixotrópico.

Ao contrário dos fluidos tixotrópicos, os líquidos anti-tixotrópicos ou reopéticos são caracterizados pelo aumento da viscosidade durante o cisalhamento. Quando esses líquidos são deixados em repouso, eles recuperam sua forma original de baixo

## CAPÍTULO III PARTE EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE ANÁLISE

nível de viscosidade. A tixotropia é um comportamento muito comum para muitos líquidos, enquanto a reopexia verdadeira é muito rara.

As medidas reológicas foram realizadas em um reômetro Haake Rheostress 600, no Laboratório LaMPaC, seguindo o procedimento:

Pré-Cisalhamento a  $12 \text{ s}^{-1}$  por 50 s; a taxa de cisalhamento variável de 10 a  $200 \text{ s}^{-1}$  por 500 s; manter a  $200 \text{ s}^{-1}$  por 30 s e voltar cisalhando de 200 a  $10 \text{ s}^{-1}$  por 500s.

### III.4.8 Caracterização elétrica das amostras por espectroscopia de impedância

A espectroscopia de impedância é um método potente para a caracterização de propriedades elétricas dos materiais sólidos e líquidos e de suas interfaces.

O experimento básico da espectroscopia de impedância, Fig.III.8, consiste em aplicar na amostra um estímulo elétrico, em corrente ou potencial, e observar a resposta em potencial ou corrente.

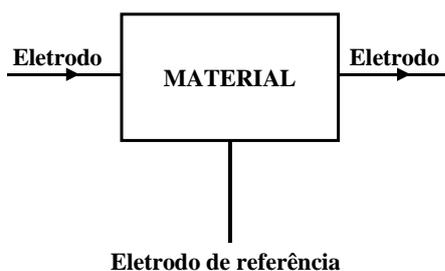


Fig. III.8 Célula eletroquímica para medida de Espectroscopia de Impedância.

Quando um potencial contínuo, (magnitude e direção constantes em função do tempo) é aplicado numa amostra que se comporta como uma resistência pura, a amostra dificulta a passagem do fluxo de elétrons e obtêm-se uma corrente resultante cujo valor está diretamente relacionado com o valor dessa resistência. Na faixa de pequenas amplitudes, a tensão e a corrente obedecem à lei de Ohm dada pela equação Eq.III.12. Neste caso o potencial não está defasado com a corrente resultante.

$$V = R \times I$$

Eq.III.12

Por outro lado, quando é aplicado um potencial alternado (variável em função do tempo) através de uma amostra que se comporta de maneira semelhante a uma

## CAPÍTULO III PARTE EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE ANÁLISE

associação de capacitor, resistência e indutor, (lembrando que todos esses elementos contribuem para dificultar a passagem dos elétrons), então se obtêm uma corrente resultante cujo valor está diretamente relacionado com esta impedância.

A impedância,  $Z$ , corresponde a um número complexo e corrente e o potencial continuam obedecendo a Lei de Ohm:

$$V = Z \times I \quad \text{Eq.III.13}$$

A corrente resultante desta medida está defasada de  $\theta$  em relação ao potencial aplicado.

A impedância pode ser representada de várias maneiras, sendo uma delas é através de um gráfico de curvas senoidais que representa a defasagem da corrente em relação ao potencial, Fig.III.9. As equações das senoidais estão representadas pelas relações Eq.III.14 e Eq.III.15.

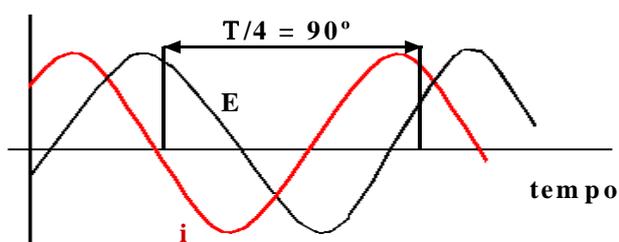


Fig.III.9. Resposta em corrente e potencial aplicados em função do tempo (PRINCETON).

Onde  $T$  é o período da senoidal.

O potencial aplicado é descrito na equação Eq. 14

$$V = V_0 \times \exp(\omega t) \quad \text{Eq.III.14}$$

onde  $\omega$  é a frequência angular aplicada à célula

Equação da corrente resultante

$$I = I_0 \times \exp(i\omega t + \theta) \quad \text{Eq.III.15}$$

onde  $\theta$  é a diferença de fase entre a tensão e a corrente e  $i$  é o operador número complexo.

A impedância é representada em termos de circuitos elétricos equivalentes, consistindo basicamente de resistores, capacitores e indutores que são utilizados para representar os fenômenos de migração, polarização de cargas e difusão dentro da célula.

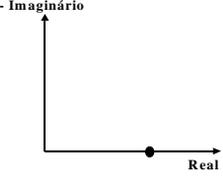
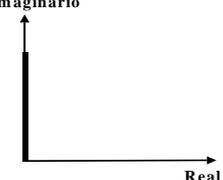
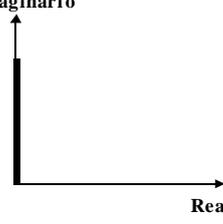
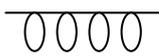
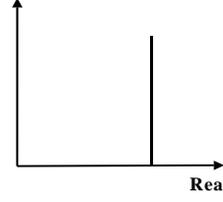
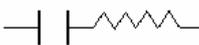
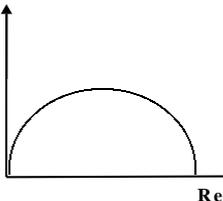
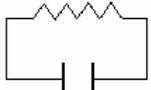
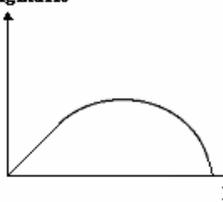
### CAPÍTULO III PARTE EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE ANÁLISE

---

Uma outra maneira de representar a corrente, o potencial e a impedância é através de análises de vetores na quais estas grandezas podem ser divididas em uma parte real e a outra imaginária,  $Z = Z' + iZ''$ . Esta representação é chamada de plano Nyquist e é muito utilizada em sistemas eletroquímicos, pois ela relaciona diretamente cada diagrama de impedância, obtido através da medida, a uma contribuição específica através de modelagem por circuito elétrico equivalente. Na Tabela III.6 estão representados alguns circuitos equivalentes e seus respectivos diagramas no plano Nyquist.

### CAPÍTULO III PARTE EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE ANÁLISE

Tabela. III.6.Circuitos equivalentes e seus respectivos diagramas no plano Nyquist (PRINCETON).

Diagrama no plano Nyquist	Circuito equivalente	impedância
 <p>-Imaginário</p> <p>Real</p>	<p><b>R</b></p> 	$Z(\omega) = R + 0j$
 <p>-Imaginário</p> <p>Real</p>	<p><b>C</b></p> 	$Z(\omega) = 0 - (j / \omega C)$ $\omega = 2\pi f$
 <p>Imaginário</p> <p>Real</p>	<p><b>L</b></p> 	$Z(\omega) = 0 + \omega Lj$
 <p>-Imaginário</p> <p>Real</p>		$Z_p = Z_1 + Z_2$ $Z(\omega) = R - (j / \omega C)$
 <p>-Imaginário</p> <p>Real</p>		$1/Z = 1/ Z_1 + 1 / Z_2$ $Z(\omega) = (R/1+\omega^2 C^2 R^2) - (j\omega CR^2/1+\omega^2 C^2 R^2)$
 <p>-Imaginário</p> <p>Real</p>	<p><b>W</b></p> 	$Z(\omega) = R \text{tang}(1(j\omega/D^{1/2}) / (4F^2 S_{co}(j\omega D)))$

### CAPÍTULO III PARTE EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE ANÁLISE

---

Os capacitores, resistores e indutores podem estar conectados em série ou em paralelo de maneira consistente com os prováveis fenômenos que eles representam.

A escolha adequada de faixa de frequência utilizada durante a medida de impedância é de grande importância, pois essa escolha permite a visualização de um fenômeno em particular entre vários outros que estão ocorrendo simultaneamente nessa mesma faixa de frequência (PRINCETON, 1985; GABRIELLI, 1997).

Esta técnica é bastante utilizada na averiguação dos processos cinéticos que ocorrem nos catodos de células de óxido sólido.

As medidas elétricas foram realizadas com um impedancímetro AutoLAB usando uma faixa de frequência de  $10^{-3}$  Hz a 1 MHz. A perturbação aplicada foi 10 mV.

No sentido de diminuir a resistência elétrica e melhorar os contatos nas interfaces eletrodos / eletrólitos, uma camada de platina foi depositada manualmente na superfície dos filmes das amostras TLSM e Tcomp/LSM. Estas amostras foram medidas no laboratório LaMPAC (UFMG-Brasil). A amostra Cel3 foi testada no Brasil, porém sem camada de platina.

Estas amostras foram medidas somente sob pressão 0,21 atm, pois o forno não permitia variar a pressão de oxigênio.

As amostras Tcomp/LSM e TLSM foram medidas variando a temperatura de 500 á 900 °C. Para o estudo de ativação foi aplicado uma corrente catódica de  $300 \text{ mA cm}^{-2}$  durante 30 min na amostra TLSM. Medidas de impedância foram realizadas antes, depois da ativação e durante o processo de relaxação do catodo.

As medidas de Cel1, Cel2 e Cel4 foram testadas usando também o AutoLAB, porém no laboratório LEPMI (INPG-França). A configuração do forno, Fig. III.10, permitiu realizar as medidas:

- sem colocar a camada de platina na superfície dos filmes,
- variar a pressão de oxigênio (0,0001; 0,001; 0,01; 0,21 e 1 atm)
- usar uma configuração de 3 eletrodos, Fig.III.11.

As amostras Cel1, Cel2 e Cel4 foram testadas variando a temperatura e a pressão de oxigênio. As amostras também foram ativadas usando uma corrente catódica de  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  durante 30 min. Como no LaMPaC, as medidas de

### CAPÍTULO III PARTE EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE ANÁLISE

impedância foram feitas antes e depois da ativação e durante o processo de relaxação.

A configuração a 3 eletrodos permite obter a resposta elétrica entre o eletrodo de trabalho e a referência, isto é no diagrama de impedância estarão somente presentes as contribuições limitantes do eletrólito e do catodo.

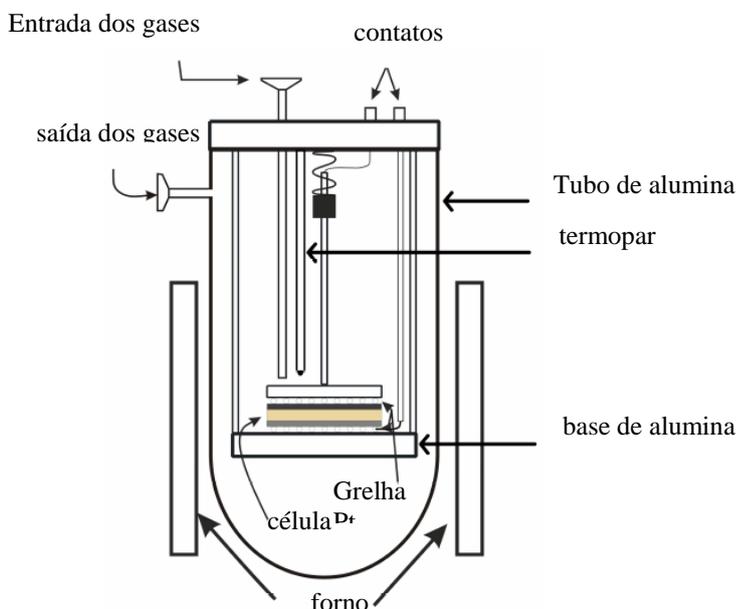


Fig.III.10 Esquema do forno de medidas elétricas no laboratório LEPMI (França).

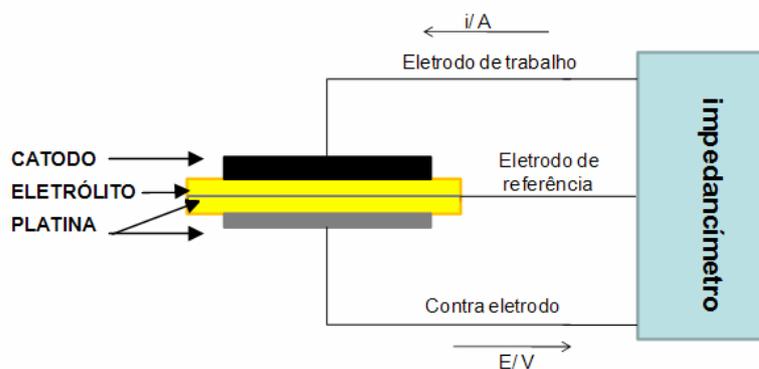


Fig.III.11 Configuração a 3 eletrodos.

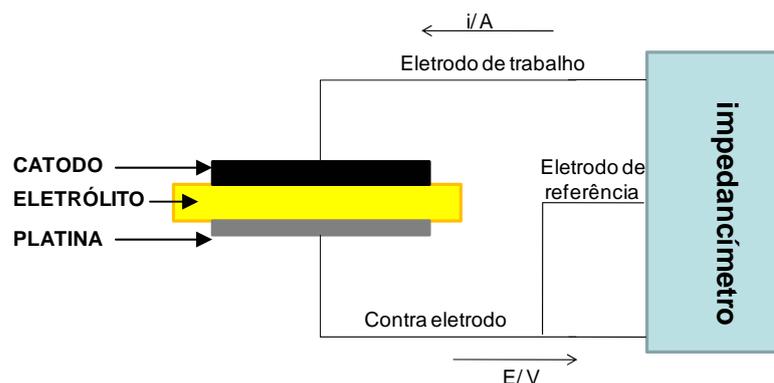


Fig.III.12 Configuração a 2 eletrodos.

No LaMPaC, as amostras (Tcomp/LSM e TLSM) foram medidas usando uma configuração de dois eletrodos, Fig.III.12. Neste tipo de configuração, o eletrodo de referência está conectado ao contra eletrodo, e a resposta obtida também é entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. Porém neste caso, a contribuição da platina do contra eletrodo também está presente no diagrama de impedância além das demais contribuições.

Na última parte do trabalho, uma célula unitária desenvolvida no LaMPaC também foi testada por espectroscopia de impedância. O anodo e eletrólito foram desenvolvidos por outros membros da equipe.

A célula unitária é suportada pelo eletrólito cuja espessura é 1 mm e 18 mm de diâmetro. De um lado foi depositado um ânodo funcional e coletor de corrente por "Spray". Do lado oposto da célula foram depositadas uma camada de catodo funcional e outra de coletor de corrente por pincel, pois o equipamento de serigrafia está em manutenção. As áreas dos eletrodos foram  $2 \text{ cm}^2$ .

As medidas elétricas da célula unitária foram realizadas no LaMPac em um forno contendo um célula Norecs AB Probostat ligada ao AutoLab, Fig.III.13. Este equipamento permitiu realizar medidas com 3 eletrodos.

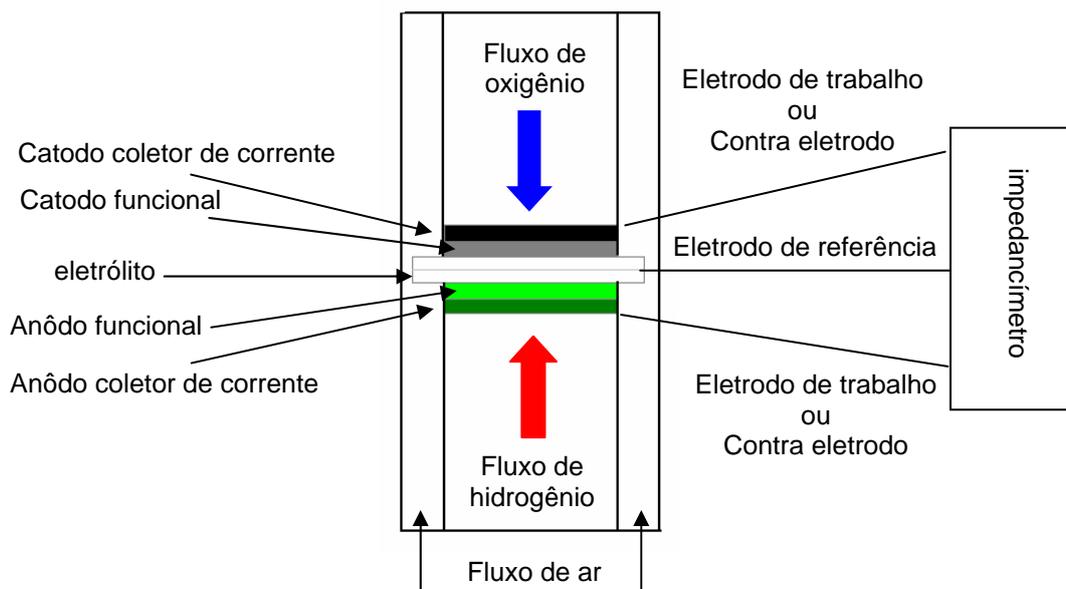


Fig.III.13 Esquema do forno de medidas elétricas no LaMPaC.

### CAPÍTULO IV CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DE PÓS DE LSM.

Os resultados das caracterizações físico-químicas dos pós de  $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ ,  $(\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20})_{0,95}\text{MnO}_3$  e compósitos YSZ/LSM preparados a partir das rota química via citrato e  $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$  via Pechini são apresentados neste capítulo.

#### IV.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os difratogramas dos pós de LSM estequiométrico e subestequiométrico obtidos pela rota citrato e o LSM estequiométrico obtidos por via Pechini calcinados a 1200 °C e 900 °C por 4 h e 8 h, respectivamente, foram mostrados na Figura IV.1a, b e c. Observa-se que os LSM apresentam a fase perovskita, não havendo a presença de outras fases secundárias detectáveis por esta técnica. O difratograma Figura IV.2 também mostrou que a mistura física do LSM com o YSZ resultou em um compósito contendo apenas as fases cúbicas de YSZ e perovskita do LSM, não houve reações entre os dois pós.

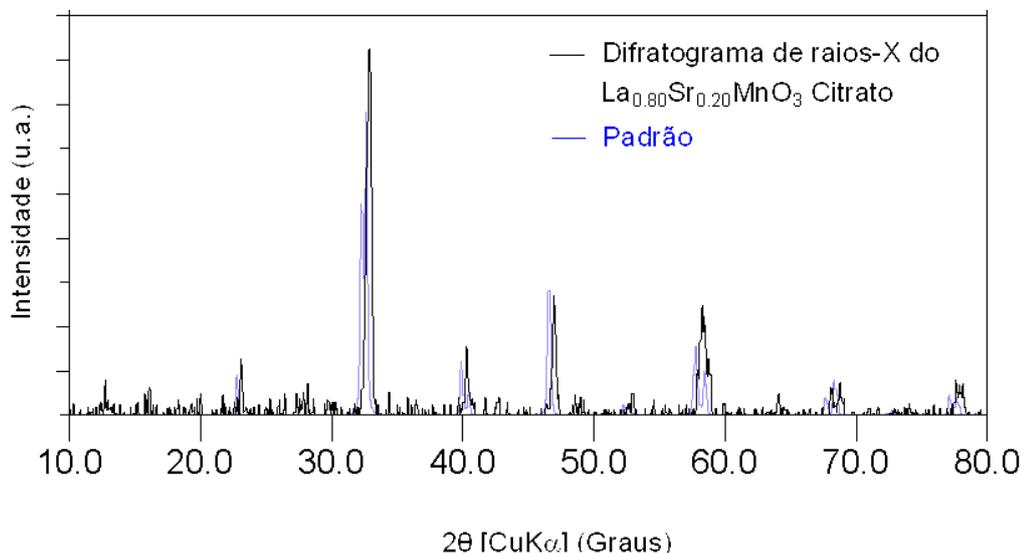


Fig.IV.1a Difratograma da amostra  $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$  obtida pela rota citrato calcinada a 1200°C.

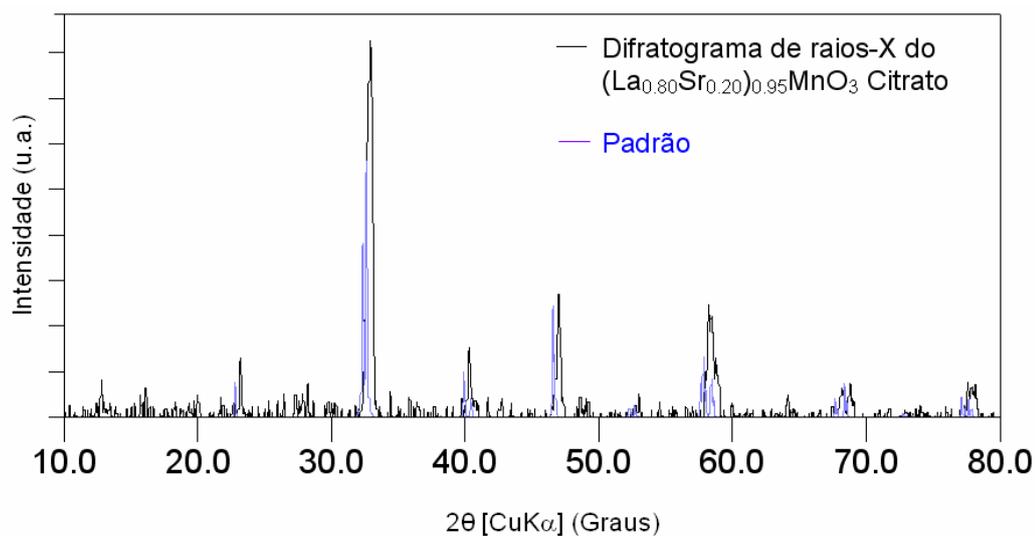


Fig. IV.1b. Difratoograma da amostra  $(\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20})_{0.95}\text{MnO}_3$  obtida pela rota citrato calcinada a  $1200^\circ\text{C}$ .

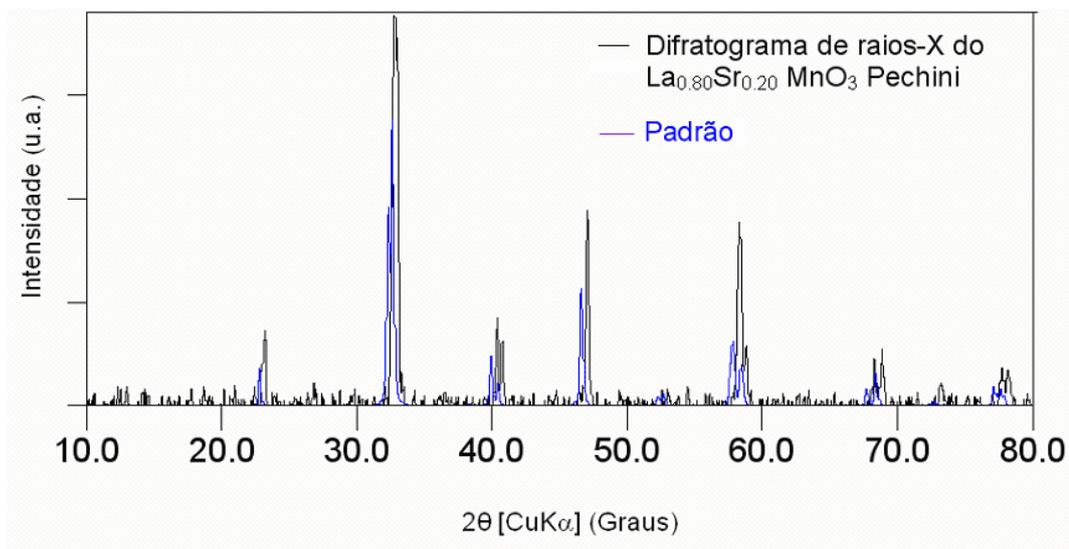


Fig.IV.1c. Difratoograma da amostra  $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$  obtida pela rota Pechini calcinada a  $1200^\circ\text{C}$ .

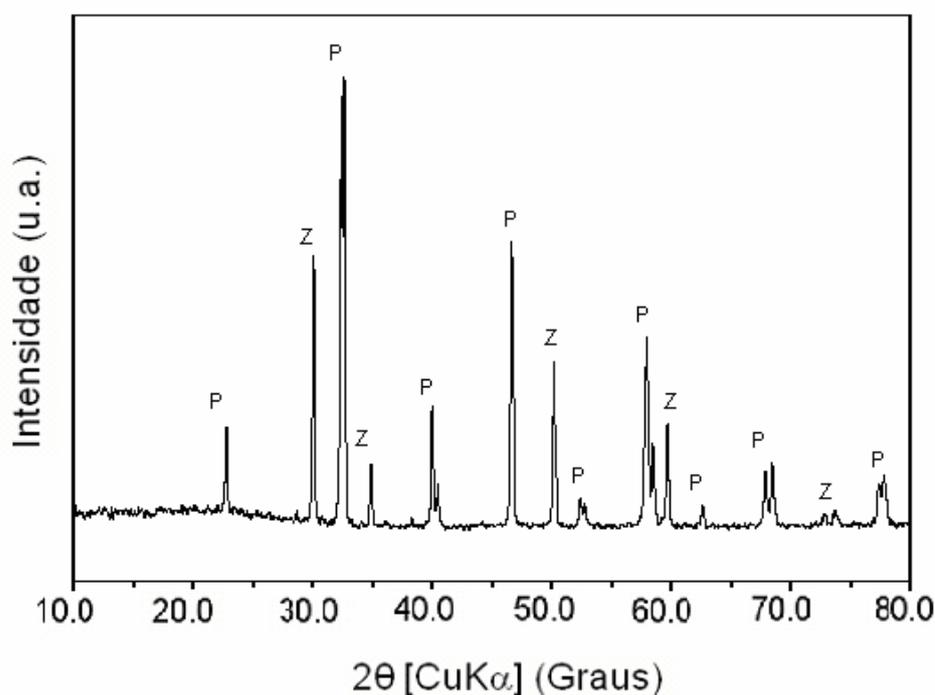


Fig.IV.2 Difração de raios X do composto LSM/ YSZ 50%  
P(perovskita) e Z(fase cúbica YSZ).

#### IV.2 RESULTADOS DAS ANÁLISES DE ÁREA SUPERFICIAL (B.E.T.)

A área superficial específica dos pós de LSM obtidas por BET estão na Tabela IV.1. As áreas superficiais específicas dos pós LSM citrato estequiométrico e subestequiométrico foram aproximadamente iguais, 3 e 5  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , respectivamente, ao contrário do pó Pechini cuja área foi, em torno, de 20 vezes maior. O elevado valor da área superficial específica do pó Pechini é devido ao seu tamanho de partículas.

Tabela IV.1 Área superficial específica dos pós de LSM obtido por BET.

	$\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ citrato	$(\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20})_{0,95}\text{MnO}_3$ citrato	$\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ Pechini
Area superficial específica $/\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	3	5	76

IV.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias obtidas para o pós de LSM, Figuras IV.3a, IV.3b e IV.3c, mostraram que os materiais foram agregados formando um aspecto granular, exceto para o pó Pechini que obteve um aspecto fibroso. Considerando que o tamanho de partículas do pó Pechini é muito pequeno, não foi possível a visualização destas com o equipamento utilizado. Os diâmetros médios das partículas das amostras LSM citrato foram calculados a partir das imagens de MEV usando o programa Quatikov ([www.geocities.com/quantikov](http://www.geocities.com/quantikov)). Os valores médios calculados estão na Tabela IV.2.

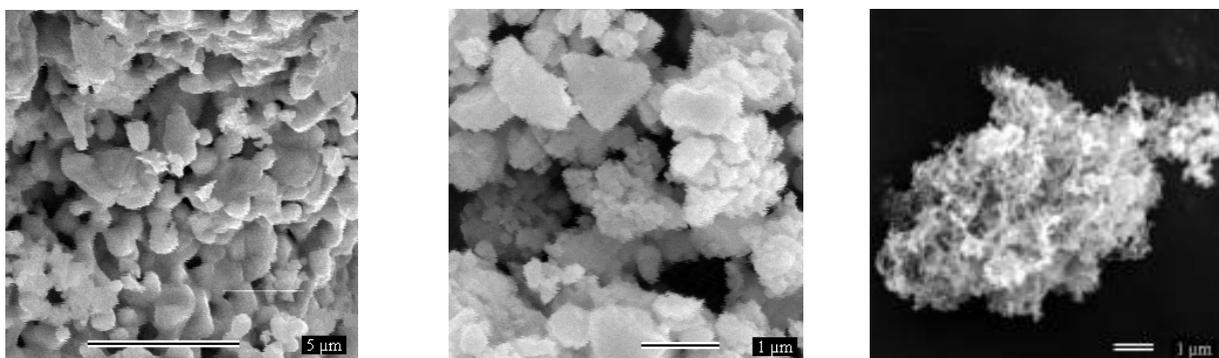


Figura IV.3. MEV do pó de LSM. a)  $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$  citrato-1200 °C, b)  $(\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20})_{0,95}\text{MnO}_3$  citrato-1200 °C e c)  $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$  Pechini 900 °C.

Tabela IV.2 Tamanho de partículas de pós de LSM determinados por MEV.

	$\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ Citrato	$\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ (subest.) Citrato	$\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ Pechini
Partículas (MEV) / nm	$97 \pm 3$	$500 \pm 2$	-----

Os tamanhos de cristalitos dos pós LSM citrato são bem menores que o tamanho de partículas, mostrando que o LSM se aglomera com grande facilidade. O tamanho de partículas para o LSM Pechini não foi calculado, pois o MEV não possui resolução suficiente para determinar tamanho de partículas nanométricas.

### IV.4 Propriedades catalíticas das manganitas de lantânio dopadas com estrôncio

As propriedades catalíticas dos catodos de PaCOs são de grande importância para a reação de redução do  $O_2$  (g). Esta é considerada uma das etapas limitantes no desempenho elétrico da célula. Por esta razão, é de grande interesse otimizar os parâmetros que influenciam este processo.

Um dos primeiros passos feitos pelos autores é acrescentar uma camada de catodo compósito entre o eletrólito e o catodo coletor de corrente (LSM) puro na célula PaCOS. Esta camada de catodo compósito permite aumentar a quantidade de TPB, sítios ativos onde ocorre a reação de redução do  $O_2$  (g), como também a aderência entre o catodo e o eletrólito, Fig. IV.4.

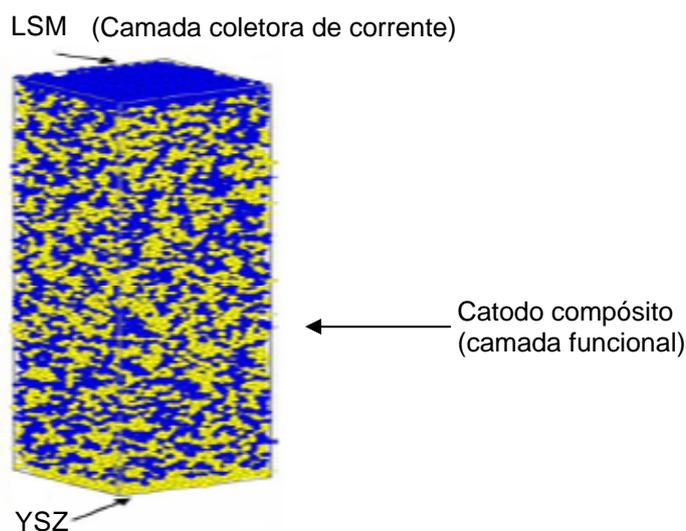


Fig.IV.4 Catodo constituído de uma camada funcional e uma camada coletora de corrente (DESEURE et al., 2007).

De acordo com a literatura a camada coletora de corrente deve ser bastante porosa para favorecer a difusão gasosa de  $O_2$  e este chegar até à camada funcional onde ocorrerá a sua redução. Por esta razão, o uso de um pó de maior diâmetro é mais adequado para esta camada. Por outro lado, um pó de LSM com menor tamanho de partícula é mais adequado para a camada funcional, pois apresenta maior área superficial para a reação de catálise.

De acordo com os resultados obtidos pelo BET e MEV, o pó de LSM obtido pela rota Pechini seria o mais adequado para ser usado na camada funcional. De fato, suas partículas são nanométricas e a área superficial encontrada no BET foi de  $76 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , Tabela IV.2.

Neste estudo cinético, três pós de LSM  $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$  (citrato),  $(\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20})_{0,95}\text{MnO}_3$  (citrato) e  $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$  (Pechini) foram testados para averiguar as suas propriedades catalíticas. A subestequiometria em manganês (amostra  $(\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20})_{0,95}\text{MnO}_3$ ) reduz a probabilidade de formação de fases deletérias, como os  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{SrZrO}_3$ , na interface LSM/YSZ. A ausência desses óxidos e a presença de lacunas catiônicas podem influenciar as propriedades catalíticas e elétricas do material.

O teste catalítico realizado foi a decomposição de peróxido de hidrogênio conforme a equação Eq.III.1 cujo procedimento experimental está descrito no Capítulo III.



As reações de decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  foram monitoradas através do volume de  $\text{O}_2$  liberado durante as reações. De fato, a decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  é uma reação de redução de oxigênio similar àquela que ocorre no catodo.

De acordo com os resultados apresentados na Fig.IV.5, pode-se observar que o  $(\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20})_{0,95}\text{MnO}_3$  e o  $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$  (Pechini) apresentaram maior atividade catalítica, sendo o pó Pechini o melhor de todos.

A velocidade das reações de decomposição das três amostras é aproximadamente constante nos primeiros 10 minutos de reação sugerindo as reações apresentam cinética de ordem zero. Desta forma os valores da constante de decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $k$ ) foram calculados utilizando os coeficientes angulares das retas nos primeiros 10 minutos de reação.

Os valores das constantes da cinética ( $k$ ) estão na Tabela IV.3. A partir da Fig.IV.6, onde estão relacionados os valores de  $k$  em função da área superficial específica (BET), é possível constatar que a atividade catalítica depende da área superficial do material. Quanto maior a área maior a atividade catalítica.

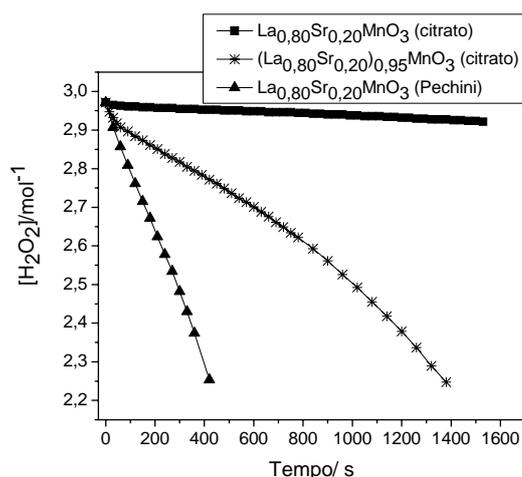


Fig.IV.5 Reações de decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> usando os pós La<sub>0,80</sub>Sr<sub>0,20</sub>MnO<sub>3</sub> (cittrato), (La<sub>0,80</sub>Sr<sub>0,20</sub>)<sub>0,95</sub>MnO<sub>3</sub> (cittrato) e La<sub>0,80</sub>Sr<sub>0,20</sub>MnO<sub>3</sub> (Pechini).

Tabela IV.3 Constante da cinética da reação de decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em função da rota de síntese e estequiometria do catalisador.

Amostra	La <sub>0,80</sub> Sr <sub>0,20</sub> MnO <sub>3</sub> (cittrato)	(La <sub>0,80</sub> Sr <sub>0,20</sub> ) <sub>0,95</sub> MnO <sub>3</sub> (cittrato)	La <sub>0,80</sub> Sr <sub>0,20</sub> MnO <sub>3</sub> (Pechini)
k/ mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	2,66 10 <sup>-5</sup>	3,76 10 <sup>-4</sup>	1,64 10 <sup>-3</sup>

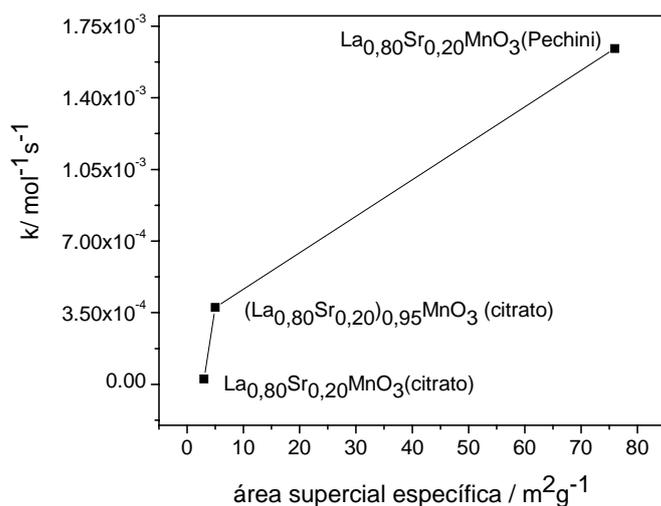


Fig.IV.6 Constante da cinética da reação de decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em função da área superficial específica obtida por BET.

## CAPÍTULO IV CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DE PÓS DE LSM

---

Desta forma, a partir dos resultados das caracterizações dos pós apresentadas neste capítulo, foram escolhidos os pós  $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$  Pechini e  $(\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20})_{0,95}\text{MnO}_3$  citrato para serem os precursores dos filmes de catodos funcional e coletor de corrente, respectivamente, depositados por serigrafia.

## **CAPÍTULO V CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DAS SUSPENSÕES E PASTAS PARA DEPOSIÇÃO POR SPRAY E SERIGRAFIA.**

---

### **CAPÍTULO V CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DAS SUSPENSÕES E PASTAS PARA DEPOSIÇÃO POR “SPRAY” E SERIGRAFIA**

Neste capítulo apresentamos os resultados das caracterizações físico-químicas e micro estruturais das suspensões de  $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$  e compósito LSM/YSZ e dos filmes de LSM e de LSM/YSZ depositados em camadas sobre pastilhas densas de YSZ. A camada em contato com a pastilha de YSZ é a camada funcional, constituída do compósito LSM/YSZ, e a camada depositada sobre esta é a camada coletora de corrente constituída apenas de LSM.

A amostra TOSOH (YSZ) com deposição de uma camada de eletrodo compósito (camada funcional) e de uma camada de LSM (camada coletora de corrente) será denominada de Tcomp/LSM e a outra pastilha com somente a deposição do LSM de TLSM. Ambas as pastilhas foram tratadas termicamente.

#### **V.1 CARACTERIZAÇÃO DE SUSPENSÕES PARA USO EM “SPRAY”**

##### **V.1.1 RESULTADO DE ANÁLISES TÉRMICAS**

###### **V.1.1.1 Suspensão de LSM**

As análises térmicas da suspensão de LSM puro e da suspensão compósito apresentam o mesmo comportamento, Fig.V.1a e b respectivamente. A primeira perda de massa endotérmica, em torno de 60%, está provavelmente associada à saída do etilenoglicol, que está em maior quantidade e cujo ponto de ebulição é em torno de 198°C, e à saída do PMMA.

A segunda perda de massa, aproximadamente 3% para as duas suspensões, processo exotérmico, pode estar associada à saída do óleo de peixe (menhaden fish oil), presente em pequenas quantidades, cujo ponto de ebulição é acima de 250°C.

## CAPÍTULO V CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DAS SUSPENSÕES E PASTAS PARA DEPOSIÇÃO POR SPRAY E SERIGRAFIA.

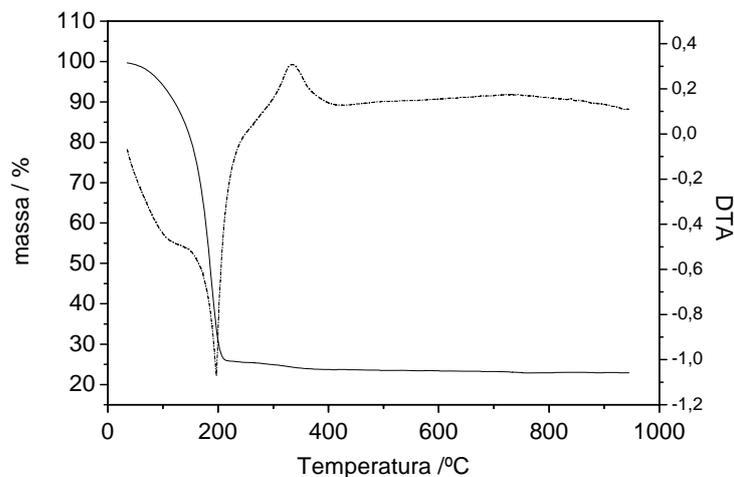


Fig. V.1a Curva termogravimétrica térmica da suspensão de LSM puro.

