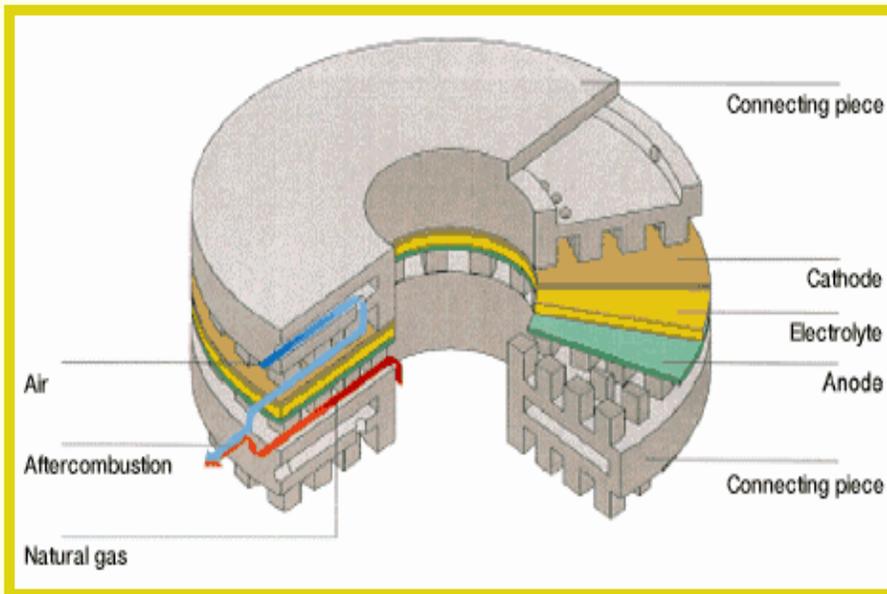


MATERIAIS CATÓDICOS

SOFC

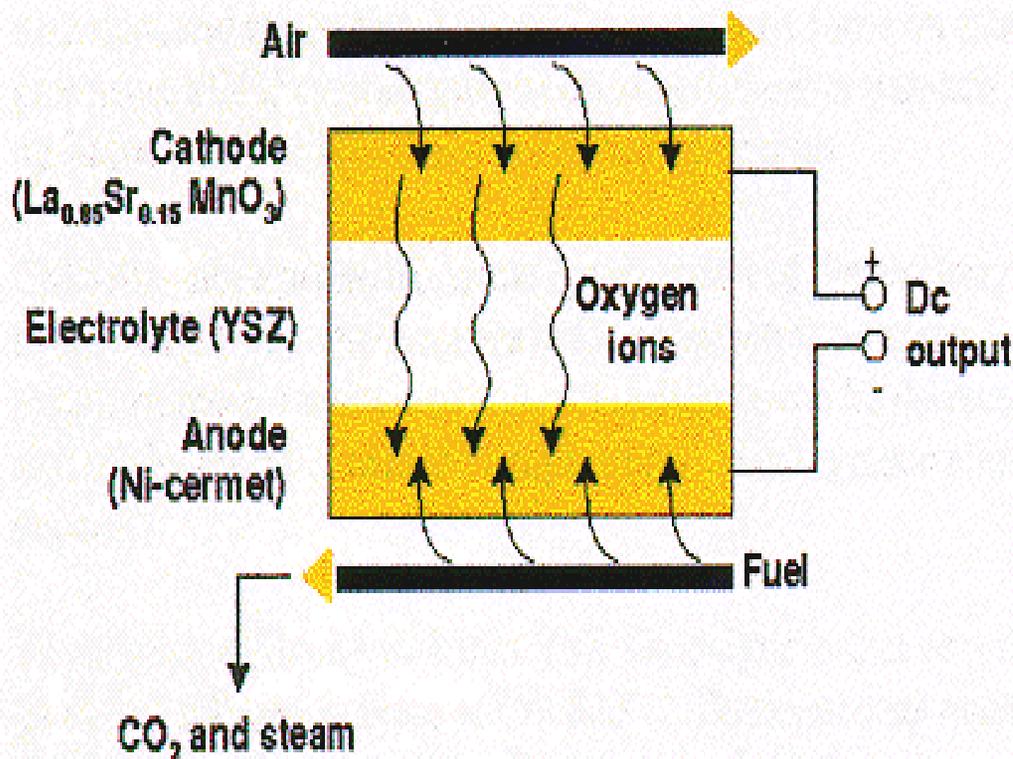


Emília S. M. Seo

Centro de Ciências e
Tecnologia de Materiais

CCTM

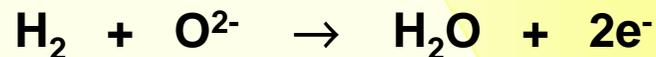
Princípio de Funcionamento das células a combustível - *SOFC*



Catodo: oxidante (O_2 proveniente do ar ou puro) é reduzido.



Ânodo: combustível é oxidado.

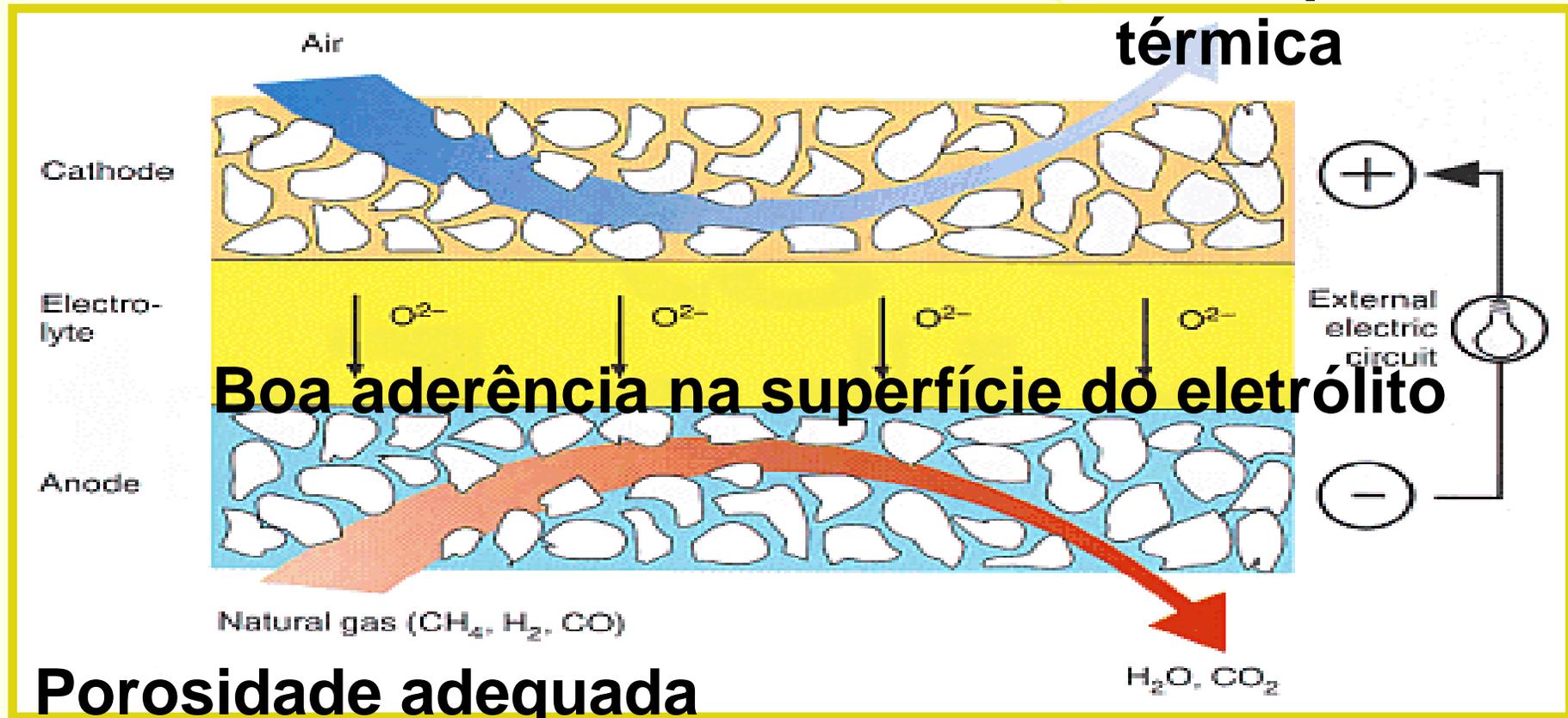


Eletrólito: Impede a combustão química direta, pois mantém separados o combustível e o oxigênio, formando uma ponte iônica entre os eletrodos.

