

PREPARAÇÃO DE ELETRÓLITO POR COLAGEM DE FITA PARA APLICAÇÃO EM PILHA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

Nicole Villalva Vilardo

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários a obtenção do título de Engenheira Metalúrgica.

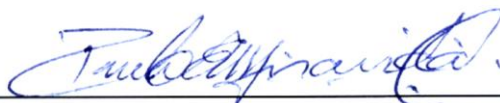
Orientador: Paulo Emílio Valadão de Miranda

PREPARAÇÃO DE ELETRÓLITO POR COLAGEM DE FITA PARA APLICAÇÃO EM
PILHA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO.

Nicole Villalva Vilardo.

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE
ENGENHARIA METALÚRGICA DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRA METALÚRGICA.

Examinada por:



Prof. Paulo Emílio Valadão de Miranda, D. Sc.

PEMM-COPPE/UFRJ - (Orientador)



Selma Aparecida Venâncio, D. Sc.

PEMM-COPPE/UFRJ



Prof.^a Maria Cecília de Souza Nóbrega, D. Sc.

PEMM-COPPE/UFRJ

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL.

AGOSTO de 2015

Vilardo, Nicole Villalva.

Preparação de eletrólito por colagem de fita para aplicação em pilha a combustível de óxido sólido / Nicole Villalva Vilardo. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2015.

XI, 50p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Paulo Emílio Valadão de Miranda
Projeto de graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia Metalúrgica, 2015.

Referências Bibliográficas: p. 46-50.

1.PaCOS 2. Colagem de Fita 3. Eletrólito.

I. Miranda, Paulo Emílio Valadão. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Engenharia Metalúrgica III. Preparação de Eletrólito por Colagem de Fita para Aplicação em Pilha a Combustível de Óxido Sólido.

Agradecimentos

Primeiramente a Deus, porque até aqui tem me sustentado e capacitado para enfrentar com sabedoria os desafios. A Ele, toda honra, glória e louvor sejam dados.

A minha mãe Cristina Villalva, por sonhar comigo antes mesmo de eu ter nascido. Por cuidar de mim com carinho, zelar pela minha educação, me apoiar, amar e incentivar ao longo de toda a caminhada. Pela amizade e pelo exemplo de mulher virtuosa que és. Por me ensinar a perseverar com firmeza de caráter e constância, sem abrir mão dos valores e princípios bíblicos para lograr êxito. Dedico a você esta vitória. Obrigada por tudo, amo muito você.

Aos meus familiares por sempre me suprirem em tudo e por estarem junto comigo em cada sonho, do começo até a concretização. O projeto está no meu nome, mas foram vocês que ajudaram a escrever a minha história na UFRJ: Alda, Joer, Ana, Eliane, Josué, Daniel e Davi. Amo muito vocês.

Ao professor Paulo Emílio Valadão de Miranda pela oportunidade de integrar à equipe do Laboratório de Hidrogênio e adquirir um pouco mais de conhecimento, e pela orientação durante o projeto final.

A Dr^a Cristiane Abrantes pela co-orientação em assuntos acadêmicos desde o início da minha jornada de iniciação científica. Obrigada pelos conselhos, por me incentivar, acreditar no meu potencial e por ter se tornado uma grande amiga fora do laboratório também.

Aos meus amigos, em especial Fabio Garcia, Mariana Gaudencio, Yuri Guimarães, Camila Franco, Laura Villela, Carlos Carvalhal, Pedro Medeiros, Mayara Queiroz, Denise Rezende e Dianne Costa pelo companheirismo, compreensão e reciprocidade durante a graduação.

Obrigada por estarem comigo nos momentos de alegria e naqueles não tão divertidos assim também. Quero vocês sempre por perto porque juntos nós somos melhores. Vocês são muito importantes para mim.

Aos companheiros de equipe no LabH2, pela convivência, companheirismo, aprendizado profissional e descontração, em especial à Tatiane Revoredo, George Gomes, Dr^a Selma Venâncio, Bernardo Sarruf e Alessandro Soares.

Ao pessoal do Laboratório de Microscopia Eletrônica do DEMM/UFRJ, em especial à Adriana por sempre conseguir um horário disponível e ao Manoel pelas análises micrográficas.

Aos técnicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais por sempre serem solícitos quando precisei realizar análises, em especial à Aline, Oswaldo e Nelson.

Ao apoio técnico do Núcleo de Catálise (NUCAT) da COPPE/UFRJ pela realização da análise térmica.

Ao apoio financeiro a este trabalho através do Projeto FUNTEC – Pilha (BNDES), à Oxiteno e a EnergiaH.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado ao DEMM/EP/UFRJ como parte integrante dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenharia Metalúrgica.

Preparação de eletrólito por colagem de fita para aplicação em pilha a combustível de óxido sólido

Nicole Villalva Vilaro

Agosto/2015

Orientador: Paulo Emílio Valadão de Miranda.

A colagem de fita é um dos meios de conformar barbotinas, que são suspensões cerâmicas com elevados teores de sólidos e aditivos orgânicos, em lâminas finas, sendo a técnica dominante na produção de eletrólito de pilha a combustível de óxido sólido (PaCOS). A etapa mais crítica deste processo é a preparação da barbotina. Este trabalho tem como principal objetivo produzir eletrólitos a partir de fitas de zircônia estabilizada com 8% molar de ítria (ZEI) por colagem de fita utilizando barbotinas com diferentes formulações. Este estudo permitiu estabelecer o efeito do processamento sobre as propriedades microestruturais. As barbotinas foram preparadas em duas etapas. Na primeira, o pó cerâmico de ZEI foi cominuído em um moinho de bolas planetário com água deionizada e ligante. Na etapa seguinte, foi adicionado plastificante e a barbotina foi homogeneizada. A mistura então passou por um processo de desaeração. Após deposição, obteve-se como produto um filme flexível que foi cortado e sinterizado. Os eletrólitos produzidos foram caracterizados e mostraram possuir as propriedades requeridas para aplicação em PaCOS.

Palavras-chave: Eletrólito, ZEI, Colagem de fita.

Abstract of Undergraduate Project presented to DEMM/POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Metallurgic Engineer.

Electrolyte fabrication by tape casting to be used in solid oxide fuel cells

Nicole Villalva Vilaro

August/2015

Advisor: Paulo Emílio Valadão de Miranda.

Tape casting is a processing method of forming a solid ceramic film through the use of ceramic suspensions with high contents of solids and organic additives, and is the dominant technique in the production of electrolytes for solid oxide fuel cell (SOFC). The critical step of this process is the preparation of the slurry. The aim of this work is to produce electrolytes from tapes of Yttria stabilized zirconia with 8% mol (YSZ) by tape casting slurries using different formulations. This study enables to establish the processing effect on the microstructural properties. The slurries were prepared in two steps. At first, the YSZ ceramic powder was comminuted in a planetary ball mill with deionized water and binder. In the next step, a plasticizer was added and the slurry was homogenized. Then the mixture went through a process of de-aeration. After deposition, it was obtained as product a flexible film which was cut and sintered. The electrolytes produced were characterized and proved to possess the properties required for application in SOFCs.

Keywords: Electrolyte, YSZ, Tape casting.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVO.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1. Pilha a Combustível de Óxido Sólido	4
3.2. Colagem de Fita.....	10
3.3. Suspensão Cerâmica para Colagem de Fita	14
3.3.1. Pó Cerâmico.....	15
3.3.2. Veículo	16
3.3.3. Plastificante	17
4. MATERIAIS E MÉTODOS	18
4.1. Suspensão Cerâmica.....	19
4.2. Reologia.....	21
4.3. Colagem de Fita.....	22
4.4 Corte.....	23
4.5. Análise Termogravimétrica.....	24
4.6. Secagem e Sinterização	25
4.7. Difractometria de Raios X	26
4.8. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	27
4.9. Medida de Condutividade Elétrica Total.....	27
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
5.1. Suspensão Cerâmica	30

5.2. Fitas a Verde.....	32
5.3. Placas Sinterizadas.....	34
5.3.1. Espessura das placas.....	35
5.3.2. Difratoimetria de Raios X (DRX)	36
5.3.3. Microestrutura das placas.....	38
5.3.4. Condutividade Iônica do Eletrólito	43
6. CONCLUSÃO E SUGESTÕES	44
6.1. Conclusão	44
6.2. Sugestões para Trabalhos Futuros	45
7. REFERÊNCIAS	46

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema representativo do funcionamento de uma PaCOS.....	5
Figura 2 – Diagrama esquemático de uma PaCOS e propriedades dos seus materiais.	6
Figura 3 - Configuração estrutural de PaCOS suportada pelo eletrólito.	7
Figura 4 – Representação esquemática da microestrutura do anodo e da região de tripla fase.....	12
Figura 5 - Desenho esquemático de um equipamento para colagem de fita	13
Figura 6 - Fluxograma das etapas de fabricação de uma placa cerâmica.....	18
Figura 7 - Etapas de produção do eletrólito.	18
Figura 8 - Foto do moinho planetário de bolas da Retsch modelos (a) PM 100 e (b) PM 400.	21
Figura 9 - Reômetro Brookfield DV III Ultra.....	21
Figura 10 - Fita cerâmica sendo conformada pela técnica de colagem de fita	22
Figura 11 - Foto do vazador metálico utilizado no corte de amostras.....	23
Figura 12 - Esquema ilustrativo da amostra utilizada para a medida de condutividade elétrica total pelo método quatro pontas	29
Figura 13 - Fotos mostrando: (a) os fios de ouro aderidos sobre a placa cerâmica, (b) colocação de miçangas de alumina, (c) reator e (d) aparato montado.....	29
Figura 14 - Gráfico da viscosidade versus velocidade da suspensão de ZEI produzida	31
Figura 15 - Gráfico tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento da suspensão de ZEI produzida.	31
Figura 16- Foto da fita cerâmica produzida sendo (a) manuseada e (b) despreendida do Mylar.....	32
Figura 17 – Foto das fitas cerâmicas cortadas.....	32

Figura 18 – Sobreposição de curvas TG e ATD da fita seca.....	33
Figura 19 - Foto: (a) amostra a verde e (b) placa cerâmica sinterizada.....	34
Figura 20 – Micrografia de seção transversal da placa de ZEI sinterizada.....	35
Figura 21 - Difratomogramas do pó cerâmico de zircônia estabilizada com ítria e da placa sinterizada.	36
Figura 22 - Célula unitária cristalina cúbica tipo fluorita.....	37
Figura 23 - Micrografia de superfície da placa sinterizada.....	39
Figura 24 - Micrografia de superfície da placa sinterizada.....	39
Figura 25 - Micrografia transversal da placa sinterizada	39
Figura 26 - Micrografia transversal da placa sinterizada.....	42
Figura 27 - Micrografia de superfície da placa sinterizada.....	42
Figura 28 – Gráficos da condutividade iônica do material ZEI.....	43

INDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Principais empresas produtoras de eletrólitos comerciais para aplicação em PaCOS, os materiais precursores utilizados, tipo de processamento e espessura.....	8
Tabela 2 - Condições de secagem da fita na mesa de aquecimento.	23
Tabela 3 - Programação térmica utilizada na sinterização da fita.....	26
Tabela 4 - Programação térmica utilizada para suspensão de ouro.....	28
Tabela 5 - Resultados do refinamento de Rietveld.....	37
Tabela 6 - Programação térmica utilizada para secagem, calcinação e sinterização das primeiras fitas produzidas.....	39

1. INTRODUÇÃO

Durante muito tempo, a geração de energia elétrica para atender as necessidades da humanidade foi feita por meio da queima de combustíveis fósseis, sendo este até hoje o modelo de produção energética preponderante no planeta. Em decorrência desse atual modelo energético praticado, problemas como o esgotamento dos recursos não renováveis e a geração de contaminantes atmosféricos se destacam como os grandes responsáveis pela degradação das condições ambientais e alteração do ecossistema como um todo.

Com o intuito de mitigar os problemas supracitados, a busca por alternativas à queima de combustíveis fósseis, aliada a incessante demanda por energia elétrica, torna o desenvolvimento de outras tecnologias para a geração de energia um desafio de inovação com considerável importância nos centros de pesquisa ao redor do mundo.

Em meio a estas novas tecnologias com perspectiva de geração de energia elétrica de forma mais sustentável, pode-se destacar as pilhas a combustível; que são dispositivos de conversão eletroquímica de combustíveis (hidrogênio, metano, gás natural, etanol, amônia, metanol, monóxido de carbono, entre outros), capazes de converter diretamente energia química em energia elétrica e calor com diminuta emissão de gases poluentes, uma vez que se obtém água como produto da reação [1-2].

Dentre os diversos tipos existentes, a Pilha a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS) é a que desperta especial interesse e possui maiores perspectivas para aplicações estacionárias de geração de energia elétrica; sendo possível ainda a sua utilização em veículos automotores e no desenvolvimento de unidades de potência auxiliares [3-4].

As PaCOS são constituídas por três principais componentes: anodo, eletrólito e catodo, operam em temperaturas elevadas (600 - 1000 °C) - possibilitando assim alta

taxa das reações químicas e eletroquímicas sem a necessidade de se utilizar catalisadores fabricados com metais nobres - , são resistentes aos contaminantes e oferecem possibilidade de projeto em ampla faixa de potência (desde miliwatts a megawatts).

Os materiais cerâmicos que constituem os eletrodos (anodo e catodo) e o eletrólito podem ser processados a partir de diversas técnicas de conformação de materiais cerâmicos avançados, tais como: prensagem uniaxial, prensagem isostática, *slipcasting*, serigrafia, colagem de fita, entre outras. Entre as técnicas citadas, a colagem de fita, foco do presente trabalho, é a dominante na produção de eletrólito de PaCOS, por ser uma técnica de processamento simples, possuir relativo baixo custo e viabilizar a produção em larga escala de componentes com os requisitos de espessura, área superficial e planicidade apropriados para serem utilizados em PaCOS [5-7].

2. OBJETIVO

O objetivo central deste trabalho consistiu em produzir fitas cerâmicas de zircônia estabilizada com 8% molar de ítria (ZEI) pela técnica de colagem de fita, a partir de suspensões cerâmicas aquosas, com propriedades adequadas para aplicação como eletrólito de pilha a combustível de óxido sólido. Deste modo, as principais etapas realizadas no âmbito deste trabalho podem ser enunciadas como se segue:

- Estudar e avaliar as concentrações de cada componente da barbotina;
- Investigar a influência de cada componente da barbotina;
- Caracterizar as placas cerâmicas obtidas sob o ponto de vista microestrutural;
- Determinar as características elétricas dos eletrólitos obtidos;

O pó cerâmico utilizado (ZEI), é o mesmo material que há algum tempo vem sendo empregado comercialmente como eletrólito em PaCOS, por apresentar compatibilidade química, estabilidade de fase desde a temperatura ambiente até aproximadamente 1100°C, expansão térmica compatível com os demais componentes da pilha nas condições de operação, ter alta disponibilidade comercial e do ponto de vista tecnológico já estar tradicionalmente estabelecido.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Pilha a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS)

De uma forma geral, pilhas a combustível podem ser classificadas em função do tipo de eletrólito, o que está diretamente associado à temperatura de operação da mesma. Sendo assim, existem Pilhas a Combustível Alcalina (AFC), de Membrana Polimérica (PEMFC), de Ácido Fosfórico (PAFC) e Pilhas a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS).