### V.1.1.2 Suspensão de composto

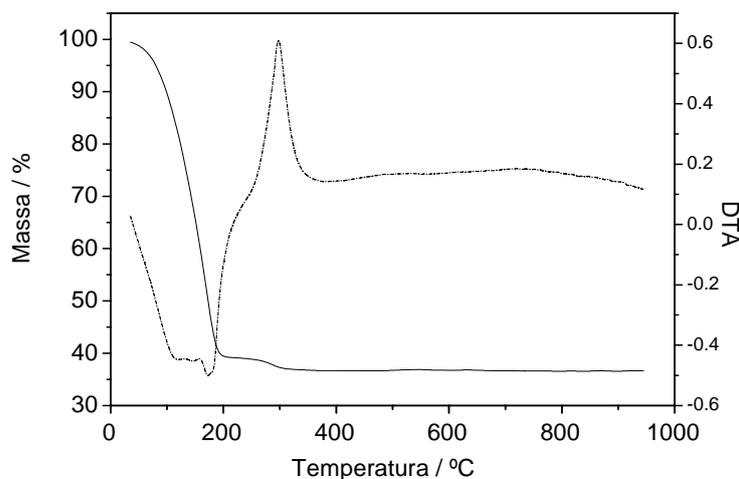


Fig.V.1b Curva termogravimétrica da suspensão de LSM composto.

As análises térmicas das suspensões LSM puro e composto, Fig. V.1a e V.1b, apresentaram uma perda de massa de 75 % e 60%, respectivamente, associada à saída de orgânicos. Estas perdas de massa correspondem ao processo endotérmico que ocorre em por volta de 200 °C. O exotérmico que ocorre acima de 300 °C é associado à queima de carbono que estão na superfície do carbono. A partir de 400 °C ambas as suspensões apresentaram estabilidade térmica. Essa análise permite determinar as condições de sinterização dos filmes catódicos para

## CAPÍTULO V CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DAS SUSPENSÕES E PASTAS PARA DEPOSIÇÃO POR SPRAY E SERIGRAFIA.

---

obtenção de filmes sem trincas. A partir da temperatura ambiente até 400 °C, a sinterização dos filmes deve ser realizada usando uma baixa taxa de aquecimento para que a saída de todos os orgânicos ocorra de forma lenta para não gerar trincas no filme.

### V.1.2 RESULTADOS DE ANÁLISES MICROESTRUTURAIS

Para analisar os parâmetros (trincas, homogeneidade do filme, tamanho de grão e porosidade) da camada compósito da pastilha Tcomp/LSM foi elaborada uma amostra contendo somente a camada compósito sobre a pastilha densa de YSZ, denominada Tcomp.

O filme Tcomp foi elaborado simultaneamente com a primeira camada de compósito da pastilha Tcomp/LSM para tentar obter filmes com maior semelhança, uma vez que a técnica de deposição é manual.

As análises de MEV e microsondas não podiam ser efetuadas na pastilha Tcomp/LSM antes da deposição do filme de LSM, pois para realizar tais análises é necessário a deposição de ouro ou carbono na superfície do filme, o que danificaria a pastilha posteriormente.

#### V.1.2.1. Microscopia ótica

O filme de compósito na pastilha Tcomp apresentou algumas trincas na sua superfície Fig.V.2c, que não foram observadas nos filmes das amostras TLSM e Tcomp/LSM, utilizando um aumento de 400 vezes.

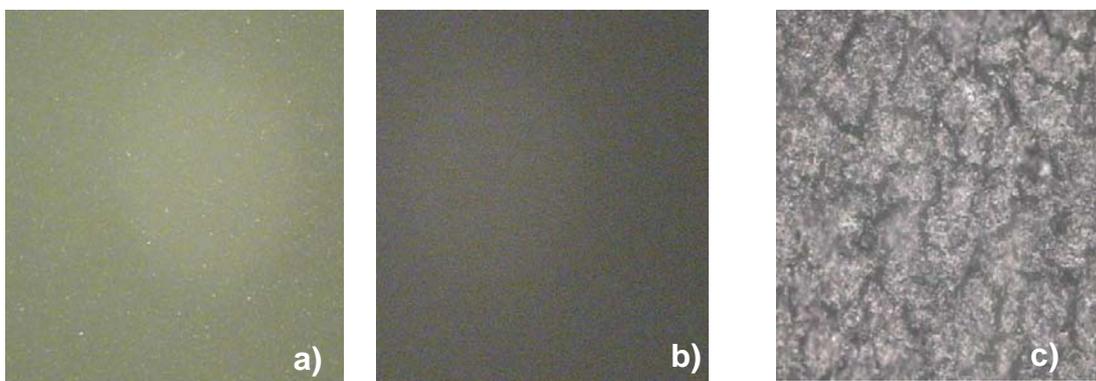


Fig.V.2 Microscopia ótica das pastilhas: a) Tcomp/LSM, b) TLSM e c) Tcomp.

## CAPÍTULO V CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DAS SUSPENSÕES E PASTAS PARA DEPOSIÇÃO POR SPRAY E SERIGRAFIA.

---

### V.1.2.2. Análise por Microsonda

A caracterização através da microsonda foi realizada nos filmes TLSM e Tcomp/LSM e Tcomp. De forma geral, os elementos se encontram distribuídos de forma homogênea Fig. V.3, V.4 e V.5.

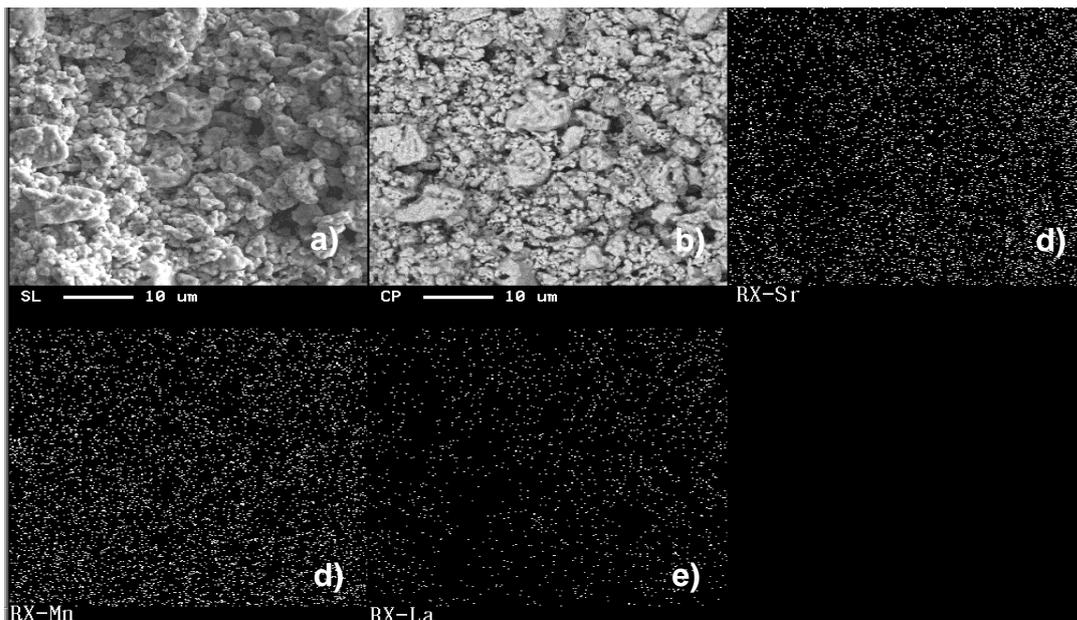


Fig. V.3 Microsonda da amostra Tcomp/LSM. a) imagem obtida por elétrons secundários e b) imagens de composição c) distribuição do Sr, d) distribuição do Mn e e) distribuição do La.

## CAPÍTULO V CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DAS SUSPENSÕES E PASTAS PARA DEPOSIÇÃO POR SPRAY E SERIGRAFIA.

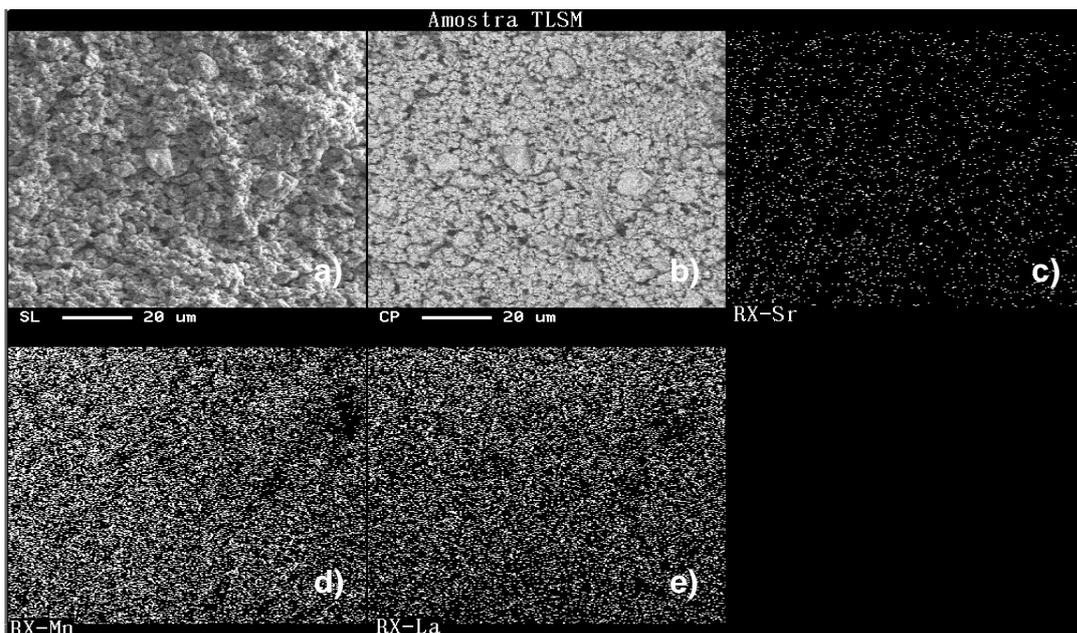


Fig.V.4 Microsonda da amostra TLMS. a) imagem obtida por elétrons secundários b) imagens de composição c) distribuição do Sr, d) distribuição do Mn e e) distribuição do La.

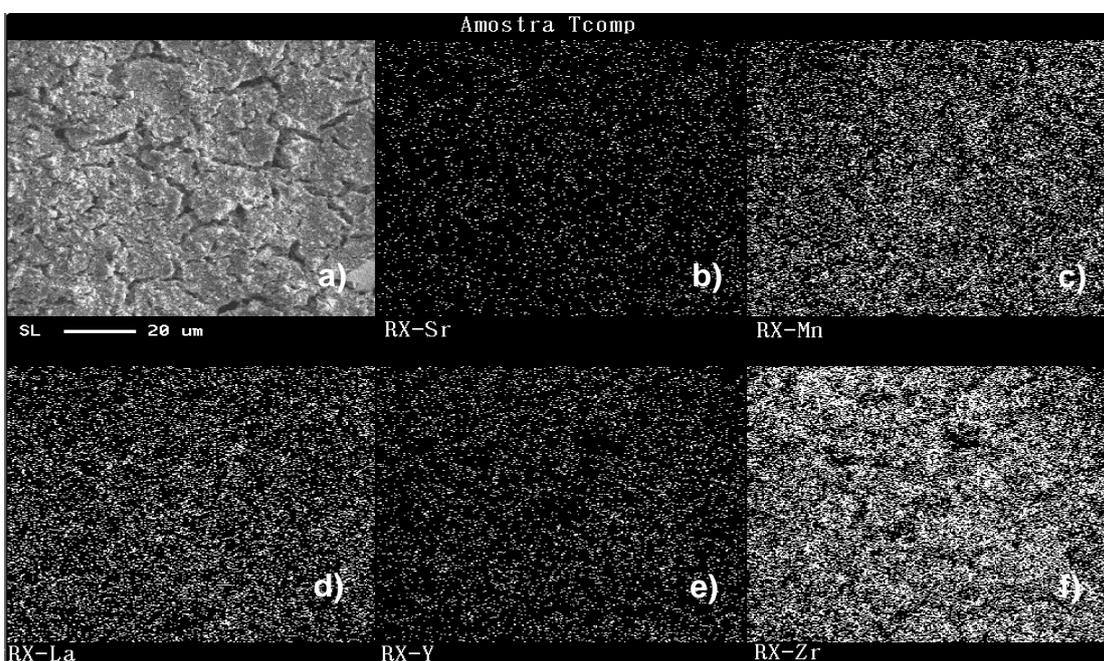


Fig.V.5 Microsonda da amostra Tcomp. a) imagem da superfície do filme, b) distribuição do Sr, c) distribuição do Mn, d) distribuição do La, e) distribuição do Y e f) distribuição do Zr

## CAPÍTULO V CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DAS SUSPENSÕES E PASTAS PARA DEPOSIÇÃO POR SPRAY E SERIGRAFIA.

---

### V.1.2.3. Microscopia de varredura eletrônica (MEV)

As imagens de MEV foram realizadas nas amostras TLISM, Tcomp e Tcomp/LSM para observar a superfícies dos filmes de catodos sinterizados a 1200 °C.

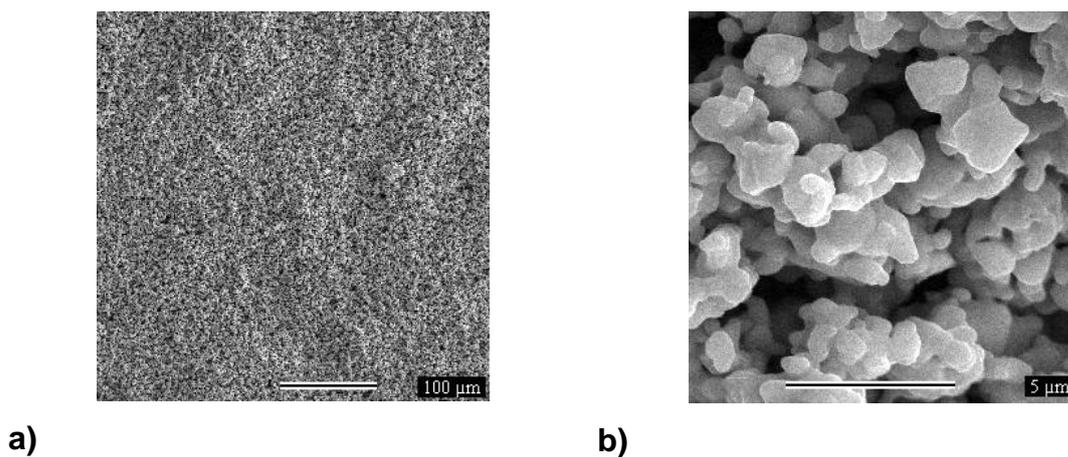


Fig.V.6. Imagens do filme Tcomp/LSM obtidas através do MEV em diferentes ampliações.

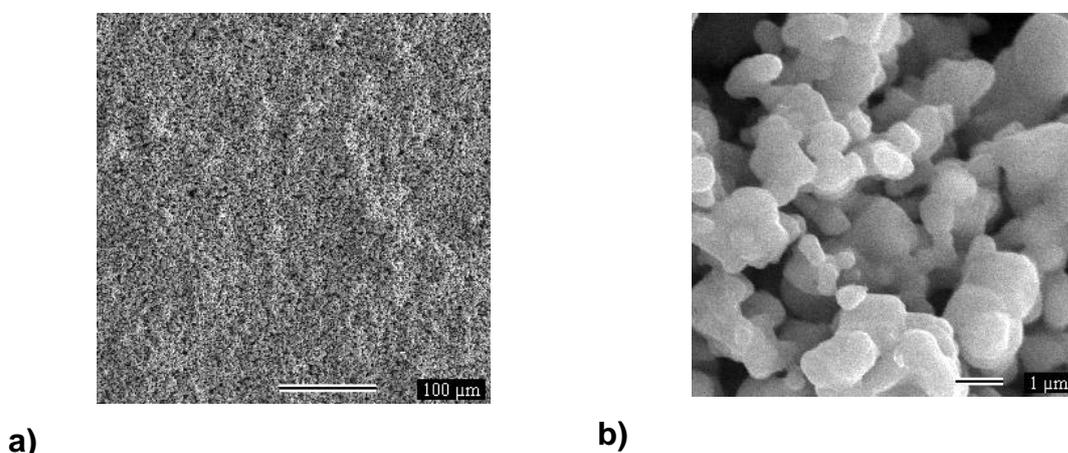
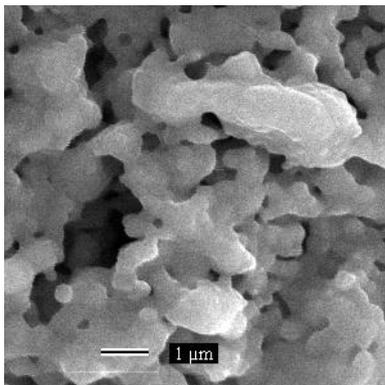


Fig.V.7 Imagens do filme de LSM puro obtidas pelo MEV em diferentes ampliações.

## CAPÍTULO V CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DAS SUSPENSÕES E PASTAS PARA DEPOSIÇÃO POR SPRAY E SERIGRAFIA.



c)

Fig.V.7 Imagem da pastilha Tcomp obtida através do MEV.

Pela observação das Fig.V.6. a e b e Fig.V.7. a e b, podemos concluir que os filmes das pastilhas Tcomp/LSM e TLSM apresentam um aspecto granuloso quando observado em maiores aumentos. O mesmo não ocorreu com o filme da pastilha Tcomp, onde não houve formação de grãos bem definidos, Fig.V.7c. A razão pela não formação de grãos pode ser devido à interação física dos pós de LSM e YSM. A hipótese de ter solvente ainda remanescente no filme é descartada devido à alta temperatura do tratamento térmico realizado no filme (1150 °C).

Os tamanhos de grãos, de poros e porosidade foram calculados a partir dessas imagens usando o programa Quantikov; os resultados estão resumidos na Tabela V.1.

Tabela V.1: Valores de tamanho de grãos e de poros e porcentagem de porosidade em filmes de TLSM, Tcomp/LSM e Tcomp.

	TLSM	Tcomp/LSM	Tcomp
diâmetro médio dos poros / $\mu\text{m}$	0,08	0,10	0,09
Desvio padrão (diâmetro poros) / $\mu\text{m}$	0,01	0,01	0,03
diâmetro médio de grãos / $\mu\text{m}$	0,197	0,180	-----
Desvio padrão (diâmetro grãos) / $\mu\text{m}$	0,007	0,000	-----
porosidade / %	33%	26%	19%

## CAPÍTULO V CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DAS SUSPENSÕES E PASTAS PARA DEPOSIÇÃO POR SPRAY E SERIGRAFIA.

---

De acordo com (DESEURE, et al.,2005) o tamanho de poros dos filmes deve ser igual ou superior à  $0,3 \mu\text{m}$  para que o gás  $\text{O}_2$  possa passar durante o funcionamento da pilha.

A porosidade adequada de acordo com os estudos teóricos deste grupo é estimada entre 30-40% (DESEURE, et al.,2005).

Os nossos filmes apresentam tamanhos de poros inferiores a  $0,3 \mu\text{m}$  podendo dificultar a passagem do gás  $\text{O}_2$ .

A porosidade do filme Tcomp elaborado através da técnica de aerografia "SPRAY" nas condições deste experimento foi baixa em relação ao valor descrito para catodos otimizados. A porosidade da camada funcional pode variar entre 30% (GAUDON et al., 2004) e 40% (HAANAPPEL et al., 2005; TAI et al., 1997). Na literatura (ROUTEREAU et al., 2005; DENG e PETRIC, 2005) foi observado que a quantidade de TPB (ponto de contato triplo) diminui com o aumento do tamanho de grão.

Por outro lado, quando o tamanho de poro é muito pequeno ( $\sim 1\mu\text{m}$ ) a porosidade do filme precisa ser baixa ( $\sim 10\%$ ) para obter um valor máximo de TPB. Quando a porosidade do filme da camada funcional (camada compósito) é de 20% o tamanho de poro ideal é aproximadamente  $2,5\mu\text{m}$ . No nosso caso, o tamanho de poros das amostra TLSM, Tcomp/LSM e Tcomp é menor que os valores otimizados na literatura. Neste caso, os tamanhos de poros deveriam ser  $0,3 \mu\text{m}$  para as amostras TLSM e Tcomp/LSM e  $0,2\mu\text{m}$  para Tcomp, esses valores foram estimados de acordo com as porosidades dos filmes. Consequentemente, os tamanhos de poros das amostras podem limitar a difusão gasosa nos catodos e o desempenho elétrico destes..

A porosidade do filme de TLSM se enquadra nos valores da literatura que é em torno de 30-40% (GAUDON et al., 2004), em alguns casos esta pode se estender até 60% (ROUTEREAU et al., 2005). A camada funcional precisa ter uma porosidade elevada para permitir a passagem do gás até a camada funcional.

## CAPÍTULO V CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DAS SUSPENSÕES E PASTAS PARA DEPOSIÇÃO POR SPRAY E SERIGRAFIA.

### V.2 CARACTERIZAÇÃO DE PASTAS PARA USO EM SERIGRAFIA

#### V.2.1 RESULTADO DE ANÁLISES TÉRMICAS

A análise térmica do veículo da pasta (etilcelulose + $\alpha$ -terpineol) mostrou duas perdas de massa. A primeira associada à saída do terpineol (168°C) e a segunda associada à saída do etilcelulose (311°C). Ambos os processos são endotérmicos. A pasta adquire estabilidade térmica acima de 400°C, Fig.V.8.

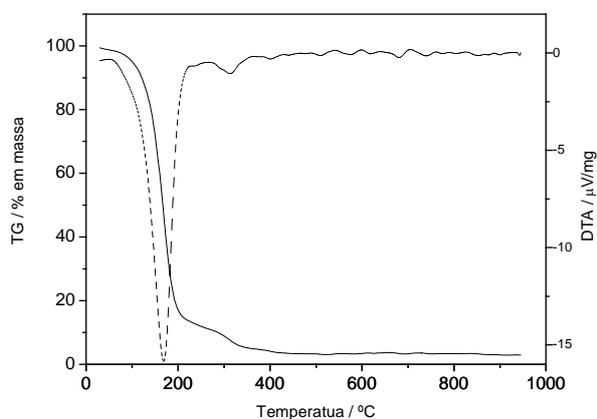
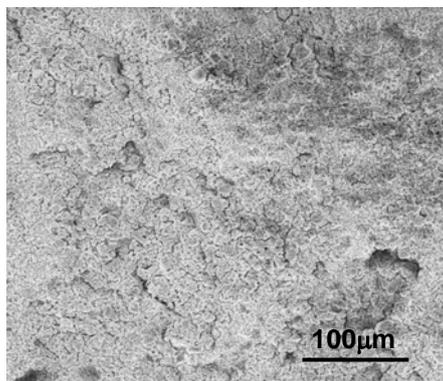


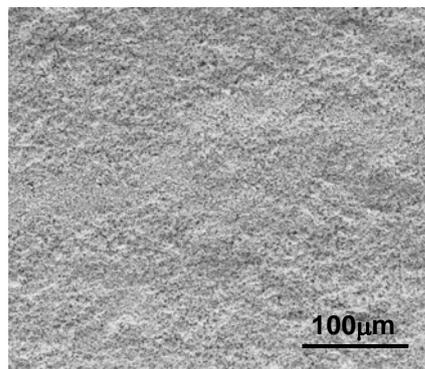
Fig. V.8 Curva termogravimétrica da pasta de etilcelulose+ $\alpha$ -terpineol.

#### V.2.2 RESULTADOS DE ANÁLISES MICROESTRUTURAIS

##### V.2.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)



a)  
Fig.V.9a Imagem de MEV da superfície de CEL1.



b)  
Fig.V.9b Imagem de MEV da superfície de CEL4.

## **CAPÍTULO V CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DAS SUSPENSÕES E PASTAS PARA DEPOSIÇÃO POR SPRAY E SERIGRAFIA.**

---

A superfície do filme da amostra CEL1 apresentou trincas e irregularidades ao contrário do filme CEL4, Fig.V.9a e Fig.V.9b, respectivamente. Os demais resultados de MEV e imagens com aumentos maiores foram discutidos e confrontados á outras técnicas de análise nos capítulos VII e VIII.

### **V.3 CONCLUSÃO**

As suspensões preparadas a partir de pós de LSM puro e dos de compósito e o veículo das pastas para serigrafia apresentam boa estabilidade térmica, acima de 400°C, sem perda de materiais orgânicos, podendo ser usadas para elaborar filmes de catodo que irão ser submetidos a altas temperaturas. Os filmes de TLSM e Tcomp/LSM não apresentaram trincas em sua superfície. A porosidade do filme é considerada baixa se comparada com a literatura. Este resultado pode ser explicado pelo fato da técnica de deposição “SPRAY” não ser adequada para controlar tal parâmetro, já que a deposição é manual, então vários fatores podem influenciar a elaboração dos filmes, tais como distância entre o “SPRAY” e a pastilha e a velocidade de deposição.

As pastas usadas para deposição por serigrafia apresentarem estabilidade térmica acima de 400°C. Somente o filme da amostra CEL4 ficou com superfície homogênea.

## CAPÍTULO VI CARACTERIZAÇÕES ELÉTRICAS DAS PASTILHAS TLISM E TCOMP.

### CAPÍTULO VI CARACTERIZAÇÕES ELÉTRICAS DAS PASTILHAS TLISM E TCOMP

Neste capítulo, o estudo do comportamento elétrico das pastilhas TLISM e Tcomp foi realizado através da técnica de Espectroscopia de Impedância (EI). As medidas foram realizadas em função da temperatura e da aplicação de uma corrente contínua (ativação). Estes estudos resultaram em duas publicações. (BELARDI et al. No prelo, BELARDI et al., 2008)

#### VI.1. Caracterização elétrica da amostra Tcomp/LSM

As medidas de EI foram realizadas variando a temperatura de 550 °C até 850 °C a cada 50 °C. Os diagramas de impedância resultantes foram sobrepostos em função da temperatura. Na Fig VI.1, de acordo com os seus formatos é possível observar a presença de várias contribuições capacitivas. Para determinar a quantidade destas, os diagramas foram deconvoluídos e simulados usando o software Z View, Fig.VI.2.

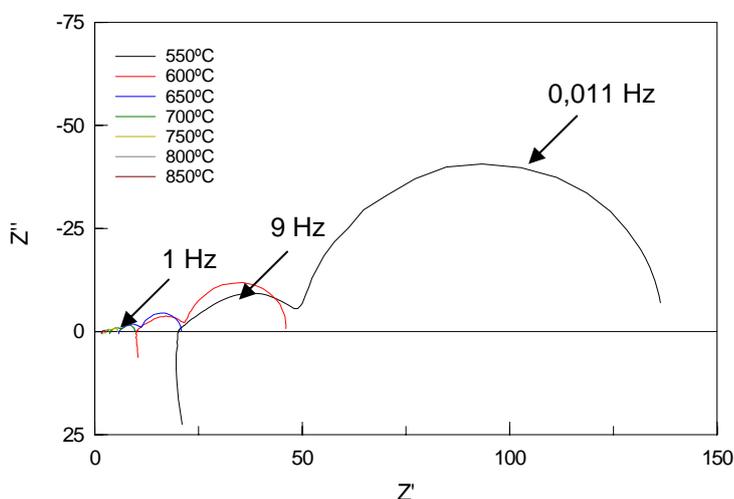


Fig VI.1 Diagramas de impedância no plano Nyquist da célula Tcomp/LSM em função da variação da temperatura sob pressão atmosférica.

## CAPÍTULO VI CARACTERIZAÇÕES ELÉTRICAS DAS PASTILHAS TLSM E TCOMP.

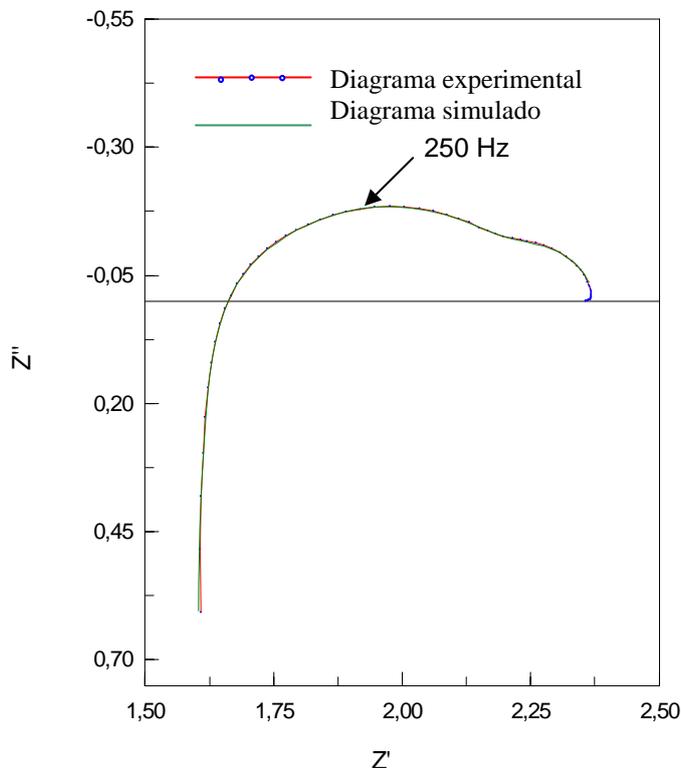


Fig.VI.2 Diagrama de impedância da célula Tcomp/LSM a 850 °C sob pressão atmosfera.

As simulações dos diagramas foram feitas a partir do circuito equivalente representado na Fig.VI.3 Este foi escolhido por melhor se ajustar aos diagramas de impedância e também por melhor descrever os fenômenos que ocorrem no catodo na faixa de frequência medida.

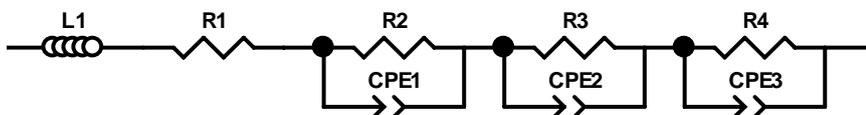


Fig.VI.3 Circuito elétrico equivalente da célula Tcomp/LSM a 850 °C.

Cada elemento do circuito equivalente representa uma etapa limitante no catodo. O L representa a indutância e é relacionado com problemas associados aos contatos elétricos durante a medida.

R1 é a resistência do eletrólito em altas frequências (> 5000 Hz), R2, CPE1, R3, CPE2, R4 e CPE3 são as resistências e elementos de fase constante dos semicírculos em altas (< 5000 Hz), médias e baixas frequências,

## CAPÍTULO VI CARACTERIZAÇÕES ELÉTRICAS DAS PASTILHAS TLSM E TCOMP.

respectivamente. Cada resistência R em paralelo com um CPE representa um semicírculo e está associado a uma contribuição capacitiva que corresponde a uma etapa física ou química limitante no interior do catodo. O CPE é definido por 2 parâmetros n e T.

No diagrama da Fig.VI.4. onde é representado o ângulo de defasagem (theta) em função da frequência, é possível observar as frequências de relaxação das 3 contribuições capacitivas. Apesar de haver um deslocamento das frequências de relaxação para altas frequências, com o aumento da temperatura, os 3 fenômenos permanecem os mesmos.

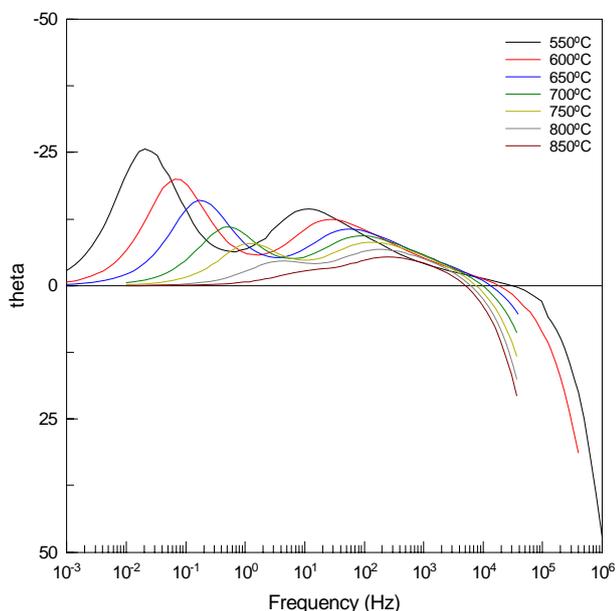


Fig.VI.4. Diagramas de impedância no plano Bode da célula Tcomp/LSM em função da variação da temperatura sob pressão atmosférica.

A partir da simulação dos diagramas de impedância os valores de cada elemento do circuito equivalente foram determinados, estes se encontram na Tabela VI.1. Os erros associados ao ajuste foram todos abaixo de 10 %.

Durante as simulações, os parâmetros L,  $T_4$  e  $n_4$  permaneceram constantes com a variação da temperatura, sendo os seus valores  $2,80 \cdot 10^{-6}$  H,  $0,1 F^{1/n}$  e 0,95, respectivamente

## CAPÍTULO VI CARACTERIZAÇÕES ELÉTRICAS DAS PASTILHAS TLSM E TCOMP.

Tabela VI.1 Valores simulados para a célula Tcomp/LSM variando a temperatura a pressão atmosférica.

Temperatura/ °C	CPE-2				CPE3			R4/Ω
	R1/Ω	R2/Ω	T <sub>2</sub> / F <sup>1/n</sup>	n <sub>2</sub>	R3/Ω	T <sub>3</sub> / F <sup>1/n</sup>	n <sub>3</sub>	
850	1,57	0,43	0,013	0,60	0,21	0,009	0,92	0,15
800	1,91	0,39	0,007	0,64	0,65	0,008	0,80	0,47
750	2,46	0,74	0,010	0,57	1,00	0,007	0,80	1,36
700	3,50	1,41	0,010	0,54	1,56	0,005	0,83	3,19
650	5,59	3,22	0,011	0,49	2,68	0,004	0,85	9,39
600	9,85	7,44	0,007	0,51	4,98	0,003	0,89	24,78
550	19,77	23,29	0,005	0,50	8,91	0,003	0,99	86,62
500	43,99	61,44	0,005	0,42	30,83	0,002	0,94	306,20

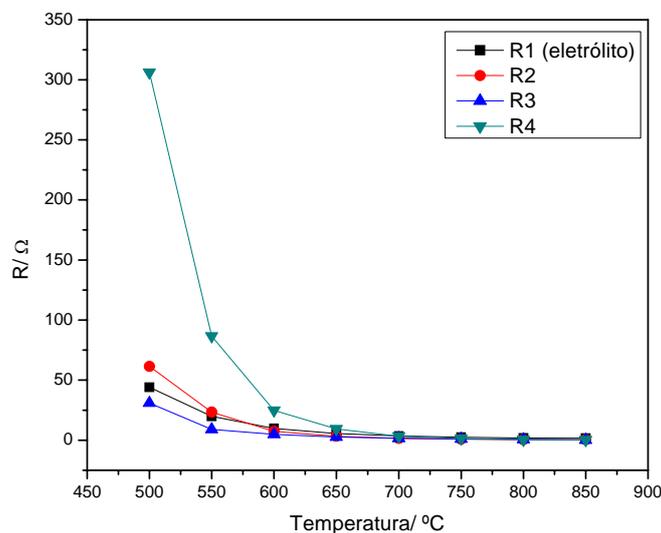


Fig.VI.5 Resistência da célula Tcomp/LSM em função da temperatura sob pressão atmosférica.

Como é observado na Fig.VI.5 a resistência do eletrólito e as demais resistências das 3 contribuições capacitivas diminuem com o aumento da temperatura. A diminuição da temperatura acarreta uma diminuição na cinética das reações que ocorrem no catodo. Dentre as resistências, R4 associada ao fenômeno de baixas frequências é mais afetada pela variação da temperatura.

O gráfico de Arrhenius, Fig.VI.6, permite determinar a energia de ativação de cada contribuição. Os valores calculados estão na Tabela VI.2. A

## CAPÍTULO VI CARACTERIZAÇÕES ELÉTRICAS DAS PASTILHAS TLSM E TCOMP.

partir destes é possível associar o semicírculo às reações eletroquímicas limitantes do catodo que de acordo com a literatura (CHEN et al., 2003) são:

- transferência de cargas,
- adsorção e dissociação superficial de O<sub>2</sub>,
- difusão iônica do O<sup>2-</sup> (no caso de um catodo condutor misto),
- difusão gasosa do O<sub>2</sub> através dos poros do catodo.

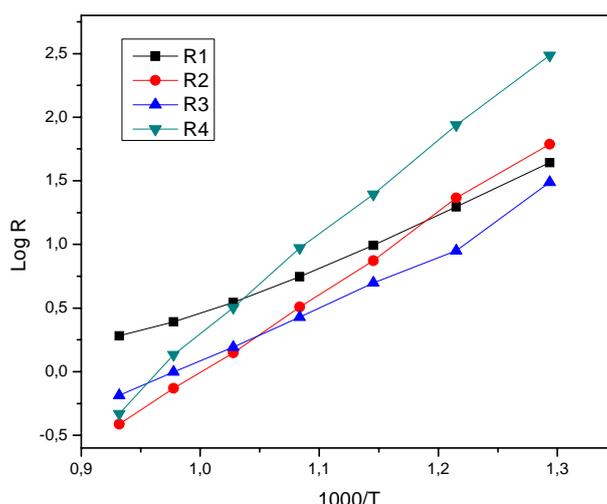


Fig.VI.6 Gráfico de Arrhenius das resistências da célula Tcomp/LSM.

Tabela VI.2 Valores de energia de ativação para cada contribuição presente na célula Tcomp/LSM.

Resistência	R1	R2	R3	R4
Ea/ eV	0,90	1,22	0,88	1,52
Ea/ kJ.mol <sup>-1</sup>	87	118	85	147

O valor da energia de ativação de R1, 87 kJ.mol<sup>-1</sup>, está próximo ao valor encontrado na literatura para a condução iônica dentro da zircônia. A energia de ativação associada à R3 também está próxima ao valor da energia de ativação do eletrólito e pode estar associado à difusão iônica do O<sup>2-</sup> dentro do catodo (CHEN, et al.). Por outro lado, à energia de ativação associada a R4 está próximo ao valor da energia de ativação da reação de adsorção e dissociação superficial do O<sub>2</sub> observado na literatura cujo valor é 156 kJ.mol<sup>-1</sup>.

## CAPÍTULO VI CARACTERIZAÇÕES ELÉTRICAS DAS PASTILHAS TLISM E TCOMP.

Neste caso, devido ao tipo de montagem em 2 eletrodos (eletrodo de referência junto com o contra eletrodo) usado durante a medida de EI, os resultados são aproximativos pois podem incluir as contribuições da platina do contra eletrodo.

### VI.1.2 Caracterização elétrica da amostra TLISM

#### VI.1.2.1 Medidas de espectroscopia de Impedância em função da temperatura

As medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas na pastilha TLISM variando a temperatura de 700 °C até 900 °C a cada 50 °C.

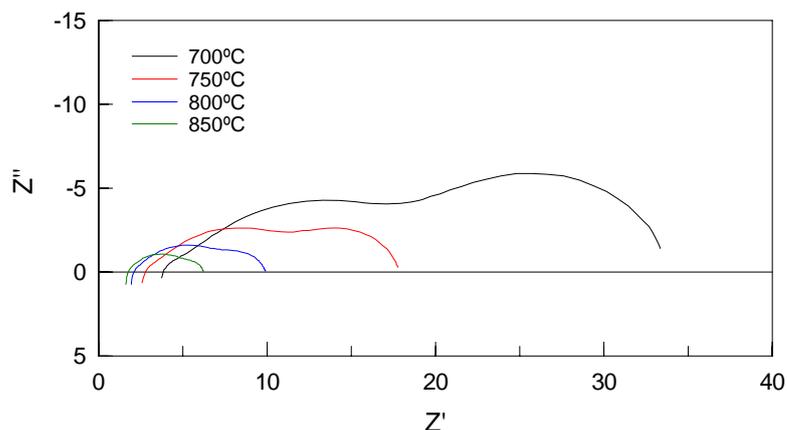


Fig.VI.7 Diagramas de impedância no plano Nyquist da célula TLISM em função da variação da temperatura sob pressão atmosférica.