Propriedades requeridas pelo material catódico

Elevada estabilidade elétrica

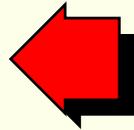
Estabilidade química e térmica



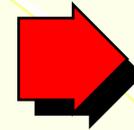
Compatibilidade com o eletrólito sólido

ESTUDOS DESENVOLVIDOS NO IPEN

$\text{La}(1-x)\text{Sr}(x)\text{MnO}_3$
(LSM)
Mistura
Convencional de
Pós



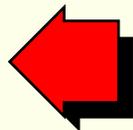
T ↑



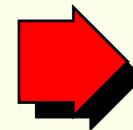
$\text{La}(1-x)\text{Sr}(x)\text{MnO}_3$
(LSM)
Pechini Modificado



$\text{La}(1-x)\text{Sr}(x)\text{Co}(y)\text{FeO}_3$
(LSCF)
Pechini Modificado



T ↓↑

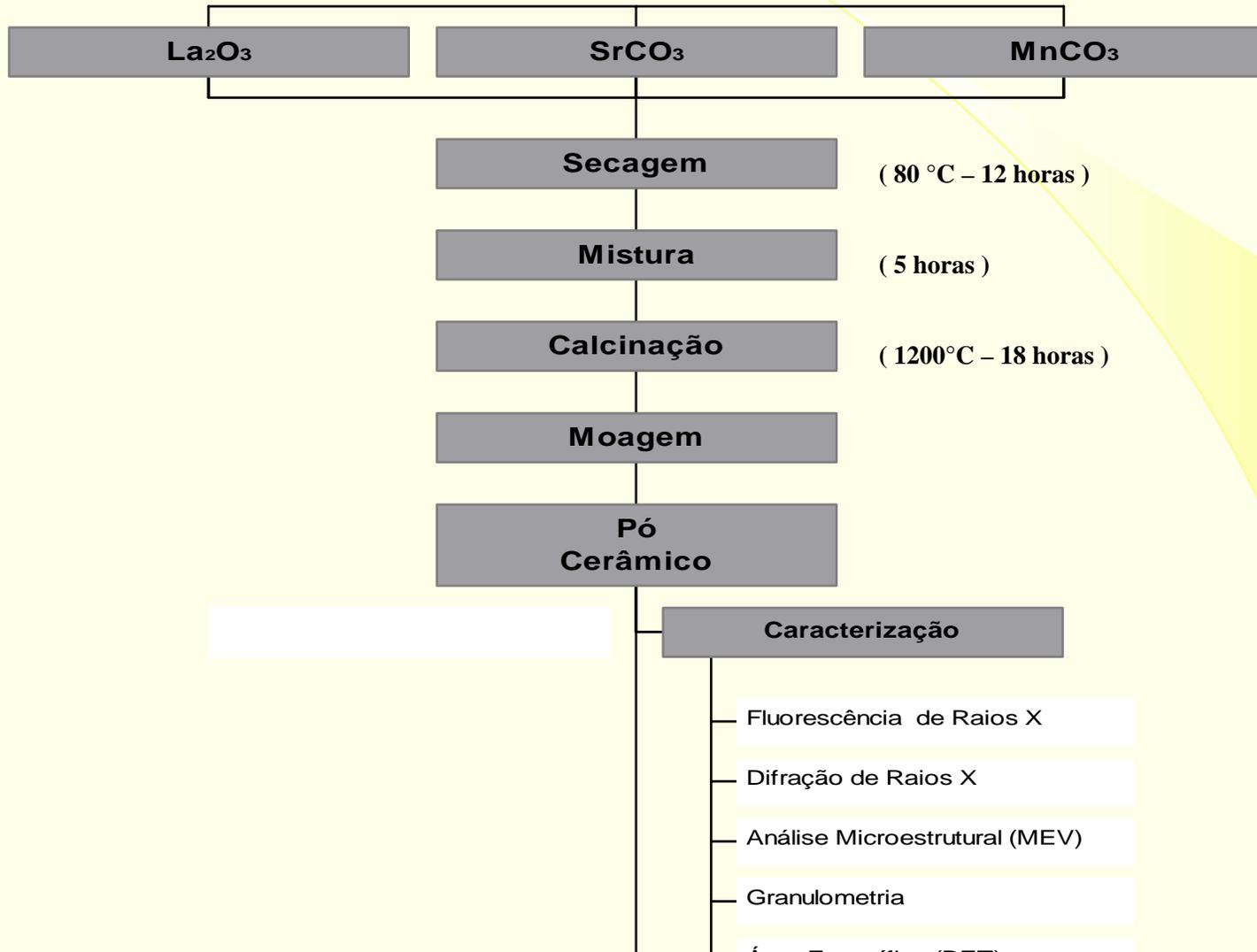


$\text{Ln}(1-x)\text{Sr}(x)\text{MnO}_3$
(Ln = Nd, Pr)
Mistura Conv. de
Pós

MÉTODOS

Método convencional de mistura de pós

Obtenção do Material Catódico



**Pó
Cerâmico**

Caracterização

Fluorescência de Raios X

Difração de Raios X

Análise Microestrutural (MEV)

Granulometria

Área Específica (BET)

Compactação Uniaxial

(300 bar)

Compactação Isostática

(2500 bar)

Sinterização

(1250°C e 1400°C – 4 horas)

**Amostras Sinterizadas
 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$**

Caracterização

Densidade

Propriedades Mecânicas

Análise Microestrutural (MEV)