Historicamente, a concepção de pilhas a combustível de óxido sólido remonta aos anos 1930, tendo sido novamente objeto de estudo nos anos 1950 mas somente vindo a despertar a atenção dos pesquisadores para efetivamente avançarem no seu estudo a partir de 1980. Atualmente, dentre as pilhas a combustível, a PaCOS tem ganhado notoriedade no cenário mundial devido sua elevada eficiência energética, flexibilidade quanto ao tipo de combustível empregado e capacidade de alta geração de energia (por não estar sujeita às limitações de processos térmicos - ciclo de Carnot), sendo reconhecida como a tecnologia mais promissora para o mercado de geração estacionária, podendo atender às necessidades, desde pequenos consumidores residenciais, até grandes indústrias, face às diferenças nas potências dos vários modelos disponíveis [1,5,6,8].

A PaCOS é composta primordialmente por dois eletrodos (anodo e catodo) separados por um eletrólito (Figura 1). Seu princípio de funcionamento baseia-se na permeação de um combustível (hidrogênio, alcoóis ou hidrocarbonetos) que reage no anodo, e de um agente oxidante (oxigênio ou ar sintético) que é injetado no catodo. O combustível introduzido no sistema é conduzido até a superfície do anodo; nessa região ocorre a oxidação do combustível através da reação com os íons provenientes do catodo e transportados pelo eletrólito, tendo como produto vapor d'água e elétrons. No outro eletrodo, o agente oxidante que chega à superfície do catodo, reage e gera

íons O^{2-} . A combinação das reações eletrocatalíticas, que tem como força motriz o gradiente de concentração existente, permite que o sistema se mantenha e energia elétrica seja obtida e coletada por meio de coletores de corrente fixados na superfície de ambos os eletrodos [1,6,7,].

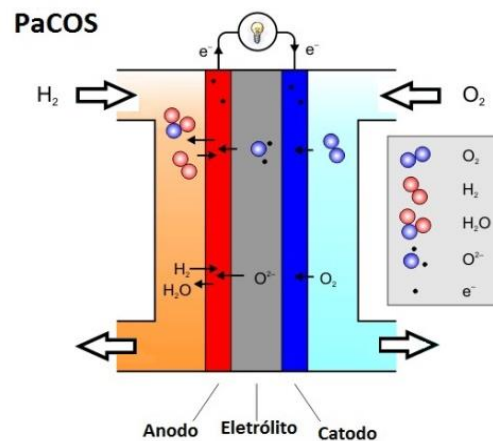


Figura 1 - Esquema representativo do funcionamento de uma PaCOS. Adaptado de [9].

Para o adequado funcionamento deste sistema, é necessário que cada componente possua características específicas e desempenhem funções físico-químicas bem definidas para que a operação em temperaturas elevadas, normalmente entre 600 e 1000°C (temperatura necessária para assegurar adequada condutividade iônica e eletrônica dos componentes da pilha) seja assegurada de forma criteriosa. Na Figura 2 é mostrado um diagrama esquemático de uma PaCOS, juntamente com as propriedades elétricas e mecânicas do anodo, eletrólito e catodo necessárias para o bom funcionamento da mesma. Vale ressaltar que este tipo de pilha é totalmente composta por materiais cerâmicos.

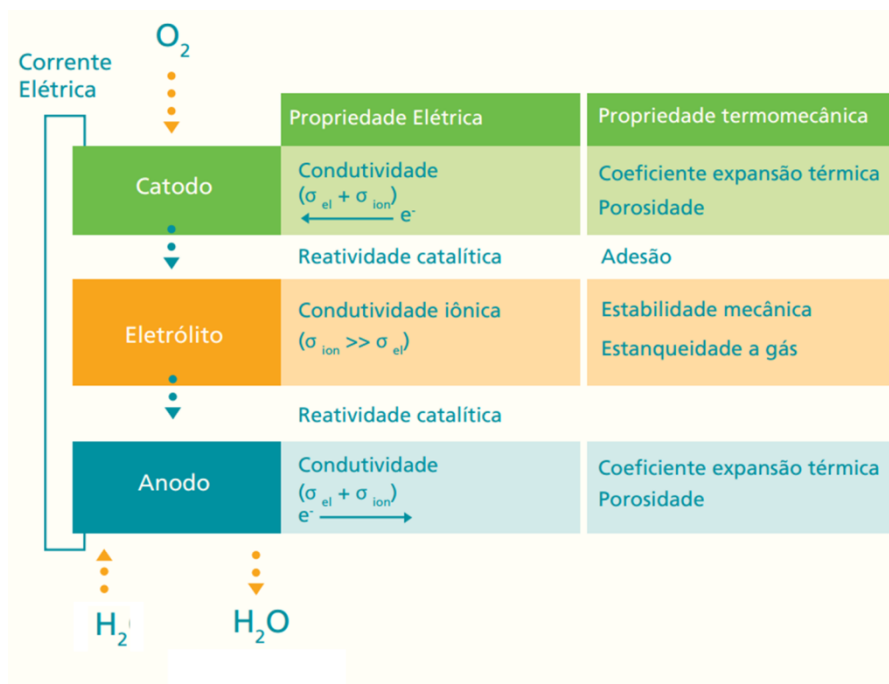


Figura 2 - Diagrama esquemático de uma PaCOS e propriedades dos seus materiais. Adaptado de [10].

A seguir estão detalhados os requisitos e as características para cada um desses componentes [5,6,8-13].

- A. **Eletrólito** – é o componente que separa os eletrodos, estando encarregado de garantir que os íons de oxigênio (O^{2-}) se difundam do catodo até o anodo. Deve portanto apresentar elevada condutividade iônica (maior que $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ a 900°C) e baixa condutividade eletrônica ($<10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ a 900°C), tornando possível a geração de um fluxo de elétrons pelo circuito externo e, portanto eletricidade. Caso esses requisitos não sejam cumpridos ocorrerá um curto circuito e consequentemente a queda da eficiência da pilha.

Os parâmetros relevantes que denotam o bom desempenho de um eletrólito incluem: estabilidade de fase desde a temperatura ambiente até aproximadamente 1100°C , coeficiente de expansão térmica compatível com os demais componentes da pilha, compatibilidade química, impermeabilidade a gases (elevado grau de densificação),

elevada resistência mecânica (resistência à fratura maior que 400 MPa à temperatura ambiente) para as pilhas suportadas pelo eletrólito conhecidas como primeira geração de PaCOS e, visando obter o funcionamento mais eficiente possível, os eletrólitos devem ter espessura reduzida (a fim de minimizar perdas ôhmicas - resistência por área específica) e elevadas áreas de contato com os eletrodos.

A Figura 3 ilustra a configuração estrutural de uma PaCOS plana suportada pelo eletrólito e as espessuras de cada componente. Nesta configuração, o eletrólito é produzido pela técnica de colagem de fita com espessura que pode variar de 100 a 300 μm , o anodo e o catodo são depositados por serigrafia sobre o eletrólito e apresentam espessura na faixa entre 40 e 60 μm .

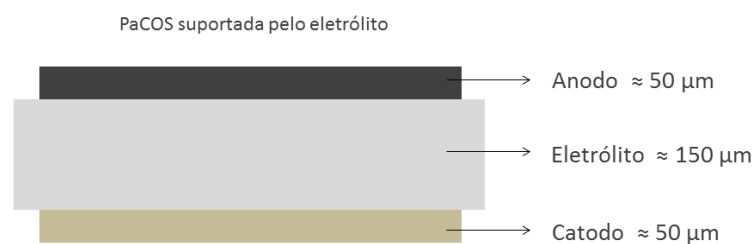


Figura 3 – Configuração estrutural de PaCOS suportada pelo eletrólito.

Adicionalmente, busca-se diminuir o custo do eletrólito através do uso de materiais disponíveis comercialmente. Embora existam diversos materiais alternativos, se consideradas as condições de operação da PaCOS, a zircônia estabilizada com ítria (ZEI) com fase cúbica é o material que apresenta melhores características para elevadas temperaturas de operação, além de ser quimicamente inerte aos gases reagentes e a maioria dos materiais de eletrodos. Em termos gerais, o eletrólito de ZEI é o material mais estudado e avançado tecnologicamente, uma vez que já existem diversas aplicações práticas comerciais de sistemas à base de zircônia em dispositivos

eletroquímicos como sensores, medidores de oxigênio e baterias. Assim, a ZEI, do ponto de vista tecnológico, é o material utilizado pela maioria das empresas, visto que este composto já está tradicionalmente estabelecido [14].

Alguns dos principais critérios de seleção para o adequado método de fabricação de PaCOS suportadas pelo eletrólito considerados pelas empresas que as produzem são: custo, potencial e capacidade, reprodutibilidade e precisão. A Tabela 1 apresenta uma seleção contendo as principais companhias envolvidas no desenvolvimento de PaCOS na atualidade que produzem e vendem eletrólitos comerciais, o material precursor, bem como o correspondente processo de fabricação e a espessura final obtida.

Tabela 1 – Principais empresas produtoras de eletrólitos comerciais para aplicação em PaCOS, os materiais precursores utilizados, tipo de processamento e espessura.

Empresa	Material precursor	Processo	Espessura
<i>Polymer Innovations, Inc.</i> (USA)	ZEI	Colagem de fita	50-300 µm
<i>ECN/InDec</i> (Holanda)	ZEI	Colagem de fita	Não definido
<i>Sulzer Hexis</i> (Suíça)	ZEI	Colagem de Fita	Não definido
<i>SOFCo</i> (USA)	ZEI / (Ce, Sm)O ₂	Prensagem e sinterização	180-300 µm
<i>FraunhoferGes. IKTS</i> (Alemanha/EUA)	ZEI	Colagem de Fita	150 µm
<i>CFCL</i> (Austrália)	3 ZEI, 8 ZEI	Colagem de Fita	100 µm
<i>Fuel Cell</i> (USA)	8 ZEI	Colagem de Fita	100-300 µm
<i>Mitsui Eng.&Shipbuilding</i> (Japão)	8 ZEI	Colagem de fita	300 µm
<i>Kerafol</i> (Alemanha)	8 ZEI	Colagem de fita	100-300 µm

Siglas: (Ce,Sm)O₂ – Óxido de cério|samário.

B. **Catodo** – exerce a função de reduzir e ionizar o agente oxidante da forma de gás (O_2) a íon oxigênio (O^{2-}), para que estes íons possam ser difundidos através do eletrólito e chegar ao anodo, onde irão se combinar com o combustível. Assim, é essencial que o catodo possua boa condutividade eletrônica e iônica, possibilitando o transporte rápido dos gases. Deve também possuir disponibilidade de elétrons para a redução do agente oxidante e transporte do íon de oxigênio até o eletrólito e ter coeficiente de expansão térmica condizente com o do material do eletrólito. Além disso, a microestrutura do catodo deve ser porosa para permitir o rápido transporte de gases, apresentar elevada área superficial e reatividade eletrocatalítica.

C. **Anodo** – o anodo tem a função de facilitar a conversão do combustível em energia elétrica, fornecendo os sítios responsáveis em promover a reação de oxidação eletroquímica do gás combustível com os íons O^{2-} provenientes do catodo. Para alcançar tal objetivo, o anodo precisa possuir elevada atividade eletrocatalítica, elevado grau de porosidade (para permitir a entrada dos reagentes e a saída dos produtos da reação eletrocatalítica), apresentar estabilidade mecânica adequada, elevada condutividade elétrica, coeficiente de expansão térmica compatível com os demais componentes da pilha e apresentar elevada quantidade de sítios eletrocatalíticos (conhecidos como região de tripla fase – RTF). A região de tripla fase é a mais importante dentro da PaCOS, pois nela as reações eletrocatalíticas efetivamente se passam. Trata-se do local onde o eletrólito, o eletrodo poroso e os gases reagentes coexistem. Estas RTF encontram-se espalhadas ao longo de toda a interface eletrólito / eletrodo e no próprio volume do anodo, conforme representado na Figura 4. Nesta ilustração destaca-se o

conceito de tortuosidade, que é referente ao caminho criado pelos poros interconectados. Estes caminhos tortuosos é que levarão os gases reagentes até a RTF, minimizando a ocorrência do fenômeno de polarização por concentração na PaCOS.

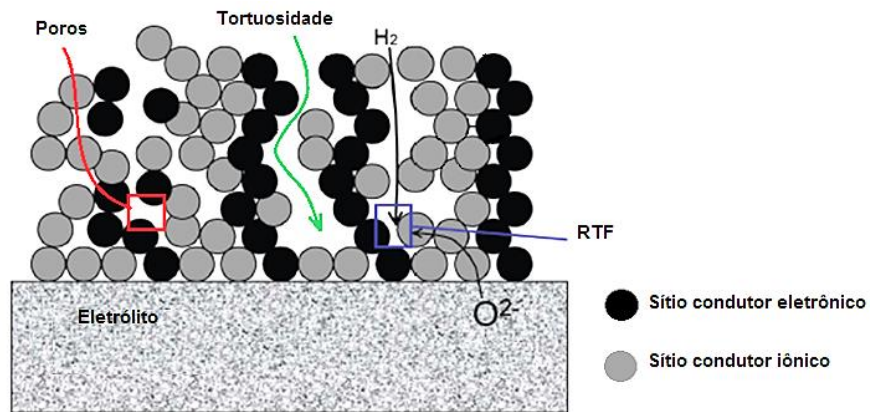


Figura 4 – Representação esquemática da microestrutura do anodo e da região de tripla fase. Adaptado de [15]

A elevada temperatura de operação do dispositivo PaCOS favorece a cinética das reações eletrocatalíticas, permitindo a reforma do combustível sobre o anodo da pilha, minimizando os custos associados à obtenção do combustível.

3.2. Colagem de Fita

A colagem de fitas é uma técnica de conformação de materiais em lâminas finas e de grande área, que após tratamento térmico darão origem a placas planas com espessura variando na faixa de 10 μm a 1,0 mm [13,16].

O processo de colagem de fita consiste basicamente na deposição de uma suspensão cerâmica com elevada carga de sólidos (barbotina) sobre um substrato sob a forma de uma fita verde. Em geral, os substratos para deposição são filmes poliméricos, tais como: polietileno, acetato de celulose, teflon, entre outros, escolhidos de acordo com o tipo de barbotina que será depositada (aquosa ou orgânica). O cerne

do processo é relativamente simples, mas os vários arranjos possíveis que um equipamento pode apresentar e a formulação da suspensão precursora usada são os pontos críticos do processo [17].

A etapa mais crítica deste processo é a preparação da barbotina, que é constituída de um pó cerâmico e aditivos orgânicos, tais como: ligantes, plastificantes, dispersantes e antiespumantes [18]. Após a deposição e a evaporação do excesso de solvente, tem-se como produto um filme flexível que poderá ser manuseado, cortado, empilhado, ou até mesmo enrolado e armazenado.

O princípio de funcionamento da técnica é baseado no movimento relativo entre o reservatório que contém a barbotina e o substrato que a receberá. O fluxo de arraste gerado pela velocidade com que o substrato se desloca em relação ao reservatório promoverá o cisalhamento da barbotina, possibilitando assim a deposição uniforme da mesma [19,20]. O processo é denominado contínuo caso o suporte seja fixo e o substrato móvel, ou descontínuo, caso contrário. O reservatório que abriga a barbotina é dotado de uma ou mais de uma lâmina niveladora, com controle de abertura feito por micrômetros localizados na parte superior das mesmas, permitindo o ajuste de espessura do filme verde de acordo com a espessura final pretendida para a placa cerâmica; calculado levando-se em conta a contração que ocorrerá durante o tratamento térmico de sinterização das placas [21].

O desenho esquemático de um equipamento utilizado para colagem de fita é apresentado na Figura 5, onde se pode ver que uma mesa aquecedora para secagem abriga um substrato móvel, um reservatório de suspensão com lâminas niveladoras, um sistema de separação entre a fita a verde e o substrato de colagem e um sistema de secagem por fluxo de ar quente. Cabe ressaltar que, para o processo contínuo, o reservatório com lâminas niveladoras utilizado para vazar a suspensão será de aço inoxidável, e no caso do processo descontínuo, será uma placa de vidro.