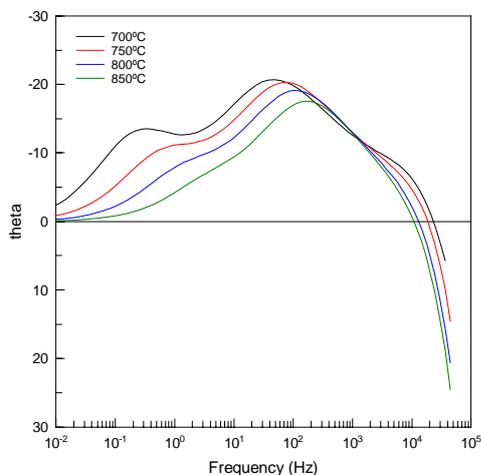


Fig.VI.8 Diagramas de impedância no plano Bode (theta) da célula TLISM em função da variação da temperatura sob pressão atmosférica.

## CAPÍTULO VI CARACTERIZAÇÕES ELÉTRICAS DAS PASTILHAS TLSM E TCOMP.

De acordo com a Fig.VI.7 é observado uma diminuição da resistência de polarização do catodo com o aumento da temperatura, resultado similar ao da célula Tcomp/LSM. Nesta amostra também foi observado a presença de 3 contribuições capacitivas e estas contribuições que estão presentes em média temperatura (700 °C) permanecem em alta temperatura (850 °C), Fig.VI.8.

A simulação dos diagramas da amostra TLSM também foi feita a partir do circuito equivalente da Fig.VI.3. Os valores encontrados para os parâmetros do circuito se encontram na Tabela VI.3. Na simulação os parâmetros L, n1, n2 e n3 permaneceram constantes em função da temperatura e seus valores foram  $3,00 \cdot 10^{-6}$  H; 0,70; 0,61 e 0,80, respectivamente.

De acordo com a Fig.VI.9 é observado uma maior influência da temperatura nas resistências R2 e R4.

Tabela VI. 3 Valores de R, T e n para TLSM em função da temperatura.

	R1( $\Omega$ )	R2( $\Omega$ )	T <sub>2</sub> /F <sup>1/n</sup>	R3( $\Omega$ )	T <sub>3</sub> /F <sup>1/n</sup>	R4( $\Omega$ )	T <sub>4</sub> /F <sup>1/n</sup>
700 °C	3,47	1,40	0,00052	14,88	0,00402	14,35	0,07057
750 °C	2,41	0,77	0,00068	9,21	0,00480	5,55	0,08344
800 °C	1,82	0,37	0,00129	5,07	0,00586	2,06	0,11477
850 °C	1,48	0,23	0,00111	3,84	0,00636	0,71	0,15855

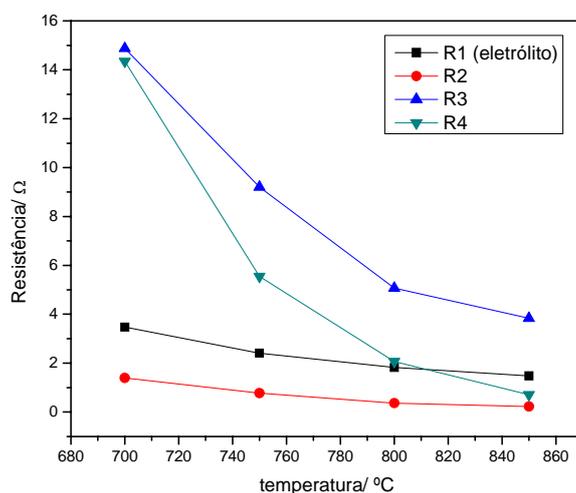


Fig.VI.9 Resistência da célula TLSM em função da temperatura sob pressão atmosférica.

## CAPÍTULO VI CARACTERIZAÇÕES ELÉTRICAS DAS PASTILHAS TLSM E TCOMP.

Tabela VI.4 Valores de energia de ativação para cada contribuição presente na célula Tcomp/LSM.

Resistência	R1	R2	R3	R4
Ea/ eV	0,90	0,97	1,74	1,20
Ea/ kJ.mol <sup>-1</sup>	87	93	168	116

De acordo com a literatura (WANG et al. 1998), foi realizada uma medida de EI em um filme de catodo LSM. Os autores obtiveram 2 semicírculos a 850 °C com energias de ativação 1,0 eV e ~2,0 eV, respectivamente. Estes valores estão próximos dos obtidos para a amostra TLSM, R2 e R3, respectivamente. O primeiro semicírculo (R2), de acordo com o autor, está associado à reação de transferência do íon O<sup>2-</sup> na interface LSM/YSZ e o segundo (R3) está relacionado as reações de adsorção dissociativa do O<sub>2</sub> ou dissociação O<sub>2</sub><sup>2-</sup> para O<sup>-</sup>. A resistência R4 que aparece em baixas frequências poderia estar associada às limitações por difusão gasosa, uma vez que foi colocada uma camada de platina na superfície do LSM para melhorar os contatos durante as medidas de impedância. Esta camada pode ter diminuído a difusão de O<sub>2(g)</sub> pelos poros do LSM.

No caso da amostra TLSM, não se pode afirmar se esses semicírculos correspondem á estas reações devido ao tipo de configuração de 2 eletrodos utilizadas nas medidas de EI. Nesta configuração, a resposta elétrica do contra eletrodo pode estar incluída na resposta elétrica total da amostra.

## CAPÍTULO VI CARACTERIZAÇÕES ELÉTRICAS DAS PASTILHAS TLSM E TCOMP.

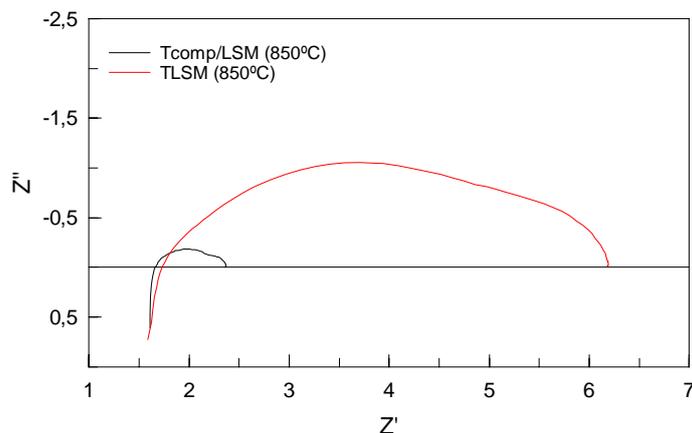


Fig.VI.10 Diagramas de impedância no plano Nyquist da célula TLSM e Tcomp/LSM à 850 °C sob pressão atmosférica.

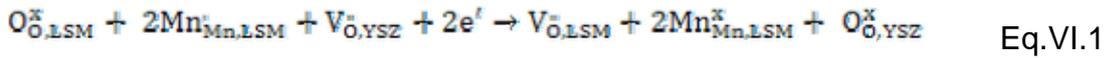
Os diagramas de impedância da Fig.VI.10 mostram que a amostra que contém a camada compósito possui menor resistência de polarização a 850 °C 0,70 e 4,43  $\Omega$ , respectivamente. A presença de um catodo de condutividade mista oferece uma maior quantidade de sítios ativos (TPB) no interior do catodo o que favorece a reação de redução do  $O_2$ . A resistência do eletrólito (R1) não mudou de uma amostra para outra, mas todas as resistências relacionadas ao catodo, isto é R2, R3 e R4 diminuíram quando acrescentado um catodo compósito. Neste caso é possível afirmar que todas as contribuições capacitivas do catodo dependem da quantidade de sítios ativos (TPB) disponíveis para a reação de redução do  $O_2$ .

### VI.1.2.2 Caracterização elétrica das amostras ativadas (BELARDI et al. 2008)

Com o abaixamento da temperatura de funcionamento das PaCOS em torno de 800 °C, é necessário minimizar a resistência de polarização do catodo. Existem diferentes formas de melhorar o desempenho catódico das PaCOS. Uma dessas maneiras é otimizar a microestrutura (CHOI et al. 2000; CHOI et al. 2001) diminuindo o tamanho de grão até 5  $\mu\text{m}$  para aumentar a quantidade de sítios ativos nas interfaces eletrólito/ eletrodo. Neste caso é preciso diminuir a temperatura de sinterização dos filmes.

## CAPÍTULO VI CARACTERIZAÇÕES ELÉTRICAS DAS PASTILHAS TLSM E TCOMP.

Uma outra forma de melhorar o desempenho do catodo é aplicar uma corrente catódica (JIANG, LOVE 2003). Uma das razões é devido à redução do manganês dos vértices e intersticiais da estrutura perovskita com geração concomitante de lacunas de oxigênio na superfície do catodo, estas reações são descritas nas equações Eq.VI.1 e Eq.2.



Onde

$O_{O,LSM}^{\times}$  é um oxigênio no sítio oxigênio no interior do catodo com carga nula,  $O_{O,YSZ}^{\times}$  é um oxigênio no sítio oxigênio no interior do eletrólito com carga nula,  $Mn_{Mn,LSM}^{\prime}$  é um manganês no sítio do manganês no interior do catodo com carga 2+,  $Mn_{Mn,LSM}^{\times}$  é um manganês no sítio do manganês no interior do catodo com carga 3+,  $Mn_{Mn,LSM}^{\bullet}$  é um manganês no sítio do manganês no interior do catodo com carga 4+,  $V_{O,YSZ}^{\bullet}$  lacunas de oxigênio no YSZ,  $V_{O,LSM}^{\bullet}$  lacunas de oxigênio no LSM

A formação de lacunas de oxigênio cria sítios ativos na superfície do catodo que favorecem as reações de adsorção dissociativa e difusão do oxigênio na superfície do eletrodo.

Porém, a ativação sofre um processo de relaxação quando está em regime de circuito aberto ao passar o tempo. Isto significa que a resistência de polarização volta a aumentar. Na literatura (Wang et al. 2006) foi relatado que a ativação catódica provoca a segregação do SrO superficial que em seguida é incorporado na rede cristalina do LSM, esta reação ocorre juntamente com a remoção de lacunas catiônicas.

Durante a relaxação do catodo em circuito aberto, ocorre a re-inserção do oxigênio nas lacunas de oxigênio gerando lacunas catiônicas e provocando novamente a formação do SrO na superfície do material.

## CAPÍTULO VI CARACTERIZAÇÕES ELÉTRICAS DAS PASTILHAS TLSM E TCOMP.

Nesta parte do trabalho, a ativação catódica assim como a influência do tempo no processo de relaxação foram estudados através da EI.

O catodo da amostra TLSM foi ativado com a aplicação de uma corrente de  $0,3 \text{ A.cm}^{-2}$  durante 30 min a  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ . As medidas de EI foram feitas antes, logo após a polarização e em seguida de hora em hora.

O efeito da ativação catódica no catodo pode ser observado na Fig.VI.11.

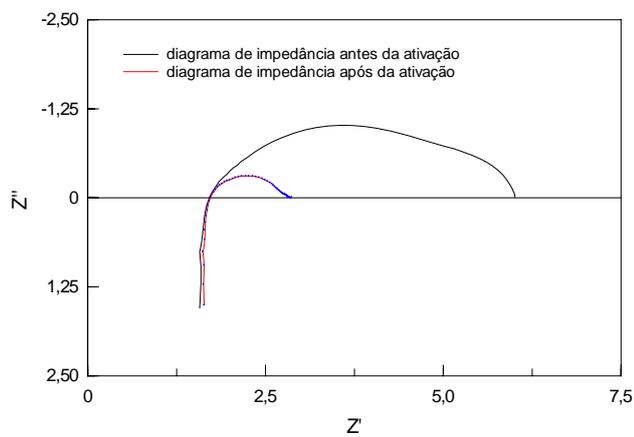


Fig.VI.11 Diagramas de impedância antes e depois da ativação catódica à  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ .

A resistência de polarização diminuiu significativamente após a ativação catódica, mas o formato do diagrama de impedância permaneceu igual com a presença de várias contribuições capacitivas.

A Fig.VI.12 mostra a variação da resistência de polarização em função do tempo de relaxação. É observado que a resistência aumentou com o tempo, Fig.VI.12 e após 9 h, a resistência voltou perto do valor inicial de antes da ativação, Fig.VI.13. Estes resultados sugerem que os processos que ocorrem durante a ativação são reversíveis.

## CAPÍTULO VI CARACTERIZAÇÕES ELÉTRICAS DAS PASTILHAS TLSM E TCOMP.

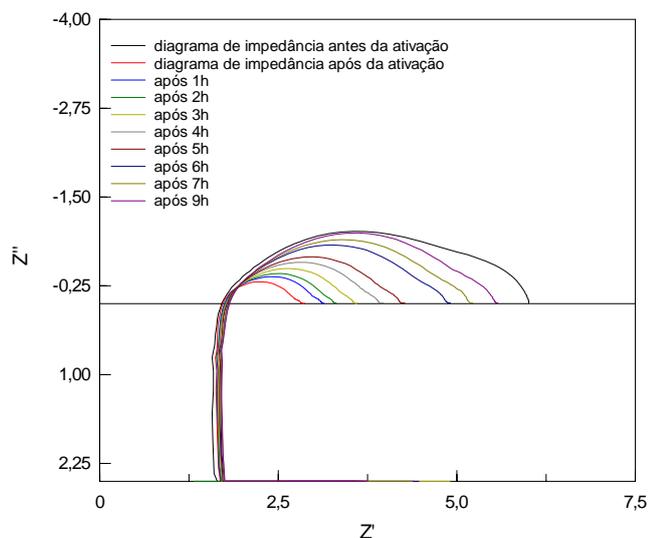


Fig.VI.12 Diagramas de impedância antes e depois da ativação catódica e durante o processo de relaxação à 850 °C.

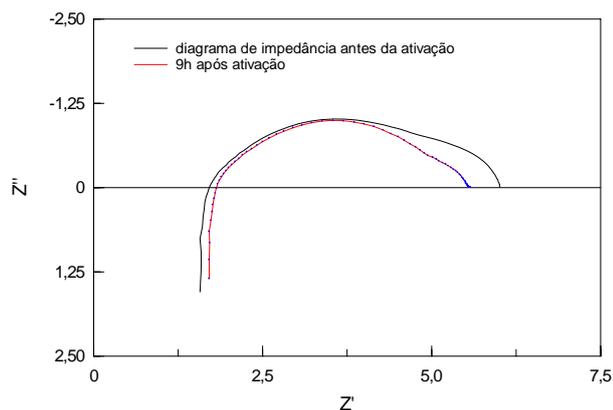


Fig.VI.13 Diagramas de impedância depois da ativação catódica e após 9h à 850 °C.

Para acompanhar o comportamento elétrico do eletrodo antes, e após o tratamento catódico, foi proposto um circuito equivalente para representar fisicamente os processos envolvidos nestas etapas.

Segundo a literatura (ADLER, 1998), o diagrama de impedância de um condutor misto pode ser descrito da seguinte forma:

$$Z = R_{\text{eletrólito}} + Z_{\text{interfaces}} + Z_{\text{químico}}$$

Eq.VI.3

## CAPÍTULO VI CARACTERIZAÇÕES ELÉTRICAS DAS PASTILHAS TLISM E TCOMP.

Onde  $R_{\text{eletrólito}}$  é a resistência do eletrólito e  $Z_{\text{interfaces}}$  é a impedância de transferência eletrônica e iônica nas interfaces coletor de corrente/eletrodo e eletrodo/eletrólito, respectivamente. As contribuições Pt/ YSZ e LSM/ YSZ também são levadas em conta no  $Z_{\text{interfaces}}$ . O  $Z_{\text{químico}}$  é associado à contribuições sem transferências de cargas, que podem ser:

- adsorção superficial do  $O_2$ ,
- difusão iônica ou gasosa dentro do eletrodo.

O modelo proposto neste estudo para simular as medidas de impedância e acompanhar o comportamento elétrico do catodo é representado pelo circuito equivalente da Fig VI.14.

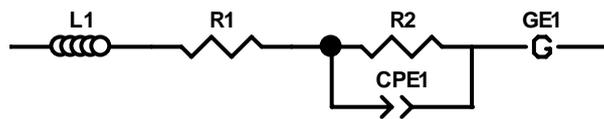


Fig.VI.14 Circuito equivalente da célula TLISM a 850 °C.

Onde L1 representa a indutância relacionada aos fios e cabos de conexão, R1 é a resistência do eletrólito observada em altas frequências, o R2 representa a resistência de interfaces e o CPE é o elemento de fase constante, ambos representam a impedância de interfaces ( $Z_{\text{interfaces}}$ ), e Ge é uma impedância de Gerischer que corresponde ao  $Z_{\text{químico}}$ , comportamento que ocorre em baixas frequências. R2 em paralelo com o CPE foram utilizados para representar as interfaces eletrólito/eletrodo. O CPE é utilizado no modelo ao invés do capacitor, pois ele traduz as não homogeneidades do sistema. O CPE é definido pelos parâmetros n e T. O parâmetro T é relacionado com a constante Q pela seguinte equação:

$$T = Q^n \quad \text{Eq. VI.4}$$

A expressão matemática de impedância que representa o CPE é:

$$Z(\omega) = Q^{-1}(j\omega)^{-n} \quad \text{Eq. VI.5}$$

Se n for igual a 1, Q se torna uma capacitância. Q é uma constante com dimensão  $F \cdot s^{n-1}$  e  $0 < n < 1$ .

## CAPÍTULO VI CARACTERIZAÇÕES ELÉTRICAS DAS PASTILHAS TLSM E TCOMP.

---

A equação de impedância geral para R2 em paralelo com o CPE se torna então:

$$Z_{interface} = \frac{R2}{R2 (Qj\omega)^n + 1} \quad \text{Eq. VI.6}$$

As medidas de impedância foram feitas com a configuração de 2 eletrodos como as medidas na amostra anterior e variando a temperatura. Neste caso a contribuição da interface Pt/YSZ, contra eletrodo/ eletrólito, está presente na impedância total. O CPE proposto no circuito equivalente leva em conta as interfaces LSM/YSZ como também a interface Pt/YSZ. Ambas as contribuições não podem ser dissociadas, mas a interface Pt/YSZ está em equilíbrio e a ativação catódica não lhe causa grandes variações. Então, as variações no valor do CPE durante as simulações são somente atribuídas à evolução do LSM.

A impedância de Gerischer (GE) foi escolhida para descrever a impedância  $Z_{química}$  que ocorre em baixas frequências. De acordo com a literatura (ADLER et al. 1996) é usual simular sistemas eletroquímicos usando circuitos equivalentes contendo elementos em série. Esse procedimento é adequado quando se trata de processos envolvendo transferência de carga. Porém, em sistemas onde não há transferências de cargas, a simulação não pode ser feita desta forma. Por esta razão para simular uma adsorção que ocorre de forma competitiva com uma reação de difusão (iônica ou gasosa) é usado a impedância de Gerischer.

O diagrama de impedância de um catodo poroso de condução mista pode também ser descrito usando a equação de Gerischer (ADLER et al. 1996):

$$Z(\omega) = \frac{1}{Y_0 \sqrt{k + j\omega}} \quad \text{Eq.VI.7}$$

onde k representa a cinética de transferência do oxigênio com o LSM na reação de adsorção e o  $Y_0$  representa a admitância difusiva na reação de difusão.

## CAPÍTULO VI CARACTERIZAÇÕES ELÉTRICAS DAS PASTILHAS TLSM E TCOMP.

A simulação dos diagramas de impedância apresentou erros abaixo de 10% e as simulações foram bem ajustadas aos diagramas experimentais, como mostra a Fig.VI.15. Os valores dos parâmetros simulados estão na Tabela VI.5.

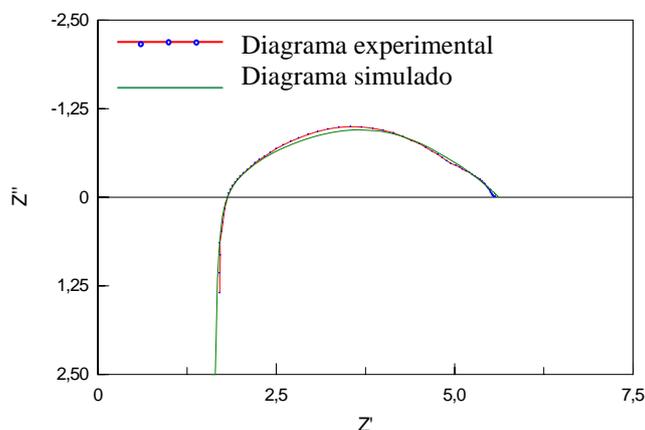


Fig.VI.15 diagramas de impedância 9 h depois da ativação catódica e simulação à 850 °C.

Tabela VI.5 Parâmetros simulados antes e depois da ativação catódica e durante a relaxação.

	L1 (H)	R1( $\Omega$ )	R2( $\Omega$ )	T( $F^{1/n}$ )	k( $s^{-1}$ )
<b>Antes da ativação</b>	3,015e-6	1,51	3,84	0,019	393
<b>Logo após ativação</b>	2,966e-6	1,54	0,93	0,021	1900
<b>1h</b>	2,964e-6	1,55	1,15	0,018	1359
<b>2h</b>	2,965e-6	1,55	1,28	0,016	1155
<b>3h</b>	2,968e-6	1,56	1,52	0,015	950
<b>4h</b>	2,732e-6	1,56	1,82	0,014	784
<b>5h</b>	2,744e-6	1,56	2,08	0,014	671
<b>6h</b>	2,749e-6	1,57	2,65	0,013	507
<b>7h</b>	2,751e-6	1,57	2,94	0,013	458
<b>9h</b>	2,752e-6	1,57	3,26	0,012	400

Foi observado que os parâmetros  $Y_0$  e  $n$  não variaram com a aplicação da corrente catódica. Consequentemente os seus valores foram fixados durante a simulação para  $0,006 \Omega^{-1} \cdot s^{-1/2}$  e 0,5, respectivamente. O L1 pouco variou devido à estabilidade da microestrutura do catodo. R2 diminuiu de  $\frac{1}{4}$  após a ativação catódica, em seguida voltou lentamente ao seu valor inicial. A

## **CAPÍTULO VI CARACTERIZAÇÕES ELÉTRICAS DAS PASTILHAS TLSM E TCOMP.**

---

diminuição de  $R_2$ , que está associado à região de interface LSM/YSZ, pode estar atribuído às melhorias nos TPB presentes nesta região. A ativação favoreceu a reação de transferência de cargas entre o LSM e YSZ. Esta também provocou mudança no parâmetro cinético de Gerischer aumentando o  $k$ , isto significa que a reação de adsorção também foi melhorada. A variação significativa dos elementos  $k$  e  $R_2$  sob ativação catódica sugere que as modificações ocorrem principalmente na superfície do LSM e que durante o processo de relaxação estes parâmetros voltam ao valor inicial de antes da polarização. Em estudos anteriores (WANG et al. 2006), foi observado que a ativação catódica remove o SrO da superfície do LSM e este estudo confirma essas observações mostrando que a superfície do LSM tem uma grande importância na reação de adsorção do  $O_2$ . A cinética da relaxação é muito lenta, pois somente após 9 horas os parâmetros voltaram ao valor inicial. Alguns autores (WANG et al. 2006) afirmam que a formação concomitante de SrO na superfície do LSM com a formação de lacuna catiônicas são etapas lentas quando estão em circuito aberto.

De acordo com a literatura (CHEN et al. 2003), a ativação catódica gera mudanças micro estruturais e morfológicas, mas não foi o caso para nosso material, pois  $Y_0$  (elemento associado a difusão) permaneceu constante após ativação ao processo de relaxação.

Estes resultados mostram que somente as interfaces LSM/gás e LSM/YSZ foram melhoradas durante a ativação. De fato durante a ativação, quando é aplicada uma corrente, o manganês da rede cristalina do LSM é reduzido juntamente com a formação de lacunas de oxigênio. Estas aumentam o número de sítios ativos favorecendo a adsorção dissociativa e a difusão das espécies adsorvidas.

### **VI.1.2.3 Caracterização de Tcomp/LSM e TLSM em função do tempo**

(BELARDI et al. 2008)

O tema principal abordado nesta parte do estudo é a influência da camada funcional no desempenho eletroquímico de 2 meia-células catódicas uma composta de apenas um eletrodo com uma camada de LSM, camada

## CAPÍTULO VI CARACTERIZAÇÕES ELÉTRICAS DAS PASTILHAS TLSM E TCOMP.

---

coletora de corrente (CCC) (amostra TLSM) e outra constituída de duas camadas eletródicas, uma camada funcional (CF) e outra de LSM (CCC) (amostra Tcomp/LSM). A caracterização elétrica destes dois eletrodos foi feita por Espectroscopia de Impedância.

As amostras TLSM e Tcomp/LSM foram analisadas quanto à estabilidade térmica em função do tempo. Ambas permaneceram no forno a 750 °C e, em seguida, foram realizadas novamente medidas elétricas nesta mesma temperatura usando as mesmas condições anteriores.

Fig.VI.16 representa o diagrama de impedância no plano Nyquist obtido para a amostra Tcomp/LSM a 750 °C antes e após o tratamento térmico. A resistência total de polarização passou de 3  $\Omega$  para 17  $\Omega$  após 3 dias em altas temperaturas. Foi observado através da Fig.VI.17, o desaparecimento do semicírculo em baixas freqüências e um aumento considerável das resistências dos semicírculos em altas e médias freqüências.. A resistência do eletrólito também aumentou de 2,6  $\Omega$  para 3,2  $\Omega$  porém este aumento não foi significativo para afirmar que houve um descolamento da interface compósito/YSZ. Este resultado foi confirmado pela micrografia representada na Fig.VI.18.

O aumento das resistências está associado às alterações e possíveis deteriorações no material, entre estas, a formação de óxidos ( $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  e  $\text{SrZrO}_3$ ) na superfície do LSM decorrente da permanência em altas temperaturas por 3 dias. Na amostra TLSM, a permanência em altas temperaturas também resultou em um aumento da resistência total de polarização de 15 para 50  $\Omega$ , Fig.VI.19 e a Fig .VI.20 mostrou que as contribuições capacitivas permanecem as mesmas. A resistência de eletrólito aumentou de 3 para 9  $\Omega$ , este aumento pode refletir uma degradação na interface ou até descolamento do filme. Este resultado foi comprovado através da imagem obtida por MEV, Fig.VI.21. Em baixas freqüências, foi também observado o aparecimento de uma nova contribuição capacitiva e de uma indutância. Estas contribuições resultam de aparecimento de novas interfaces. Certos autores (DESEURE et al.2007) sugerem que, a indutância em baixas freqüências está relacionada aos gradientes de concentração de  $\text{O}_2$  em um

## CAPÍTULO VI CARACTERIZAÇÕES ELÉTRICAS DAS PASTILHAS TLSM E TCOMP.

condutor misto. Estas novas contribuições podem estar relacionadas à problemas na aderência da platina do contra eletrodo.

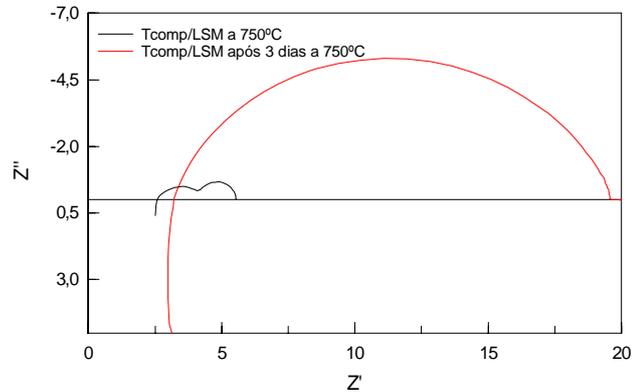


Fig.VI.16 Diagramas de impedância no plano Nyquist da amostra Tcomp/LSM antes e depois do tratamento térmico à 750 °C.

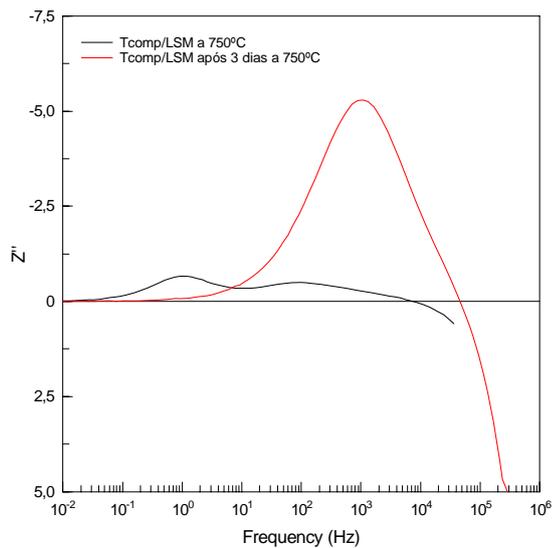


Fig.VI.17 Diagramas de impedância no plano Bode antes e depois do tratamento térmico à 750 °C.

## CAPÍTULO VI CARACTERIZAÇÕES ELÉTRICAS DAS PASTILHAS TLSM E TCOMP.

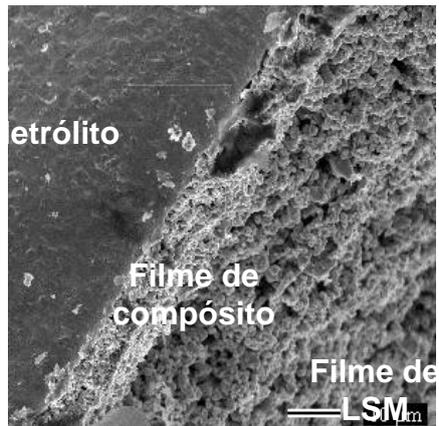


Figura VI.18 Imagem de MEV transversal da pastilha Tcomp/LSM.

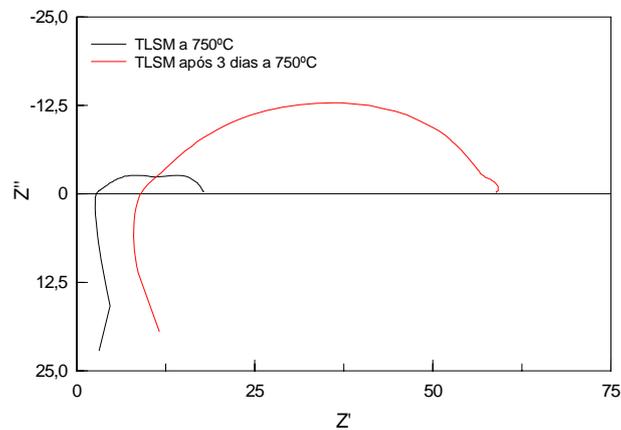


Fig.VI.19 Diagramas de impedância no plano Nyquist da amostra TLSM antes e depois do tratamento térmico à 750 °C.

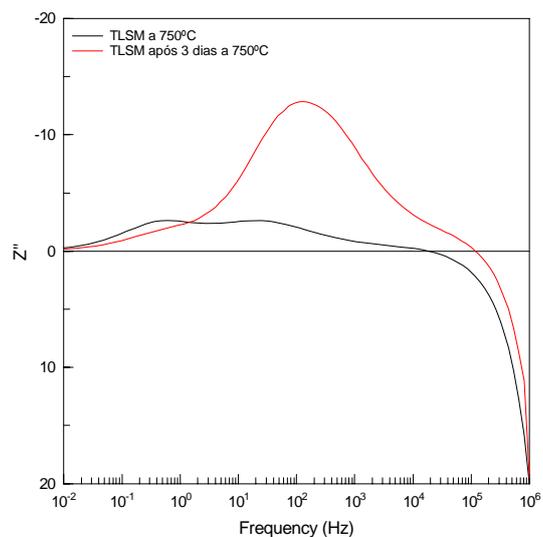


Fig.VI.20 Diagramas de impedância no plano Bode da amostra TLSM antes e depois do tratamento térmico à 750 °C.

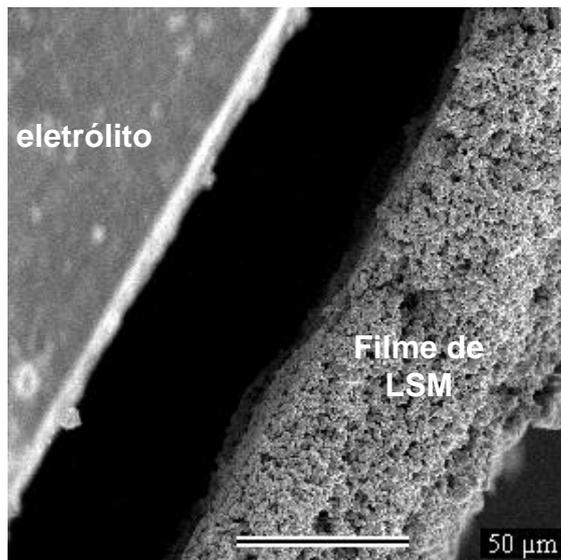


Figura VI.21 Imagem de MEV transversal da pastilha TLSM.

### VI.2 CONCLUSÃO

Os resultados das medidas de impedância mostraram a importância da camada de filme composto. Como foi visto neste capítulo, a camada de filme composto deu mais aderência ao filme de LSM podendo este ser submetido à variações de temperaturas sem alterações significativas do contato entre o filme e a pastilha densa de YSZ.

Foi observado também que a presença do composto favoreceu a condutividade da meia-célula por aumentar os pontos de contato triplo (TPB).

O efeito da ativação melhorou a condutividade total do catodo devido à criação de lacunas de oxigênio na superfície do eletrodo sem promover mudanças microestruturais. Porém o efeito da ativação é reversível após algumas horas em altas temperaturas em pressão atmosférica.

## **CAPÍTULO VII ESTUDO REOLÓGICO DE SUSPENSÕES E ELÉTRICO DE MEIAS CÉLULAS CATÓDICAS ELABORADAS POR SERIGRAFIA.**

---

### **CAPÍTULO VII ESTUDO ELÉTRICO E REOLÓGICO DE MEIAS CÉLULAS CATÓDICAS ELABORADAS POR SERIGRAFIA.**

Nesta parte do estudo, serão comparados 2 meia-células catódicas, uma composta de somente um filme de catodo compósito depositado sobre uma pastilha de YSZ, denominada de Cel1, e outra também contendo uma camada de catodo compósito e sobre esta, uma camada de LSM coletora de corrente. Esta meia-célula foi denominada de Cel2. Os filmes foram depositados pela técnica de Serigrafia.

O catodo compósito foi feito a partir da mistura física dos pós de YSZ e LSM sintetizado pela rota Pechini, descrito no capítulo III.

A escolha de pó Pechini foi devida ao seu tamanho de partículas nanométricas e de suas propriedades catalíticas (capítulo IV) o que deveria permitir obter uma maior superfície de contato, favorecendo a redução do O<sub>2</sub> e melhorando o desempenho elétrico do catodo.

A camada coletora de corrente foi elaborada a partir do pó LSM citrato subestquiométrico. A elaboração das pastas utilizadas para deposição dos filmes está descrita no capítulo II. A técnica de deposição por Serigrafia pode causar grande influência na área eletroquimicamente ativa do catodo, na condutividade dos eletrodos como também na difusão gasosa através dos mesmos.

Neste trabalho foi estudado o efeito do tamanho de grão do LSM Pechini no compósito através das técnicas MEV, XPS, EI. Um estudo reológico também foi realizado e seus resultados foram confrontados com as demais técnicas utilizadas neste estudo.

#### **VII.1 A influência do tamanho do La<sub>0,80</sub>Sr<sub>0,20</sub>MnO<sub>3</sub> no catodo compósito**

##### **VII.1.1 Caracterização das amostras através do MEV**

As Fig.VII.1a e Fig.VII.1b obtidas por MEV, representam as micrografias dos pós LSM Pechini, LSM citrato, da superfície catódica de Cel1 e Cel2,

## CAPÍTULO VII ESTUDO REOLÓGICO DE SUSPENSÕES E ELÉTRICO DE MEIAS CÉLULAS CATÓDICAS ELABORADAS POR SERIGRAFIA.

respectivamente. O programa Quantikov image analyser ([www.geocities.com/quantikov](http://www.geocities.com/quantikov)) foi utilizado para estimar o tamanho médio das partículas, no pó, e determinar a porosidade superficial dos filmes, os valores obtidos estão na Tabela VII.1.

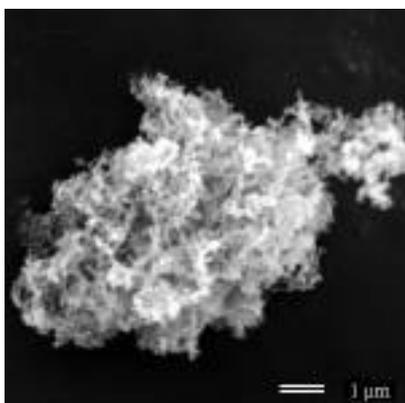


Fig.VII.1a MEV do pó de LSM Pechini calcinado a 900°C.

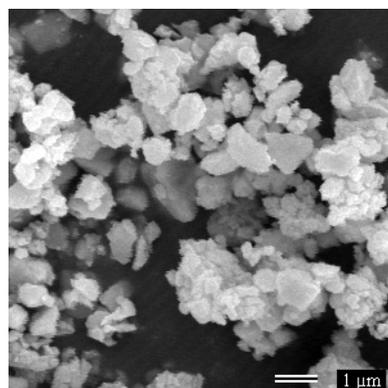


Fig. VII.1b MEV do pó de LSM citrato calcinado a 1200°C.

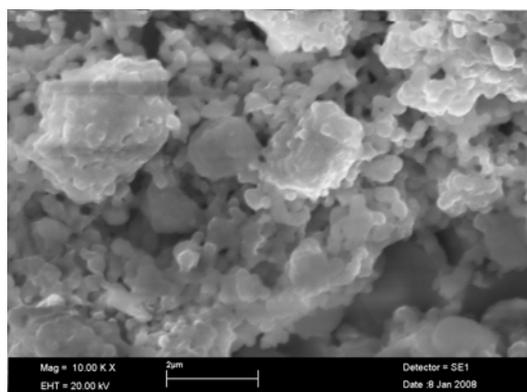


Fig. VII.2a MEV da superfície da Cel1 calcinada a 1100°C.

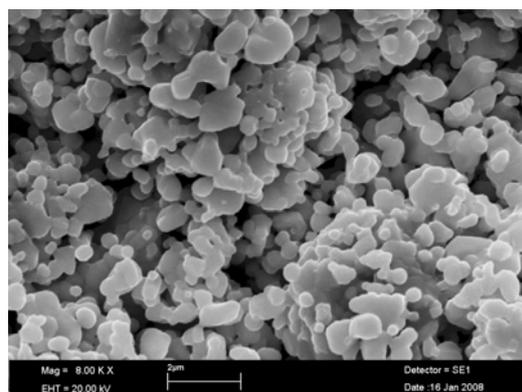


Fig.VII.2b MEV da superfície Cel2 calcinada a 1100°C.

Tabela VII.1 Valores de tamanho de partículas e porosidade de Cel1 e Cel2.

	Cel1	Cel2
Tamanho médio de partículas/ $\mu\text{m}$	-----	$0,5 \pm 0,1$
Porosidade / %	23	30

## **CAPÍTULO VII ESTUDO REOLÓGICO DE SUSPENSÕES E ELÉTRICO DE MEIAS CÉLULAS CATÓDICAS ELABORADAS POR SERIGRAFIA.**

---

Os pós de LSM citrato apresentam uma forma granular com tamanho médio de partículas de 0,5  $\mu\text{m}$ . Por outro lado, não foi possível calcular o tamanho de partículas do pó Pechini, através das imagens de MEV, pois os pós obtidos através desta síntese possuem dimensões nanométricas e esta técnica não possui resolução suficiente nesta escala.

O filme catódico de Cel1, Fig. VII.2a, apresentou baixa porosidade < 30% e aglomerados. Na imagem de MEV de Cel2, Fig. VII.2b, é observado a superfície do filme, isto é, superfície da camada LSM citrato. Este apresentou porosidade conforme os dados da literatura (DESEURE et al., 2005) para utilização em catodos.

### **VII.1.2 Caracterização das amostras por Espectroscopia de Impedância**

Medidas elétricas de impedância foram realizadas nas amostras Cel1 e Cel2 usando uma configuração de 3 eletrodos, como é mostrado no capítulo II em pressão atmosférica à 850°C.

A Fig.VII.3 representa o diagrama de impedância de Cel1 e Cel2 no plano Bode, este mostra que as contribuições capacitivas de Cel1 e Cel2 são as mesmas. Apesar de haver aparentemente um pico em 800 Hz, ele se encontra alargado correspondendo a presença de várias contribuições capacitivas com frequências de relaxação próximas.