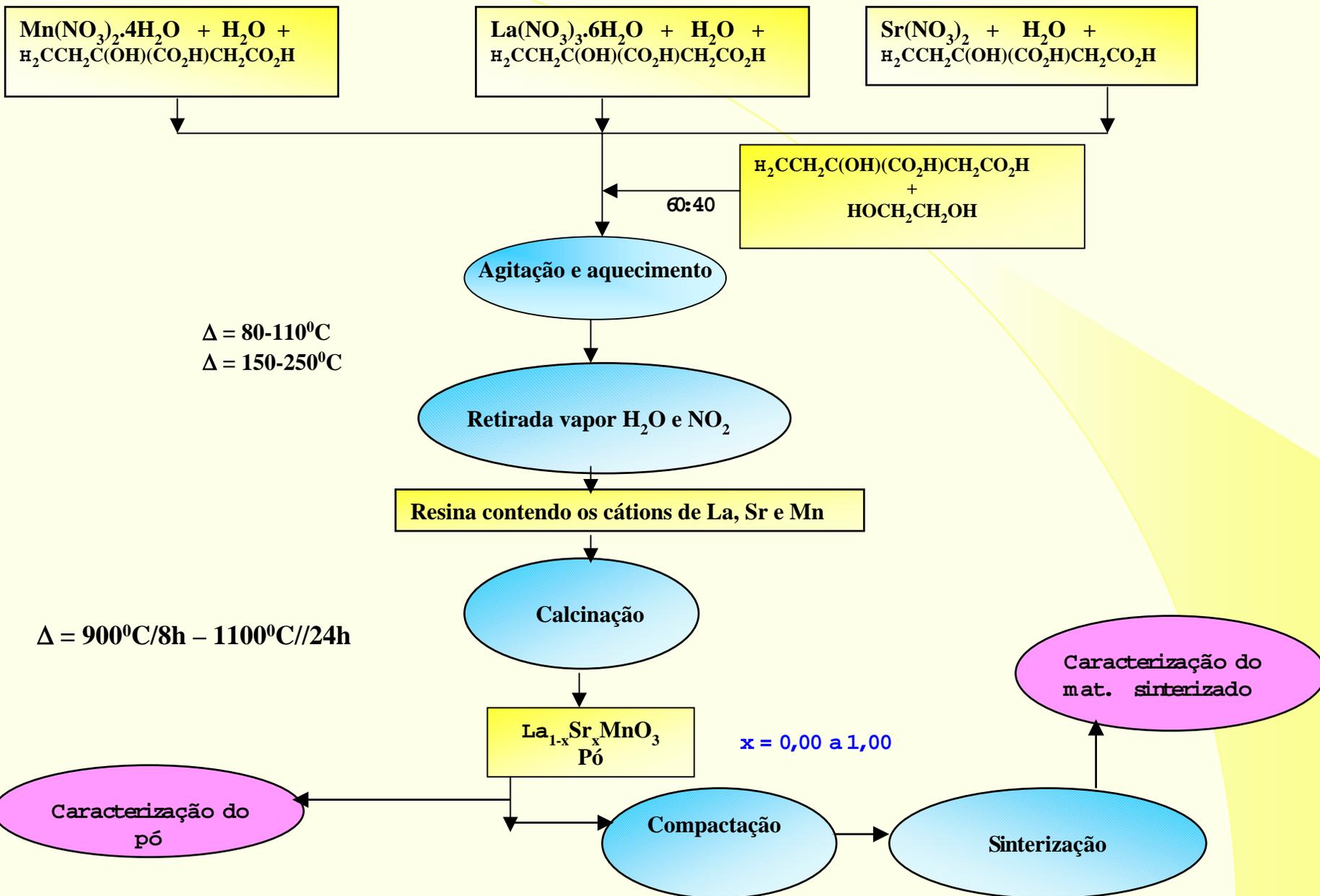
Difração de Raios X

Propriedades Elétricas

Expansão Térmica

Método Pechini modificado

MÉTODOS



DEPOSIÇÃO DOS MATERIAIS ELETRÓDICOS

LSM - TÉCNICA: *SLURRY COATING*

Material	Função	% em massa
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$	pó	36,1
Tolueno	solvente	15,7
Alcool etílico	solvente	10,5
Óleo de terebentina	dispersante	1
Polivinil butiral	ligante	3,3 - 5
Polietilenoglicol	plastificante	6,2 - 8

PLASTIFICANTE: Butil Benzil ftalato

DEPOSIÇÃO DOS MATERIAIS ELETRÓDICOS

YSZ/NiO - TÉCNICA: SLURRY COATING

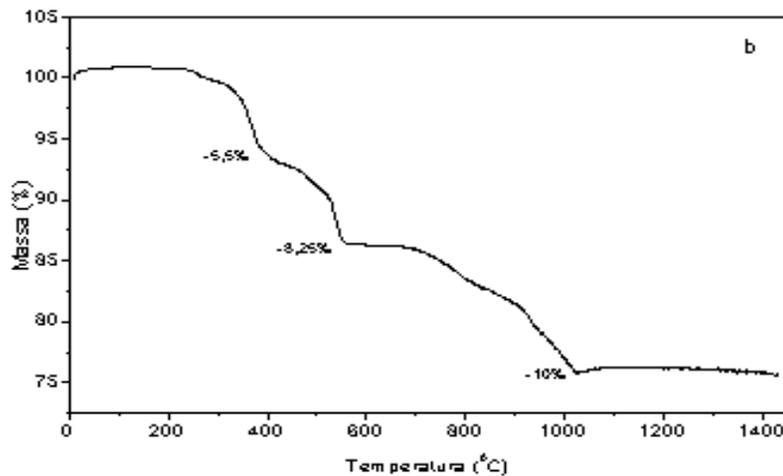
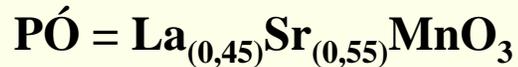
Material	Função	% em massa
YSZ-NiO	pó	36,1
Tolueno	solvente	15,7
Alcool etílico	solvente	10,5
Óleo de terebentina	dispersante	1
Polivinil butiral	ligante	3,3 - 5
Poli(etileno)glicol	plastificante	6,2 - 8

PLASTIFICANTE: Butil Benzil ftalato

PRINCIPAIS RESULTADOS

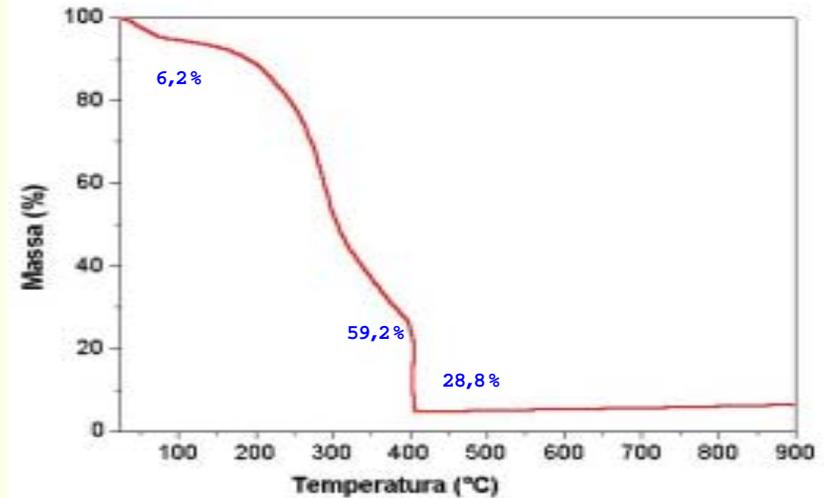
Termogravimetria

MISTURA DE PÓS



- De 200° a ~400 °C: (perda de massa de 5,5%) = perda de água de hidratação;
- De ~400° a ~550 °C: (perda de massa de 8,25%) = liberação de dióxido de carbono com a formação de carbonatos intermediários;
- De ~550° a ~1010°C: (perda de 10%) = decomposição dos carbonatos intermediários a produtos finais.