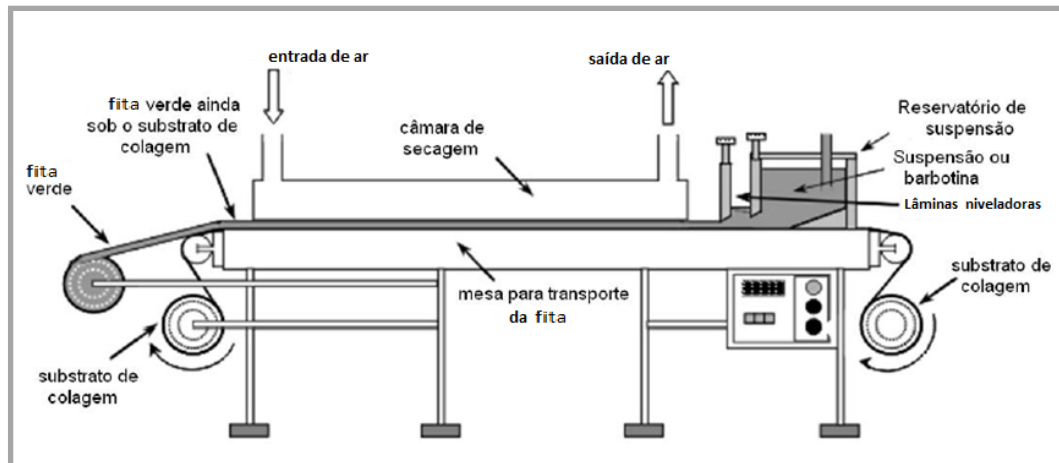


Figura 5 - Desenho esquemático de um equipamento para colagem de fita. Adaptado de [16]

Parâmetros geométricos, como por exemplo: a altura de abertura da lâmina (micrômetros), formato do reservatório, altura da coluna de suspensão dentro do reservatório e largura da lâmina; bem como fatores físicos, tais como: viscosidade da barbotina, velocidade da esteira coletora, pressão de cisalhamento exercida pela lâmina sobre a suspensão na saída do reservatório são determinantes para o controle de espessura da fita produzida [13].

Diversas etapas precisam ser seguidas para que uma placa cerâmica possa ser obtida a partir da técnica de colagem de fita. Estas etapas são apresentadas no fluxograma da Figura 6. A primeira etapa consiste na formulação da barbotina a ser depositada, é onde o pó cerâmico precursor, solvente, ligante e plastificante são misturados e homogeneizados. Antes da deposição, a barbotina ainda passa por uma etapa de desaeração para eliminar bolhas de ar retidas na suspensão, evitando que provoquem defeitos na fita a verde e conseqüentemente no produto final (placa cerâmica). Na etapa subsequente, a suspensão é depositada definindo os parâmetros abordados anteriormente. A fita flexível passa então pela etapa de secagem e posteriormente poderá ser cortada e sinterizada. Um controle rigoroso de todas estas etapas garantirá obtenção de produtos de qualidade e reprodutibilidade [19].

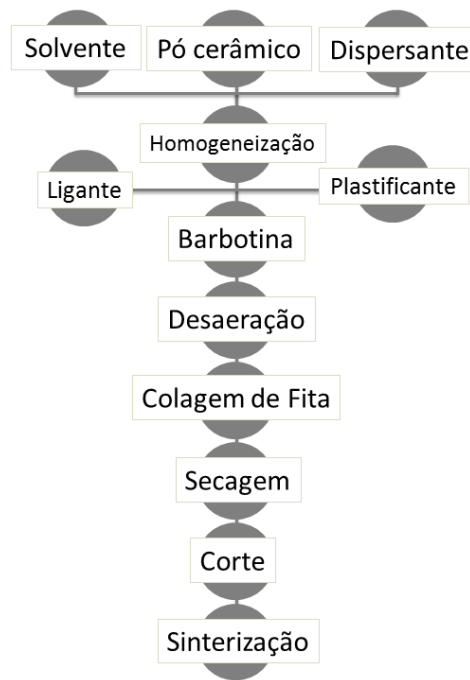


Figura 6 - Fluxograma das etapas de fabricação de uma placa cerâmica. Adaptado de [22].

Durante a etapa de secagem realizada na mesa de aquecimento, ocorre a remoção do excesso do solvente e dos aditivos orgânicos por meio de transporte e evaporação. Essa saída dos voláteis precisa ser gradual, a fim de evitar a introdução de defeitos na microestrutura da placa cerâmica [3,23]. Sendo assim, é primordial que existam diversas rampas de temperatura durante o aquecimento (para que não ocorram transições abruptas), e tempo de permanência suficiente para que a condução do calor se dê de forma igualitária ao longo de toda a espessura da fita, prevenindo-se, por conseguinte, a heterogeneidade microestrutural [11,21].

As principais vantagens dessa técnica são a simplicidade do processo de colagem de fita aliado ao custo relativamente baixo [24]. As limitações, por sua vez, estão relacionadas com a escolha de insumos e a determinação de suas proporções em massa para uma formulação assertiva da barbotina, além do ajuste dos parâmetros da técnica em si. Tais fatores podem tornar o processo complexo e trabalhoso e demandar bastante tempo até que se consiga obter o resultado almejado.

3.3. Suspensão Cerâmica para Colagem de Fita

As suspensões cerâmicas utilizadas para a colagem de fita, em geral, são constituídas por um pó cerâmico, solvente (aquoso ou orgânico), ligante, dispersante e plastificante, ajustados com proporções mássicas bem definidas, de forma a produzir uma barbotina (suspensão com alto teor de sólidos) com comportamento reológico adequado. Antiespumantes e agentes de molhamento são também utilizados, principalmente, em suspensões aquosas, pois estes agentes reduzem a tensão superficial da água facilitando o escape de voláteis e homogeneização da suspensão [13].

A preparação dessas suspensões é realizada, basicamente, em duas etapas principais. Na primeira, o pó cerâmico é misturado com o solvente e o ligante. E na segunda etapa, plastificante e antiespumante são adicionados à mistura [11].

Na colagem de fita, o comportamento reológico desejado para suspensão cerâmica é do tipo pseudoplástico, que permite que a viscosidade diminua quando impostas tensões de cisalhamento e que aumente quando não há tais tensões. Esse tipo de comportamento facilita o fluxo de passagem da suspensão sob a lâmina niveladora e depois evita que as partículas sedimentem, aumentando assim a uniformidade da fita depositada [25,26,27].

Embora, os aditivos sejam adicionados em quantidades relativamente pequenas, eliminados num estágio posterior de processamento e não apareçam no produto final, do ponto de vista do processamento eles são materiais essenciais para conferir às barbotinas características reológicas apropriadas (comportamento pseudoplástico). Desta forma, a seleção e o controle desses aditivos são fundamentais para um processamento bem sucedido, e conseqüentemente, a obtenção do produto final com as propriedades requeridas [11].

Outros requisitos, tais como: estabilidade das propriedades das fitas quando armazenadas, baixa contração da fita seca e alta resistência mecânica na forma úmida/ seca após deposição além do comportamento reológico descrito anteriormente, também são desejáveis [21].

Nesse contexto, as condições supracitadas mostram que o preparo de suspensões com comportamento adequado não é algo simples, o que justifica a constante busca por novos aditivos e ajustes de formulações, de modo a obter produtos de qualidade assegurada.

3.3.1. Pó Cerâmico

O componente mais importante da suspensão pode ser considerado o pó cerâmico, já que, após a sinterização é o único insumo da fita que restará. Sabendo que as propriedades físicas dos materiais cerâmicos dependem da microestrutura, e que a microestrutura é função basicamente das características do pó, da conformação e da sinterização, é essencial que o pó cerâmico seja bem caracterizado para permitir o controle e reprodução da microestrutura da cerâmica a qual dará origem [28].

As principais características a serem analisadas em relação ao pó cerâmico utilizado na produção de suspensão para colagem de fita são: tamanho médio de partículas, distribuição de tamanho de partículas, área superficial e pureza do pó [16].

O tamanho médio de partículas, em geral, encontra-se na faixa de 1 e 1000 nm, no intervalo de partículas conhecido como colóides, por isso muitas vezes essas suspensões são chamadas de suspensões coloidais.

A distribuição de tamanho de partículas deve ser estreita de modo a permitir uma alta densificação durante a sinterização, mas não deve ser demasiadamente estreita, sendo necessário a variação em torno de um valor médio de modo que partículas menores ocupem o interstício das partículas maiores, permitindo assim um maior empacotamento.

A área superficial do pó é diretamente proporcional ao quanto de aditivo deve ser utilizado na suspensão, pois determina a interface entre aditivos e pó cerâmico. A faixa entre 5 e 15 m²/g é a ideal para a produção de suspensões para colagem de fita. Acima dessa faixa ocorrem o problema de dispersão de pós nanométricos, dificultando a produção de suspensões coloidais [29].

A pureza do pó interfere no comportamento de densificação da fita e nas propriedades finais da peça cerâmica, tais como, resistência mecânica, reatividade química, comportamento elétrico e magnético, transmitância óptica, condutividade térmica, dentre outras [21].

Por fim, para se obter maior densidade a verde após a colagem, a carga de sólidos deve ser relativamente alta (superior a 20% em massa), de modo a se reduzir a retração final [22].

Embora existam diversos materiais alternativos, se consideradas as condições de operação da PaCOS, a zircônia estabilizada com ítria (ZEI) com fase cúbica é o material cerâmico que apresenta características adequadas para aplicação como eletrólito em PaCOS que operam a elevadas temperaturas [30,31].

3.3.2. Veículo

O veículo representa o meio no qual o pó cerâmico e os demais insumos estão dispersos; é constituído pelo ligante e pelo solvente.

O solvente tem a função de dissolver os aditivos que compõem a suspensão cerâmica e, tanto sua escolha, como sua proporção, bem como a opção de se utilizar mais de um tipo de solvente, é limitada pelos demais ingredientes. O solvente ideal deve ser capaz de dissolver os ingredientes, distribuir uniformemente as partículas de pó e aditivos, ser quimicamente inerte em relação ao pó e, após a deposição, evaporar rapidamente sem prejudicar a fita [28].

A principal diferença entre as suspensões de base orgânica e aquosa diz respeito à velocidade de evaporação durante a etapa de secagem [32].

Entre os solventes, os orgânicos são largamente utilizados na produção de suspensões devido à sua baixa viscosidade, baixa energia superficial e alta pressão de vapor, destacando-se o uso do etanol, metanol, tolueno, isopropanol, acetona e metil-etil-cetona [34]. Porém, em geral esses solventes são tóxicos, inflamáveis e poluentes do meio ambiente. Por isso, atualmente há uma tendência crescente do desenvolvimento de suspensões para colagem de fita em sistemas aquosos [23,34-36].

O ligante é o responsável por conferir à fita verde propriedades como resistência mecânica, flexibilidade, tenacidade e durabilidade devendo ainda ser capaz de manter o sistema coeso, ajudando na estabilização, lubrificação e se decompor em baixas temperaturas [37]. As características acima são alcançadas porque o ligante promove a formação de pontes de ligação (orgânicas) entre as partículas que promovem uma forte adesão entre elas após a evaporação do solvente.

Os principais ligantes utilizados em suspensões aquosas são metilcelulose (MC), hidroxietilcelulose (HEC), carboximetilcelulose (CMC), polivinil álcool (PVA), polivinil acetato (PVAc), WB4101 (ligante híbrido contendo dispersante na formulação), e ligantes como o polivinilbutiral (PVB) ou polimetil metacrilato (PMMA), são utilizados em suspensões orgânicas [18].

3.3.3. Plastificante

O plastificante tem a função de dissolver o ligante (promovendo uma melhor distribuição deste na suspensão) e de modificar as propriedades viscoelásticas do sistema, de modo a tornar a fita flexível, permitindo sua manipulação sem provocar danos.

O plastificante pode atuar de duas maneiras distintas [38,39,40]:

- reduzindo a força das ligações do tipo van der Waals e a temperatura de transição vítrea do material, para reduzir a resistência mecânica e aumentar a flexibilidade;

- lubrificando a matriz da fita, facilitando o movimento relativo entre as partículas, induzindo à deformação plástica da fita em lugar da fratura.

Os plastificantes mais utilizados em suspensão para colagem de fita são, em geral, glicóis e ftalatos como, etilenoglicol, polietilenoglicol, glicerina e dibutilftalato.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Na preparação dos eletrólitos deste trabalho, foram adotadas as etapas apresentadas na Figura 7. Cada uma delas será discutida em seguida.

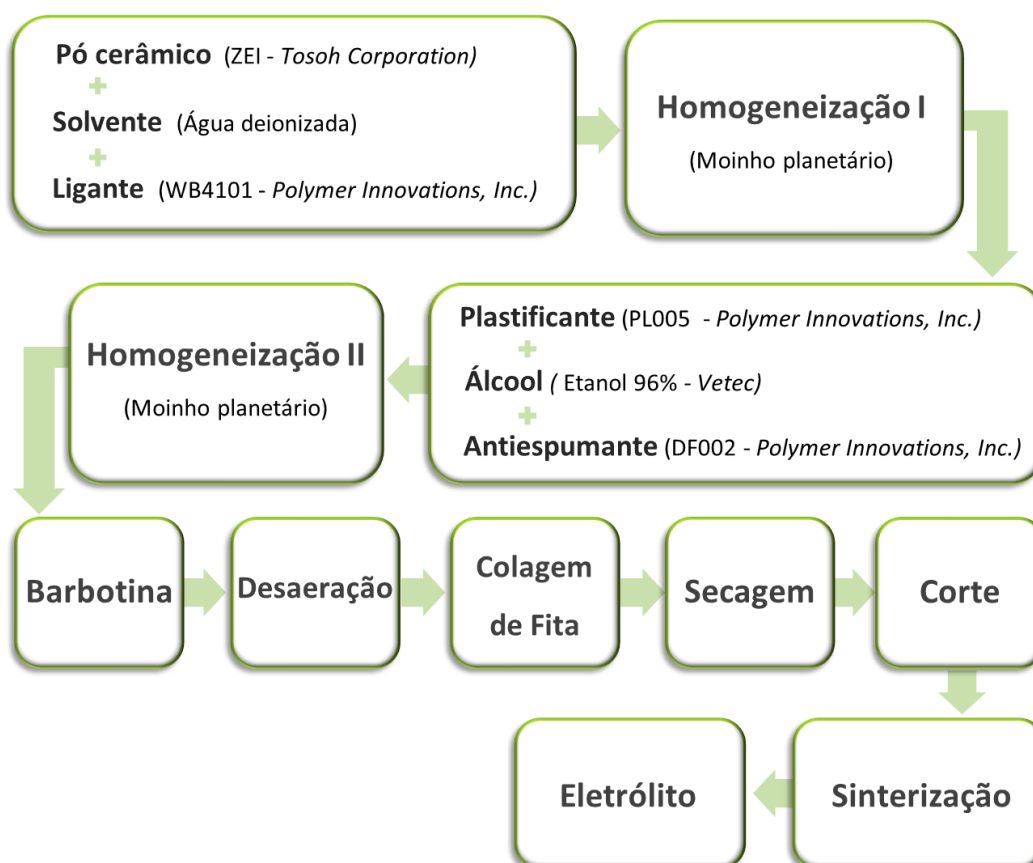


Figura 7 – Etapas de produção do eletrólito.