## CAPÍTULO VII ESTUDO REOLÓGICO DE SUSPENSÕES E ELÉTRICO DE MEIAS CÉLULAS CATÓDICAS ELABORADAS POR SERIGRAFIA.

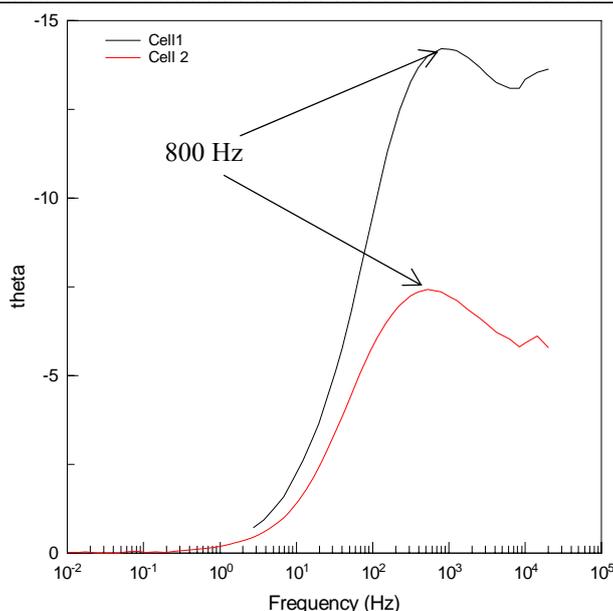


Fig. VII.3 Diagrama de impedância, no plano Bode, de Cel1 e Cel2 em pressão atmosférica, à 850°C.

As Fig.VII.4a e Fig.VII.4b representam os diagramas de impedância de Cel1 e Cel2. Foi observado que a resistência de polarização diminuiu significativamente com a adição de uma camada coletora de corrente, no entanto o formato do diagrama não foi alterado. De fato, a adição de uma camada de LSM melhora a coleta de corrente em 99%, conseqüentemente reduzindo a resistência total da célula ( $R_{\text{ôhmica}}$  e  $R_{\text{polarização}}$ ). Porém as contribuições do catodo compósito continuam sendo as etapas limitantes na amostra Cel2. Em altas frequências, o formato de “bico de pato” é associado à contribuições adicionais relacionadas à não homogeneidade do transporte iônico no catodo compósito (DESEURE et al., 2007). De fato, o pó LSM Pechini possui tamanho de partículas menores que as de YSZ originando uma distribuição não homogênea dos grãos.

**CAPÍTULO VII ESTUDO REOLÓGICO DE SUSPENSÕES E ELÉTRICO DE MEIAS CÉLULAS CATÓDICAS ELABORADAS POR SERIGRAFIA.**

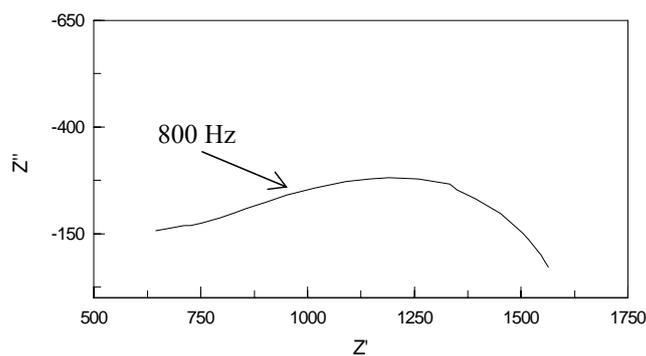


Fig.VII.4a Diagrama de impedância, no plano Nyquist, de Cel1 em pressão atmosférica, à 850°C.

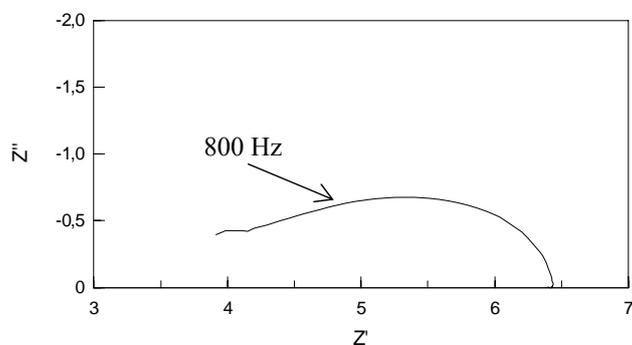


Fig.VII.4b Diagrama de impedância, no plano Nyquist, de Cel2 em pressão atmosférica, à 850°C.

Os diagramas de impedância foram interpretados segundo a expressão sugerida por Adler (ADLER, 2000) e discutida no capítulo VI.

$$Z = R_{\text{eletrólito}} + Z_{\text{interfaces}} + Z_{\text{químico}} \quad \text{Eq.VI.3}$$

A simulação dos diagramas de impedância foi feita a partir do circuito equivalente da Fig.VII.5.

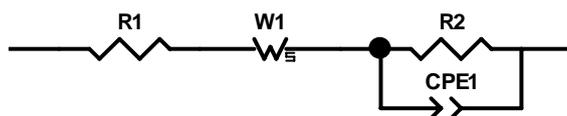


Fig. VII.5 Circuito equivalente para simulação dos diagramas de impedância de Cel1 e Cel2.

## CAPÍTULO VII ESTUDO REOLÓGICO DE SUSPENSÕES E ELÉTRICO DE MEIAS CÉLULAS CATÓDICAS ELABORADAS POR SERIGRAFIA.

onde R1 representa a resistência ôhmica ( $R_{\text{eletrólito}}+R_{\text{interfaces}}$ ), R2 é a resistência das contribuições que não estão associadas à transferência de cargas. O CPE1 é o elemento de fase constante detalha no capítulo V.

$W1_s$  é o elemento finito de Warburg, escolhido para descrever a reação de difusão no catodo compósito.

A equação que descreve o elemento de Warburg é dada por:

$$Z = \frac{R \tanh[(j.T.\omega)]^P}{(j.T.\omega)^P} \quad \text{Eq.VII.1}$$

onde R corresponde à resistência de Warburg, T é a constante de tempo relacionada com o coeficiente e comprimento de difusão. “P” é o expoente usado para descrever o tipo de impedância. Esses termos são denominados de  $W_s$ -R,  $W_s$ -T e  $W_s$ -P, respectivamente. Para um elemento de Warburg finito, isto é, a distância de difusão é finita (filmes finos), tem-se:

$$0 < W_s-T < 1$$

e

$$W_s-P=0,5$$

A partir do parâmetro de difusão,  $W_s$ -T, é possível deduzir o coeficiente de difusão através da equação:

$$W_s-T = \frac{L^2}{D} \quad \text{Eq.VII.2}$$

L é a distância de difusão

A amostra Cel2 foi polarizada catodicamente aplicando uma corrente de 100 mA.cm<sup>-2</sup> durante 30 min. Os diagramas de impedância de antes e depois da ativação estão sobrepostos na Fig. VII.6. As resistências ôhmica e de polarização diminuem drasticamente após a ativação catódica, entretanto o formato do diagrama permanece igual. Os diagramas foram simulados a partir do circuito equivalente proposto na Fig.VII.5. O parâmetro n do elemento CPE1 ficou constante durante a simulação e seu valor foi fixado à 0,7, o elemento  $W_s$ -P também teve o seu valor fixo à 0,5. A Fig.VII.7 mostra que o diagrama de impedância e sua simulação mostrou um bom ajuste entre ambas. Os valores dos parâmetros obtido na simulação estão na Tabela VII.2, os erros relativos ao ajuste foram inferior á 10%.

## CAPÍTULO VII ESTUDO REOLÓGICO DE SUSPENSÕES E ELÉTRICO DE MEIAS CÉLULAS CATÓDICAS ELABORADAS POR SERIGRAFIA.

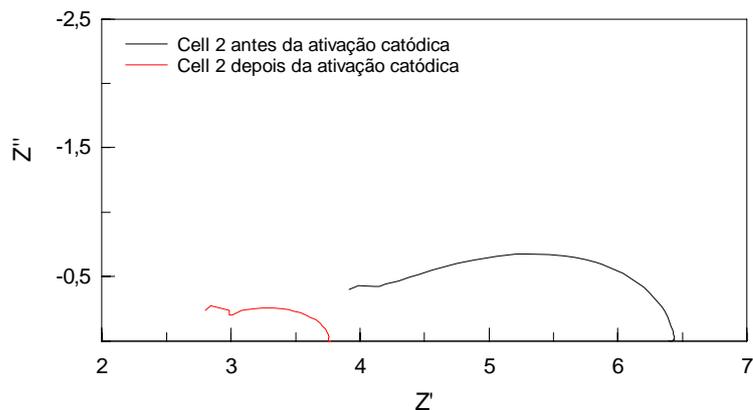


Fig.VII.6 Diagrama de impedância, no plano Nyquist, de Cel2 antes e depois da polarização catódica em pressão atmosférica, à 850°C.

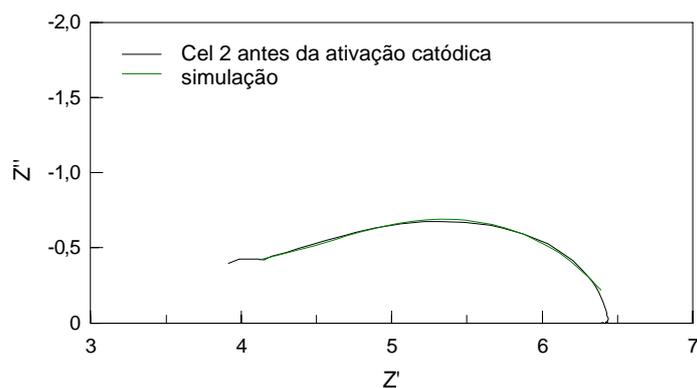


Fig.VII.7 Diagrama de impedância e simulação de Cel2 antes da polarização catódica em pressão atmosférica, à 850°C.

Tabela VII.2 Valores dos parâmetros simulados de Cel2 em pressão atmosférica a 850°C.

Elemento	Cel2 antes da ativação catódica	Cel2 logo após a ativação catódica
R1/ $\Omega$	4 (0,8)*	3 (0,3)*
R2/ $\Omega$	2 (0,8)*	0.71 (1,2)*
Q (CPE1)/ F	$3.04 \times 10^{-3}$ (2,4)*	$5.75 \times 10^{-3}$ (3,2)*
Ws-R/ $\Omega$	0.51 (4,4)*	0.26 (3,2)*
Ws-T/ s	$1.76 \times 10^{-4}$ (9,0)*	$1.24 \times 10^{-4}$ (5,9)*

\*Porcentagem dos erros (%)

## CAPÍTULO VII ESTUDO REOLÓGICO DE SUSPENSÕES E ELÉTRICO DE MEIAS CÉLULAS CATÓDICAS ELABORADAS POR SERIGRAFIA.

A diminuição da resistência ôhmica ( $R_1$ ) associada à região de contato entre as interfaces LSM/composto, composto /YSZ poderiam estar associadas às melhorias na região dos TPB. A ativação catódica favorece a reação de transferência de cargas entre as partículas de LSM e YSZ. Por outro lado, o parâmetro de difusão de Warburg que está associado à difusão dentro do catodo composto não teve melhorias significativas em seu valor após a polarização catódica. O elemento Warburg foi associado, neste estudo, a difusão iônica, uma vez que medidas de EI foram realizadas, nesta mesma amostra, variando a pressão de  $O_2$ . Em baixas pressões de oxigênio ( $PO_2 = 0,001 \text{ atm}$ ), apareceu um semicírculo adicional em baixas frequências, 0,25 Hz, este está associado à difusão gasosa através dos poros do catodo coletor de corrente (LSM puro) Fig. VII.8 e FigVII.9.

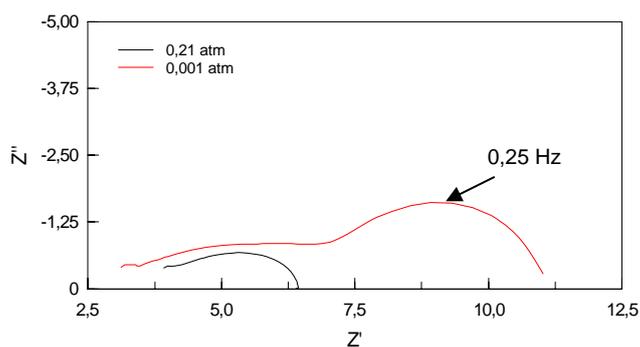


Fig.VII.8 Diagrama de impedância no plano Nyquist de Cel2 a 0,001 e 0,21 atm, à 850°C.

## CAPÍTULO VII ESTUDO REOLÓGICO DE SUSPENSÕES E ELÉTRICO DE MEIAS CÉLULAS CATÓDICAS ELABORADAS POR SERIGRAFIA.

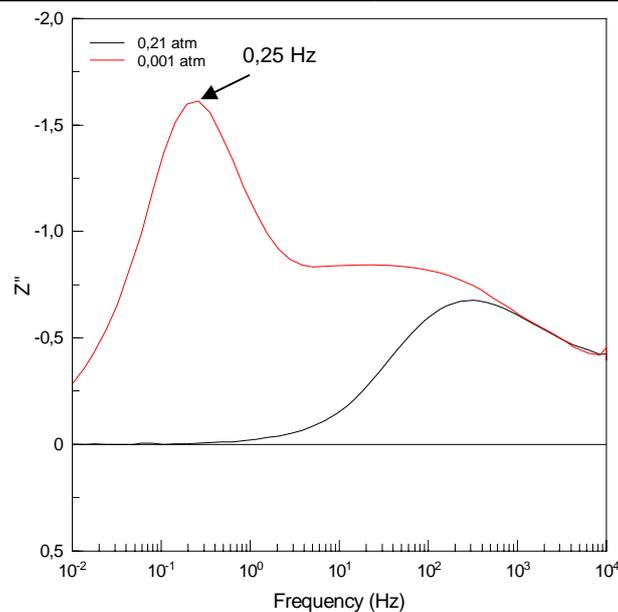


Fig.VII.9 Diagrama de impedância no plano Bode de Cel2 a 0,001 e 0,21 atm, à 850°C.

De acordo com a literatura (SONG et al., 2007), quando é usado pós com tamanho de partículas muito pequenos e que foram sinterizados em altas temperaturas, ocorre uma densificação excessiva gerando degradação na interconectividade e na contigüidade entre as fases presentes no catodo composto, Fig.VII.10. A falta de percolação restringe o caminho de condução iônica entre o LSM/YSZ e YSZ/YSZ. Nestas condições, a densificação diminui consideravelmente a quantidade de TPB.

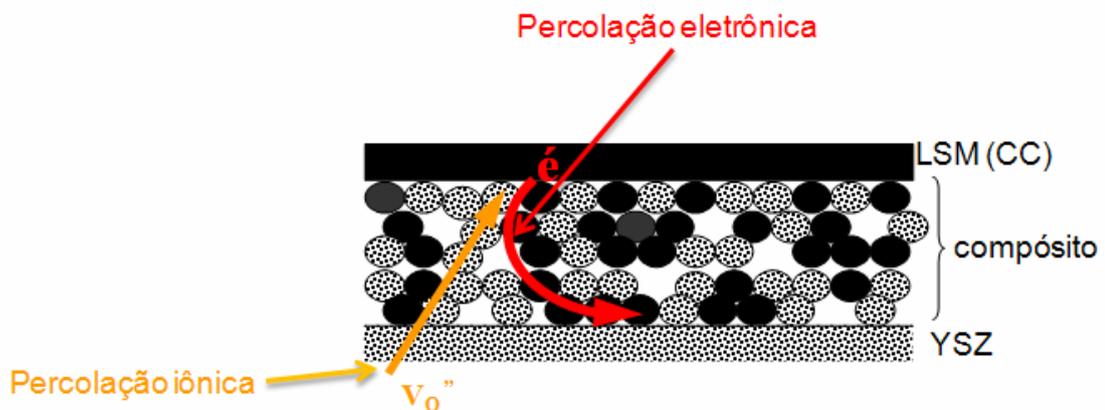


Fig. VII.10 Tipos de percolação dentro do catodo composto (Deseure et al., 2007).

## **CAPÍTULO VII ESTUDO REOLÓGICO DE SUSPENSÕES E ELÉTRICO DE MEIAS CÉLULAS CATÓDICAS ELABORADAS POR SERIGRAFIA.**

---

No compósito da Cel1, o filme foi bastante densificado após a sinterização como foi observado na Fig.VII.2a. O uso do pó Pechini também favoreceu a formação de aglomerados no catodo compósito. A distribuição não homogênea dos pós LSM e YSZ afetou a percolação iônica e conseqüentemente a condutividade iônica do material e estes resultados foram confirmados através das medidas de EI em altas freqüências (formato elevado).

Na literatura (CHEN et al., 2003), já foi relatado que a microestrutura do catodo pode ser alterada após aplicação de uma corrente. Estas mudanças poderiam melhorar a percolação iônica e eletrônica dentro do compósito. Em outro estudo (CHEN et al., 2004), foi observado que a aplicação de uma corrente gera lacunas de oxigênio na superfície do catodo e estas são em grande parte responsáveis pelo aumento de condutividade e desempenho do catodo. No estudo anterior relatado no capítulo VI, onde os processos de ativação e relaxação foram acompanhados usando um elemento de Gerischer, não foi observado alteração da microestrutura durante o tratamento e o aumento do desempenho do catodo foi somente devido à geração de lacunas de oxigênio (BELARDI et al., no prelo) e não devido às mudanças microestruturais.

Desta forma, a pequena melhoria nos parâmetros de Warburg  $W_s$ -T e  $W_s$ -R, após a ativação catódica, Tabela VII.2, não é devida à uma mudança microestrutural dentro do catodo compósito reorganizando a percolação iônica. Este pequeno aumento da difusão iônica é devido, sobretudo à formação de lacunas de oxigênio na camada coletora de corrente (LSM puro) tornando este material um condutor misto.

O diagrama de impedância obtido a 0,001 atm foi simulado através do circuito equivalente Fig.VII.11, onde R3//CPE2 corresponde ao processo de difusão gasosa, a etapa limitante adicional. Os valores obtidos através da simulação estão na Tabela VII.3.

## CAPÍTULO VII ESTUDO REOLÓGICO DE SUSPENSÕES E ELÉTRICO DE MEIAS CÉLULAS CATÓDICAS ELABORADAS POR SERIGRAFIA.

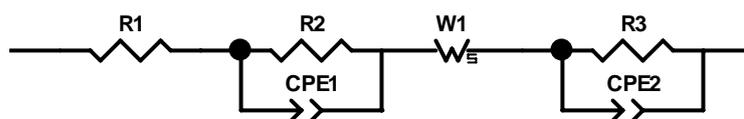


Fig.VII.11 Circuito equivalente para simulação do diagramas de impedância de Cel2 a 0,001 atm a 850°C.

Tabela VII.3 Valores dos parâmetros simulados de Cel2 à 0,001 atm e 850°C.

Elemento	Cel2
R1/ $\Omega$	3 (0,8)*
R2/ $\Omega$	5 (1,9)*
Q(CPE1)/ F	$1.69 \cdot 10^{-2}$ (3,1)*
n (CPE1)	0.4 (1,3)*
Ws-R / $\Omega$	0.19 (12,5)*
Ws-T/ s	$4.00 \cdot 10^{-3}$ (5,2)*
Ws-P	0.5
R3/ $\Omega$	3 (1,3)*
Q(CPE2)/ F	$2.23 \cdot 10^{-1}$ (1,4)*
n (CPE2)	0.9 (0,5)*

\*Porcentagem dos erros (%)

A partir dos valores de  $W_s-T$ , obtidos a partir das simulações, é possível deduzir o coeficiente de difusão (D) através da equação Eq. VII.2.

Para o comprimento de difusão iônica (L) foi considerado o valor da espessura do catodo composto, supondo que, em um catodo de composto ideal, a difusão deveria ocorrer ao longo dele. O valor de D calculado para Cel2 antes da ativação catódica a 0,001 e 0,21 atm e depois da aplicação da corrente são  $9.90 \cdot 10^{-10}$ ,  $2.27 \cdot 10^{-8}$ , and  $3.22 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , respectivamente. Como esperado o coeficiente de difusão aumenta com o aumento da  $\text{PO}_2$ , porém este aumento é mais significativo quando aumenta a pressão do que com a ativação catódica. Mas estes resultados ainda estão bem abaixo dos valores encontrados na literatura (Li et al., 2005) que foram na faixa de  $1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

## CAPÍTULO VII ESTUDO REOLÓGICO DE SUSPENSÕES E ELÉTRICO DE MEIAS CÉLULAS CATÓDICAS ELABORADAS POR SERIGRAFIA.

Como este valor de  $D$  corresponde à difusão iônica total do catodo, os valores baixos são provavelmente devidos à não homogeneidade e pouca percolação no catodo compósito.

Na segunda parte desse trabalho, foi determinar o significado físico do fenômeno relacionado à  $R_2//CPE-1$  dos circuitos equivalentes das Fig.VII.5 e Fig.VII.11. Foi observado que o valor de  $R_2$  diminui cerca de 2,5 vezes quando a pressão de  $O_2$  aumenta de 0,001 a 0,21 atm.  $R_2$  diminui de  $1\Omega$  após a aplicação de corrente a 0,21 atm. Para determinar este fenômeno que é dependente da pressão de  $O_2$  e da polarização, foi calculado a energia de ativação a partir do gráfico de Arrhenius, Fig.VII.12. O valor encontrado foi de  $122 \text{ kJ.mol}^{-1}$  correspondendo, na literatura (JIANG et al., 1999), à reação de adsorção e dissociação na superfície do catodo LSM subestequiométrico. Logo esta reação limitante está ocorrendo na superfície da camada coletora de corrente.

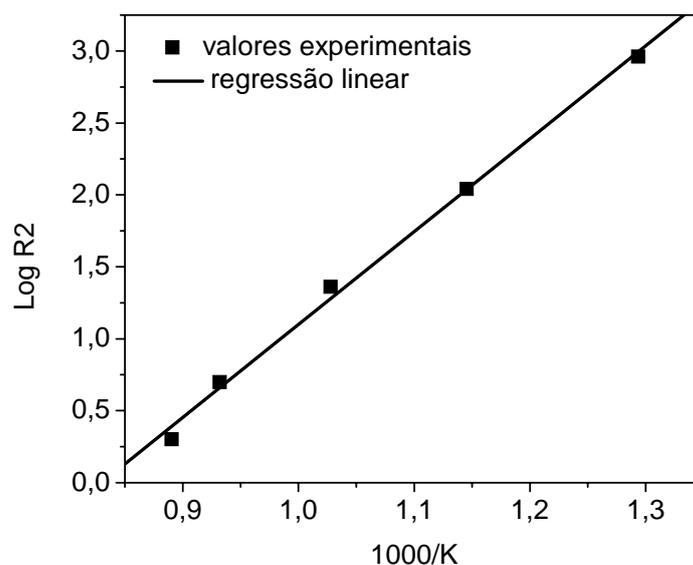


Fig.VII.12 Gráfico de Arrhenius de  $R_2$ .

Este resultado corrobora com os obtido através da medida de XPS para o filme de LSM subestequiométrico. Foi observado por XPS que a relação La/O, Sr/O e Mn/O, cujo os valores estão na Tabela VII.4, diminuem após a ativação catódica, isto significa que houve diminuição de oxigênio na superfície do material confirmando a formação de lacunas de oxigênio após a aplicação da corrente. Por esta razão  $R_2$  (reação de adsorção) diminui após a

## CAPÍTULO VII ESTUDO REOLÓGICO DE SUSPENSÕES E ELÉTRICO DE MEIAS CÉLULAS CATÓDICAS ELABORADAS POR SERIGRAFIA.

polarização catódica, as lacunas formadas na superfície da camada coletora de corrente geram sítios de adsorção para o O<sub>2</sub> gasoso.

Tabela VII.4 Relação estequiométrica do La, Sr, Mn e O obtidas por XPS.

$(\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20})_{0,95}\text{MnO}_3$	antes ativação	Valores esperados	após ativação
<b>La/Mn</b>	1,70 (1,70)*	0,76 (0,8)*	1,60
<b>(La+Sr)/ Mn</b>	2,10	0,95	2,00
<b>Mn/O</b>	0,21	0,33	0,96
<b>La/O</b>	0,34 (0,24)*	0,25 (0,27)*	1,15
<b>Sr/O</b>	0,09	0,06	0,04
<b>La/Sr</b>	3,67 (2,40)*	4,00 (4,00)*	4,01

\* valores da literatura para  $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$  (CAILLOL et al., 2007)

### VII.1.3 Determinação da corrente de troca em Cel2 em função da pressão parcial de O<sub>2</sub>

De acordo com a natureza da reação de eletrodo, diferentes processos eletroquímicos e físico-químicos podem acontecer, tais como:

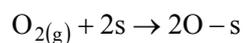
-transporte de diferentes espécies móveis, independente de sua participação em uma reação de transferência de cargas.

-transferência de elétrons entre as formas oxidadas e reduzidas em uma mesma espécie,

-adsorção,

-reações químicas, etc...

Durante a reação de redução, a etapa associada à transferência de cargas corresponde à troca de um elétron entre um condutor eletrônico e a espécie eletroativa. A reação de adsorção dissociativa do O<sub>2</sub> na superfície eletrocatalítica poderá ser descrita da seguinte forma:



Eq.VII.3

## CAPÍTULO VII ESTUDO REOLÓGICO DE SUSPENSÕES E ELÉTRICO DE MEIAS CÉLULAS CATÓDICAS ELABORADAS POR SERIGRAFIA.

onde  $s$  é o sítio de adsorção e  $O-s$  um átomo de oxigênio adsorvido. Considerando que a adsorção do oxigênio segue a isoterma de Langmuir ( $\theta \ll 1$ ), e utilizando a equação de Butler-Volmer obtém-se a seguinte equação, (TOUATI, HAMMOU, 2006).

$$i = \frac{2Fi_0}{RT} \eta \quad \text{Eq.VII.4}$$

onde  $i$  é a corrente,  $\eta$  é o sobrepotencial,  $F$  é a constante de Faraday,  $i_0$  é a corrente de troca,  $R$  constantes dos gases,  $T$  a temperatura.

A corrente de troca  $i_0$  pode também ser deduzida a partir da resistência de polarização ( $R_p$ ).

$$i_0 = \frac{RT}{2FR_p} \eta \quad \text{Eq.VII.5}$$

No caso de um processo de adsorção dissociativo, o formato teórico da curva relacionando  $\log i_0$  e  $\log P_{X_2}$  é mostrada na FigVII.13. As variações da resistência de polarização, no equilíbrio, também estão representadas (DEPORTES et al., 1994).

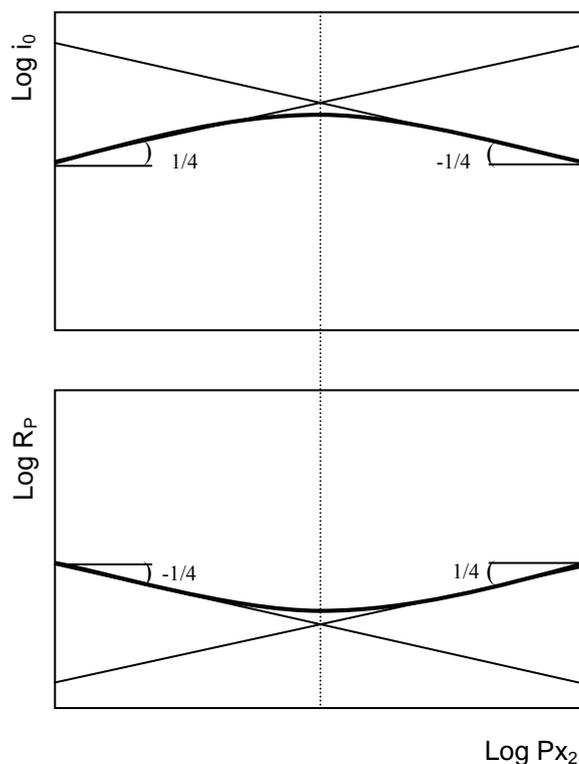


Fig.VII.13 Gráficos teóricos da variação de  $i_0$  e  $R_p$  em função da pressão do gás  $P_{X_2}$ .

## CAPÍTULO VII ESTUDO REOLÓGICO DE SUSPENSÕES E ELÉTRICO DE MEIAS CÉLULAS CATÓDICAS ELABORADAS POR SERIGRAFIA.

A Fig. VII.13 representa o exemplo de um gráfico da variação dos parâmetros  $i_0$  e  $R_p$  no caso de uma reação limitada por transferência de cargas em uma fase absorvida e onde a adsorção é dissociativa (DEPORTES et al., 1994). Para determinar o  $i_0$  da amostra Cel2, foram aplicadas correntes catódicas e anódicas de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 e 40 mA.cm<sup>-2</sup>. Entre cada polarização, medidas de impedância e de voltametria cíclica foram feitas. A primeira técnica permitiu obter o valor da resistência ôhmica e a segunda, permitiu obter os valores da corrente em função do potencial. A partir desses resultados foi possível obter o valor do sobre potencial  $\eta$  do catodo de acordo com a formula:

$$\eta = E_{\text{total}} - R_{\text{ohmica}} i_{\text{total}} \quad \text{Eq.VII.6}$$

Na Fig.VII.14 é representado um gráfico da densidade de corrente em função do sobrepotencial variando a pressão parcial de oxigênio. De acordo com a Eq.VII.6, a inclinação destas retas corresponde à  $1/i_0$  para as diferentes pressões de O<sub>2</sub>. Os valores de  $i_0$  calculados em função da pressão de O<sub>2(g)</sub> estão na Tabela VII.5. A inclinação do gráfico de Log  $i_0$  versus Log de PO<sub>2</sub>, Fig.VII.15 foi calculada e o valor encontrado foi 0,23. Este valor é próximo de 1/4, o que corresponde à uma reação limitada por transferência de carga.

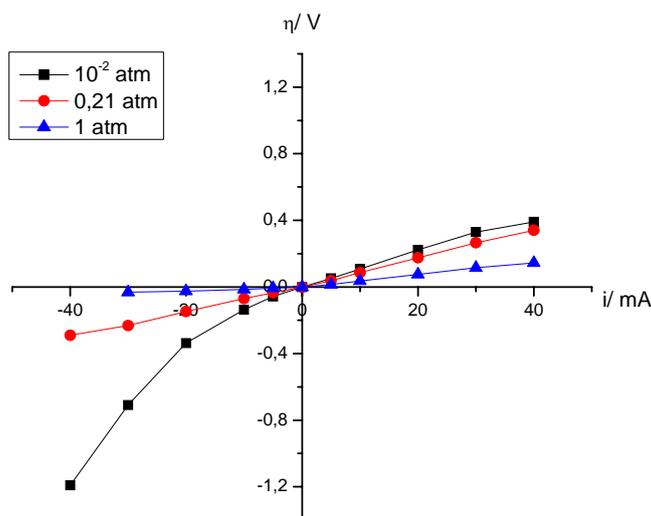
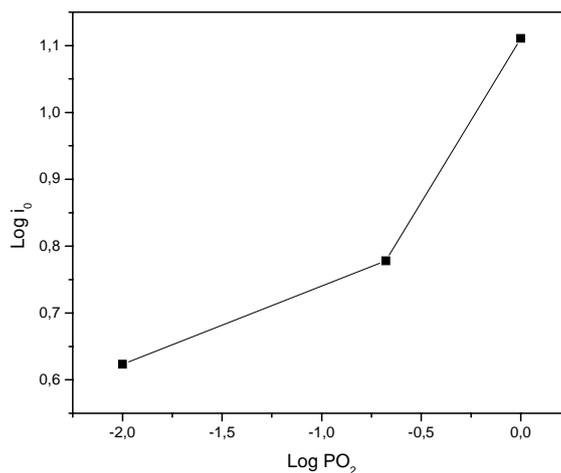


Fig.VII.14 Sobrepotencial de Cel2 em função da densidade de corrente e da pressão parcial de oxigênio.

## CAPÍTULO VII ESTUDO REOLÓGICO DE SUSPENSÕES E ELÉTRICO DE MEIAS CÉLULAS CATÓDICAS ELABORADAS POR SERIGRAFIA.

TabelaVII.5 Valores calculados de  $i_0$  em função da pressão parcial de oxigênio.

$PO_2/$ atm	$i_0/$ mA
0,01	4,2
0,21	6,0
1,00	12,9



FigVII.15 Log  $i_0$  em função de Log  $PO_2$ .

### VII.2 A influência da rota de síntese do $La_{0,80}Sr_{0,20}MnO_3$ no catodo compósito

#### VII.2.1 Medidas de tixotropia (Reologia)

Nesta parte do trabalho, duas suspensões de catodo compósito foram feitas para elaboração de filmes usando a técnica de deposição serigrafia. Um tratamento reológico foi realizado nas duas suspensões de catodo compósito. Cada suspensão foi elaborada a partir de pós de LSM provenientes de rotas de sínteses diferentes, logo com características físicas diferentes. O objetivo desse trabalho foi estudar a influência da rota de síntese do LSM na estabilidade e homogeneidade das suspensões para elaboração de catodos por serigrafia. Este estudo tem uma grande relevância para a obtenção de filmes de catodos homogêneos com desempenho elétrico satisfatório para uso em PaCOS.

Duas suspensões de catodo compósito LSM/YSZ foram preparadas utilizando-se as mesmas proporções de todos os constituintes (pó, etilcelulose

## CAPÍTULO VII ESTUDO REOLÓGICO DE SUSPENSÕES E ELÉTRICO DE MEIAS CÉLULAS CATÓDICAS ELABORADAS POR SERIGRAFIA.

e terpineol) em ambas. Na suspensão S1 foi utilizado o LSM obtido pela rota Pechini e na S2 o LSM da rota citrato.

As Fig. VII.16 e Fig.VII.17 mostram as duas curvas de fluxo das suspensões, S1 e S2, respectivamente. Observa-se que S1 apresenta uma histerese, característico de um comportamento pseudoplástico, o que indica que as suspensões não estão completamente defloculadas (LOPEZ-STEBA, 2007).

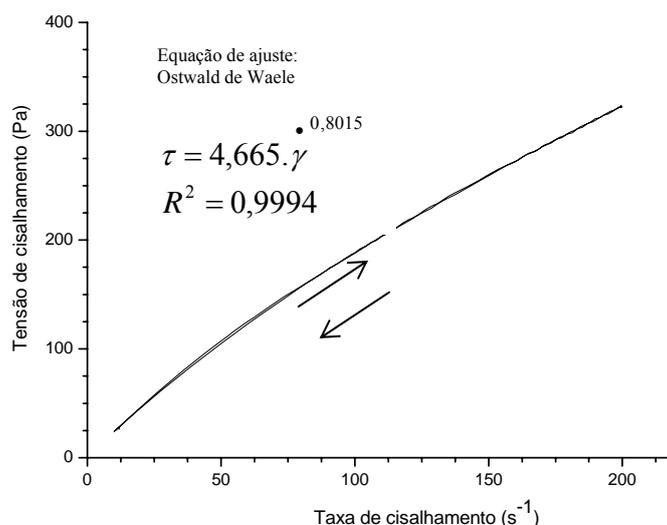


Fig.V.II.16. Curva de fluxo da suspensão S2.

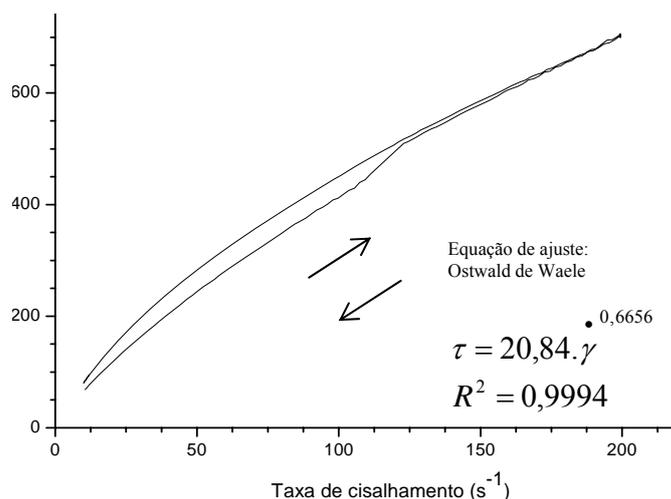


Fig.V.II.17 Curva de fluxo da suspensão S1.

Ambas as curvas foram ajustadas usando as leis das potências ou equação de Ostwald de Waele. Um valor de n de 0,6656 foi encontrado para a

## CAPÍTULO VII ESTUDO REOLÓGICO DE SUSPENSÕES E ELÉTRICO DE MEIAS CÉLULAS CATÓDICAS ELABORADAS POR SERIGRAFIA.

suspensão S1, e 0,8015 para suspensão S2. Isto significa que S1 tem um comportamento pseudoplástico comparado com S2 (LOPEZ-STEBA, 2007). O comportamento da segunda suspensão se aproxima de um fluido Newtoniano ( $n=1$ ). O comportamento pseudoplástico em suspensões pode haver como origem as forças de interação entre partículas que provocam a formação de redes tridimensionais de aglomerados de grãos. Como é aplicado um cisalhamento na amostra durante a medida reológica, esses aglomerados vão se desfazendo e a suspensão começa a fluir com maior facilidade, devido à diminuição da viscosidade.

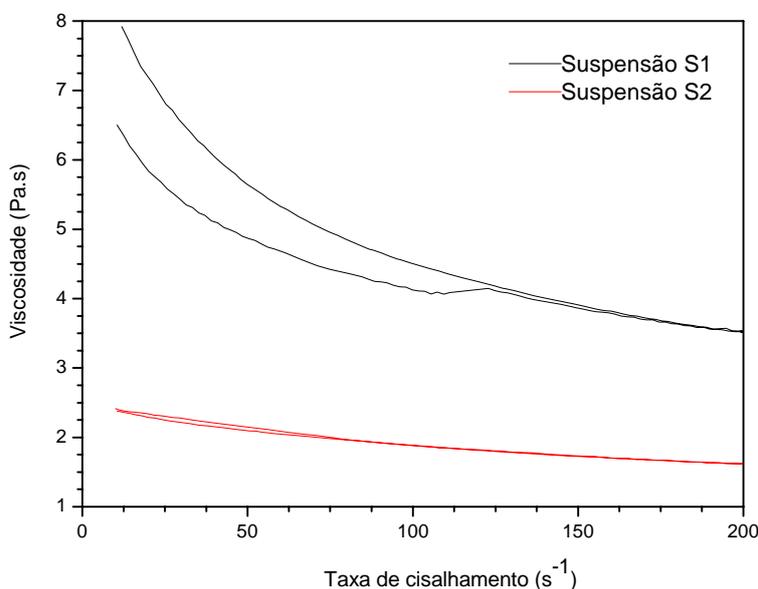


Fig.V.II.18. Curvas de viscosidade para as suspensões S1 e S2.

As curvas de viscosidade da Fig.V.II.18 mostram que a diminuição da viscosidade na suspensão S1 se dá de forma mais significativa que em S2, reafirmando um comportamento mais fortemente pseudoplástico para S1.

A magnitude das forças entre as partículas na suspensão S1 é maior que em S2 devido, principalmente, a diferença de área superficial entre os dois pós de LSM. O LSM obtido via rota Pechini (S1) é nanométrico (diâmetro médio de partículas menor que 30 nm) e apresenta uma grande área de superfície, enquanto o LSM obtido via rota Citrato (S2) possui diâmetro médio de partículas em torno de 300 nm e área superficial relativamente menor. A área

## CAPÍTULO VII ESTUDO REOLÓGICO DE SUSPENSÕES E ELÉTRICO DE MEIAS CÉLULAS CATÓDICAS ELABORADAS POR SERIGRAFIA.

de interação entre as partículas no pó nanométrico é muito maior assim como as forças de interação (BOSCHINI et al., 2008).

O comportamento tixotrópico aparece normalmente em fluídos pseudoplásticos. De acordo com uma definição convencional, tixotropia é o comportamento no qual ocorre uma diminuição gradual da viscosidade quando um fluído é submetido a uma tensão de cisalhamento seguida por uma gradual recuperação da estrutura quando a tensão é removida (BARNES et al., 1989).

Todos os fluídos que têm microestrutura (partículas floculadas, enovelamento de fibras, distribuição espacial direcionada de partículas ou gotículas, etc) podem apresentar comportamento tixotrópico. A tixotropia reflete apenas o tempo finito gasto para o fluído mudar de um estado de microestrutura para outro e retornar para o estado anterior. Neste caso então, a área do ciclo de histerese tixotrópica, representada pela Eq.VII.7, é uma forma indireta de medir o grau de floculação de partículas (BARNES, 1997).