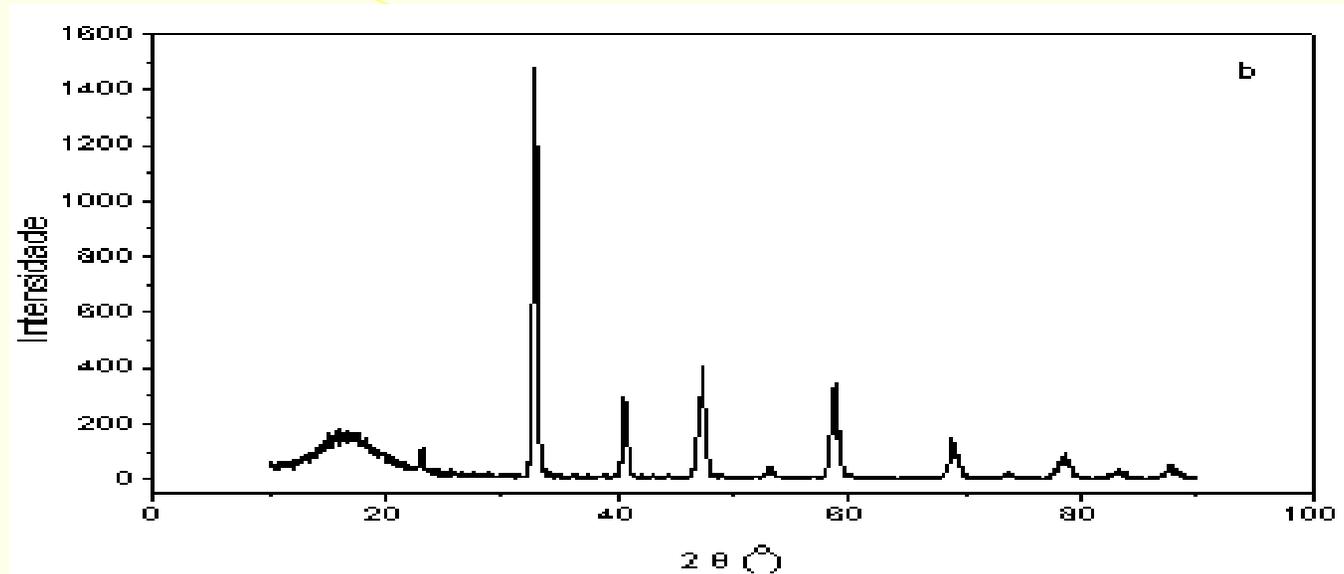
CITRATOS



- De 25° a ~130 °C: (perda de massa de 6,2%) = liberação de água e de íons NO⁻;
- De ~130° a ~360 °C: (perda de massa de 59,2 %) = excesso de água e de íons NO₂⁻. Formação de resina polimérica composta de M=(La, Mn), C, H e O;
- De ~365° a ~400 °C: (perda de 28,8 %) = resultante da quebra de polímero, ligeira liberação do carbono residual.

PRINCIPAIS RESULTADOS

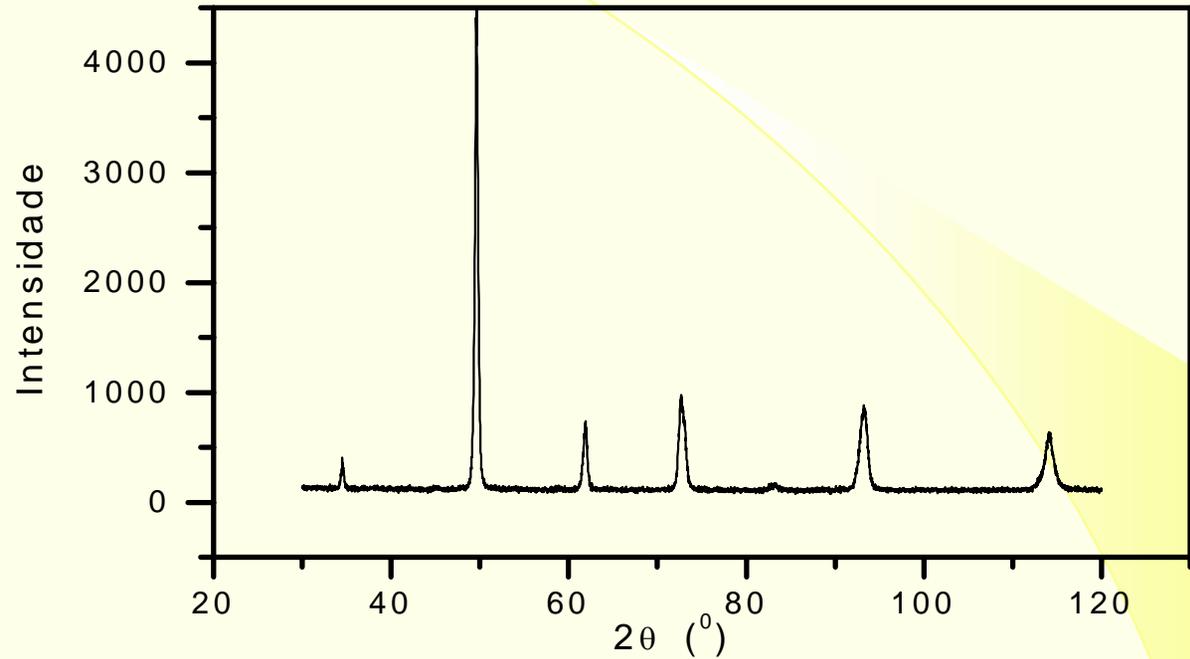
MISTURA DE
PÓS



Para essas concentrações de La e de Sr; é esperado obter uma estrutura **ortorrômbica** com parâmetros de rede $a=0,5454\text{nm}$, $b=0,5446\text{nm}$ e $c=0,773\text{nm}$. Os resultados obtidos utilizando o difratograma foram de $a=(0,543\pm 0,02)\text{nm}$, $b=(0,546\pm 0,02)\text{nm}$ e $c=(0,771\pm 0,06)\text{nm}$, comprovando a formação de **$\text{La}_{0,45}\text{Sr}_{0,55}\text{MnO}_3$** .

PRINCIPAIS RESULTADOS

Pechini
Modificado

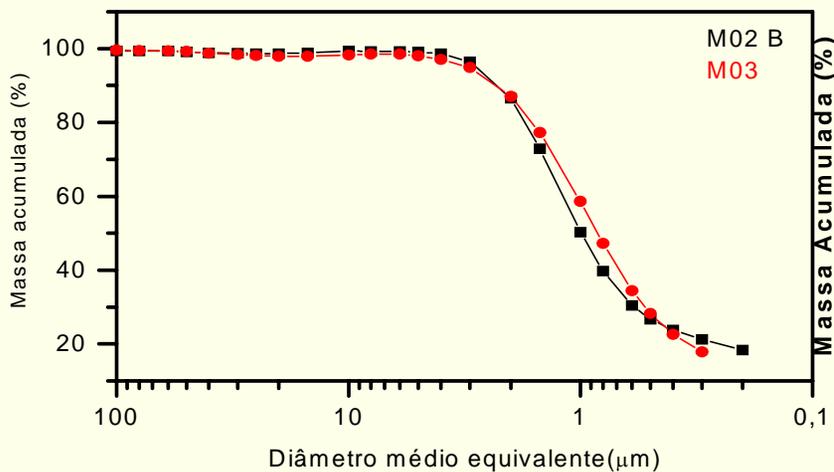
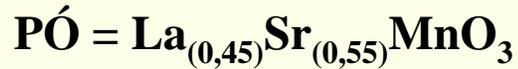


Formação de $\text{La}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{MnO}_3$