4.1. Suspensão Cerâmica

Para a preparação da suspensão do eletrólito, dois parâmetros foram inicialmente definidos:

1. O pó cerâmico precursor adotado como carga sólida seria a zircônia estabilizada com 8% molar de itria - por ser um material utilizado pela maioria das empresas que produzem eletrólitos comerciais e por ser um composto que já está tradicionalmente estabelecido;
2. A base da suspensão seria aquosa - tendo em vista questões relacionadas a toxicidade (políticas ambientais) dos materiais orgânicos disponíveis como solventes.

Tendo definido esses parâmetros, os insumos que iriam compor a formulação das suspensões foram então selecionados e ficaram definidos conforme descrito abaixo:

- Pó cerâmico de zircônia estabilizada com 8% molar de itria (ZEI) da empresa *Tosoh Corporation*; com área superficial (BET) de 13,5 m²/g e tamanho de cristalito de 22,0 nm;
- Ligante (WB4101 – *Polymer Innovations, Inc.*);
- Plastificante (PL005 – *Polymer Innovations, Inc.*);
- Antiespumante (DF002 – *Polymer Innovations, Inc.*);
- Álcool (Etanol 96% – *VETEC*);
- Água deionizada (obtida no equipamento *Milipore* do LabH2).

As suspensões foram preparadas em duas etapas de homogeneização. Na primeira, o pó cerâmico foi cominuído por 4 horas a 150rpm (com intervalo de 5 minutos e tempo de inversão de 10 segundos) em um moinho de bolas planetário de alta energia (*RETSCH* PM100 ou PM400 – Figura 8) com água deionizada e ligante.

Na segunda etapa, foram adicionados álcool etílico, plastificante e antiespumante, e a mistura foi novamente homogeneizada em moinho de bolas planetário de alta energia, a 100rpm, por mais 20 horas (com intervalo de 5 minutos e tempo de inversão de 10 segundos). Foram utilizados corpos moedores e potes de moagem de zircônia estabilizada com ítria, para prevenir qualquer tipo de contaminação da suspensão. A quantidade de corpos moedores empregados foi de 10 para cada copo de 125 ml. Em seguida, a barbotina foi transferida para um béquer e mantida em um dessecador a vácuo por 24 horas para desaeração.

Nas primeiras tentativas de elaboração de suspensões, diversas dificuldades foram percebidas, como por exemplo: teor de ligante insuficiente gerava fitas que se esfarelavam após serem sinterizadas, ou então, alto teor de plastificante adicionado produzia fitas que se deformavam plasticamente ao serem retiradas do substrato. É importante ressaltar, que a velocidade de rotação, o tempo e sentido de inversão de rotação do moinho para a produção da suspensão também são parâmetros importantes que precisam ser avaliados. As condições citadas anteriormente foram pensadas de forma a conciliar homogeneidade da polpa e otimização do tempo de uso do equipamento.

Após alguns ajustes de composição, e várias tentativas para garantir reprodutibilidade dos resultados, chegou-se a uma barbotina com características reológicas coerentes com as previstas em literatura para utilização na produção de eletrólitos de PaCOS. Para a formulação definitiva das suspensões cerâmicas, foi utilizado o pó cerâmico de zircônia estabilizada com 8% molar de ítria na proporção de 40% em peso, 18% de ligante, 35% de água deionizada como solvente, 3,5% de plastificante, 3,5% de álcool e 30 gotas de antiespumante.

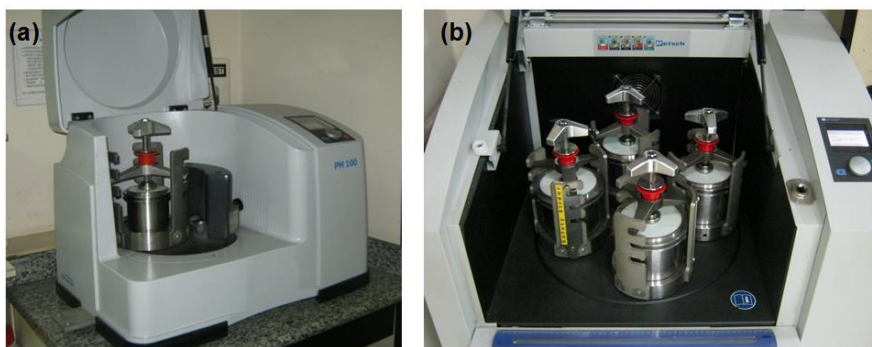


Figura 8 – Foto do moinho planetário de bolas da Retsch modelos (a) PM 100 e (b) PM 400.

4.2. Reologia

Para a obtenção de um filme de ZEI com boas propriedades microestruturais, a barbotina deve apresentar boa estabilidade, de tal forma que não haja separação de fases durante o período de processamento. O comportamento reológico da suspensão sofre influência de parâmetros como: concentração do pó cerâmico, tamanho e distribuição de partícula, pH, tensão de cisalhamento e temperatura da barbotina [24]. Neste trabalho, o comportamento reológico das suspensões foi modelado através do ajuste das curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento. O equipamento utilizado nas análises foi um reômetro *Brookfield DV-III Ultra* (Figura 9) utilizando *spindle* SC4-31, com velocidade variando entre 0,5 – 9,5 rpm, realizado com a barbotina a temperatura ambiente.

O procedimento utilizado para estudo da tensão e taxa de cisalhamento da barbotina foi o aumento da rotação do spindle até um valor máximo, e em seguida retornando ao valor de velocidade inicial.



Figura 9 – Reômetro Brookfield DV III Ultra.

4.3. Colagem de Fita

A conformação da barbotina cerâmica de ZEI na forma de filmes finos foi feita utilizando-se o equipamento *Tape casting Machine* TTC 1200 (Richard E. Mistler, Inc.). A suspensão foi vertida dentro de um reservatório fixo de aço inox e foi carregada por uma esteira coletora polimérica inerte denominada *Mylar*. Este substrato polimérico possui um lado apropriado para deposição de suspensões de base aquosa e outro para as de base orgânica. O teste para saber o lado certo para deposição de suspensões aquosas pode ser feito fazendo-se um risco de caneta hidrocor no Mylar. O lado compatível com suspensões aquosas (que deve estar voltado para cima e em contato com o reservatório) é o que a tinta da caneta não retrai.

A altura da lâmina niveladora em relação à superfície coletora variou entre 150-300 μm (abertura dos micrômetros), e a velocidade da esteira coletora utilizada foi de 0,5 cm/s. A temperatura da mesa de aquecimento foi de 40°C. A Figura 10 mostra uma fita cerâmica sendo conformada no equipamento de colagem de fitas.

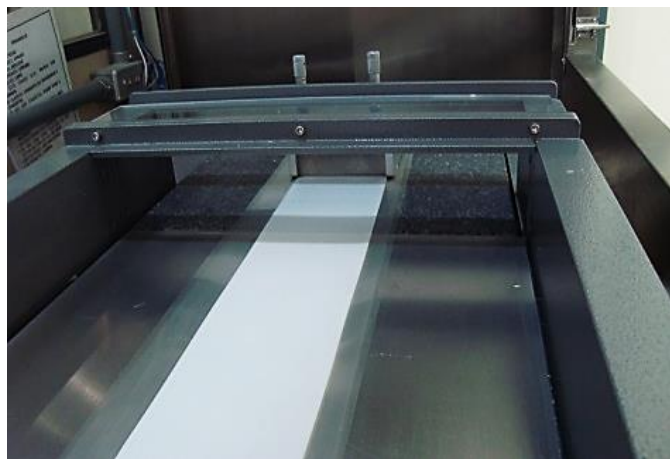


Figura 10 – Fita cerâmica sendo conformada pela técnica de colagem de fita.

Após a deposição, a fita cerâmica permaneceu sobre a mesa de aquecimento durante um período de 7 horas para secagem ao ar; as rampas de secagem são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2 – Condições de secagem da fita na mesa de aquecimento.

Rampa	T(°C)	[°C/min]	t [min]
1	40	-	180
2	50	-	180
3	65	-	60

A passagem de fluxo de ar quente não foi utilizada durante, nem após a deposição; apenas colocou-se a tampa de acrílico do equipamento para proteger a superfície ainda úmida da fita contra contaminação externa.

4.4 Corte

O corte da fita cerâmica verde foi feito com o auxílio de vazadores metálicos confeccionados em aço inox austenítico com diferentes geometrias e medidas, de acordo com o tamanho e formato pretendido para o eletrólito. O modelo utilizado para produção de amostras neste trabalho possui diâmetro de 30 mm (borda afiada). A Figura 11 ilustra a peça metálica utilizada como instrumento de corte.

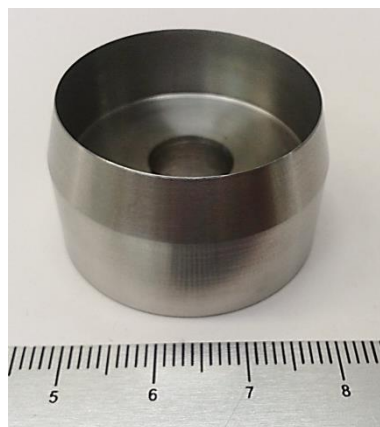


Figura 11 – Foto do vazador metálico utilizado no corte de amostras.

4.5. Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (ATD)

A análise termogravimétrica (TG) baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da temperatura. Os principais dados obtidos a partir da análise de uma curva de TG são a temperatura inicial de cada etapa de decomposição da amostra, temperatura em que a velocidade de cada decomposição é máxima e a temperatura final de decomposição, além da perda de massa da amostra, que é proporcional à área abaixo de cada pico da derivada de TG.

Na análise térmica diferencial (ATD) é medida a diferença de temperatura entre a amostra e uma substância inerte (padrão) quando ambas são submetidas a um tratamento térmico de aquecimento e resfriamento, a uma taxa constante. As mudanças de temperatura observadas entre a amostra e o padrão são decorrentes de reações endotérmicas ou exotérmicas, porque o calor absorvido ou liberado (variação da entalpia), provoca alterações de estado físico e desencadeia reações químicas [12,32].

As análises termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (ATD) das fitas a verde de ZEI foram realizadas simultaneamente em um aparelho RIGAKU TAS 100 equipado com um TG8110, usando como material de referência Al_2O_3 , com aquecimento até 1000°C a uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e fluxo de ar de $50\text{ ml}/\text{min}$ no Laboratório NUCAT/COPPE/UFRJ. Tal análise foi feita para determinação da temperatura de eliminação dos materiais orgânicos e as possíveis transformações de fase a elevadas temperaturas, permitindo a escolha da melhor condição de calcinação e sinterização a ser aplicada ao material, ou seja, determinar quais rampas de aquecimento que deveriam ser impostas ao material de forma a facilitar uma saída controlada e gradual dos materiais orgânicos.

4.6. Secagem e Sinterização

A etapa de secagem da barbotina representa o primeiro estágio de tratamento térmico envolvido no processamento do eletrólito. Neste estágio ocorre a remoção do solvente por meio de transporte e evaporação. Desta forma, esta etapa deve ser cuidadosamente controlada de forma a evitar a introdução de defeitos na microestrutura da placa cerâmica.

Após a deposição, a secagem da fita de ZEI ocorreu sobre a mesa de aquecimento do equipamento de colagem de fita *Tape Casting Machine* TTC 1200 (Richard E. Mistler, Inc.); este equipamento pode operar numa faixa de temperatura que varia de 20 a 90°C. As temperaturas das rampas e patamares utilizados neste trabalho já foram mencionadas anteriormente e encontram-se registrados na Tabela 2.

A etapa de sinterização promove a densificação do material cerâmico e o fechamento dos poros. A força motriz para a sinterização de partículas é a eliminação do excesso de energia livre das superfícies e interfaces. A energia da superfície (poros) é considerada muito elevada em comparação à energia das interfaces (contornos de grãos) e desta forma, quando um sistema de partículas é submetido a um tratamento térmico onde os átomos apresentam certa mobilidade, deve ocorrer a eliminação dos poros (empescoçamento) e formação de contornos de grão (coalescência).

Isso torna o material estanque a passagem de gases (denso), o que é uma propriedade requerida para utilização como eletrólito em PaCOS. A sinterização das amostras foi realizada no forno *Carbolite* e a programação térmica utilizada está descrita na Tabela 3. Esta programação inclui patamares com taxas de aquecimento bem lentas (para evitar a fratura da amostra) que foram estabelecidos a partir de resultados de análise termogravimétrica que será discutido no capítulo 5. A temperatura máxima de sinterização utilizada foi de 1500°C e o tempo total de permanência da amostra dentro do forno foi de aproximadamente 2900 min. As

amostras cortadas foram levadas ao forno apoiadas entre placas planas de zircônia / alumina com 3 mm de espessura e 150 x 150 mm² de área superficial, que preveniram o empenamento das peças.

Tabela 3 – Programação térmica utilizada na sinterização da fita.

Rampa	T(°C)	[°C/min]	t [min]
1	100	1	30
2	650	0,2	30
3	1500	2,5	240
4	25	2,5	-

4.7. Difratoimetria de Raios X (DRX)

A caracterização estrutural que visa estudar a estrutura cristalina e as fases presentes nas amostras de ZEI foi realizada empregando-se a técnica de difração de raios X. Esta técnica baseia-se no estudo do diagrama de difração produzido pela interferência das reflexões geométricas dos feixes de radiação monocromática de raios X incidentes sobre a amostra [39].

Os difratogramas de raios X (DRX) obtidos pelo método do pó, foram coletados em um difratômetro da marca Shimadzu modelo XRD-6000, com radiação Cu K α ($\lambda = 0,15418$ nm) e filtro de Ni, com tensão de 40 kV e corrente de 30mA. Os espectros foram obtidos no modo passo a passo, no intervalo angular de 10 a 90° e amplitude de passo igual a 0,05°. A interpretação qualitativa das fases da placa cerâmica produzida foi realizada através de refinamento pelo método de Rietveld, utilizando o programa FullProf e as fichas do banco de dados do arquivo ICSD (92096).

4.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) fornece informações a respeito da morfologia de partículas ou das fases presentes na microestrutura do material. Nesta técnica a área a ser analisada é irradiada por um fino feixe de elétrons, que é varrido através da superfície para formar uma imagem da topografia.

A análise microscópica foi realizada a fim de investigar se a microestrutura obtida nas amostras após sinterização possuía as características de densificação e homogeneidade requeridas de um eletrólito de PaCOS.

As micrografias foram obtidas utilizando microscópio eletrônico de varredura, JEOL modelo JSM-6460LV, com sonda EDS, Noram System Six 200, acoplado. Todas as amostras foram metalizadas com ouro em equipamento da marca Emitech modelo K550, a fim de tornar a superfície da amostra condutora e melhorar o sinal gerado pelo microscópio e a qualidade da imagem.

A espessura das placas fabricadas foi aferida por EDS e confirmada manualmente por micrômetro digital Mitutoyo.

4.9. Medida de Condutividade Elétrica Total

As medidas de resistividade elétrica das placas sinterizadas de ZEI foram realizadas usando o método quatro pontas em função da temperatura sob fluxo de oxigênio. O método de quatro pontas é a técnica mais amplamente utilizada para determinação da condutividade elétrica de sólidos semicondutores, nas mais diversas formas (cilíndrica, circulares, quadradas, entre outras), sendo o método recomendado pela norma ASTM (F4299) [43]. Conhecendo com precisão as dimensões do material, pode-se fazer uma medida direta de sua resistividade elétrica medindo-se a diferença de potencial e a corrente elétrica que flui através da amostra sob a ação de um campo elétrico *dc* aplicado.