As curvas de fluxo apresentadas nas Fig.VII.16 e Fig.VII.17 mostram uma maior tixotropia em S1, cerca de dez vezes maior que a tixotropia em S2. A área de histerese tixotrópica tem dimensão de energia relacionada ao volume da amostra, Eq.VII.8 e Eq.VII.9, e indica a energia necessária para quebrar a estrutura tixotrópica em função do tempo (SCHRAMM, 2006).

$$A = \tau \cdot \dot{\gamma} \text{ (Pa/s)} \quad \text{Eq. VII.7}$$

$$\frac{N}{m^2} \cdot \frac{1}{s} = \frac{N \cdot m}{s} \cdot \frac{1}{m^3} \quad \text{Eq.VII.8}$$

$$A = \frac{\text{trabalho}}{\text{tempo} \cdot \text{cisalhamento}} \cdot \frac{1}{\text{volume}} = \frac{\text{força}}{\text{volume}} \quad \text{Eq.VII.9}$$

Onde A representa a área da histerese tixotrópica,  $\tau$  a tensão de cisalhamento e  $\dot{\gamma}$  é a taxa de cisalhamento.

Os valores de tixotropia para S1 e S2 foram de 5540 e 443 Pa/s, respectivamente. A energia gasta para quebrar as estruturas tixotrópicas da suspensão S1 foi muito maior devido à maior força de interação entre partículas. A tixotropia existe não somente por causa das interações entre

## **CAPÍTULO VII ESTUDO REOLÓGICO DE SUSPENSÕES E ELÉTRICO DE MEIAS CÉLULAS CATÓDICAS ELABORADAS POR SERIGRAFIA.**

partículas (neste caso seria apenas um comportamento pseudoplástico), mas também pelo fato dessas interações variarem com o tempo, ou seja, o fluido demora mais tempo para retornar ao estado anterior ao cisalhamento.

Fluídos com comportamento tixotrópico também exibem limite de escoamento. Porém, não foi possível calculá-lo, para as duas suspensões analisadas, pois as medidas foram feitas no modo CR (medidas com tensão controlada).

### **VII.2.2 Caracterização das amostras através do MEV**

Os filmes de catodo compósito foram feitos a partir das suspensões S1 e S2. Cada suspensão de catodo compósito foi depositada por serigrafia sobre uma pastilha de YSZ Tosoh e sobre esta camada foi depositada, pela mesma técnica, uma camada de  $(La_{0,80}Sr_{0,20})_{0,95}MnO_3$  como camada coletora de corrente. A amostra contendo o filme de catodo compósito Pechini foi denominada Cel2 e a contendo o compósito citrato, de Cel3. A amostra Cel2 é a mesma semicélula estudada no tópico 7.1.

As Fig.VII.19a e Fig.VII.19b mostram imagens de MEV dos pós LSM  $(La_{0,80}Sr_{0,20}MnO_3)$  Pechini e LSM citrato  $(La_{0,80}Sr_{0,20})_{0,95}MnO_3$ , respectivamente. As imagens de MEV de Cel2 e Cel3 estão nas Fig.VII.20a a e Fig.VII.20b.

Uma maior homogeneidade e porosidade foram observadas para a amostra Cel3 ao contrário da amostra Cel2 onde foram encontrados aglomerados e baixa porosidade. Desta forma, é então possível afirmar que a suspensão que apresenta menor tixotropia proporciona filmes de catodos mais homogêneos. O uso da suspensão S1 com pó LSM Pechini nanométrico resultou na formação de aglomerados gerando um catodo denso e não homogêneo após o processo de sinterização à 1100°C.

## CAPÍTULO VII ESTUDO REOLÓGICO DE SUSPENSÕES E ELÉTRICO DE MEIAS CÉLULAS CATÓDICAS ELABORADAS POR SERIGRAFIA.

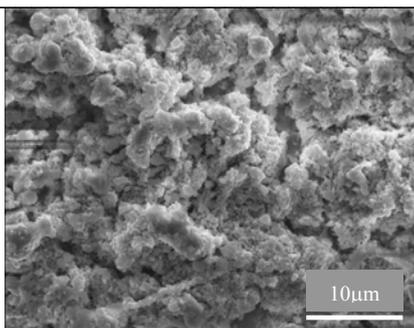


Fig.VII.19a Imagem de MEV do pó LSM ( $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ ) Pechini.

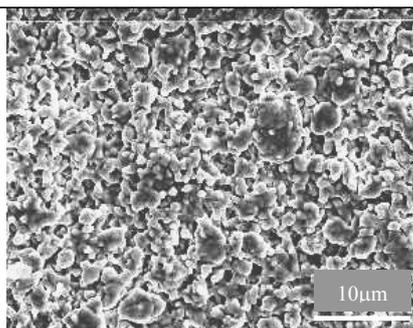


Fig.VII.19b Imagem de MEV do pó  $(\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20})_{0,95}\text{MnO}_3$  citrato.

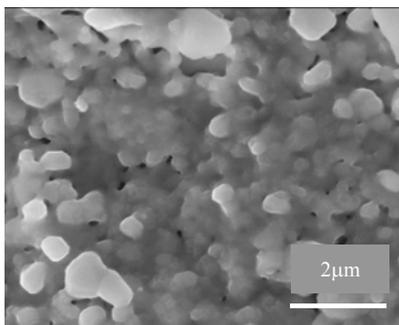


Fig.VII.20a Imagem de MEV de Cel2.

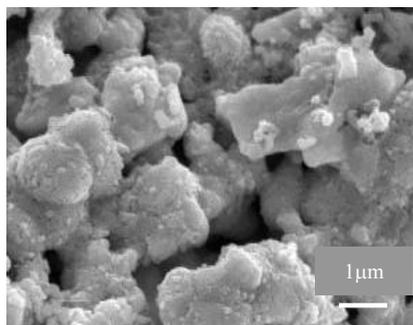


Fig.VII.20b Imagem de MEV de Cel3.

### VII.2.3 Caracterização das amostras por espectroscopia de Impedância

As medidas de impedância foram realizadas a 850 °C sob pressão atmosférica. A configuração utilizada foi de 3 eletrodos.

A Fig.VII.21 mostra os diagramas de impedância de Cel2 e Cel3 no plano Nyquist. Os dois diagramas apresentam aproximadamente a mesma resistência de polarização, porém resistências ôhmicas diferentes. O diagrama de Cel2 apresenta maior resistência ôhmica e um formato “elevado” em altas frequências associado à não homogeneidade no catodo composto (DESEURE et al., 2007). O semicírculo em altas frequências de Cel3 intercepta o eixo  $Z'$ , mostrando que este catodo não apresenta problemas de homogeneidade.

De acordo com a Fig.VII.22, a Cel2 possui várias contribuições em altas frequências, pico mais alargado. Na parte VII.1.2, a contribuição em alta frequência foi associada a uma impedância de Warburg, esta foi utilizada para descrever a limitação por difusão iônica dentro do catodo devido à falta de

## CAPÍTULO VII ESTUDO REOLÓGICO DE SUSPENSÕES E ELÉTRICO DE MEIAS CÉLULAS CATÓDICAS ELABORADAS POR SERIGRAFIA.

homogeneidade. A segunda contribuição foi simulada utilizando o elemento de circuito R//CPE traduzindo a reação de adsorção do oxigênio na superfície do LSM da camada coletora de corrente. Através da Fig.VII.22, observa-se que Cel3 apresenta 2 contribuições capacitivas. A contribuição que aparece em altas frequências em Cel3 corresponde a uma das contribuições presentes no diagrama de Cel2, porém não é a contribuição associada à impedância de Warburg. Provavelmente seja a contribuição relacionada à adsorção superficial no LSM, pois as duas amostras possuem camadas coletoras de correntes idênticas.

Como a suspensão S2 foi mais estável e homogênea, a amostra Cel3 não apresentou problemas associados às percolações iônica e eletrônica no catodo compósito, como foi o caso de Cel2. Por esta razão Cel3 não possui impedância de Warburg.

Não foi possível desvendar à qual contribuição está associado o segundo semicírculo em baixas frequências na amostra Cel3.

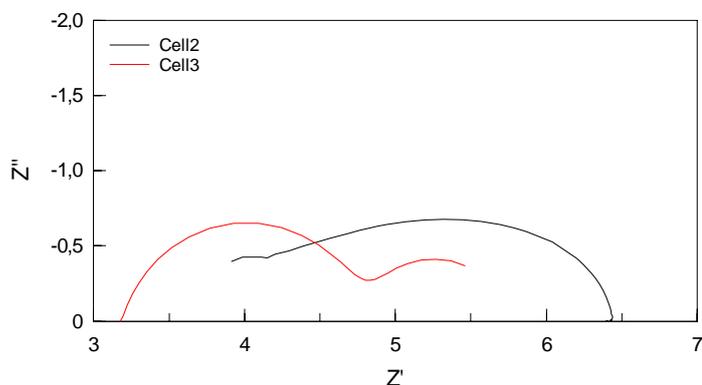


Fig.VII.21 Diagrama de impedância, no plano Nyquist, de Cel1 e Cel3 em pressão atmosférica, à 850°C.

## CAPÍTULO VII ESTUDO REOLÓGICO DE SUSPENSÕES E ELÉTRICO DE MEIAS CÉLULAS CATÓDICAS ELABORADAS POR SERIGRAFIA.

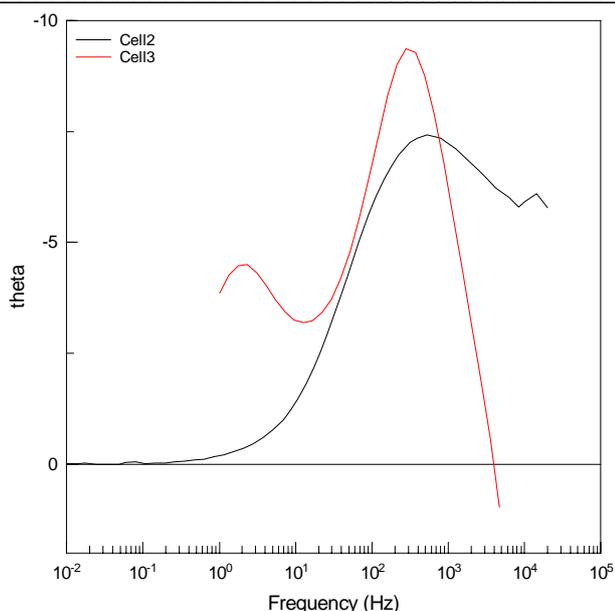


Fig.VII.22 Diagrama de impedância, no plano Bode, de Cel1 e Cel3 em pressão atmosférica, à 850°C.

Foi observado que as suspensões de catodo composto S1 e S2 apresentaram diferenças quanto à estabilidade e dispersão de partículas.

Esses parâmetros acarretaram diferenças na microestrutura dos filmes depositados por serigrafia. Apesar de ambas meia-celulas catódicas terem valores de resistência de polarização próximos quando é feita medida de EI, os fenômenos que nelas ocorrem, são diferentes.

### VII.3 Conclusão

Pós nanométricos, de LSM obtidos pela rota Pechini, foram utilizados para elaboração de catodos compostos que apresentaram maior área superficial e maior atividade catalítica para redução do oxigênio. Porém, o uso deste material gerou catodos não homogêneos devidos à diferença de tamanhos de grãos entre o LSM e o YSZ prejudicando, desta forma, as percolações iônica e eletrônica. Neste caso, nem a ativação catódica do material melhorou o seu desempenho.

## **CAPÍTULO VII ESTUDO REOLÓGICO DE SUSPENSÕES E ELÉTRICO DE MEIAS CÉLULAS CATÓDICAS ELABORADAS POR SERIGRAFIA.**

---

O uso de um LSM, obtido através da rota citrato, com tamanhos de grãos maiores, permitiu obter um catodo mais homogêneo.

Apesar de ambos os catodos apresentarem resistências de polarização similares durante as medidas de EI, os fenômenos que limitam os seus desempenhos são diferentes.

## CAPÍTULO VIII ESTUDO ELÉTRICO DE UMA MEIA CÉLULA CATÓDICA DE $(\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20})_{0,95}\text{MnO}_3$ OBTIDA POR SERIGRAFIA.

### CAPÍTULO VIII ESTUDO ELÉTRICO DE UMA MEIA CÉLULA CATÓDICA DE $(\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20})_{0,95}\text{MnO}_3$ OBTIDA POR SERIGRAFIA.

Neste capítulo, são apresentados resultados do estudo eletroquímico sobre uma meia célula catódica, onde o filme de LSM  $((\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20})_{0,95}\text{MnO}_3)$  foi depositado sobre uma pastilha de YSZ Tosoh por serigrafia. Esta amostra foi denominada de Cel4.

O objetivo deste estudo foi comparar o desempenho elétrico de um filme de LSM puro depositado por spray e outro depositado por serigrafia e também observar o comportamento de Cel4 antes e depois de ativações catódicas sob diferentes pressões parciais de  $\text{O}_2$  e verificar a reversibilidade do catodo submetido a tais condições.

#### VIII.1 Estudo eletroquímico de Cel4 em função da pressão de oxigênio

##### VIII. 1.1 Medida de espectroscopia de Impedância a 0,0001 atm

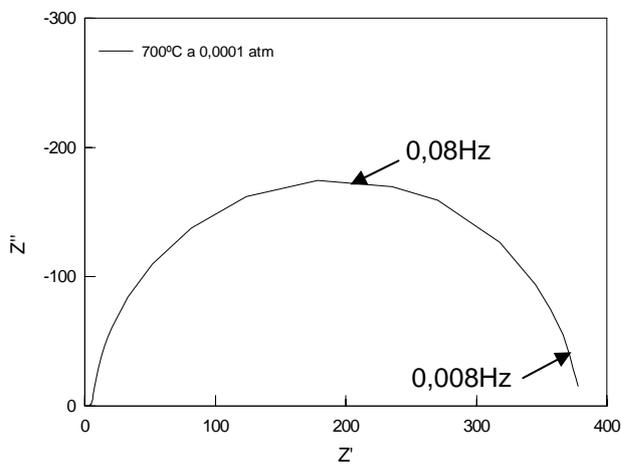
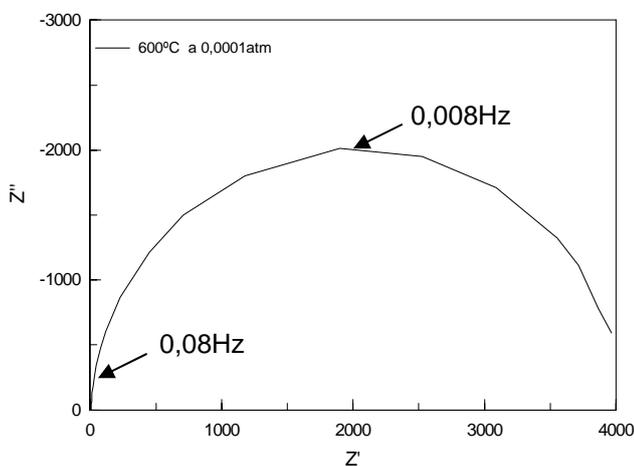


Fig.VIII.1 Diagrama de impedância no plano Nyquist de Cel4 a 600 °C e 0,0001 atm.

Fig.VIII.2 Diagrama de impedância no plano Nyquist de Cel4 a 700 °C e 0,0001 atm.

**CAPÍTULO VIII ESTUDO ELÉTRICO DE UMA MEIA CÉLULA CATÓDICA DE  $(La_{0,80}Sr_{0,20})_{0,95}MnO_3$  OBTIDA POR SERIGRAFIA.**

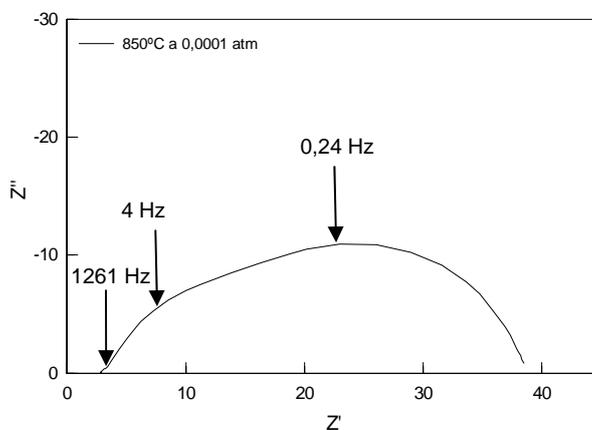


Fig.VIII.3 Diagrama de impedância de Cel4 a 850 °C e 0,0001 atm.

De acordo com as Fig. VIII.1, VIII.2 e VIII.3 há um aumento da resistência de polarização (resistência total do catodo e corresponde ao diâmetro do semirculo) com o aumento da temperatura este fenômeno é esperado devido ao aumento da cinética das reações no catodo. Os diagramas de impedância foram simulados usando os circuitos equivalentes da Fig.VIII.4 de 600 à 700 °C e Fig.VIII.5 para diagrama à 850 °C. A faixa de erro aceitável para essas simulações foi abaixo de 10%.

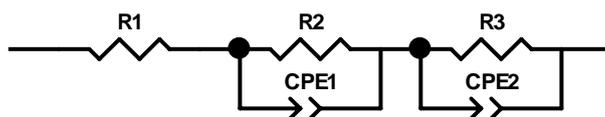


Fig.VIII.4 Circuito equivalente para simulação dos diagramas de impedância de Cel4 a 600 e 700 °C e 0,0001 atm.

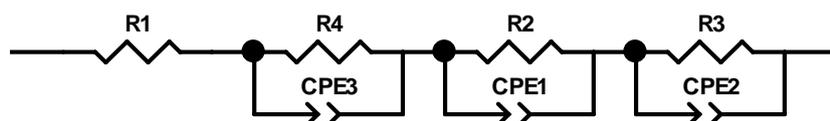


Fig.VIII.5 Circuito equivalente para simulação dos diagramas de impedância de Cel4 a 850 °C e 0,0001 atm.

## CAPÍTULO VIII ESTUDO ELÉTRICO DE UMA MEIA CÉLULA CATÓDICA DE $(\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20})_{0,95}\text{MnO}_3$ OBTIDA POR SERIGRAFIA.

### VIII.1.2 Medida de espectroscopia de Impedância a 0,001 e 0,01 atm

À medida que a pressão parcial de oxigênio aumenta numa temperatura fixa, o valor da resistência de polarização diminui. A 850°C, a resistência de polarização diminui de 35 para 3  $\Omega$  quando a pressão aumenta de 0,0001 para 0,01 atm. O circuito equivalente da Fig.VIII.7 foi usado para a simulação dos diagramas de impedância a 0,001 e a 0,01 atm. Nesta faixa de pressão ainda há a contribuição de 3 fenômenos, sendo dois capacitivos e um associado à impedância de Gerischer, característico pela inclinação de 45°C no diagrama da Fig.VIII.6. De fato, uma das 3 contribuições capacitivas presentes a 850 °C e 0,0001 atm é associada à difusão do oxigênio que geralmente ocorre em baixas frequências e equivale à impedância de Gerischer em pressão parcial de oxigênio mais elevada.

À medida que a pressão parcial de oxigênio aumenta a contribuição em altas frequências se torna mais visível (1261Hz).

Os fenômenos que ocorrem nesta faixa de frequência estão geralmente associados à interface LSM/YSZ onde ocorre a reação de redução do oxigênio nos TPB, como foi mostrado no capítulo VI.

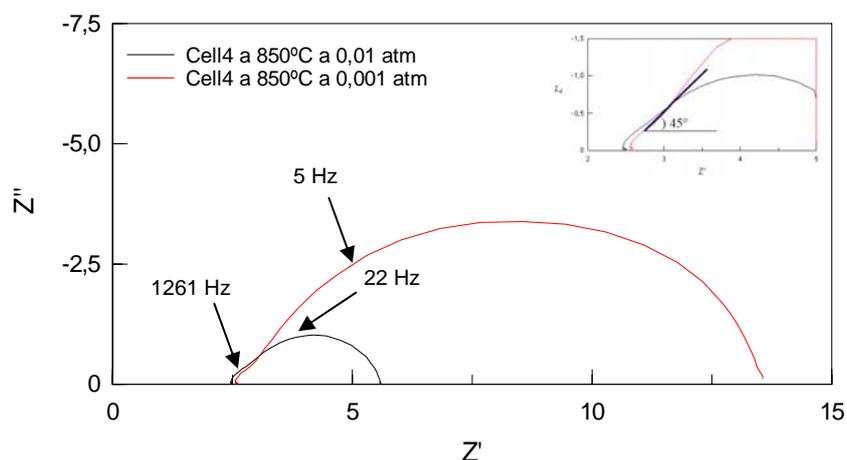


Fig.VIII.6 Diagrama de impedância de Cel4 a 850 °C a 0,001 e 0,01 atm.

## CAPÍTULO VIII ESTUDO ELÉTRICO DE UMA MEIA CÉLULA CATÓDICA DE $(La_{0,80}Sr_{0,20})_{0,95}MnO_3$ OBTIDA POR SERIGRAFIA.

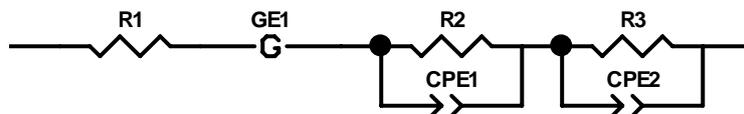


Fig.VIII.7 Circuito equivalente para simulação dos diagramas de impedância de Cel4 a 850 °C e 0,001e 0,01 atm.

### VIII.1.3 Medida de Espectroscopia de Impedância a 0,21 e 1 atm

Os diagramas de impedância Fig.VIII.8 foram simulados a partir do circuito equivalente representado na Fig.VIII.9. O aumento da pressão, de 0,21 para 1 atm, favoreceu o desaparecimento da impedância de Gerischer. Porém as duas contribuições capacitivas de altas e médias pressões permanecem. Estas correspondem aos mesmos fenômenos presentes a 0,001 e 0,01 atm. Foi observado que a contribuição de altas frequências sempre ocorre na mesma frequência, porém a frequência de relaxação da segunda contribuição evolui com o aumento da pressão. Apesar de a frequência evoluir e passar de 4 Hz (0,0001 atm) à 113Hz (1 atm), elas correspondem ao mesmo fenômeno. Esta contribuição pode ter a sua cinética aumentada com o aumento da pressão, por esta razão a frequência aumenta com o aumento da pressão.

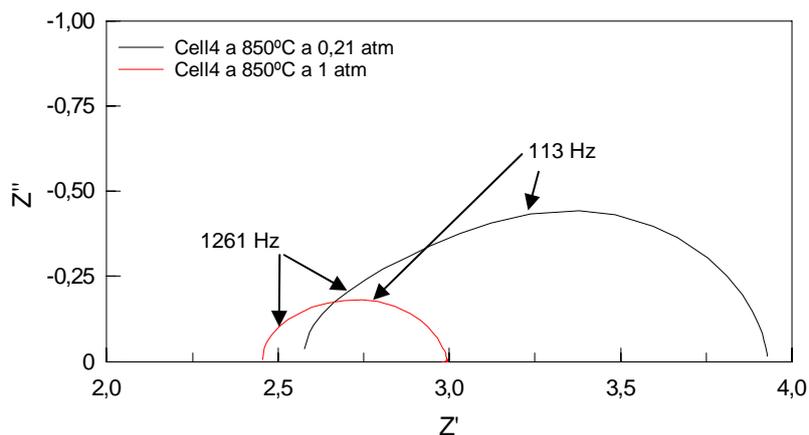


Fig.VIII.8 Diagrama de impedância de Cel4 a 850 °C a 0,21 e 1atm.

## CAPÍTULO VIII ESTUDO ELÉTRICO DE UMA MEIA CÉLULA CATÓDICA DE $(\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20})_{0,95}\text{MnO}_3$ OBTIDA POR SERIGRAFIA.

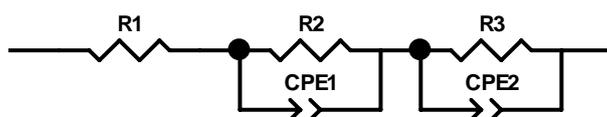


Fig.VIII.9 Circuito equivalente para simulação dos diagramas de impedância de Cel4 a 850 °C e 0,21 e 1 atm.

### VIII.1.4 Caracterização elétrica das amostras ativadas a 0,21 atm

Foi aplicado uma ativação catódica na amostra Cel4 de  $100 \text{ mA.cm}^{-2}$  durante 30 min. Foi observado de forma análoga à amostra TLSM capítulo VI, que a resistência de polarização diminui com a aplicação da corrente e este processo é reversível após 7 h., Fig.VIII.10

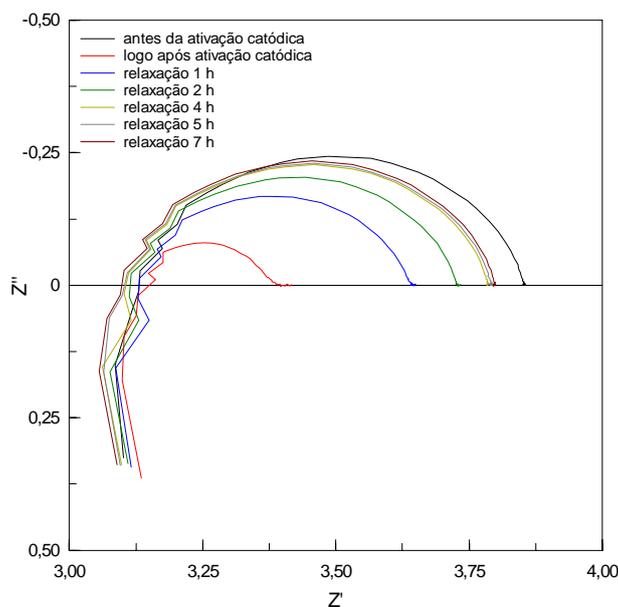


Fig.VIII.10 Diagramas de impedância antes e depois da ativação catódica e durante o processo de relaxação à 850 °C.

Os diagramas de impedância foram simulados a partir do circuito equivalente da Fig.VIII.11 e Fig.VIII.12. A ativação catódica melhorou o desempenho de Cel4 como também houve o desaparecimento de uma contribuição capacitiva.

## CAPÍTULO VIII ESTUDO ELÉTRICO DE UMA MEIA CÉLULA CATÓDICA DE $(La_{0,80}Sr_{0,20})_{0,95}MnO_3$ OBTIDA POR SERIGRAFIA.

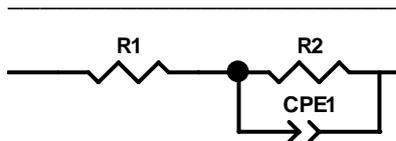


Fig.VIII.11 Circuito equivalente para simulação dos diagramas de impedância de Cel4 após ativação catódica a 850 °C a 0,21 atm.

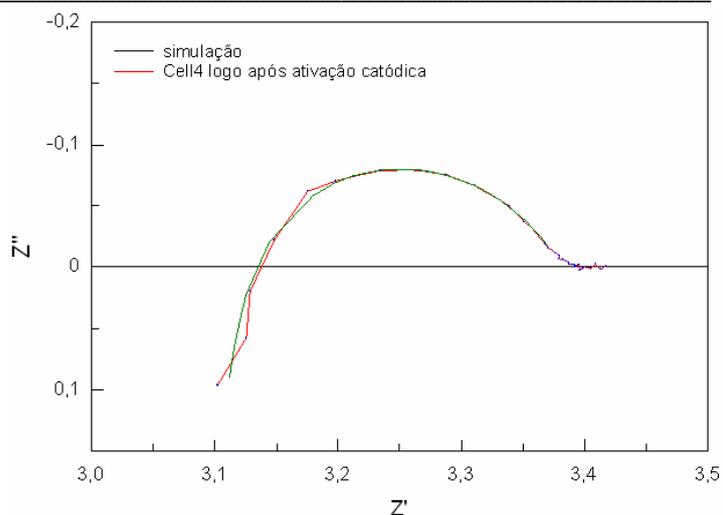


Fig.VIII.12 Diagrama de impedância de Cel4 logo após a ativação catódica e simulação.

### VIII.1.5 Caracterização elétrica das amostras ativadas a 0,0001 atm

As resistências ôhmicas e de polarização aumentaram após a aplicação da corrente catódica em baixas pressões. Ao invés dos elétrons da corrente terem reduzido somente a superfície do material criando lacunas de oxigênio, o material foi praticamente todo reduzido e a ativação foi nefasta ao material, Fig.VIII.13.

Algumas sugestões podem ser propostas para explicar o ocorrido, tais como:

- a ativação catódica não reduziu a zircônia, pois esta ficaria sob a forma metálica, e neste caso haveria uma diminuição da resistência ôhmica.

- houve um descolamento do filme de LSM, por esta razão a resistência aumentou significativamente, caso similar á amostra TLSM em função do tempo (capítulo VI.1.2.4).

- houve redução do LSM até a quebra da estrutura perovskita o que seria responsável pelo aumento da resistência do material.

## CAPÍTULO VIII ESTUDO ELÉTRICO DE UMA MEIA CÉLULA CATÓDICA DE $(\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20})_{0,95}\text{MnO}_3$ OBTIDA POR SERIGRAFIA.

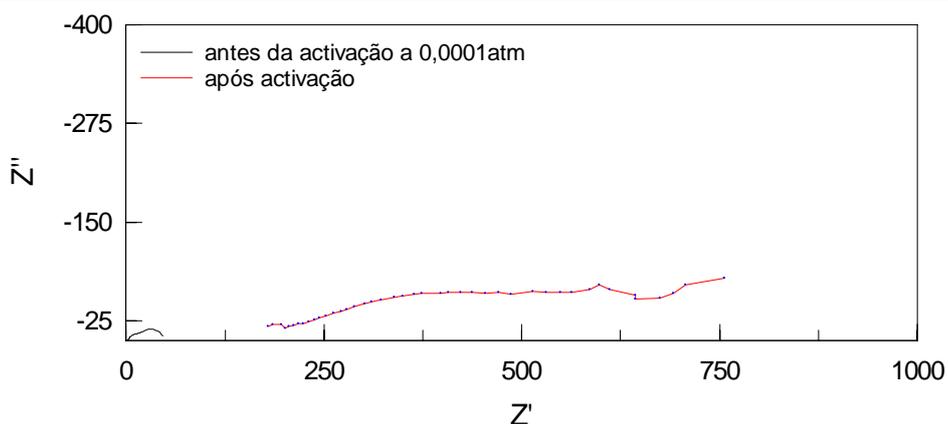


Fig.VIII.13 Diagrama de impedância antes e depois da polarização catódica a 0,0001 atm.

Após ativação de Cel4 a 0,0001 atm, o material foi colocado a pressão de oxigênio 1 atm e foi novamente polarizado aplicando a mesma corrente. Foi observado uma recuperação do catodo em função do tempo, Fig.VIII.14. As resistências ôhmica e de polarização voltaram quase ao valor inicial, Fig.VIII.15. Também, não houve descolamento do filme de LSM, Fig.VIII.16.

Desta forma as hipóteses destruição da estrutura perovskita e do descolamento do filme foram descartadas.

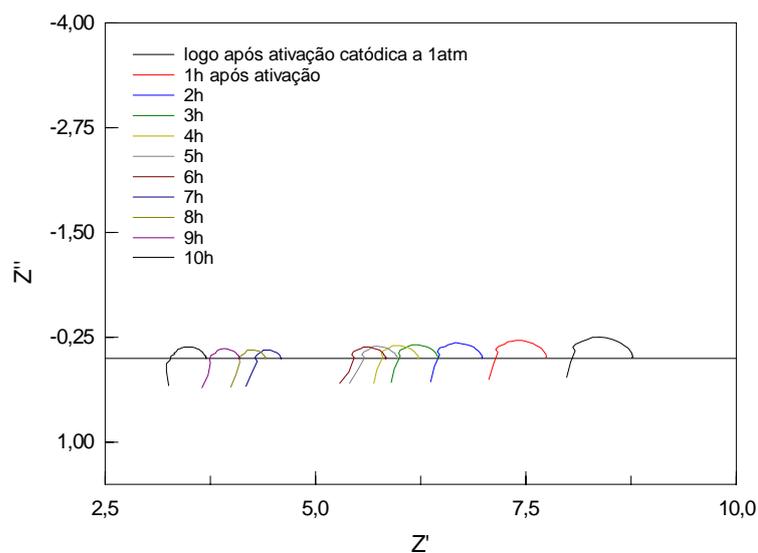


Fig.VIII.14 diagrama de impedância antes da polarização catódica e durante a relaxação a 1 atm.

## CAPÍTULO VIII ESTUDO ELÉTRICO DE UMA MEIA CÉLULA CATÓDICA DE $(\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20})_{0,95}\text{MnO}_3$ OBTIDA POR SERIGRAFIA.

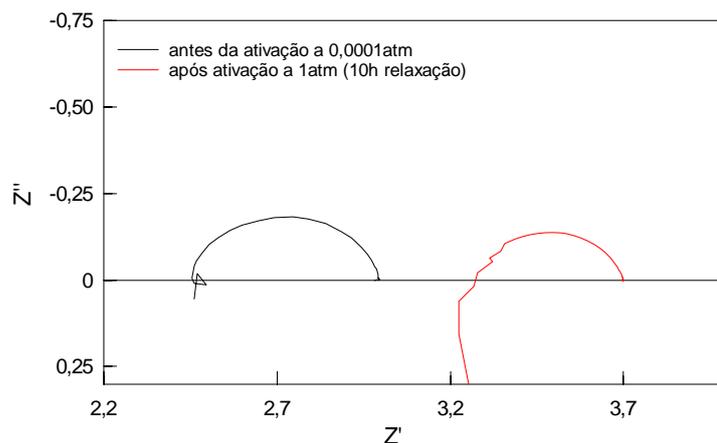


Fig.VIII.15 Diagrama de impedância antes da polarização catódica a 0,0001atm e após ativação a 1 atm.

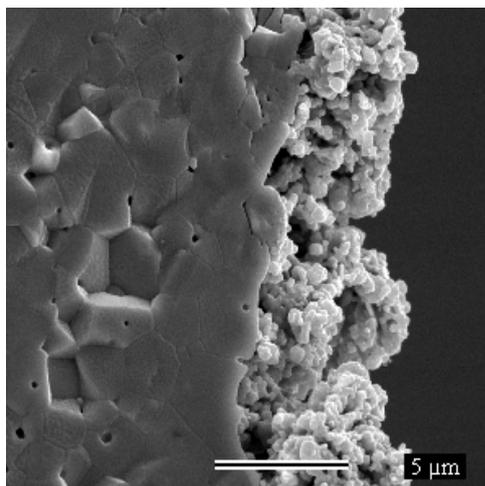


Fig.VIII.16 Imagem de MEV da amostra Cel4 após polarizações catódicas a 0,21; 0,0001 e 1 atm.

### VIII.1.6 Caracterização elétrica das amostras ativadas a 0,01 atm

A ativação catódica também foi aplicada na amostra sob 0,01 atm de  $\text{O}_2$ . Desta vez, foi observado um aumento da resistência ôhmica e uma diminuição da resistência de polarização, Fig.VIII.17. Sob esta atmosfera, o desempenho catodo é melhorado, porém pode ter ocorrido a redução do material na interface LSM/YSZ prejudicando as reações que lá ocorrem. Este fenômeno também é reversível com o tempo.

## CAPÍTULO VIII ESTUDO ELÉTRICO DE UMA MEIA CÉLULA CATÓDICA DE $(\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20})_{0,95}\text{MnO}_3$ OBTIDA POR SERIGRAFIA.

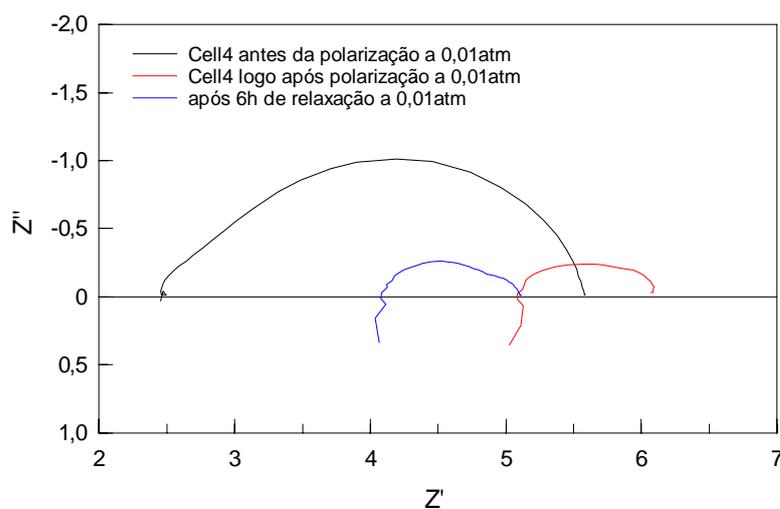


Fig.VIII.17 Diagrama de impedância antes e após da polarização catódica e após 6 h de relaxação a 0,01atm.

### VIII.2 Comparação entre o catodo depositado por spray e por serigrafia

Nesta parte do trabalho, foram comparados a microestrutura e o comportamento elétrico de filmes de LSM obtidos por spray e serigrafia.

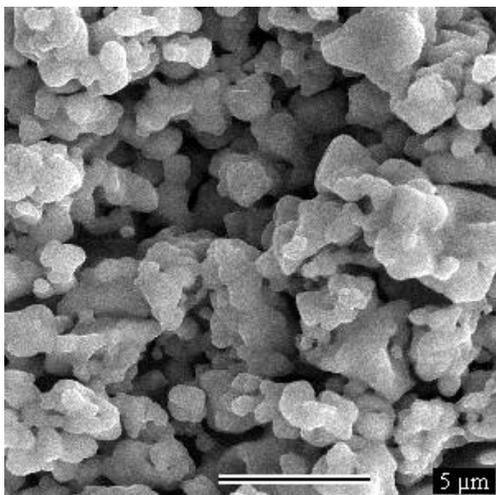


Fig.VIII.18 Imagem de MEV amostra TLISM depositada por spray.

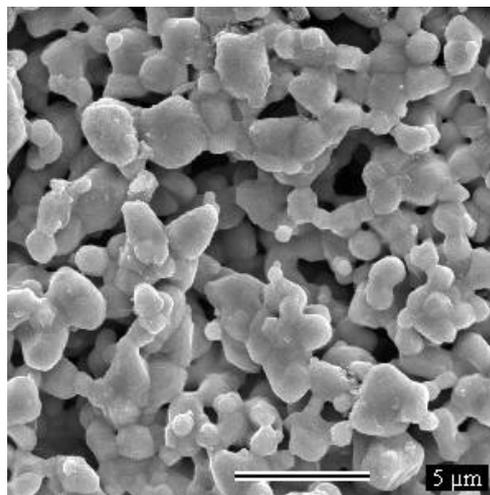


Fig.VIII.19 Imagem de MEV amostra Cel4 depositada por serigrafia.

**CAPÍTULO VIII ESTUDO ELÉTRICO DE UMA MEIA CÉLULA CATÓDICA DE  $(\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20})_{0,95}\text{MnO}_3$  OBTIDA POR SERIGRAFIA.**

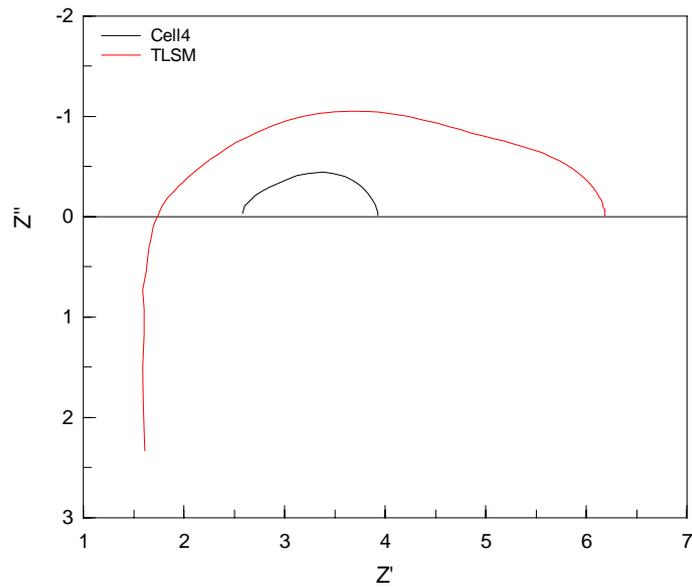


Fig.VIII.20 Diagrama de impedância de TLSM e Cel4 a 850 °C e 0,21 atm.