PRINCIPAIS RESULTADOS

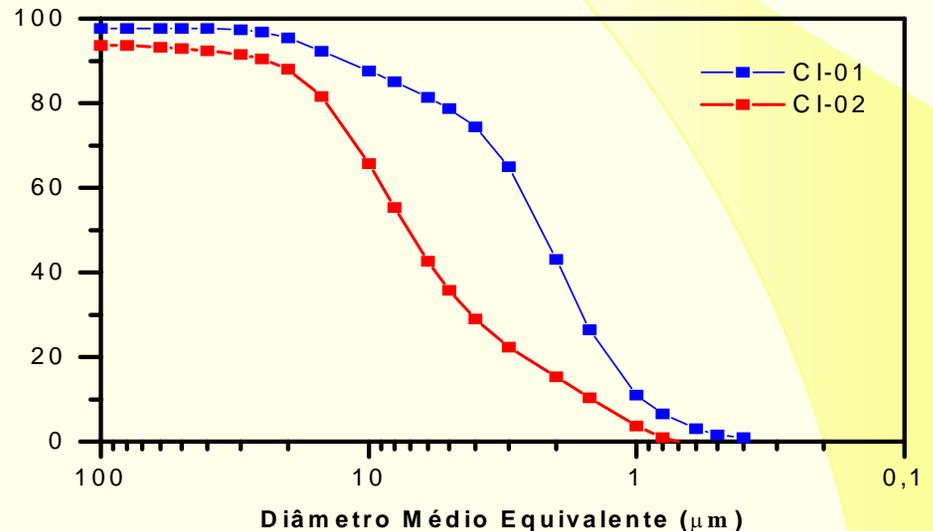
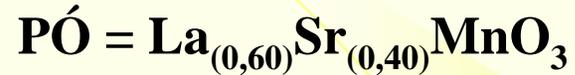
Sedigrafia de Raios X

MISTURA DE PÓS



**Diâmetro médio = 0,85 μm (M02B)
e 1 μm (M03)**

CITRATOS

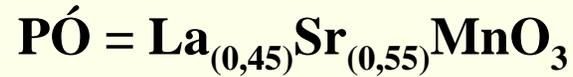


Diâmetro médio = 6 μm (CI-02)

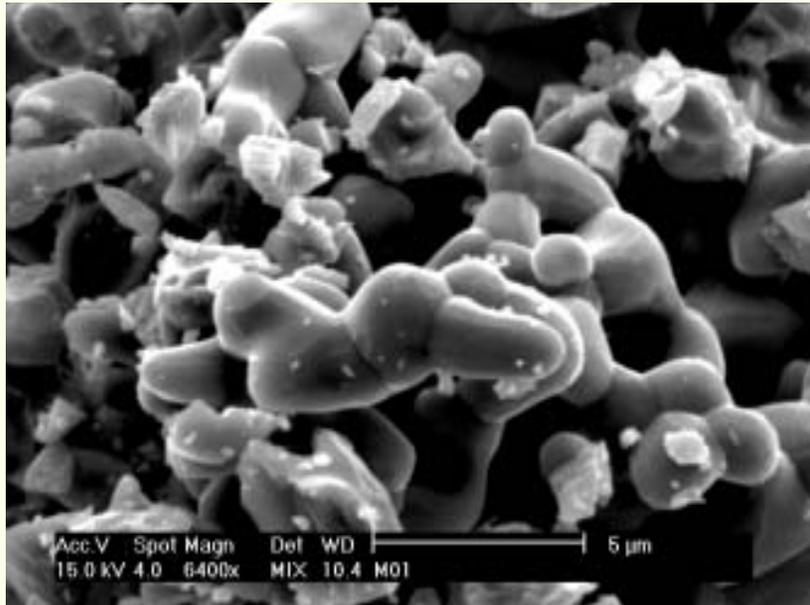
PRINCIPAIS RESULTADOS

Microscopia Eletrônica de Varredura

MISTURA DE PÓS



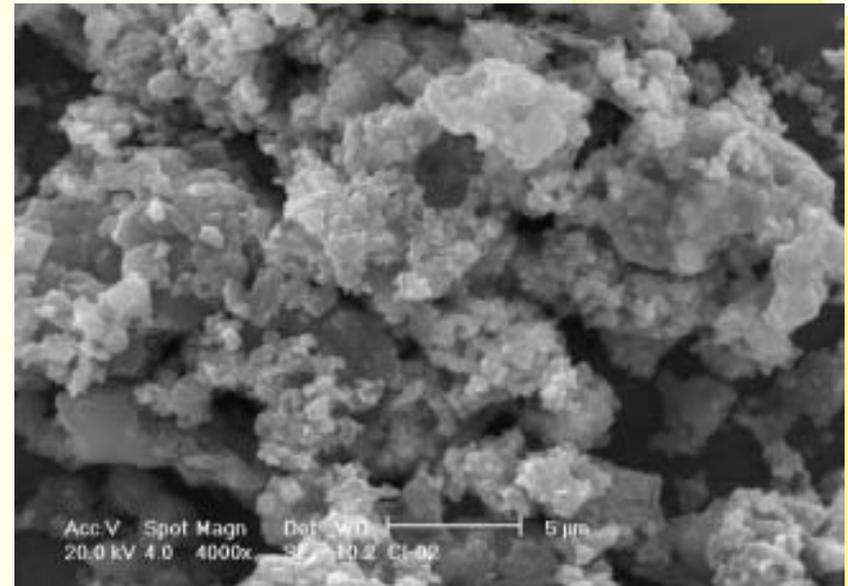
Mistura de pós



CITRATOS



Pechini modificado



PRINCIPAIS RESULTADOS DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

Composição química das amostras sinterizadas.

A m o s t r a	La (%)	Sr (%)	Mn (%)
MO2B	27,8	22,2	26,9
MO3	28	22,4	27,2
CI-02	28,6	20	24,6

PRINCIPAIS RESULTADOS DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

Densidades determinadas pelo método de Arquimedes e densidades geométricas para as pastilhas MO2B e CI02 sinterizadas por 04 horas

↪ Amostra MO2B

Temperatura de Sinterização (°C)	Densidade aparente (g/cm ³)	Densidade geométrica (g/cm ³)
1400	5,93	5,89
1500	5,81	5,67

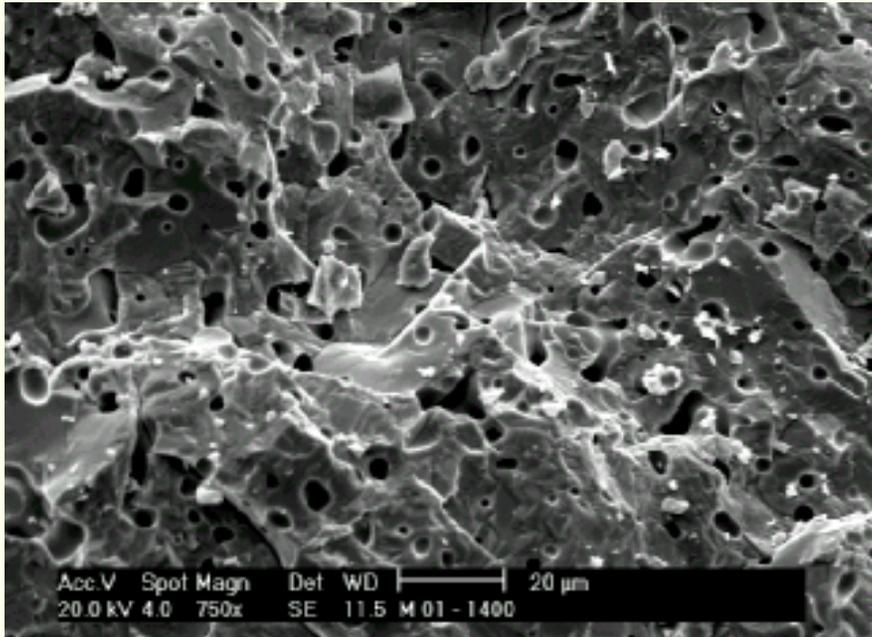
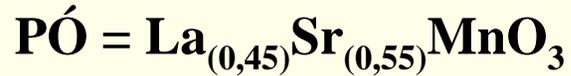
↪ Amostra CI02