Foram utilizadas duas amostras na realização dos testes. Uma preparada com eletrólito comercial e outro produzido neste trabalho. Ambas as amostras utilizadas no teste de condutividade foram preparadas da seguinte maneira: primeiramente foi cortada em formato de placa retangular com dimensões aproximadas de 20 x 10mm, em seguida lixada e conectada a quatro fios de ouro de 0,25 mm de diâmetro e cerca de 400 mm de comprimento, dispostos sobre a placa conforme mostrado na Figura 12. Os fios foram aderidos sobre a placa utilizando-se uma pasta comercial de ouro, seguido de tratamento térmico exibido na Tabela 4.

Tabela 4 – Programação térmica utilizada para suspensão de ouro.

Rampa	T(°C)	[°C/min]	t [min]
1	130	10	15
2	900	20	10
3	400	10	1

Em seguida foram colocadas miçangas de alumina para isolar os fios de ouro. O conjunto foi então inserido no reator e conectado ao aparato para coleta de medidas (Figura 13). As medidas de condutividade foram realizadas na faixa de temperatura entre 200 a 950°C com passagem de 30ml/min de gás oxigênio. Para a medição da resistência elétrica foi utilizado um multímetro da marca Fluke modelo 189 e a diferença de potencial foi medido por um nanovoltímetro da Agilent modelo 34420A. A padronização do sistema de medição foi realizada usando um instrumento de medida programáveis LCR Meter HM8118 (Hameg Instrument GmbH, A Rohde & Schwarz Company).

Para determinar a resistividade do material, foi considerada a aplicação direta da Lei de Ohm, de acordo com as seguintes equações:

$$R = \frac{V}{I} \quad e \quad R = \frac{\rho L}{A} \quad \text{então} \quad \rho = \frac{VA}{IL} \quad e \quad A = h \cdot w$$

$$\rho = \frac{V \cdot h \cdot w}{I \cdot L} \quad \text{finalmente} \quad \sigma = \frac{1}{\rho} \quad \text{portanto} \quad \sigma = \frac{I \cdot L}{V \cdot h \cdot w}$$

onde ρ é a resistividade, h é a espessura da placa cerâmica, R é a resistência, L é a distância entre os fios de ouro, w é a largura da placa, V é a voltagem e I é a corrente. Os valores de resistividade obtidos neste trabalho foram determinados a partir da média de quatro valores: com variação da posição do sentido do fluxo de corrente (a fim de eliminar efeitos de anisotropia) e medidas com a temperatura do sistema subindo e descendo.

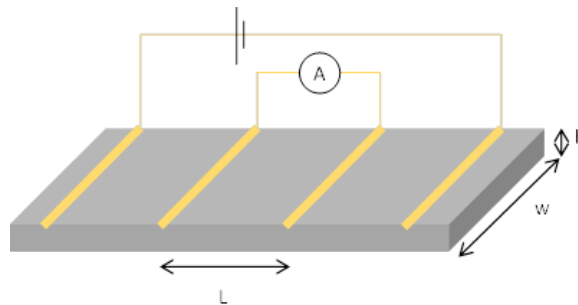


Figura 12 - Esquema ilustrativo da amostra utilizada para a medida de condutividade elétrica total pelo método quatro pontas.

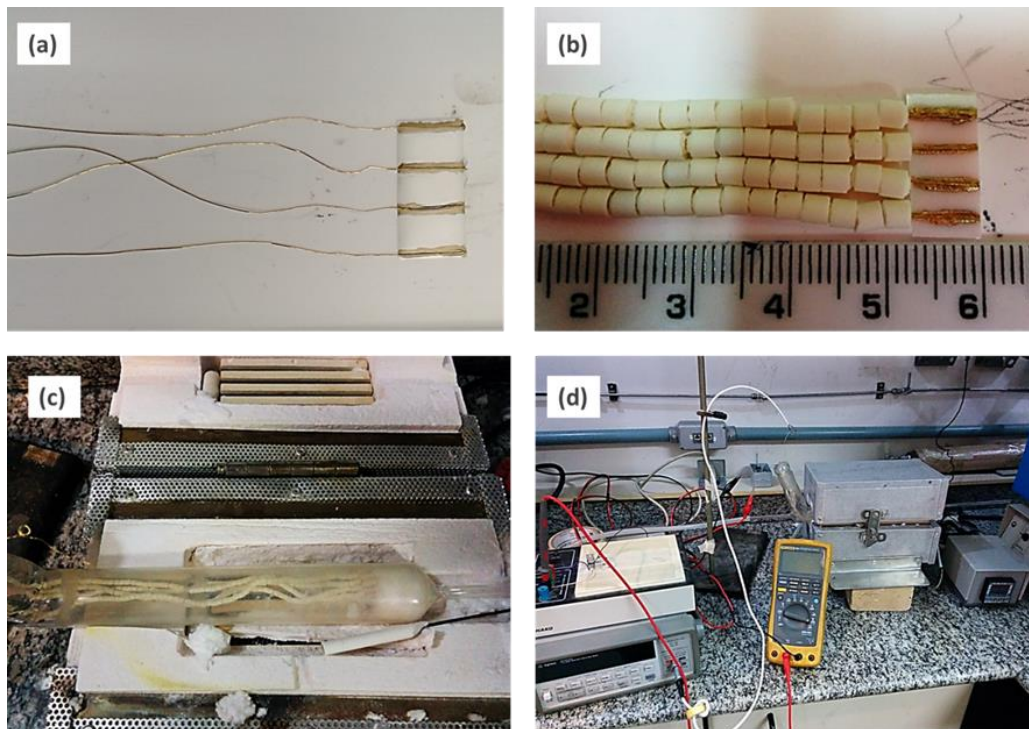


Figura 13 – Fotos mostrando: (a) os fios de ouro aderidos sobre a placa cerâmica, (b) colocação de miçangas de alumina, (c) reator e (d) aparato montado.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos de acordo com a metodologia adotada. As técnicas utilizadas e as observações pertinentes à fabricação de eletrólitos densos foram feitas em três subdivisões. A primeira trata das suspensões cerâmicas produzidas a partir do pó precursor de ZEI, a segunda diz respeito à fita verde e a terceira analisa a placa cerâmica obtida (eletrólito).

5.1. Suspensão Cerâmica

Após a caracterização reológica em reômetro programável, foram obtidas as curvas 1 e 2 apresentadas nas Figuras 14 e 15 respectivamente, para a relação entre velocidade e viscosidade (curva 1) e para tensão de cisalhamento por taxa de cisalhamento (curva 2). O formato da curva 1 de ida e volta pelo mesmo caminho, sem apresentar histerese, revela o comportamento pseudoplástico da suspensão. Isso está de acordo com os resultados obtidos por TAROCO *et al.* [25] para reologia de suspensões cerâmicas utilizadas para fabricação de eletrólitos de PaCOS.

O valor obtido para viscosidade da barbotina foi de 3302 cP. Este valor encontra-se no intervalo previsto em literatura, que é na faixa de 2000 - 4000 cP. Conforme mencionado por DIAS e SOUZA [13], este é o intervalo considerado ideal para a produção de suspensões precursoras de eletrólito.

A relação entre os valores tensão e taxa de cisalhamento pode ser calculada pela relação $\tau = K.(\dot{\gamma})^n$, onde $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento, τ é a tensão de cisalhamento, K é o índice de consistência e n é o índice de escoamento.

TAROCO *et al.* [25] afirmam que para um valor de índice de escoamento com $n \leq 1,0$, o comportamento da suspensão cerâmica é dito pseudoplástico. Isso foi verificado, conforme observado na curva 2, que fornece os valores de $n = 0,83$ e $K = 4063$.

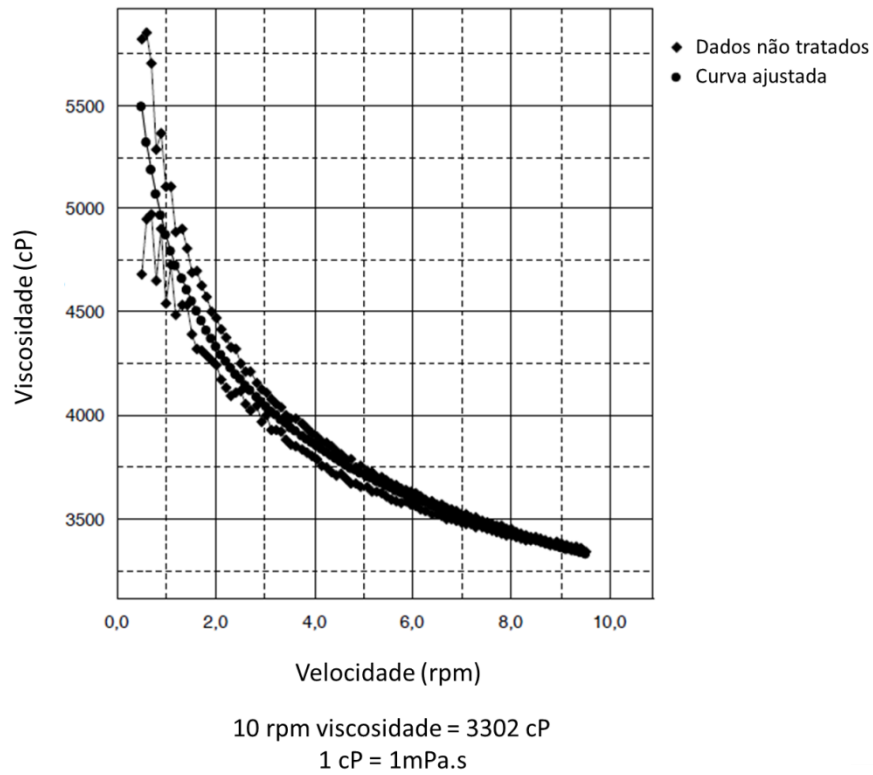


Figura 14 – Gráfico da viscosidade versus velocidade da suspensão de ZEI produzida (Curva 1).

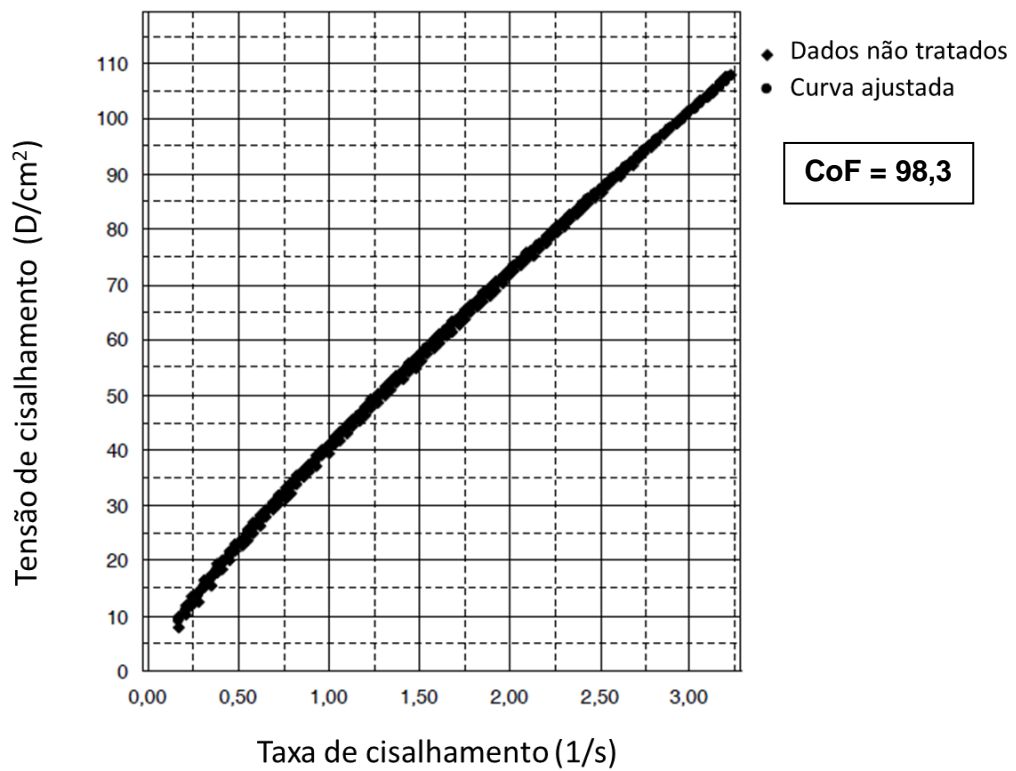


Figura 15 – Gráfico tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento da suspensão de ZEI produzida (Curva 2).

5.2. Fitas a Verde

Após as etapas de deposição e secagem, o produto obtido foi um filme flexível, que se desprende facilmente do substrato, podendo ser manuseado (Figura 16) e cortado (Figura 17) sem grandes dificuldades. O volume de barbotina preparada é capaz de produzir fitas com dimensões de comprimento e largura estimadas em 1500 mm X 100mm respectivamente. Esses valores podem variar se parâmetros como ajuste dos micrômetros, volume do reservatório e largura do Mylar forem modificados.

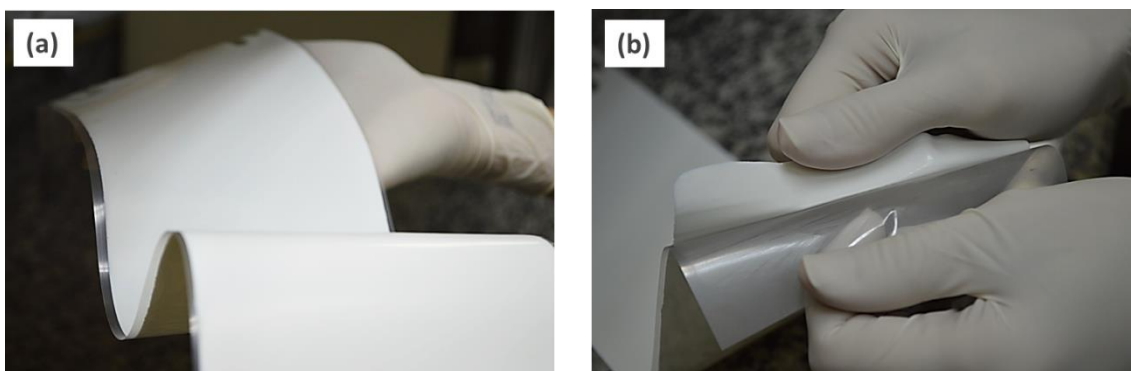


Figura 16 - Foto da fita cerâmica produzida sendo (a) manuseada e (b) desprendida do Mylar.

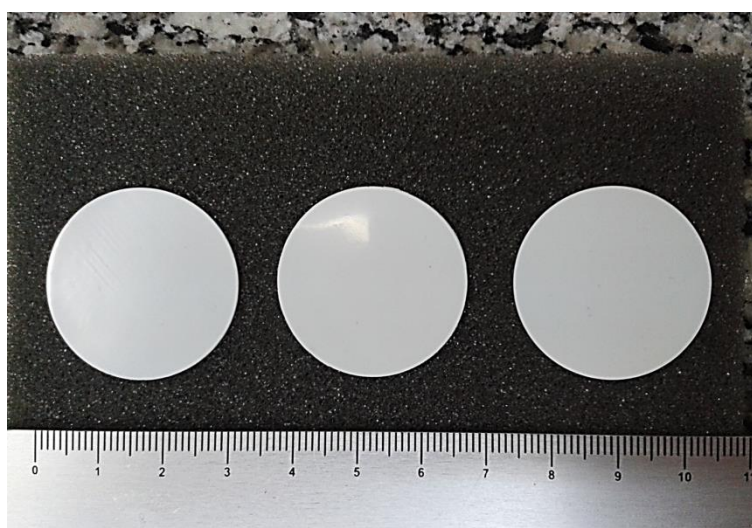


Figura 17 – Foto das fitas cerâmicas cortadas.