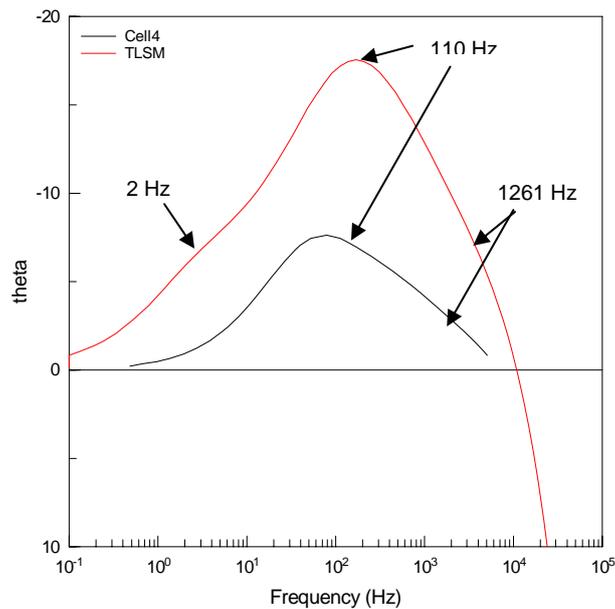


Fig.VIII.21 Diagrama de impedância de TLSM e Cel4 no plano Bode a 850 °C e 0,21 atm.

As imagens obtidas por MEV dos filmes de LSM depositados por spray ou por serigrafia apresentaram boa homogeneidade, Fig.VIII.18 e Fig.VIII.19, porém a técnica de serigrafia é mais reprodutível e permite obter filmes com espessura controlada.

## CAPÍTULO VIII ESTUDO ELÉTRICO DE UMA MEIA CÉLULA CATÓDICA DE $(\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20})_{0,95}\text{MnO}_3$ OBTIDA POR SERIGRAFIA.

O catodo elaborado por serigrafia apresentou melhor desempenho elétrico nas mesmas condições de pressão e temperatura, Fig.VIII.20. Como pode ser observado na Fig.VIII.21, ambos os catodos possuem as mesmas contribuições capacitivas exceto a difusão gasosa presente em baixas pressões de  $\text{O}_2$  na amostra TLM.

### VIII.3 Conclusão

Em baixas pressões de oxigênio, o catodo elaborado por serigrafia, Cel4 apresentou 3 contribuições capacitivas, sendo uma delas a difusão gasosa. À medida que a pressão aumenta o número de contribuições tende a diminuir até ter somente 1 contribuição a 1 atm. Várias polarizações catódicas foram aplicadas à amostra sob diferentes pressões de oxigênio. Em altas pressões de  $\text{O}_2$  a ativação melhora o desempenho do catodo devido à formação de lacunas de oxigênio na superfície do catodo. Em baixas pressões de oxigênio a ativação catódica diminui o desempenho da meia célula, neste caso a fase perovskita pode ter sido reduzida à uma fase menos condutora podendo conter íons  $\text{Mn}^{2+}$ . No entanto, todas essas reações são reversíveis.

A amostra Cel4, elaborada por serigrafia e a amostra TLMS elaborada por spray (apresentada no capítulo VI) possuem praticamente as mesmas contribuições capacitivas, porém a primeira apresentou melhor desempenho elétrico. Essa diferença de desempenho pode estar associada à diferença de composição das suspensões precursoras dos filmes como também pode estar relacionada com o método de deposição.

### CAPÍTULO IX TESTE ELÉTRICO EM UMA CÉLULA UNITÁRIA DE PACOS

Neste capítulo, estão apresentados os resultados de medidas elétricas de uma célula unitária realizadas por espectroscopia de impedância. Esta amostra foi a primeira célula unitária desenvolvida no laboratório LaMPaC. As diferentes partes da célula foram elaboradas pela equipe do LAMPAC.

A célula unitária é formada por uma pastilha espessa de eletrólito no qual foi depositado um filme de anodo funcional e sobre este uma camada de anodo coletor de corrente. Do outro lado da pastilha de YSZ foi depositado um filme de catodo funcional e sobre este uma camada de catodo coletor de corrente, Fig.IX.1. Os anodos foram depositados por spray. Devido a alguns problemas técnicos, os catodos foram pintados com pincel usando a pasta utilizada em serigrafia. Esta foi otimizada para este tipo de deposição, portanto os valores de resistência obtidos no estudo deste capítulo são um pouco diferentes dos obtidos nos capítulos anteriores.

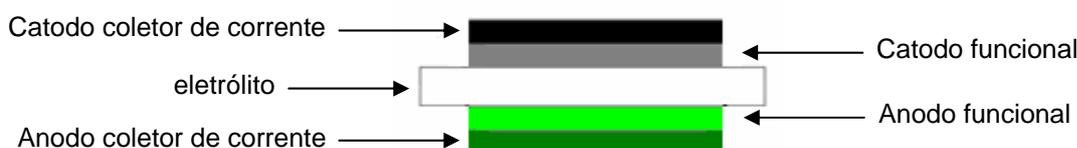


Fig. IX.1 Célula unitária de PaCOS desenvolvida no laboratório LaMPaC

A Fig.IX.2 representa o diagrama de impedância do catodo. À 700 °C, são observado 2 contribuições. Com o aumento da temperatura, as resistências ôhmica e de polarização diminuem e a contribuição em baixas frequências desaparece, Fig.IX.3. A resistência total do catodo diminui de 4  $\Omega$  para 0,5  $\Omega$  quando a temperatura aumenta de 700 °C para 900 °C. Este mesmo comportamento é observado aumentando o fluxo de oxigênio e mantendo o fluxo de hidrogênio constante, Fig.IX.4. Foi constatado que o melhor desempenho do catodo ocorreu com fluxo de oxigênio igual a 100 mL.min<sup>-1</sup>.

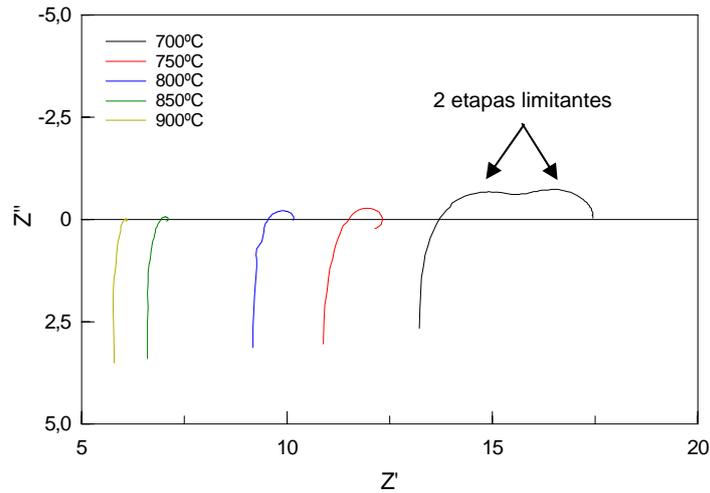


Fig. IX.2 Diagrama de impedância do catodo da célula unitária em função da variação da temperatura com fluxo de  $O_2$  e  $H_2$  constante a  $100 \text{ mLmin}^{-1}$ .

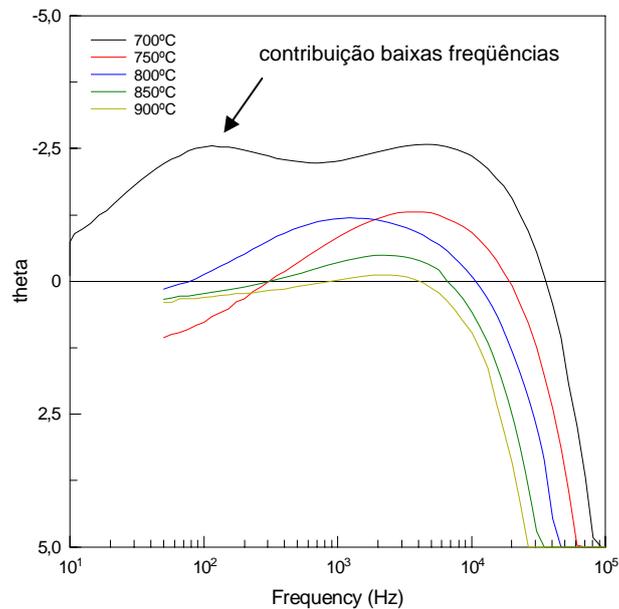


Fig. IX.3 Diagrama de impedância (fase em função da frequência) do catodo da célula unitária em função da variação da temperatura com fluxo de  $O_2$  e  $H_2$  constante a  $100 \text{ mLmin}^{-1}$ .

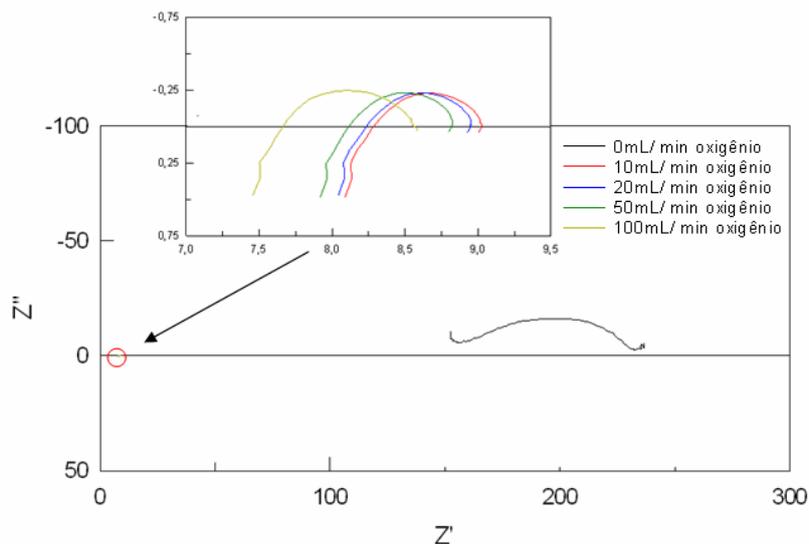


Fig.IX.4 Diagrama de impedância do catodo da célula unitária em função da variação do fluxo de  $O_2$  e fluxo constante de  $H_2$  ( $100 \text{ mLmin}^{-1}$ ) a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ .

As medidas realizadas na célula inteira mostraram que o aumento da temperatura melhora o desempenho elétrico da célula, e  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  foi observado o menor valor de resistência ôhmica e de polarização, Fig. IX.5. Os diagramas das Fig. IX.6 e Fig.IX.7, onde foram variados os fluxos de oxigênio e de hidrogênio, respectivamente, mostraram que o fluxo de  $100 \text{ mL}$  para ambos os gases proporciona melhor desempenho para a célula.

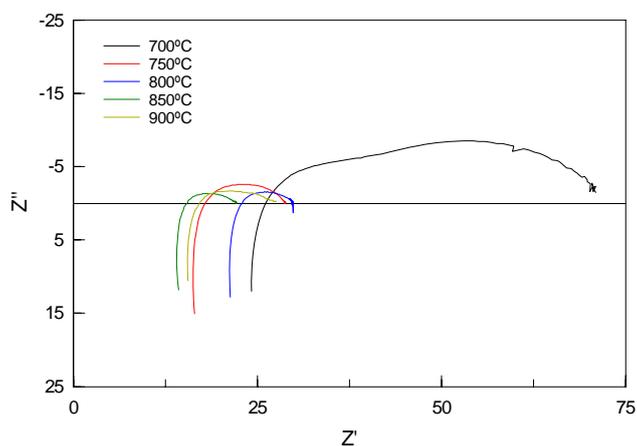


Fig. IX.5 Diagrama de impedância da célula unitária em função da variação da temperatura com fluxo de  $O_2$  e  $H_2$  constante a  $100 \text{ mLmin}^{-1}$ .

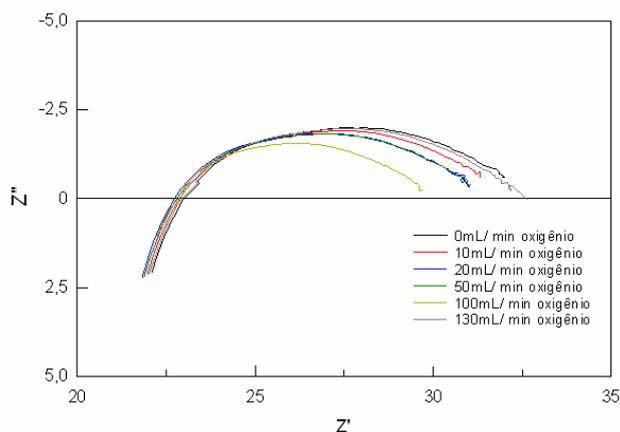


Fig. IX.6 Diagrama de impedância da célula unitária em função da variação do fluxo de  $O_2$  e fluxo constante de  $H_2$  ( $100 \text{ mLmin}^{-1}$ ) a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ .

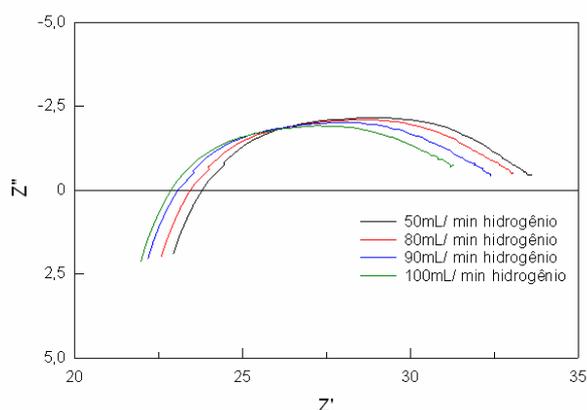


Fig. IX.7 Diagrama de impedância da célula unitária em função da variação do fluxo de  $H_2$  e fluxo constante de  $O_2$  ( $100 \text{ mL.min}^{-1}$ ) a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Apesar do valor da resistência ôhmica do catodo ser de  $10 \Omega$  a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , Fig.IX.8, o valor da resistência total do catodo foi bem satisfatório por se tratar de uma célula suportada pelo eletrólito. O elevado valor da resistência ôhmica (comparado ao valor obtido em eletrólito Tosoh) pode estar associado às interfaces coletor de corrente/ catodo funcional/ YSZ, devido ao método de deposição desses filmes que pode ter gerado irregularidades nas superfícies. Porém, a imagem obtida por MEV, Fig.IX.9, mostrou que os filmes ficaram bem aderidos ao eletrólito. Portanto o efeito do aumento da resistência ôhmica é provavelmente devido ao eletrólito utilizado (fabricado no LaMPaC, via oxiclreto).

O valor da resistência de polarização do anodo é elevado em relação às resistências de polarização do catodo e da célula inteira, Fig.IX.8. Este

## CAPÍTULO IX TESTE ELÉTRICO EM UMA CÉLULA UNITÁRIA DE PACOS

resultado mostra que as reações que ocorrem no anodo limitam o comportamento elétrico da célula unitária. O alto valor das resistências ôhmica e de polarização do anodo indica que as interfaces do anodo assim como a sua microestrutura precisam ser otimizados. A resistência ôhmica da célula unitária também é elevada mostrando que as interfaces das camadas coletoras de corrente/ camadas funcionais/ eletrólito e o próprio eletrólito devem ser otimizados. No entanto, a resistência total da célula unitária é satisfatória ( $7 \Omega$ ), levando em conta a espessura do eletrólito (1,6 mm). O gráfico da densidade de potência da célula unitária está representado na Fig. IX.10, o potencial da célula unitária é aproximadamente 1 V, este valor diminui quando é aplicado uma corrente. A medida que o valor da corrente aplicada aumenta o potencial diminui atingindo valores abaixo de 0,2 V (800 °C). O baixo valor de potencial (acima de  $20 \text{ mA/cm}^2$ ) prejudica a potência da célula unitária.

Neste caso, valor máximo de potência ( $12,5 \text{ mW.cm}^{-2}$ ) é obtido a 850 °C sob corrente de aproximadamente  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Na literatura (SUZUKI et al., 2005), o valor da resistência e densidade de potência da célula unitária usando um eletrólito de YSZ com 0,4 mm de espessura e eletrodos similares ao desse trabalho foi de  $0,25 \Omega.\text{cm}^2$  e  $0,26 \text{ W.cm}^2$ , respectivamente.

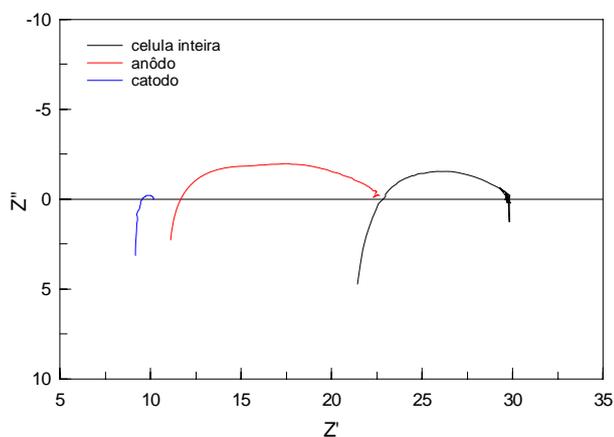


Fig. IX.8 Diagrama de impedância do cátodo, ânodo e célula inteira com fluxos de  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$  constantes ( $100 \text{ mL.min}^{-1}$ ) a 800 °C.

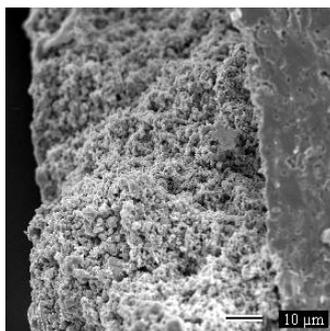


Fig.IX.9 Imagem de MEV da seção catodo/ eletrólito da célula unitária PaCOS

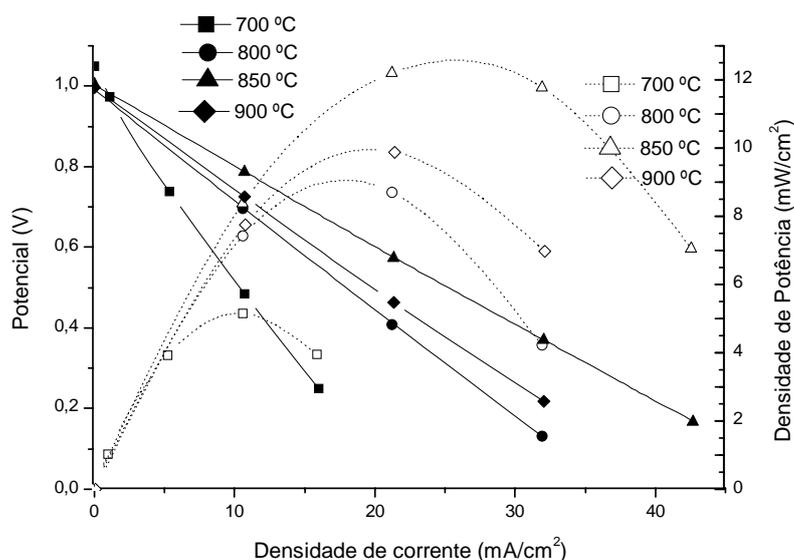


Fig.IX.10 Densidade de potência da célula unitária

### IX.1 Conclusão

A célula desenvolvida pelos membros do laboratório LaMPaC foi caracterizada por espectroscopia de impedância. As condições adequadas para o seu melhor desempenho são temperatura de funcionamento de 850 °C e fluxo de oxigênio e hidrogênio de 100 mL.min<sup>-1</sup>. O valor da resistência ôhmica do catodo anodo e da célula unitária ainda é muito elevado em relação ao valor encontrado para a pastilha Tosoh, observada nos capítulos anteriores. O valor da resistência do anodo também foi bastante elevado em relação às resistências do catodo e da célula unitária. Esses resultados mostram que a célula ainda precisa ser otimizada, apesar da resistência total da célula unitária ser satisfatória por ser suportada pelo eletrólito.

### CAPÍTULO X CONCLUSÕES FINAIS

A manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM) é, hoje em dia, um dos materiais mais utilizados para catodo em pilhas a combustível do tipo óxido sólido. O LSM foi sintetizado pela rota citrato na proporção nominal de  $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$  e foi calcinado a uma temperatura de 1200°C durante 4 horas. Este tempo de calcinação foi necessário para obter o LSM na forma perovskita sem presença de outras fases indesejadas utilizando essa rota de síntese. Em seguida, as suspensões foram otimizadas a partir do pó para realizar a deposição dos filmes de catodo por “spray”.

O filme da camada funcional depositada por “spray” (LSM +YSZ, 50% em massa) apresentou trincas, porém a camada coletora (LSM) de corrente ficou satisfatória neste aspecto. A porosidade do filme compósito foi baixa, 19%, quando comparada com os valores da literatura, sendo que esta deve ser em torno de 30%.

Mesmo desta forma, foi possível observar que a presença da camada funcional é muito importante na meia-célula. A resistência total de eletrodo da meia-célula Tcomp/LSM é menor que a do TLSM, mostrando que houve uma melhoria significativa na quantidade de sítios ativos (TPB).

O estudo elétrico das meia-células TLSM foi realizado através da espectroscopia de impedância, variando a temperatura e aplicando uma corrente contínua (ativação). Quando o catodo é ativado, a resistência de polarização do eletrodo diminui drasticamente em relação à resistência inicial. É sugerido na literatura e constatado neste estudo que esta melhora no desempenho da meia-célula é devido à criação de lacunas de oxigênio tornando o LSM um condutor misto, com isso favorecendo as reações envolvidas na redução do oxigênio. Porém, com o passar do tempo, o processo de ativação é reversível, e a resistência do catodo tende a voltar ao seu valor de inicial quando este está em altas temperaturas e sob pressão atmosférica.

A escolha dos pós usados na segunda parte do estudo foi baseada nos dados da literatura. A microestrutura da camada funcional deve ser constituída de grãos pequenos para obter maior área de sítios ativos e a camada coletora de corrente deve ser mais porosa para permitir a difusão gasosa do  $\text{O}_2$ , com isso os grãos devem ser maiores que 100 nm. Desta forma foram escolhidos os

## CAPÍTULO X CONCLUSÕES FINAIS

---

pós  $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$  obtido por rota Pechini e  $(\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20})_{0,95}\text{MnO}_3$  por rota citrato por apresentarem menor e maior tamanho de partículas, respectivamente. Sendo o tamanho de partículas do pó Pechini abaixo de 100nm e as partículas do pó citrato acima de 100nm.

Ambos os pós também apresentaram maior atividade catalítica para decomposição do peróxido de hidrogênio, a redução do oxigênio neste caso ocorre de forma similar que a redução que ocorre no catodo. A partir desses pós foram elaboradas e otimizadas as pastas para deposição dos filmes por serigrafia. Com essa técnica foram elaboradas as amostras Cel1, Cel2, Cel3 e Cel4.

O estudo elétrico das amostras foi também realizado por espectroscopia de impedância, variando a temperatura e pressão de oxigênio e aplicando uma corrente contínua (ativação). A amostra Cel1, composta somente da camada funcional apresentou resistências ôhmica e de polarização bastante elevadas, 500 e 1000  $\Omega$ , respectivamente. Porém estes valores diminuem significativamente para 4 e 2  $\Omega$  quando é colocado uma camada coletora sobre a funcional, como é o caso de Cel2. Foi observado que o uso de partículas nanométricas de pó Pechini resultou na densificação e formação de aglomerados na camada funcional, prejudicando a percolação iônica e consequentemente o desempenho elétrico das amostras Cel1 e Cel2.

Apesar do pó  $(\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20})_{0,95}\text{MnO}_3$  (citrato) ter tamanho de partículas maiores que o pó Pechini, ele permitiu obter uma suspensão mais estável para deposição por serigrafia gerando filmes de catodo funcional mais homogêneo.

Neste caso, devido à falta de homogeneidade na camada funcional, a amostra Cel4, composta somente de uma camada coletora de corrente apresentou melhor desempenho que a amostra Cel2.

A amostra Cel4 foi ativada sob diferentes pressões de oxigênio. Em pressões muito baixas (0,0001 e 0,001atm) a ativação resulta no aumento nas resistências ôhmica e de polarização. Mas esses efeitos são reversíveis após ativação em fortes pressões de oxigênio. Em médias pressões (0,01 atm), a polarização catódica provoca um aumento significativo na resistência ôhmica e uma diminuição considerável na resistência de polarização. Em pressão atmosférica ou de oxigênio puro, a ativação diminui as resistências de

## CAPÍTULO X CONCLUSÕES FINAIS

---

polarização e ôhmica diminuindo também a quantidade de contribuições limitantes no catodo.

Comparando a amostra Cel4 e TLSM ambas contendo somente a camada coletora de corrente, a amostra depositada por serigrafia apresentou melhor desempenho elétrico que a amostra feita por spray.

No final desse estudo, foi elaborada uma célula unitária suportada pelo eletrólito com todos os seus componentes desenvolvidos no LaMPaC. Apesar de seu eletrólito ser espesso, esta célula apresenta um desempenho elétrico satisfatório. As medidas elétricas realizadas na célula unitária mostraram elevada resistência ôhmica sugerindo que as interfaces eletrodo/ eletrólito ou o próprio eletrólito devem ser otimizados.

## Referências bibliográficas

- ADLER, S. B.; LANE, J. A.; STEELE, C. H.; Electrode kinetics of porous mixed-conducting oxygen electrodes, Journal of Electrochemical society, 143, 3354-3564, 1996.
- ADLER, S. B.; Mechanism and kinetics of oxygen reduction on porous  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  electrodes, Solid State Ionics, 111, 125-134, 1998.
- ADLER, S. B.; Limitations of charge-transfer models for mixed-conducting oxygen electrodes, Solid State Ionics 135, 603-612, 2000.
- BARBUCCI, A.; CARPANESE, P.; CERISOLA, G.; VIVIANI, M.; Electrochemical investigation of mixed ionic/electronic cathodes for SOFCs, Solid State Ionics, 176, 1753-1758, 2005.
- BARBUCCI, A.; VIVIANI, M.; CARPANESE, P.; VLADIKOVA, D.; STOYNOV, Z.; Impedance analysis of oxygen reduction in SOFC composite electrodes, Electrochimica Acta, 51, 1641-1650, 2006.
- BARNES, H. A.; Thixotropy – A review, Journal of non-Newtonian Fluid Mechanics, 70, 1-33, 1997.
- BARNES, H.A.; HUTTON, J.F; WALTERS, K.; An Introduction to Rheology, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- BASICS OF ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY (EIS), EG&G Princeton Applied Research, Princeton, NJ, 1985.
- BASU, R.N.; Randall, C.A.; MAYO, M.J.; Electrophoretic deposition of a high density electrolyte film- a fugitive interlayer approach, Proc. Electrochemical Society, 99, 153-162, 1999.
- BELARDI, R.M. ; DESEURE, J. ; BRANT, M. C ; MATENCIO, T. ; DOMINGUES, R. Z.; Electrical study of cathodic activation and relaxation of  $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ , Ionics, no prelo
- BELARDI, R.M. ; BRANT, M. C ; MATENCIO, T. ; DOMINGUES, R. Z.; A importância da camada funcional em meia células catódicas para pilhas PaCOS, Revista Matéria, 13, 522-532, 2008.
- BOUKAMP, B., EquValent circuit (EquVcrt. Pas) users manual, second edition, University of Twente, (Holanda, 1989).

- BOSCHINI, F., RULMONT, A., CLOOTS, R., MORENO, R., *Ceramics international*, Elsevier, 2008.
- BRANT, M.C.; Estudo eletroquímico da reatividade química na interface  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  /  $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}$ , tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, 2000.
- BRANT M. C., DESSEMOND L., Electrical degradation of LSM–YSZ interfaces, *Solid State Ionics*, 138, 1-17 , 2000
- CAILLOL, N. ; PIJOLAT, M. ; SIEBERT, E. ; Investigation of chemisorb oxygen surface segregation and effect of post-treatments on  $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$  powder and screen-printed layers for solid oxide fuel cells, *Applied Surface Science*, 253, 4641-4648, 2007.
- CASSIR, M.; GOURBA, E.; Reduction in the operating temperature of solid oxide fuel cells – potential use in transport application, *Ann. Chim. Sci. Mat*, 26, 49-58, 2001.
- CHEN, M.; WEN, T-L.; HUANG, Z.; WANG, P-C.; TU, H-Y.; LU, Z-Y; Study of isostatic pressing YSZ membranes fabricated by tape casting, *Journal of Inorganic Materials*, 14, 5, 745-750,1999
- CHEN, X. J.; KHOR, K. A.; CHAN, S.H.; Identification of  $\text{O}_2$  reduction processes at yttria stabilized zirconia doped lanthanum manganite interface, *Journal of Power Sources*, 123, 17-25, 2003.
- CHEN, X. J.; KHOR, K. A.; CHAN, S.H.; Defect Chemistry of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  *Electrochemical and Solid –State Letters*, 7, p.A144-A147 , 2004.
- CHERVIN, C., GLASS, R.S., KAUZLARICH, S. M., Chemical degradation of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilized  $\text{ZrO}_2$  composite cathodes in the presence of current collector pastes, *Solid State Ionics*, 176, 17-23, 2005.
- CHOI, J.H., JANG, J.H., RYU, J.H., OH, S.M., Microstructure and cathodic performance of  $\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$  electrodes according to particle size of starting powder, *Journal of Power Sources*, 87, 92-100, 2000.

- CHOI, J.H., JANG, J.H., OH, S.M., Microstructure and cathode performance of  $\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$  yttria-stabilized zirconia composite, *Electrochimica Acta*, 46, 867-874, 2001.
- CHOUR, K-W.; CHEN, J.; XU, R., Metal-organic vapor deposition of YSZ electrolyte layers for solid oxide fuel cell applications, *Thin Solid Films*, 304, 106-112, 1997.
- COLOMER, M.T., STEELE, B.C.H., KILNER, J.A., Structural and electrochemical properties of the  $\text{Sr}_{0,8}\text{Ce}_{0,1}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ , *Solid State Ionics*, 147, 41-48, 2002.
- COMPSON, C.E., Design, fabrication and characterization of novel planar Solid Oxide Fuel Cells, Tese de doutorado, Georgia Institute of technology, USA, 2007.
- CULLITY, B.D, Elements of X-ray diffraction, Edição 2, Addison-Wesley Publishing Company, Inc, 1978, Reading.
- de FLORIO, D.Z.; FONSECA, F. C.; MUCCILLO, E. N. S.; MUCCILLO, R.; *Materiais cerâmicos para célula a combustível*, 50, 275-290, 2004
- DENG, X.; PETRIC, A.; Geometrical modeling of triple-phase-boundary in solid oxid fuel cells, *Journal of power sources*, 140, 297-303, 2005.
- DEPORTES C., DUCLOT M., FABRY P., FOULETIER J., HAMMOU A., KLEITZ M., SIEBERT E., SOUQUET J.L., *Electrochimie des Solides*, Presses Universitaires de Grenoble, 1994.
- DESEURE, J.; BULTEL, Y.; DESSEMOND, L.; SIEBERT, E.; Theoretical optimization of a SOFC composite cathode, *Electrochimica Acta*, 50, 2037-2046, 2005.
- DESEURE J., BULTEL Y., SCHNEIDER L.C.R., DESSEMOND L., Micromodelling of functionally graded cathodes, *Journal of the Electrochemical Society*, 154, B1012-B1016, 2007.
- DESEURE, J.; BULTEL, Y.; DESSEMOND, L.; SIEBERT, E.; OZIL, P.; Modelling the porous cathode of a SOFC: oxygen reduction mechanism effect, 37, 129-136, 2007.
- DINIZ, C., F., Síntese de alumina porosa: aplicações em dispositivos de liberação controlada de drogas, Dissertação de Mestrado, Brasil, 46-52, 2003.

- DJURADO, E.; ROUX, C.; HAMMOU, A.; Synthesis and structural characterization of a new system: ZrO<sub>2</sub> Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> RuO<sub>2</sub>, journal of the European Ceramic Society, 16, 767-771, 1996.
- DRESSELHAUS, M. S., THOMAS, I. L., Alternative energy technologies, Nature, 414, 332-337, 2001.
- Frequency Response Analysis (FRA) 4.9, Eco Chemie B.V., Utrecht, Holanda, 2001 baseado no EQUVCRT.
- GABRIELLI, C., Use and application of electrochemical Impedance techniques (Technical Report), Solartron, 1997.
- GAUDON, M., LABERTY-ROBERT, C., ANSART, F., DESSEMOND, L., STEVENS, P., Evaluation of a sol-gel process for the synthesis of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3+δ</sub> cathodic multilayers for solid oxide fuel cells, Journal of Power Sources, 133, 214-222, 2004.
- GORTE, R. J.; VOHS, J. M., Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons, Journal of Catalysis, 216, 477-486, 2003.
- GUNASEKARAN, N., RAJADURAI, S., CARBERRY, J. J., BAKSHI N., ALCOCK C. B., Surface characterization and catalytic properties of La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MO<sub>3</sub> perovskite oxides. Part III. Studies on La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 0.2) oxides, Solid State Ionics, 81, 243-249, 1995.
- HAANAPPEL, V.A.V.; MERTENS, J.; RUTENBECK, D.; TROPARTZ, C.; HERZHOF, W.; SEBOLD, D.; TIETZ, F.; Optimization of processing and microstructural parameters of LSM cathodes to improve the electrochemical performance of anode-supported SOFCs, Journal of Power Sources, 141, 216-226, 2005.
- HAILE, S. M., MATERIALS TODAY, Materials for fuel cells, 6, 24-29, 2003.
- HAMMOUCHE, A.; Contribution à l'étude de La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> comme matériau d'électrode a oxigène à haute temperature, tese de doutorado, INPG, Grenoble, 1989.
- HIRANO M., ODA T., UKAI K., MIZUTANI Y., Effect of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additives in Sc stabilized zirconia electrolyte on a stability of crystal phase and electrolyte properties, Solid State Ionics, 158, 215-223, 2003.

- HORITA, T.; YAMAJI, K.; SAKAI, N.; XIONG, Y.; KATO, T.; YOKOKAMA, H.; KAWADA, T.; Imaging of oxygen transport at SOFC cathode/electrolyte interfaces by a novel technique, *Journal of Power Sources*, 106, 224-230, 2002.
- JIANG, S.P.; LOVE, J.G.; ZHAN, J.P.; HOANG, M.; RAMPRAKASH, Y.; HUGHES, A.E.; BADWAL, S.P.S.; The electrochemical performance of LSM/ zirconia –yttria interface as a function of a site stoichiometry and cathodic current treatment, *Solid State Ionics*, 121, 1-10, 1999.
- JIANG, S. P.; Issues on development of (La,Sr)MnO<sub>3</sub> cathode for solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 124, 390-402, 2003.
- JIANG, S. P.; Love, J. G.; Observation of structural change induced by cathodic polarization on (La,Sr)MnO<sub>3</sub> electrodes of solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 158, 45-53, 2003.
- JIANG, S. P., Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode material of solid oxide fuel cells: a review, *Journal of Materials Science*, no prelo.
- JUNG, H.Y.; KIM, W.-S.; CHOI, S.-H.; KIM, H.-C.; LEE, H.-W.; LEE, J.-H.; Effect of cathode current-collecting layer on unit-cell performances of anode-supported solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 155, 145-151, 2006.
- KARAKOUSSIS, V.; BRANDON, N.P.; LEACH, M.; VAN DER VORST, R.; The environmental impact of manufacturing planar and tubular solid oxide fuel cells, *J. Power Sources*, 101, 10-26, 2001.
- KENJO, T.; NISHIYA, M.; LaMnO<sub>3</sub> air cathodes containing ZrO<sub>2</sub> electrolyte for high temperature solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 57, 295-302, 1992
- KIM, J.-D.; KIM, G.-D.; MOON, J.-W.; PARK, Y.-I.; LEE, W.-H.; KOBAYASHI, K.; NAGAI, M.; KIM, C.-E.; Characterization of LSM-YSZ composite electrode by ac impedance spectroscopy, *Solid state Ionics*, 143, 379-389, 2001.
- KIM, J.S.; PYUN, S.I.; A review of Ac- impedance models for the analysis of oxygen reduction reaction on the porous cathode electrode

- for solid oxide fuel cell, *Journal of the Korean Electrochemical Society*, 8, 106-114, 2005.
- KRÖGER, F. A., VINK, H. J. , in *Solid State Physics*, v. 3, eds.: SEITZ, F., TURNBULL, D., Academic Press, New York, 307, 1956.
  - KOZHUKHAROV, V.; BRASHKOVA, N.; IVANOVA, M.; CARDA, J.; MACHKOVA, M.; *Ceramic materials for SOFCs : current status*, *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y vidrio*, 41, 471-480, 2002.
  - LA O'G.J.; YILDIZ, B; McEUEEN, S.; SHAO-HORN, Y.; probing oxygen reduction reaction kinetics of Sr-doped LaMnO<sub>3</sub> supported on Y2O3-stabilized ZrO<sub>2</sub>, *Journal of the Electrochemical Society*, 154, B427-B438, 2007.
  - LARSON, A.C., VON DREELE, R.B., *General Structure Analysis System – GSAS*, Los Alamos National Laboratory, copyright© 1985-2004, The Regents of the University of California, 2001, version 1.74.
  - LASCALEA, G.E., LAMAS, D.G., DJURADO, E., CABANILLAS, E.D., WALSÖE DE RECA, N.E., Comparative study of nanocrystalline Zr<sub>0.85</sub>Ce<sub>0.15</sub>O<sub>2</sub> powders synthesised by spray-pyrolysis and gel-combustion methods, *Materials Research Bulletin*, 40, 2029-2038, 2005.
  - LEE, Y. L.N; Perovskitas substituidas La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3-δ</sub> (Ln = La, Nd; A' = K, Sr): síntesis por vías convencionales, propiedades catalíticas y de magnetotransporte, Tesis Doctoral, Universidad Central de Venezuela, Venezuela, 1997.
  - LEE, B.K.; LEE, J.Y.; JUNG, H.Y.; LEE, J.H.; HWANG, J.H.; Monitoring of the LSM/YSZ interface in SOFCs using limited-contact geometry in impedance spectroscopy, *Solid State Ionics*, no prelo.
  - LI, Y.; KILNER, J.A.; CAROLAN, M.F.; Electrical properties and oxygen diffusion in yttria-stabilised zirconia (YSZ)-La<sub>0,80</sub>Sr<sub>0,20</sub>MnO<sub>3±δ</sub> (LSM) composite, *Solid State Ionics*, 176, 937-943 , 2005.
  - LOPES-STEBA, S., DIAS, M. e MOYA, J. S., *Composites science and technology*, Elsevier, v. 67, 2303-2305, 2007.

- MAGALHÃES, F.; Síntese e caracterização de óxidos de ferro e compósito para aplicações no tratamento de efluentes aquosos, tese de doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, 2008.
- MANNHEIMER, W. A., Microscopia dos materiais uma introdução, Sociedade Brasileira de Microscopia e microanálise, Rio de Janeiro, 2002.
- M. PEHNT; Life cycle assessment of fuel cell components. In: V. Wolf, L. Arnold and A.G. Hubert, Editors, Handbook of Fuel Cells—Fundamentals, Technology and Applications, Wiley, Chichester, 2003.
- MINH, N. Q.; Solid oxide fuel cell technology- features and applications, Solid State Ionics, 174, 271-277, 2004.
- NAGAMOTO, H.; CAI, Z. H.; Thin membrane prepare don porous cathode disk, Proc. Electrochemical Society, 99, 163-171, 1999.
- OSLASHTERGÅRD, M. J. L.; CLAUSEN, C.; BAGGER, C.; MOGENSEN, M.; Manganite-zirconia composite cathodes for SOFC: Influence of structure and composition, Electrochimica Acta, 40, 1971-1981, 1995.
- PATRAKEEV, M. V.; LEONIDOV, L. A.; KOZHEVNIKOV, V. L.; POEPELMEIER, K. R.; *p*- Type electron transport in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  at high temperatures, Journal of Solid State Chemistry, 178, 921-927, 2005.
- PETIJEAN, M.; CABOCHE, G.; SIEBERT, E.; DESSEMOND, L.; DUFOUR, L. C.;  $(\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20})(\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_{3\pm\delta}$  oxides for ITSOFC cathodes materials? Electrical and ionic transport properties, Journal of the European Society, 25, 2651-2654, 2005.
- ROUTEREAU, D., VIRICELLE, J.-P., PIJOLAT, C., CAILLOL, N., PIJOLAT, M., Development of a planar SOFC device using screen-printing technology, Journal of the European Ceramic Society, 25, 2633-2336, 2005.
- SCHNEIDER, L.C.R.; MARTIN, C.L.; BULTEL, Y.; BOUVARD, D.; SIEBERT, E.; Discrete modeling of the electrochemical performance of SOFC electrodes, Scripta Materialia, 55, 425-428, 2006
- SCHRAMM, G., *Reologia e reometria*, Artliber editora, 2ª edição, 2006.