Temperatura de Sinterização (°C)	Densidade aparente (g/cm ³)	Densidade geométrica (g/cm ³)
1500	5,99	5,86

PRINCIPAIS RESULTADOS DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

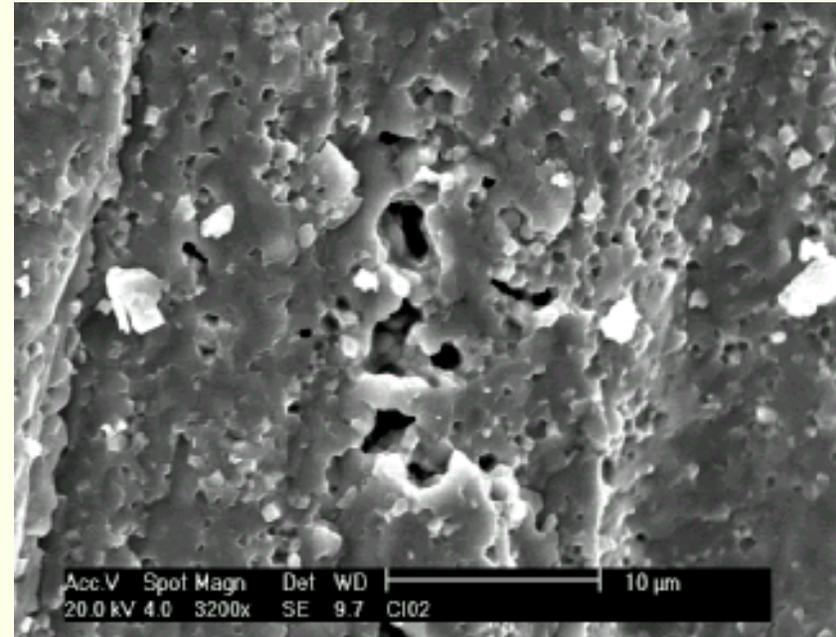
MEV - SUPERFÍCIES FRATURADAS

MISTURA DE PÓS



1400 C/2 h

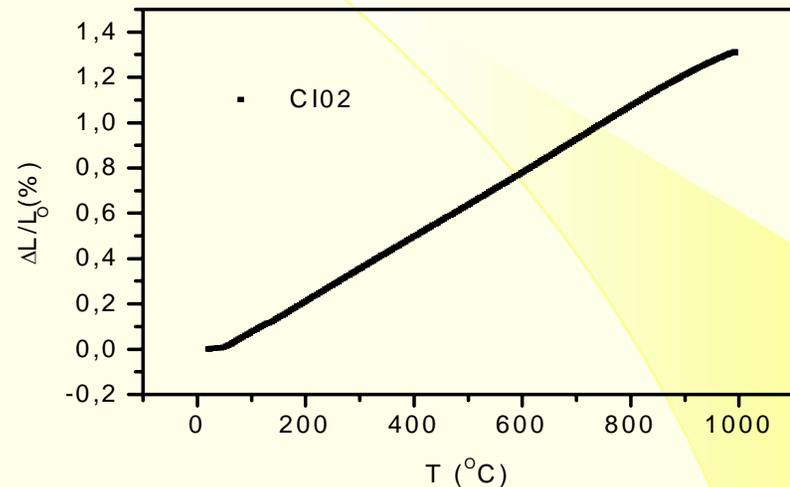
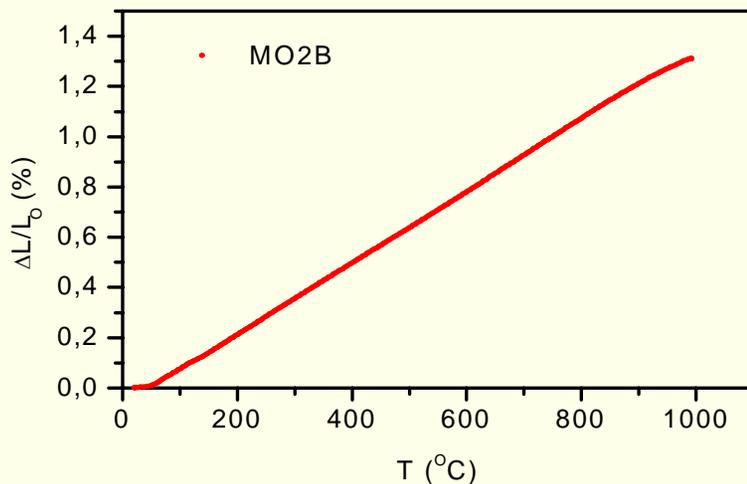
CITRATOS



1500 C/2 h

PRINCIPAIS RESULTADOS DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

EXPANSÃO TÉRMICA: AMOSTRAS SINTERIZADAS A 1500 C



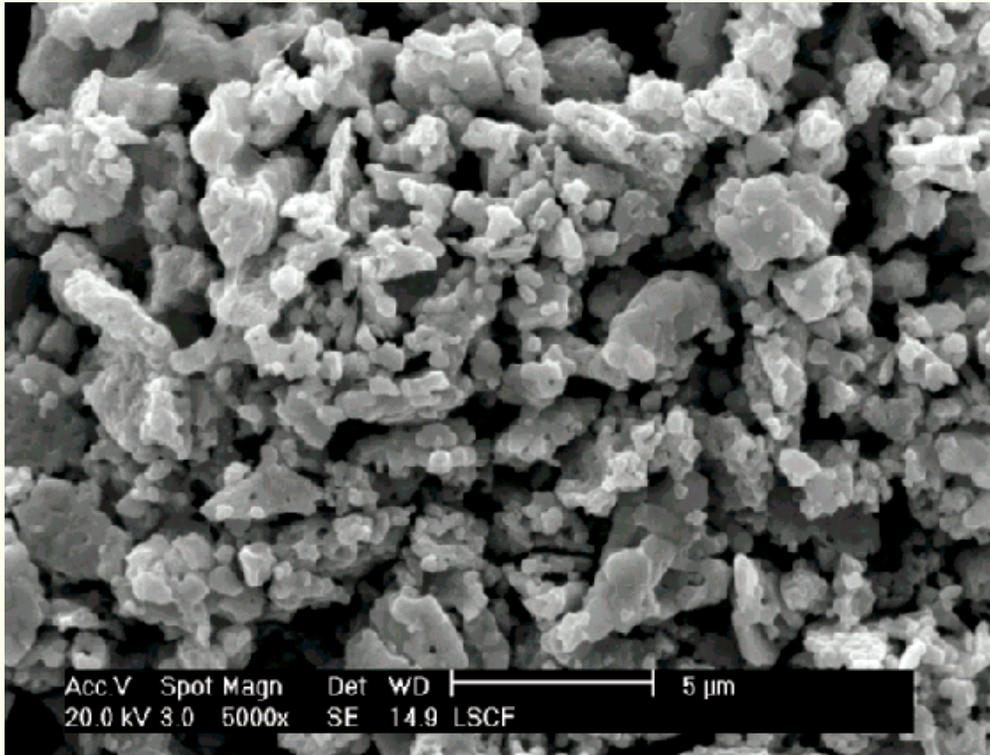
Amostra MO2B = $12,8 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$

Amostra CI02 = $13,8 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ a 1000 °C.