Após retirada da fita da mesa de secagem, as mesmas podem ser guardadas em temperatura ambiente, sem comprometer sua integridade física e mecânica, desde

que não sejam retiradas do substrato (Mylar). Esse comportamento está de acordo com o previsto por HOTZA [22] para fitas produzidas por colagem de fita.

Os resultados da análise termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (ATD) são mostrados na Figura 18.

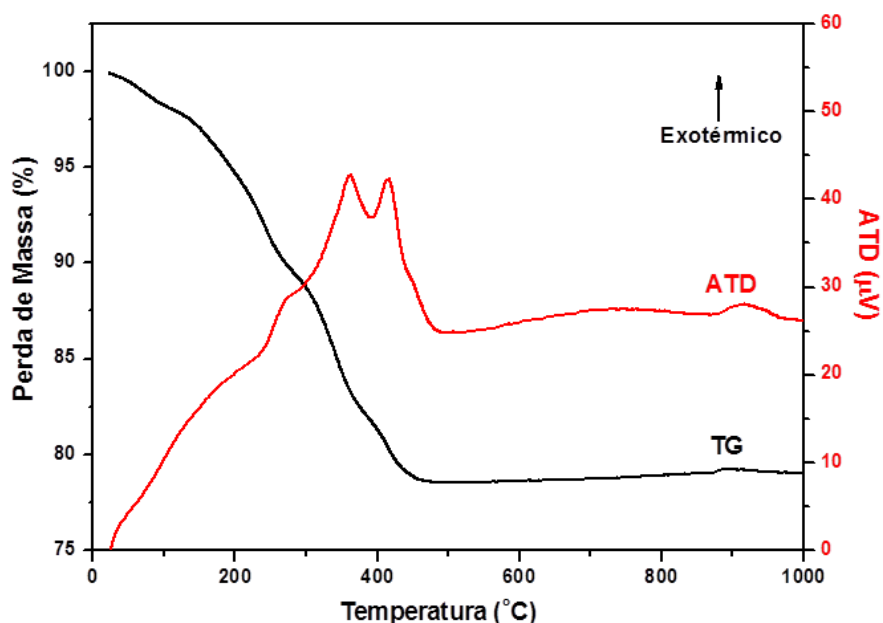


Figura 18 – Sobreposição de curvas TG e ATD da fita seca.

Na curva ATD ficam evidentes dois principais eventos exotérmicos que correspondem à decomposição de material orgânico presente nos aditivos (ligante WB4101 e plastificante PL005 - *Polymer Innovations, Inc.*) que, por se tratar de material comercial, tem composição desconhecida. Analisando a curva TG, verifica-se uma perda de massa total de aproximadamente 22%. Os resultados da análise térmica da fita verde auxiliaram na escolha das condições de calcinação. A primeira rampa efetiva da etapa de calcinação foi fixada em 650 °C, com uma taxa bem lenta (0,2 °C/min), tendo em vista que a maior parte do material orgânico foi eliminada até 500°C. Conforme visto na curva TG, após esta temperatura não foi observado perda de massa significativa. Após eliminação completa do material orgânico, na mesma programação de tratamento térmico, a peça foi sinterizada na temperatura máxima de

1500 °C com permanência de 240 min, e finalmente o resfriamento foi realizado a uma taxa controlada de 2,5 °C/min até a temperatura ambiente.

As condições adotadas na programação térmica foram suficientes para a preservação da microestrutura, evitando o surgimento de trincas e defeitos microestruturais. As condições de tratamento térmico adotadas neste trabalho estão de acordo com o que afirmam HOTZA [22] e TRINDADE [41] de que a taxa inicial deve ser baixa o suficiente para evitar o escape desordenado desses materiais orgânicos, prevenindo assim, a fratura da amostra.

5.3. Placas Sinterizadas

As placas cerâmicas sinterizadas passaram por ensaios de difratometria de raios X, análise da microestrutura superficial e transversal, tiveram a espessura mensurada e foram submetidas a ensaio de medida de condutividade elétrica total, para determinar se os requisitos concernentes a aplicação como eletrólito em PaCOS foram alcançados. Os resultados das análises são discutidos nos tópicos a seguir.

A Figura 19 mostra a foto de uma amostra (a) antes e (b) depois do processo de sinterização. O diâmetro medido para a amostra verde (antes de ser submetida a tratamento térmico) foi 30 mm e para placa sinterizada foi 19 mm, evidenciando uma contração de cerca de 37%.

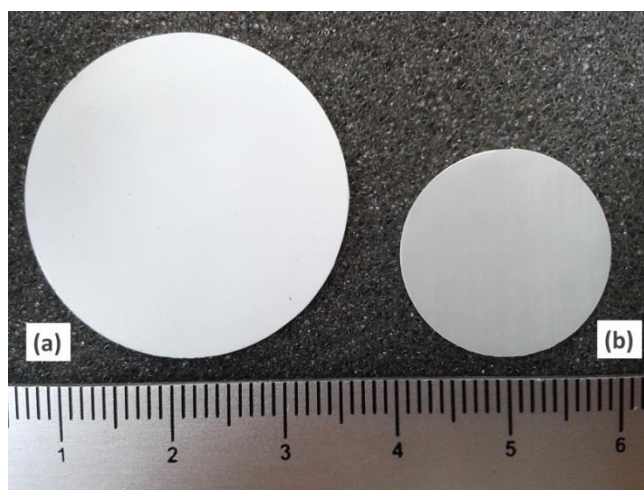


Figura 19 – Foto: (a) amostra a verde e (b) placa cerâmica sinterizada.

5.3.1. Espessura das Placas

O valor obtido neste trabalho para as amostras produzidas apresentaram valores em torno de 250-300 μm . De acordo com HOTZA [22], eletrólitos de ZEI para aplicação como suporte em PaCOS, não devem ser muito espessos nem muito finos, e devem estar na faixa de 100-300 μm de espessura. A Figura 20 apresenta o resultado de uma micrografia de seção transversal obtida por EDS com 20 kV e magnificação de 200 para uma amostra de placa cerâmica preparada de acordo com a metodologia proposta por esse trabalho. Esta micrografia fornece o valor de 275 μm de espessura (que foi confirmada por micrômetro digital). Estes resultados estão em concordância com o que foi proposto inicialmente como parte dos requisitos esperados para um eletrólito de PaCOS.

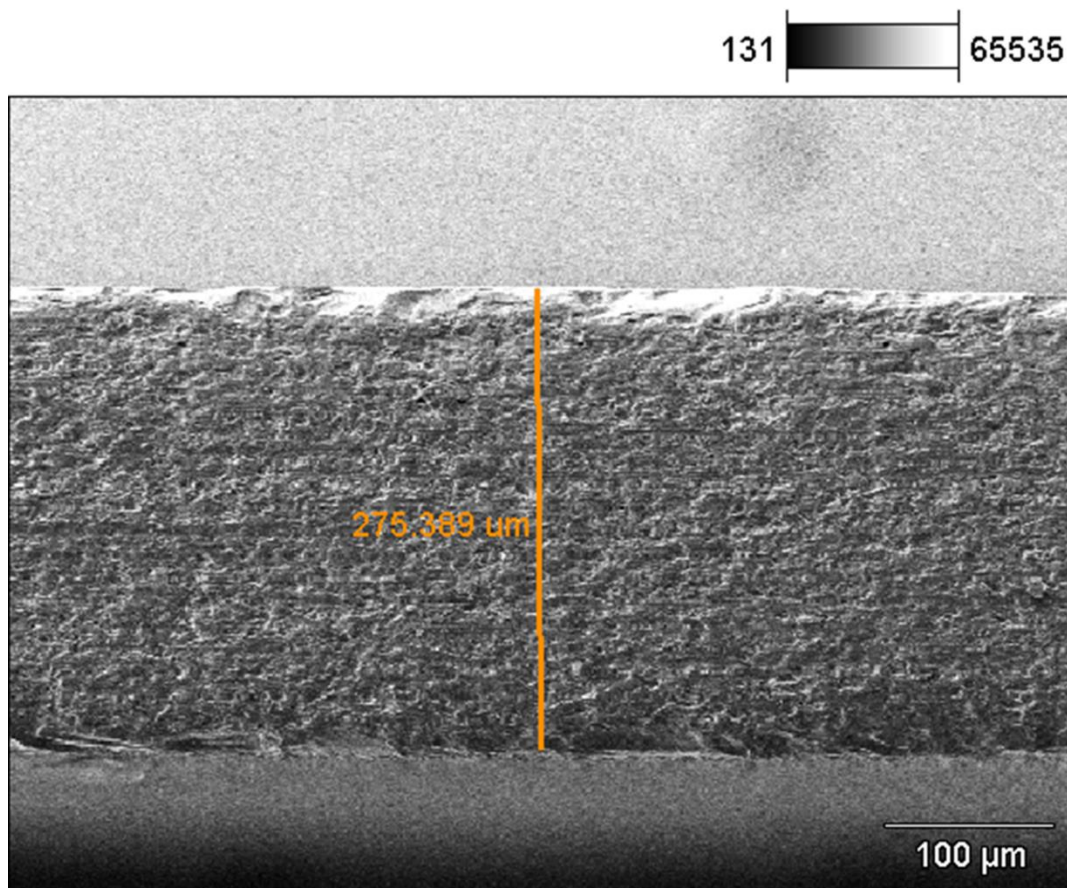


Figura 20 - Micrografia de seção transversal da placa de ZEI sinterizada

5.3.2. Difratoimetria de Raios X (DRX)

A Figura 21 apresenta os difratogramas de raios X do pó cerâmico comercial de ZEI e da placa sinterizada que evidenciaram a presença da estrutura cúbica tipo fluorita, representada na Figura 22. Dentre as estruturas cristalinas da zircônia (monoclínica, tetragonal e cúbica), esta é a que atende as condições requeridas de condutividade iônica, devido à formação de vacâncias de oxigênio criadas pela compensação de cargas promovida pela estabilização da zircônia com 8% de ítria [42,43]. Adicionalmente, a ZEI com estrutura cúbica apresenta estabilidade em ambas as atmosferas (oxidante e redutora), estabilidade térmica e excelentes propriedades mecânicas.

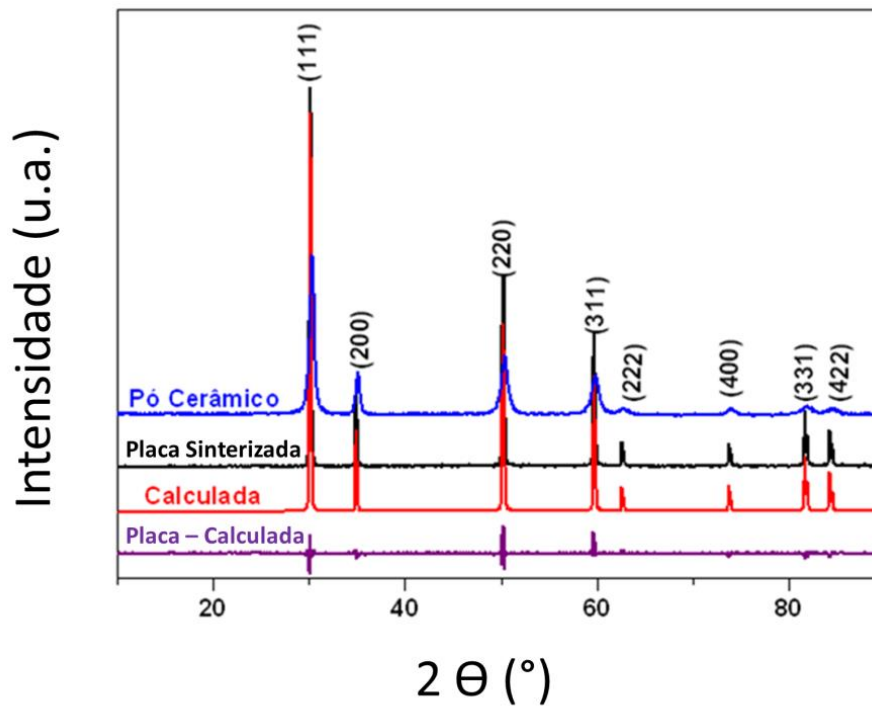


Figura 21 - Difratomogramas do pó cerâmico de zircônia estabilizada com ítria e da placa sinterizada.

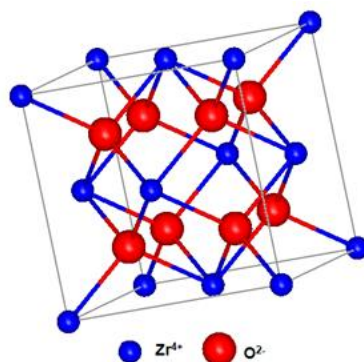


Figura 22 - Célula unitária cristalina cúbica tipo fluorita.

O refinamento pelo método de Rietveld dos dados de difração de raios X da placa cerâmica (Figura 21) foi feito para verificar se ocorreu alguma variação da fase cristalina após o tratamento térmico em condições severas (sinterização a 1500 °C). Os resultados do refinamento de Rietveld da peça cerâmica após sinterização com o grupo espacial, parâmetros de rede, densidade e indicadores estatísticos da qualidade do refinamento (R_{wp} e χ^2) são mostrados na Tabela 5. Os índices indicadores da qualidade do refinamento são calculados ao final de cada ciclo e fornecem um subsídio para tomar decisões sobre dar prosseguimento ou finalizar o refinamento.

Tabela 5 – Resultados do refinamento de Rietveld.

Amostra	Célula unitária cristalina (α , β , γ)	Parâmetros de rede a, b, c (nm)	Volume da célula (cm^3)	R_{wp}	Densidade (g/cm^3)	χ^2
Placa	Cúbico Fm-3m $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	a=b=c= 0,51359	135,4754	17,0	6,061	1,636

Se o refinamento convergir adequadamente deve-se obter valores de χ^2 próximos a 1 e R_{wp} na faixa de 2 a 10%. Estes valores de R_{wp} e χ^2 são os considerados ideais, mas são difíceis de serem alcançados. Na prática, a partir do momento em que os parâmetros convergem para um mínimo invariante, o refinamento é encerrado; muitas vezes, com valores não tão próximos dos ideais. Para este trabalho, os índices R_{wp} e χ^2 obtidos revelam um refinamento bem sucedido.

5.3.3. Microestrutura das placas

A temperatura de sinterização prevista em literatura para a zircônia estabilizada com 8% molar de ítria corresponde a 1786 °C. Foi feita uma avaliação para investigar qual seria a temperatura adequada de sinterização para as fitas de ZEI produzidas neste trabalho. Após o estudo baseado em tentativas de sinterização com temperaturas máximas variando entre 1300°C e 1600°C, o patamar de temperatura de sinterização adotado foi de 1500°C com tempo de permanência de 240 min.

As Figuras 23 e 24 apresentam as micrografias eletrônicas de varredura de superfície das placas cerâmicas de ZEI com aumento 3000X e 1000X, respectivamente. A imagem de MEV da seção transversal da peça de ZEI após sinterização é apresentada na Figura 25. A análise das micrografias revela que as condições de sinterização descritas e detalhadas anteriormente (Capítulo 4, tópico 4.6) na Tabela 3 foram adequadas. As amostras apresentaram elevada densificação e contornos de grão bem revelados e definidos, observados em microscópio eletrônico de varredura sem a necessidade de ataque químico ou térmico para serem revelados. Na superfície do material não foram detectados poros considerados danosos nas regiões inter e intragranulares. Estes resultados estão de acordo com os previstos por DIAS e SOUZA [13] para placas de ZEI sinterizadas em condições de tratamento térmico similar as utilizadas neste trabalho.