- SINGHAL, S.C., KENDALL, K., High temperature Solid Oxide Fuel Cells, Fundamentals, Design and application, Elsevier Inc, New York, USA, 2003.
- SKINNER, S. J; Recent advances in perovskite type materials for oxide fuel cell cathodes, International Journal of inorganic materials, 3, 113-121, 2001.
- SONG, H.S.; KIM, W.H.; HYUN, S.H.; MOON, J.; KIM, J.; LEE, H.W.; Effect of starting particulate materials on microstructure and cathodic performance of nanoporous LSM-YSZ composite cathodes, Journal of Power Sources, 167, 258-264, 2007.
- SPACIL, H. S., "Electrical device including nickel-containing stabilized zirconia electrode", US Patent 3,558,360, 1970.
- SPEYER, R.F., Thermal Analysis of Materials. Ed. M. Dekker, N.Y., 1994.
- SRDIĆ, V.V.; OMORJAN, R. P.; SEYDEL, J.; Electrochemical performances of (La, Sr)CoO<sub>3</sub> cathodes for zirconia-based solid oxide fuel cells, Materials Science and Engineering B, 116, 119-129, 2005.
- STEELE, H., HEIZEL, A., Materials for fuel cell technologies, Nature, 414, 345-352, 2001.
- STÖVER, D., BUCHKREMER, H. P., UHLENBRUCK, S., Processing and properties of the ceramic conductive multilayer device solid oxide fuel cell (SOFC), Ceramics International, 30, 1107-1113, 2004.
- SUZUKI, T.; AWANO, M.; JASINSKI, P.; PETROVSKY, V.; ANDERSON, H.U.; Composite (La, Sr)MnO<sub>3</sub>-YSZ cathode for SOFC, Solide state Ionics, 177, 2071- 2074, 2006.
- TAI, L. W.; NASHRALLAH, M. M.; ANDRESON, H. U.; SPARLIN, D. M.; SEHLIN, S. R.; Structure and electrical properties of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3</sub>. Part 1. The system La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3</sub>, Solid State Ionics, 76, 259-271, 1995
- TSAI, T.; BARNETT, S.; Effect of LSM –YSZ cathode on thin – electrolyte solid oxide fuel cell performance, Solid State Ionics, 93, 207-217, 1997.
- TSOGA, A., NAOUMIDIS, A., JUNGEN, W., STÖVER, D., Processing and characterisation of fine crystalline ceria gadolinia–yttria stabilized

- zirconia powders, *Journal of the European Ceramic Society*, 19, 907-912, 1999.
- TOUATI, A., HAMMOU, A., Determination of the exchange current in the SOFC composite cathode, *Ionics*, 12, 339-341, 2006.
  - VAN HERLE, J.; IHRINGER, R.; VASQUEZ CAVIERES, R.; CONSTANTIN, L.; BUCHELI, O.; Anode supported solid oxide fuel cells with screen printed cathodes, *Journal of European Ceramics Society*, 21, 1855-1859, 2001.
  - VIEIRA, F., Utilização de Adsorção gasosa na caracterização de materiais Particulados e porosos, Dissertação de Mestrado, REDEMAT, 144, Belo Horizonte, Brasil, 2000.
  - VOORHOEVE, R. J. H.; REMEIKA, J. P.; TRIMBLE, L. E.; COOPER, A. S.; DISALVO, F. J.; GALLAGHER, P. K.; Perovskite-like  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  and related compounds: Solid state chemistry and the catalysis of the reduction of NO by CO and  $\text{H}_2$ , *Journal of Solid State Chemistry*, 14, 395-406, 1975.
  - WANG, S.; JIANG, Y.; ZHANG, Y.; YAN, J.; LI, W.; Promoting effect of YSZ on the electrochemical performance of YSZ+LSM composite electrodes, *Solid State Ionics*, 113-115, 291-303, 1998.
  - WANG, W.; JIANG, S.P., A mechanistic study on the activation process of (La,Sr) $\text{MnO}_3$  electrodes of solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 177, 1361-1369, 2006.
  - WILL, J.; MITTERDORFER, A.; KLEINLOGEL, C.; PEREDNIS, D.; GAUCKLER, L.J.; Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 131, 79-96, 2000.
  - WINCEWICZ, K. C.; COOPER, J.S.; Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives, *Journal of Power Sources*, 140, 280-296, 2005.
  - YAMAHARA, K.; SHOLKLAPPER, T.Z.; JACOBSON, C.P.; VISCO, S. J.; DE JONGHE, L. C.; Ionic conductivity of stabilized zirconia networks in composite SOFC electrodes, *Solid state Ionics*, 176, 1359-1364, 2005.

- YANG, C.-C.T.; WEI, W.-C.; ROOSEN, A.; Electrical conductivity and microstructures of  $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  – 8% yttria-stabilized zirconia, *Materials Chemistry and Physics*, 81, 134-142, 2003.
- YOON, S.; HAN, J.; NAM, S.; LIM, T.; OH, I.; HONG, S.; YOO, Y.; LIM, H.; Performance of anode supported solid oxide fuel cell with  $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$  cathode modified by sol–gel coating technique, *Journal of Power Sources*, 106, 160-166, 2002.
- ZHEN, Y.D.; JIANG, S.P.; Transition behavior for  $\text{O}_2$  reduction reaction on (La, Sr) $\text{MnO}_3$ /YSZ composite cathodes of Solid oxide fuel cells, *Journal of the Electrochemical Society*, 153, A2245-A2254, 2006.

### Endereços de sites

- <<http://www.annso.freesurf.fr>>, consulta: em 15/02/2006
- Les piles à haute température SOFC , état de l'art et perspectives <<http://www.cea.fr/fr/Publications/clefs44/clefs4453.html>> consulta em: 09/10/2006.
- QUANTIKOV IMAGE ANALYSER. 1992-2004. Lucio Carlos Martins Pinto: Disponível em [www.geocities.com/quantikov](http://www.geocities.com/quantikov), consulta em: 29/11/2006.

## Anexo I

### Difusão (gasosa ou iônica) em um catodo poroso

A reação de redução do oxigênio, nos catodo porosos, envolve as seguintes etapas:

- adsorção dissociativa do oxigênio na superfície do eletrodo,
- difusão do oxigênio (gasosa ou iônica),
- transferência de carga nos TPB (ponto de contato triplo).

As reações de transferência de carga nas interfaces eletrodo/gás e eletrodo/ eletrólito são mais rápidas que o processo de difusão, por esta razão, na maioria das vezes, este se torna uma etapa limitante.

Para representar fisicamente o processo de difusão do oxigênio no catodo foi introduzido o modelo de impedância de Warburg (W) (Eq.VI.1).

$$Z = \frac{R \tanh[(j.T.\omega)]^P}{(j.T.\omega)^P} \quad \text{Eq. VI.1}$$

Onde R corresponde á resistência de Warburg, T é a constante de tempo relacionada com o coeficiente e comprimento de difusão. P é o expoente usado para descrever o tipo de impedância. A equação VI.1 é obtida a partir da equação de difusão de Fick (KIM, PYUN, 2005).

De acordo com a equação VI.1, o diagrama de impedância de Warburg é representado por uma reta com inclinação de 45° (altas freqüências) e um semicírculo (baixas freqüências), Fig. 1.

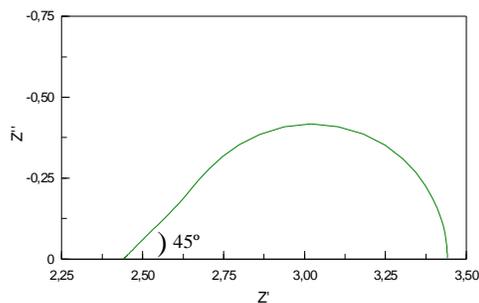


Fig.1 Diagrama de impedância de Warburg.

Quando a reação de adsorção superficial do oxigênio é lenta esta pode se tornar uma etapa limitante junto ao processo de difusão. A associação desses dois processos é representada pela impedância de Gerischer (Ge), Eq. V.7.

$$Z(\omega) = \frac{1}{Y_0 \sqrt{k + j\omega}} \quad \text{Eq.V.7}$$

Onde  $k$  representa a cinética de transferência do oxigênio com o LSM na reação de adsorção e o  $Y_0$  representa a admitância difusiva na reação de difusão.

A equação V.7 é obtida a partir da equação de difusão modificada de Fick, onde é levada em conta a reação de adsorção superficial do oxigênio (KIM, PYUN, 2005).

A Fig. 3 mostra a discrepância entre a impedância de Warburg e a impedância de Gerischer. Em altas freqüências, em ambos os casos é observado o processo de difusão representado pela inclinação de  $45^\circ$ . Em baixas freqüências o diagrama de Gerischer é mais rebaixado, de acordo com a literatura (KIM, PYUN, 2005; ADLER et al., 1996) esta discrepância está associada a uma reação eletroquímica adicional, neste caso a adsorção do oxigênio na superfície do catodo.

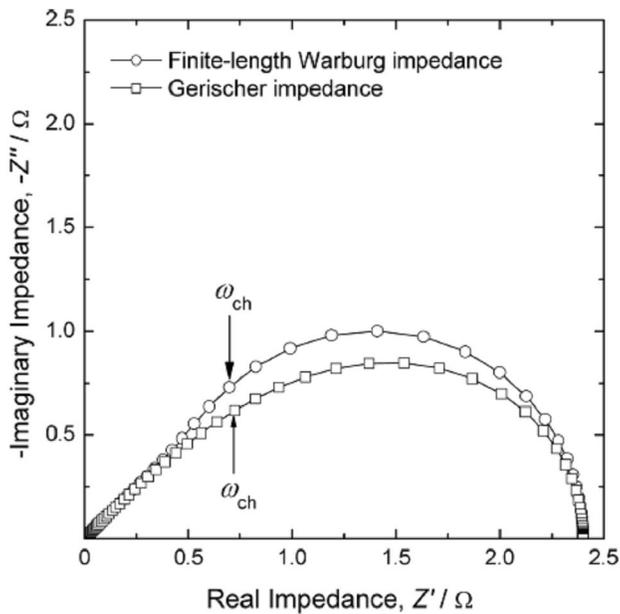


Fig.3 Diagrama de impedância de Warburg e de Gerischer (KIM, PYUN, 2005).

## **Anexo II**

### **Artigos publicados**

# Electrical study of cathodic activation and relaxation of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$

Rose-Marie Belardi · Jonathan Deseure ·  
Márcia Caldeira Brant · Tulio Matencio ·  
Rosana Zacarias Domingues

Received: 1 April 2008 / Revised: 12 June 2008 / Accepted: 25 July 2008  
© Springer-Verlag 2008

**Abstract** The effect of cathodic activation of sprayed  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  (LSM) films has been studied by electrochemical spectroscopy impedance (EIS). LSM powder was prepared by a citrate route and X-ray diffraction analyses show a complete LSM crystallization without  $\text{La}_2\text{O}_3$  or  $\text{La}(\text{OH})_3$  as side products. Porosity and grain size estimated from scanning electronic microscopy gave values of 33% and 100 nm, respectively. EIS measurement was performed on a Pt/yttria-stabilized zirconia/LSM cell before and after a cathodic current load ( $300 \text{ mA/cm}^2$ ) on LSM electrode. The relaxation process, which is time-dependent, has been investigated. A drastic decrease of the electrode resistance was noticed just after applying the cathodic current, but after 9 h at optimized valence configuration in air at  $850^\circ\text{C}$ , the recorded polarization resistance gradually enhanced until it almost reached the initial value. The resulting diagrams have been fitted using a Gerischer associated with a resistor and constant phase elements. This simple method has permitted us to observe that only the electrode interfaces are modified by a cathodic activation and the microstructure remains nearly constant.

**Keywords** LSM · Cathodic activation · Impedance spectroscopy

R.-M. Belardi (✉) · M. C. Brant · T. Matencio · R. Z. Domingues  
Laboratório de Materiais e Pilhas a Combustível (LaMPaC),  
Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, UFMG,  
Av. Antônio Carlos, 6627, Pampulha,  
Belo Horizonte-MG, Brazil  
e-mail: roselbelardi@yahoo.com.br

J. Deseure  
Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie  
des Materiaux et des interfaces (LEPMI), CNRS,  
1130 Rue de la Piscine,  
38402 Saint Martin d'Hères, France

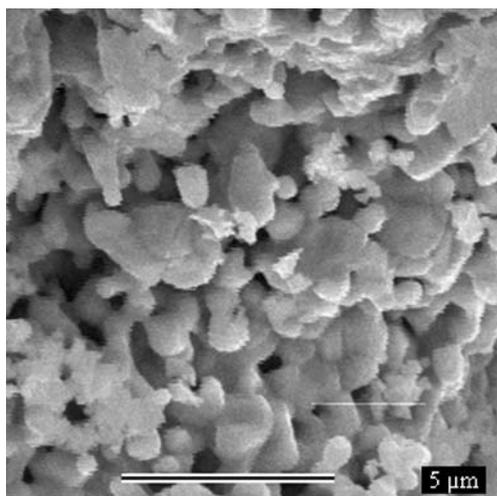
## Introduction

Decreasing the operating temperature of solid oxide fuel cells (SOFCs) down to  $800^\circ\text{C}$  requires the minimization of both electrodes polarization resistances, and especially the cathode one. One way to improve the SOFC cathodic performance is to optimize its microstructure [1, 2]. The interest on  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  (LSM) cathode microstructure has been emphasized in the literature [1–5]. The improvement of electrochemical performances has been attributed to decreasing grain sizes until about  $5 \mu\text{m}$ , which allows spreading and growing of active sites at the electrolyte/electrode interface [1, 6]. This design modification is suitable for SOFC intermediate operating temperature. Thus, a low sintering temperature should be intended to take advantage of desirable features, such as small grain diameters [5, 7].

Another way to improve LSM cathode performance is by applying a cathodic current [8]. Many schemes have been suggested to explain this phenomenon. One of the reasons is related to the reduction of the lattice and interstitial manganese with the concomitant generation of oxygen vacancies on the LSM electrode surface. Oxygen vacancies improve active sites on the LSM surface and promote the dissociative adsorption and diffusion of oxygen on the electrode surface [9–11].

Nevertheless, the LSM cathodic activation is relaxed at open circuit voltage. According to Wang and Jiang [11], the cathodic activation involves a segregation of SrO superficial species that are incorporated into the LSM lattice with a concomitant removal of cation vacancies.

Thus, the deactivation route under open circuit conditions requires a consumption of oxygen vacancies, with a formation of cation vacancy that causes the re-segregation of SrO on LSM surface. This relaxation process is gradual and enhances the polarization resistance of the cathode [11].



**Fig. 1** SEM image of the LSM cathode surface sintered at 1,100 °C in air

The aim of this work is to propose a simple method to follow the relaxation process of LSM after cathodic polarization. The relaxation time dependence has been investigated by electrochemical spectroscopy impedance (EIS) measurements. Indeed, the proposed model is valuable to emphasize the modification of LSM. Our approach combines a simple cell electrode arrangement (two electrodes) and a basic phenomenological model. From this approach, it is possible to describe easily the relaxation process.

### Experimental description

LSM powder has been prepared from a citrate route by mixing hexahydrated nitrate salt of La, Sr, and acetate manganese with a molar ratio of 8:2:10 with addition of citric acid solution. This solution has been stirred at 70 °C and gel precursor has been charred at 200 °C followed by

step calcination for 4 h at 1,200 °C in air. X-ray diffraction performed on a diffractometer (RIGAKU Geigerflex-3034), in the  $2\theta$  range of 10–80° using a  $\text{CuK}\alpha$  radiation, shows a complete LSM crystallization. Only a perovskite phase was observed without  $\text{La}_2\text{O}_3$  or  $\text{La}(\text{OH})_3$  trace.

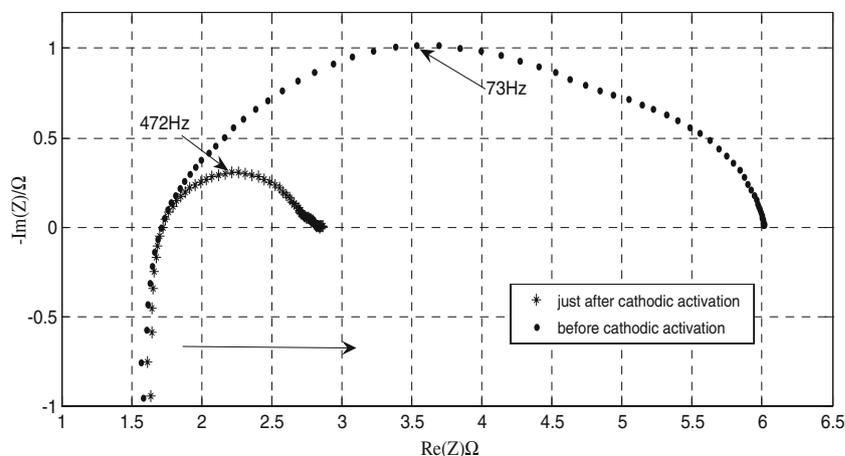
Subsequently, 30 wt.% of LSM powder was mixed to an organic binder (polymethylmethacrylate) and a solvent (polythilenglycol). The LSM slurry was ball-milled for 24 h. This LSM mixture was sprayed onto a 1-mm yttria-stabilized zirconia (YSZ) electrolyte pellet (TZ-8Y, Tosoh, Tokyo, Japan), and then the sample was sintered at 1,150 °C for 6 h.

The microstructure of the YSZ film has been obtained using a scanning electron microscope (SEM) JEOL JXA-8900RL. The surface of LSM film presents a homogeneous and uniform aspect (Fig. 1). Quantikov image analyzer [12] of SEM images enabled estimating the film porosity and the grain size. Indeed, the average grain size and the porosity have been computed, respectively, equal to 100 nm and 33%. The total thickness of the electrode film is close to 98  $\mu\text{m}$  and the electrode area is equal to 2.86  $\text{cm}^2$ .

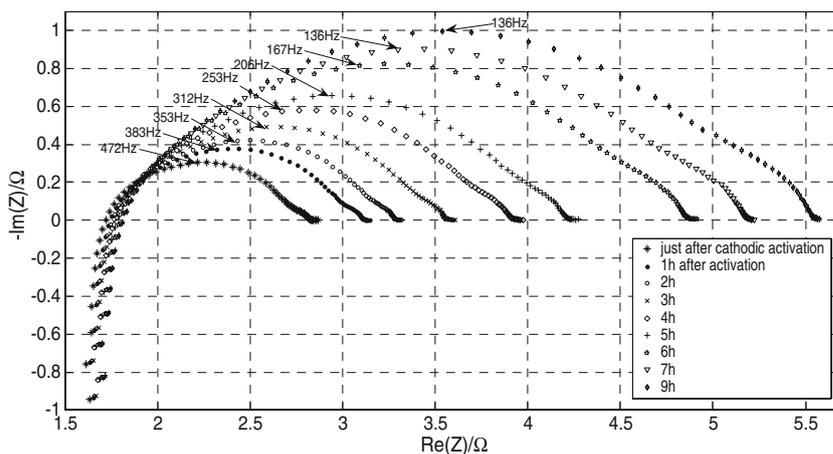
For electrical measurements, LSM cathode is covered by platinum paste to ensure an adequate current collection. The counter electrode was placed at the opposite side of the LSM working electrode and their areas are similar. The counter electrode was painted with platinum. Thus, the electrical measurements were performed with a two-electrode configuration (i.e., counter and reference electrodes are connected together). This arrangement will be discussed in the following section. The LSM cathode is polarized at 850 °C, with a constant cathodic current equal to 300  $\text{mA cm}^{-2}$  for 120 min in air. The EIS experiments have been achieved at open circuit voltage.

These experiments are performed using an AutoLab PG STAT 30 with Fra 2 module for impedance measurements. The frequency range of this study is from 0.1 Hz to 100 kHz and the applied signal amplitude is 10 mV. The

**Fig. 2** Impedance diagrams of the LSM–YSZ–Pt cell at OCV, in air atmosphere at 850 °C before and after a 300- $\text{mA cm}^{-2}$  activation treatment. The *arrow* indicates decreasing frequencies



**Fig. 3** Impedance diagrams of the LSM–YSZ–Pt cell at OCV, in air atmosphere at 850 °C



EIS measurement was carried as a function of time between the end of cathodic activation ( $t=0$  and 9 h).

**Results**

Figure 2 shows EIS behavior before and just after current load. The resistance polarization magnitude decreases significantly after the cathodic treatment of LSM, although the shape of impedance spectra stays similar. It can be noted that several capacitive contributions are involved on a.c. responses. The two-electrode arrangement does not permit neglecting the platinum/YSZ contribution. Nevertheless, the platinum/YSZ interface has been mostly investigated by d.c. and a.c. methods [13–16]. Jacobsen et al. [13] have shown that an anodic activation–deactivation process at the Pt/YSZ interface is fast and restricted. Moreover, under air atmosphere, the impedance spectra of the Pt/YSZ interface at OCV presents commonly only one capacitive contribution, which corresponds to constant phase element in parallel with a resistance [14, 15]. However, even if the results of Pt/YSZ are not presented

in this study, according to Jacobsen et al. [13], platinum cathodic or anodic activation and their related relaxations have very low magnitude. The aim of this work is to track the LSM relaxation.

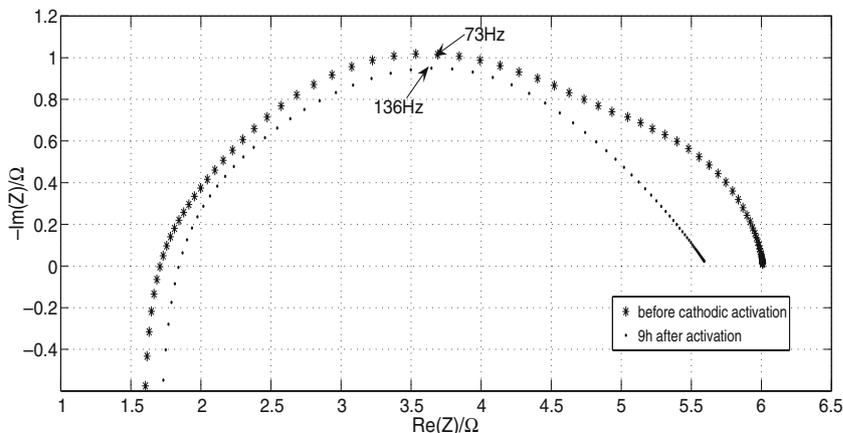
Thus, the decreasing polarization resistance (Fig. 2) is evidence for the activation effect on the LSM electrodes. In addition, the multiple capacitive contributions involve predominantly the YSZ–LSM oxygen process.

Figure 3 shows the electrode resistance variation as a function of time activation. The resistance increases gradually and the shape of impedance spectra remains nearly similar. This behavior highlights a modification of the LSM–YSZ interface performance without modification of the oxygen reduction–electrochemical process.

Figure 4 compares the impedance diagrams 9 h after cathodic activation with that obtained before the activation test. The polarization resistance rises until it reaches the initial value before the cathodic treatment. Those results emphasize that the electrochemical process that occurs during the polarization is reversible.

LSM electrode is an electronic and porous conductor where the oxygen reduction reaction occurs predominantly

**Fig. 4** Impedance diagrams of the LSM–YSZ–Pt cell at OCV, in air atmosphere at 850 °C before activation and after a 9-h relaxation process



at the three-phase boundaries (TPBs). Chen et al. [17] have suggested that oxygen exchange takes place at the TPBs and at the surface of LSM. Complex mechanisms are involved at LSM cathode, such as adsorption and exchange between oxygen lattice of LSM bulk and gaseous oxygen. Indeed, the electrical performance of these cathodes could be controlled by exchange on the LSM surface and oxygen access along the electrode surface toward TPBs. In the next section, a simple modeling will be proposed to monitor the electrical behavior of LSM interfaces with focus on the relaxation process. The oxygen exchange model is not considered.

**Discussion**

This section presents an approach to analyze the relaxation of LSM after cathodic activation. Adler [18] has demonstrated that, for a mixed (ionic and electronic) conductor material, the impedance diagrams could be analyzed as follows:

$$Z = R_{\text{electrolyte}} + Z_{\text{interfaces}} + Z_{\text{chem}} \tag{1}$$

where  $R_{\text{electrolyte}}$  is the electrolyte resistance and  $Z_{\text{interfaces}}$  is the impedance of the electron-transfer and ion-transfer processes at the current collector/electrode and electrode/electrolyte interfaces respectively.  $Z_{\text{chem}}$  is the contribution of noncharge transfer processes such as oxygen surface exchange, solid state diffusion, adsorbed oxygen, or gas-phase diffusion through the electrode. The  $Z_{\text{interfaces}}$  contribution represents Pt/YSZ [14, 15] and LSM/YSZ interfaces. Although, from this study, it is not possible to determine the values of LSM intrinsic parameters, it describes significant aspects of the LSM relaxation process.

LSM is, foremost, an electronic conductor, even though many authors have demonstrated that oxygen is exchanged at the LSM surface. Our model (Fig. 5) takes into account the resistance of the electrolyte, the inductance of cables, the impedance of electrolyte/electrode interfaces, and the cathode/gas interface and uses the Gerischer-type impedance to describe the electrical results. Adler has observed [19] that the impedance spectra of a mixed porous cathode could be described by using this approach. The general expression for the Gerischer type impedance is given by:

$$Z(\omega) = \frac{1}{Y_0\sqrt{k + j\omega}} \tag{2}$$

where  $k$  represents the kinetic exchange rate of oxygen with LSM and  $Y_0$  is the diffusive admittance. The Gerischer impedance is used in series with electric, ionic, and interface impedances. A constant phase element (CPE) in parallel with a resistance (R2) has been selected to describe

electrolyte/electrode interfaces (TPBs) [15]. CPE is used in a model in place of a capacitor to compensate for nonhomogeneity in the system. When a CPE is placed in parallel to a resistor, a Cole-Element (depressed semicircle) is produced. CPE element is defined by two parameters,  $n$  and  $T$ . On the other hand, an additional parameter could be used to express the CPE element; while the  $T$  value is outside the exponent,  $Q$  is inside the exponent. Thus,  $Q$  and  $T$  parameters may be translated using the following equation:

$$T = Q^n \tag{3}$$

So, the mathematical CPE expression becomes:

$$Z(\omega) = Q^{-1}(j.\omega)^{-n} \tag{4}$$

If  $n$  equals 1,  $Q$  becomes equal to capacitance.  $Q$  is a constant with dimension  $\text{Fs}^{n-1}$  and  $0 < n < 1$ .

The general equation for this equivalent circuit is given by:

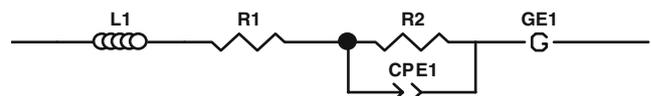
$$Z_{\text{interface}} = \frac{R2}{R2(Qj\omega)^n + 1} \tag{5}$$

Figure 5 gives the impedance model used to fit IES measurements.

In the present model, L1 is the inductance of cables; R1 is the electrolyte resistance, which involves high frequencies response; R2 represents the interface resistance; CPE1 is a constant phase element; and GE1 is the Gerischer element, which is associated with low-frequency behavior. It is noted that the cathodic activation does not affect the electrolyte resistance (R1) and cable inductance (L1). In our approach, several assumptions have been taken into account:

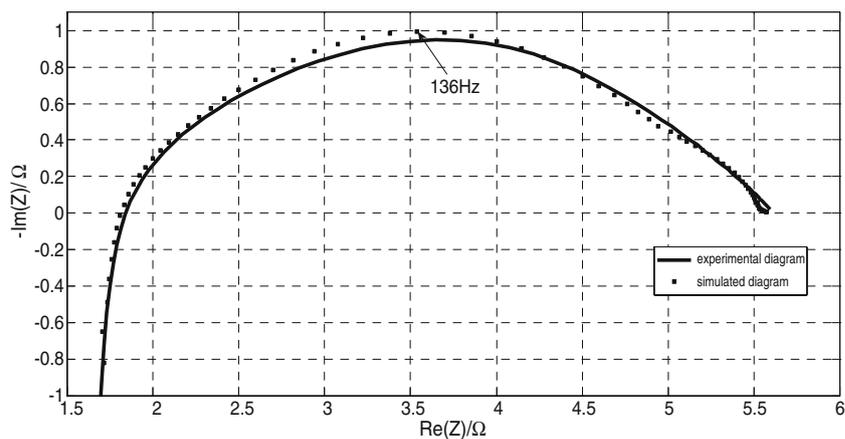
- Of course, the impedance of Pt/YSZ interface is present in the whole impedance. The CPE element is proposed in the equivalent circuit; it also represents LSM/YSZ and Pt/YSZ interfaces. Both contributions in the recorded experimental data are not dissociated, but Pt/YSZ interface is in steady state and the polarization treatment has a negligible effect at this interface. So, the changing magnitudes of this element are due undoubtedly to the LSM evolution.
- The microstructure of electrodes is not altered.

Therefore, L1 and R1 parameters have been estimated individually of the other elements of the model.



**Fig. 5** Equivalent circuit used to simulate the LSM-YSZ-Pt cell at OCV, in air atmosphere at 850 °C

**Fig. 6** Impedance diagram of the LSM–YSZ–Pt cell at OCV, in air atmosphere at 850 °C 9 h after cathodic activation of LSM electrode



Thus, mathematic optimization is improved when the overall model is used. We have observed that  $n$  and  $Y_0$  had minor time dependence. According to our assumptions, the diffusive admittance could not shift due to the stability of electrode microstructures; also, the charge space does not change. Consequently,  $n$  is set to 0.5 and  $Y_0$  is fixed to an input value of  $0.064 \Omega^{-1} \text{s}^{-1/2}$  during the fitting process. We have observed a good agreement between our modeling and the experimental impedance diagrams. Figure 6 highlights this good agreement: for overall computations, the maximal relative error is below 10%.

The fitted parameters are gathered in Table 1. The first remark concerns  $R_2$  and  $k$  parameters:  $R_2$  is divided by a factor close to 4 and  $k$  rises strongly after activation.  $R_2$  resistance is related to the contact region between the LSM electrode and YSZ electrolyte surface, and cathodic current could be responsible for the improvement of the TPB area. Indeed, cathodic activation promotes the charge transfer between the electrode and the electrolyte. Moreover, cathodic polarization has also affected the Gerischer kinetic parameter; this one is associated to the oxygen exchange at the gas/cathode interface.

As can be noted in Table 1, charge transfer and oxygen exchange parameters ( $R_2$  and  $k$ ) are improved when a cathodic current is applied. This improvement is due to a promoting of  $\text{O}_2$  adsorption and reduction.

According to the literature [17], cathodic polarization leads to microstructural and morphological variations. In this study, the microstructure of our LSM material is not affected by the cathodic treatment since the diffusion admittance element  $Y_0$  is constant after the activation and all throughout the experiment. This result suggests that the increasing performance of the cell is only due to an enhancement of the LSM/gas and LSM/YSZ interfaces.

Manganese ions at the LSM lattice and interstitial sites are reduced with the concomitant oxygen vacancies generation under a cathodic activation. These oxygen vacancies increase active site amount on the LSM surface, improving the dissociative adsorption and diffusion of adsorbed oxygen [11].

Moreover, during the relaxation process, polarization resistance increases gradually until it almost reaches the initial value. Consequently, in the case of changing microstructure, this process would never be reversible.

**Table 1** Fitted parameters of LSM–YSZ–Pt cell at OCV, in air atmosphere at 850 °C, before and after the cathodic activation and during the relaxation process

	L1 (H)	R1 ( $\Omega$ )	R2 ( $\Omega$ )	$T$ ( $\text{F}^{1/n}$ )	$k$ ( $\text{s}^{-1}$ )
Before activation	3.015e-6	1.51	3.844	0.01865	393
Just after activation	2.966e-6	1.54	0.927	0.02092	1900
1 h	2.964e-6	1.55	1.150	0.01761	1359
2 h	2.965e-6	1.55	1.284	0.01643	1155
3 h	2.968e-6	1.56	1.516	0.01530	950
4 h	2.732e-6	1.56	1.823	0.01449	784
5 h	2.744e-6	1.56	2.081	0.01381	671
6 h	2.749e-6	1.57	2.651	0.01285	507
7 h	2.751e-6	1.57	2.937	0.01251	458
9 h	2.752e-6	1.57	3.264	0.01203	400

Our investigation has demonstrated that only the interface parameters ( $k$  and  $R_2$ ) are strongly modified by a current treatment. In addition, during the relaxation process, only those parameters revert to their initial values. According to Wang et al. [11], the activation effect of cathodic polarization is most likely due to the removal of the surface-inhibiting SrO species. Our studies also confirm the observations of Wang and Jiang [11] that the LSM surface involves a critical effect on the oxygen exchange. Moreover, the time dependence of  $k$  and  $R_2$  parameters emphasizes a very slow kinetics (9 h) of relaxation process, which is in agreement with the literature [11], since cations diffusion process and the segregation of SrO onto the LSM surface with the concomitant formation of cation vacancies are slow steps, particularly under open circuit. The approach developed in the present study has allowed distinguishing the phenomena involved during the activation and relaxation process of LSM, even using a two-electrode arrangement. Unfortunately, the  $T$  parameter is not clearly linked on the activation and relaxation processes. The changing value of parameter  $T$  could be associated to cell durability. In our future investigation, it will be important to include a durability study. An arrangement of three electrodes will be used to observe the relationship between capacitance parameters (e.g.,  $T$  parameter) and long test measurements.

## Conclusion

A LSM film has been successfully deposited onto a 1-mm YSZ electrolyte pellet. The influence of cathodic activation on the electrical behavior of Pt-YSZ-LSM cell was studied by impedance spectroscopy by comparing impedance diagrams obtained before and after cathodic polarization for 9 h. A strong decrease of the electrode resistance was noticed just after applying the cathodic current. After a long relaxation time, the electrode resistance increases until it reaches the initial value, showing a reversible process. It has been demonstrated that a two-electrode arrangement was sufficiently suitable to investigate the LSM relaxation process. Indeed, our analyses could not propose a reactional mechanism for the relaxation process.

Nevertheless, it is possible to model impedance spectra using a Gerischer element associated with a CPE element. This approach reaches global parameters where Pt/YSZ contribution cannot be dissociated and the value of surface exchange area of LSM is unknown.

This manuscript is focused on qualitative approach, and the  $k$  and  $R_2$  coefficients are linked to oxygen exchange on LSM interfaces. Thus, the study of varying parameter value ( $k$ ,  $Y_0$ ,  $n$ , and  $R_2$ ) is a simple and useful method to observe the possible modifications at the LSM/YSZ and LSM/O<sub>2</sub> interfaces. These investigations have demonstrated that electrode microstructure is not affected by the LSM cathodic activation and that the activation relaxation process is reversible.

## References

1. Choi JH, Jang JH, Ryu JH, Oh SM (2000) J Power Sources 87:92–100
2. Choi JH, Jang JH, Oh SM (2001) Electrochim Acta 46:867–874
3. Kenjo T, Nishiya M (1992) Solid State Ionics 57:295–302
4. de Souza S, Visco SJ, de Jonghe LC (1997) Solid State Ionics 98:57–61
5. Jørgensen MJ, Primdahl S, Bagger C, Mogensen M (2001) Solid State Ionics 139:1–11
6. Wang S, Jiang Y, Zhang Y, Yan J, Li W (1998) Solid State Ionics 113–115:291–303
7. Piao J, Sun K, Zhang N, Xu S (2008) J Power Sources 175:288–295
8. Jiang SP, Love JG (2003) Solid State Ionics 158:45–53
9. Jiang Y, Wang Y, Yan J, Li W (1998) Electrochem Soc 145:373–378
10. Lee HY, Cho WS, Oh SM, Wiemhöfer HD, Göpel W (1995) J Electrochem Soc 142:2659–2664
11. Wang W, Jiang SP (2006) Solid State Ionics 177:1361–1369
12. Pinto LM (2007) Quantikov easy quantify. <http://www.geocities.com/quantikov>
13. Jacobsen T, Zachau-Christensen B, Bay L, Juhl Jørgensen M (2001) Electrochim Acta 46:1019–1024
14. Mitterdorfer A, Gauckler LJ (1999) Solid State Ionics 117:203–217
15. Baker R, Guindet J, Kleitz M (1997) J Electrochem Soc 144:2427–2432
16. Verkerk MJ, Burgaaf AJ (1983) J Electrochem Soc 130:78–83
17. Chen XJ, Khor KA, Chan SH (2003) J Power Sources 123:17–25
18. Adler SB (1998) Solid State Ionics 111:125–134
19. Adler SB, Lane JA, Steele CH (1996) J Electrochem Soc 143:3554–3564

## **A importância da camada funcional em meia células catódicas para pilhas PaCOS**

Rose-Marie Belardi, Rosana Zacarias Domingues, Tulio Matencio, Márcia Caldeira Brant.

Laboratório de Materiais e Pilhas a Combustível (LaMPaC) – Departamento de Química / Instituto de Ciências Exatas / UFMG

Av. Antônio Carlos, 6627 - Pampulha, Belo Horizonte-MG. CEP: 31270-901

e-mail: [rosembelardi@yahoo.com.br](mailto:rosembelardi@yahoo.com.br), [rosanazd@ufmg.br](mailto:rosanazd@ufmg.br), [tmatencio@ufmg.br](mailto:tmatencio@ufmg.br), [mcbrant@terra.com.br](mailto:mcbrant@terra.com.br)

---

### **RESUMO**

O desempenho das pilhas PaCOS (Pilha a Combustível de Óxido Sólido) é fortemente dependente das resistências de polarização ôhmica e de polarização de concentração, sobretudo no catodo. A presença de uma camada dita funcional entre os materiais de eletrodo e eletrólito tem sido apontada como uma alternativa interessante para a diminuição destas resistências. Neste trabalho, esta alternativa foi testada comparando-se os desempenhos eletroquímicos de duas meia células, uma contendo a camada de catodo funcional e outra, contendo apenas o catodo convencional. A elaboração dos pós-precursores e a descrição do preparo das barbotinas usadas para deposição dos filmes, por aerografia, são descritas. As propriedades eletroquímicas de ambas as pastilhas foram medidas por espectroscopia de impedância e os espectros obtidos foram deconvoluídos. Após tratamento térmico a 750°C por 3 dias foi verificado que a amostra contendo a camada funcional apresentou maior aderência ao eletrólito. As imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas dos filmes após o tratamento térmico mostram um descolamento parcial do filme catódico na amostra sem a camada funcional e corroboram a importância desta camada no desempenho dos filmes.

**Palavras chaves:** MLS, Espectroscopia de impedância, catodo funcional.:

---

## **The importance of the functional layer in SOFC half cathodic cel**

### **ABSTRACT**

The greatest challenge to improve SOCF (Solid Oxide Fuel Cell) development is to decrease polarization and ohmic concentration resistances. For that, a functional cathode layer has been introduced between the electrolyte and the conventional cathode. This functional cathode layer is a composite constituted by the electrolyte and cathode materials, in this case, yttria stabilized zirconia (YSZ) and lanthanum doped strontium (LSM). This layer improves the contact between the cathode and the electrolyte decreasing the ohmic concentration polarization due to the increasing of triple contact points (TPB) in the bulk concentration.

In this work, two half cells were prepared, the first one is constituted by a functional cathode film (50% in weight), and a collecting current layer (LSM) on it, both deposited on a YSZ Tosoh pellet.

The second half cell is composed by a LSM cathode layer deposited on the YSZ Tosoh pellet.

The electric study has been realized by Impedance Spectroscopy varying the temperature from 700 to 900 °C. The two half cells resistance decreased with increasing the temperature, and it has noted that the half cell with the functional cathode layer presented the lowest resistance. After annealing at 750 °C for 3 days, the sample without the functional cathode layer presented additional half circles in IS diagrams characterized as resistances due to the bad electrolyte/ electrode adherence. This phenomenon has been confirmed by Scanning Electron Microscopy (SEM).