Resultados estão bastante próximos aos coeficientes de expansão térmica obtidos por MORI e colaboradores.

PRINCIPAIS RESULTADOS - ITSOFC

Método: Pechini Modificado



Mat. Primas = $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$;
 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
 SrCO_3 .

Pó = $\text{La}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{Co}_{0,20}\text{Fe}_{0,80}\text{O}_3$
(LSCF)

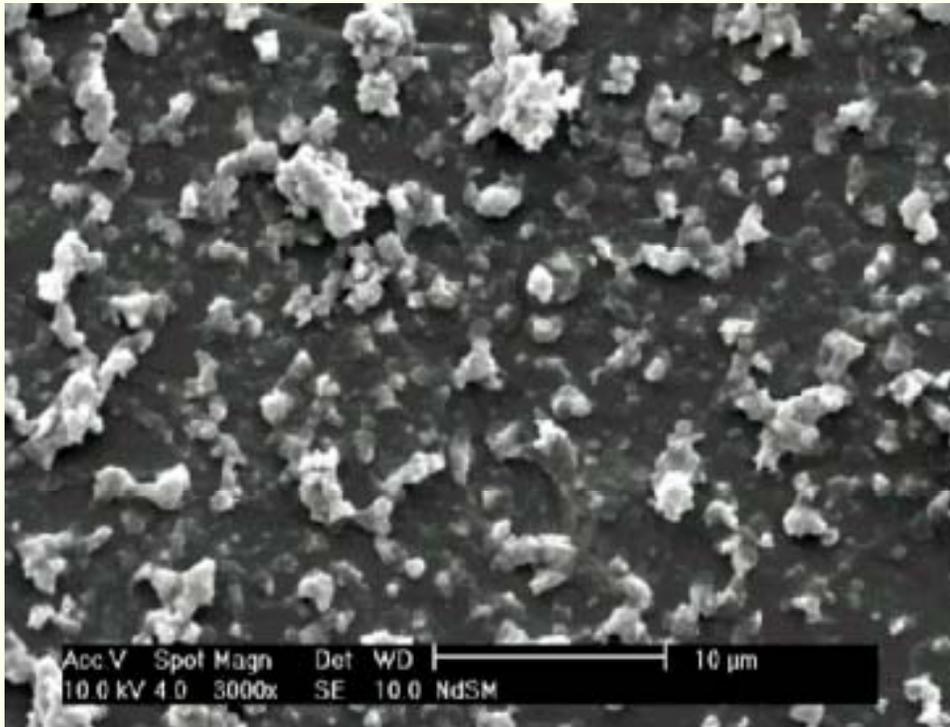
Densidade = $6,36 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Diâmetro médio = $0,85 \mu\text{m}$

BET = $2,43 \text{ m}^2/\text{g}$

PRINCIPAIS RESULTADOS - ITSOFC

Método: Mistura de pós

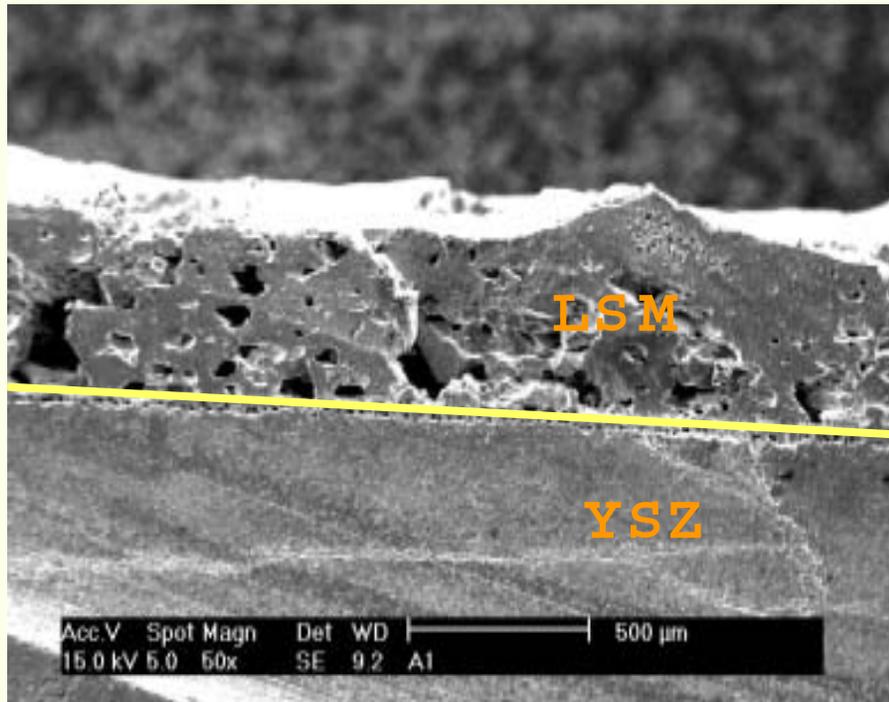


Mat. Primas = $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$;
 MnCO_3 ; SrCO_3 .

Pó = $\text{Nd}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{MnO}_3$
(NdSM)

Densidade = $5,48 \text{ g.cm}^{-3}$

PRINCIPAIS RESULTADOS - DEPOSIÇÃO DAS SUPENSÕES



Espessura = 970 μm ;

**Poros = irregulares;
tam. = 89 e 350 μm ;**

**Filme = Baixa
resistência.**

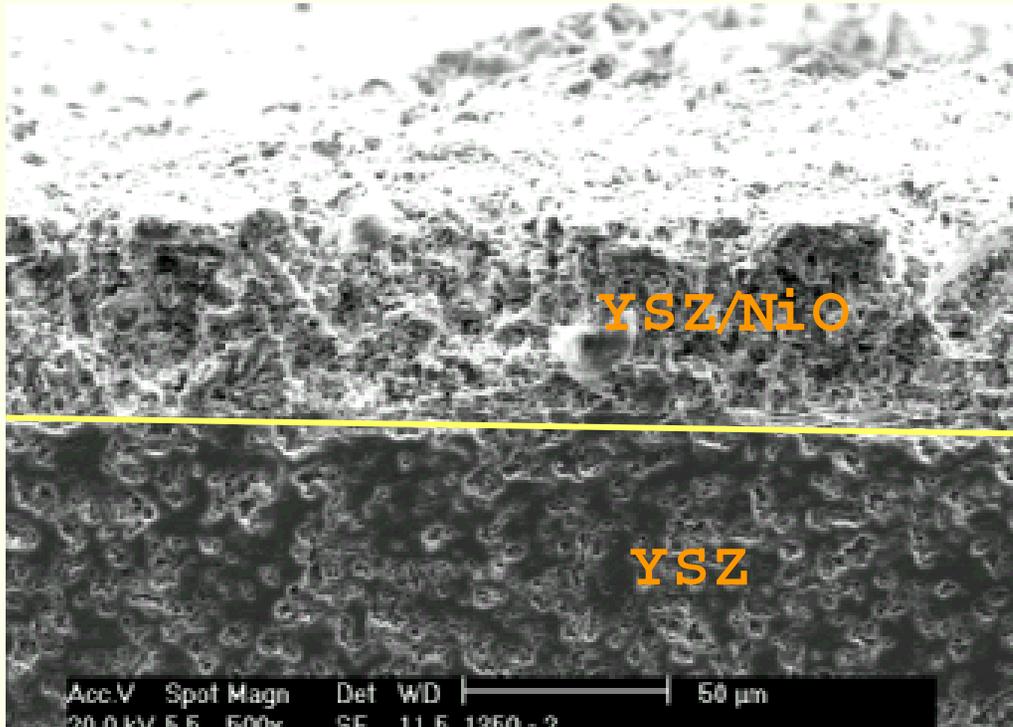
Deposição de 2camadas

Ligante (PVB) = 5%;

Plastificante (Polietilenoglicol) = 6,2%

Temp. sinterização = 1350 C/2h

PRINCIPAIS RESULTADOS - DEPOSIÇÃO DAS SUPENSÕES



Espessura (anodo)
= 50 μm;

Poros = regulares;

Boa aderência;

Sem trincas.