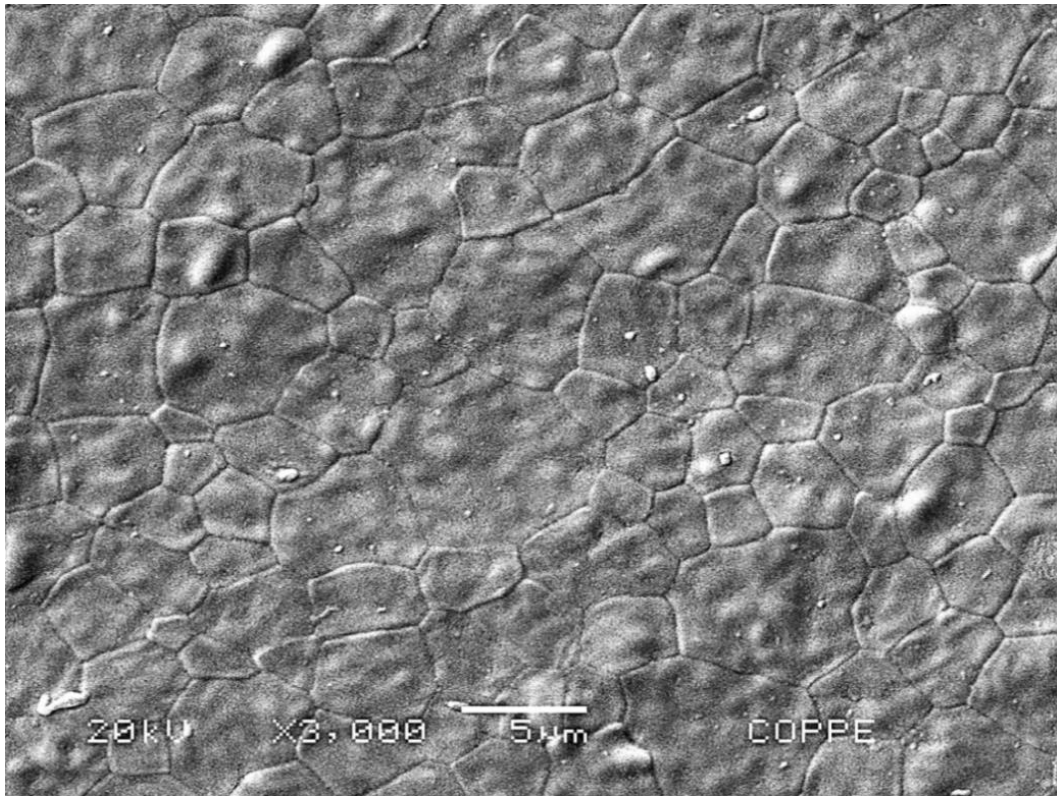


Figura 23 – Micrografia de superfície da placa sinterizada. Aumento de 3000X.

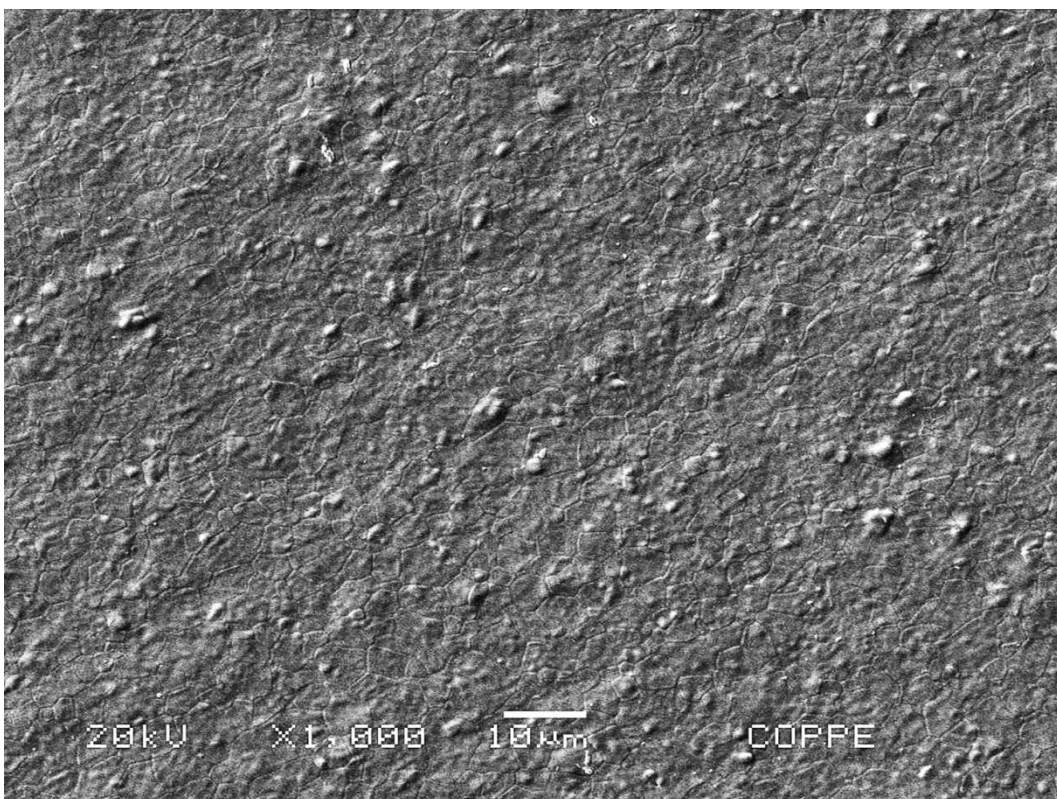


Figura 24 – Micrografia de superfície da placa sinterizada. Aumento de 1000X.

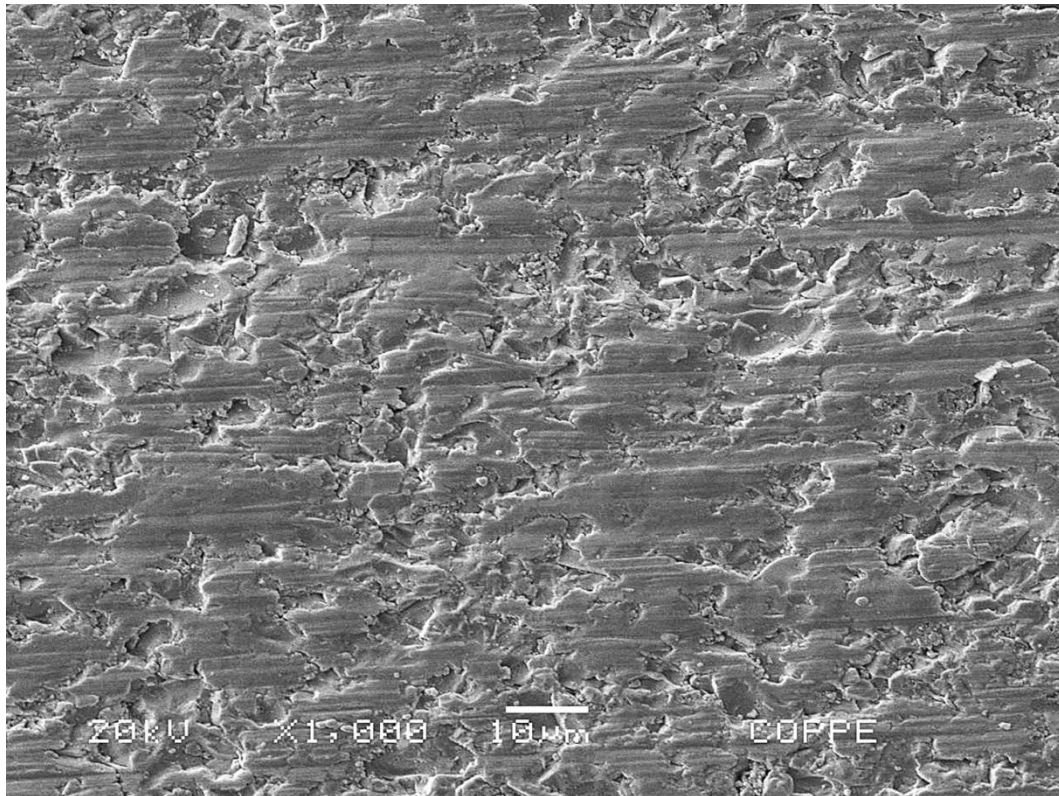


Figura 25 - Micrografia transversal da placa sinterizada. Aumento de 1000X.

Os resultados satisfatórios acima descritos para morfologia das placas produzidas foram obtidos após algumas tentativas de tratamento térmico que não conseguiram atender aos requisitos de homogeneidade e densificação de placas para aplicação como eletrólito de PaCOS. Estas condições de secagem, calcinação e sinterização empregadas para as primeiras fitas cerâmicas produzidas neste trabalho estão descritas na Tabela 7. O resultado de caracterização microestrutural das placas obtidas a partir destas condições é apresentado nas Figuras 26 e 27.

Tabela 6 - Programação térmica utilizada para secagem, calcinação e sinterização das primeiras fitas produzidas.

Amostra	Rampa	T(°C)	[°C/min]	t [min]
Fita 1	1	40	-	1440
	2	70	-	2880
	3	600	0,5	30
	4	1600	5	120
	5	400	10	-
Fita 2	1	80	-	1440
	2	55	-	2880
	3	600	0,5	30
	4	1600	5	120
	5	400	10	-

A Figura 26 mostra a micrografia eletrônica de varredura de seção transversal da placa cerâmica de ZEI com aumento 7000X obtida a partir da sinterização da Fita 1, evidenciando uma microestrutura heterogênea ao longo da espessura devido a saída demasiadamente rápida dos voláteis ocasionada provavelmente por uma elevação abrupta da temperatura ainda na etapa de secagem. Também é possível verificar nesta micrografia que o tamanho dos grãos foi pequeno mesmo com temperatura de sinterização de 1600 °C, este fato pode estar relacionado com a baixa carga de sólidos na formulação da barbotina da Fita 1, que não permitiu um adequado crescimento e contato entre as partículas. A Figura 27 mostra a micrografia eletrônica de varredura de superfície da placa cerâmica de ZEI com aumento 5000X obtida a partir da sinterização da Fita 2, evidenciando uma microestrutura com presença de poros e algumas micro trincas em quantidade elevada ao longo da superfície. Estas imagens de morfologias desfavoráveis reforçam a evolução da metodologia descrita neste trabalho para o tratamento térmico utilizado na obtenção dos eletrólitos.

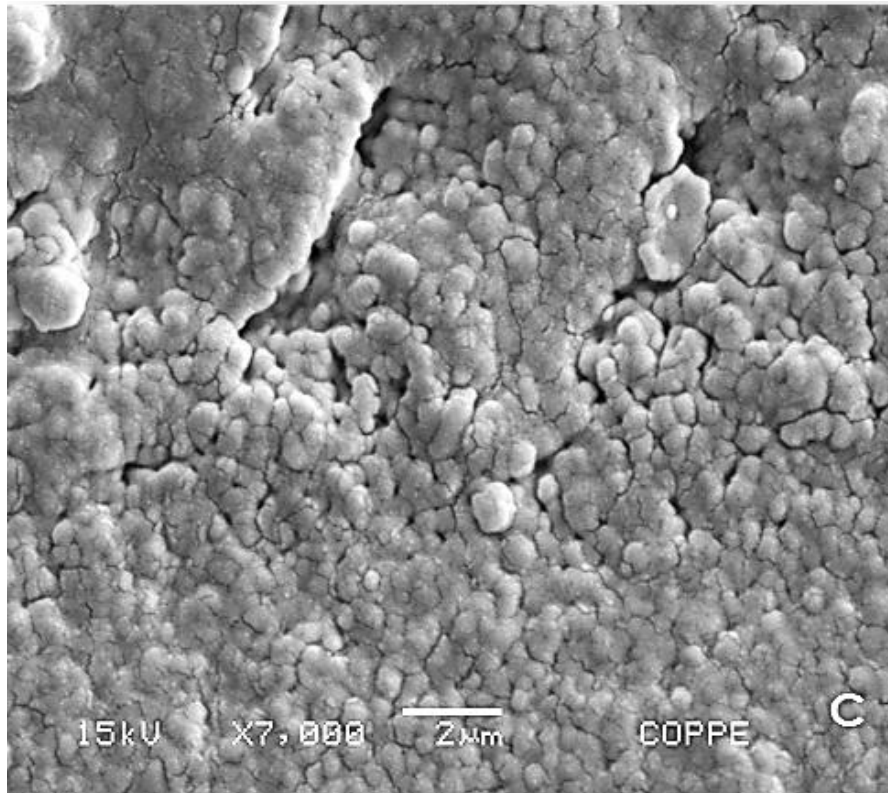


Figura 26 - Micrografia transversal da placa sinterizada. Aumento de 7000X.

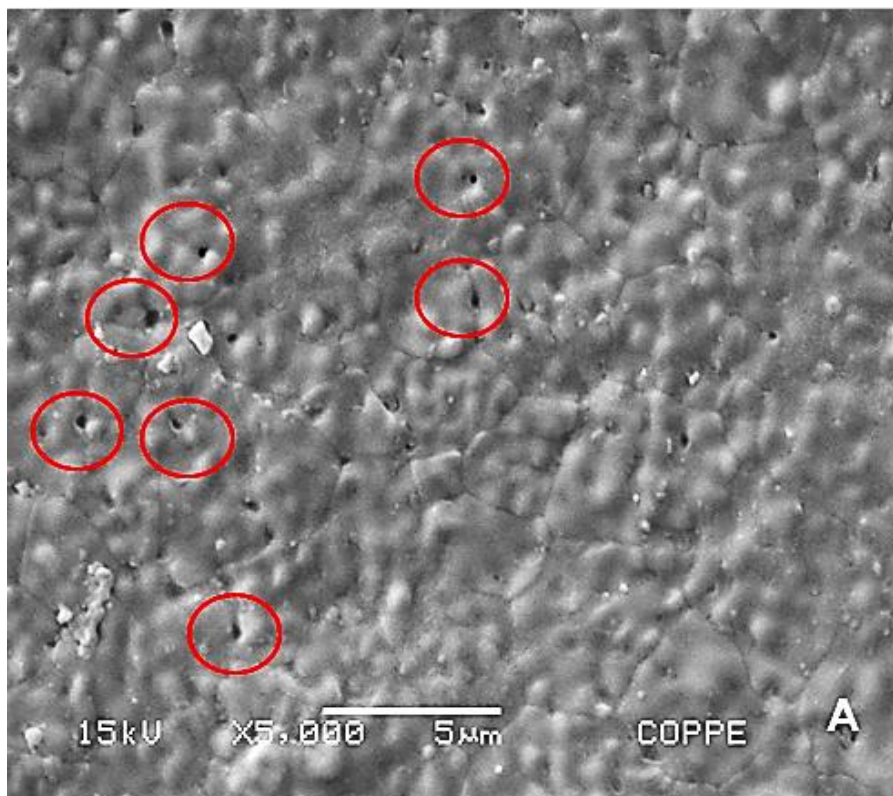


Figura 27 - Micrografia de superfície da placa sinterizada. Aumento de 5000X.