**Keywords:** LSM, Impedance Spectroscopy, functional cathode.

---

## 1 INTRODUÇÃO

O desempenho das pilhas a combustível de óxidos sólidos – PaCOS-, pode ser consideravelmente melhorado com a redução das resistências de polarizações ôhmica e de concentração. Grande parte destas polarizações advém dos problemas relacionados aos contatos elétricos, difíceis de serem eficazmente estabelecidos quando dois materiais cerâmicos são conectados fisicamente. No caso de materiais catódicos estes problemas são ainda ressaltados devido a não estabilidade química e eletroquímica do material correntemente usado, a manganita de lantânio dopada com estrôncio, MLS. Trata-se de um material bastante dinâmico que apresenta, durante a operação da pilha e dos ciclos térmicos a que esta é submetida, modificações microestruturais de superfície que podem comprometer a conexão do catodo com o eletrólito. O uso de uma camada conhecida como funcional (CF) constituída de um compósito contendo tanto material de catodo como de eletrólito é uma alternativa interessante, pois atua como um local de transição entre as propriedades eletrônicas e iônicas além de possuir um coeficiente de expansão térmica mais próximo aos dos materiais em contato. Dentre as vantagens oferecidas pela presença da CF somam-se ainda a diminuição da resistência de polarização devida ao aumento dos pontos de contato triplo (PCT), regiões nas quais as fases, gasosa e de transporte iônico e eletrônico, se encontram. Vários são os estudos envolvendo esta camada em pilhas mais tradicionais nas quais a zircônia dopada com ítrio e estabilizada na fase cúbica (ZEI) e o MLS são usados como eletrólito e catodo respectivamente. Nestes casos, os eletrodos compósitos ou CF são formados por mistura de  $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$  (MLS020) e de ZEI que conferem também melhor aderência entre o contato eletrólito/eletrodo, diminuindo o risco de fissuras e quebras do material[1] durante a operação e montagem. Alguns dados da literatura são reportados a seguir.

Alguns pesquisadores observaram que a resistência de polarização do material diminui com o aumento da proporção ZEI/ MLS (em peso)[8]. Adições de ZEI de 40%, em peso, acarretam melhoras no desempenho do catodo devido a boa adesão compósito/eletrólito e a um aumento na concentração dos TPB nesta região [1].

De acordo com a literatura [9], a razão entre o MLS e ZEI do compósito na camada funcional (CF), o tamanho de grão na camada funcional (CF) e na camada coletora de corrente(CCC) são parâmetros importantes e que afetam diretamente a densidade de potência da pilha. A proporção de 50/50 (ZEI/MLS) gera uma maior área de pontos de contato triplo (TPB) desde que os pós de MLS e de ZEI tenham o mesmo tamanho. Tamanhos de grãos maiores na CCC (26  $\mu\text{m}$ ) favorecem uma microestrutura mais “grossa” facilitando a difusão do oxigênio gasoso. Para a CF, tamanhos de grãos menores (0,9  $\mu\text{m}$ ) acarretam uma aumento na quantidade de PCT melhorando significativamente o desempenho da célula. Outro fator importante é o controle das espessuras dessas camadas. A espessura para a CF deve ser acima de 10  $\mu\text{m}$ , pois abaixo deste valor não há percolação iônica e eletrônica suficiente para o material ser um bom condutor mixto. A espessura otimizada está entre 10 e 35  $\mu\text{m}$ , nesta faixa de espessura não há mudanças significativas na atividade eletroquímica da CF. Acima desta espessura, mesmo tendo uma maior quantidade efetiva de PCT, esta não contribui para o aumento do desempenho elétrico do catodo. A espessura da CCC deve estar na faixa de 45 a 50  $\mu\text{m}$ , sendo que abaixo deste valor a corrente coletada não é a máxima relacionada à toda a interface.

Além dos parâmetros morfológicos citados acima, a condutividade efetiva do eletrodo depende da condutividade intrínseca das partículas sólidas, da resistência de transferência de carga, da geometria da zona de contato, aspectos estes relacionados às características químicas dos materiais empregados e dos processos de deposição empregados na elaboração dos filmes.

O tema principal abordado neste artigo é a influência da camada funcional no desempenho eletroquímico de meia-células catódicas com composições similares às dos protótipos já existentes e em fase de testes em várias instituições estrangeiras. Duas meia-células foram construídas para este propósito, uma composta de apenas um eletrodo com uma camada de MLS (CCC) e outra constituída de duas camadas eletródicas, uma camada adicional (CF) e outra de MLS (CCC). A caracterização elétrica destes dois eletrodos foi feita por Espectroscopia de Impedância e os resultados obtidos são comparados.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Materiais

As amostras usadas neste trabalho foram preparadas a partir de reagentes com grau de pureza PA com procedência e teores listados na tabela 1.

**Tabela 1:** Reagentes utilizados na síntese do pó de MLS e das barbotinas

Reagentes	Marca	Fórmula	Teor / %
ácido cítrico P.A	Vetec	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	99,5
nitrito de estrôncio P.A	Vetec	$Sr(NO_3)_2$	99,0
acetato de manganês P.A	Vetec	$C_4H_6MnO_4 \cdot 4H_2O$	99,0
nitrito de lantânio P.A hexahidratado	Vetec	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99,0
PVA (álcool polivinílico)	Aldrich	$[CH_2CH(OH)]_n$ 89.000-98.000	99% hidrolizado
Óleo de peixe Mehaden	Sigma	—————	—————
Etilenoglicol	Sinth	$HOCH_2-CH_2OH$	99%
Polimetilmetacrilato (PMMA)	ISP Technology INC	$-(CH_2C(CH_3)(CO_2CH_3))_n-$	—————
PVA (álcool polivinílico)	Aldrich	$[CH_2CH(OH)]_n$ 89.000-98.000	99% hidrolizado

## 2.2 Preparo do pó de MLS

Os pós de  $La_{0,80}Sr_{0,20}MnO_3$  (MLS020) foram preparados segundo a rota de citratos amorfos [10]. Em resumo, uma solução aquosa contendo os sais, especificados na tabela 1, dos íons La, Sr e Mn, na proporção de 8: 2: 10 e outra solução de ácido cítrico na proporção de 1,2 vezes (em mol) em relação ao conteúdo de lantânio foram preparadas e em seguida misturadas. A solução resultante foi agitada a temperatura ambiente por um período de três horas. Posteriormente, a temperatura foi elevada para cerca de 70 °C sob agitação até formação de uma resina amarelada que foi seca na estufa por mais cinco horas a 200 °C, até formar um pó marrom. Em seguida, foi feita a calcinação a 1200°C durante 4 horas, em ar [10].

## 2.3 Preparo do pó de compósito

O compósito foi elaborado a partir de uma mistura física do pó de MLS, preparado segundo procedimento anterior, e o pó de  $Zr_{0,84}Y_{0,16}O_{1,92}$  (ZEI), cuja síntese está descrita em trabalhos anteriores [11], numa proporção de 50% em massa.

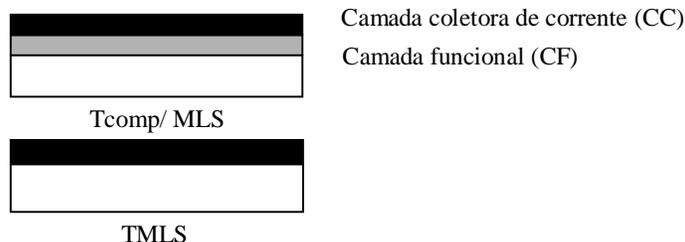
## 2.4 Preparo de barbotinas de MLS e MLS/ZEI.

As barbotinas usadas neste trabalho são constituídas dos pós (MLS e MLS/ZEI) e de ligantes e dispersantes orgânicos. O procedimento consiste em adicionar óleo de peixe e etilenoglicol ao pó da barbotina (MLS ou MLS/ZEI) numa razão mássica de 1,5 em um recipiente de teflon e agitar a suspensão formada em um moinho de bolas durante 24 horas. Em seguida o ligante, polimetilmetacrilato, foi adicionado (1% p/p) e a mistura foi novamente agitada, peneirada e testada quanto à estabilidade física.

## 2.5 Deposição das barbotinas por aerografia

Os filmes de MLS e compósito foram depositados sobre pastilhas de zircônia comerciais (9 mol% ZEI-TOSOH Japão) via aerografia (Aeromax, modelo AE-10) equipado com um bico atomizador. As deposições foram realizadas á temperatura ambiente e em seguida, os filmes obtidos foram sinterizados a 1150°C por 6 horas com uma taxa de aquecimento de 2°C/min.

A primeira pastilha, denominada de TMLS, consiste em uma camada de MLS sobre uma pastilha de ZEI, a segunda denominada, Tcomp/MLS, possui uma camada de MLS puro sobre uma camada de compósito, ambas depositadas no eletrólito comercial. A figura 1 ilustra as duas pastilhas obtidas.



**Figura 1:** Esquema das pastilhas TMLS e Tcomp/MLS

O diâmetro das pastilhas é aproximadamente 20 mm e a espessura das camadas estão dadas na tabela 2.

**Tabela 2:** Espessura dos filmes de TMLS e Tcomp/MLS obtidos por aerografia.

	TMLS	Tcomp/MLS
Espessura do filme compósito / $\mu\text{m}$	-----	33
Espessura do filme MLS / $\mu\text{m}$	98	61

As espessuras da CF e da CC do Tcomp/MLS foram escolhidas de acordo com os valores otimizados da literatura [9] e a espessura do TMLS foi padronizada em relação ao Tcomp/MLS para uma espessura total de aproximadamente 100 $\mu\text{m}$ .

## 2.6 Caracterização das amostras

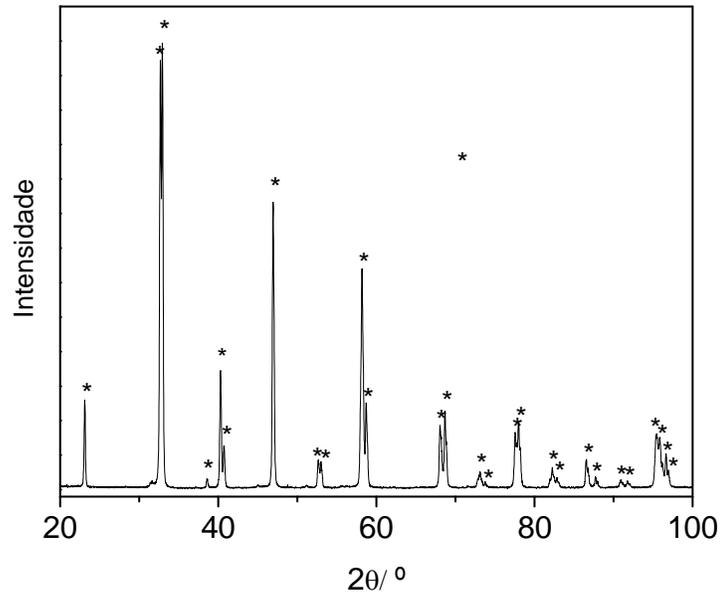
O pó de MLS foi caracterizado por difração de raios X. O equipamento utilizado foi um difratômetro RIGAKU, modelo Geigerflex-3034, radiação  $\text{CuK}_\alpha$  e a velocidade do goniômetro para o método de rotina foi de  $4^\circ/2\theta/\text{min}$ .

As análises morfológicas das amostras TMLS e Tcomp/MLS foram obtidas através da Microscopia eletrônica de varredura e foram realizadas em um equipamento JEOL JXA- 8900RL.

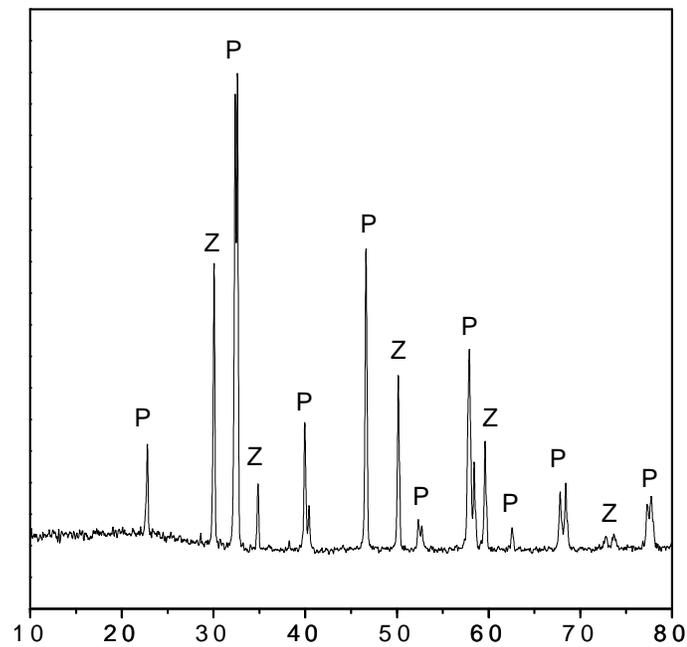
As medidas elétricas foram realizadas numa célula que permite variar a temperatura de 300 até 900°C. As medidas por espectroscopia de impedância, EI, foram feitas em ar, com um impedancímetro ECO CHEMIE AUTOLAB POTENTIOSTATS usando uma faixa de frequência de  $10^{-3}$  Hz a 1MHz. A magnitude da tensão aplicada foi de 10 mV. Os resultados são apresentados ou na forma de tabelas ou de diagramas de Nyquist deconvoluídos através do programa Frequency Response Analysis (FRA)[12]. Usou-se como contra eletrodo platina depositada manualmente.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O difratograma do pó de MLS calcinado a 1200 °C por 4 horas é dado na figura 2. As difrações foram analisadas em comparação com as difrações padrão do JCPDS (Committee of Powder Diffraction). Observa-se que MLS obtido é cristalino e apresenta apenas a fase perovskita (JCPDF 40-1100), não havendo a presença de outras fases secundárias. O difratograma da figura 3 também mostrou que a mistura física do MLS com o ZEI resultou em um compósito contendo apenas as fases cúbicas de ZEI e perovskita do MLS.

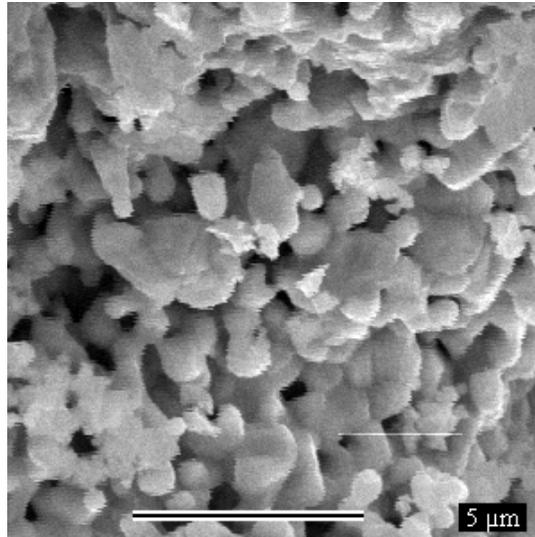


**Figura 2:** Difratoograma de raios X do pó de MLS obtido pela rota citrato calcinada a 1200°C.

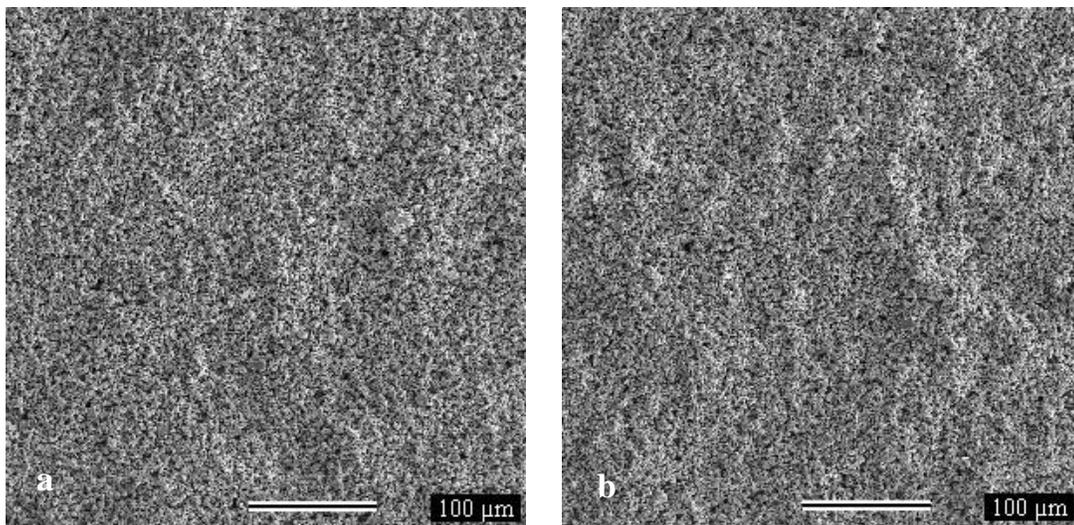


**Figura 3:** Difratoograma do pó do composto MLS/ ZEI 50/50% (em massa)

A micrografia obtida para o pó de MLS, Figura 4 mostrou que o material foi sinterizado formando grãos. O tamanho médio de grãos foi calculado através do programa Quatkov (1992) [13] e foi estimado em aproximadamente  $97,3 \pm 0,2$  nm. A rota utilizada para a síntese do material e a temperatura elevada de calcinação do pó foram responsáveis pelo aumento do tamanho dos grãos.



**Figura 4:** Micrografia do pó de  $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$  calcinado a 1200°C em ar.



**Figura 5:** Micrografias das superfícies dos filmes das amostras TMLS (a) e Tcomp/MLS (b) sinterizados a 1150 °C.

As superfícies dos filmes não apresentaram trincas como mostram as figuras 5a e 5b. A porosidade superficial desses filmes foi calculada usando um analisador de imagens, Quatikov (1992), e, os valores encontrados foram de 33 e 26 %, para as amostras a) e b) respectivamente. Apesar de ambas porosidades terem sido calculadas nos filmes de MLS, os valores obtidos foram diferentes uma vez que as deposições foram feitas sobre substratos diferentes. Em uma amostra o MLS foi depositado sobre a pastilha Tosoh e na outra a deposição foi feita sobre a CF. Por esta razão, a porosidade da amostra Tcomp/MLS é inferior devido à uma maior “coalescência” entre o MLS e o ZEI.

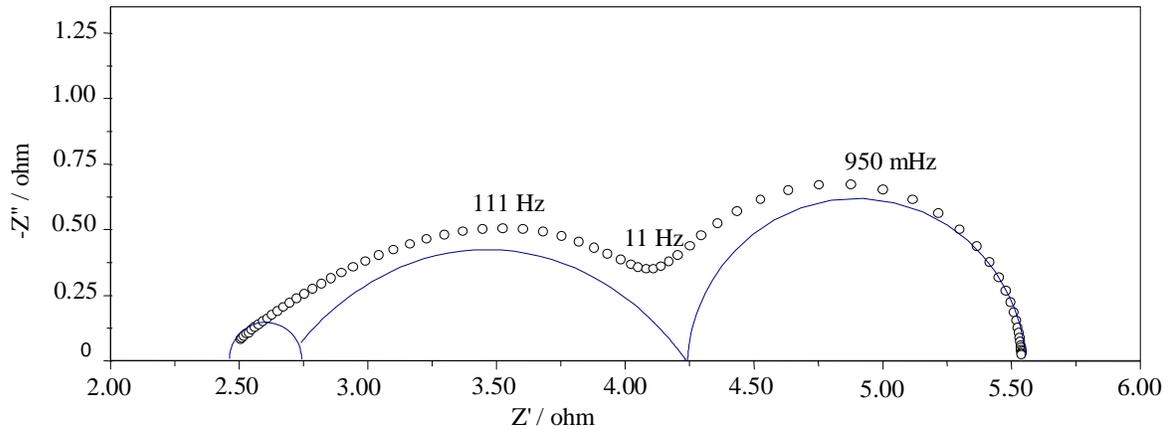
De acordo com Deseure et al.[14] que realizaram um estudo de modelagem teórico, a porosidade do catodo otimizada deve estar entre 30 e 40% para permitir a difusão do gás  $\text{O}_2$ . As porosidades obtidas estão dentro do valor esperado na literatura.

### 3.1 Caracterizações elétricas da amostra Tcomp/MLS

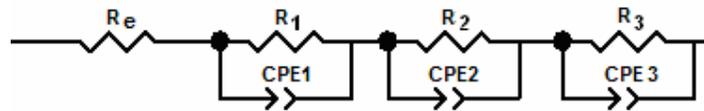
As medidas por EI foram realizadas a cada 50°C variando a temperatura de 700°C até 900°C. O diagrama de Nyquist obtido a 750°C pode ser deconvoluído em 3 semicírculos, como mostram os semicírculos da figura 6.

A simulação foi realizada a partir do circuito equivalente representado na figura 7, onde  $R_e$  é a resistência de eletrólito e  $R_1$  CPE1,  $R_2$  CPE2 e  $R_3$  CPE3 correspondem aos parâmetros resistência e capacitância referentes aos semicírculos de altas, médias e baixas frequências, respectivamente.

Os valores das resistências  $R_e$ ,  $R_1$ ,  $R_2$  e  $R_3$ , obtidos através das simulações estão na tabela 3.



**Figura 6:** Diagrama de Impedância e simulação do Tcomp/MLS a 750°C.



**Figura 7:** Circuito elétrico equivalente Tcomp/MLS

**Tabela 3:** Valores das resistências em ohm dos semicírculos da pastilha Tcomp/MLS em função da variação da temperatura.

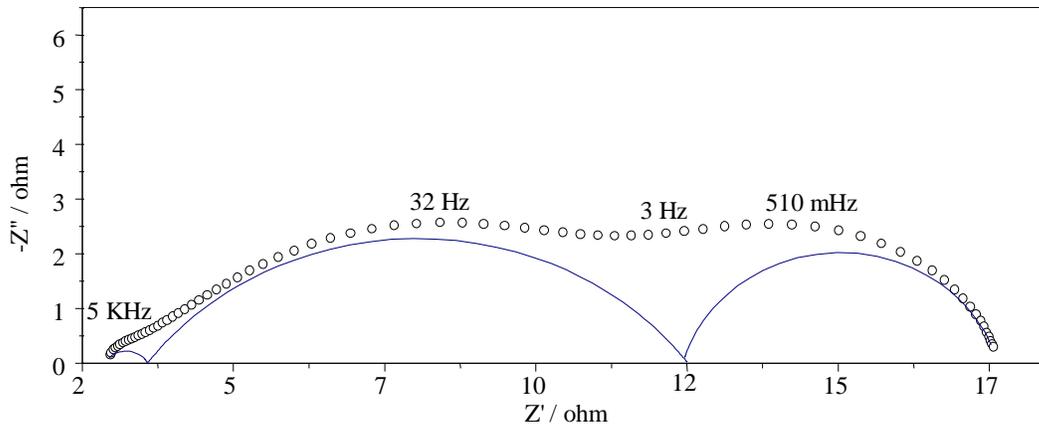
Temperatura/ °C	R eletrólito	R1	R2	R3
700	3.56	0.95	1.91	3.18
750	2.45	0.54	1.19	1.36
800	1.92	7.5E-02	1.00	0.42
850	1.56	8.4E-02	0.62	1.0E-01
900	1.35	4.8E-02	0.37	3. E-03

Como esperado, os valores das resistências  $R_e$ ,  $R_1$ ,  $R_2$  e  $R_3$  tendem a diminuir com o aumento da temperatura.

### 3.2 Caracterizações elétricas da amostra TMLS

As medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas na pastilha TMLS também a cada 50 °C, variando a temperatura de 700 °C até 900 °C.

A 750 °C os diagramas de impedância apresentaram 3 semicírculos, figura 8, e os valores de resistência estão na tabela 4.



**Figura 8:** Diagrama de Impedância do TMLS a 750°C.

**Tabela 4:** Valores das resistências em ohm dos semicírculos da pastilha TMLS em função da variação da temperatura.

Temperatura/ °C	R eletrólito	R1	R2	R3
700	3.45	1.20	15.29	14.37
750	2.37	0.71	9.00	5.15
800	1.54	0.57	5.71	2.05
850	1.39	0.39	3.59	0.67
900	1.36	0.21	1.82	0.49

Comparando-se os valores de resistência obtidos para as duas amostras, nota-se que a resistência total do eletrodo ( $R_1+R_2+R_3$ ) para Tcomp/MLS a 750°C é de 3,09  $\Omega$ , sendo que nesta mesma temperatura a resistência total do eletrodo para TMLS é de 14,86  $\Omega$ .

Os valores de resistência do MLS podem variar de 3,38 até 44,2 $\Omega$ .cm<sup>2</sup> para uma temperatura de 850°C como observado na literatura [15][16], essas variações são decorrentes dos diferentes tamanhos de grãos, porosidade e dos diferentes métodos de deposição que influenciam a microestrutura do eletrodo.

Ambas as amostras, Tcomp/MLS e TMLS apresentam uma diminuição da resistência total quando se aumenta a temperatura. O aumento da temperatura aumenta a cinética das reações que ocorrem no catodo, tais como a difusão e transferência de cargas. Pode-se observar também que em altas temperaturas (800 a 1000°C) a resistência do eletrólito corresponde a 40 % do valor a 700 °C.

A pastilha Tcomp/MLS apresentou resistência de eletrodo menor que a TMLS nas mesmas temperaturas. A adição de um condutor iônico, tal como o ZEI no MLS melhora consideravelmente o desempenho eletrocatalítico dos eletrodos pois favorece o aumento da quantidade de TPB dentro do material de catodo que não está mais restrito à região da interface eletrodo/eletrólito

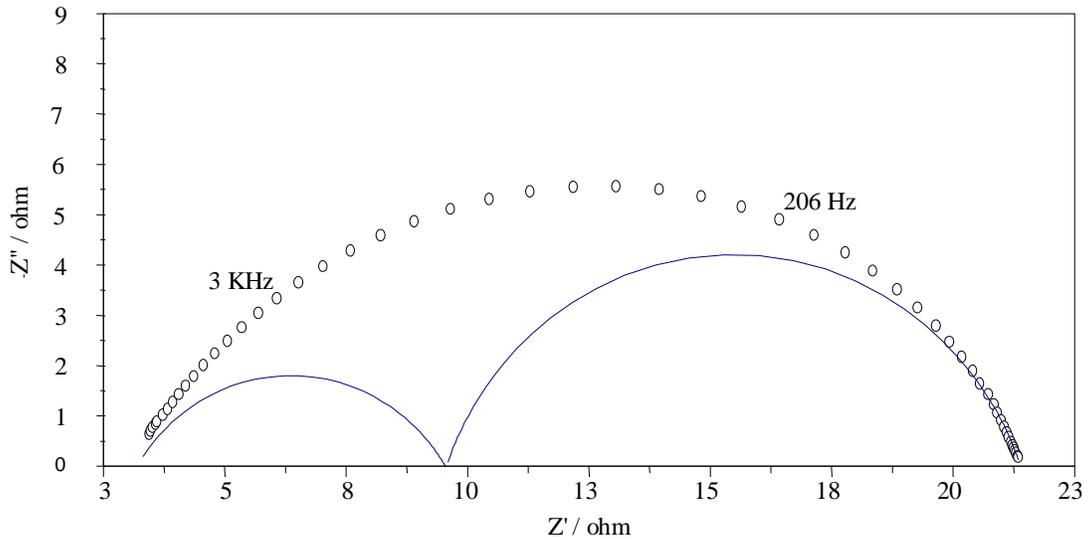
As amostras MLS e Tcomp/MLS foram analisadas quanto à estabilidade térmica em função do tempo. Ambas permaneceram no forno a 750 °C e, em seguida, foram realizadas novamente uma série de medidas elétricas na mesma faixa de temperatura e condições usadas anteriormente. A figura 9 representa o diagrama obtido para a amostra Tcomp/MLS a 750°C após o tratamento térmico. Em relação ao espectro diagrama dado na figura 6, houve o desaparecimento do semicírculo em baixas frequências e um aumento considerável das resistências dos semicírculos em altas e médias frequências, que passaram de 0,54  $\Omega$  para 6,41  $\Omega$  e de 6,41 $\Omega$  para 11,82 $\Omega$ , respectivamente. O semicírculo em baixas frequências que é associado à difusão do oxigênio não é mais uma etapa limitante em relação aos fenômenos de transferência de cargas eletrodo/ eletrólito e adsorção dissociativa do oxigênio que ocorrem em frequências altas e intermediárias, respectivamente [15][16][17][18][19]. O aumento de ambas resistências podem estar associadas à alterações do material por ter permanecido em altas temperaturas por vários dias prejudicando estas reações. Em um estudo posterior realizado com a amostra MLS, os diagramas de impedância obtidos foram simulados e conclui-se que não houve mudanças microestruturais, mas o parâmetro capacitivo sofreu variações sugerindo um possível desgaste do material com o passar do tempo [20].

Por outro lado, a amostra TMLS apresentou 5 semicírculos no diagrama de impedância a 750°C, figura 10. O aparecimento dos semicírculos adicionais ocorreu principalmente **em altas e médias frequências**.

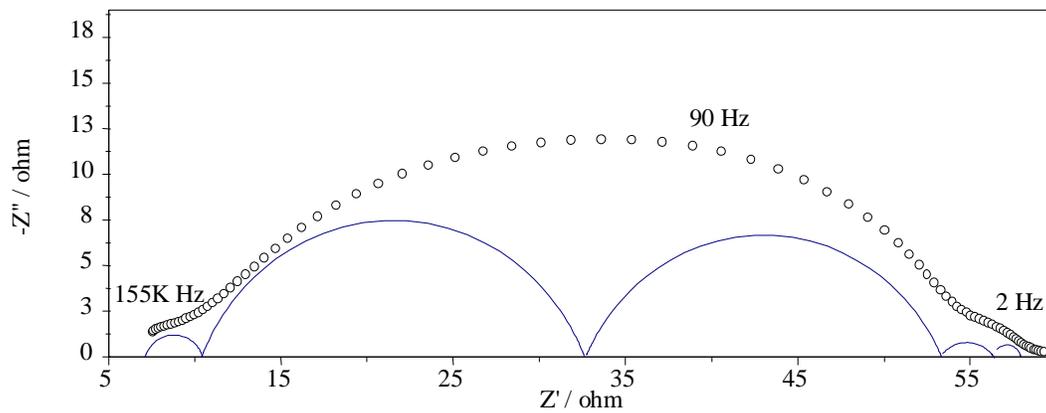
Foi observado na literatura que o aparecimento de semicírculos adicionais está relacionado á problemas de contato entre o eletrólito e o eletrodo [2].

Este resultado foi confirmado pelas imagens do MEV onde foi observado que o filme de MLS puro se descolou na maior parte da pastilha, figura 11.

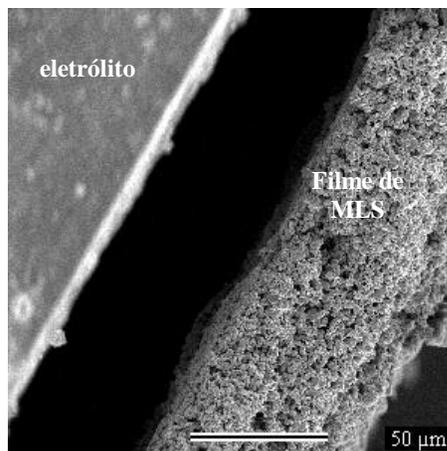
Por outro lado, na pastilha Tcomp/MLS foi possível observar que o filme de compósito e de MLS ainda permaneceram aderidos à pastilha de ZEI após terem sido submetidos durante 3 dias à altas temperaturas, figura 12.



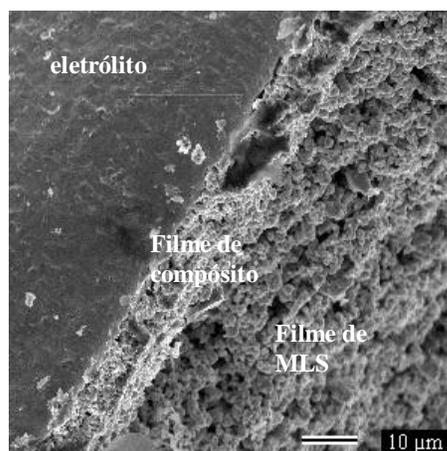
**Figura 9:** Diagrama de impedância e simulação do Tcom/MLS após 3 dias a 750°C.



**Figura 10:** Diagrama de impedância e simulação do TMLS após 3 dias a 750°C.



**Figura 11:** Imagem transversal da pastilha TMLS após tratamento térmico a 750 °C por 3 dias por microscopia eletrônica de varredura.



**Figura 12:** Imagem transversal da pastilha Tcomp/MLS após tratamento térmico a 750 °C por 3 dias por microscopia eletrônica de varredura.

#### 4 CONCLUSÃO

A manganita de lantânio dopada com estrôncio  $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ , sintetizada pela via citrato, apresenta uma estrutura perovskita sem fases deletérias quando sinterizada a 1200°C.

As propriedades eletroquímicas das pastilhas TMLS e Tcomp/MLS foram medidas por espectroscopia de impedância e os espectros obtidos foram deconvoluídos em 3 semicírculos. A pastilha Tcomp/MLS apresentou uma condutividade total menor que a pastilha TMLS puro, nas mesmas condições de trabalho.

O tratamento térmico a 750°C durante 3 dias acarretou um aumento da resistência para ambos os eletrodos e revelou a presença de 2 semicírculos adicionais no diagrama de impedância da pastilha TMLS. Estes resultados foram associados ao aumento de polarizações devidas ao descolamento parcial do filme de MLS do eletrólito e foram corroborados pela análise das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura do filme de TMLS após tratamento térmico. O filme de catodo da pastilha Tcomp/MLS mostrou melhor aderência na pastilha de zircônia do que o de MLS reforçando a necessidade e importância da camada funcional para o desempenho dos catodos a base de manganita de lantânio.

## 5 BIBLIOGRAFIA

- [1] OSLASHSTERGÅRD, M. J. L., CLAUSEN, C., BAGGER, C., MOGENSEN, M., “Manganite-zirconia composite cathodes for SOFC: influence of structure and composition”, *Electrochimica Acta*, v. 40, n. 12, pp. 1971-1981, sept. 1995.
- [2] KIM, J.-D., KIM, G.-D., MOON, J.-W., PARK, Y.-I., LEE, W.-H., KOBAYASHI, K., NAGAI, M., KIM, C.-E., “Characterization of MLS-YSZ composite electrode by ac impedance spectroscopy”, *Solid State Ionics*, v. 143, n. 3-4, pp. 379-389, jul. 2001.
- [3] YAMAHARA, K., SHOLKLAPPER, T.Z., JACOBSON, C.P., VISCO, S. J., DE JONGHE, L. C., “Ionic conductivity of stabilized zirconia networks in composite SOFC electrodes”, *Solid State Ionics*, v. 176, n. 15-16, pp. 1359-1364, may 2005.
- [4] SUZUKI, T., AWANO, M., JASINSKI, P., PETROVSKY, V., ANDERSON, H. U., “Composite (La, Sr)MnO<sub>3</sub>-YSZ cathode for SOFC”, *Solid State Ionics*, v. 177, n. 19-25, pp. 2071-2074, oct. 2006.
- [5] YANG, C.-C.T., WEI, W.-C., ROOSEN, A., “Electrical conductivity and microstructures of La<sub>0.65</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> – 8% yttria-stabilized zirconia”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 81, n. 1, pp. 134-142, jul. 2003.
- [6] BARBUCCI, A., VIVIANI, M., CARPANESE, P., VLADIKOVA, D., STOYNOV, Z., “Impedance analysis of oxygen reduction in SOFC composite electrodes”, *Electrochimica Acta*, v. 51, n. 1, pp. 1641-1650, jul. 2006.
- [7] WANG, S., JIANG, Y., ZHANG, Y., YAN, J., LI, W., “Promoting effect of YSZ on the electrochemical performance of YSZ+MLS composite electrodes”, *Solid State Ionics*, v. 113-115, pp. 291-303, dec. 1998.
- [8] KENJO, T., NISHIYA, M., “LaMnO<sub>3</sub> air cathodes containing ZrO<sub>2</sub> electrolyte for high temperature solid oxide fuel cells”, *Solid State Ionics*, v. 57, n. 3-4, pp. 295-302, oct. 1992.
- [9] HAANAPPEL, V.A.V., MERTENS, J., RUTENBECK, D., TROPARTZ, C., HERZHOF, W., SEBOLD, D., TIETZ, F., “Optimization of processing and microstructural parameters of MLS cathodes to improve the electrochemical performance of anode-supported SOFCs”, *Journal of Power Sources*, v. 141, n. 2, pp. 216-226, mar. 2005.
- [10] CHOLJ.H, JANG, J.H, RYU, J.H, OH.S.M, “Microstructure and cathodic performance of La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub> electrodes according to particle size of starting powder”, *Journal of Power Sources*, v. 87, pp. 92-100, apr. 2000.
- [11] MARTINS, R. F., “Síntese e caracterização de NIO/Zircônia como material a ser utilizado em pilha a combustível de óxido sólido”, *Dissertação de mestrado*, 2005.
- [12] FREQUENCY RESPONSE ANALYSIS (FRA) 4.9, Eco Chemie B.V., UTRECHT, HOLANDA, 2001 BASEADO NO EQUVCRT.
- [13] PINTO, L. C. M. Quantikov. Belo Horizonte [S.L.]: CDTN, 2005. Processamento e análise de imagens;
- [14] DESURE, J., BULTEL, Y., DESSEMOND, L., SIEBERT, E., “Theoretical optimization of a SOFC composite cathode”, *Electrochimica Acta*, v. 50, pp. 2037-2046, 2005.
- [15] CHEN, X.J., KHOR, K., A., CHAN, S., H., “Identification of O<sub>2</sub> reduction process at yttria stabilized zirconia/ doped lanthanum manganite interface”, *Journal of Power Sources*, v. 123, n.1, pp. 17-25, mar. 2003.

- [16] JIANG, S.P., WANG, W., “Effect of polarization on the interface between (La,Sr)MnO<sub>3</sub> electrode and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> electrolyte”, *Electrochemical and Solid-State Letters*, v. 8, n. 2, pp. A115-A118, 2005.
- [17] DUSASTRE, V., KILNER, J. A., “Optimisation of composite cathodes for intermediate temperature SOFC applications”, *Solid State Ionics*, v. 126, n. 1-2, pp. 163-174, nov. 1999.
- [18] CHEN, X.J., KHOR, K., A., CHAN, S., H., “Electrochemical behavior of La(Sr)MnO<sub>3</sub> electrode under cathodic and anodic polarization”, *Solid State Ionics*, v. 167, n.3-4, pp. 379-387, aug. 2003.
- [19] WANG, W., JIANG, S.P., “A mechanistic study on the activation process of (La,Sr)MnO<sub>3</sub> electrodes of solid oxide fuel cells”, *Solid State Ionics*, v. 177, n. 15-16, pp.1361-1369, jun. 2006.
- [20] BELARDI, R.M., DESEURE, J., BRANT, M.C., MATENCIO, T., DOMINGUES, R.Z., “Electrical study of cathodic activation as relaxation of La<sub>0,80</sub>Sr<sub>0,20</sub>MnO<sub>3</sub>” *Ionics*, no prelo.

## **Anexo III**

### **Participações em congressos**

## Trabalhos apresentados em congressos

- 1- Rose-Marie Belardi, Guilherme Oliveira Siqueira, Tulio Matencio, Márcia Caldeira Brant, Rosana Zacarias Domingues, Estudo elétrico de pastilhas de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0,16; 0,2; 0,35$  e  $0,40$ ), sintetizadas por rota citrato, em função da temperatura. In: 3º Congresso da rede PaCOS, Costa do Sauipe, Ba, 2006.
- 2- Rose-Marie Belardi, Tulio Matencio, Márcia Caldeira Brant, Rosana Zacarias Domingues, A importância da camada funcional em meia células catódicas para pilhas PaCOS. In: 4º Congresso da rede PaCOS, Piracicaba, SP, 2007.
- 3- Rose-Marie Belardi, Tulio Matencio, Márcia Caldeira Brant, Rosana Zacarias Domingues, Estudo elétrico da relaxação da manganita de lantânio dopada (LSM) com estrôncio após aplicação de ativação catódica. In: 4º Congresso da rede PaCOS, Piracicaba, SP, 2007.
- 4- Rose-Marie Belardi, Jonathan Deseure, Márcia Caldeira Brant, Tulio Matencio, Rosana Zacarias Domingues, Electrical study of cathodic activation and relaxation of  $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ . In: VIII Encontro SBPMat, Guarujá, SP, 2008

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)