Deposição de 01 camada

Ligante (PVB) = 5%;

Plastificante (Butilbenzilftalato) = 6,2%

Temp. sinterização = 1350 C

PRINCIPAIS RESULTADOS - DEPOSIÇÃO DAS SUPENSÕES

ANODO/ELETRÓLITO/CATODO SINTERIZADA A 1250 C

Catodo

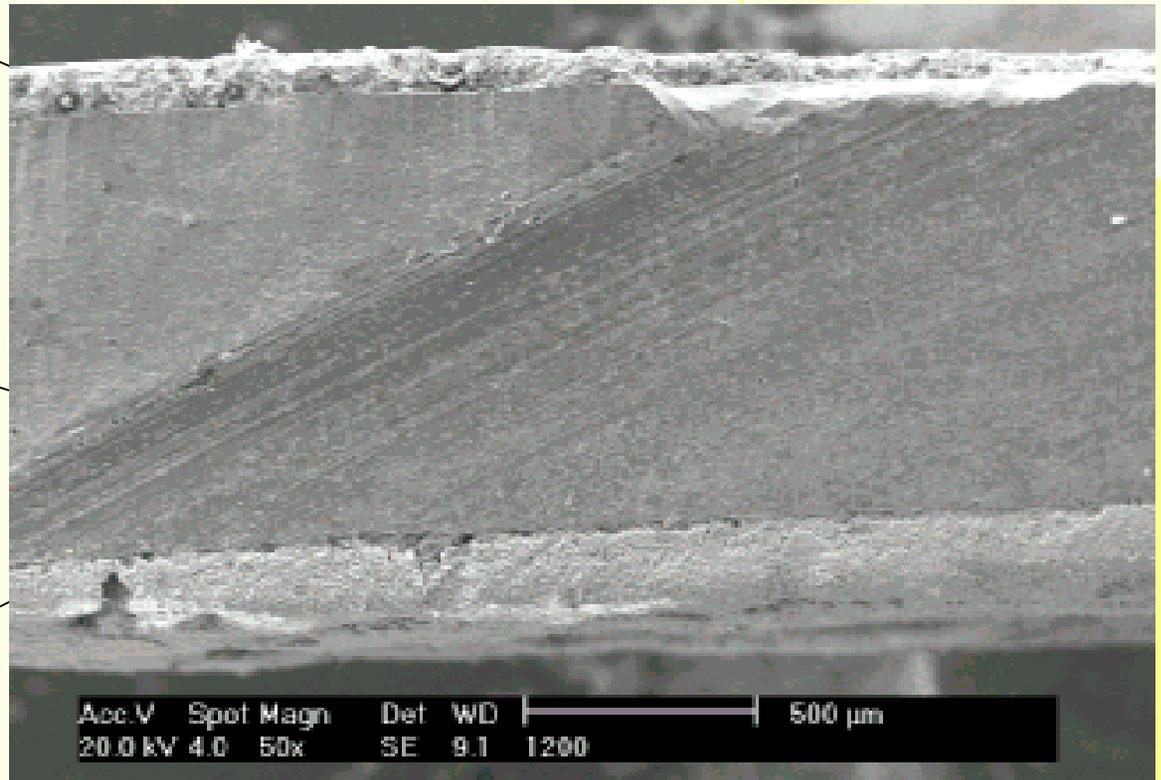
95 μ m

Eletrólito

250 μ m

Anodo

140 μ m



PRINCIPAIS RESULTADOS - DEPOSIÇÃO DAS SUPENSÕES

ANODO/ELETRÓLITO/CATODO SINTERIZADA A 1350 C

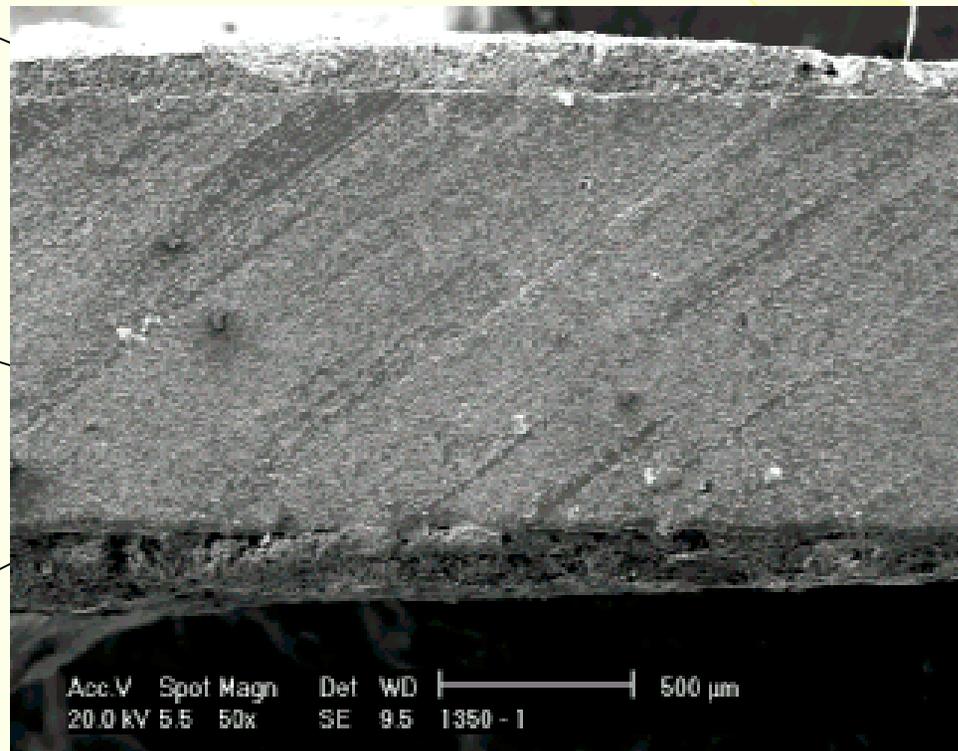
Anodo

100 μ m

Eletrólito

Catodo

130 μ m



ATIVIDADES EM ANDAMENTO

CARACTERIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES DE
MATERIAIS CATÓDICOS E ANÓDICOS PARA A
ETAPA DE PROCESSAMENTO POR *SLURRY*
COATING

GRUPO TÉCNICO ENVOLVIDO

WALTER KENJI YOSHITO;

MARCO ANDREOLI;

RUBENS CHIBA;

RANIERI RODRIGUES;

EDUARDO SHITAKUBO;

REINALDO VARGAS;

EMÍLIA SATOSHI MIYAMARU SEO

O BRIGADA !

APOIO:

- LABORATÓRIOS CCTM: DR-X; MEV; BET; SEDIGRAFIA R-X; TGA; FR-X (CQMA).
- SERVIÇOS PRESTADOS DAS OFICINAS MECÂNICAS DO Ipen.

ÓRGÃO DE FOMENTO: FAPESP

PARCERIA: UNESP/BAURU