5.3.4. Condutividade Iônica do Eletrólito

A Figura 28 mostra o gráfico plotado com os valores de resistividade calculados a partir do ensaio de condutividade eletrônica total pelo método de quatro pontas para duas amostras, uma de eletrólito comercial e outra de eletrólito produzido neste trabalho. A curva para a **ZEI Padrão** foi construída a partir dos resultados de operação para uma placa de zircônia 8% molar ítria comercial. A curva de **ZEI Produzido** foi obtida para os testes realizados com uma placa cerâmica manufaturada no LabH2. Ambas foram sobrepostas com a curva de condutividade para ZEI prevista em literatura por MUCCILLO [45]. O valor encontrado para condutividade na faixa de operação da PaCOS (600 - 1000 °C) está coerente com o previsto para condutividade de ZEI evidenciando que o material não é um bom condutor eletrônico nessas condições. Com isso, chega-se a conclusão de que a condução das placas testadas é predominantemente iônica. Este resultado está de acordo com o comportamento requerido para o material ser usado como eletrólito [13,45].

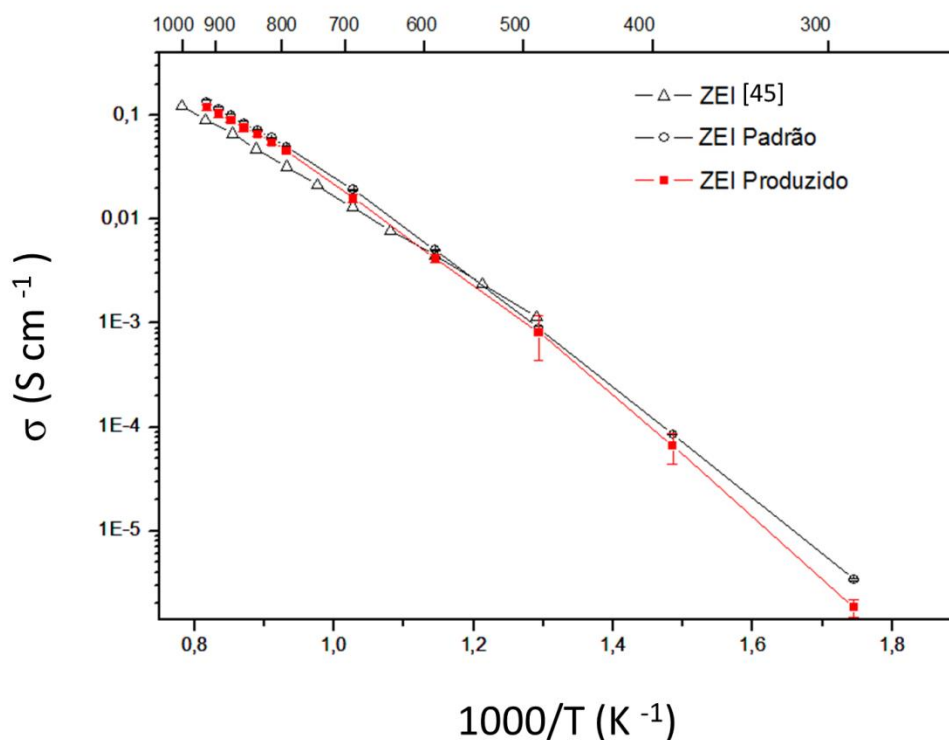


Figura 28 - Gráficos da condutividade iônica do material ZEI.

6.CONCLUSÃO E SUGESTÕES

6.1. Conclusão

Considerando os dados obtidos, pode-se concluir que é possível conformar placas cerâmicas densas utilizando a técnica de colagem de fita. Este trabalho mostrou que as condições de tratamento térmico estão diretamente relacionadas à microestrutura da placa cerâmica. O projeto de formulação de composição da barbotina utilizada, associado ao programa de tratamento térmico de secagem no equipamento de colagem de fita após deposição e o programa térmico de calcinação e sinterização escolhidos, resultaram na obtenção de placas de ZEI com características condizentes com aplicação como eletrólito de PaCOS.

Foram alcançados todos os requisitos propostos inicialmente para a fabricação de eletrólitos tais como fase cristalina, espessura, densidade e condutividade iônica. Em contrapartida, constatou-se que apesar da simplicidade da técnica de colagem de fita, existiram algumas dificuldades relacionadas à etapa de elaboração da barbotina, retirada total de bolhas e as condições de sinterização. Para vencer a primeira delas, foram preparadas mais de 20 formulações diferentes até que se acertasse uma “receita” que garantisse a deposição de filmes livres de defeitos e com reprodutibilidade. Para vencer o problema relacionado à dificuldade de remoção de bolhas no interior da barbotina foi feita adição de antiespumante e adição de etanol para diminuir a tensão superficial da água. Foram testadas também, agitação mecânica lenta para as primeiras formulações, mas o resultado obtido não se mostrou efetivo, demandando longos períodos de tempo para desaeração satisfatória. Finalmente foi testada a desaeração em dessecador a vácuo, que foi adotada como metodologia para as demais barbotinas produzidas. Em relação à etapa de sinterização, foram testadas arrumações das amostras cortadas sobre as placas de zircônia/alumina onde foram sinterizadas, com e sem a colocação de pesinhos de

alumina sobre elas. A prática mostrou que há uma “carga ótima” em torno de 300 g, que pode ser usada de forma a auxiliar a obtenção de placas planas sem provocar o comprometimento da integridade mecânica dos eletrólitos.

6.2. Sugestões para Trabalhos Futuros

Este tópico limita-se a apresentar algumas sugestões que podem se mostrar profícuas no sentido de dar continuidade aos principais desenvolvimentos deste trabalho. Neste sentido, sugere-se para trabalhos futuros, visando dar continuidade ao desenvolvimento deste trabalho:

- Fazer um estudo reológico mais meticuloso das suspensões cerâmicas produzidas para que a reprodutibilidade seja a mais fidedigna possível;
- Realizar medidas mecânicas para o controle da planicidade das placas produzidas;
- Preparar uma PaCOS suportada pelo eletrólito produzido seguindo a metodologia deste trabalho e realizar testes nas condições de operação para serem comparados com os resultados de desempenho obtidos para uma PaCOS produzida com eletrólito comercial;
- Estudar a melhor maneira de fazer a transição entre a produção de eletrólitos produzidos pelo Laboratório de Hidrogênio em escala de laboratório para a escala de mercado, a fim de viabilizar a produção de eletrólitos COPPE/UFRJ com qualidade de processo certificada.
- Estudar o desenvolvimento de outros eletrólitos à base de zircônia, como por exemplo, os de zircônia estabilizada com escândio (ZEE) denominado *Hionic*TM.

7. REFERÊNCIAS

- [1] MIRANDA, P.E.V., BUSTAMANTE, L.A.C., CERVEIRA, M., BUSTAMANTE, J.C. *Pilhas a Combustível, Fontes Renováveis de Energia no Brasil*, Ed. **Interciência**, pp.425-483, 2003.
- [2] IRVINE, J. T. S., CONNOR, P., *Solid Oxide Fuels Cells: Facts and Figures - Past Present and Future Perspectives for SOFC Technologies*, **Springer**, 2013.
- [3] MINH, N.Q. *Solid oxide fuel cell technology – features and applications*, **Solid State Ionics**, v.174, pp. 271-277, 2004.
- [4] CHOUDHURY, A., CHANDRA, H., ARORA, A. *Application of solid oxide fuel cell technology for power generation – A review*, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 20, pp. 430-442, 2013.
- [5] LARMINE, J., DICKS, A. *Fuel Cell Systems Explained*, 2^a ed. England, John Wiley & Sons Ltd, 2003.
- [6] SINGHAL, S.C., KENDALL, K. *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*. **Oxford, UK:Elsevier Ltd.**, 2003.
- [7] MINH, N. Q. *Ceramic Fuel Cells*. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 76, n. 3, p.563-588, 1993;
- [8] SILVA, C.A. *Desenvolvimento de anodo para conversão eletroquímica de metano em hidrocarbonetos C₂ para utilização em pilhas a combustível de óxido sólido*. **Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ**, Março de 2015.
- [9] SOFCMAN Energy Technology. Disponível em: <http://www.sofcman.com/home.html>. Acesso em: 08 de Agosto 2015.
- [10] MIRANDA, P. E. V., *Aplicação de nanotecnologia para o desenvolvimento de reator tipo pilha a combustível para a produção de eteno a partir de gás natural e/ou biogás*, Relatório Técnico-Científico Final, Convênio 01.06.1274.00, 2010.

- [11] VILARDO, N.V., SILVA, C.A., MIRANDA, P.E.V. *Electrolyte fabrication by tape casting to be used in solid oxide fuel cells*, **67th ABM International Congress**, 2012.
- [12] VENÂNCIO, S.A. *Desenvolvimento de anodo funcional para a utilização direta de etanol em pilha a combustível de óxido sólido*. **Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ**, Dezembro de 2011.
- [13] DIAS, T., SOUZA, D.P.F. *Placas cerâmicas obtidas por colagem de fita*, **Revista Matéria**, v. 13, pp.448-461, 2008.
- [14] TIETZ, F., BUCHKREMER, H.-P., STÖVER, D. *Components manufacturing for solid oxide fuel cells*, **Solid State Ionics**, v.152-153, p. 373-381, 2002.
- [15] BOVE, R., UBERTINI, S. *Modeling solid oxide fuel cell operation: approaches, techniques and results*, **Journal of Power Sources**, v.159, pp.543-559, 2006.
- [16] MISTLER, R.E., TWINAME, E.R. *Tape Casting*, **The American Ceramic Society**, 2000.
- [17] SANTANA, L.P., *Estudo de Conformação de cerâmicas à base de zircônia para aplicação em células a combustível do tipo óxido sólido*. **Dissertação de Mestrado, IPEN/USP**, 2008.
- [18] SNIJKERS, F., WILDE, A., MULLENS, S., LUYTEN, J. *Aqueous tape casting of yttria stabilized zirconia using natural product binder*, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, pp.1107-1110, 2004.
- [19] MISTLER, R.E.; SHANFIELD, D.J.; RUNK, R.B. *Tape Casting of Ceramics, Ceramics Processing Before Firing*, **G. Onoda e L. Hench.Ed. Wiley Interscience**, pp.11-448, 1978.
- [20] JEAN, J.H.; WANG, H.R. *Anisotropic Shrinkage in Tape-Cast Alumina: Role of Processing Parameters and Particle Shape*, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n.10, pp.2619-2626, 1999.

- [21] FILHO, F.C.G. *Preparação de suporte poroso para utilização em pilhas a combustível de óxido sólido pela técnica de colagem de fita. Projeto de Graduação, DEMM/UFRJ*, Dezembro de 2013.
- [22] HOTZA, D. *Artigo revisão: colagem de folhas cerâmicas*, **Cerâmica**, v. 43, pp.159-166, 1997.
- [23] BAQUERO, T., ESCOBAR, J., FRADE, J., HOTZA, D. *Aqueous tape casting of micro and nano YSZ for SOFC electrolytes*, **Ceramics International**, v.39, n.7, pp.8279-8285, 2013.
- [24] LETILLY, M., JOUBERT, O., CALDES, M.-T., LE GAL LA SALLE, A. *Tape casting fabrication, co-sintering and of anode/electrolyte assemblies for SOFC based on BIT07-Ni/BIT07*, **International Journal of Hydrogen Energy**, v.37, pp.4346-4355, 2012.
- [25] TAROCO, H.A., BASAGLIA, R.M.F., DOMINGUES, R.Z., BRANT, M., MATENCIO, T. *Propriedades reológicas e microestruturais de eletrólito de ZrO₂/Y₂O₃*, **Revista Matéria**, v. 13, pp.480-487, 2008.
- [26] SEAL, A., CHATTOPADHYAY, D., DAS SHARMA, A., SEN, A., MAITI, H.S. *Influence of ambiente temperature on the rheological properties of alumina tape casting slurry*, **Journal of the European Ceramic Society**, v.24, pp. 2275-2283, 2004.
- [27] KUMARI, K.G.V., SASIDHARAN, K., SAPNA, M., NATARAJAN, R. *Dispersion and rheological studies of Y-PSZ tape casting slurry*, **Bulletin Materials Science**, v. 28, n. 2, pp. 103-108, 2005.
- [28] PUGH, R. J., BERGSTRÖM, L. *Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramics Processing*, **New York, USA: Marcel Dekker**, 1994.
- [29] MEIER, L.P., URECH, L., GAUCKLER, L.J., *Tape casting of nanocrystalline ceria gadolinia powder*, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, pp. 3753-3758, 2004.

- [30] YANG, H., OUYANG, J., ZHANG, X., WANG, N., DU, C. *Synthesis and optical properties of yttria-doped ZrO₂ nanopowders*, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 458, p. 474-478, 2008.
- [31] MOTHE, C. G., AZEVEDO, A. D., **Análise Térmica de Materiais**, 1^a ed. São Paulo, I editora, 2002.
- [32] MORENO, R. *The role of slip additives in tape-casting technology: Part 1 – solvents and dispersants*, **American Ceramic Society Bulletin**, v.71, n.10, pp. 1521-1531, 1992.
- [33] BOCH, P., NIEPCE, J. *Ceramic Materials: Processes, Properties and Applications*, **ISTE Ltd.**, 2007.
- [34] FU, C., CHAN, S.H., LIU, Q., GE, X., PASCIAK, G. *Fabrication and evaluation of Ni-GDC composite anode prepared by aqueous-based tape casting method for low-temperature solid oxide fuel cell*, **International Journal of Hydrogen Energy**, v.35, n.1, pp.301-307, 2010.
- [35] AKBARI-FAKHRABADI, A., MANGALARAJA, R.V., SANHUEZA, F.A., AVILA, R.E., ANANTHAKUMAR, S., CHAN S.H. *Nanostructured Gd–CeO₂ electrolyte for solid oxide fuel cell by aqueous tape casting*, **Journal of Power Sources**, v.218, n.15, pp.307-312, 2012.
- [36] SUCIU, C., TIKKANEN, H., WARNHUS, I., GOGAA, F., DOROLTI, E. *Water-based tape-casting of SOFC composite 3YSZ/8YSZ electrolytes and ionic conductivity of their pellets*, **Ceramics International**, v.38, pp.357-365, 2012.
- [37] MORENO, R. *The role of slip additives in tape-casting technology: Part 2 – binders and plasticizers*, **American Ceramic Society Bulletin**, v.71, n.11, pp. 1647-1657, 1992.
- [38] REED, J. S. *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*, **New York, USA: John Wiley & Sons**, 1995.

- [39] DESCAMPS, M., RINGUET, G., LEGER, D., THIERRY, B. *Tape-casting relationship between organic constituents and the physical and mechanical properties of tapes*, **Journal of the European Ceramic Society**, v.15, pp. 351-362, 1995.
- [40] NESARAJ, A. S., RAJ, I.A., PATTABIRAMAN, R. *Tape casting of alternate electrolyte components for solid oxide fuel cells*, **Indian Journal of Engineering & Materials Sciences**, v. 13, p. 347-356, August 2006.
- [41] SANTOS, I. A., GIROTTO, E. M., **Medidas de resistividade elétrica dc em sólidos: como efetuá-las corretamente**, *Química Nova*, v. 25, pp. 639-647, 2002.
- [42] TRINDADE, G. S., *Fabricação e caracterização de pilhas a combustível de óxido sólido suportadas pelo eletrólito com anodo de níquel / zircônia estabilizada com ítria*, **Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ**, Maio de 2008.
- [43] HAILE, S.M. *Fuel cell materials and components*, **Acta Materialia**, v. 51, p. 5981-6000, 2003.
- [44] MIRANDA, P.E.V., SILVA, C.A., FURTADO, J.G.M. *Microstructural evolution and sintering behavior of nanostructured yttria stabilized zirconia ceramics*, **Lucerne Fuel Cell Forum**, Switzerland 2009.
- [45] MUCCILLO, E.N.S., *Condutores de íons oxigênio - uma breve revisão*, *Cerâmica*, v. 54, pp.129-144, 2008.